



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio preliminare di sicurezza di un sistema di accumulo elettrico
realizzato con celle Litio-ione

Cinzia Di Bari

STUDIO PRELIMINARE DI SICUREZZA DI UN SISTEMA DI ACCUMULO ELETTRICO REALIZZATO
CON CELLE LITIO-IONE

C. Di Bari (ENEA CAS-SPP, Referente per il rischio chimico, cancerogeno e biologico)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile Progetto: Mario Conte, ENEA

Un ringraziamento particolare ai colleghi: A. Puccetti, G. Bernardini, G. Pede, F. Vellucci;
M. Conte; M. Citterio e R. Pettirossi.

INDICE

1	Introduzione.....	2
2	Normativa di riferimento	4
3	Prodotti ed Attività svolta	9
3.1	Studio preliminare di sicurezza di batterie Litio-ione	10
3.2	Progettazione del monitoraggio ambientale	15
3.3	Elaborazione della Safety Review.....	15
4	Conclusioni e attività future.....	16
5	APPENDICE – Safety Review.....	17

1 INTRODUZIONE

Questo studio nasce dall'incontro di due culture avvenuto nei laboratori del CR Casaccia: quella della Ricerca&Sviluppo (Research and Development: R&D) e quella della tutela della salute e della sicurezza sul lavoro (Health and Safety at Work: H&S) che deriva da un obbligo giuridico sancito, ad oggi, dal ben noto decreto legislativo n. 81/08 e dalle sue modifiche ed integrazioni.

Alla base di questo incontro, vi è la personale convinzione che la H&S può essere vista come un investimento, piuttosto che come un costo. Specialmente in un Ente di Ricerca come l'ENEA. Un servizio per i lavoratori, un obbligo di legge, ma è anche un servizio all'Innovazione tecnologica nei vari settori di competenza dell'Agenzia: la diffusione della cultura della sicurezza, e il suo riversamento nell'innovazione tecnologica che proviene dai laboratori di ricerca e nella progettazione di nuovi, può influenzarne i contenuti e i risultati. E questo equivale a immettere sul mercato idee ed innovazione tecnologica sostenibili e sicuri sia per la salute umana che per l'ambiente, scartando a priori idee progettuali sicuramente non sostenibili da questi punti di vista.

La cultura R&D è qui rappresentata dal laboratorio UTTEI-VEBIM presso il quale è stato sviluppato il sistema di accumulo elettrico destinato alla ATB per alimentare la funicolare di Bergamo. Mentre quella H&S è rappresentata dal Servizio di Prevenzione e Protezione del CR Casaccia (CAS-SPP) e in particolare dalla scrivente, in qualità di referente per il rischio chimico, cancerogeno e biologico.

Partendo dall'intenzione di effettuare un monitoraggio ambientale nei laboratori di prova delle batterie e dei sistemi di accumulo, finalizzato ad implementare i disposti del Titolo IX (Sostanze pericolose) del D.Lgs. 81/08, sono state poste in essere le necessarie attività finalizzate alla identificazione dei pericoli e valutazione dell'esposizione, vale a dire la descrizione delle attività svolte nei laboratori di prova, l'inventario dei prodotti chimici, il modo d'uso e la durata dell'esposizione.

In particolare, è proprio l'inventario dei prodotti chimici a porsi come *trade union* con le necessità di una corretta progettazione della Sala Batterie della ATB di Bergamo, destinata ad accogliere il sistema di accumulo elettrico messo a punto dai laboratori del CR Casaccia nell'ambito di questo progetto.

In questo caso non vengono manipolati direttamente prodotti chimici e in apparenza non è presente alcun rischio chimico, ferma restando l'esperienza – peraltro abbondantemente normata – dell'esercizio di sistemi realizzati con batterie al piombo.

In realtà, nell'ambiente di lavoro sono presenti i prodotti chimici di cui sono fatte le batterie che, notoriamente, sono un sistema che consente di produrre energia elettrica a seguito di un processo elettrochimico. Le batterie Litio-ione sono celle elettrochimiche sigillate: sistemi chiusi, dal punto di vista termodinamico, che scambiano solo energia con l'ambiente esterno.

Ma violando, per qualunque motivo, il contenitore di queste celle, è possibile un riversamento nell'ambiente dei prodotti chimici in esse contenuti o di prodotti di decomposizione o altri prodotti che sono il risultato di miscelazione di detti componenti e/o di reazione con l'aria e l'umidità in essa presente, con cui vengono in contatto. Distinguiamo perciò le situazioni di normale funzionamento da quelle di guasto e/o evento accidentale.

Inoltre, lo scambio di energia con l'ambiente (calore e corrente) può provocare reazioni "secondarie" di cui in genere non si tiene conto con formazione di prodotti indesiderati, che potrebbero essere pericolosi per la salute e la sicurezza delle persone che operano in prossimità di tali dispositivi: un utilizzatore, un operatore, ecc.

Sono documentati alcuni fenomeni come le presenza di rigonfiamenti durante le condizioni d'uso, le possibili sovrappressioni che portano alcuni costruttori a munire le pile di sistemi di sfogo (*vent systems*), possibili perdite nel caso di superamento dei range di temperatura progettuali di esercizio, ed altri. Si tratta di fenomeni che vanno caratterizzati.

2 **NORMATIVA DI RIFERIMENTO**

L'immissione sul mercato di *pile o accumulatori industriali*, e il trattamento, riciclo e smaltimento degli stessi come *rifiuto*, sono disciplinati dal D.Lgs. 188/2008¹, come modificato dal D.Lgs. 21/2011. In particolare l'articolo² 22, Comma 1, lettera a) stabilisce quali informazioni devono essere messe a disposizione degli utilizzatori finali, ovvero:

“I produttori di pile e di accumulatori o i terzi che agiscono in loro nome provvedono ad effettuare, mediante il Centro di coordinamento, campagne di informazione per informare gli utilizzatori finali circa:

a) i potenziali effetti sull'ambiente e sulla salute umana delle sostanze utilizzate nelle pile e negli accumulatori; [...]”

Le informazioni di sicurezza relative alle sostanze utilizzate nelle pile e negli accumulatori e i loro effetti potenziali sulla salute dell'uomo e sull'ambiente, così come per tutti i prodotti chimici e i preparati, sono obbligatorie per legge e sono raccolte nelle cosiddette Schede Di Sicurezza (SDS) o *Material Safety Data Sheet*. Le SDS redatte o riviste dopo il 1 giugno 2007 devono essere conformi al Regolamento REACH³. Come è noto, un Regolamento non deve essere trasposto nell'ordinamento nazionale con un adeguato provvedimento normativo ma ha immediata coerenza in ogni Paese dell'UE, nella forma in cui è emanato.

Una cella (pila) Litio-ione non è un prodotto o un preparato chimico, ma rientra nelle finalità applicative del REACH in qualità di ARTICOLO (Articolo 3 del Regolamento)⁴.

La catena di immissione sul mercato di un articolo, fino all'utente finale, è schematizzata in Figura 1: agli attori coinvolti corrispondono vari obblighi, tra cui la redazione della SDS.

¹ Decreto legislativo n. 188 del 20 novembre 2008, recante: “Attuazione della direttiva 2006/66/ce concernente pile, accumulatori e relativi rifiuti e che abroga la direttiva 91/157/CEE”. *Publicato nella G.U. 3 dicembre 2008, n. 283, S.O.*

³ REACH regulation (EC) No. 1907/2006. REACH significa: Regolamento 1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 sulla Registrazione (Registration), Valutazione (Evaluation), Autorizzazione (Authorisation) e restrizione dei prodotti chimici (CHemicals).

⁴ European Chemicals Agency, “Guidance on requirements for substances in articles”. Maggio 2008.

In merito all'applicabilità del REACH, alcuni produttori di *attrezzature a batteria ricaricabili* (STIHL) invocano l'applicabilità dell'articolo 33⁵ e all'Allegato XVII del Regolamento in questione e dichiarano, nella SDS da loro fornita per la batteria, che all'interno dell'UE la pila è soggetta, come minimo, alle seguenti norme europee e alle norme nazionali di recepimento:

- Directive on General Product Safety 2001/95/EC
- Batteries and Accumulators Directive 2006/66EC
- REACH regulation (EC) No. 1907/2006

Mentre, quando destinata al mercato Non-EU, la pila:

- non è soggetta ad alcuna marcatura CE
- è stata testata e certificata, per quanto riguarda la sicurezza, in accordo con la norma DIN EN 62133: 2003-09.

Dall'esame di una SDS elaborata da VARTA (Germania) per il proprio prodotto, ho acquisito le seguenti informazioni:

1. Nella parte riguardante i riferimenti normativi, il produttore evidenzia che "secondo il REACH la batteria è un articolo ma, poiché nessuna sostanza viene rilasciata intenzionalmente nelle normali condizioni d'uso, in base all'articolo 31⁶ del Regolamento

⁵ **Articolo 33 - Obbligo di comunicare informazioni sulle sostanze presenti negli articoli**

1. Il fornitore di un articolo contenente una sostanza che risponde ai criteri di cui all'articolo 57 ed è stata identificata a norma dell'articolo 59, paragrafo 1, in concentrazioni superiori allo 0,1% in peso/peso fornisce al destinatario dell'articolo informazioni, in possesso del fornitore, sufficienti a consentire la sicurezza d'uso dell'articolo e comprendenti, quanto meno, il nome della sostanza.

2. Su richiesta di un consumatore, il fornitore di un articolo contenente una sostanza che risponde ai criteri di cui all'articolo 57 ed è stata identificata a norma dell'articolo 59, paragrafo 1, in concentrazioni superiori allo 0,1% in peso/peso fornisce al consumatore informazioni, in possesso del fornitore, sufficienti a consentire la sicurezza d'uso dell'articolo e comprendenti, quanto meno, il nome della sostanza.

Le informazioni in questione sono comunicate gratuitamente entro 45 giorni dal ricevimento della richiesta.

⁶ **Articolo 31 - Prescrizioni relative alle schede di dati di sicurezza**

1. Il fornitore di una sostanza o di un preparato trasmette al destinatario della sostanza o del preparato una scheda di dati di sicurezza compilata a norma dell'allegato II:

- a) quando una sostanza o un preparato risponde ai criteri di classificazione come sostanza o preparato pericoloso a norma delle direttive 67/548/CEE o 1999/45/CE, o
- b) quando una sostanza è persistente, bioaccumulabile e tossica ovvero molto persistente e molto bioaccumulabile in base ai criteri di cui all'allegato XIII, o
- c) quando una sostanza è inclusa nell'elenco stabilito a norma dell'articolo 59, paragrafo 1, per ragioni diverse da quelle di cui alle lettere a) e b).

2. Ogni attore della catena d'approvvigionamento che ha l'obbligo, in forza degli articoli 14 o

37, di effettuare una valutazione della sicurezza chimica per una sostanza, si accerta che le informazioni contenute nella scheda di dati di sicurezza siano coerenti con quelle contenute in tale valutazione. Se la scheda di dati di sicurezza è compilata per un preparato e l'attore della catena d'approvvigionamento ha predisposto una valutazione della sicurezza chimica per tale preparato, è sufficiente che le informazioni contenute nella scheda di dati di sicurezza siano coerenti con la relazione sulla sicurezza chimica per il preparato, anziché con la relazione sulla sicurezza chimica per le singole sostanze presenti nel preparato.

3. Il fornitore trasmette al destinatario, su sua richiesta, una scheda di dati di sicurezza compilata a norma dell'allegato II quando un preparato non risponde ai criteri di classificazione come preparato pericoloso a norma degli articoli 5, 6 e 7 della direttiva 1999/45/CE, ma contiene:

- a) in concentrazione individuale pari o superiore all'1% in peso per i preparati non gassosi e pari o superiore allo 0,2% in volume per i preparati gassosi almeno una sostanza che presenta pericoli per la salute umana o per l'ambiente o
- b) in concentrazione individuale pari o superiore allo 0,1% in peso per i preparati non gassosi almeno una sostanza che è persistente, bioaccumulabile e tossica oppure molto persistente e molto bioaccumulabile in base ai criteri di cui all'allegato XIII o che è stata inclusa nell'elenco stabilito a norma dell'articolo 59, paragrafo 1, per ragioni diverse da quelle di cui alla lettera a), o
- c) una sostanza per la quale la normativa comunitaria fissa limiti di esposizione sul luogo di lavoro.

4. Salvo qualora un utilizzatore a valle o un distributore ne faccia richiesta, non occorre fornire la scheda di dati di sicurezza quando le sostanze o i preparati pericolosi offerti o venduti al pubblico sono corredati di informazioni sufficienti a permettere agli utilizzatori di adottare le misure necessarie ai fini della protezione della salute umana, della sicurezza e dell'ambiente.

5. La scheda di dati di sicurezza è fornita nelle lingue ufficiali degli Stati membri sul cui mercato la sostanza o il preparato sono immessi, salvo qualora lo Stato membro o gli Stati membri in questione dispongano diversamente.

6. La scheda di dati di sicurezza è datata e contiene le seguenti voci:

- 1. identificazione della sostanza/del preparato e della società/impresa;
- 2. identificazione dei pericoli;
- 3. composizione/informazioni sugli ingredienti;
- 4. misure di pronto soccorso;
- 5. misure di lotta antincendio;
- 6. misure in caso di rilascio accidentale;
- 7. manipolazione e immagazzinamento;
- 8. controlli dell'esposizione/protezione individuale;
- 9. proprietà fisiche e chimiche;
- 10. stabilità e reattività;
- 11. informazioni tossicologiche;
- 12. informazioni ecologiche;
- 13. considerazioni sullo smaltimento;
- 14. informazioni sul trasporto;
- 15. informazioni sulla regolamentazione;
- 16. altre informazioni.

7. Un attore della catena d'approvvigionamento che sia tenuto a predisporre una relazione sulla sicurezza chimica a norma dell'articolo 14 o dell'articolo 37 riporta i pertinenti scenari di esposizione (incluse, se del caso, le categorie d'uso e d'esposizione) in un allegato della scheda di dati di sicurezza che contempli gli usi identificati e comprenda le condizioni

non vi è alcun obbligo di **fornire** la SDS". Ciò significa che VARTA ha redatto una SDS, perché ha l'obbligo di farlo, ma non la mette a disposizione automaticamente: *può essere fornita su richiesta*.

2. VARTA dichiara che durante il processo di carica si forma una *lithium graphite intercalation phase* che è altamente infiammabile e corrosiva, ma che non viene rilasciata all'esterno (la batteria è sigillata) nelle normali condizioni d'uso.
3. Le batterie Litio – ione, che contengono moduli elettronici (ad esempio PCM, ovvero un microchip di sicurezza) e che, quindi, sono soggetti alla direttiva 93/97/EEC (EMC)⁷ devono essere approvate CE e avere la marcatura CE.

specifiche derivanti dall'applicazione dell'allegato XI, punto 3.

Un utilizzatore a valle include i pertinenti scenari di esposizione e utilizza altre informazioni pertinenti desunte dalla scheda di dati di sicurezza fornitagli, per predisporre la sua scheda di dati di sicurezza per gli usi identificati.

Un distributore trasmette i pertinenti scenari di esposizione e utilizza altre informazioni pertinenti desunte dalla scheda di dati di sicurezza fornitagli, per predisporre la sua scheda di dati di sicurezza per gli usi per i quali ha trasmesso le informazioni a norma dell'articolo 37, paragrafo 2.

8. Una scheda di dati di sicurezza è fornita gratuitamente su carta o in forma elettronica.

9. I fornitori aggiornano la scheda di dati di sicurezza tempestivamente nelle seguenti circostanze:

- a) non appena si rendono disponibili nuove informazioni che possono incidere sulle misure di gestione dei rischi o nuove informazioni sui pericoli;
- b) allorché è stata rilasciata o rifiutata un'autorizzazione;
- c) allorché è stata imposta una restrizione.

La nuova versione delle informazioni, datata ed identificata come "Revisione: (data)" è fornita gratuitamente su carta o in forma elettronica a tutti i destinatari precedenti ai quali hanno consegnato la sostanza o il preparato nel corso dei dodici mesi precedenti. Negli aggiornamenti successivi alla registrazione figura il numero di registrazione.

⁷ EMC: ElectroMagnetic Compatibility

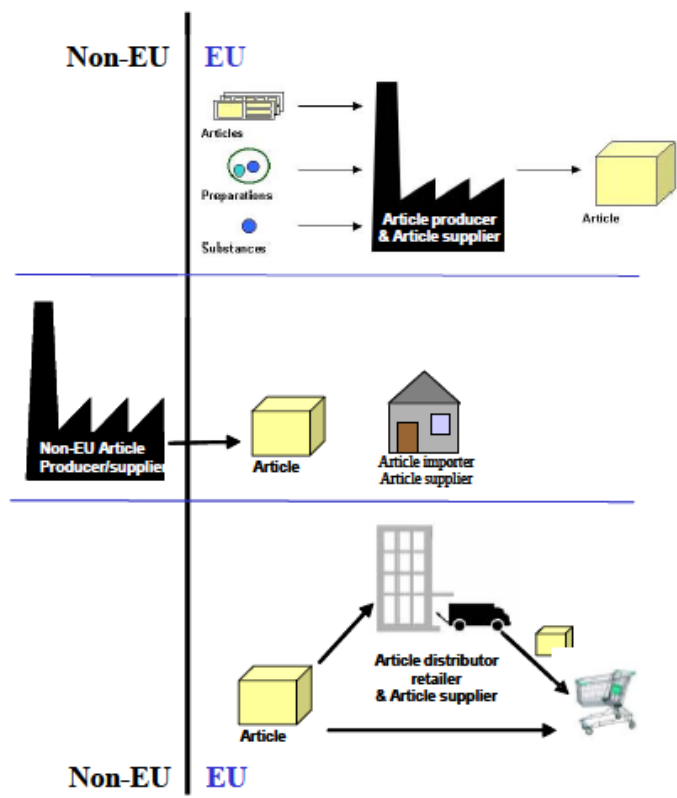


Figure 1 Article suppliers: producers, importers and distributors of articles

3 PRODOTTI ED ATTIVITÀ SVOLTA

I prodotti del presente studio sono i seguenti:

1. Metodologia di identificazione dei pericoli: prima stesura di una *Safety Review* sul sistema di accumulo destinato alla ATB di Bergamo.
2. Salute e sicurezza sul lavoro: progettazione del monitoraggio ambientale nei laboratori di prova dell'unità UTTEI-VEBIM e progettazione di prove termochimiche sui materiali delle celle.
3. Sicurezza del locale batterie: indicazione di massima delle criticità del locale batteria.

In merito alle attività svolte, si ritiene utile richiamare quelle che vengono richieste dalle norme di tutela della salute e della sicurezza dei lavoratori, per quanto riguarda l'uso di sostanze pericolose.

Il D.Lgs. 81/08⁸ (anche noto come: "Testo Unico sulla salute e la sicurezza sul lavoro") definisce un "organigramma della sicurezza", che va a sovrapporsi a quello aziendale, attribuendo gli obblighi di tutela dei lavoratori ai singoli attori di questo sistema e, in primo luogo, al Datore di Lavoro (DDL).

L'articolo 17, tra gli obblighi non delegabili del DDL, vi pone la valutazione di tutti i rischi con la conseguente elaborazione del documento previsto dall'articolo 28, il cosiddetto Documento di Valutazione dei Rischi (DVR).

Per quanto riguarda le sostanze pericolose, il Titolo IX del decreto prevede che il DVR sia integrato da informazioni specifiche, ovvero che la valutazione dei rischi per il lavoratore venga effettuata acquisendo le seguenti informazioni:

- Agenti Chimici (Capo I, articolo 223):
 - a) le loro proprietà pericolose;
 - b) le informazioni sulla salute e sicurezza comunicate dal responsabile dell'immissione sul mercato tramite la relativa scheda di sicurezza predisposta ai sensi dei Decreti legislativi 3 febbraio 1997, n. 52, e 14 marzo 2003, n. 65, e successive modifiche;
 - c) il livello, il modo e la durata della esposizione;
 - d) le circostanze in cui viene svolto il lavoro in presenza di tali agenti tenuto conto della quantità delle sostanze e dei preparati che li contengono o li possono generare;

⁸ Recante: "Attuazione dell'articolo 1 della Legge 3 agosto 2007, n. 123 in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro."

e) i valori limite di esposizione professionale o i valori limite biologici; di cui un primo elenco è riportato negli allegati ALLEGATO XXXVIII e ALLEGATO XXXIX;
f) gli effetti delle misure preventive e protettive adottate o da adottare;
g) se disponibili, le conclusioni tratte da eventuali azioni di sorveglianza sanitaria già intraprese

- Agenti cancerogeni (Capo II, articolo 236):

a) le attività lavorative che comportano la presenza di sostanze o preparati cancerogeni o mutageni o di processi industriali di cui all'ALLEGATO XLII, con l'indicazione dei motivi per i quali sono impiegati agenti cancerogeni;
b) i quantitativi di sostanze ovvero preparati cancerogeni o mutageni prodotti ovvero utilizzati, ovvero presenti come impurità o sottoprodotti;
c) il numero dei lavoratori esposti ovvero potenzialmente esposti ad agenti cancerogeni o mutageni;
d) l'esposizione dei suddetti lavoratori, ove nota e il grado della stessa;
e) le misure preventive e protettive applicate ed il tipo dei dispositivi di protezione individuale utilizzati;
f) le indagini svolte per la possibile sostituzione degli agenti cancerogeni e le sostanze e i preparati eventualmente utilizzati come sostituti

Ne deriva che il “cuore” delle azioni di tutela dei lavoratori che utilizzano sostanze pericolose è l'inventario dei prodotti chimici.

3.1 STUDIO PRELIMINARE DI SICUREZZA DI BATTERIE LITIO-IONE

Al fine di sviluppare una metodologia applicabile a tutti gli assetti di prova, d'accordo con il gruppo di ricerca, ho assunto come caso-studio le batterie Litio-ione EiG C020 utilizzate per la realizzazione del Sistema di Accumulo destinato alla ATB di Bergamo.

Per le celle in esame, ho acquisito i risultati dei Test di abuso e la SDS del produttore, riscontrandone la non completezza e la non conformità alla normativa EU (Tabella 1).

Ciò stante, non è stato possibile compilare un elenco esaustivo delle sostanze chimiche presenti all'interno della confezione della pila e neanche associare una quantità corrispondente rendendo a priori impossibile effettuare nessun calcolo di sicurezza.

TABELLA 1
COMPOSIZIONE CHIMICA DELLA CELLA EiG C020
(Fonte: SDS del produttore)

COMPONENTE	PRODOTTO CHIMICO	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE
Elettrodo positivo	Li(MnNiCo)O ₂	-	20 – 50%
	Al (metallo espanso)	7429-90-5	2 – 10%
Elettrodo negativo	C	7440-44-0	10 - 30
	Cu (metallo espanso)	7440-50-8	2 – 10%
Legante	PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro	-	< 5%
Elettrolita	-	-	10 – 20%
Altri componenti	Al (Film laminato)	-	residui

Dopo un confronto dei dati raccolti con quelli provenienti dalle SDS di altri produttori, ho deciso di procedere ad una integrazione dei dati con quelli di una batteria Kokham, con caratteristiche considerate confrontabili dal gruppo di ricerca con cui mi sono interfacciata, come mostrato in Tabella 2.

Ho quindi provveduto a raccogliere le SDS dei singoli composti dichiarati da EiG, di quelli presumibilmente presenti in quantità rilevabili e di alcuni elementi chimici. Allo scopo ho consultato, come d'abitudine, le basi di dati dei più importanti produttori di reagenti per laboratorio, certa della qualità delle informazioni. Alcune delle informazioni di sicurezza sono riepilogate in Tabella 3.

TABELLA 2
IPOTESI COMPOSIZIONE CHIMICA COMPLETA CELLE EIG C020

COMPONENTE	COSTITUENTI	PRODOTTO CHIMICO	Numero CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE	FONTE	NOTE
Elettrodo positivo	materiale attivo	Li(MnNiCo)O ₂	182442-95-1	20 – 50%	3M	composto di intercalazione
	collettore di corrente	Al	7429-90-5	2 – 10%	Sigma Aldrich	Metallo espanso o lamina sottile
Elettrodo negativo	materiale attivo	C	7440-44-0	10 – 30%	Sigma Aldrich	carbonio grafittico
	collettore di corrente	Cu	7440-50-8	2 – 10%	Sigma Aldrich	metallo espanso
Legante (binder)	materiale polimerico	PVDF	24937-79-9	< 5%	Sigma Aldrich	Fluoruro polivinilico: polivinilidene fluoruro. "Lega" lo strato di materiale attivo al collettore.
Elettrolita	Elettrolita	LiPF ₆	21324-40-3	10 – 20%	Sigma Aldrich & TCI	Soluzione di esafluorofosfato di litio in una miscela di solventi organici EC + EMC
		EC (etilene carbonato)	96-49-1		TCI	
		EMC (etilmetil carbonato)	623-53-0		TCI	
Contenitore (bustina)	Contenitore	Al (Film laminato)	N.D.	residui	-	
Altri componenti	Additivi brevettati	-	-	-	-	Sostanze presenti in bassissima percentuale non dichiarate dal produttore

TABELLA 3
ALCUNE PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE E DI SICUREZZA DEI MATERIALI DELLE CELLE EIG C020

PRODOTTO CHIMICO	Altre sostanze	Stato fisico	FraSi R	FraSi S	Tossicità	T _{eb} °C	T _{fu} °C	Altre proprietà
Li(MnNiCo)O ₂	-	Solido (polvere)	-	-	Ipotizzabile (contiene Co, Mn, Ni) come: Cancerogeno Ototossico Irritante Sensibilizzante (pelle e apparato respiratorio) Effetti su organi bersaglio.	-	1100	-
-	Litio	Solido	Infiammabile 14: reagisce violentemente con acqua 35: provoca gravi ustioni 43: può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle	-	-	1336,5	180	T autoign. 179 °C
-	Manganese	Solido (polvere)	11: facilmente infiammabile 15: a contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili H319: provoca gravi irritazioni oculari	43: estinguenti classe D (sabbia)	effetti su organi bersaglio	1962	1244	-
-	Nichel	Solido (polvere)	40: possibilità effetti cancerogeni (Canc. cat. 3) 43: può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle 48/23: tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso esposizione prolungata per inalazione 52/53: nocivo organismi acquatici....	-	-	2730	1453	-
-	Cobalto	Solido	42/43: può provocare sensibilizzazione per	-	-	2870	1493	-

TABELLA 3

ALCUNE PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE E DI SICUREZZA DEI MATERIALI DELLE CELLE EIG C020

PRODOTTO CHIMICO	Altre sostanze	Stato fisico	Fraresi R	Fraresi S	Tossicità	T _{eb} °C	T _{fu} °C	Altre proprietà
		(polvere)	inalazione e contatto con la pelle 53: può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico					
Al (metallo espanso)	Al	Solido (polvere)	15: a contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili 17: spontaneamente infiammabile all'aria	-		2500	660	
-	C	Solido (polvere)	Considerato non pericoloso	verificare SDS carbone attivo, fermo restando che trattasi di grafite – composto intercalazione				
-	Cu	Solido (polvere)	molto tossico organismi acquatici			2567	1083,4	
-	PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene e fluoruro	Solido (polvere)	Sostanza non completamente sottoposta a test				165	Tdec > 315 °C
LiPF ₆	-	Solido (polvere)	Corrosivo (acido corrosivo per lo IATA) 34: provoca ustioni	Può essere combustibile ad alta temperatura; produce HF durante l'incendio; igroscopico, evitare calore eccessivo e luce.		n.d.	200	
EC (etilene carbonato)	-	liquido	41: rischio di gravi lesioni oculari 36/37/38: irritante per occhi, apparato respiratorio e pelle			248	38	T autoign. 157 °C Flash point: 143 °C
EMC (etilmetil carbonato)	-	liquido	infiammabile (trasporto)	Informazioni in via di acquisizione		108		

3.2 PROGETTAZIONE DEL MONITORAGGIO AMBIENTALE

L'obiettivo del monitoraggio ambientale è quello di evidenziare l'eventuale sviluppo di agenti chimici/cancerogeni (D.Lgs. 81/08) con rischi per la salute e la sicurezza degli addetti alle prove del laboratorio UTEE-VEBIM, compresa la possibilità di sviluppo di atmosfere esplosive (ATEX). Questi dati ci consentiranno anche di fornire alla ATB di Bergamo le informazioni per la corretta progettazione del locale batterie e di identificare i pericoli per gli utilizzatori di sistemi di accumulo basati sulle celle in esame.

Le informazioni di cui al titolo 4.2 hanno consentito di fare alcune ipotesi sulla composizione chimica dell'aria circostante al sistema di accumulo sia durante le prove di laboratorio in (condizioni normali e/o di abuso) che nelle condizioni di esercizio

Gli **studi termochimici** sui materiali delle celle Litio ione consentiranno di evidenziare la stabilità termica di ciascuna delle singole sostanze presenti e in miscela nonché l'eventuale sviluppo di sovrappressioni dovute a sviluppo di prodotti a basso peso molecolare, in un ampio range di temperatura che include sia le condizioni di normale funzionamento stabilite dal costruttore che quelle conseguenti ad alcuni degli scenari incidentali ipotizzabili, quali:

- surriscaldamento per mal funzionamento della cella o dell'elettronica
- partecipazione o adiacenza al fuoco.

Il monitoraggio ambientale verrà condotto, salvo rilevare diverse opportunità, in prossimità del ciclatore e della camera climatica, con campionamenti dell'aria ambiente durante le fasi di carica, scarica e di stress del sistema di accumulo. Le celle verranno pesate prima e dopo ciascun test.

Verranno analizzati i seguenti agenti: CO, NO₂, O₃, HF, H₂, amianto, metalli pesanti (Mn, Ni, Mo, Co), Al, Cu, VOC, PM₁₀, PM_{2.5}. Ulteriori agenti chimici potranno essere individuati a seguito delle prove termochimiche effettuate sulla cella EiG.

3.3 ELABORAZIONE DELLA SAFETY REVIEW

Tutte le informazioni acquisite nel corso delle attività descritte al paragrafo precedente e le valutazioni delle stesse, sono confluite in un documento allegato alla presente relazione tecnica e che ne costituisce parte integrante.

Il documento è stato redatto secondo un modello consueto utilizzato nell'ambito della scienza dell'Analisi di Rischio ed è preliminare a qualunque tecnica strutturata di Hazard Assessment and Evaluation, compresi Fault Tree Analysis, Hazop, eccetera.

Il documento è organizzato in capitoli strutturati con una premessa informativa e una serie di domande (quasi una *check list*) le cui risposte porteranno alla redazione definitiva del documento.

4 CONCLUSIONI E ATTIVITÀ FUTURE

Le attività poste in essere proseguiranno il prossimo anno contemporaneamente agli studi di *Life Cycle Assessment* e consentiranno, tra l'altro, l'elaborazione di una metodologia di identificazione dei pericoli connessi con la produzione e l'uso di sistemi di accumulo elettrico e l'avvio delle necessarie azioni di implementazione normativa.

5 APPENDICE – SAFETY REVIEW

ENEA

Cinzia Di Bari – ENEA CAS-SPP (Referente
rischio chimico, cancerogeno e biologico)

[ISSN ...]

SOMMARIO

1	DESCRIZIONE DELL' IMPIANTO.....	21
1.1	LOCALE BATTERIA.....	21
1.2	SISTEMA DI ACCUMULO ed equipaggiamento.....	21
1.3	CELLA LITIO-IONE EIG C020	22
1.4	MATERIALI	26
1.4.1	Info sui solventi.....	36
2	DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE (gestione dell'impianto).....	37
2.1	START UP: Primo impianto	37
2.2	FUNZIONAMENTO IN CONDIZIONI NORMALI	37
2.3	SHUT DOWN: Dismissione.....	37
2.4	CONDIZIONI EMERGENZA	37
3	LEGGI, NORME E STANDARD APPLICABILI	38
3.1	REACH (E SCHEDA DI SICUREZZA).....	38
3.1.1	Esempio: STIHL	38
3.1.2	Esempio: VARTA	39
3.1.3	SDS per il mercato UE e Italiano: come deve essere resa disponibile	40
3.2	Direttiva sicurezza prodotto 2001/95/EC	41
3.3	Marcatura CE.....	41
3.4	Direttiva Atmosfere esplosive (ATEX)	41
3.5	Direttiva compatibilità elettromagnetica.....	41
3.6	D.Lgs. 81/08 (Testo unico sicurezza lavoro).....	41
3.7	STANDARDS E NORME TECNICHE	41
3.7.1	Sicurezza	41
3.7.2	Prestazioni	41
3.8	LINEE GUIDA	41

4	INTERVISTE CON IL PERSONALE	42
4.1	GRUPPO PEDE (Vellucci,,).....	42
4.2	GRUPPO ALESSANDRINI	42
4.2.1	Studio utilizzabilità batterie al litio trovato su internet il 1 maggio 2011.....	42
4.3	MICROVETT	42
4.4	EEI	42
4.5	ATB.....	42
5	STUDI DI SICUREZZA	43
5.1	Incidenti.....	43
5.2	Test condotti su materiali ed equipaggiamento	43
5.3	Durabilità elementi dell'equipaggiamento	43
6	EQUIPAGGIAMENTO DI SICUREZZA	44
6.1	SCENARI INCIDENTALI IPOTIZZABILI	44
6.2	EQUIPAGGIAMENTO DI SICUREZZA DEL SISTEMA DI ACCUMULO	44
7	DATI E INDICAZIONI PER LA PROGETTAZIONE DEL LOCALE BATTERIE.....	45
8	BIBLIOGRAFIA	46

6.1 LOCALE BATTERIA

Allegare:

- ✓ planimetria e fotografie
- ✓ schema impianto elettrico dal sistema di accumulo al carico (Funicolare)
- ✓ schema impianto illuminazione ecc.
- ✓ impianto antincendio
- ✓ altri impianti
- ✓ certificazioni degli impianti

6.2 SISTEMA DI ACCUMULO ED EQUIPAGGIAMENTO

! Il sistema di accumulo (SA) è stato acquistato da MICROVETT che lo ha sviluppato per l'alimentazione di autoveicoli elettrici destinati al mercato del nord Europa (temperature medie stagionali: basse). Nel caso del veicolo in movimento l'aria che lambisce il veicolo contribuisce al raffreddamento del SA e, se durante l'operatività dovessero svilupparsi sostanze chimiche queste possono essere asportate. Questo SA è stato disassemblato dall'ENEA, che ha realizzato un altro SA adeguato all'utilizzo specifico.

Costituito da:

- 480 celle EiG
- 100 moduli da 4 celle ciascuno collegate in serie o parallelo?
- i 100 moduli sono collegati tra loro.....
- elettronica
- sistemi raffreddamento

- ? Caratteristiche del SA MICROVETT con moduli ravvicinati
 - eventuali studi di sicurezza disponibili
 - marcature o conformità a norme tecniche e/o giuridiche
- ? Caratteristiche del SA ENEA
 - distanziamento moduli
 - sistema di raffreddamento

Allegare:

- ✓ schema elettrico del sistema di accumulo
- ✓ schema elettrico dei moduli

6.3 CELLA LITIO-IONE EIG C020

? All'interno delle celle è presente un microchip?

Fonte: Product general specification			NOTE
Modello	C020		
Forma	prismatica		
Tipo di cella	Litio ione polimerica		
Lunghezza	216 ± 1 mm (esclusi i terminali)		
Larghezza	130 ± 1 mm		
Spessore	7,2 ± 0,2 mm		
Peso	circa 425 g		
Condizioni operative	Temperatura operativa	- 30 °C /+ 50 °C	
	Temperatura di carica raccomandata	0 °C / +40 °C	
	Temperatura di stoccaggio	- 30 °C / + 50 °C	



FIGURE 35.88 A 0.57 Ah polymer Li-ion battery. (Courtesy of Sanyo.)

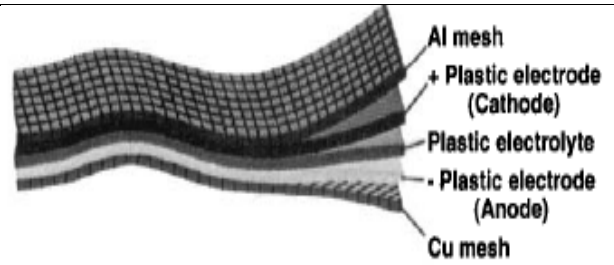


FIGURE 35.87 Schematic diagram showing the construction of a polymer Li-ion cell. (Courtesy of Telecordia.)



FIGURE 35.31 Schematic drawing of a wound prismatic cell. (Courtesy of Japan Storage Battery Co., Ltd.)



! CELLE LITIO IONE PRISMATICHE

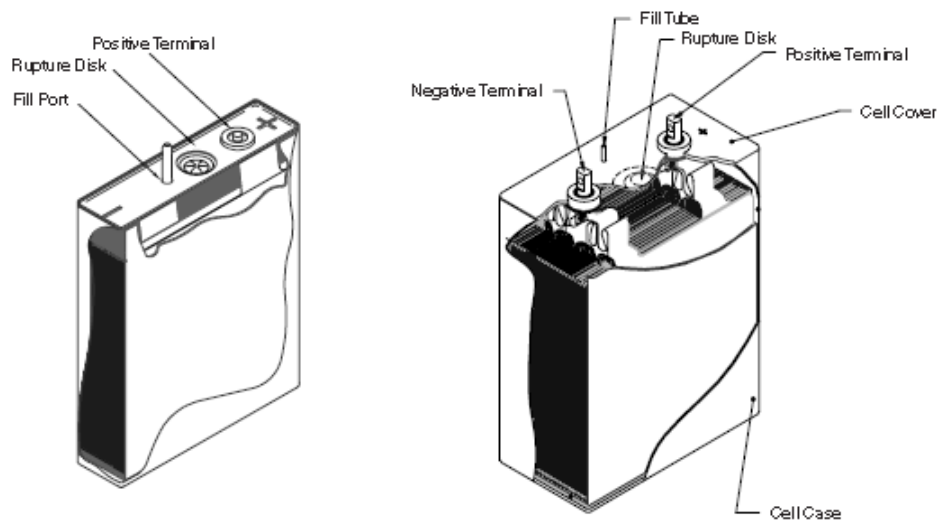


FIGURE 35.35 Schematic view showing the header and electrodes of 7 Ah (case negative) and 40 Ah (case neutral) flat plate prismatic Li-ion cells. (Courtesy of Yandney Technical Products, Inc.)

! COMPOSIZIONE PERCENTUALE DI BATTERIE DELLO STESSO PESO E TIPO DI DUE DIVERSI PRODUTTORI

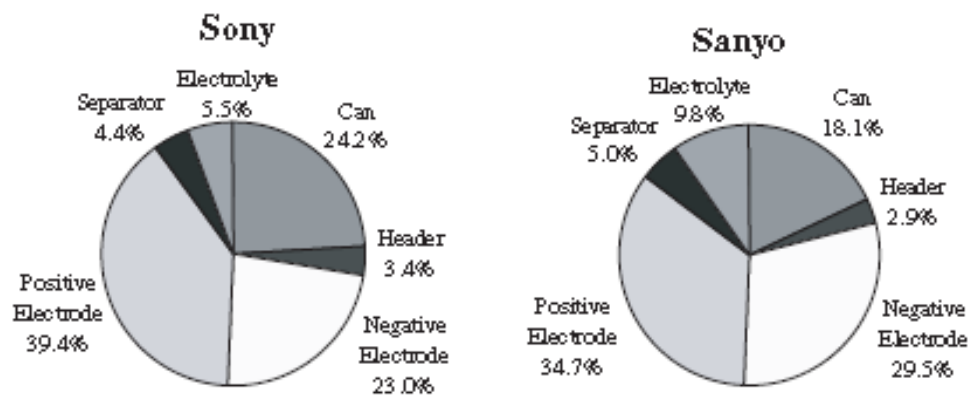


FIGURE 35.33 Mass distribution in 18650 Li-ion products. The batteries weighed 39.4 g and 37.7 g respectively. (Courtesy of the University of South Carolina.)

6.4 MATERIALI

Le celle prismatiche Litio-ione (Linden-Reddy)⁹ sono costituite da:

- elettrodo positivo
- elettrodo negativo
- elettrolita
- separatore
- additivi.

Dalla SDS della EiG, ho ottenuto le informazioni di **Tabella 1**. Sono piuttosto scarse.

Dal confronto con la SDS di una cella Kokam SLPB (Superior Lithium Polymer Battery) di cui in **Tabella 2**, con lo stesso elettrodo positivo ed ugualmente gel polimerica, ho dedotto le seguenti informazioni, che possono essere utilizzate, RAGIONEVOLMENTE, per completare quelle della EiG, **Tabella 3**. Per tutte le sostanze sono state reperite le SDS, anche se tutte non sono di buona qualità. In **Tabella 4** sono riassunti la classificazione (ove disponibile) e le proprietà fisiche:

- ! Dal sito web della TCI risulta che i nostri solventi sono nell'elenco dei prodotti chimici utilizzati nella ricerca sulle celle Litio(-ione). Il loro uso prevalente è quello per questi scopi. Probabilmente solo in bibliografia si potranno trovare dati di stabilità termica.
- ? Nel caso di celle gel-polimeriche, i due elettrodi sono separati da solventi gelificati.
- ? I collettori sono in metallo espanso: la stessa cosa della rete?
- ? E' veramente una batteria gel polimerica?
- ? Il $\text{Li}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$ è un ossido? Anche se complesso... Se si, qual è lo stato di ossidazione di Mn e di Co?
- ? O i metalli sono presenti nella forma ridotta (stato di ossidazione zero)?
- ? Da cosa dipende la composizione percentuale della cella?
- ? Per il calcolo delle quantità delle singole sostanze è necessario conoscere l'esatta composizione delle celle!
- ? Stato fisico e granulometria materiali
- ? Proprietà chimico-fisiche dei composti di intercalazione

⁹ Linden-Reddy, *Handbook of Batteries*.

- ? Dati di stabilità termica dei singoli composti: T decomposizione....
- ? Sono possibili:
 - o Reazioni esotermiche sfuggite al controllo (runaway)
 - o Decomposizione termica (indotta dall'innalzamento localizzato di T) esotermica (sviluppo di prodotti a basso peso molecolare)

- ! Sono indicate prove calorimetriche per i composti e in bulk (DSC, ARC, calorimetria di reazione)

- ? Incompatibilità con acqua (umidità, ecc.) dichiarata!
- ? L'umidità può penetrare nella cella? Possiamo escluderlo?
- ? Quali reazioni avvengono all'interno della cella? Sono noti i meccanismi di reazione?
- ? Può svilupparsi, anche solo istantaneamente acqua ?
- ? e Idrogeno? anche radicalico...
- ? Gli elementi chimici presenti all'interno della cella, oltre ai metalli, sono: H, F, O, C, P....

Tabella 1		dalla SDS EIG			
COMPONENTE	COSTITUENTI	PRODOTTO CHIMICO	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE	FONTE
Elettrodo positivo	materiale attivo (composto di intercalazione)	Li(MnNiCo)O ₂	?	20 – 50%	
	collettore di corrente	Al (metallo espanso)	7429-90-5	2 – 10%	
Elettrodo negativo	materiale attivo	C	7440-44-0	10 - 30	carbone grafítico ¹⁰
	collettore di corrente	Cu (metallo espanso)	7440-50-8	2 – 10%	
Legante	materiale	PVDF (fluoruro		< 5%	“lega” lo

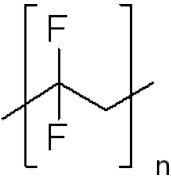
¹⁰ Handbook

	polimerico	polivinilico) polivinilidene fluoruro			strato di materiale attivo al collettore ¹¹
Elettrolita	solvente	?	?	10 – 20%	
Altri componenti	Al (Film laminato)	N.D.	residui	Contenitore ?

Tabella 2		dalla SDS KOKHAM			
COMPONENTE	COSTITUENTI	PRODOTTO CHIMICO	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE	FONTI
Elettrodo positivo	materiale attivo (composto di intercalazione)	Li(MnNiCo)O ₂	182442-95-1	20-50	Sezione 1 e 3 della SDS
	collettore di corrente	Al (lamina)	7429-90-5	3-12	
Elettrodo negativo	materiale attivo	Carbon (Graphite, Proprietary)	7782-42-5	15-35	
	collettore di corrente	Cu (lamina)	7440-50-8	3-12	
Legante (binder)	materiale polimerico	PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro	24937-79-9	<8	
Elettrolita	soluzione di esafluorofosfato	LiPF ₆	21324-40-3	10-20	
		EC (etilene	96-49-1		

¹¹ C.S.

	di litio in una miscela di solventi organici EC + EMC	carbonato)			
		EMC (etilmetil carbonato)	623-53-0		
Altri componenti	Al (Film cover)	N.D.	<5	Contenitore ?
The balance of the battery is inert materials					

Tabella 3		Ipotesi composizione chimica completa celle EIG				
COMPONENTE	COSTITUENTI	PRODOTTO CHIMICO	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE	FONTE	SDS
Elettrodo positivo	materiale attivo (composto di intercalazione)	Li(MnNiCo)O ₂	182442-95-1	20 – 50%	3M	Li Mn Ni Co
	collettore di corrente	Al (metallo espanso) o foil	7429-90-5	2 – 10%	Sigma Aldrich	Al
Elettrodo negativo	materiale attivo	C (carbonio grafítico)	7440-44-0	10 - 30	Sigma Aldrich	C
	collettore di corrente	Cu (metallo espanso)	7440-50-8	2 – 10%	Sigma Aldrich	Cu
Legante (binder)	materiale polimerico	PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro	24937-79-9	< 5%	“lega” lo strato di materiale attivo al collettore ¹²	
Elettrolita	soluzione di esafluorofosfato di litio in una miscela di solventi organici EC + EMC	LiPF ₆	21324-40-3	10 – 20%	Sigma Aldrich	ok
		EC (etilene carbonato)	96-49-1		TCI	ok
		EMC (etilmetil	623-53-0		TCI	ok

¹² C.S.

		carbonato)				
Altri componenti		Al (Film laminato)	N.D.	residui	Contenitore ?	
	Additivi brevettati					

Tabella 4		Riassunto proprietà chimico fisiche e di sicurezza materiali celle					
PRODOTTO CHIMICO	Stato fisico	Frase R	Frase S	Tossicità	T_{eb} °C	T_{fus} °C	altro
Li(MnNiCo)O₂	Solido (polvere)	non disponib	non disponib	Cancerogeno Ototossico Irritante Sensibilizzante (pelle e apparato respiratorio) Effetti su organi bersaglio...tutto! Sezione 3 –Co, Mn, Ni	-	1100	
Litio	Solido	Infiammabile 14: reagisce violentemente con acqua 35: provoca gravi ustioni 43: può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle			1336,5	180	T autoign. 179 °C
Manganese	Solido (polvere)	11: facilmente infiammabile 15: a contatto con l'acqua	43: estinguenti classe D (sabbia)	effetti su organi bersaglio	1962	1244	-

Tabella 4		Riassunto proprietà chimico fisiche e di sicurezza materiali celle					
PRODOTTO CHIMICO	Stato fisico	FraSI R	FraSI S	Tossicità	T_{eb} °C	T_{fus} °C	altro
		libera gas estremamente infiammabili H319: provoca gravi irritazioni oculari					
Nichel	Solido (polvere)	40: possibilità effetti cancerogeni (Canc. cat. 3) 43: può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle 48/23: tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso esposizione prolungata per inalazione 52/53: nocivo organismi acquatici....			2730	1453	
Cobalto	Solido (polvere)	42/43: può provocare			2870	1493	

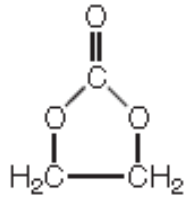
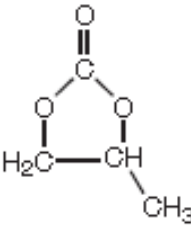
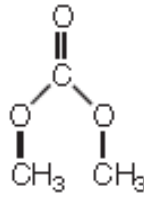
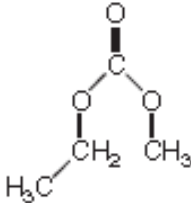
Tabella 4		Riassunto proprietà chimico fisiche e di sicurezza materiali celle					
PRODOTTO CHIMICO	Stato fisico	Fraasi R	Fraasi S	Tossicità	T_{eb} °C	T_{fus} °C	altro
		sensibilizzazione per inalazione e contatto con la pelle 53: può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico					
Al (metallo espanso)	Solido (polvere)	15: a contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili 17: spontaneamente infiammabile all'aria			2500	660	
C	Solido (polvere)	Considerato non pericoloso	verificare SDS carbone attivo, fermo restando che trattasi di grafite – composto intercalazione				
Cu (metallo espanso)	Solido (foglio)	molto tossico organismi acquatici			2567	1083, 4	
PVDF (fluoruro polivinilico)	Solido (polvere)	Sostanza non completamente sottoposta a test				165	Tdec > 315 °C

Tabella 4		Riassunto proprietà chimico fisiche e di sicurezza materiali celle					
PRODOTTO CHIMICO	Stato fisico	Frase R	Frase S	Tossicità	T_{eb} °C	T_{fus} °C	altro
polivinilidene fluoruro							
LiPF₆	Solido (polvere)	Corrosivo (acido corrosivo per lo IATA) 34: provoca ustioni	Può essere combustibile ad alta temperatura; produce HF durante l'incendio; igroscopico, evitare calore eccessivo e luce.		n.d.	200	
EC (etilene carbonato)	liquido	41: rischio di gravi lesioni oculari 36/37/38: irritante per occhi, apparato respiratorio e pelle			248	38	T autoign. 157 °C Flash point: 143 °C
EMC (etilmetil carbonato)	liquido	infiammabile (trasporto)	Informazioni in via di acquisizione		108		
Al (Film laminato)	Il film è meno pericoloso della polvere: non infiammabile						
Altro							

6.4.1 Info sui solventi

6.4.1.1 Handbook¹³

TABLE 35.6 Characteristics of Organic Solvents

Characteristic	EC	PC	DMC	EMC
Structure				
BP (°C)	248	242	90	109
MP (°C)	39	-48	4	-55
Density (g/ml)	1.41	1.21	1.07	1.0
Viscosity (cP)	1.86 (40°C)	2.5	0.59	0.65
Dielectric constant	89.6 (40°C)	64.4	3.12	2.9
Donor number	16.4	15	8.7 ²⁰	6.5 ²⁰
Mol. wt.	88.1	102.1	90.1	104.1

*EC = ethylene carbonate, PC = propylene carbonate, DMC = dimethyl carbonate, EMC = ethyl methyl carbonate, DEC = diethyl carbonate, DME = dimethylether, AN=acetonitrile, THF=tetrahydrofuran, γ B (From Refs. 69, 70, 71 and 72.)

35.23

¹³Linden-Reddy, *Handbook of Batteries*.

7 DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE (GESTIONE DELL'IMPIANTO)

CHECK LIST N. 2

? Sono disponibili le procedure?

Allegare:

✓ procedure di:

7.1 START UP: PRIMO IMPIANTO

7.2 FUNZIONAMENTO IN CONDIZIONI NORMALI

- operatività (carica, scarica su carico: la funicolare);
- manutenzione ordinaria
- manutenzione straordinaria

7.3 SHUT DOWN: DISMISSIONE

7.4 CONDIZIONI EMERGENZA

8.1 REACH (E SCHEDA DI SICUREZZA)

- ! Una cella Li-ione non è un prodotto o un preparato chimico, ma rientra nelle finalità applicative del REACH in qualità di **ARTICOLO** (Articolo 3 del Regolamento)¹⁴.

Le informazioni di sicurezza relative ai prodotti chimici e ai preparati, sono obbligatorie per legge e sono raccolte nelle cosiddette schede di sicurezza (SDS). Le SDS redatte o riviste dopo il 1 giugno 2007 devono essere conformi al Regolamento REACH¹⁵ e deve essere redatta in 16 punti. Come è noto, un Regolamento non deve essere trasposto nell'ordinamento nazionale con un adeguato provvedimento normativo (tipo: D decreto legislativo), ma ha immediata cogenza in ogni Paese dell'UE, nella forma in cui è emanato.

La catena di immissione sul mercato di un articolo, fino all'utente finale è schematizzata in **Figura 1**. Agli attori coinvolti corrispondono vari obblighi, tra cui la redazione della SDS.

Un esempio di SDS redatta correttamente per il territorio italiano è quella della STIHL¹⁶. Interessante anche quella di VARTA¹⁷ (destinata all'UE).

8.1.1 Esempio: STIHL

- ! In merito all'applicabilità del REACH, la STIHL ha dichiarato l'applicabilità dell'articolo 33ⁱ e fa riferimento all'Allegato XVII. Nella SDS (in inglese) viene dichiarato che all'interno dell'UE

¹⁴ European Chemicals Agency, "Guidance on requirements for substances in articles". Maggio 2008

¹⁵ (REACH) Regolamento n. 1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 sulla Registrazione (Registration), Valutazione (Evaluation), Autorizzazione (Authorisation) e restrizione dei prodotti chimici (CHemicals) .

¹⁶ Allegato 1.

¹⁷ Allegato 2.

la batteria è soggetta, come minimo, alle seguenti norme europee e alle norme nazionali di recepimento:

- Directive on General Product Safety 2001/95/EC
- Batteries and Accumulators Directive 2006/66/EC
- REACH regulation (EC) No. 1907/2006

Alla data di compilazione della SDS, destinata al mercato Canadese, dichiarano che la batteria (che è inserita in attrezzature a batteria ricaricabili)

- non è soggetta ad alcuna marcatura CE
- è stata testata e certificata, per quanto riguarda la sicurezza, in accordo con la norma DIN EN 62133: 2003-09.

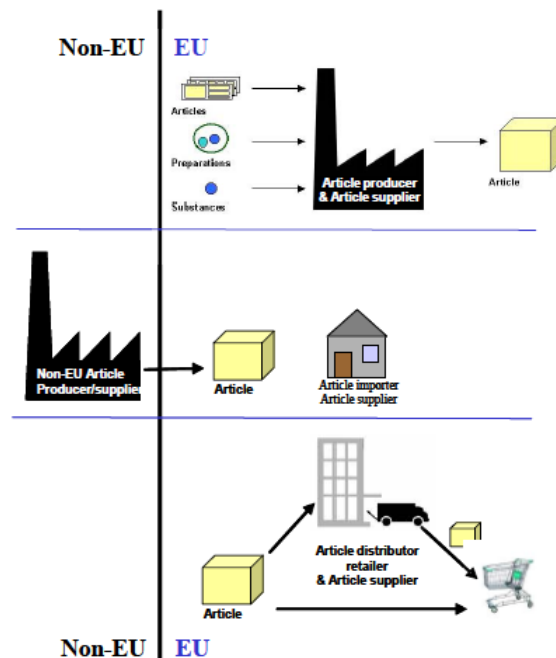


Figure 1 Article suppliers: producers, importers and distributors of articles

8.1.2 Esempio: VARTA

La SDS elaborata da VARTA (sono tedeschi) è in 16 punti, conforme al REACH e ben fatta. Degne di interesse le seguenti parti:

4. (Sezione 1 - Legal Remark (UE)): secondo il REACH la batteria è un articolo ma, poiché nessuna sostanza viene rilasciata intenzionalmente nelle normali condizioni d'uso, in base all'articolo 31ⁱⁱ del Regolamento non vi è alcun obbligo di **fornire** la SDS. *Ma può essere fornita su richiesta. Dunque, comunque deve essere redatta [ndr].*

5. (Sezione 3): durante il processo di carica si forma una “lithium graphite intercalation phase” che è altamente infiammabile e corrosiva, ma che non viene rilasciata all'esterno (la batteria è sigillata) nelle normali condizioni d'uso.
6. (Sezione 15): le batterie Litio – ione, che contengono moduli elettronici (ad esempio PCM ?) e che sono soggetti alla direttiva 93/97/EEC¹⁸ (EMC) devono essere approvate CE e avere la marcatura CE.

8.1.3 SDS per il mercato UE e Italiano: come deve essere resa disponibile

La SDS deve essere redatta in conformità all'articolo 31, comma 6 del Regolamento No. 1907/2006 (REACH). La scheda dovrebbe essere redatta nella lingua del paese destinatario, cioè in italiano, ma per i nostri scopi può andare bene quella in inglese. La SDS deve essere articolata in 16 punti, che richiamo qui per maggior agio:

1. identificazione della sostanza/del preparato e della società/impresa;
2. identificazione dei pericoli;
3. composizione/informazioni sugli ingredienti;
4. misure di pronto soccorso;
5. misure di lotta antincendio;
6. misure in caso di rilascio accidentale;
7. manipolazione e immagazzinamento;
8. controlli dell'esposizione/protezione individuale;
9. proprietà fisiche e chimiche;
10. stabilità e reattività;
11. informazioni tossicologiche;
12. informazioni ecologiche;
13. considerazioni sullo smaltimento;
14. informazioni sul trasporto;
15. informazioni sulla regolamentazione;
16. altre informazioni.

¹⁸ Credo che il riferimento sia sbagliato!

8.2 DIRETTIVA SICUREZZA PRODOTTO 2001/95/EC

8.3 MARCATURA CE

8.4 DIRETTIVA ATMOSFERE ESPLOSIVE (ATEX)

8.5 DIRETTIVA COMPATIBILITÀ ELETTROMAGNETICA

8.6 D.LGS. 81/08 (TESTO UNICO SICUREZZA LAVORO)

8.7 STANDARDS E NORME TECNICHE

8.7.1 Sicurezza

8.7.1.1 CEI

8.7.1.2 DIN-EN

- DIN EN 62133: 2003-09.

8.7.2 Prestazioni

8.8 LINEE GUIDA

Molto interessanti ed applicabili al caso le linee guida¹⁹ elaborate nel 2006 dalla Wood Hole Oceanographic Institution.

Da approfondire.

¹⁹ Wood Hole Oceanographic Institution, *Lithium Battery. Safety and Handling Guideline*, 2006. (Allegato 4)

9.1 GRUPPO P. (V.,,))

- ? Prove condotte sulle celle, comprese quelle che sottoponevano a stress il sistema
- ? ispezione visiva prima, durante e dopo
- ? modificazioni temporanee
- ? modificazioni permanenti
- ? pesatura prima e dopo le prove

9.2 GRUPPO A.

9.2.1 Studio utilizzabilità batterie al litio trovato su internet il 1 maggio 2011

9.3 MICROVETT

9.4 EEI

9.5 ATB

10.1 INCIDENTI

10.2 TEST CONDOTTI SU MATERIALI ED EQUIPAGGIAMENTO

10.3 DURABILITÀ ELEMENTI DELL'EQUIPAGGIAMENTO

11.1 SCENARI INCIDENTALI IPOTIZZABILI

! sulla base dell'esperienza, della bibliografia e della safety review

? Cosa succede se:

- Corto circuito della cella (le altre tre celle del modulo continuano ad erogare corrente verso la cella. Ne consegue che....
- Altri tipi di guasto
- Innalzamento della T esterna al di sopra delle temperature raccomandate da EiG per funzionamento e stoccaggio
 - da incendio
 - guasto o arresto del sistema di raffreddamento
 - altre cause
- Innalzamento della T interna
 - possibili cause di innalzamento T interna:
 - Reazioni esotermiche sfuggite al controllo (runaway)
 - Decomposizione termica (indotta dall'innalzamento localizzato di T) esotermica (sviluppo di prodotti a basso peso molecolare)
- Difetti di fabbricazione
 - delle celle
 - delle componenti dell'equipaggiamento del SA
- Invecchiamento
 - delle celle
 - delle componenti dell'equipaggiamento del SA
- Fine vita
 - delle celle
 - delle componenti dell'equipaggiamento del SA

11.2 EQUIPAGGIAMENTO DI SICUREZZA DEL SISTEMA DI ACCUMULO

12 DATI E INDICAZIONI PER LA PROGETTAZIONE DEL LOCALE BATTERIE

CONCLUSIONI

ⁱ **Articolo 33 - Obbligo di comunicare informazioni sulle sostanze presenti negli articoli**

1. Il fornitore di un articolo contenente una sostanza che risponde ai criteri di cui all'articolo 57 ed è stata identificata a norma dell'articolo 59, paragrafo 1, in concentrazioni superiori allo 0,1% in peso/peso fornisce al destinatario dell'articolo informazioni, in possesso del fornitore, sufficienti a consentire la sicurezza d'uso dell'articolo e comprendenti, quanto meno, il nome della sostanza.

2. Su richiesta di un consumatore, il fornitore di un articolo contenente una sostanza che risponde ai criteri di cui all'articolo 57 ed è stata identificata a norma dell'articolo 59, paragrafo 1, in concentrazioni superiori allo 0,1% in peso/peso fornisce al consumatore informazioni, in possesso del fornitore, sufficienti a consentire la sicurezza d'uso dell'articolo e comprendenti, quanto meno, il nome della sostanza.

Le informazioni in questione sono comunicate gratuitamente entro 45 giorni dal ricevimento della richiesta.

ⁱⁱ **Articolo 31 - Prescrizioni relative alle schede di dati di sicurezza**

1. Il fornitore di una sostanza o di un preparato trasmette al destinatario della sostanza o del preparato una scheda di dati di sicurezza compilata a norma dell'allegato II:

- a) quando una sostanza o un preparato risponde ai criteri di classificazione come sostanza o preparato pericoloso a norma delle direttive 67/548/CEE o 1999/45/CE, o
- b) quando una sostanza è persistente, bioaccumulabile e tossica ovvero molto persistente e molto bioaccumulabile in base ai criteri di cui all'allegato XIII, o
- c) quando una sostanza è inclusa nell'elenco stabilito a norma dell'articolo 59, paragrafo 1, per ragioni diverse da quelle di cui alle lettere a) e b).

2. Ogni attore della catena d'approvvigionamento che ha l'obbligo, in forza degli articoli 14 o 37, di effettuare una valutazione della sicurezza chimica per una sostanza, si accerta che le informazioni contenute nella scheda di dati di sicurezza siano coerenti con quelle contenute in tale valutazione. Se la scheda di dati di sicurezza è compilata per un preparato e l'attore della catena d'approvvigionamento ha predisposto una valutazione della sicurezza chimica per tale preparato, è sufficiente che le informazioni contenute nella scheda di dati di sicurezza siano coerenti con la relazione sulla sicurezza chimica per il preparato, anziché con la relazione sulla sicurezza chimica per le singole sostanze presenti nel preparato.

3. Il fornitore trasmette al destinatario, su sua richiesta, una scheda di dati di sicurezza compilata a norma dell'allegato II quando un preparato non risponde ai criteri di classificazione come preparato pericoloso a norma degli articoli 5, 6 e 7 della direttiva 1999/45/CE, ma contiene:

- a) in concentrazione individuale pari o superiore all'1% in peso per i preparati non gassosi e pari o superiore allo 0,2% in volume per i preparati gassosi almeno una sostanza che presenta pericoli per la salute umana o per l'ambiente o
- b) in concentrazione individuale pari o superiore allo 0,1% in peso per i preparati non gassosi almeno una sostanza che è persistente, bioaccumulabile e tossica oppure molto persistente e molto bioaccumulabile in base ai criteri di cui all'allegato XIII o che è stata inclusa nell'elenco stabilito a norma dell'articolo 59, paragrafo 1, per ragioni diverse da quelle di cui alla lettera a), o
- c) una sostanza per la quale la normativa comunitaria fissa limiti di esposizione sul luogo di lavoro.

4. Salvo qualora un utilizzatore a valle o un distributore ne faccia richiesta, non occorre fornire la scheda di dati di sicurezza quando le sostanze o i preparati pericolosi offerti o venduti al pubblico sono corredati di informazioni sufficienti a permettere agli utilizzatori di adottare le misure necessarie ai fini della protezione della salute umana, della sicurezza e dell'ambiente.

5. La scheda di dati di sicurezza è fornita nelle lingue ufficiali degli Stati membri sul cui mercato la sostanza o il preparato sono immessi, salvo qualora lo Stato membro o gli Stati membri in questione dispongano diversamente.

6. La scheda di dati di sicurezza è datata e contiene le seguenti voci:

1. identificazione della sostanza/del preparato e della società/impresa;
2. identificazione dei pericoli;
3. composizione/informazioni sugli ingredienti;
4. misure di pronto soccorso;
5. misure di lotta antincendio;
6. misure in caso di rilascio accidentale;
7. manipolazione e immagazzinamento;
8. controlli dell'esposizione/protezione individuale;
9. proprietà fisiche e chimiche;
10. stabilità e reattività;
11. informazioni tossicologiche;
12. informazioni ecologiche;
13. considerazioni sullo smaltimento;
14. informazioni sul trasporto;
15. informazioni sulla regolamentazione;
16. altre informazioni.

7. Un attore della catena d'approvvigionamento che sia tenuto a predisporre una relazione sulla sicurezza chimica a norma dell'articolo 14 o dell'articolo 37 riporta i pertinenti scenari di esposizione (incluse, se del caso, le categorie d'uso e d'esposizione) in un allegato della scheda di dati di sicurezza che contenga gli usi identificati e comprenda le condizioni specifiche derivanti dall'applicazione dell'allegato XI, punto 3.

Un utilizzatore a valle include i pertinenti scenari di esposizione e utilizza altre informazioni pertinenti desunte dalla scheda di dati di sicurezza fornitagli, per predisporre la sua scheda di dati di sicurezza per gli usi identificati.

Un distributore trasmette i pertinenti scenari di esposizione e utilizza altre informazioni pertinenti desunte dalla scheda di dati di sicurezza fornitagli, per predisporre la sua scheda di dati di sicurezza per gli usi per i quali ha trasmesso le informazioni a norma dell'articolo 37, paragrafo 2.

8. Una scheda di dati di sicurezza è fornita gratuitamente su carta o in forma elettronica.

9. I fornitori aggiornano la scheda di dati di sicurezza tempestivamente nelle seguenti circostanze:

- a) non appena si rendono disponibili nuove informazioni che possono incidere sulle misure di gestione dei rischi o nuove informazioni sui pericoli;
- b) allorché è stata rilasciata o rifiutata un'autorizzazione;
- c) allorché è stata imposta una restrizione.

La nuova versione delle informazioni, datata ed identificata come "Revisione: (data)" è fornita gratuitamente su carta o in forma elettronica a tutti i destinatari precedenti ai quali hanno consegnato la sostanza o il preparato nel corso dei dodici mesi precedenti. Negli aggiornamenti successivi alla registrazione figura il numero di registrazione.