Procedure Operative Standard

Laboratori chimici di SINTESI

Dipartimento S.C.V.S.A.

Alessandro Pedrini, Alex Manicardi e Gianpiero Cera

Revisione e Coordinamento: Andrea Secchi

INDICE

1 PROCEDURE COMUNI PER LA GESTIONE DEI LABORATORI 4

1.1 ACCENSIONE E SPEGNIMENTO DEL LABORATORIO 4
1.1.1 AVVIO DEL LABORATORIO 4
1.1.2 SPEGNIMENTO LABORATORIO 4
1.2 DISPOSITIVI DI PROTEZIONE INDIVIDUALE E INDUMENTI DA LAVORO 5
1.3 CORRETTO UTILIZZO DI REAGENTI E SOLVENTI 6
1.3.1 VALUTAZIONE DEI PERICOLI RELATIVI ALLA NOCIVITÀ E TOSSICITÀ DELLE SOSTANZE CHIMICHE 6
1.3.2 VALUTAZIONE DEI PERICOLI DI REATTIVITÀ CHIMICA 6
1.3.3 PROCEDURA UTILIZZO SOLVENTI PEROSSIDABILI (ES. ETERE DIETILICO) 11
1.3.4 TEST DEI PEROSSIDI 12
1.3.5 DILUIZIONE DI ACIDI CONCENTRATI 13
1.3.6 ANIDRIFICAZIONE DEI SOLVENTI 13
1.3.7 IMPIEGO DI IDRURI E DI COMPOSTI ORGANOMETALLICI 18
1.3.8 IMPIEGO DI AGENTI CHIMICI PERICOLOSI 21
1.4 GESTIONE DEGLI SCARTI IN LABORATORIO 24

2 PROCEDURE PER L'UTILIZZO DELLA VETRERIA 27

2.1 UTILIZZO DELLA LINEA DA VUOTO 27
2.1.1 AVVIO DELLA LINEA DA VUOTO 27
2.1.2 SPEGNIMENTO DELLA LINEA DA VUOTO 28
2.2 ANIDRIFICAZIONE DELLA VETRERIA TRAMITE LINEA VUOTO-AZOTO 28
2.3 UTILIZZO DI VETRERIA SCHLENK 29
2.4 PROCEDURA DI DEGASAGGIO SOLUZIONI MEDIANTE CICLI DI FREEZE-PUMP-THAW 31
2.5 RIMOZIONE DEI SOLVENTI MEDIANTE TRAPPOLA AD AZOTO LIQUIDO 32

3 PROCEDURE PER L'UTILIZZO DELLA STRUMENTAZIONE 33

3.1 UTILIZZO DEGLI EVAPORATORI ROTANTI 33
3.1.1 PREPARAZIONE E ACCENSIONE 33
3.1.2 SPEGNIMENTO DELL'EVAPORATORE ROTANTE 36

1 Procedure comuni per la gestione dei Laboratori

1.1 Accensione e Spegnimento del Laboratorio

1.1.1 Avvio del laboratorio

a. Accendere interruttore luce;
b. Controllare che le cappe siano in funzione. In caso negativo, accenderle prima di iniziare qualsiasi attività in laboratorio;
c. Aprire valvole di acqua calda e acqua fredda poste esternamente al laboratorio;
d. Aprire valvole gas - N_2 e aria compressa poste esternamente al laboratorio;
e. Aprire valvola Ar solo in caso di utilizzo, chiudere quando la procedura è conclusa;
f. Controllare che le bilance siano accese e funzionanti;

Se necessario:

g. Mettere in funzione altra piccola strumentazione da laboratorio (sonicatore, centrifughe, …);
h. Accendere evaporatori rotanti e relativo(i) chiller (vedi paragrafi 3.1 e 3.2);
i. se il laboratorio ne è provvisto (vedi paragrafo 2.1), mettere in funzione le pompe rotative delle linee da vuoto e riempire di azoto liquido i dewar delle corrispondenti trappole.

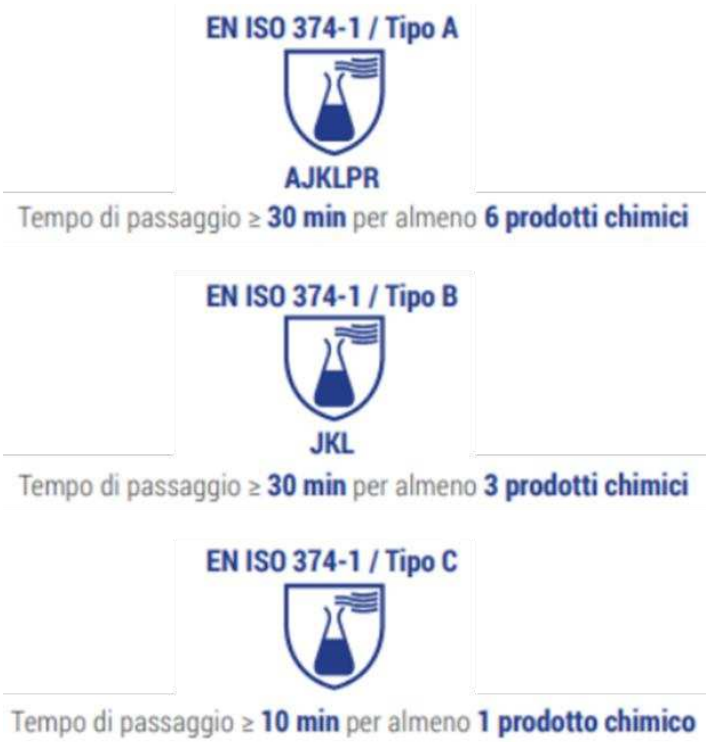
1.1.2 Spegnimento laboratorio

a. Spegnere bilance dopo averne verificato la corretta pulizia;
b. Spegnere evaporatori rotanti e chiller (vedi paragrafi 3.1 e 3.2).
c. Svuotare i palloni di raccolta degli evaporatori rotanti e porre i relativi solventi nei bidoni per solventi “clorurati” e “non clorurati” esausti.
d. Spegnere le pompe delle linee da vuoto (vedi paragrafo 2.1); rimuovere i dewar dalle corrispondenti trappole (rimuovere l’azoto liquido residuo eventualmente rimasto nei dewar); compensare il vuoto nelle linee e rimuovere il solvente residuo dalle trappole ponendolo nei bidoni solventi esausti (vedi punto c).
e. Controllare che tutta la strumentazione di laboratorio sia spenta e messa in sicurezza, in particolare:
    - Evaporatori rotanti e chiller: strumentazione spenta, palloni di raccolta vuoti;
    - Linee da vuoto: pompe spente, azoto liquido rimosso, linee compensate

f. Controllare che cappe e banconi siano stati messi in sicurezza, in particolare:
   - le bottiglie e i contenitori di solventi infiammabili devono essere riposti negli armadi per solventi;
   - le piastre riscaldanti e l'altra piccola strumentazione di laboratorio elettrica deve essere spenta;

g. i contenitori degli scarti solidi e liquidi devono essere chiusi (nel caso dei bidoni per solventi esausti è consigliato non stringere troppo il tappo per evitare che il contenitore vada in pressione se si sviluppa gas);
h. Chiudere le valvole esterne delle linee dei gas;
i. Chiudere le valvole esterne dell'acqua calda e fredda;
j. Spegnere l'interruttore generale del laboratorio.

1.2 Dispositivi di protezione individuale e indumenti da lavoro



All'interno dei laboratori devono essere indossati sempre camice e occhiali protettivi (o in alternativa occhiali da vista con protezioni laterali), come indicato dalla segnaletica relativa (segnali di prescrizione circolari azzurri).

I guanti devo essere indossati quando necessario e dopo averne valutato la compatibilità con le sostanze utilizzate (consultare le tabelle del fornitore, e.g. https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/healthcare/brochures-and-catalogs/guides/microflex-chemical-resistance-guide.pdf); ad esempio per solventi acquosi utilizzare guanti di tipo C (es. K) mentre per solventi organici usare guanti almeno di tipo B o superiori (es. BKL, KPT, GLK, …). Prima di utilizzarli verificare la loro integrità. Non toccare maniglie e porte esterne del laboratorio o oggetti non inerenti all'attività di laboratorio (computer, cellulari, ecc.) con i guanti anche se non contaminati.

1.3 Corretto utilizzo di reagenti e solventi

Prima di utilizzare una nuova sostanza è obbligatorio leggere attentamente la scheda di sicurezza (SDS) e riportare le frasi di rischio (frasi H) per esteso sul quaderno di laboratorio (vedi documento “Compilazione Quaderno Laboratorio Elettronico”).

1.3.1 Valutazione dei pericoli relativi alla nocività e tossicità delle sostanze chimiche

L’utilizzo di sostanze con particolare pericolosità per la salute, ad esempio sostanze con indicazioni di pericolo (elenco non esaustivo):

H300 – Letale se ingerito;
H301 – Tossico se ingerito;
H304 – Può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie;
H310 – Letale per contatto con la pelle;
H311 – Tossico per contatto con la pelle;
H314 – Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari;
H330 – Letale se inalato;
H331 – Tossico se inalato;
H340 – Può provocare alterazioni genetiche;
H341 – Sospettato di provocare alterazioni genetiche;
H350 – Può provocare il cancro;
H350i – Può provocare il cancro se inalato;
H351 – Sospettato di provocare il cancro;

deve essere discusso precedentemente con il responsabile dell’attività di ricerca (RARDL).

1.3.2 Valutazione dei pericoli di reattività chimica

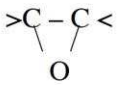
L’utilizzo di sostanze con particolare pericolosità associata alla reattività, ovvero tutte le sostanze con indicazioni di pericolo H200 – H290 (elenco non esaustivo) **deve essere discusso precedentemente con il responsabile dell’attività di ricerca (RARDL).**

In termini chimici, vengono definiti pericolosi per reattività le sostanze chimiche (pure o in miscela) che possono:

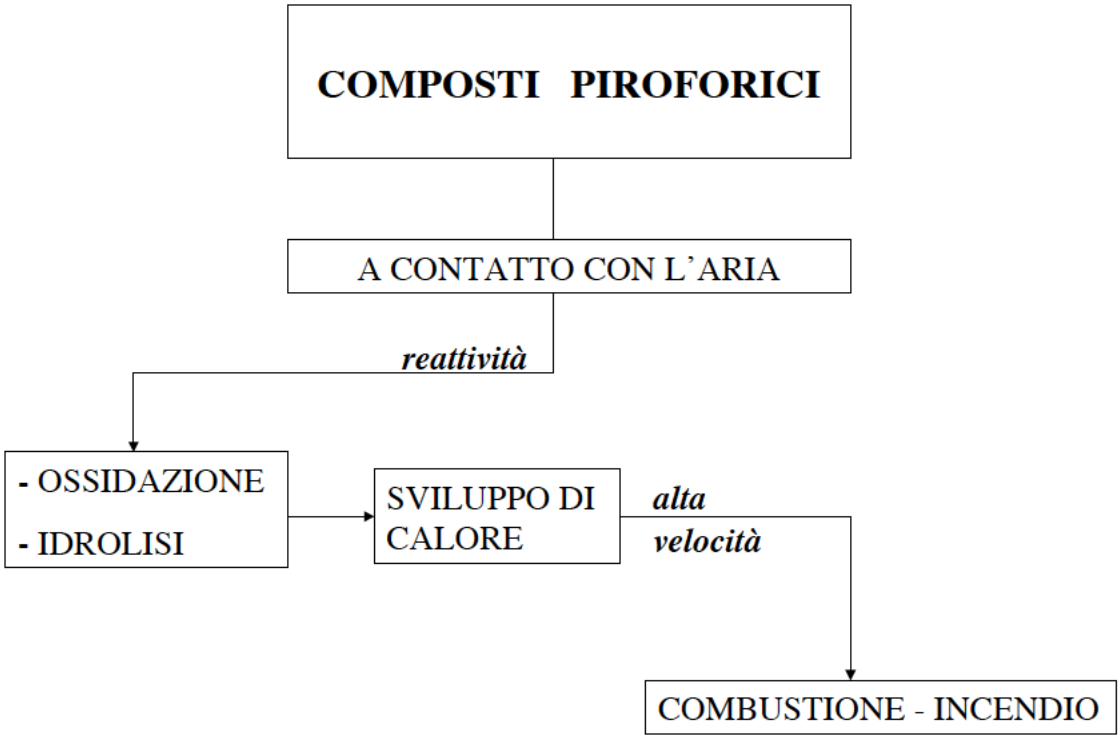
- polimerizzare violentemente (monomeri);
- decomporsi per effetto del calore (perossidi, nitroderivati, ecc.);
- decomporsi per cause meccaniche (frizione, attrito);
- condensare o reagire con sé stessa (isomerizzazione, disproporzionamento);
- reagire con l'ossigeno (sostanze piroforiche, infiammabili, combustibili);
- reagire violentemente con l'acqua;
- reagire con altre sostanze (metalli, ossidanti, riducenti, acidi, basi).

Seguono esempi non esaustivi di gruppi funzionali o composti pericolosi (fonte: Manuale per la Sicurezza nei laboratori con prodotti chimici, UniPr, Servizio di Prevenzione e protezione, Edizione 2007; Corso di Sicurezza Chimica, Enrico Parodi, AA 2008-2009).

Gruppi funzionali potenzialmente pericolosi:

$-C\equiv C-$	derivati acetilenici	-C≡C- metallo	acetiluri metallici
$-C\equiv C-X$	aloacetiluri	$>CN_2$	diazo
≥C-N=O	nitroso	$\geq C\text{-}NO_2$	nitro
≥C-O-N=O	acil o alchil nitriti	$\geq C\text{-}O\text{-}NO_2$	Acil o alchil nitrati
	1,2-epossidi	>C=N-O-metallo	fulminati
>N-N=O	N-nitroso	$>N\text{-}NO_2$	N-nitro
≥C-N=N-C≤	azo	≥C-N=N-O-C≤	arenediazo
≥C-N=N-S-C ≤	arendiazosolfuri		triazeni
-N=N-N=N-	tetrazoli	≥C-O-O-H	alchil idroperossidi perossiacidi
≥C-O-O-HC ≤	perossidi, perossiesteri	-O-O-metallo	sali di perossiacidi
$-N_3$	azidi		

Composti piroforici:



Esempi di composti piroforici:

- Polveri di metalli altamente porosi (es. calcio, titanio, nichel Raney);
- Idruri di metalli (es. idruro di potassio, idruro di sodio);
- Idruri di metalli parzialmente o completamente alchilati (es. dietilalluminio idruro);
- Derivati alchil metallici (es. dietiletossi alluminio);
- Determinati derivati quali ad es. diborano, dimetilfosfina, trietilsilano;
- Metallo carbonili (es. ferro pentacarbonile);
- Alcuni catalizzatori di idrogenazione contenenti idrogeno adsorbito.

N.B. I catalizzatori di idrogenazione esausti devono essere smaltiti negli appositi contenitori e stoccati sotto liquidi non infiammabili che ne prevengano il contatto con l'atmosfera (e.g. Pd/C e nichel Raney mantenuti bagnati con acqua).

Esempi di sostanze reattive con l'acqua:
- Cloruro di acetile;
- Alluminio alchili;
- Acido clorosolfonico;

- Solfato di dietile;
- Idrossido di sodio;
- Acido solforico;
- Acido fosforico;
- Ossicloruro di fosforo;
- Tricloruro di fosforo;
- Ossido di propilene;
- Sodio;
- Metilato di sodio.

Alcuni esempi di sostanze chimiche incompatibili:

Acetilene	con rame (tubazioni), alogeni, argento, mercurio e loro composti
Acetone	con miscele concentrate di acido solforico e nitrico, soluzioni di H_2O_2 o altri ossidanti forti.
Acido acetico	con acido cromico, acido nitrico, composti contenenti idrossili, glicole etilenico, acido perclorico, perossidi e permanganati
Acido cromico	con acido acetico, naftalene, canfora, alcool, glicerolo, trementina e altri liquidi infiammabili
Acido nitrico	con acido acetico, acido cromico, acido cianidrico, anilina, carbonio, idrogeno solforato, fluidi, gas e sostanze che vengono prontamente nitrate.
Acido ossalico	con argento e mercurio
Acido perclorico	con anidride acetica, bismuto e le sue leghe, alcool, carta, legno e altre sostanze organiche
Acido solforico	con clorati, perclorati, permanganati e acqua
Ammoniaca anidra	con mercurio, alogeni, ipoclorito di calcio e acido fluoridrico
Anilina	con acido nitrico e perossido di idrogeno
Argento	con acetilene, acido ossalico, acido tartarico e composti ammonici
Biossido di cloro	con ammoniaca, metano, fosfina, idrogeno solforato

Bromo	con ammoniaca, acetilene, butadiene, butano, idrogeno, carburo di sodio, trementina e metalli finemente polverizzati
Carbone attivo	con tutti gli agenti ossidanti
Cianuri	con acidi
Clorati	con sali di ammonio, acidi, polveri metalliche, zolfo, composti organici o infiammabili finemente polverizzati e carbonio
Cloro	con ammoniaca, acetilene, butadiene, benzina e altri derivati del petrolio, idrogeno, carburo di sodio, trementina e metalli finemente polverizzati
Idrocarburi in generale	con fluoro, cloro, acido formico, acido cromico, perossido di sodio
Idrogeno solforato	con vapori di acido nitrico e sostanze ossidanti
Iodio	con acetilene, ammoniaca, idrogeno
Liquidi infiammabili	con nitrato di ammonio, acido cromico, perossido di idrogeno, acido nitrico, perossido di sodio e alogeni
Mercurio	con acetilene, acido fulminico, idrogeno
Metalli alcalini (es. calcio, potassio e sodio)	con acqua, anidride carbonica, tetracloruro di carbonio e altri idrocarburi clorati
Nitrato di ammonio	con acidi, polveri metalliche, liquidi infiammabili, clorati, nitrati, zolfo e sostanze organiche finemente polverizzate o composti infiammabili
Ossigeno	con olii, grassi, idrogenati, e liquidi, solidi e gas infiammabili
Pentossido di fosforo	con l'acqua
Permanganato di potassio	con glicerolo, glicole etilenico, benzaldeide, e acido solforico
Perossido di idrogeno	con cromo, rame, ferro, la maggior parte degli altri metalli e i loro sali, liquidi infiammabili e altri prodotti combustibili, anilina e nitrometano

Perossido di sodio	con qualsiasi sostanza ossidabile come metanolo, acido acetico glaciale, anidride acetica, benzaldeide, disolfuro di carbonio, glicerolo, acetato di etile e furfurale
Rame	con acetilene, azide e perossido di idrogeno
Sodio	con tetracloruro di carbonio, diossido di carbonio e acqua
Sodio azide	con piombo, rame e altri metalli e con diclorometano
Sodio ipoclorito	con acidi forti (si sviluppa cloro).

1.3.3 Procedura utilizzo solventi perossidabili (es. etere dietilico)

a. Controllare la scheda dati sicurezza del solvente prima dell'utilizzo;
b. Se si osserva la presenza di un precipitato sul fondo del recipiente non agitare e non urtare la bottiglia, richiedere immediatamente lo smaltimento;
c. Se la bottiglia di solvente è già stata aperta consultare la data di apertura e il risultato del test (vedi 1.3.4) che dovrebbero essere stati indicati dall'utilizzatore precedente. Eseguire nuovamente il test dei perossidi e indicare la nuova data in cui è stato effettuato il test e il suo risultato;
d. Anche se la bottiglia di solvente è nuova e ancora sigillata effettuare comunque il test dei perossidi al primo utilizzo (vedi 1.3.4). Dopo aver effettuato il test scrivere sul tappo e sulla bottiglia la data di apertura della stessa e il risultato del test in mg/L in modo che entrambi siano ben visibili;
e. Se il test dei perossidi dovesse risultare positivo (vedi 1.3.4), il solvente deve essere trattato con soluzioni di riducenti [ad esempio soluzioni di solfato ferroso (II)] e dopo il trattamento, validato da un seguente test per perossidi, conferito nel bidone dei solventi esausti "non clorurati".
f. I solventi perossidabili "stabilizzati" che vengono evaporati e condensati perdono le sostanze stabilizzanti. I solventi che subiscono questo trattamento devono essere trattati con riducenti e smaltiti come indicato nel punto e;
g. L'utilizzo di solventi perossidabili non stabilizzati, richiesto per alcune operazioni di laboratorio, **deve essere discusso precedentemente con il responsabile dell'attività di ricerca (RARDL).** In questo caso, distillare o percolare su allumina basica solo la quantità necessaria di solvente alle operazioni ed utilizzarla nel più breve tempo possibile sotto atmosfera di azoto.

h. Non lasciare mai solventi perossidabili non stabilizzati in beute, becher o palloni sotto cappa esposti alla luce del sole;

i. Non evaporare i solventi perossidabili non stabilizzati mediante evaporatore rotante e non utilizzarli con vetreria con colli smerigliati. La frizione meccanica di due vetri smerigliati può fungere da innesco**. Discutere con il proprio RARDL la procedura più corretta.**

1.3.4 Test dei perossidi

a. Prendere il contenitore delle cartine per il test dei perossidi (da conservare in frigorifero) ed estrarne una indossando un paio di guanti puliti;

b. Prelevare una piccola quantità di solvente su cui effettuare il test con una pipetta;

c. Sgocciolare qualche goccia di solvente (2 o 3 sono sufficienti) sul pannetto della cartina per il test dei perossidi;

d. Se la rilevazione viene fatta su solventi organici attendere l'evaporazione del solvente e inumidire la cartina con 2/3 gocce di acqua;

e. Attendere 15 s e confrontare il cambiamento di colore della cartina con la gamma di colori presenti sulla confezione del test per determinare il risultato in mg/L (vedi immagine);

f. Valutare attentamente il risultato:

   i. Se il test è negativo (inferiore o uguale a 0,5 mg/L) il solvente è utilizzabile. Indicare sulla bottiglia la data e il risultato del test esplicitando il valore ottenuto in mg/L in modo che sia ben visibile per l'operatore successivo;

   ii. Se il test è moderatamente positivo (maggiore di 0,5 mg/L, minore o uguale a 5 mg/L) passare su allumina basica solo la quantità necessaria di solvente e ripetete il test. Se è negativo indicare sulla bottiglia la data e il risultato del primo test come sopra e utilizzare solo il solvente filtrato. Se il test è ancora positivo NON utilizzare il solvente e richiedere immediatamente lo smaltimento di tutto il contenuto della bottiglia (vedi 1.3.3e);

   iii. Se il test è positivo (maggiore di 5 mg/L) richiedere immediatamente lo smaltimento di tutto il contenuto della bottiglia (vedi 1.3.3e).

1.3.5 Diluizione di acidi concentrati

a. Calcolare gli esatti quantitativi necessari e controllare la scheda di sicurezza dell'acido concentrato in oggetto. Prestare attenzione che la SDS consultata si riferisca alla stessa concentrazione del reagente che si andrà a diluire;
b. Indossa i DPI necessari (guanti appropriati, vedi paragrafo 1.2);
c. Nel caso si dovesse diluire una considerevole quantità di acido è consigliabile preparare un bagno a ghiaccio. Tale bagno ha lo scopo compensare l'eventuale calore sprigionato dal processo di diluizione, in quanto esotermico;
d. Preparare in un contenitore circa 50 mL di acqua fredda, questo verrà utilizzato per riporre la vetreria utilizzata per prelevare l'acido concentrato in modo tale da metterlo in sicurezza diluendo eventuali tracce rimaste;
e. Disporre circa il 25% dell'acqua distillata necessari alla diluizione all'interno del matraccio. Questo punto è estremamente importante in quanto occorre sempre aggiungere acido all'acqua e mai viceversa;
f. Prelevare la quantità necessaria di acido concentrato con una pipetta o in un cilindro di vetro;
g. Aggiungere molto lentamente l'acido concentrato al solvente (acqua) precedente prelevato prestando attenzione a far sì che la soluzione non si riscaldi eccessivamente; in caso utilizzare il bagno a ghiaccio precedentemente preparato per abbassarne la temperatura, procedere alla completa diluizione dell'acido solo dopo che la soluzione è ritornata a temperatura ambiente;
h. Portare a volume la soluzione;
i. Quando si ripone lo strumento utilizzato per prelevare l'acido, occorre sciacquarlo immediatamente con acqua in modo da diluire eventuali tracce di acido concentrato.

ATTENZIONE: Ricordarsi che NON va mai aggiunta acqua all'acido concentrato, ma l'acido va aggiunto all'acqua.

1.3.6 Anidrificazione dei solventi

L'anidrificazione dei solventi viene effettuata con agenti anidrificanti in funzione del tipo di sovente da anidrificare. L'anidrificante più appropriato può essere ricavato con l'ausilio di

tabelle come quelle di seguito riportate e tratte da *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Fourth Edition,* Reichard C., Welton T., Wiley-VCH, 2010.

Table A-3. Some recommended simple physical and chemical drying methods for thirty-three common organic solvents: ++ method gives superdry solvents with less than 1 ppm water; + solvent sufficiently dry for most chemical applications; (+) often used but less efficient; – explosive hazard (!) or other chemical reaction; no entry means not recommended or no information in the literature. For extensive compilations of more sophisticated purification methods, see references[a–f].

Drying methods		Static drying[k] with												Dynamic[o] drying with				Fractional distillation[m] [Other methods]
Solvents[Ref.]	$S^{g}_{H_2O}$ 25 °C	M.S. 0.3 nm[n]	M.S. 0.4 nm[n]	M.S. 0.5 nm[n]	P_4O_{10}	Na	Al/Hg_{Et}[a,c,d]	$LiAlH_4$[a]	CaH_2	Al_2O_3 B–I	B_2O_3	KOH (powder)	$CaCl_2$	$CaSO_4 \cdot 0.5\ H_2O$[w]	Na_2SO_4	K_2CO_3	M.S. 0.3 nm[n]	M.S. 0.4 nm[n]	M.S. 0.5 nm[n]	Al_2O_3 B–I[o]	Al_2O_3 N–I[o]	
Acetic acid[a,b,d]	∞				+[d]	–	–	–	–	–		–	–	–		–				–	–	+ (from Ac_2O or P_4O_{10})[bi] [fractional freezing]
Acetone[a–d,p,q,ff]	∞	(+)[q]	(+)[q]		–	–	–	–	–	–	+[q]	–	–	(+)	(+)	–				–	–	+ (from $CaSO_4 \cdot 0.5\ H_2O$)
Acetonitrile[a–c,i,o,p,ww]	∞	+[o,p]			+[o]	–		–	+[d]		+[o]	–	–	(+)[ww]	(+)[a]	(+)[o]	+[r,t]				+[r,t]	+ (from P_4O_{10} and then from K_2CO_3)
Benzene[a–d,i,o,p]	(0.63)		++[o,p]	+[c]	+[o]		++[o]		++[o]	++[o]		–	–	(+)	+[d]	(+)		+[r]		+[t]		+ (from Na)[at] [fractional freezing]
tert-Butanol[a,b,d,ff]	∞	+[u]	(+)[u]		–	(+)[u]	–		(+)[u]				–	(+)[d]		(+)[a]						+ (from Mg/I_2)[dl] [fractional freezing]
2-Butanone[a–d]	120.0				–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+[d]	+[c]				–	–	+
Chloroform[a–d,i,x,y]	0.6		+[y]	+[x,y]	+[r]	–[l]	–					–	+[y]	+[a]	+[d]	+[a]		+[r]		+[t]		+ (from M.S. 0.4 nm[n])[dl]
Cyclohexane[a,b,d,i]	0.1		+[d]		+[d]	+[d]				+			+[d]					+[r]		+[t]		+ (from Na or $LiAlH_4$)[dl,ek]
1,2-Diaminoethane[b,d,z]	∞			+[c]	–	+[c]		–				+[c]	–									+ (from Na or M.S. 0.5 nm under N_2)[d,z]
1,2-Dichloroethane[b,di]	1.5				+[d]	–[l]	–		+[d]	+[b]			+[d]	+[d]	+[b]	+[b]				+		+ (from P_4O_{10})
Dichloromethane[a–d,i,p,t]	2.0		++[p]		+[d]	–[l]	–		+[d]	+		–	+[c]	+[d]				+[r]		+[t]		+ (from P_4O_{10})
Diethyl ether[a–d,i,p,t,w,y,z]	13.0		+[p,t,z]	+[y]	–	+[c]		+		+			(+)[c1]	(+)[w]		(+)[c]		+[r]		+[t]		+ (from Na or $LiAlH_4$ under N_2)[ej]
1,2-Dimethoxyethane[b–d]	∞				–	+[c]		+[c]	+[c]	+			+							+		+ (under N_2)[ej]
Di-*i*-propylamine[b,d,s]	(400)	+[s]	+[s]		–	+[s]		–	+[s]			(+)[s]	–									+ (from $NaOH$)[dl]
N,*N*-Dimethylformamide[a–c,p,q]	∞	+[q]	+[p,q]		+[q]	–		–	+[q]			–	–					+[r]				+ (i. vac. under N_2 or as benzene azeotr.)
Dimethyl sulfoxide[a–c,i,q]	∞	+[q]	+[q]	+[c]		–	–	–	+[d,e]				–	+[c,d]				+[d]				+ (i. vac. from CaH_2)[a,q] [fractional freezing]
1,4-Dioxane[a–c,i,o,p,r,w,dl]	∞	+[w]	+[o,q]	+[r]	–	+[o]			+[o]	+		+[o]	(+)[ww]					+[e]	+	+[f]	+[j]	+ (from Na under N_2)[a,q]
1,2-Ethanediol[a,b,d,ai]	∞	+[u]				–		–					–	(+)[d]	(+)[r]			+[d]				+ (from Mg/I_2 or as benzene azeotr.)[ai]
Ethanol[a–d,u,v]	∞	+[u]			–	–	+[c,d]	–	+[d,u]				–				+[r,v]					+ (from Mg/I_2 or as benzene azeotr.)[ai]
Ethyl acetate[a–d,i,p]	(29.4)		+[p]		+[d]	–	–	–	+[d]			–	–	+[d]	+[r]	+[c]		+[r]			+[j]	+ (from P_4O_{10})[a]
HMPT[b,w,q]	∞	+[q]	+[q]						+[q]			+[q]										+ (i. vac. from CaH_2, under Ar)[fc,q]

Methanol[a–d,u)]	∞	+[u]	–	–	–	–	+[a]	–	+[u]				–	+[d]			+[f]					+(from Mg/I_2)[u)]
N-Methylacetamide[b,d,e)]	∞				+[e]	–		–				–	–									+(i. vac.)[e)] [fractional freezing][e)]
1-Methyl-2-pyrrolidinone[a–d)]	∞					–		–				–	–									+(i. vac. or as benzene azeotrope)[c)]
Nitromethane[a,b,d,i,ζ)]	19.0		+[f]		–[d]	–	–	–				–	+[d]	+[d]	+[d]							+(from M.S. 0.4 nm)
Propylene carbonate[d,e)]	(83)		+[e]	+[e]		–		–				–							+[e,d]			+(i. vac.)[e,d)]
2-Propanol[a–d,γ)]	∞	+[f]		+[c]	–	–	+[a]	–	+[d]				–	+			+[f]					+(from Mg/I_2)[a)]
Pyridine[a–e,i,s)]	∞	+[s]	+[s]					+[d]	+[s]	+		+[e,s]	–					+[f]		+[i]		+(from M.S. 0.5 nm/KOH)[e)]
Sulfolane[a–e)]	∞		+[c]							+		+		+[e]						+[e]		+(i. vac. from CaH_2)[e)]
Tetrachloromethane[a–d,i)]	0.1		+[f]	+[c]	+[i]	–[!]	–			+			+[i]		+	+[a]		+[f]		+[i]		+(from P_4O_{10})[d)]
Tetrahydrofuran[a–e,i,p,z)]	∞		+[p,z]	+[f]	–	+[d]		+[e,d]	+[d]	+		–[!e]	+[c]	+[c]			+[e]	+	+[f]	+[i]		+(from $LiAlH_4$ or Na under N_2)[e,x)]
Toluene[a–d,p,r)]	0.5		++[p]	+[c]	+[d]	+[d]		+	+[d]	+			+[d]	+[d]				+[f]		+		+(from Na)[d)]
Trichloroethene[a,b,d,i)]	(0.25)					–[!]	–					–	+[d]		+[f]	+[d]				+[i]		+

[a)] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, 4th edition, Thieme, Stuttgart, 1959, Vol. I/2, p. 765–868 (W. Bunge: *Eigenschaften und Reinigung der wichtigsten organischen Lösungsmittel*) and p. 869–885 (H. Rickert and H. Schwarz: *Trockenmittel*).

[b)] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano: *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed., in A. Weissberger (Ed.): *Techniques of Chemistry*, Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1986.

[c)] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell: *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman, London, New York, 1989, p. 395–413.

[d)] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai: *Purification of Laboratory Chemicals*. 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford/UK, 2009.

[e)] J. F. Coetzee (Ed.): *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities*, Pergamon Press, Oxford 1982; Pure Appl. Chem. *57*, 634 (1985).

[f)] Merck–Eurolab GmbH: *Der Laborkatalog Merck® – Chemikalien und Reagenzien*. D-64293 Darmstadt/Germany, 2001, p. 1285 (Lösungsmittel – Eigenschaften und Trocknung).

[g)] Maximum solubility of water in solvent in g/L, except values in parentheses which are in g/kg; ∞ means completely miscible with water[b,h,i)].

[h)] E. Fanghänel *et al.*: *Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum*. 23rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim/Germany, 2009, pp. 749–770.

[i)] B. P. Engelbrecht: *Adsorptives Reinigen von Lösungsmitteln für die Chromatographie und Spektroskopie*, GIT Fachz. Lab. *23*, 681 (1979); Chem. Abstr. *91*, 133523y (1979); see also ICN Biomedicals GmbH (formerly Woelm Pharma GmbH): *Lösungsmittel-Reinigung mit ICN Adsorbentien*, D-37269 Eschwege/Germany.

[k)] Treatment with *ca.* 50 . . . 100 g/L desiccant at ambient temperature for about 24 h. Gentle agitation or stirring has an accelerating effect on drying. Sequential drying, accomplished by decanting monosiccated solvent onto a fresh charge of *ca.* 50 g/L desiccant, is more effective.

[l)] Column drying by percolating the solvent through the desiccant contained in a glass column of 2 . . . 5 cm diameter and 40 . . . 150 cm long, and collecting the eluent in a storage container protected from atmospheric moisture by a drying tube filled with molecular sieve.

[m)] Fractional distillation is often combined with static drying before or after the distillation.

[n)] Zeolite molecular sieves (sodium and calcium aluminosilicates) of nominal pore size 0.3 . . . 0.5 nm, normally used as beads except in cases where the use of powdered molecular sieve is essential (marked with an asterisk).

[o)] D. R. Burfield, K.-H. Lee, R. H. Smithers, J. Org. Chem. *42*, 3060 (1977).

[p)] D. R. Burfield, G.-H. Gan, R. H. Smithers, J. Appl. Chem. Biotechnol. *28*, 23 (1978); Chem. Abstr. *89*, 12551f (1978).

[q)] D. R. Burfield, R. H. Smithers, J. Org. Chem. *43*, 3966 (1978).

[r)] D. R. Burfield, R. H. Smithers, J. Chem. Technol. Biotechnol. *30*, 491 (1980); Chem. Abstr. *94*, 66822s (1981).

[s)] D. R. Burfield, R. H. Smithers, A. S. C. Tan, J. Org. Chem. *46*, 629 (1981).

[t)] D. R. Burfield, R. H. Smithers, J. Chem. Educ. *59*, 703 (1982).

[u)] D. R. Burfield, R. H. Smithers, J. Org. Chem. *48*, 2420 (1983); Y. Marcus, S. Glikberg, Pure Appl. Chem. *57*, 855, 860 (1985).

[v)] D. R. Burfield, G. T. Hefter, D. S. P. Koh, J. Chem. Technol. Biotechnol., Chem. Technol. Part A *34*, 187 (1984); Chem. Abstr. *101*, 133117u (1984).

[w)] D. R. Burfield, J. Org. Chem. *49*, 3852 (1984).

[x)] D. R. Burfield, J. Chem. Educ. *56*, 486 (1979); D. R. Burfield, E. H. Goh, E. H. Ong, R. H. Smithers, Gazz. Chim. Ital. *113*, 841 (1983).

[y)] D. R. Burfield, R. H. Smithers, Chem. Ind. (London) 240 (1980).

[z)] D. R. Burfield, J. Org. Chem. *47*, 3821 (1982); Deperoxidation of ethers with self-indicating molecular sieves 0.4 nm.

[α)] *Caution*: solutions of $LiAlH_4$ in oxygen-containing solvents may decompose at elevated temperatures (≧160 °C). Therefore, distillation should never be carried out to dryness, and solvents boiling above 100 °C should be distilled under reduced pressure.

[β)] J. F. Coetzee, T.-H. Chang, Pure Appl. Chem. *58*, 1535 (1986).

[γ)] Y. Marcus, Pure Appl. Chem. *58*, 1411 (1986).

[δ)] J. F. Coetzee, T.-H. Chang, Pure Appl. Chem. *58*, 1541 (1986).

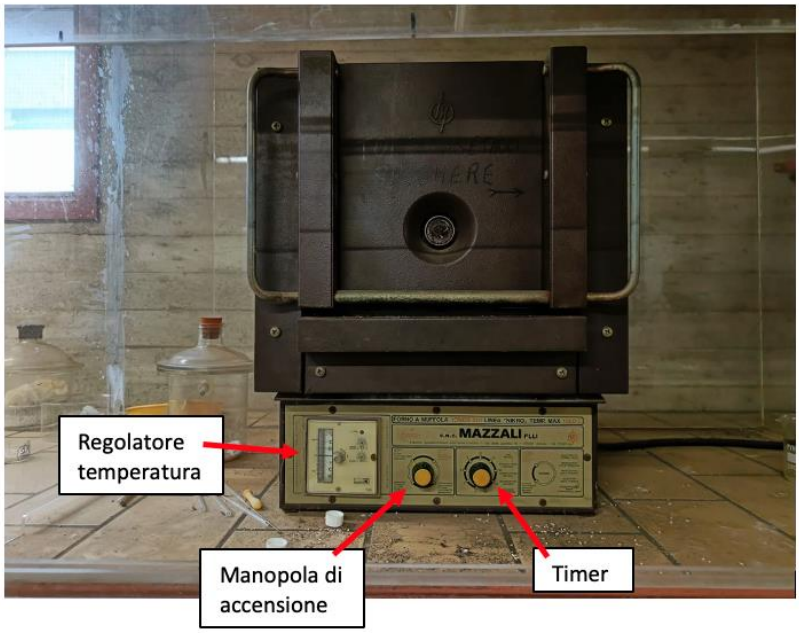
UNIVERSITÀ DI PARMA
Il mondo che ti aspetta
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE, DELLA VITA E DELLA SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE
ver. 0.95, 2023-10-13

Ove la procedura di anidrificazione richieda l'utilizzo di solidi adsorbenti come i setacci molecolari (da 3 o 4 Å, vedi URL: Williams, D. B. G.; Lawton, M. Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (24), 8351–8354. https://doi.org/10.1021/jo101589h.) oppure il $CaCl_2$ anidro (solventi clorurati), questi disidratanti possono essere acquistati direttamente attivati (setacci molecolari) o anidri ($CaCl_2$) e impiegati direttamente.

Una volta impiegati, i setacci molecolari devono essere lavati con acqua per rimuovere i residui del solvente anidrificato e quindi conferiti nel recipiente degli scarti solidi (vedi 1.4). I granuli di $CaCl_2$, dopo la loro filtrazione dal solvente ed essicazione sotto cappa aspirante, possono essere disposti direttamente nel recipiente degli scarti solidi.

I setacci molecolari e il $CaCl_2$ possono tuttavia essere "riattivati" attraverso la seguente procedura:

a. Riporre in un cristallizzatore i solidi da riattivare;
b. Accendere la muffola (se spenta) che si trova al Bunker mediante il quadro generale a destra della cappa e mediante il tasto laterale sinistro (vedi immagine);



c. Mediante le maniglie metalliche laterali, sollevare verso l'alto lo sportello di apertura della muffola;

d. Inserire all'interno della muffola il cristallizzatore con il solido, impostare la temperatura (e.g. 350 °C per setacci molecolari e $CaCl_2$) mediante la manopola riportata in figura (la linea nera indica la temperatura impostata) e lasciarli sotto riscaldamento per 8-12 ore;
e. Ricordarsi di compilare il foglio d'utilizzo presente in una busta di plastica sul vetro della cappa;
f. Munendosi di opportuni guanti da caldo (devono avere il pittogramma raffigurato a lato) e pinza per vetro, rimuovere il cristallizzatore dalla muffola e riporlo in un essiccatore vuoto. Lasciare aperto per qualche secondo lo sfiato del cristallizzatore, quindi richiuderlo. Spegnere la muffola mediante il tasto laterale (se non è utilizzata da altri utenti);

Per l'anidrificazione dei solventi organici:

a. Mediante lancia termica (**ATTENZIONE:** il riscaldamento prolungato mediante lancia termica può generare incendi – come alternativa usare, se presenti in laboratorio, stufe appropriate) e raffreddamento in corrente d'azoto, anidrificare una beuta codata o, meglio ancora, un pallone munito di raccordi con rubinetti o un tubo Schlenk (vedi paragrafo 2.2). Questi recipienti devono essere di appropriato volume per ospitare il solvente da anidrificare e l'agente disidratante (10-20% del volume di solvente).
b. Sotto atmosfera di azoto, inserire all'interno del recipiente il solido essiccante attivato e quindi il solvente. (**ATTENZIONE:** il solido e la vetreria deve essere a temperatura ambiente prima di entrare in contatto con il solvente).
c. Chiudere il recipiente e parafilmare il tappo e i rubinetti per evitare l'ingresso di umidità. Se necessario munire il sistema di unpalloncino contenente gas inerte (es. azoto, argon)

I seguenti solventi:

- *cloroformio;*
- *diclorometano;*
- *toluene;*
- *N,N-dimetilformammide;*

- *acetonitrile;*
- *tetraidrofurano.*

possono essere prelevati direttamente anidri nel laboratorio del prof. Maestri (primo piano, plesso chimico, codice SIPE 13.01.0.021) utilizzando i rispettivi erogatori e seguendo la procedura riportata nel laboratorio.

ATTENZIONE: i solventi disidratati, in genere non contengono stabilizzanti!! In caso di solventi perossidabili come etere etilico, tetraidrofurano e diossano, la presenza del disidratante (setacci molecolari) non scongiura la possibile formazione dei perossidi. Anche in presenza del disidratante, questi solventi vanno conservati sotto atmosfera d'azoto, al buio (e non semplicemente coperti di stagnola!) e la data di preparazione va indicata sul recipiente. Il prelievo di questi solventi va fatto in corrente di azoto e il test per i perossidi va eseguito sempre se i solventi sono stati preparati da più di un paio di giorni (specilamente se non sono stati conservati correttamente, vedi sopra).

Solventi anidri clorurati come cloroformio e diclorometano possono decomporsi in assenza di stabilizzante (liberazione di HCl) con formazione di carbeni. Questi solventi vengono meglio conservati su setacci molecolari.

1.3.7 Impiego di idruri e di composti organometallici

Idruri e reagenti organometallici sono solitamente associati alle frasi di pericolo H250 (Prendono fuoco spontaneamente se esposti all'aria) ed H260 (in contatto con acqua, rilasciano gas infiammabili che prendono fuoco spontaneamente). Un esempio di tali reagenti include:

- *Metalli alcalini (es., litio [7439-93-2], sodio [7440-23-5], potassio [7440-09-7])*
- *Idruri metallici (es., litio alluminio idruro [16853-85-3], sodio idruro [7646-69-7], potassio idruro [7693-26-7])*
- *Reagent organolitio (es. n-butillitio [109-72-8])*
- *Reagenti alchilalluminio, (es., trimetilalluminio [75-24-1])*
- *Reagenti alchilzinco (es., dimetilzinco [544-97-8], dietilzinco [557-20-0])*
- *Borani (e.g. tributilborano [122-56-5])*
- *Organofosfine (es., difenilfosfina [829-85-6])*
- *Altri reagenti organometallici (es., reagenti di Grignard)*
- *Triclorosilano [10025-78-2]*
- *Polveri metalliche fini (es., zircono)*

In generale, le linee guida per lo stoccaggio di questa classe di composti prevede la conservazione sotto atmosfera inerte o comunque nel contenitore nel quale tale composto

è stato ricevuto dal produttore. Idruri metallici (NaH, $LiAlH_4$) vengono di solito comprati come dispersione in olio minerale e conservati sotto atmosfera inerte o all'interno di essiccatori in vetro. Inoltre, tali composti dovrebbero essere conservati lontano da sorgenti di fiamme, agenti ossidanti, acqua e reagenti acidi (sia di Brönsted che di Lewis). Per l'utilizzo di tali sostanze esistono diverse operazioni preliminari che necessitano di essere osservate (fermo restando l'utilizzo di occhiali e camice da laboratorio) :

- Lavorare SEMPRE in presenza di una persona addestrata nell'utilizzo di tali sostanze o comunque ad una distanza tale da poter essere udito o visto per permettere un tempestivo aiuto e/o correzione del processo (tipicamente <10mt).
- Indossare un abbigliamento adeguato (pantaloni lunghi, magliette a maniche lunghe sotto il camice, evitare l'utilizzo di sandali o comunque di scarpe non coprenti e legare i capelli in modo da non impedire una corretta visuale).
- Utilizzare tali reagenti nella quantità minore possibile (evitare, semmai, grossi eccessi di reagente) e concordare SEMPRE l'incremento della scala della reazione con il PI.
- Utilizzare glove-box laddove richiesto nelle specifiche del reagente.
- Selezionare una cappa specifica del laboratorio per l'utilizzo di tali reagenti e dunque preparare l'area di lavoro in modo da assicurarsi la massima pulizia possibile (assenza di oggetti ingombranti e di carta, non ammessa la presenza di altri reagenti piroforici e/o acquosi).
- La vetreria deve essere completamente anidrificata prima dell'utilizzo. Esistono almeno due tipi di procedure corrette per la preparazione della vetreria (vedi sezione seguente), ovvero:
    1. Anidrificare all'interno di un forno a 110 °C per almeno 8 ore;
    2. Anidrificare con la pistola termica, sottovuoto, per almeno 5 minuti.

Idruri metalllci

La maggior parte di questi composti sono piroforici ma, in soluzione o soprattutto dispersi in olio minerale, possono essere maneggiati all'aria per brevi periodi di tempo. Il loro trasferimento all'interno del reattore può essere effettuato, previa aggiunta del solvente di reazione, sotto atmosfera inerte. *N. B. Non aggiungere solvente all' idruro metallico solido a causa dell'elevato calore di solvatazione di questi composti.*

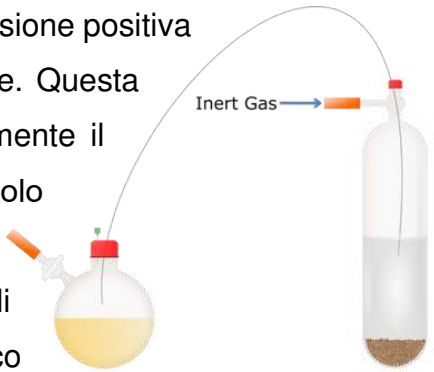
La rimozione dell'olio minerale può essere effettuata solo in atmosfera inerte controllata lavando il solido con il minimo volume di esano e rimuovendo l'eccesso di solvente con una siringa in teflon. Il volume in eccesso deve essere successivamente scartato in una beuta precedentemente riempita con isopropanolo.

Reagenti organometallici

Il trasferimento di questi reagenti può avvenire tramite siringa o canula.

Uso della siringa: Connettere il reattore (munito di setto) alla linea Schlenk tramite tubi in teflon e applicare il vuoto prima di riempire il reattore con gas inerte (azoto o argon). Si consiglia di utilizzare siringhe monouso in Teflon con ago fisso oppure con cono Luer-lock. Si raccomanda di riempire la siringa non oltre il 50-60% della sua capacità totale. Per poter prelevare il volume necessario, si inserisca un ago connesso al gas inerte, tramite linea Schlenck, nello spazio di testa del contenitore del reagente in utilizzo. Successivamente, avvinare la siringa con il gas inerte tre volte inserendola nello spazio di testa del contenitore. Prelevare infine lentamente il volume per evitare la formazione di bolle e successivamente trasferire nel reattore sempre sotto azoto, bucando il setto.

Il trasferimento tramite canula avviene applicando una pressione positiva all' interno del reattore contenente il reagente di interesse. Questa pressione può essere applicata chiudendo momentaneamente il flusso di gas inerte all'interno del recipiente di reazione e solo dopo essersi assicurati che la canula si trovi al di sotto del livello di liquido del reagente da addizionare (vedi immagine). Si consiglia tuttavia un addestramento specifico in questi casi ad opera del PI.



I residui non utilizzati o non reagiti di tali composti devono essere distrutti al termine dell'operazione o dell'esperimento. Si consiglia la sequenza che deve avvenire sempre sotto azoto a temperatura minore o uguale a 0 °C:

1. Esano o eptano (sia per solidi che per liquidi)
2. Isopropanolo
3. Acqua.

Una volta conclusa la sequenza lasciare agitare qualche minuto fino al completo *quenching* della reazione. Analogamente, la siringa con la quale si è prelevato il reagente di interesse necessita un lavaggio con esano e successivo trattamento con isopropanolo prima di essere scartata nell'apposito contenitore.

1.3.8 Impiego di agenti chimici pericolosi

L'utilizzo di sostanze pericolose deve essere discusso preventivamente con il proprio RARDL.

Secondo l'articolo 222 del D.Lgs 81/2008 sono da considerarsi agenti chimici "tutti gli elementi o composti chimici, sia da soli sia nei loro miscugli, allo stato naturale o ottenuti, utilizzati o smaltiti, compreso lo smaltimento come rifiuti, mediante qualsiasi attività lavorativa, siano essi prodotti intenzionalmente o no e siano immessi o no sul mercato". Secondo lo stesso articolo, sono da considerarsi agenti chimici pericolosi se (soddisfano almeno una delle seguenti condizioni):

1- soddisfano i criteri di classificazione come pericolosi in una delle classi di pericolo fisico o di pericolo per la salute di cui al regolamento (CE) n. 1272/2008 (CLP, Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures);

2- pur non essendo classificabili come pericolosi secondo la classificazione precedente, possono comportare un rischio per la sicurezza e la salute dei lavoratori a causa di loro proprietà chimico-fisiche, chimiche o tossicologiche e del modo in cui sono utilizzati o presenti sul luogo di lavoro, compresi gli agenti chimici cui è stato assegnato un valore limite di esposizione professionale (D.Lgs. 81/2008 allegato XXXVIII)

Prima dell'utilizzo di un agente chimico pericoloso è necessario leggere la SCHEDA DATI DI SICUREZZA (SDS) aggiornata del prodotto; le SDS sono fornite dai venditori di sostanze chimiche ed aggiornate in continuazione, è quindi consigliato fare riferimento all'ultima

versione della SDS di un agente chimico consultabile in versione digitale sul sito del produttore/fornitore. *Non farlo significa ignorare i rischi eventualmente presenti, la consultazione di vecchie SDS potrebbe inoltre fornire informazioni errate sull'agente chimico di interesse*. La SDS rappresenta il documento tecnico più significativo ai fini informativi degli agenti chimici, in quanto contiene informazioni sulle proprietà fisico-chimiche e tossicologiche nonché i pericoli per l'ambiente, necessarie per una corretta e sicura manipolazione degli agenti chimici pericolosi. Contiene inoltre importanti informazioni, come: Misure di primo soccorso, Misure antincendio, Misure in caso di rilascio accidentale, Protezione personale (p.e. DPI) e controllo dell'esposizione, Stabilità e reattività, Informazioni tossicologiche, Considerazioni sullo smaltimento.

Agenti chimici pericolosi sono da trasportare secondo le procedure ed istruzioni di sicurezza. Ad esempio, bisogna considerare: Il trasporto di sostanze chimiche pericolose è da eseguire con la massima prudenza, soprattutto se conservate in contenitori di vetro. Per evitare la rottura del vetro, possono essere utilizzati cesti oppure carrelli con recipienti che le conservino. I processi di lavorazione devono sempre essere eseguiti sotto cappa aspirante di opportuna classe in funzione della classificazione della sostanza. In queste situazioni i rischi derivanti da agenti chimici pericolosi (ad esempio agenti chimici con pericolo d'incendio e/o di esplosione) e la mancanza di ossigeno sono da considerare particolarmente.

Prima dell'utilizzo, prendere visione delle indicazioni riportate sulle etichette e leggere con attenzione la SDS che accompagna l'agente chimico pericoloso.

- Valutare la possibile sostituzione con altri agenti chimici di minor pericolosità (es. il fosgene [CAS 75-44-5] può essere sostituito con trifosgene [CAS 32315-10-9] o con carbonildiimidazolo [CAS 530-62-1]).
- Tenere aperti i recipienti contenenti prodotti pericolosi solo per il tempo strettamente necessario. Evitare il travaso di prodotti pericolosi in contenitori non idonei e privi di indicazioni sul contenuto.
- Non mescolare fra loro agenti chimici diversi se non si è certi della loro compatibilità (vedi valutazione del rischio chimico).
- Dopo l'uso richiudere sempre i contenitori degli agenti chimici pericolosi e riporli negli appositi armadi o scaffali.
- Immagazzinare e manipolare gli agenti comburenti lontano da quelli infiammabili.

- Non accumulare negli ambienti di lavoro materiali pericolosi in quantità superiori alle necessità.
- I banchi da lavoro devono sempre essere ordinati e puliti, per diminuire il rischio di incidenti.
- Conservare gli agenti chimici pericolosi, se possibile, in locali o armadi aerati; avendo cura di tenere separate sostanze incompatibili tra loro. Una suddivisione semplice è quella di separare gli agenti chimici in funzione delle loro classi di pericolo e di compatibilità in: acidi, basi, infiammabili e tossici, seguendo le indicazioni fornite dalla SDS.
- Non stoccare agenti chimici pericolosi o contenitori contenenti rifiuti derivati da essi sul pavimento, sui banchi di lavoro o sotto la cappa.
- Verificare periodicamente l'integrità dei contenitori per evitare perdite e diffusioni di agenti chimici pericolosi nell'ambiente e nei luoghi di lavoro.
- In caso di sversamenti provvedere immediatamente al contenimento ed alla bonifica, così come indicato nella SDS.
- I frammenti di vetreria rotta contaminati con agenti chimici pericolosi devono essere riposti in un contenitore apposito.
- Guanti, siringhe e materiale plastico devono essere gettati negli appositi contenitori per lo smaltimento come rifiuti pericolosi.
- Non versare nei lavandini.
- Durante l'uso degli agenti chimici indossare sempre i DPI adeguati.
- Non preparare, conservare (anche temporaneamente) o consumare cibo o bevande all'interno di laboratori.
- Non fumare all'interno dei laboratori; questo include anche sigarette elettroniche e dispositivi a tabacco riscaldato. Inoltre, si tenga presente che il tabacco all'interno dei pacchetti aperti può assorbire i vapori di agenti chimici.
- Le reazioni chimiche in esecuzione devono sempre essere sorvegliate, per poter reagire prontamente all'imprevedibile.
- Durante la movimentazione dei contenitori, essi devono essere chiusi e gli operatori devono indossare guanti adeguati alla pericolosità dell'agente chimico.
- Nel caso di utilizzo di agenti chimici che possono provocare gas, fumi, polveri, vapori nocivi, verificare che gli impianti di aspirazione e ventilazione siano in funzione.

- Controllare periodicamente i filtri dell'impianto di aspirazione / della cappa e fargli sostituire alla loro scadenza / quando necessario.
- Per garantire una funzione perfetta della cappa non devono interferire dispositivi, strumentazioni, mobili o simili.
- Lavarsi accuratamente le mani prima di lasciare il laboratorio, anche se sono stati indossati i guanti protettivi.
- Lavare i camici da laboratorio, sui quali sono stati versati agenti chimici, separatamente dall'abbigliamento personale.
- Non indossare o portare mai camici da laboratorio in aree dove si mangia e beve.
- Evitare di lavorare da soli, se si tratta di un'attività pericolosa o se il rischio è alto. Possibilmente lavorare almeno in due.
- Non trattenersi inutilmente in zone dove si lavora con agenti chimici pericolosi. Esposizioni non necessarie sono sempre da evitare.

1.4 Gestione degli scarti in laboratorio

Sotto la cappa di servizio di ogni laboratorio dell'edificio chimico sono presenti diversi contenitori (tanichette da 10 litri) che devono essere etichettati come:

- Alogenati (HALO): in cui vanno versati gli scarti di solventi e/o reagenti organici alogenati esausti (ad esempio: diclorometano, cloroformio, alogenuri organici, …);
- Non alogenati (NOT HALO): in cui vanno versati tutti gli altri scarti di solventi e/o reagenti organici esausti non alogenati e quindi infiammabili;

  ATTENZIONE: è assolutamente vietato versare in questi contenitori soluzioni di composti organometallici (es. organolitio, organomagnesio, organozinco), o idruri metallici (es. sodio idruro, litio alluminio idruro, idruro di calcio), che potrebbero causare reazioni esotermiche con produzione di idrogeno e quindi molto pericolose.
  Per poter disporre di queste soluzioni come scarti, esse vanno prima "spente", ovvero il composto organometallico va prima decomposto sotto atmosfera di azoto aggiungendo molto lentamente (goccia a goccia, sotto agitazione magnetica) nell'ordine: acetato di etile, metanolo e acqua fino a scomparsa dell'evoluzione di idrogeno (vedi, 1.3.7)

- Scarti acquosi (WAT) in cui vanno versati gli scarti di soluzioni acquose di composti inorganici e soluzioni acquose acide o soluzioni acquose basiche; **ATTENZIONE:** le reazioni acido-base sono fortemente esotermiche, diluire con acqua prima di versare soluzioni di acidi e basi concentrate.
- Scarti solidi (SOLID): scarti solidi polverulenti (silice, allumina, celite, residui di essicanti inorganici, setacci molecolari esausti…). In questo caso, come contenitori sono ammessi anche quelli della silice, svuotati e riutilizzati.

Si rammenta che**:**

- gli scarti di soluzione acquose significativamente contaminate da solventi organici dovranno essere versati negli scarti HALO o NOT HALO, a seconda della natura dell'agente contaminante;
- gli scarti organici contaminati da metalli pesanti (ad es. grezzi di reazione in cui sono stati impiegati catalizzatori metallici) devono essere versati negli scarti HALO o NOT HALO a seconda del solvente con cui sono venuti a contatto.
- Questi contenitori saranno prelevati, una volta riempiti fino a circa il 90% del volume, dal personale incaricato. Sostituire quindi con nuovi contenitori debitamente etichettati.

Nei laboratori sono presenti, inoltre, due bidoni di colore nero di diversa grandezza:

- CER 150110 (contenitore piccolo): imballaggi contenenti residui di sostanze pericolose o contaminati da tali sostanze. All'interno di tale raccoglitore sono ammessi: vetreria rotta, siringhe, puntali, vials, provette, capillari, pipette Pasteur, recipienti di plastica, vetro, metallo chiusi con tappo originale che hanno contenuto sostanze pericolose e per i quali non va effettuata la bonifica;
- CER 150202 (contenitore grande): assorbenti, materiali filtranti inclusi filtri dell'olio non specificati altrimenti, stracci e indumenti protettivi contaminati da sostanze pericolose. All'interno di tale raccoglitore sono ammessi: dispositivi di protezione individuale (guanti, maschere, ecc.), carta e stracci contaminati, carta da filtro, filtri, lastre TLC…

Tutto ciò che viene utilizzato in laboratorio (es. Scottex, guanti, plastica e carta dell'imballaggio delle siringhe, bottiglie in plastica di solventi opportunatamente lavate e lasciate asciugare senza etichetta ecc..) non contaminato da sostanze tossiche e/o persistenti, deve essere buttato negli appositi contenitori in cartone posizionati al di fuori del laboratorio.
N.B. I rifiuti contaminati vengono smaltiti dal Dipartimento e vengono pagati in base al peso, aumentarne il peso con rifiuti non contaminati comporta una spesa inutile.

In caso di reagenti chimici da smaltire, inviare al magazzino di Chimica l'**allegato F** compilato (si trova come file Word sul sito SCVSA). Nel seguente documento bisognerà indicare alcune specifiche significative del reagente che si vuole smaltire. Il reagente da smaltire andrà conservato in laboratorio, in un posto sicuro e adatto alle caratteristiche del reagente, fino a successive indicazioni da parte del magazzino.

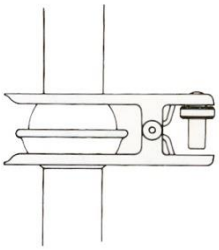
Olio minerale esausto: da raccogliere in contenitori da 10 litri (gli stessi utilizzati per la raccolta dei HALO e NOT HALO). Una volta riempito, rivolgersi al tecnico di riferimento del laboratorio per lo smaltimento.

2 Procedure per l'utilizzo della vetreria

2.1 Utilizzo della linea da vuoto

2.1.1 Avvio della linea da vuoto

- Controllare l'effettiva integrità e pulizia della trappola. In caso di presenza di solvente sul fondo della trappola stessa, lavarla ed asciugarla prima dell'utilizzo;
- Per le linee da vuoto equipaggiate con giunto sferico *Rotulex*, assicurarsi che la guarnizione circolare di gomma sia posizionata correttamente nell'apposito solco all'interfaccia vetro-vetro del giunto posto tra la linea e la trappola (vedi immagine) e solamente dopo fissare la trappola con opportuna pinza;



N.B. I giunti sferici Rotulex non necessitano di grasso per mantenere una buona tenuta in vuoto. Se la pressione (vuoto) nella linea è sensibilmente superiore a quella indicata dall'ultima misurazione è necessario smontare la linea da vuoto, pulirla e provvedere alla sostituzione degli anelli in gomma usurati. Terminata questa procedura va richiesta una nuova misurazione del vuoto.

- Controllare che tutti i rubinetti siano chiusi e accendere la pompa;
- Aspettare qualche minuto in modo che l'aria presente nella linea venga rimossa e la pompa meccanica entri a regime;
- Con l'ausilio di un supporto regolabile in altezza, posizionare l'apposito Dewar sotto la trappola in modo che sia immersa per l'intera sua altezza;
- Versare nel Dewar una quantità di azoto liquido sufficiente a riempirne la capacità di circa ¾ (l'azoto liquido deve rimanere 2/3 cm sotto il bordo del Dewar);

ATTENZIONE: il contatto con l'azoto liquido può provocare gravi ustioni da freddo e, se prolungato, può portare al congelamento della parte interessata. Per tutte le operazioni che possono comportare il contatto con il liquido è necessario utilizzare appositi DPI resistenti alle basse temperature. Questi guanti devono presentare il pittogramma indicato a lato. Per prevenire il rischio di asfissia, lo stoccaggio e l'utilizzo di contenitori di azoto liquido deve avvenire in locali ben areati.

EN411

- Effettuare, se necessario, il *refill* periodico del Dewar con azoto liquido.

2.1.2 Spegnimento della linea da vuoto

- Chiudere tutti i rubinetti dei raccordi corrispondenti alle posizioni nelle quali vi sono attaccati palloni da lasciare in vuoto statico.
  N.B. I palloni vanno fissati ai raccordi della linea da vuoto mediante clip di Keck per evitare il rischio di caduta a seguito della mancata tenuta in vuoto nei tubi.
- Rimuovere il Dewar da sotto la trappola;
- Spegnere la pompa;
- Aprire un rubinetto in corrispondenza di una posizione libera per fare entrare l'aria nella linea e farla tornare a pressione atmosferica;
- Lasciare che la trappola e il suo contenuto tornino a temperatura ambiente con il rubinetto aperto.

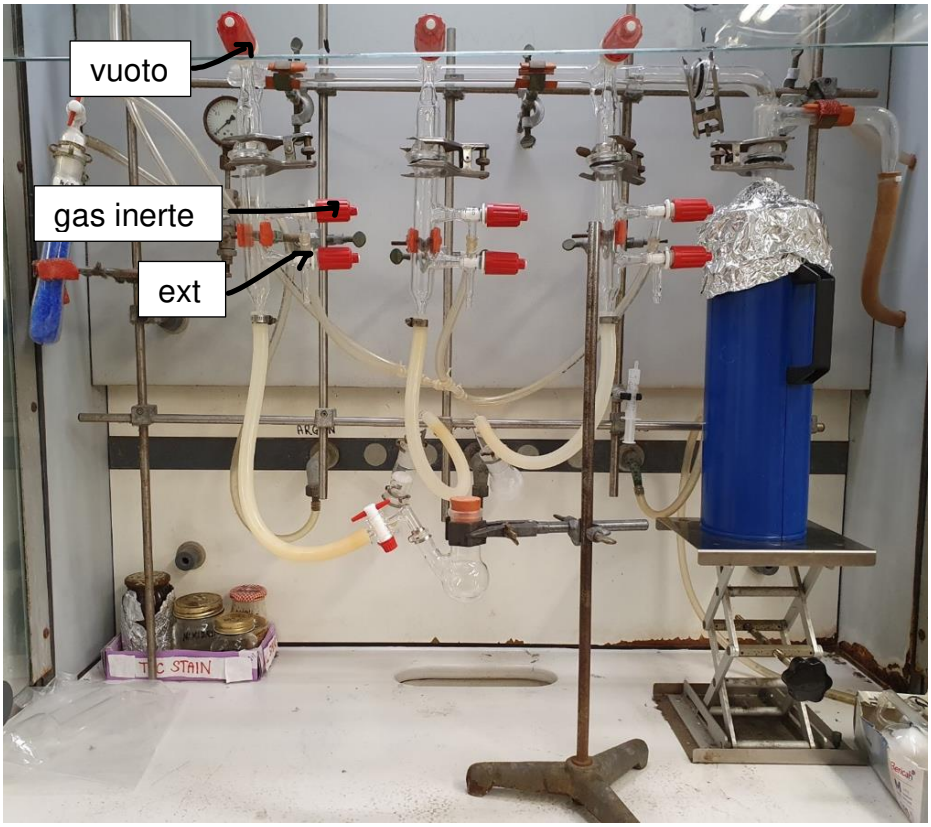
2.2 Anidrificazione della vetreria tramite linea vuoto-azoto

1. Posizionare un pallone a 2 (o 3) colli o un tubo Schlenk (vedi paragrafo 2.3) provvisti di ancoretta magnetica sotto una cappa provvista di linea da vuoto e fissarlo con una pinza ad un supporto stabile o ad un agitatore magnetico;
2. Se si utilizza un pallone, posizionare una curva con rubinetto per il vuoto e porta gomma nel collo piccolo e un tappo/setto di gomma nel collo grande;
3. Collegare un tubo della linea da vuoto al porta gomma della curva o dello Schlenk e accertarsi che tutti i rubinetti della pompa siano chiusi;
4. Aprire il vuoto ruotando in senso antiorario il rubinetto direttamente collegato alla linea (in alto);
5. Usare la lancia termica per scaldare il pallone;
6. Attendere qualche minuto con il vuoto aperto per fare raffreddare il pallone;
7. Quando il pallone torna a temperatura ambiente chiudere il rubinetto del vuoto;
8. Flussare un gas inerte (azoto o argon) nel pallone ruotando in senso antiorario il relativo rubinetto (al centro);

N.B. Accertarsi prima che la linea del gas inerte sia stata correttamente aperta e che il manometro segni una pressione sufficiente.

9. Flussare il gas inerte per qualche minuto (il tappo si solleva leggermente);
10. Chiudere il rubinetto del lgs inerte e ripetere procedura dal punto 4 per almeno altre due volte (tre cicli);

11. Sotto flusso del gas inerte, chiudere il rubinetto del pallone in modo da lasciare il pallone sia in atmosfera inerte, quindi chiudere la linea del gas;
12. Scollegare il pallone dal tubo della linea.

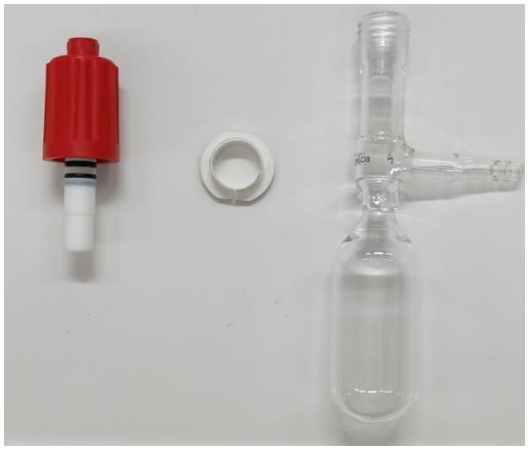


2.3 Utilizzo di vetreria Schlenk

Nei vari laboratori sono presenti diversi tipi di vetreria Schlenk:
- con collo filettato e tappo nero;
- con collo smerigliato;
- con rubinetto Rotaflow.

Un esempio di vetreria Schlenk con rubinetto Rotaflow è riportato in figura ed è caratterizzato da:

- recipiente in vetro da 25/50/100/250 mL;
- tappo in teflon;
- anello di sicurezza controfilettato da avvitare al tappo.



A ogni rubinetto Rotaflow è associato il proprio tappo, come indicato dal numero riportato sai sul collo del recipiente che sulla parte superiore del tappo (vedi foto).
N.B. Non invertite tappi e tubi Schlenk tra loro per non compromettere la tenuta del sistema. Se il numero identificativo viene rimosso dal lavaggio con solventi deve essere riscritto.

Questo tipo di vetreria è indicato per reazioni che devono essere eseguite in assenza di ossigeno (vedi paragrafo 2.4) e/o reazioni da effettuare ad una temperatura superiore a quella di ebollizione del solvente.
ATTENZIONE: Se la procedura richiede che, una volta sigillato il reattore, uno o più reagenti oppure il solvente stesso debbano essere scaldati sopra la temperatura di ebollizione, all'interno del tubo si sviluppa gas e il sistema va in pressione. Prima di lavorare in queste condizioni è opportuno:

- verificare che la vetreria non sia danneggiata;
- valutare che la pressione sia nettamente al di sotto di quella di tenuta del tubo Schlenk (100 psi, 6.9 bar);
- operare con la minor quantità possibile di soluzione massimizzando lo spazio di testa;

- effettuare tutte le operazioni in una cappa dedicata prestando attenzione ad operare dietro al vetro di sicurezza.

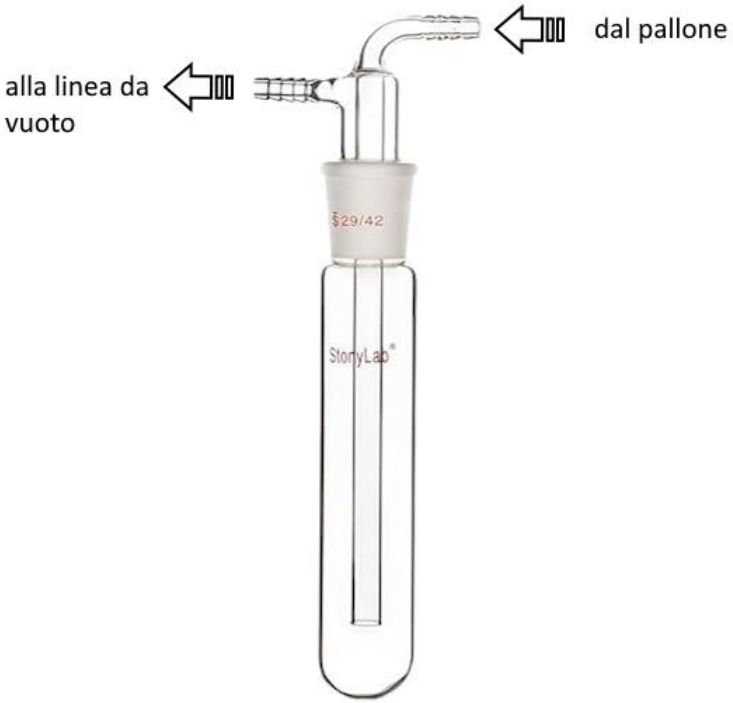
In caso di dubbi, prima di procedere, rivolgersi sempre al proprio RARDL.

2.4 Procedura di degasaggio soluzioni mediante cicli di Freeze-Pump-Thaw

1. Verificare che la vetreria non sia danneggiata;
2. Caricare i reagenti liquidi e il solvente sotto flusso di azoto assicurandosi di non riempire il pallone oltre il 60% della sua capacità;
   ATTENZIONE: il caricamento va fatto sotto atmosfera inerte (azoto, argon) per evitare la presenza di ossigeno, che alla temperatura del bagno di azoto può condensare in forma liquida ed è potenzialmente esplosivo.
3. Chiudere il rubinetto del gas inerte lasciando il recipiente in atmosfera inerte statica;
4. Riempire un Dewar di opportuna dimensione per il recipiente con azoto liquido (vedi indicazioni al paragrafo 2.1) e posizionarlo sotto cappa avendo cura di rialzarlo dal pianale della cappa con un supporto;
5. Immergere il pallone nel Dewar avendo cura di non urtarlo con fondo del in modo da evitare fratture;
6. Attendere il completo congelamento del contenuto del pallone;
7. Quando il contenuto del pallone risulta completamente congelato aprire il vuoto per qualche minuto;
8. Chiudere il vuoto e sollevare il pallone dal Dewar;
9. lasciar tornare il pallone a temperatura ambiente immergendolo in un bagno di acqua a temperatura ambiente. Quando il contenuto del pallone inizia a scongelarsi si osserva la formazione di bolle;
   ATTENZIONE: lasciar scongelare il contenuto del pallone utilizzando solo il bagno di acqua a temperatura ambiente. L'utilizzo di fonti di calore esterne può provocare uno shock termico con conseguente rottura del pallone.
10. Ripetere le operazioni partendo dal punto 5 per altre due volte (tre cicli) o finché non si osservano bolle in fase di scongelamento;
11. Una volta che il solvente è degasato, aprire il pallone sotto atmosfera inerte per caricare eventuali reagenti solidi.

2.5 Rimozione dei solventi mediante trappola ad azoto liquido

- Inserire un'ancoretta magnetica nel pallone da cui si necessita l'evaporazione del solvente ed equipaggiarlo con un raccordo a curva munito di rubinetto per il vuoto e porta gomma;
- Fissare il pallone su una piastra riscaldante eventualmente dotata di bagno ad olio se si necessita riscaldamento;
- Inserire una bottiglia Drechsel pulita in un Dewar per costruire una trappola per i vapori da frapporre tra pallone e linea a vuoto.



- Collegare un'estremità della trappola alla linea da vuoto e l'altra estremità al pallone utilizzando un tubo in gomma il più corto possibile;
  N.B. Nelle trappole con tubi coassiali il porta gomma collegato la tubo centrale va collegato al pallone, quello esterno alla linea.
- Assicurarsi che il rubinetto del pallone sia chiuso e aprire il rubinetto del vuoto della linea così da rimuovere l'aria dalla trappola;
- Attendere qualche secondo che tutta l'aria sia stata rimossa e riempire il Dewar con azoto liquido (vedi indicazioni al paragrafo 2.1).

ATTENZIONE: Abbassare lo schermo della cappa fino a coprire la vetreria posta sotto vuoto e mantenerlo abbassato il più possibile durante le successive fasi di lavoro.

- Azionare l'agitazione magnetica;
- Aprire lentamente il rubinetto di uscita del pallone, se necessario aiutare l'evaporazione del solvente riscaldando con la piastra;
- Controllare periodicamente il livello di azoto liquido nel Dewar procedendo al refill se necessario;
- Controllare che il solvente da rimuovere non congeli nella trappola;
- Una volta rimosso tutto il solvente con la trappola, chiudere il rubinetto del vuoto sulla linea in modo da creare una condizione di vuoto statico all'interno della trappola e nel pallone;
- Rimuovere il Dewar sfilandolo da sotto la trappola;
- Aprire il rubinetto dello sfiato sulla linea da vuoto in modo da ripristinare la pressione atmosferica;
- Scollegare la trappola dai tubi di gomma e lavarla dopo averla fatta ritornare a temperatura ambiente;
- Lavare il tubo di gomma posto a collegamento tra il pallone e la trappola dai residui di solvente.

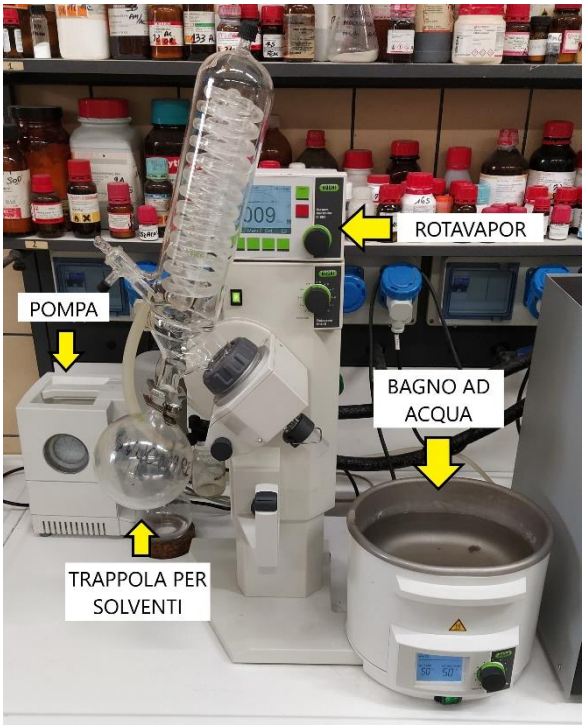
3 Procedure per l'utilizzo della strumentazione

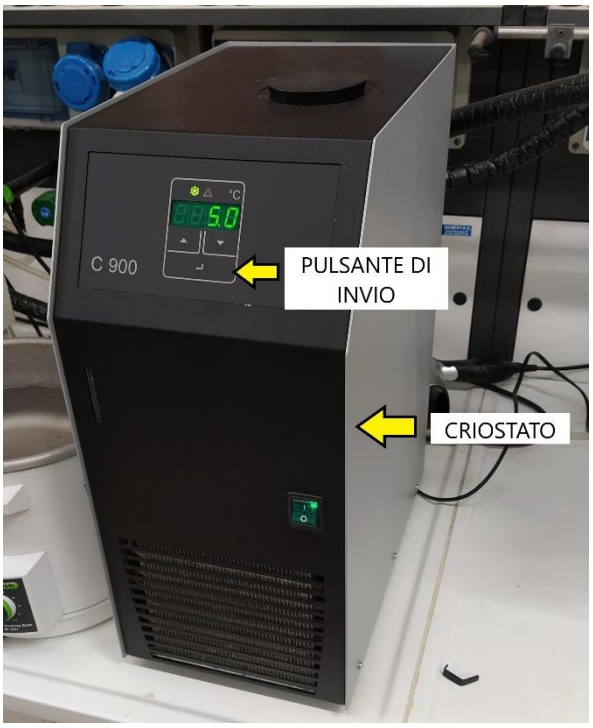
3.1 Utilizzo degli evaporatori rotanti

3.1.1 Preparazione e accensione

a. Premere il pulsante di accensione del criostato (chiller). Attendere che appaia la scritta "OFF" sul display e tenere premuto il tasto di invio fino a che non viene visualizzata la temperatura;
b. Premere il pulsante di accensione dell'evaporatore rotante, del bagno ad acqua e della pompa collegata all'evaporatore rotante;
c. Prima di ogni utilizzo assicurarsi che la trappola di raccolta solventi sia vuota, in caso contrario svuotarla e riagganciarla all'evaporatore rotante;

N.B. Prima di passare alla fase di utilizzo dell'evaporatore rotante assicurarsi che il criostato abbia raggiunto la temperatura di esercizio (5.0 °C).

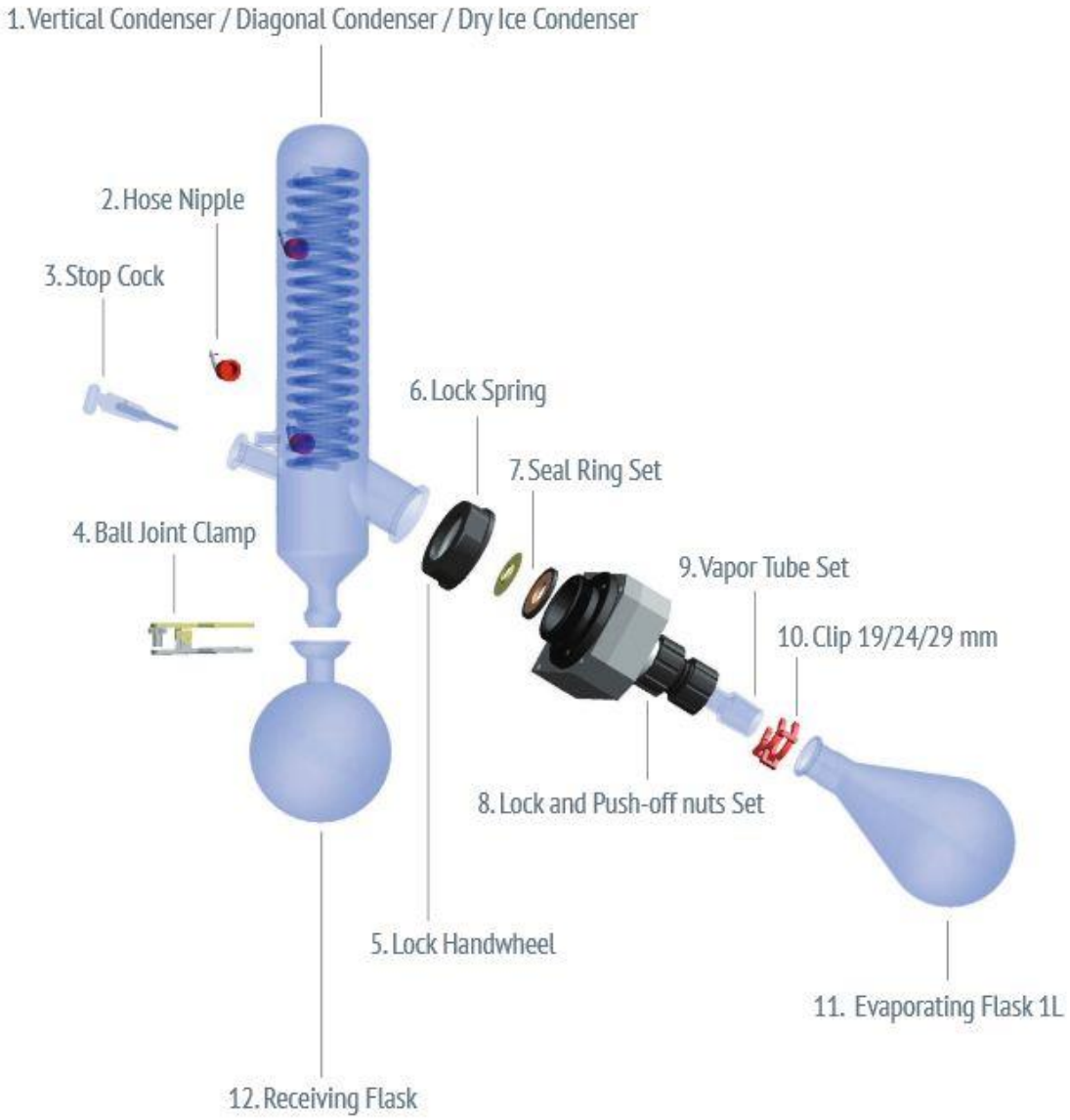




d. Munirsi di un paraspruzzi pulito. Agganciare il paraspruzzi al raccordo smerigliato maschio dell'evaporatore rotante. A seconda del modello, fissare il paraspruzzi al raccordo dell'evaporatore mediante l'apposito gancio.;
e. Inserire il proprio pallone con il solvente da evaporare nell'estremità libera del paraspruzzi (raccordo maschio), fissarlo utilizzando ad esempio mediante una clip di Keck;
f. A seconda dei modello, regolare la temperatura del bagno ad acqua utilizzando l'apposita manopola collocata su di esso (vedere istruzioni).
g. Accendere la pompa vuoto e ruotare il rubinetto posto sul condensatore nella posizione di chiusura (3. Stop cock in figura): il vuoto comincia a generarsi nell'apparecchiatura;
h. A secondo del modello, regolare la velocità di rotazione del pallone utilizzando l'apposito comando da schermo o manopola posta sull'evaporatore (vedere istruzioni).

i. Abbassare l'apparato (manualmente o automaticamente a secondo del modello) in modo che il pallone (11. Evaporating flask) sia per metà immerso nel bagno ad acqua;
j. Regolare la temperatura del bagno in funzione del solvente(i) da evaporare;
k. Per gli evaporatori rotanti non equipaggiati di controllo dell'evaporazione passare direttamente al punto *m*;

ATTENZIONE: evitare di sostare nelle immediate vicinanze dello strumento mentre questo è in funzione, se necessario munire lo strumento di schermo di sicurezza.



l. *Per gli evaporatori rotanti dotati di controllo dell'evaporazione, impostare, a secondo del modello, il solvente da evaporare o la pressione interna al pallone* ed avviare la procedura automatica di evaporazione (vedere istruzioni).

m. Una volta rimosso tutto il solvente, a seconda del modello, sollevare il pallone dal bagno termostatato manualmente o automaticamente;

n. Spegnere la pompa a vuoto;

o. Interrompere la rotazione;

p. Riaprire il rubinetto posto sul condensatore per tornare a pressione atmosferica;

q. *Per gli evaporatori rotanti dotati di controllo dell'evaporazione, a secondo del modello (vedere istruzioni) i passaggi da m a p sono automatici una volta interrotta la procedura di evaporazione;*

r. Rimuovere la clip e il pallone dal paraspruzzi;

s. Disattivare la sicura che collega l'apparato aspirante dell'evaporatore con il paraspruzzi per rimuovere e pulire il paraspruzzi quest'ultimo dopo l'utilizzo;

t. Rimuovere il pallone ricevente dal condensatore (vedi figura) sganciando la pinza e svuotarlo. Una volta svuotato, ricollegare il pallone di raccolta dei solventi al condensatore.

3.1.2 Spegnimento dell'evaporatore rotante

- Premere il pulsate di invio sul criostato fin quando non appare la scritta "OFF", premere quindi il pulsante di spegnimento.
- Premere il pulsante di spegnimento sull'evaporatore rotante, sul bagno ad acqua e sulla pompa collegata.