

## ***Le metodiche di controllo del contenuto di VOC nei prodotti al solvente***

### **INTRODUZIONE**

Con l'entrata in vigore della direttiva del Parlamento Europeo 2004/42/CE del 21 aprile 2004, meglio conosciuta con il nome di direttiva decopaint, si è aperta una nuova stagione per i formulatori dei prodotti vernicianti che si sono trovati a dover fare i conti con l'imposizione di limitazioni al contenuto di composti organici volatili nei prodotti vernicianti destinati ad essere applicati a scopo decorativo, funzionale o protettivo nel settore dell'edilizia e in taluni prodotti per la carrozzeria.

La finalità della direttiva è quella di contribuire alla riduzione delle emissioni diffuse in atmosfera di molecole fotocataliticamente attive nella produzione di ozono troposferico.

A partire dal primo gennaio 2007 è vietata l'immissione sul mercato dei prodotti che non rispettano le soglie indicate. La legge prevede una seconda fase d'attuazione, a partire dal 2010, data in cui entreranno in vigore nuovi limiti, più restrittivi, per quasi tutte le sottocategorie definite. Le restrizioni del 2010 saranno particolarmente problematiche per alcune tipologie di prodotti a base solvente, infatti, nel caso delle pitture lucide ed opache per pareti e soffitti interni, è richiesto il rispetto dello stesso contenuto massimo di COV sia per i prodotti a base acqua sia per i prodotti a base solvente ( 30 g/l per le pitture opache e 100 g/l per quelle lucide); lo stesso dicasi per le pitture multicolore (100 g/l) e per le pitture con effetti decorativi (200 g/l).

In questo quadro normativo diviene particolarmente importante l'individuazione della corretta metodica analitica utilizzata per determinare il contenuto di composti organici volatili: un'applicazione non puntuale dei metodi, la scorretta preparazione del campione, la scelta sbagliata di variabili critiche, possono portare all'ottenimento di risultati non significativi.

E' necessario sottolineare che, nonostante i metodi previsti dalla direttiva, abbiano subito un processo di revisione, finalizzato proprio all'adeguamento a tale disposizione, questi sono stati ideati per finalità differenti da quelle previste dalla legge.

La grande quantità di prodotti contemplati dalla legge (diverse tecnologie, diversi veicoli, diversi campi d'applicazione, ecc.) creano una tale complessità per le numerose combinazioni possibili, che difficilmente può essere risolta da un singolo approccio analitico.

D'altro canto, sebbene in alcuni casi esistano dei metodi più adeguati all'analisi di specifiche matrici, caratterizzate da particolari formulazioni, le misure vanno comunque condotta secondo le

indicazioni di legge e quindi adottando le sole due norme di riferimento riportate nel terzo allegato della direttiva.

Lo scopo della presente relazione è quello indicare delle linee guida al corretto utilizzo dei metodi, circoscrivendo e riducendo il più possibile gli aspetti di discrezionalità lasciati aperti dalle diverse norme.

## **LA DEFINIZIONE DI COMPOSTO ORGANICO VOLATILE**

Ai fini della determinazione del contenuto di composti organici volatili non è possibile in alcun modo prescindere dalla loro definizione.

Il termine di COV è ampiamente utilizzato in molti settori, spesso con definizioni diverse e in alcuni casi ambigue.

Di seguito riportiamo le più comuni definizioni di composti organici volatili utilizzate per stabilire un criterio discriminante tra sostanze che presentano attitudine all'evaporazione o meno, facendo notare che queste vanno quasi sempre ad individuare differenti gruppi di molecole.

Le più utilizzate sono: <sup>1)</sup>

- 1) I COV sono tutte le molecole organiche con una pressione di vapore superiore a 10 Pa a 20 °C
- 2) I COV sono tutte le molecole organiche con un punto di ebollizione iniziale inferiore a 250 °C
- 3) I COV sono tutte le molecole organiche caratterizzate dal possedere un valore di POCP (Photochemical oxidant Creation Potential)
- 4) I COV sono tutti le molecole utilizzate come solventi o co-solventi.

La travagliata discussione in merito a quale di questi criteri adottare, ha visto prevalere i sostenitori della seconda definizione che prende in considerazione il punto d'ebollizione come riferimento per discriminare tra sostanze volatili o meno.

L'indiscusso vantaggio di quest'ultima risiede nel fatto che questo dato è facilmente accessibile, completamente disponibile a tutti gli utilizzatori e cosa non meno importante, di semplice determinazione strumentale.

L'unica definizione di COV indicata dalla legge è pertanto:

"qualsiasi composto contenente almeno l'elemento carbonio e uno o più degli elementi seguenti: idrogeno, ossigeno, zolfo, fosforo, silicio, azoto od un alogeno, ad eccezione degli ossidi di

carbonio e dei bicarbonati inorganici, avente un punto d'ebollizione iniziale pari o inferiore a 250 °C misurato ad una pressione standard di 101.3 kPa".

Pertanto, qualsiasi altra definizione non è corretta soprattutto tutte quelle che si rifanno alla misura del contenuto del carbonio totale, valore molto spesso indicato nelle schede tecniche dei diversi fornitori di solventi e confuso con quello del contenuto in COV.

## **LA PREPARAZIONE DEL PRODOTTO**

Come si legge nell' articolo tre della direttiva decopaint, i valori soglia indicati nell'allegato II si riferiscono al campione di pittura pronto all'uso; questo comporta, nella maggior parte di casi, la necessità di dover diluire la pittura utilizzando un apposito solvente o una miscela di questi.

La tipologia e la quantità di solvente da aggiungere devono essere dedotte dall'etichetta riportata sulla confezione o dalla relativa scheda tecnica.

Considerando che nella maggior parte dei casi viene indicato un range di diluizione e dovendo misurare il contenuto massimo possibile di composti organici volatili presenti in un dato prodotto, nel caso dei prodotti a base solvente sarà necessario preparare il campione aggiungendo una quantità di solvente pari la valore massimo dell' intervallo di diluizione previsto, viceversa per i prodotti a base acqua sarà necessario diluire con il minor quantitativo di acqua previsto.

Qualora fosse genericamente indicato l'utilizzo di un distillato del petrolio (acqua ragia - nafta), senza un preciso riferimento alla sua tipologia sarà necessario scegliere un distillato costituito da molecole tutte caratterizzate da un punto d'ebollizione inferiore ai 250 °C, cosa peraltro, sempre rispettata, eccezion fatta che per distillati contenenti una frazione di Kerosene. <sup>2)</sup>

Infine, pur correndo il rischio di apparire scontati, si ricorda che nel settore dei prodotti vernicianti è in uso la consuetudine di esprimere la diluizione indicando il quantitativo in peso di solvente da dover aggiungere a 100 parti di pittura, il che, pur non corrispondendo alla reale percentuale di diluizione porta con se l'innegabile vantaggio di rendere il tutto notevolmente più immediato e di semplice applicazione.

Questo aspetto, non trascurabile, deve essere sempre tenuto in considerazione al momento della preparazione del campione, se così non facessimo andremmo ad aggiungere quantità eccessive di solvente, pregiudicando il risultato dell'analisi.

## **I METODI**

L'articolo 3 paragrafo 1 prescrive che per determinare la conformità ai valori di contenuto massimo di COV si devono utilizzare i metodi indicati nell'allegato III.

L'allegato individua due metodi d'analisi:

- ❖ ISO 11890-2 con data di pubblicazione 2002
- ❖ ASTM D 2369 con data di pubblicazione 2003

Il metodo ASTM deve essere utilizzato in caso di presenza di diluenti reattivi.

Prima di procedere alla discussione in merito al criterio di scelta del metodo adatto in funzione della tipologie di prodotto in analisi è necessario fare una riflessione relativa alle date di pubblicazione riportate nella direttiva.

Il fatto che queste siano indicate esplicitamente nel testo legislativo vincola all'utilizzo dei metodi in questa versione anche se successivamente sostituiti con delle revisioni aggiornate, come effettivamente ed inevitabilmente è accaduto: attualmente il metodo ISO è stato pubblicato revisionato in data 15 novembre 2006 e quello ASTM in data 1 luglio 2007.

A questo va aggiunto che, purtroppo, nel caso del metodo ISO è stato commesso un errore nel riportare la corretta data di pubblicazione che risulta sbagliata in quanto inesistente.

Al momento della pubblicazione in gazzetta ufficiale della direttiva, infatti, il metodo ISO nella versione vigente era quello del 2000. Esiste un metodo ISO/DIS del 2002 ma si tratta di un documento di lavoro della gruppo di lavoro (WG1), costituito ad hoc, del TC ISO n° 35 che a quel tempo si stava occupando della revisione della norma; revisione che avrebbe portato appunto alla nuova edizione del 2006.

Sebbene il documento di lavoro del 2002, non ufficialmente in vendita, sia recuperabile, previa richiesta, presso i rispettivi enti di normazione dei singoli Stati membri, ci sentiamo di escludere che questa possa essere considerata come norma di riferimento; pertanto riteniamo che non possa essere utilizzata quella che era ufficialmente in vigore alla data di pubblicazione della direttiva e cioè quella nella versione del 2000.

La questione non deve apparire di poco conto perché nei casi di contestazione, è di fondamentale importanza condividere il metodo analitico con il quale condurre una determinata verifica onde evitare che differenze di approccio analitico portino a risultati diversi.

Fortunatamente, come approfondiremo in seguito, gli attuali metodi in vigore non contraddicono in nessuna parte i metodi ritirati indicati dalla direttiva, limitandosi a definire con maggiore precisione le condizioni di prova.

Questo permette di poter sfruttare tutte le migliorie introdotte dalle versioni revisionate senza in alcun modo venir meno alle prescrizioni di legge.

Per scegliere quale dei due metodi adottare è necessario definire il concetto di diluente reattivo: si intende in questo caso individuare qualsiasi composto organico volatile che presente in un dato prodotto in fase d'essiccazione reagisce chimicamente formando parte del rivestimento.

Pertanto il metodo ASTM può essere utilizzato soltanto in questi specifici casi, mentre in tutti gli altri dovrà essere utilizzato sempre il metodo gas-cromatografico.

Per completezza d'informazione è necessario sottolineare come esista un altro metodo internazionale (ISO 11890-1) di tipo gravimetrico messo a punto specificatamente per i prodotti caratterizzati dalla presenza di un contenuto di composti organici volatili maggiore del 15 % in peso.

La versione vigente in particolare contempla la possibilità di analizzare sia prodotti mono che bi componenti.

Prevede infatti differenti procedure di preparazione del campione a seconda della tipologia di prodotto.

L'utilizzo di tale norma potrebbe contribuire alla soluzione del problema della misura dei COV in prodotti all'acqua contenenti diluenti reattivi, problema che non ha soluzione adottando gli attuali metodi previsti dalla direttiva.

Infatti, la presenza di diluenti reattivi indicherebbe la necessità di adottare il metodo ASTM che non risulta essere adeguato perché non prevede in nessuna sua parte le possibilità di escludere dal calcolo dei COV l'acqua contenuta nel sistema, introducendo un evidente errore di sovrastima.

Il metodo ISO 11890 – 1 prevede, viceversa la necessità di calcolare il contenuto d'acqua del prodotto mediante la norma ISO 760 <sup>3)</sup> (Karl Fischer), contenuto che deve essere sottratto alla massa dei composti volatili prima dell'espressione del risultato.

Purtroppo tale norma revisionata e pubblicata il 26 giugno 2007 non può essere applicata ai fini del rispetto della decopaint in quanto non ancora contemplata in nessun atto legislativo.

## **LA NORMA ISO 11890-2**

*Pitture e vernici – Determinazione del contenuto di composti organici volatili (VOC)*

*Parte 2 – Metodo gas-cromatografico*

L'analisi gas-cromatografica deve essere considerata il metodo d'elezione per la determinazione dei COV per la maggior parte dei prodotti vernicianti. Si tratta di una determinazione caratterizzata da elevata ripetibilità e selettività. Ha l'innegabile vantaggio di fornire risultati

compatibili con la definizione stessa di composti organici volatili perché consente, se scelte adeguatamente le condizioni di prova, di discriminare tra molecole caratterizzate da punto d'ebollizione inferiore e superiore ai 250 °C.

Tale norma deve essere scelta anche nel caso di prodotti con contenuto di solventi superiore al 15% in peso, anche se matrici con un così alto contenuto di solventi esulerebbero dal campo d'applicazione del metodo stesso, che consiglia, in questi casi, l'utilizzo del meno complicato test gravimetrico (ISO 11890-1).

La difficoltà nell'analisi di prodotti vernicianti con un contenuto di solvente maggiore del 15% mediante metodo gas-cromatografico, è riconducibile all'elevata sensibilità dei detector (FID – MS) che impone la necessità di utilizzare poco campione per diminuire il segnale analitico, con conseguente diminuzione della rappresentatività del campione stesso.

Di seguito verranno descritte le diverse fasi d'esecuzione dell'analisi evidenziando le variabili critiche per ciascuna di queste, quando del caso, si procederà anche alla valutazione comparativa tra le differenze esistenti tra le due versioni della norma: quella in vigore e quella che deve essere seguita ai fini di legge.

### ***La preparazione del campione per l'analisi***

Partendo dal prodotto pronto all'uso è necessario procedere alla sua preparazione per l'analisi.

Questa fase deve essere condotta con particolare attenzione perché può portare all'ottenimento di risultati non significativi.

Come prima cosa deve essere scelto un adeguato solvente di diluizione. Questo si rende sempre necessario nei prodotti al solvente al fine di ridurre la viscosità del prodotto e spesso, per abbassare il segnale del detector a livelli compatibili per la successiva calibrazione.

Le principali caratteristiche del solvente di diluizione devono essere:

❖ *Completa miscibilità con tutti i composti organici presenti nella matrice*

Condizione essenziale onde evitare estrazioni o separazioni di parti del campione. Operativamente questa valutazione può essere condotta preparando un campione diluito al 50 % con la molecola selezionata; l'aspetto trasparente, l'assenza di separazioni di fase, l'omogeneità della soluzione danno la garanzia dell'adeguatezza del solvente scelta.

Nel caso di prodotti pigmentati è necessario eseguire la valutazione dopo la sedimentazione del pigmento.

❖ *Elevata purezza*

La purezza del solvente deve essere sempre valutata mediante l'esecuzione di un'iniezione del solo diluente onde individuare l'eventuale presenza di contaminanti; questo è particolarmente importante nel caso di prodotti caratterizzati da basso valore di COV.

Se non si adottasse questa precauzione si correrebbe il rischio di sommare ai composti organici volatili effettivamente presenti nel prodotto verniciante anche una quota parte proveniente dal solvente scelto per la diluizione.

Facciamo notare che, sebbene il grado d'impurezze presenti nei solventi di laboratorio sia molto basso, il solvente di diluizione viene iniettato in elevatissima concentrazione, tale da rendere perfettamente identificabili anche bassissime quantità di altre molecole (antiossidanti, stabilizzanti, code di distillazione, prodotti di degradazione, ecc.)

❖ *Assenza di sovrapposizione tra diluente e composti organici volatili presenti nella pittura.*

Da verificarsi grazie alla sovrapposizione tra il tracciato cromatografico del solo solvente e quello del campione disciolto in un ulteriore solvente di verifica.

Il metodo ISO consiglia l'utilizzo di metanolo e tetraidrofurano, altri solventi utili possono essere acetone, toluene e acetato di butile.

Nel caso delle pitture, prima di passare all'esecuzione dell'analisi gas-cromatografica vera e propria è consigliabile procedere all'abbattimento dei pigmenti mediante centrifugazione.

Una velocità di rotazione di 4000 giri/minuto, per 2 ore, garantisce un risultato soddisfacente nella maggior parte dei casi. Qualora si adottasse questa tecnica d'abbattimento è necessario porre particolare attenzione alla perfetta sigillatura delle provette da centrifuga con apposito tappo in materiale inerte, onde evitare l'evaporazione di parte del solvente presente a causa dell'incremento della temperatura.

Ricordiamo che in questo caso l'operazione di dosaggio dello standard interno deve essere necessariamente eseguita prima di questa fase; così facendo si minimizzeranno gli effetti negativi dovuti ad un eventuale errore di preparazione.

Inoltre, si consiglia di eseguire il prelievo per l'iniezione direttamente dalla provetta di centrifuga per ridurre il più possibile i passaggi analitici, ciascuno dei quali può contribuire alla propagazione dell'errore.

Essendo questa operazione particolarmente critica a causa dell'elevato grado di manipolazione del campione che ne consegue, consigliamo di eseguire le repliche dell'analisi pesando, nei limiti del possibile, quantità di campione significativamente differenti. L'ottenimento di risultati ripetibili

dovrebbe essere garanzia che non siano avvenuti fenomeni di ripartizione tra le diverse fasi del sistema (pigmento – resina – solventi/diluenti).

## ***Il marker di temperatura***

Il concetto di marker di temperatura è una delle principali novità introdotte dall'ultima revisione della norma ISO 11899-2, nella versione del 2000 non ve né menzione.

La ragione di questo inserimento va proprio nella direzione dell'adeguamento della norma alle prescrizioni di legge della decopaint.

L'introduzione del marker di temperatura permette di identificare con assoluta certezza le molecole da considerarsi come VOC e meno; il metodo infatti, prescrive di inibire l'integrazione di tutti i picchi che eluiscono dopo tale molecola.

Senza l'ausilio di questo espediente analitico sarebbe stato necessario dover controllare in letteratura, il valore dei punti d'ebollizione di ciascuna molecola identificata, con il rischio di commettere degli errori di valutazione legati al reperimento di informazioni non corrette.

Un caso di scuola in questo senso è rappresentato da quanto è accaduto in merito al 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirrato, meglio noto con il nome commerciale di Texanol.

Ancora oggi molti database ufficiali, per esempio l'EINECS <sup>4)</sup> - European INventory of Existing Commercial chemical Substances- è riportano come punto d'ebollizione del Texanol il valore di 244 °C il che lo farebbe classificare come VOC.

La ragione di questa differenza con il reale valore (252 °C – punto d'ebollizione iniziale) è da ricercarsi nel fatto che il dato di 244 °C era stato ottenuto mediante distillazione sotto vuoto e relativa interpolazione matematica in tempi in cui questo valore non aveva una così grande importanza ai fini di legge.

Lo stesso discorso d'aggiornamento dei valori di letteratura interessa, a maggior ragione, i database di proprietà chimico-fisiche, da tempo disponibili con qualsiasi software di gestione ed elaborazione degli spettri di massa. L'uso esclusivo di queste informazioni è ancora più pericoloso perché si tratta di dati non aggiornati e quindi ancora meno garantiti nei confronti dell'evoluzione delle tecniche di misura cui tutti i registri delle sostanze chimiche sono soggetti.

L'utilizzo di un adeguato marker di temperatura esclude la possibilità del verificarsi di errori di questo tipo.

Risulta evidente come, la scelta del corretto marker da utilizzare non possa prescindere dalle condizioni analitiche utilizzate, in particolare l'abbinamento marker di temperatura/colonna sarà sempre obbligato.

La norma suggerisce delle combinazioni analitiche specifiche; anche se la loro adozione non è obbligata, rimane fortemente caldeggiata perché frutto di approfonditi studi comparativi eseguiti paragonando il comportamento di numerose colonne cromatografiche.

Qualora, per ragioni differenti, si volessero adottare condizioni analitiche diverse, sarà necessario scegliere una colonna in grado di rispettare i tempi d'eluizione di serie omologhe di molecole, in funzione dei punti d'ebollizione e individuare un marker di temperatura che abbia un punto d'ebollizione certo, compreso nell'intervallo di  $\pm 3$  °C rispetto alla temperatura di 250°C.

Come accennato precedentemente, questa, come altre implementazioni della norma revisionata attualmente in vigore, non contraddice le prescrizioni della precedente, pertanto sarà possibile utilizzare il marker di temperatura pur rimanendo in accordo alla versione della norma prescritta dalla direttiva.

### ***Lo standard interno***

La scelta dello standard interno non costituisce una fase critica del metodo a patto che vengano rispettati i seguenti accorgimenti:

1. verificare la completa miscibilità con i solventi della pittura e con il diluente mediante test preliminare condotto miscelando quantitativi paragonabili di pittura, standard interno e diluente
2. scegliere una molecola non presente nella matrice in esame e completamente separata da qualsiasi altra: verifica da condursi mediante la sovrapposizione di tracciati cromatografici separati di standard interno e campione
3. verificare la stabilità termica alle temperature scelte per la prova
4. verificare la purezza, per questo valgono le stesse indicazioni svolte per il solvente di diluizione
5. verificare l'assenza di reattività con altre molecole presenti nel sistema mediante iniezioni a tempi differenti del medesimo campione con verifica della ripetibilità delle concentrazioni misurate
6. scegliere diluizioni e concentrazioni in modo che le aree dei COV presenti nella pittura siano paragonabili, nei limiti del possibile, a quelle dello standard interno.

Il metodo consiglia l'utilizzo di isobutanolo con sistemi a base solvente e dietilen-glicole-dimetil-etero per sistemi a base acqua.

Nel caso in cui si stia analizzando una pittura contenente dei distillati del petrolio (ragia minerale, nafta, ecc.) si suggerisce l'utilizzo come standard interno di un idrocarburo alifatico lineare a lunga catena (> 10 atomi di carbonio); per praticità operativa, in molti casi, è possibile sommare tutte le aree dei picchi del distillato del petrolio trattandole come se si fosse in presenza di un singolo picco e quantificare il loro contenuto attribuendo fattore di risposta singolo.

L'aspetto critico di tale operazione riguarda l'eventualità che qualche altro solvente, non appartenente al distillato possa co-eluire. L'analisi qualitativa di caratterizzazione chimica dei solventi mediante spettroscopia infrarosso (poco utilizzata) o spettrometria di massa, dovrebbe permettere di scongiurare questo pericolo, almeno per i picchi presenti in concentrazione più significative.

Nel caso fosse presente qualche molecola differente da quelle del distillato, questa andrà quantificata separatamente calcolando il relativo fattore di risposta specifico.

Quando la colonna cromatografia utilizzata è caratterizzata da una fase stazionaria apolare (poli-dimetil-silossano) un'elegante soluzione analitica potrebbe essere quella di utilizzare il tetradecano sia come marker di temperatura sia come standard interno.

## ***Il sistema d'iniezione***

La norma prevede due possibili tipologie d'iniezione: un'iniezione a caldo con un classico sistema split/splitless e un'iniezione a freddo con programmata di temperatura (PTV).

La ragione principale per cui è previsto un sistema d'iniezione a freddo risiede nel fatto che in alcuni casi è possibile assistere a fenomeni di termo-decomposizione di leganti ed additivi. In questi casi, senza un sistema di questo tipo, in grado di ritardare nel tempo la decomposizione, si andrebbe a computare erroneamente come VOC anche la quota parte di questi prodotti.

Nel caso dei prodotti vernicianti a base solvente spesso è sufficiente la sola iniezione a caldo in quanto questi sono, generalmente, sistemi meno complessi di quelli all'acqua e costituiti da molecole termicamente più stabili.

L'approccio ottimale per la verifica dell'eventualità della termo-decomposizione sarebbe quello di eseguire entrambe le iniezioni: in programmata di temperatura e direttamente ad alta temperatura: nell'ipotesi in cui si dovesse osservare nei tracciati cromatografici delle due repliche

dello stesso campione, la comparsa o la sparizione di picchi e/o la modifica nell'intensità di qualche molecola, sarà necessario procedere alla sola iniezione a freddo.

Per l'iniezione a caldo si consiglia di impostare l'iniettore a una temperatura di 250-260 °C così da garantire l'istantanea vaporizzazione di tutte le molecole di interesse, minimizzando al contempo, la possibilità del verificarsi di eventuali fenomeni degradativi.

Infine, in particolare per i prodotti al solvente, si consiglia di mantenere un rapporto di splittaggio piuttosto elevato, maggiore di 70, per compensare l'elevata espansione dei gas nella camera d'evaporazione.

Il metodo prescrive di inserire nell'iniettore un'apposita quantità di lana di vetro per permettere l'assorbimento dei composti non volatili (pigmenti e resina). Qualora si adottasse tale precauzione deve essere posta particolare attenzione nell'esecuzione di periodiche e frequenti operazioni di sostituzione della lana di vetro per evitare il rilascio dei composti depositatisi.

L'osservazione dei tracciati cromatografici delle corse a vuoto che quotidianamente vengono mandate per condizionare la colonna può rappresentare un buon momento per la valutazione dello stato del riempimento dell'iniettore.

### ***La scelta della colonna cromatografia***

La caratteristica principale che deve essere garantita dalla colonna cromatografia è la capacità di eluire le molecole in funzione dei loro punti d'ebollizione.

Il diametro interno, lo spessore del film e la lunghezza della colonna devono essere tali da assicurare una buona separazione di miscele complesse di composti organici volatili.

Anche questo punto della norma ha subito un'evoluzione nel tempo che ha portato a un maggior dettaglio nella descrizione delle caratteristiche di fabbricazione richieste e che, con l'introduzione del concetto di marker di temperatura, ha permesso di standardizzare l'intera determinazione.

Il maggior dettaglio è stato riservato soprattutto al caso in cui si debba analizzare dei sistemi a base acqua in quanto viene raccomandato l'utilizzo di una specifica colonna polare, con una fase stazionaria costituita dal 6% cianopropil-fenil/94 %metilpolisilossano, al posto della più generica indicazione del polietilenglicole.

Viene raccomandata anche una lunghezza minima di 60 m con uno spessore del film di 1 µm .

Qualora venga utilizzata questa colonna, deve essere adottato il dietiladipato (bp 251 °C) come marker di temperatura.

Per l'analisi dei prodotti al solvente rimane preferenziale una colonna completamente apolare costituita da una fase stazionaria di poli-dimetil-silossano con l'utilizzo di tetradecano (bp 252.6 °C) come marker di temperatura.

Anche in questo caso l'utilizzo di queste specifiche condizioni analitiche non contraddice esplicitamente nessun punto del metodo pubblicato nel 2000 e può pertanto essere adottato come riferimento da preferirsi a qualsiasi altra combinazione possibile.

### **Metodo di calcolo**

La norma prevede la possibilità di esprimere il risultato dell'analisi adottando quattro diversi metodi di calcolo da scegliere a seconda delle esigenze specifiche: il contenuto di COV può essere espresso in grammi per litro di pittura piuttosto che in grammi per chilogrammo, può essere considerato o meno il contenuto dell'acqua, ed è possibile escludere il computo di alcune molecole dal calcolo (legislazione Americana).

La direttiva decopaint fissa all'allegato II le soglie massime di contenuto di composti organici volatili per le diverse categorie di prodotto esprimendole in g/l; il metodo per la corretta espressione del risultato è pertanto il secondo:

$$\text{VOC} = \sum_{i=1}^{i=n} m_i \cdot \rho_s \cdot 1000$$

$m_i$  = massa in grammi del composto i-esimo in un grammo di campione

$\rho_s$  = densità in grammi per litro del campione a 23 °C

Bisogna far rilevare come quella di utilizzare come unità di misura i g/l sia stata una decisione piuttosto infelice del legislatore anche se dettata, sicuramente, dalla consolidata consuetudine nel settore dei prodotti vernicianti di esprimere le quantità in funzione del volume piuttosto che della massa.

Tale consuetudine pur avendo una sicura valenza ai fini commerciali perché di più immediata comprensione da parte dell'utilizzatore finale, non è viceversa altrettanto giustificata in un ambito tecnico.

L'aspetto negativo di questa decisione risiede nel fatto che, al fine di esprimere il risultato in funzione del volume, è necessario calcolare la densità del prodotto verniciante; questo introduce la possibilità di commettere un ulteriore errore di misura, aumentando inevitabilmente l'incertezza dell'analisi.

Questo aspetto è tutt'altro che trascurabile, soprattutto per i prodotti la solvente, se si considera che la determinazione della densità delle pitture è un'analisi piuttosto delicata perché fortemente dipendente dalla temperatura, al punto che deve essere condotta in una camera condizionata in grado di garantire condizioni estremamente stabili durante tutto l'arco della prova ( $23 \pm 0.5$  °C).

Esistono quattro metodi internazionali per il calcolo della densità, ciascuno di questi sfrutta un differente principio, sempre direttamente dipendente dalla densità.

Si tratta delle norme della serie ISO 2811 <sup>5)</sup> (parti dalla 1 alla 4); si consiglia l'utilizzo del metodo che prevede l'utilizzo del picnometro (ISO 2811-1) perché essendo universalmente utilizzato nel settore genera risultati più riproducibili.

Purtroppo, ai fini della corretta espressione del contenuto di COV secondo la norma ISO 11890-2 non è possibile prescindere dall'eseguire questa determinazione nonostante la sua criticità, sia perché il valore nominale di densità dichiarato nelle schede tecniche è spesso corredato da un range di variabilità troppo elevato, sia perché nella maggior parte dei casi l'operazione di diluizione del prodotto per renderlo pronto all'uso viene fatta al momento dell'esecuzione dell'analisi in laboratorio ed è quindi di volta in volta dipendente dall'operatore.

La semplice modifica dell'unità di misura da grammi/litro a grammi/chilogrammo con contestuale relativo adeguamento delle soglie riportate nell'allegato secondo, avrebbe eliminato questo problema analitico.

Infine ricordiamo che per quanto riguarda le sottocategorie relative ai prodotti per carrozzeria, viene riportata una postilla all'unità di misura, che rimanda alla seguente descrizione:

"g/l di prodotto pronto all'uso. Fatta salva la sottocategoria a) qualsiasi contenuto di acqua del prodotto pronto all'uso deve essere detratto"

Purtroppo questa affermazione non è di semplice interpretazione, l'utilizzo del verbo nella forma ipotetica (dovrebbe anziché deve – in inglese should in luogo di shall) lascia un margine di discrezionalità praticamente non risolvibile.

Ci limitiamo pertanto a segnalare che, nel caso si volesse sottrarre il contenuto d'acqua dal prodotto pronto all'uso, il corretto metodo di calcolo sarebbe il n° 3.

Metodo 3: contenuto di VOC, in grammi per litro, del prodotto "pronto all'uso" meno l'acqua

$$VOC_{hw} = \left( \frac{\sum_{i=1}^{i=n} m_i}{1 - \rho_s \times \frac{m_w}{\rho_w}} \right) \times \rho_s \times 1000$$

$m_i$  = massa in grammi del composto i-esimo in un grammo di campione

$m_w$  = massa in grammi di acqua in un grammo di campione

$\rho_s$  = densità in grammi per millilitro del campione a 23 °C

$\rho_w$  = densità in grammi per millilitro dell'acqua a 23 °C

### ***L'espressione del risultato***

Spesso l'importante aspetto dell'espressione del risultato viene trascurato al punto che in alcuni casi anche delle determinazioni condotte correttamente non hanno valore perché prive del minimo contenuto informativo necessario.

E' pertanto sempre indispensabile corredare il risultato del contenuto di COV calcolato con il metodo ISO 11890-2 almeno con le seguenti informazioni:

- solvente di diluizione e percentuale
- colonna utilizzata e relativo marker di temperatura
- standard interno utilizzato
- eventuale percentuale di solventi non identificati

### ***IL METODO ASTM D 2369-03***

#### *Contenuto di composti volatili nelle pitture*

E necessario scegliere questo metodo come riferimento in tutti i casi in cui si debba analizzare il contenuto di composti organici volatili ai fini della verifica della rispondenza alle prescrizioni imposte dalla direttiva VOC nei prodotti contenenti dei diluenti reattivi.

Purtroppo la definizione di diluente reattivo non viene indicata esplicitamente, deve essere quindi dedotta dai riferimenti normativi esistenti, dalle indicazioni legislative ovvero dall'uso comune in ambito tecnico:

- ❖ Secondo la norma ISO 4618: <sup>6)</sup> Pitture e vernici – Termini e definizioni, per diluente si intende "un liquido volatile singolo o in miscela, che, sebbene non sia un solvente, può essere utilizzato in miscela con un solvente senza causare nessun effetto deleterio"

Il concetto di reattività, non specificato dalla norma, riguarda la caratteristica aggiuntiva di queste molecole di poter reagire chimicamente con altri costituenti del sistema.

- ❖ L'articolo 2 paragrafo 6 della direttiva 2004/42/CE riporta come definizione di contenuto COV: "la massa di composti organici volatili espressa in grammi/litro (g/l) nella formulazione del prodotto pronto all'uso. Non è da considerarsi parte del contenuto di COV la massa di composti organici volatili presente in un dato prodotto che in fase d'essiccamento reagisce chimicamente formando parte del rivestimento".
- ❖ Il concetto di resina o diluente reattivo viene comunemente associato nel settore dei prodotti vernicianti a: <sup>7) 8) 9)</sup>

Resine - oligomeri acrilico modificati e/o a poliesteri insaturi; gli oligomeri acrilici possono essere molecole poliestere, epossidiche o poliuretaniche con gruppi terminali acrilici.

I poliesteri insaturi sono prodotti di condensazione di acidi di carbossilici e dioli con doppi legami reattivi.

Diluenti - diglicil eteri a bassa viscosità, alcoli alifatici, alchil fenoli, stirene, ecc...

Dalle definizioni sopra riportate appare evidente come il concetto di reattività sia ciò che le accomuna.

La scelta del legislatore di indicare un diverso metodo d'analisi nei casi in cui vi fosse la presenza di molecole reattive appare, peraltro, perfettamente giustificata e comprensibile.

Infatti, nel caso dei prodotti bicomponenti, non v'è alternativa, perché il metodo gas-cromatografico non può essere applicato senza distinzioni di casi particolari, precauzioni specifiche e specializzazione in funzione delle tante tipologie di prodotto possibili.

Se si adottasse il metodo gas-cromatografico come si potrebbe fare?

La miscelazione dei due componenti seguita dall'iniezione diretta, presenterebbe non pochi problemi derivanti dalla gestione del tempo d'induzione, soprattutto in presenza di prodotti pigmentati, e quindi, preferibilmente necessitanti di purificazione mediante centrifugazione.

A tal proposito si fa notare che i dati di riproducibilità, riportati dalla norma per questo tipo di prodotti, oltre ad essere piuttosto alti ( $R = 4.73\%$  - circa 30 ml di solvente per un bicomponente ad alte prestazioni come per esempio un pavimento) sono comunque stati ricavati sottoponendo a prova delle vernici e non delle pitture la cui analisi sarebbe ancora più complessa.

In ogni caso, come comportarsi con le eventuali molecole reattive ancora non reagite o solo parzialmente reagite?

Ricordo che non sarebbe accettabile l'ipotesi di considerarle tutte esenti dal calcolo del VOC, come se reagissero completamente, quasi stechiometricamente, come in un ipotetico sistema teorico.

Infatti, con questa analisi il legislatore desidera conoscere il contenuto di COV in prodotti commerciali che possono essere estati formulati in molti modi diversi e certo non sempre perfetti.

Anche nel caso in cui si pensasse di eseguire l'analisi gas-cromatografica dei due componenti separati e si procedesse successivamente, all'eliminazione dal computo dei VOC, della quota parte di prodotto identificata come reattiva, si incorrerebbe nello stesso caso sopra trattato.

Per le ragioni appena esposte gli scriventi pensano d'interpretare la volontà del legislatore affermando che nel caso dei prodotti bicomponenti, il contenuto di COV deve essere sempre determinato con il metodo ASTM D 2369-03.

### ***Le caratteristiche del metodo***

Si tratta di un'analisi gravimetrica classica, il risultato si ottiene mediante misura della perdita in massa del campione di pittura, dopo essiccazione in stufa ventilata per 60 minuti a 110 °C.

L'unica particolarità del metodo riguarda la fase di preparazione della pittura che consiste nella preliminare dissoluzione del campione in appropriato solvente. Tale operazione viene condotta direttamente nel piatto d'evaporazione ed è seguita da un tempo di riposo di un ora, durante il quale si lascia reagire il sistema prima dell'introduzione in stufa.

Il metodo indicato nella direttiva è quello con data di pubblicazione del 2003, attualmente siamo alla seconda revisione che riporta data di pubblicazione del 2007.

Anche in questo caso valgono le considerazioni fatte in merito alle date di pubblicazione per il metodo gas-cromatografico.

Sono state introdotte diverse modifiche, la più significativa delle quali, riguarda l'inserimento di una tabella riassuntiva delle proporzioni tra peso della pittura e solvente di dispersione da utilizzarsi nella fase di preparazione. Sostanzialmente viene contemplato un nuovo caso, quello delle pitture alto solido, non previsto nella versione precedente.

Per questo tipo di prodotto il criterio di scelta della quantità di pittura da utilizzare nel test, viene direttamente relazionato alle indicazioni di minimo spessore umido raccomandato dal produttore.

Per il resto il metodo rimane praticamente invariato, pertanto, è possibile utilizzare quello nella versione vigente senza in nessun modo contraddire le prescrizioni di legge.

## ***Le precauzioni***

Si tratta di un metodo piuttosto semplice privo di particolari criticità, gli unici aspetti che devono essere tenuti in considerazione con maggiore attenzione, riguardano la scelta del solvente di diluizione, del tempo d'induzione e del tempo d'essiccazione.

Solvente di diluizione: per i prodotti a base acqua non si pone alcun problema perché l'acqua stessa non può che essere il solvente d'elezione; nel caso dei prodotti a base solvente il metodo prescrive l'utilizzo del toluene. Quando, per ragioni diverse, non lo si potesse utilizzare, si consiglia di scegliere un solvente compatibile con il sistema in analisi e caratterizzato da una volatilità medio alta (comunque sempre  $> 0.3 \text{ BuAc}^{10}$ ), onde scongiurare il rischio di una non completa evaporazione in fase di riscaldamento.

Devono essere evitati anche solventi con una volatilità eccessivamente alta (es clorurati), così da allontanare la possibilità della repentina essiccazione superficiale del film, con conseguente inglobamento di solvente in massa; eventualità comunque improbabile, grazie all'elevato rapporto superficie/volume garantito rispettando le proporzioni tra peso della pittura e diametro del piatto d'evaporazione consigliate dal metodo.

Tempo d'induzione: in sistemi bicomponenti "lenti", con elevato pot-life o caratterizzati da un alto contenuto in solidi, il tempo d'induzione di un'ora potrebbe non dare la garanzia dell'esaurimento della reazione. Per verificare questo aspetto, si consiglia di eseguire repliche a tempi d'induzione diversi caratterizzati da almeno 1 ora di differenza.

Tempo d'essiccazione: un'ora in stufa a 110 °C, potrebbe non essere sufficiente ad evaporare molecole particolarmente pesanti, questa evenienza potrebbe verificarsi soprattutto nel caso di prodotti a base acqua contenenti coalescenti. Si consiglia, anche se non previsto dal metodo, di rimuovere dalla stufa le repliche a tempi successivi caratterizzati da almeno 30 min. di differenza.

## ***Le criticità***

L'indicazione del legislatore di utilizzare il metodo ASTM D 2369 lascia aperte due questioni tecniche, la cui importanza merita di dover essere discussa:

- Il metodo non è compatibile con la definizione di VOC data dalla direttiva.

Non essendovi la possibilità di verificare il punto d'ebollizione delle molecole evaporate ed essendo la definizione di COV esclusivamente legata a questa proprietà fisica, non vi è alcun modo di poter esprimere il risultato dell'analisi in ottemperanza alla legge.

Se fossimo certi che il metodo fosse in grado d'evaporare qualsiasi composto organico volatile (anche con bp > di 250°C), potremmo invocare il principio di maggiore cautelatività del risultato, cosa che, sebbene scorretta nei confronti di chi è chiamato al rispetto dei limiti imposti, potrebbe essere giustificata dalla più elevata garanzia offerta. Ma così non è: le numerosissime tipologie di prodotto con le relative combinazioni di variabili possibili, sono tali da rendere dal tutto ipotetico un assunto di questo tipo. Vi è, anzi, la possibilità che si verifichi il contrario e cioè che il risultato ottenuto possa non considerare tutte le molecole definite come COV dalla direttiva.

- Il metodo non è applicabile ai prodotti a base acqua

Come già discusso precedentemente non è prevista la possibilità di sottrarre l'acqua al calcolo dei composti organici volatili, il che significa che per qualsiasi prodotto a base acqua contenete diluenti reattivi verrebbe calcolato un contenuto di COV sicuramente eccedente il reale.

La soluzione di questi problemi non appare possibile se non pensando a una revisione drastica del metodo o a una sua sostituzione con un metodo già in grado di considerare questi aspetti.

## **LA NORMA ISO 11890-1**

*Pitture e vernici – Determinazione del contenuto di composti organici volatili (VOC)*

*Parte 1 – Metodo per differenza*

Questa norma è stata pubblicata nella sua versione revisionata nel luglio del 2007. Le principali modifiche apportate sono relative all'inclusione nel metodo della possibilità di calcolare il contenuto di COV sia per prodotti monocomponenti che per prodotti bicomponenti.

Sebbene molto simile al metodo ASTM, da questo differisce per quanto riguarda la fase di preparazione del campione; infatti la norma ISO non prevede la necessità della diluizione della pittura nel solvente di dispersione.

Viene, viceversa prescritto il tempo di induzione, sempre di un'ora per i prodotti bicomponenti.

Dal punto di vista della procedura analitica, successiva alla preparazione del campione, la norma prevede di eseguire il calcolo del residuo secco secondo il metodo ISO 3251 e per differenza quello dei COV; si fa notare che questo metodo contempla la possibilità, anzi la suggerisce, dell'utilizzo del diluente di dispersione.

Il metodo ISO da maggiori assicurazioni per quanto riguarda la questione della completa evaporazione di tutte le molecole volatili presenti nella pittura perché prescrive temperature differenti a seconda del veicolo in questione, contemplando la possibilità di arrivare fino a 150 °C. Inoltre è prevista la definizione di pittura pronta all'uso, la necessità di calcolare il contenuto d'acqua con metodo Karl Fischer e soprattutto di verificare qualitativamente e se del caso quantitativamente, mediante metodo gas-cromatografico, l'eventuale presenza di composti esenti, così definiti genericamente per poter incontrare le diverse prescrizioni di legge. Saranno esenti per la normativa Europea le molecole con punto d'ebollizione maggiore di 250 °C, come allo stesso modo per la normativa Americana, quelle non fotocataliticamente attive.

Infine, cosa certo non trascurabile, la formula del *Metodo 2 – Contenuto di VOC, in grammi per litro, nel prodotto pronto all'uso*:

$$\mathbf{VOC = (100 - NV - w_w) \times \rho_s \times 10}$$

NV = residuo secco percentuale in massa

w<sub>w</sub> = contenuto percentuale in massa d'acqua

ρ<sub>s</sub> = densità in grammi/millilitro della pittura pronta all'uso

impone di sottrarre l'acqua dal calcolo del risultato.

Pertanto, sebbene il metodo in se non differisca sostanzialmente da quello ASTM, risulta essere sicuramente più completo dal punto di vista della rispondenza alla direttiva decopaint.

Per tutte le ragioni discusse precedentemente si auspica che al più presto possano essere intraprese, nelle relative sedi competenti, le azioni necessarie per la sostituzione del metodo ASTM con la norma ISO appena descritta.

## **Il metodo ISO 2808 – 1997**

*Pitture e vernici - Determinazione dello spessore del film*

Questo metodo viene richiamato nell'allegato primo della direttiva, che comprende la descrizione dettagliata degli ambiti di applicazione della direttiva stessa.

In questo allegato vengono dettagliate dodici categorie per ciascuna delle quali è presente una specifica definizione.

In particolare alla classe f) si trova la definizione di impregnanti non filmogeno per legno:

*“impregnanti per legno che, secondo la norma EN 927-1:1996 <sup>11)</sup>, hanno uno spessore medio inferiore a 5 micron, misurato secondo il metodo 5° della norma ISO 2808:1997 <sup>12)</sup>”*

La possibilità di classificare un impregnante come filmogeno o meno non è questione di poco conto perché tra le due categorie, le soglie indicate nell'allegato secondo per i prodotti al solvente, differiscono di 200 g/l, per quanto riguarda i limiti del 2007, di 300 g/l quando entreranno in vigore quelli del 2010.

Per comprendere quindi come classificare un prodotto nella classe f, bisogna rifarsi alla norma EN 927-1 che descrive un criterio di identificazione e selezione dei prodotti vernicianti per legno per esterni; l'approccio adottato è quello di considerare il loro aspetto dopo l'applicazione.

La classificazione è basata su 3 parametri: lo spessore (built), il potere coprente e la brillantezza.

In particolare per quanto riguarda lo spessore vengono definite 4 categorie:

- a) minima – spessore medio inferiore a 5 micron
- b) bassa – spessore medio compreso tra 5 e 20 micron
- c) media – spessore medio compreso tra 20 e 60 micron
- d) alta – spessore medio superiore 60 micron

Lo spessore deve essere misurato, appunto, con il metodo 5A della ISO 2808 che consiste nel rilevamento al microscopio ottico dello spessore fisico di un film, dopo apposita preparazione del campione: inglobamento in resina otticamente trasparente, levigatura e lucidatura del campione.

Purtroppo anche questa indicazione della direttiva racchiude un problema che, in questo caso, non risiede nell'aver scelto un metodo scorretto quanto piuttosto nell'aver individuato un criterio di classificazione poco appropriato.

Una prima perplessità riguarda il fatto di aver scelto una grandezza indiretta, dipendente da altri fattori esterni e non un parametro intrinseco alle caratteristiche dell'impregnante stesso.

Infatti, lo spessore del prodotto verniciante applicato è dipendente sia dal residuo secco della vernice sia dalla quantità di prodotto applicato. Se il residuo secco è un dato caratteristico del prodotto, la quantità applicata dipende invece dal processo. Pur riconoscendo che le schede tecniche elaborate dai produttori indicano sempre questo dato come “grammatura consigliata”, è

difficile pensare che questa indicazione possa essere rispettata rigorosamente nella fase d'applicazione: dobbiamo infatti tenere in considerazione le caratteristiche di bassa viscosità di questo tipo di prodotti che li rende difficilmente gestibili.

In secondo luogo non possiamo trascurare un'altra variabile esterna all'impregnante, che influisce in modo decisivo sullo spessore finale del film applicato e cioè la caratteristica di porosità ed il grado d'assorbimento del legno che possono variare notevolmente anche tra legni provenienti dalla medesima specie.

Per questi motivi la classificazione di un prodotto nella sottocategoria f dell'allegato I rischia di essere piuttosto arbitraria.

Infatti, per le ragioni appena descritte, la ripetibilità dell'analisi risulta decisamente bassa, soprattutto per i prodotti che realmente danno origine a spessori secchi vicino ai 5 micron.

Per rendere meno problematica la questione, la sottocommissione "Pitture e vernici" di UNICHIM per iniziativa del gruppo di lavoro "Legno", ha avanzato una proposta di modifica della norma EN 927-1.

Secondo questa proposta la classificazione dei prodotti vernicianti in riferimento allo spessore prodotto (built) non dovrebbe più essere basata su una misura effettuata sul film secco, ma essere piuttosto un dato esclusivamente caratteristico del prodotto verniciante e definibile come "*Spessore Teorico*".

Su un substrato ideale non assorbente e non poroso, lo spessore prodotto da un prodotto applicato sarebbe quello ottenuto dalla seguente formula:

$$ST = (C \times RS_v) / 100$$

ST = spessore teorico in millimetri

C = consumo di prodotto dichiarato in scheda tecnica, espresso in litri al metro quadrato

RS<sub>v</sub> = residuo secco del prodotto verniciante espresso come percentuale in volume.

Questa proposta avrebbe il vantaggio di non richiedere alcun tipo di misura indiretta essendo basata esclusivamente sulle proprietà della vernice considerata. Per quanto riguarda la determinazione del residuo secco in volume, fatte salve alcune possibili approssimazioni, potrebbe essere determinato secondo la norma ISO 3233<sup>12)</sup>. Questa proposta risolverebbe evidentemente la questione formale legata a quanto stabilito dal punto f perché l'appartenenza di un prodotto a tale classe sarebbe chiaramente stabilita senza ambiguità ed arbitrarietà.

## **Conclusioni**

Con la presente relazione, si è voluto fornire una panoramica dei metodi analitici esistenti, per la misura del contenuto di composti organici volatili in pitture e vernici, con particolare riferimento alla direttiva del Parlamento Europeo n° 2004/42/CE del 21 aprile 2004.

I metodi discussi sono solo una piccola parte di quelli che hanno come campo d'applicazione la misura del contenuto di solventi nei prodotti vernicianti, sono stati scelti o perché direttamente indicati dalla direttiva decopaint, o perché ritenuti utili al fine del superamento di alcune limitazioni manifestate da quelli ufficiali.

In ogni caso, tutti hanno carattere generale e pertanto hanno il vantaggio di essere applicabili a numerose tipologie di prodotto, requisito, questo, assolutamente necessario per i fini preposti.

Infatti, considerando il grande numero di sottocategorie di prodotto rientranti nel campo d'applicazione della direttiva, potevano essere scelti, solo metodi caratterizzati da un'elevata versatilità. È stato, inoltre, suggerito un criterio per l'individuazione del metodo più adatto in funzione della specifica tipologia di campione.

Si è cercato di fornire un'informazione il più possibile dettagliata sullo stato dell'arte, approfondendo le problematiche riguardanti le continue revisioni cui questi metodi sono soggetti ed indicando le differenze tra i metodi storici ma prescritti dalla legge e quelli nella revisione vigente.

Si è voluto, inoltre, dare qualche suggerimento su come gestire gli aspetti critici dei singoli metodi, le precauzioni, le cose da evitare, le variabili significative, gli espedienti pratici; convinti che l'aumento della significatività dei risultati d'analisi passi inevitabilmente attraverso la standardizzazione delle procedure e delle prassi operative.

Questo piccolo compendio di suggerimenti non è altro che il risultato delle risposte che, nell'arco della nostra vita professionale ci siamo trovati a dare alle numerose domande di chiarimento dei nostri interlocutori provenienti dal mondo dell'industria e delle professioni.

Ci siamo permessi anche di segnalare l'esistenza di alcuni problemi lasciati irrisolti ovvero sollevati dalla normativa, indicando le possibili soluzioni.

Nonostante queste piccole questioni irrisolte, ci sentiamo, comunque, di esprimere un giudizio positivo rispetto al quadro generale introdotto da questa legislazione, convinti, come siamo, che solo attraverso l'innovazione di prodotto, anche se imposta come nel caso della direttiva decopaint,

la continua ricerca di nuove soluzioni e lo sviluppo delle esistenti, possa essere vinta la sfida della modernità verso un futuro sempre più sostenibile.

### Bibliografia

- 1) *EC DG Environment Tender E1/ETU/980084 – Decopaint – Final Report*
- 2) *Solvent Second Edition, Ron L. Stout, William H. Ellis – Federation Series on Coatings Technology*
- 3) *ISO 760:1978 -Determination of water -- Karl Fischer method (General method)*
- 4) *EINECS (European Inventory of Existing Commercial chemical Substances) - <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>*
- 5) *ISO 2811-1:1997 - Paints and varnishes -- Determination of density -- Part 1: Pycnometer method*  
*ISO 2811-2:1997 - Paints and varnishes -- Determination of density -- Part 2: Immersed body (plummet) method*  
*ISO 2811-3:1997 -Paints and varnishes -- Determination of density -- Part 3: Oscillation method*  
*ISO 2811-4:1997 - Paints and varnishes -- Determination of density -- Part 4: Pressure cup method*
- 6) *ISO 4618:2006 - Paints and varnishes -- Terms and definitions*
- 7) *Organic Coatings Science and Technology – Zeno W. Wicks Jr, Frank N Jones, S.Peter Pappas – Wiley-Interscience*
- 8) *Coatings Formulation – Bodo Müller, Ulric Poth – Vincentz – Coatings Compendia*
- 9) *Additives and Coatings – J. Bieleman – Wiley – VCH*
- 10) *Paint Coatings and Solvents – Dieter Stoye – VCH*
- 11) *UNI EN 927-1:1998 - Prodotti vernicianti - Prodotti e cicli di verniciatura per legno per impieghi esterni - Classificazione e selezione.*
- 12) *ISO 2808:2007 - Paints and varnishes -- Determination of film thickness*
- 13) *ISO 3233:1998 - Paints and varnishes -- Determination of percentage volume of non-volatile matter by measuring the density of a dried coating*