



# Evaluation de la lixiviation des verres selon REACH

Sylvie Abensour  
Saint-Gobain Recherche

*USTV, 25-26 Novembre 2013 IPGParis*



**SAINT-GOBAIN**  

---

**RECHERCHE**



# Sommaire

1. Contexte

2. Altération du verre

3. Test de lixiviation

4. Exemples

5. Conclusion

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Contexte : REACH

## ► Registration Evaluation Authorisation and restriction of Chemicals

- règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques
- assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et l'environnement contre les risques que peuvent poser les produits chimiques

## ► L'industrie a la responsabilité d'évaluer et de gérer les risques posés par les produits chimiques et de fournir des informations de sécurité adéquates à leurs utilisateurs

*[http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index\\_fr.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_fr.htm)*

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Le verre dans REACH

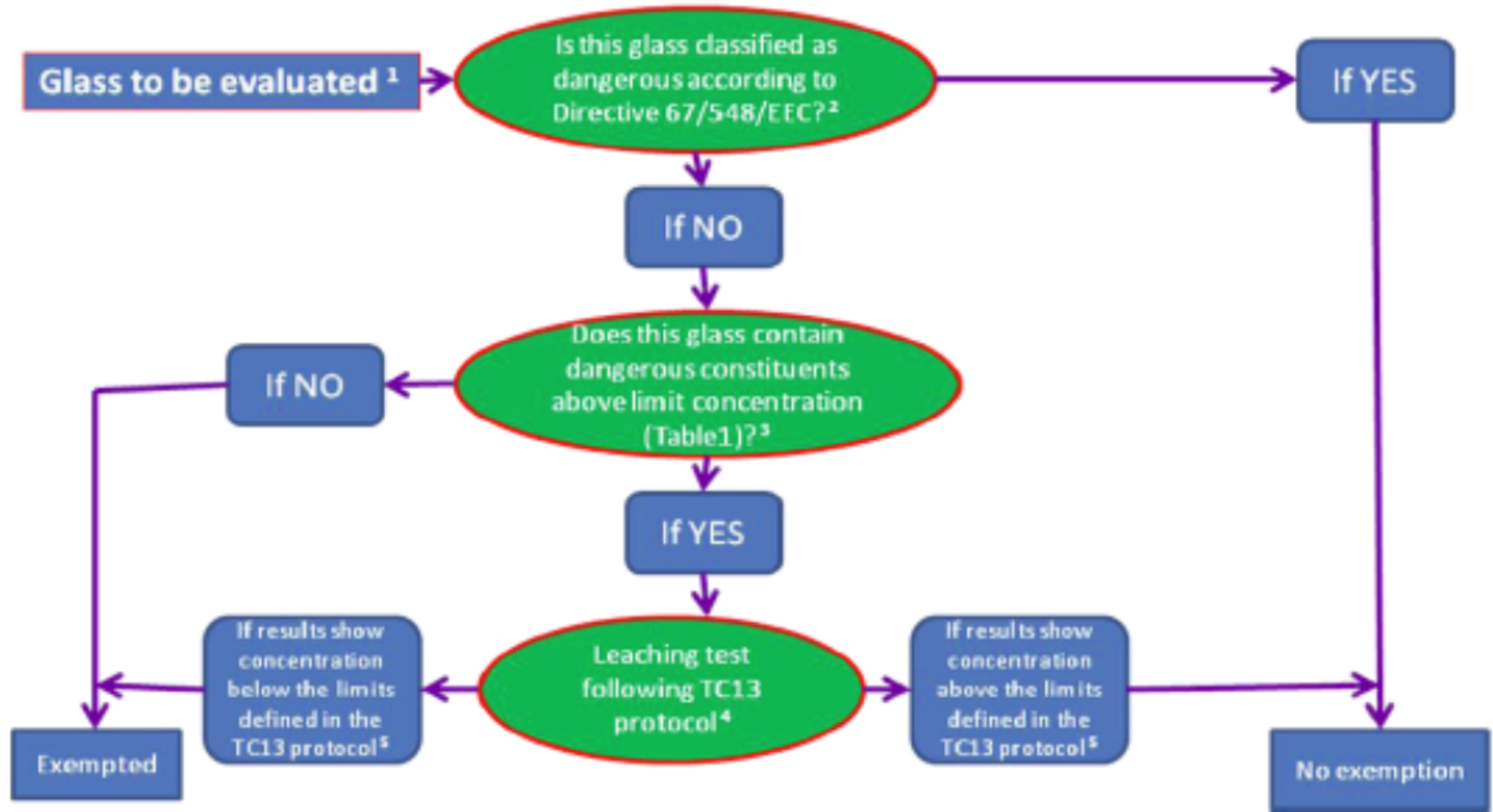
- **Substance UVCB Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials**
- **Le verre est exempté d'enregistrement**
  - ▶ s'il n'est pas considéré comme substance dangereuse conformément à la directive 67/548/CEE
  - ▶ s'il ne contient pas de substances « dangereuses » conformément à la directive 67/548/CEE en concentrations supérieures aux seuils fixés ou si des preuves expérimentales concluantes démontrent que ces constituants ne sont pas disponibles durant le cycle de vie du verre

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Organigramme pour l'enregistrement du verre



REACH Dossier-Exemption from registration for glass under REACH regulation n. 1907/2006/EC – H. Greim, H. Schaeffer, N. Favaro

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Classification des substances et valeurs limites (Annexe 1 Directive 67/548/EEC et 1999/45/EC)

Substance	Classification	Concentration limit set out in annex 1 Directive 67/548/EEC	concentration limit set out in Directive 1999/45/EC
antimony compounds, with the exception of the tetroxide ( $Sb_2O_4$ ), pentoxide ( $Sb_2O_5$ ), trisulphide ( $Sb_2S_3$ ), pentasulphide ( $Sb_2S_5$ ) and those specified elsewhere in this Annex	Xn: R20/22 N: R51/53	Xn: R20/22: $C \geq 0.25 \%$	Xn: $C \geq 1 \%$ N: $C \geq 0.1 \%$
arsenic compounds, with the exception of those specified elsewhere in this annex	T: R23/25 N: R50-53	T: R23/25, R33: $C \geq 0.2 \%$ Xn: R20/22: $0.1 \% \leq C < 0.2 \%$	T: $C \geq 0.1 \%$ N: $C \geq 0.1 \%$
cadmium compounds, with the exception of sulphoselenide ( $xCdS.yCdSe$ ) reaction mass of cadmium sulphide with zinc sulphide ( $xCdS.yZnS$ ), reaction mass of cadmium sulphide with mercury sulphide ( $xCdS.yHgS$ ), and those specified elsewhere in this Annex	Xn: R20/21/22 N: R50-53	Xn: R20/21/22: $C \geq 0.1 \%$	Xn: $C \geq 1 \%$ N: $C \geq 0.1 \%$
chromium (VI) compounds, with the exception of barium chromate and of compounds specified elsewhere in this annex	Canc. Cat.2: R49, R43 N: R50-53		Carc. cat 2: $C \geq 0.1 \%$ N: $C \geq 0.1 \%$
lead compounds with the exception of those specified elsewhere in this annex	Repr. cat. 1: R61 Repr. cat. 3: R62 Xn: R20/22, R33 N: R50-53	Repr. cat. 3: R62: $C \geq 2.5 \%$ Xn: R20/22: $C \geq 1 \%$ R33: $C \geq 0.5 \%$	Repr. cat 1: $C \geq 0.1 \%$ Xn: $C \geq 1 \%$ N: $C \geq 0.1 \%$
selenium compounds except cadmium sulphoselenide	T: R23/R25, R33 N: R50-53		T: $C \geq 0.1 \%$ N: $C \geq 0.1 \%$

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Classification des substances et valeurs limites (Annexe 1 Directive 67/548/EEC et 1999/45/EC)

Substance	Limites de concentration (wt %)
antimoine	0.25
arsenic	0.1
cadmium	0.1
chrome (VI)	0.1
plomb	0.5
selenium	0.1

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Disponibilité au cours du cycle de vie

- *Formation de poussières*
- *Relargage de métaux dans les aliments, boissons, cosmétiques, médicaments*
- Relargage de métaux dans l'environnement
- Relargage de métaux lors de la mise en décharge (fin de vie)

## ☐ Test de lixiviation

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





# Altération du verre

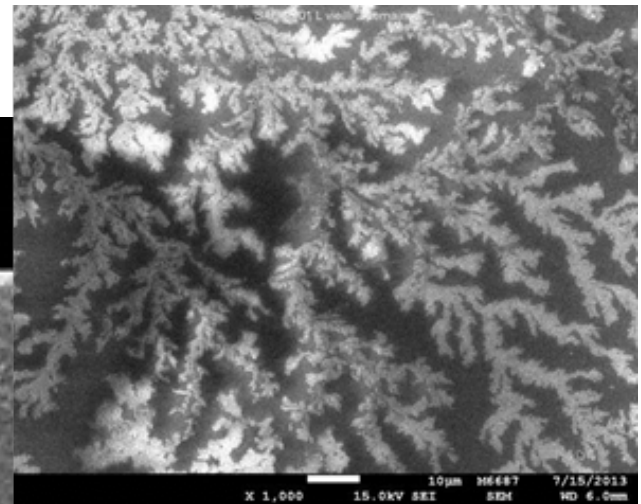
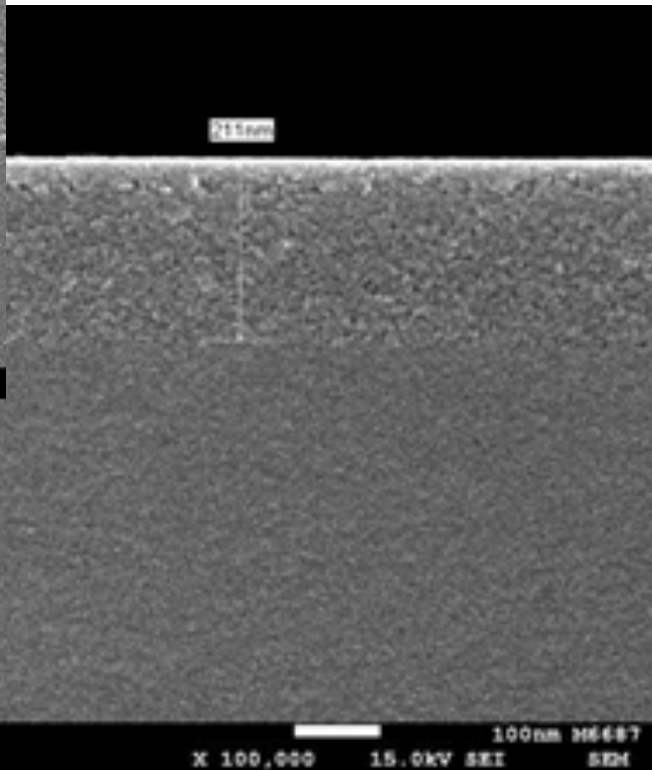
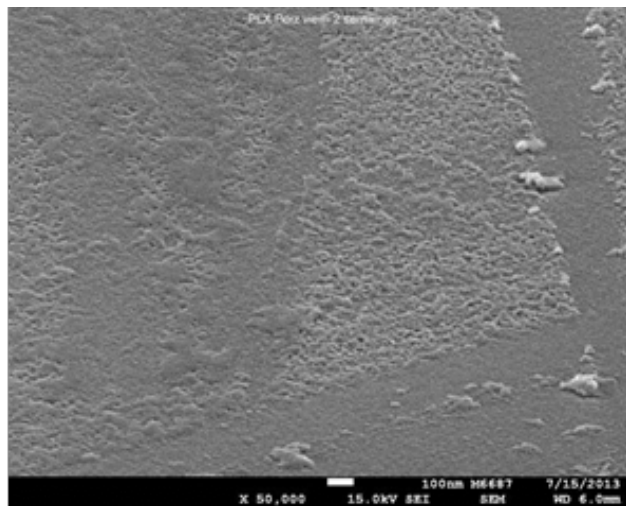


CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Altération du verre

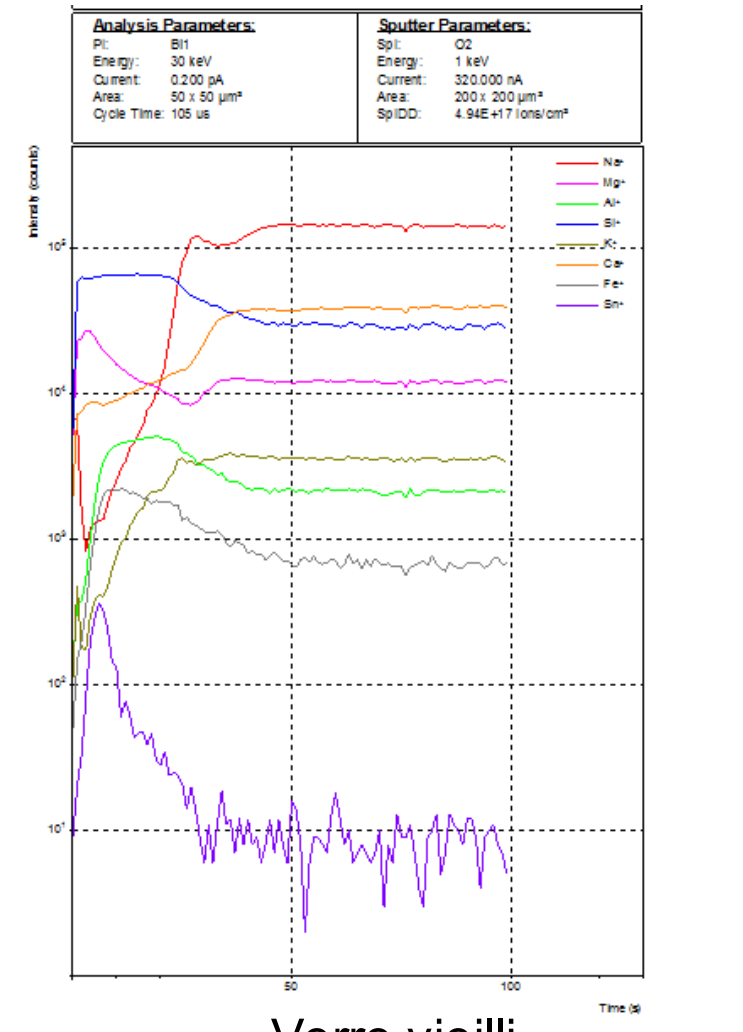
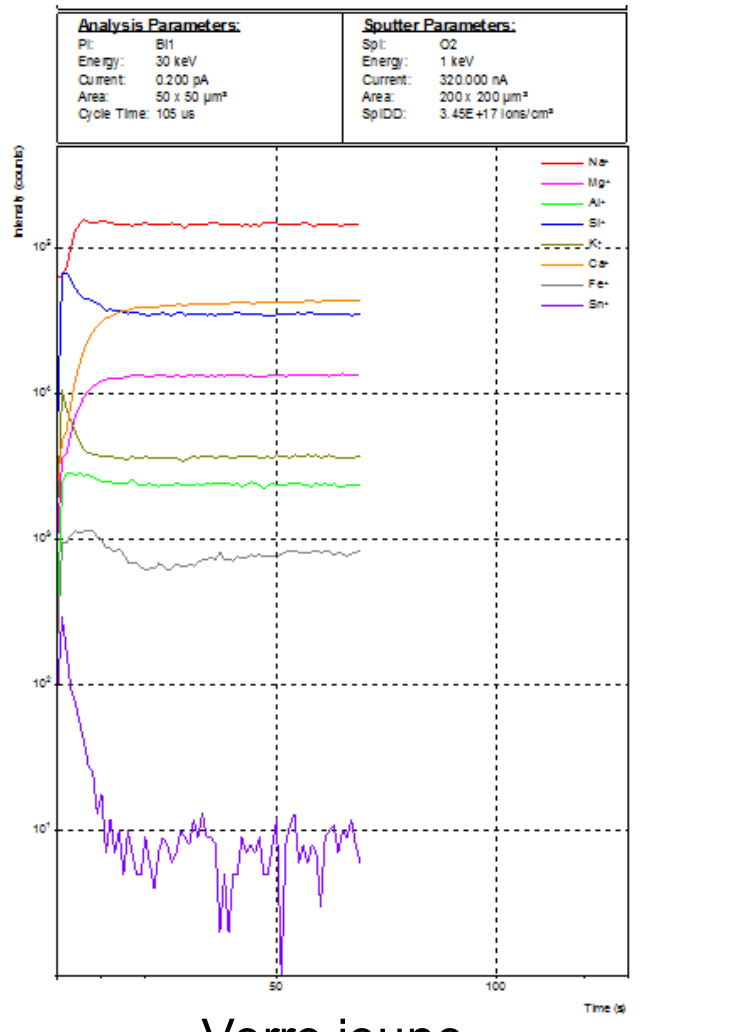
Verre plat ayant subi un test de vieillissement accéléré



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



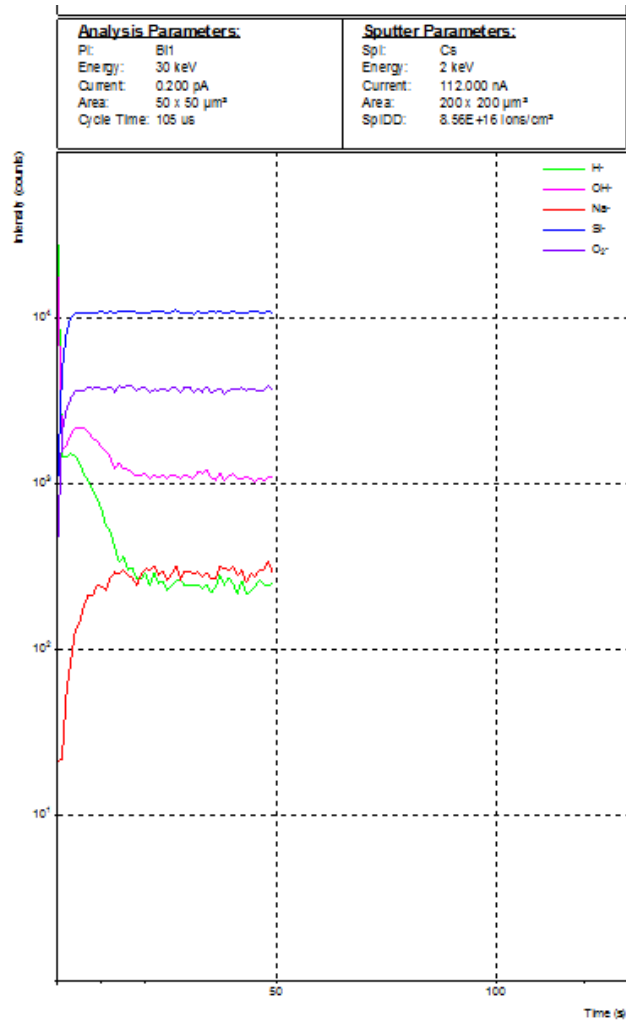
# Profils SIMS ions positifs



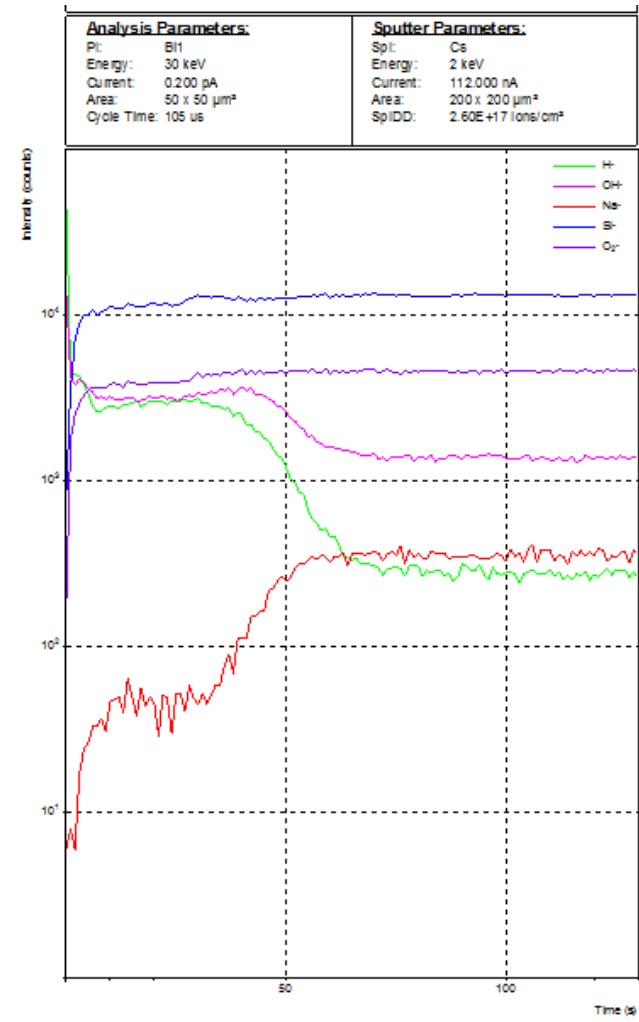
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Profils SIMS ions négatifs



Verre jeune



Verre vieilli

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Altération du verre

## Mécanisme en 2 étapes

➡ Lixiviation ou lessivage = dissolution préférentielle de certains éléments du verre

- pH acide ou neutre



➡ **Dissolution du réseau silicaté**

- pH basique



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.

● catalysée par les ions  $\text{OH}^-$  pH basique



# Altération du verre

➡ Les conditions expérimentales ont une très grande influence sur l'altération du verre

- Temps
- Solution (pH, agents complexants)
- Température
- Surface du verre/volume de solution

□ Nécessité de définir précisément les conditions de test : Environmental Technical Committee (TC13) de l'International Commission on Glass a établi, à partir norme EN 12457-2, un protocole pour le test de lixiviation



# Test de lixiviation selon le protocole défini par le TC13

- ➡ Durée = 24h
- ➡ Eau distillée
- ➡ T = 20°C
- ➡ Rapport liquide/solide 10L/kg<sub>verre</sub>
- ➡ Granulométrie : 0,5mm – 4mm
- ➡ Agitation
- ➡ Filtration (0,45µm) ou centrifugation
- ➡ Analyse de la solution



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Analyse des solutions par ICP-OES

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry ou Torche à plasma

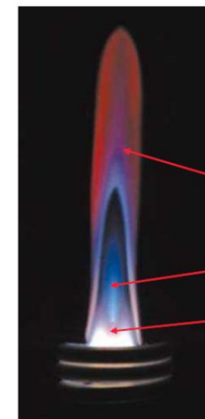
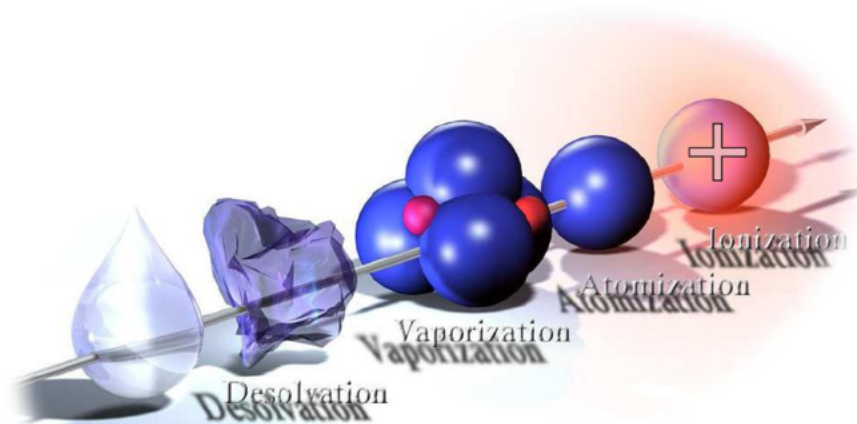
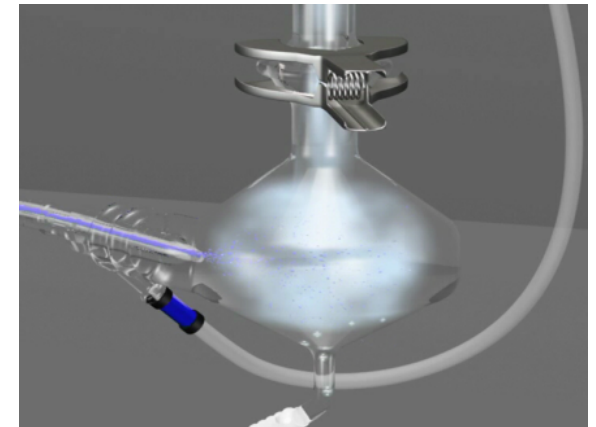
- ➡ Méthode d'analyse multi-élémentaire basée sur l'émission de photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément à analyser



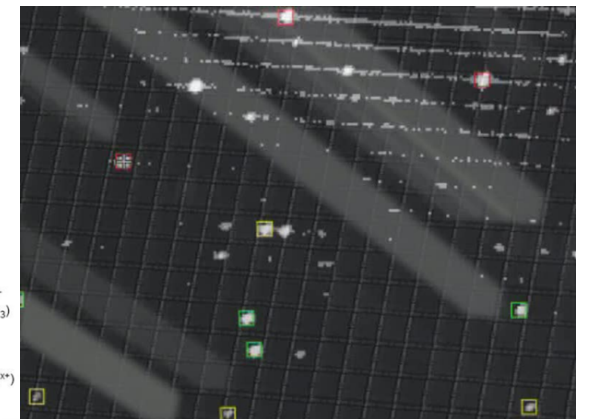


# Analyse des solutions par ICP-OES

- Formation d'un aérosol
- Atomisation/ionisation
- Emission atomique/ionique
- Détection



Yttrium solution in a plasma

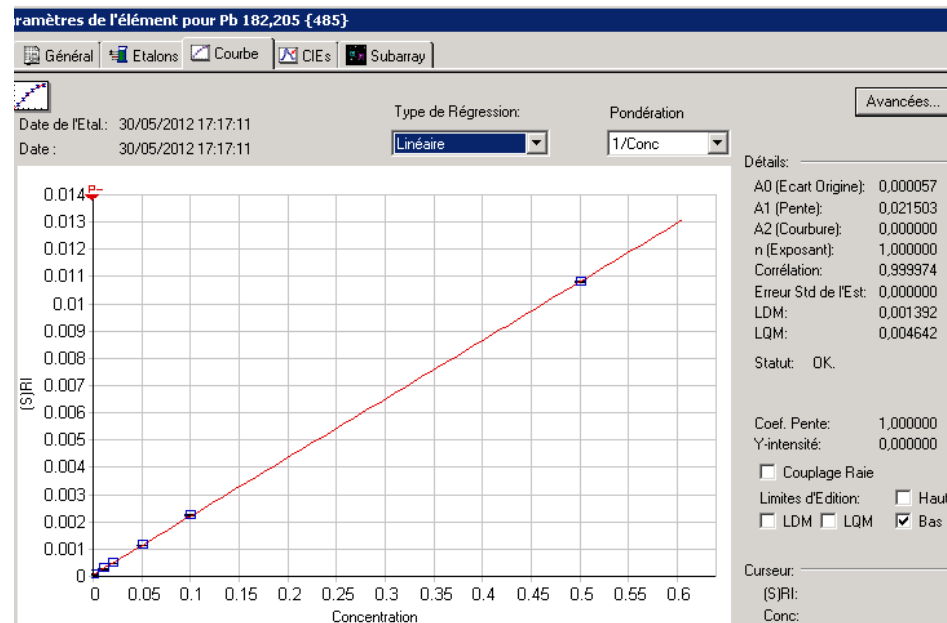


# Analyse des solutions par ICP-OES

Préparation de la gamme d'étalonnage par dilution de standards mono élémentaires

Sélection des paramètres de la méthode :

- vitesse de pompe, puissance plasma, débit des gaz
- choix des longueurs d'onde
- étalon interne



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Exemples

- Verre sodocalcique noir (Se)
  - Vitrocéramique ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )
  - Verre optique 1 ( $\text{As}_2\text{O}_3, \text{PbO}$ )
  - Verre optique 2 ( $\text{As}_2\text{O}_3, \text{PbO}$ )
  - Verre technique ( $\text{PbO}$ )
  - Fritte de verre ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
- 
- Préparation des échantillons:
    - Broyage manuel
    - Tamisage 4–0,5 mm

Round Robin test  
organisé par le TC13



# Résultats

mg/kg <sub>verre</sub>	As	Cd	Cr	Pb	Sb	Se
<b>valeur limite (Council Decision 2003/33/EC)</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>
Verre sodocalcique noir	<	<	<	<	<	<
Vitrocéramique	<	<	<	<	<	<
Verre optique 1	<	<	<	5,4	<	<
Verre optique 2	<	<	<	7,8	<	<
Verre technique	<	<	<	12000	<	<
Fritte de verre	<	<	<	<	<	<

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Conclusion

- Le test de lixiviation selon le protocole défini par l'Environmental Technical Committee permet d'évaluer la disponibilité de As, Cd, Cr, Pb, Sb, Se qui peuvent être présents dans certaines compositions verrières
- Ce test est applicable aux verres sodocalciques et borosilicates, verres de cristal au plomb, verres spéciaux
- Il permet d'évaluer si un verre est éligible ou non à l'exemption d'enregistrement



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE