

Quando ha inizio la decomposizione?

Se per una sostanza è indicata una temperatura di decomposizione, significa che l'uso della sostanza al di sotto della temperatura specificata è sicuro? No, purtroppo non sempre! Spesso non è chiaro come sia stata determinata questa temperatura e cosa accade esattamente a questa temperatura. Inoltre, il concetto di temperatura di decomposizione non è affatto definito nel regolamento.

IL TRAS 410 si occupa di riconoscere e controllare le reazioni chimiche esotermiche e definisce parametri importanti che possono essere ottenuti da studi termici. Una delle grandezze più importanti è la temperatura limite per una manipolazione sicura, la T_{exo} . Essa viene ricavata dai valori misurati nelle prove di laboratorio, tenendo conto del metodo di misurazione e applicando un margine di sicurezza.

Come si determina questa temperatura limite per una manipolazione sicura?

Nella DSC (Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria differenziale a scansione, vedi consiLetter 5), la temperatura di "onset" è definita come l'aumento significativo del segnale di misurazione dalla linea di base. Tuttavia, questa temperatura di "onset" non corrisponde all'effettivo inizio della decomposizione. Infatti, la sensibilità dipende, tra l'altro, dalla velocità di riscaldamento. Quanto più rapida è la velocità di riscaldamento e minore la sensibilità, tanto più tardi viene rilevato l'inizio della decomposizione. Per i metodi di screening come la DSC con alte velocità di riscaldamento, è quindi necessario utilizzare un ampio margine di sicurezza di 100 K per ricavare

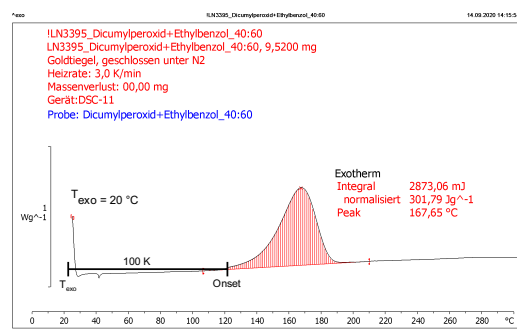


Figura 1 T_{exo} sulla base di una misurazione DSC la T_{exo} (Figura 1).

A seconda del metodo di misurazione, la decomposizione può avvenire inosservata molto prima della temperatura di "onset". Pertanto, una temperatura di "onset" non deve essere equiparata alla temperatura limite sicura T_{exo} . La reazione di decomposizione potrebbe essere già in pieno svolgimento con la DSC onset e non sarebbe più controllabile nel processo tecnico su larga scala, nonostante il raffreddamento. I metodi di misurazione come il DTA a lungo termine (Figura 2) o lo stoccaggio pressione/calore (DWL, Figura 3, v. consiLetter n. 6), sono più sensibili e la T_{exo} può essere determinata con un margine di sicurezza inferiore. Pertanto, con metodi di misurazione diversi possono risultare temperature

limite
Nella TRAS 410 sono state definite le seguenti regole secondo il metodo di misurazione: la T_{exo} è la

- temperatura ridotta di 100 K dell'inizio (visibile) di una reazione esotermica nella DSC
- temperatura ridotta di 10 K, in cui la potenza di reazione del sistema raggiunge 0,1 W/kg
- temperatura ridotta di 10 K per un tempo di induzione adiabatico di 24 h (AZT24)

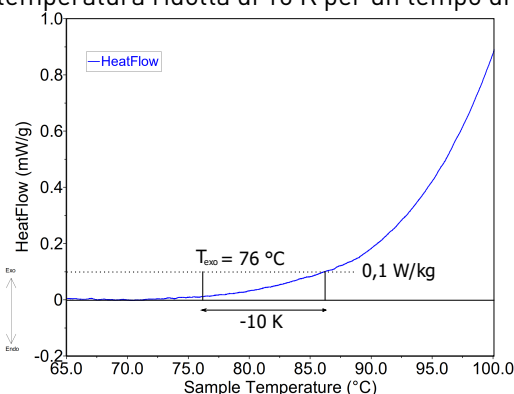


Figura 2 Determinazione della T_{exo} sulla base del criterio 0,1 W/kg

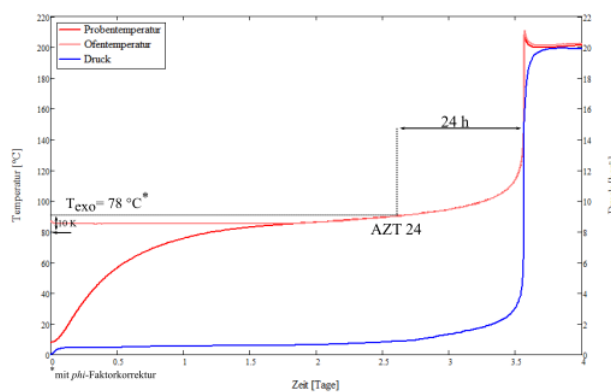


Figura 3 Determinazione della T_{exo} sulla base della AZT24

A una data temperatura di decomposizione occorre sempre chiedere: come è stata misurata? È già contemplato un margine di sicurezza?

Una T_{exo} definita può essere superata solo se le contromisure e i dispositivi di sicurezza sono stati individuati con una valutazione della sicurezza. Se avete domande su questo argomento, non esitate a contattarci.

I nostri esperti saranno a vostra disposizione.