



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI

Innovazione e ricerca

Il presente documento è stato prodotto nell'ambito di un progetto di Tesi di Laurea in Tecnologie Chimiche per l'Ambiente e le Risorse.

labtermochimica@ssc.it

http://www.ssc.it/it/chi_siamo/aree_e_laboratori/laboratorio_termochimica.shtml

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

DIPARTIMENTO DI CHIMICA ORGANICA

DIRETTORE: Chiar.mo Professor Remo Gandolfi

**IDROSSILAMMINA E SUOI DERIVATI:
STUDIO DEI PRODOTTI DI DECOMPOSIZIONE**

Tesi di Laurea in Tecnologie Chimiche per l'Ambiente e le Risorse

Relatore: Prof. Pierpaolo RIGHETTI

Correlatore: Dott. Angelo LUNGHI

Tesi di Laurea di:

Giuseppe LANDI

Anno Accademico 2004 – 2005

INDICE

Capitolo I	Introduzione	
	1.1 La formazione e il rilascio di sostanze pericolose in seguito a perdita di controllo di un processo industriale	Pag 4
	1.2 L'idrossilammina	Pag 6
	1.3 Incidenti riguardanti l'idrossilammina	Pag 6
Capitolo II	Sintesi di dati sull'idrossilammina e i suoi sali	Pag 10
Capitolo III	Strumentazione	
	3.1 Calorimetria differenziale a scansione	Pag 12
	3.2 Termogravimetria	Pag 14
	3.3 Analisi FTIR	Pag 16
	3.4 Applicazioni TG-FTIR	Pag 18
	3.5 Spettrometria di massa	Pag 20
Capitolo IV	4.1 Parte sperimentale	
	4.1.1 Derivati dell'idrossilammina: alchil- e aril-idrossilammine	Pag 21
	4.1.2 Prove sperimentali	Pag 21
	4.2 N-benzil-idrossilammina cloridrato	
	4.2.1 Generalità	Pag 22
	4.2.2 Stabilità termica	Pag 22
	4.2.3 Prodotti di decomposizione	Pag 24

4.3 Metossiammina cloridrato

4.3.1 Generalità	Pag 28
4.3.2 Stabilità termica	Pag 28
4.3.3 Prodotti di decomposizione	Pag 29
4.3.4 Analisi quantitativa	Pag 33

4.4 Soluzione acquosa di metossiammina al 70%

4.4.1 Generalità	Pag 34
4.4.2 Stabilità termica	Pag 34
4.4.3 Prodotti di decomposizione	Pag 35

4.5 N-metil-idrossilammina cloridrato

4.5.1 Generalità	Pag 38
4.5.2 Stabilità termica	Pag 38
4.5.3 Prodotti di decomposizione	Pag 39

4.6 N,O-dimetil-idrossilammina cloridrato

4.6.1 Generalità	Pag 41
4.6.2 Stabilità termica	Pag 41
4.6.3 Prodotti di decomposizione	Pag 42

4.7 Acido acetoidrossammico

4.7.1 Generalità	Pag 45
4.7.2 Stabilità termica	Pag 45
4.7.3 Prodotti di decomposizione	Pag 46

4.8 Acido O-metil-acetoidrossammico

4.8.1 Generalità	Pag 49
4.8.2 Stabilità termica	Pag 49
4.8.3 Prodotti di decomposizione	Pag 50

Capitolo V	Conclusioni	Pag 52
-------------------	--------------------	--------

Capitolo VI	Bibliografia	Pag 54
--------------------	---------------------	--------

Capitolo I

INTRODUZIONE

1.1 La formazione e il rilascio di sostanze pericolose in seguito a perdita di controllo di un processo industriale

La più recente normativa europea in materia di incidenti rilevanti (Direttiva 96/82/CE), recepita nel nostro ordinamento con il D.L.vo 334/99, introduce nuove prescrizioni per gli stabilimenti a rischio con richiesta di informazioni più approfondite da fornire agli organi competenti. La nuova disciplina pone attenzione alla pericolosità non solo delle sostanze coinvolte nei processi industriali, ma anche delle sostanze che si possono generare in caso di incidente. Infatti si intende per sostanze pericolose “le sostanze, miscele o preparati elencati nell'allegato I, parte 1, o rispondenti ai criteri fissati nell'allegato I, parte 2, che sono presenti come materie prime, prodotti, sottoprodotti, residui o prodotti intermedi, ivi compresi quelli che possono ragionevolmente ritenersi generati in caso di incidente” (Art.3). Inoltre si intende per presenza di sostanze pericolose “la presenza di queste, reale o prevista, nello stabilimento, ovvero quelle che si reputa possano essere generate, in caso di perdita di controllo di un processo industriale, in quantità uguale o superiore a quelle indicate nell'allegato I” (Art.2).

È quindi riconosciuta dalla Direttiva la necessità di investigare l'accidentale formazione e rilascio di sostanze pericolose in caso di incidente perché può provocare un pericolo grave, immediato o differito, per la salute umana (dei lavoratori, della popolazione esposta e dei soccorritori) o per l'ambiente.

L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di applicare una metodologia di indagine sperimentale innovativa per l'identificazione di prodotti pericolosi rilasciati a seguito di incidente.

Le tecniche normalmente utilizzate per valutare la sicurezza dei prodotti e dei processi dell'industria chimica riguardano lo studio delle reazioni volute e delle eventuali reazioni di decomposizione^[1].

Alla Stazione sperimentale per i Combustibili, è stata sviluppata una metodologia per l'identificazione dei prodotti pericolosi che utilizza la tecnica TG-FTIR^[2].

L'apparato sperimentale utilizzato è costituito principalmente da un termoanalizzatore gravimetrico ed un analizzatore FTIR con cella per gas (Figura 1.1).

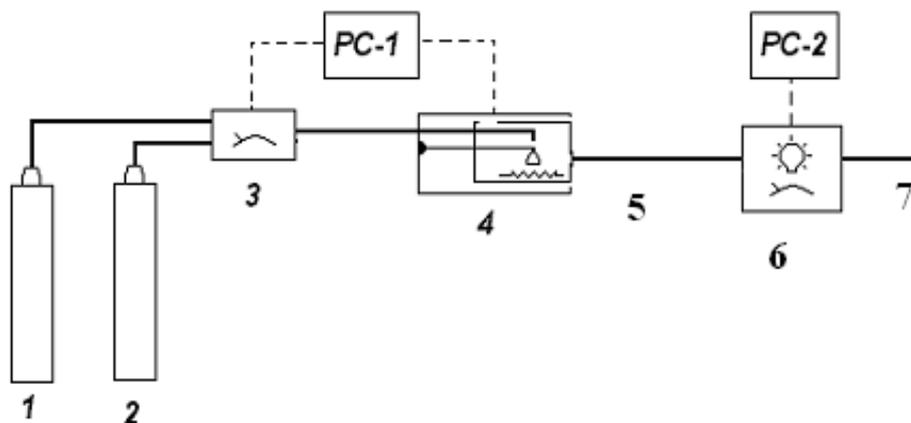


Figura 1.1 – Schema della strumentazione

- 1) Bombola N₂
- 2) Bombola aria
- 3) Sistema controllo gas
- 4) TG
- 5) Linea di trasferimento riscaldata
- 6) FTIR
- 7) Scarico

Questo lavoro è il proseguimento di uno studio sperimentale, svoltosi presso la SSC, sull'idrossilammina ed alcuni suoi sali (cloridrato, solfato, fosfato)^[2], ed ha riguardato altri composti derivanti dall'idrossilammina:

- N-benzil-idrossilammina cloridrato
- metossiammina cloridrato
- soluzione acquosa di metossiammina al 70%
- N-metil-idrossilammina cloridrato
- N,O-dimetil-idrossilammina cloridrato
- acido acetoidrossammico
- acido O-metil-acetoidrossammico

Lo studio dei prodotti di decomposizione è stato sempre preceduto dalla determinazione della stabilità termica delle sostanze indagate, per evidenziare l'eventuale presenza di fenomeni decompositivi, in assenza dei quali non sarebbe stato ragionevole eseguire le prove TG-FTIR.

1.2 L'idrossilammina

L'idrossilammina (NH₂OH) è una sostanza molto usata industrialmente, che trova il suo maggior impiego nell'industria dei semiconduttori per la pulizia delle superfici dei metalli. L'idrossilammina e i suoi derivati sono inoltre usati nella produzione di nylon, inchiostri, nell'industria farmaceutica e in fotografia.

I principali problemi legati al suo utilizzo derivano dall'elevata instabilità: l'idrossilammina, infatti, non viene stoccata pura ma in soluzione acquosa (generalmente 50% in peso) oppure, in forma solida come sale.

L'energia rilasciata dalla decomposizione dell'idrossilammina può essere paragonata, come ordine di grandezza, a quella dell'esplosione del TNT (trinitrotoluene). La reazione di decomposizione:



è esotermica per -1240 cal/g (il TNT ha un ΔH di decomposizione pari a -1364 cal/g).

1.3 Incidenti riguardanti l'idrossilammina

L'idrossilammina è stata coinvolta in due esplosioni avvenute nel 1999 e nel 2000 che hanno causato la morte, complessivamente, di nove persone, e il ferimento di altre settantadue

Il primo dei due casi^[3] risale al 19 Febbraio 1999 in Pennsylvania (U.S.A.) in un impianto della Concept Science Inc. (CSI).

La CSI, nel Febbraio 1999, aveva aperto un impianto per la distillazione di idrossilammina partendo dal relativo solfato. Il giorno dell'incidente era in corso la produzione del primo *batch* di soluzione di idrossilammina al 50%, con un processo basato sulle seguenti operazioni:

- reazione del sale di idrossilammina con idrossido di potassio:

$$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KOH} \Rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- filtrazione dello *slurry* per rimuovere il solfato di potassio precipitato.
- distillazione sotto vuoto per separare l'idrossilammina dal solfato in soluzione e produrre idrossilammina acquosa al 50% in peso.
- purificazione del distillato.

La distillazione avveniva in due stadi (Figura 1.2): nel primo la soluzione contenuta nel serbatoio di carica (*charge tank*) veniva mandata in uno scambiatore di calore (*heater column*)

dove veniva riscaldata a 49 °C con acqua distillata e ricadeva poi nel serbatoio di carica. I vapori uscenti dalla colonna (principalmente acqua con un po' di idrossilammina) venivano condensati ed entravano in un secondo serbatoio (*forerun tank*, serbatoio degli intermedi).

Quando la concentrazione di idrossilammina nella *forerun tank* raggiungeva il 10% in peso la prima parte della distillazione era conclusa. Il contenuto di questo serbatoio veniva mandato ad un terzo serbatoio (*product tank*) dove restava finché la concentrazione dell'idrossilammina nel serbatoio di carica raggiungeva (nella fase acquosa) una concentrazione dell'80-90%. Qui venivano separati i precipitati (essenzialmente solfato di potassio). Il contenuto del serbatoio di carica veniva mandato nel serbatoio dei prodotti; a questo punto la prima fase della distillazione era conclusa.

Successivamente la colonna e il serbatoio di carica venivano lavate con una soluzione di idrossilammina al 30% in peso.

Nella seconda fase della distillazione il contenuto del serbatoio dei prodotti (soluzione al 45% in peso circa di idrossilammina) veniva concentrato per produrre una soluzione commerciale al 50% in peso facendola passare nella colonna scaldata con acqua a 60°C.

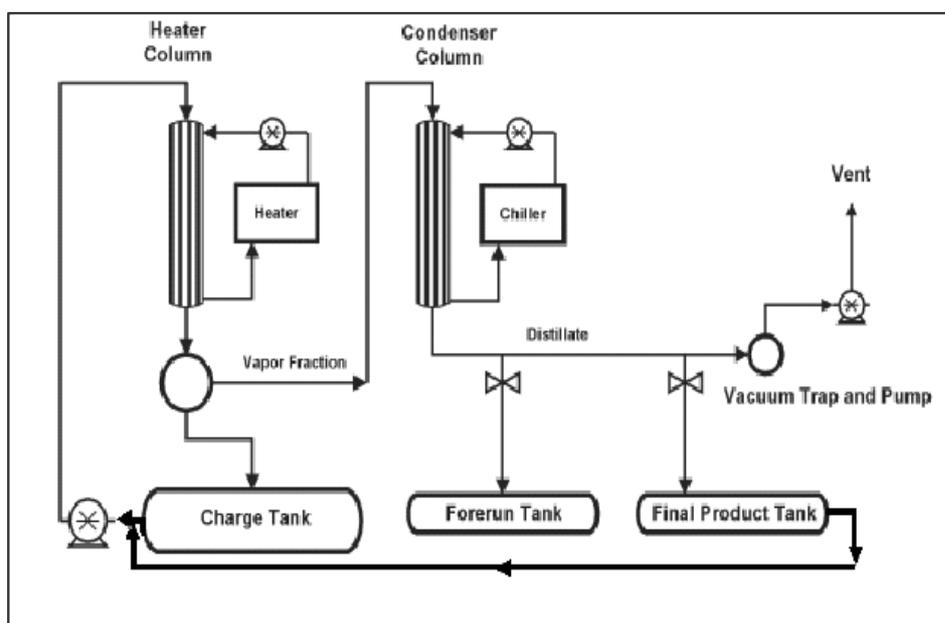


Figura 1.2 - Schema semplificato dell'impianto CSI

L'impianto della CSI entrò in funzione Domenica 15 Febbraio 1999; il serbatoio di carica per le colonne di distillazione conteneva circa 4100 Kg di soluzione acquosa di idrossilammina al 30% in peso. Il processo di distillazione richiedeva circa 30 ore. Il Martedì successivo la concentrazione della soluzione nel serbatoio era circa 48% in peso. Il processo venne fermato il Martedì sera per riparare un guasto alla colonna di riscaldamento, dove si era rotta una

tubazione con l'acqua di riscaldamento che entrava nel serbatoio. Il processo venne fatto ripartire il Giovedì pomeriggio.

Alle 23:15 la concentrazione nel serbatoio era circa 56%. La distillazione continuò fino alle 23:30 circa. Venerdì 19 febbraio 1999 venne sostituita una tubazione da 1,5" con una da 2" nella linea di alimentazione alla colonna di riscaldamento e questo provocò un ritardo nel processo, che iniziò a tarda mattinata.

La concentrazione nel serbatoio di carica era circa 57% in peso e aumentò costantemente durante la giornata. Tra le 19 e 19:15 la concentrazione era 86% in peso.

Il processo venne fermato alle 19:45 per lavare la colonna e il serbatoio con idrossilamina al 30% in peso. La seconda parte della distillazione non venne mai iniziata; alle 20:14 si verificò l'esplosione del serbatoio di carica (Figura 1.3).

Nell'incidente 5 persone persero la vita e altre 14 furono ferite, 10 palazzi nelle vicinanze vennero coinvolti seriamente, con un danno totale di 3,5 - 4 milioni di dollari.



Figura 1.3 - Danni provocati dall'esplosione

Le cause dell'incidente sono da imputare alla scarsa stabilità dell'idrossilamina a concentrazioni elevate^[4-5] (nel serbatoio si erano formati dei cristalli di idrossilamina). Il riscaldamento e la presenza di impurezze possono accelerare la decomposizione dell'idrossilamina. Sono stati pubblicati diversi studi^[4] che indicano che la presenza di impurezze (ad esempio ioni di metalli quali ferro, argento, mercurio oppure presenza di carbone) in soluzioni acquose di idrossilamina possono catalizzarne la decomposizione.

Il secondo incidente avvenne^[3] il 10 Giugno del 2000 alla Nissin Chemical Company a Gunma (Giappone). Questo incidente, che provocò la morte di 4 persone e il ferimento di altre 58, avvenne a causa dell'esplosione della torre di distillazione, in un impianto simile a quello della CSI.

Anche in questo caso ci furono dei problemi di manutenzione e si dovette fermare l'impianto per circa 5 ore per poter cambiare l'olio ad una pompa da vuoto.

L'esplosione avvenne più o meno mezz'ora dopo la ripresa del funzionamento dell'impianto. Al momento dell'esplosione la concentrazione dell'idrossilammina era circa 85% in peso. Anche in questo caso le cause dell'incidente sono da imputare alla scarsa stabilità dell'idrossilammina ad elevate concentrazioni. Prove di laboratorio^[5] hanno confermato che soluzioni acquose di idrossilammina all'85% in peso si decompongono facilmente.

Capitolo II

SINTESI DI DATI SULL'IDROSSILAMMINA E I SUOI SALI

Precedenti studi, effettuati sulle soluzioni di idrossilammina^[6-7] hanno evidenziato che esiste una relazione tra la temperatura di inizio della decomposizione e la concentrazione della soluzione stessa: la temperatura di inizio decomposizione diminuisce all'aumentare della concentrazione, fino a circa 20°C per l'idrossilammina pura^[8]. La soluzione al 50% in peso, che è quella usata commercialmente, decompone a 110-120°C circa.

In Tabella 2.1 sono riassuntivi i dati disponibili in letteratura^[8-9-10-11].

Tabella 2.1 – Dati disponibili in letteratura sull'idrossilammina e i suoi sali.

	T fusione, °C	T decomposizione, °C
Idrossilammina acquosa (50% peso)	-	40 – 120
Idrossilammina cloridrato (NH₂OH*HCl)	151 (dec.)	Fonde e decompone
Idrossilammina solfato (NH₂OH*H₂SO₄)	170	144 (prove adiabatiche)
Idrossilammina fosfato (NH₂OH*H₃PO₄)	169-171	Non rilevato

In Tabella 2.2 vengono riportati i risultati ottenuti presso la SSC^[2].

Tabella 2.2 – Risultati ottenuti in SSC

	T decomposizione, °C (in crogioli di diverso materiale)	Prodotti di decomposizione
Idrossilammina acquosa (50% peso)	35 (acciaio) 120 (oro)	N ₂ O, H ₂ O, N ₂ , NH ₃
Idrossilammina cloridrato (NH₂OH*HCl)	120 (acciaio) 151 (oro)	N ₂ O, H ₂ O, N ₂ , HCl, NH ₄ Cl
Idrossilammina solfato (NH₂OH*H₂SO₄)	170 (acciaio) 180 (oro)	N ₂ O, H ₂ O, N ₂ , SO ₂ , (NH ₄) ₂ SO ₄
Idrossilammina fosfato (NH₂OH*H₃PO₄)	135 (acciaio) 150 (oro)	N ₂ O, H ₂ O, N ₂ , NH ₃ , composti fosforati

Si nota immediatamente che le prove in crogioli d'acciaio sono caratterizzate da una T di decomposizione più bassa. Alcuni studi^[12-13] hanno infatti confermato che la decomposizione dell'idrossilammina e dei suoi sali viene catalizzata dalla presenza di diversi ioni in soluzione, tra cui gli ioni ferro. È probabile che l'acciaio reagisca con i composti analizzati e la formazione di ioni ferro catalizzi la degradazione dei composti stessi; l'oro non dà questo effetto a causa della sua inerzia chimica.

Capitolo III

STRUMENTAZIONE

3.1 Calorimetria differenziale a scansione

In questa tecnica si confronta il comportamento termico del campione in esame (*Sample*) sottoposto a riscaldamento rispetto a quello di un campione inerte (*Reference*). In corrispondenza di una trasformazione di fase o di una reazione, la potenza termica fornita al campione e all'inerte per mantenerli alla stessa temperatura è diversa^[14-15]. In altre parole, ogni trasformazione del campione (sia essa esotermica o endotermica), provoca uno squilibrio nel sistema, che viene immediatamente corretto per ristabilire l'eguaglianza tra le temperature. La potenza termica necessaria per riportare l'equilibrio termico rappresenta quindi una misura diretta della potenza termica sviluppata o assorbita dal campione nella trasformazione.

Lo strumento registra la velocità con cui il calore viene assorbito o ceduto dal campione (dQ/dt) durante la trasformazione in funzione della temperatura o del tempo. Si ottiene in tal modo un diagramma caratteristico che indica non solo il numero, la natura e la temperatura degli eventi termici, ma anche la loro entità. (L'area di un picco sul diagramma dQ/dt in funzione di t è direttamente proporzionale alla variazione energetica). In Figura 3.1 è rappresentato uno schema della cella.

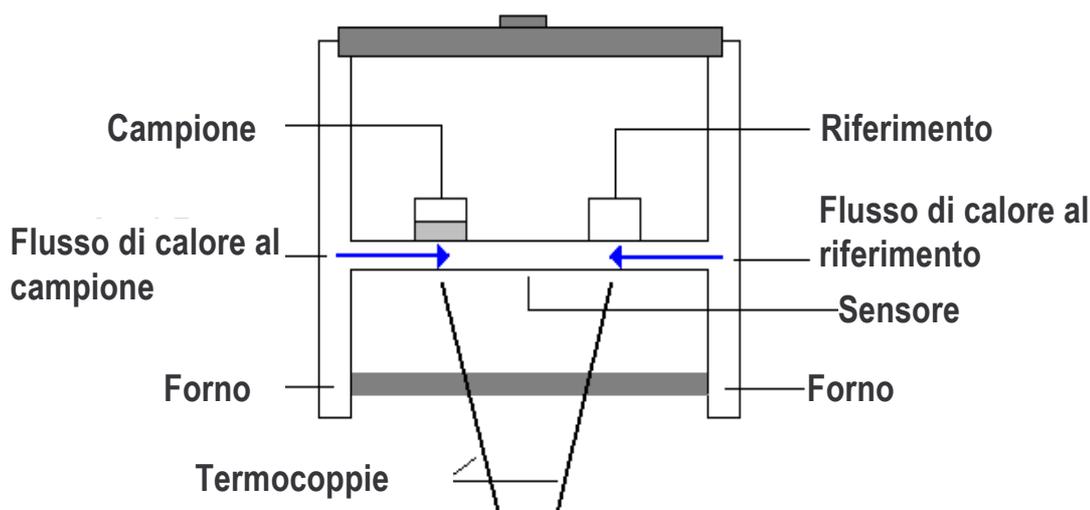


Figura 3.1 - Schema della cella DSC

La DSC è da tempo impiegata per studiare il comportamento termico delle sostanze e i pericoli derivanti da reazioni esotermiche dato che richiede una quantità limitata di campione (tipicamente 2-5 mg) e brevi tempi di analisi (le prove standard richiedono meno di due ore). Lavorare con pochi mg di sostanza è un grande vantaggio soprattutto per un esame preliminare nel caso di sostanze sconosciute che possono decomporsi o esplodere violentemente. Per questa ragione la calorimetria differenziale a scansione viene utilizzata in particolar modo per uno *screening* iniziale sui materiali di partenza, sugli intermedi isolati, sui residui di evaporazione e distillazione, sui prodotti finali di reazione, sulle acque madri, ecc. L'interesse per questa prova consiste principalmente nell'osservare se il campione mostra segnali di instabilità termica e a quali temperature.

Oltre alle prove condotte in condizioni dinamiche (cioè riscaldando il campione con velocità costante) si possono effettuare prove in condizioni isoterme, adatte per rivelare le temperature iniziali di decomposizione e per identificare le sostanze che hanno una stabilità termica dipendente dal tempo, per esempio a causa di reazioni autocatalitiche.

Queste ultime presentano una velocità di decomposizione termica che non segue la legge di Arrhenius (la velocità di decomposizione aumenta esponenzialmente all'aumentare della temperatura) ma hanno bisogno di un periodo di induzione, più o meno lungo, prima che la decomposizione stessa diventi rilevabile.

Sussistono però diverse limitazioni all'impiego della DSC nella valutazione della stabilità termica delle sostanze. La più importante è sicuramente rappresentata dalla differenza tra le condizioni sperimentali e le normali condizioni operative in un impianto industriale.

I dati DSC sono infatti ottenuti con una velocità di riscaldamento costante. Il risultato è che la reazione avviene a temperature più alte nello strumento che nella realtà. Per questa ragione i dati sperimentali devono essere estrapolati alle condizioni operative normali; si devono inoltre utilizzare prove in isoterma per convalidare l'estrapolazione a temperature inferiori. Inoltre con la DSC non si possono ottenere informazioni sulla pressione e nemmeno sull'influenza delle condizioni sperimentali quali il tipo di agitazione o la velocità e l'ordine di aggiunta dei reagenti.

Nella valutazione della stabilità termica si incontrano spesso sostanze che si decompongono liberando notevoli quantità di gas con conseguente aumento di pressione nel crogiolo. I crogioli standard di alluminio, anche se chiusi con un coperchietto e sigillati, non possono resistere a forti aumenti di pressione, per cui la rottura del portacampione durante la prova rende impossibile la valutazione quantitativa dei dati. Per risolvere questo problema sono stati introdotti portacampioni resistenti a media e alta pressione costituiti da celle sigillate di

acciaio inossidabile, capillari in vetro sigillati, celle metalliche sigillate con teflon, crogioli in alluminio sigillati con adesivi, ampolle di vetro a base piatta, crogioli in oro resistenti ad alte temperature, microreattori sigillati in vetro^[16-17]. Bisogna porre particolare attenzione anche alla scelta del materiale delle capsule perché possono riscontrarsi delle incompatibilità in quanto le sostanze analizzate possono reagire con il materiale del crogiolo. Ad esempio i crogioli in alluminio possono mostrarsi molto reattivi con svariati prodotti chimici (alogenati, acidi e basi forti) e questo può indurre a interpretazioni sbagliate dei risultati delle prove.

Anche l'atmosfera che circonda il campione è importante e va valutata poiché può influire generando degli effetti termici reagendo con il campione. Ad esempio una atmosfera d'aria può portare a combustioni o ad ossidazioni del campione, reazioni che non avvengono in atmosfera inerte (ad esempio in azoto). È stato osservato^[18] che in crogioli da 270 μl , l'aria statica imprigionata nel crogiolo (circa 60 μl di ossigeno) è sufficiente per ossidare circa 30 μg di sostanza organica.

Quando si usano piccole quantità di campione come nel caso della DSC, questa reazione di ossidazione può sviluppare una quantità di calore pari anche 500 J/g con comparsa di picchi esotermici non riconducibili alla decomposizione del campione in esame, che possono indurre ad adottare misure di sicurezza non necessarie con una conseguente penalizzazione di un processo produttivo. Per ovviare a questo inconveniente, presso la Stazione Sperimentale dei Combustibili, è stato introdotto un dispositivo molto semplice che permette di chiudere ermeticamente i crogioli direttamente in atmosfera inerte^[19-20].

Le prove in aria statica comunque possono essere utilizzate per valutare la reattività del campione nei confronti dell'aria. Un'applicazione riguarda per esempio la valutazione della stabilità dei residui di distillazione sotto vuoto, quando si rompe il vuoto con aria.

Per questa tesi è stato utilizzato il Calorimetro Differenziale a Scansione Mettler DSC820, che permette misure accurate fino a oltre 700°C.

3.2 Termogravimetria

La Termogravimetria è una tecnica di analisi termica basata sulla misura della variazione di peso di un campione, sottoposto ad un ciclo programmato di riscaldamento, in funzione della temperatura o del tempo. La curva termogravimetrica fornisce informazioni utili sulla stabilità termica e sulla composizione del campione iniziale e dei possibili intermedi di reazione, e sulla composizione dell'eventuale residuo. Condizione necessaria per ottenere questi dati è che il campione sviluppi prodotti volatili nell'intervallo di temperatura analizzato.

Lo strumento è costituito essenzialmente da: un forno, un programmatore di temperatura, un registratore e una bilancia. Le variazioni di peso del campione sono misurate valutando o la forza necessaria per riportare in posizione orizzontale il braccio della bilancia o valutando la deflessione di quest'ultimo.

Il peso misurato dalla bilancia, opportunamente amplificato, viene registrato contemporaneamente alla temperatura misurata da una termocoppia posta in contatto con il campione o il portacampione: la tecnica permette di registrare perdite di peso dell'ordine dei microgrammi. Solitamente insieme alla curva TG si considera anche la sua derivata prima (DTG), che permette di distinguere tutti gli stadi di perdita di peso, anche quelli non facilmente individuabili dall'analisi della semplice curva TG. L'analisi contemporanea delle curve TG e DTG permette di valutare la velocità di perdita di peso, che sarà rapida (fenomeno a carattere esplosivo), se la variazione di pendenza della curva TG è brusca e il picco corrispondente della DTG molto stretto e pronunciato, mentre sarà lenta (fenomeno non esplosivo) se la variazione di pendenza della curva TG è graduale e i picchi della DTG larghi e poco pronunciati. Per valutare la stabilità termica dei prodotti ai fini della sicurezza, le prove TG si effettuano normalmente in atmosfera ossidante (aria) e in atmosfera inerte (azoto). E' così possibile distinguere gli effetti di perdita di peso imputabili a decomposizione da quelli dovuti a una ossidazione (combustione). L'intervallo di temperatura normalmente indagata varia da temperatura ambiente fino ad un massimo di 1100°C.

In Figura 3.2 si riporta lo schema della termobilancia utilizzata (Mettler Toledo TGA850).

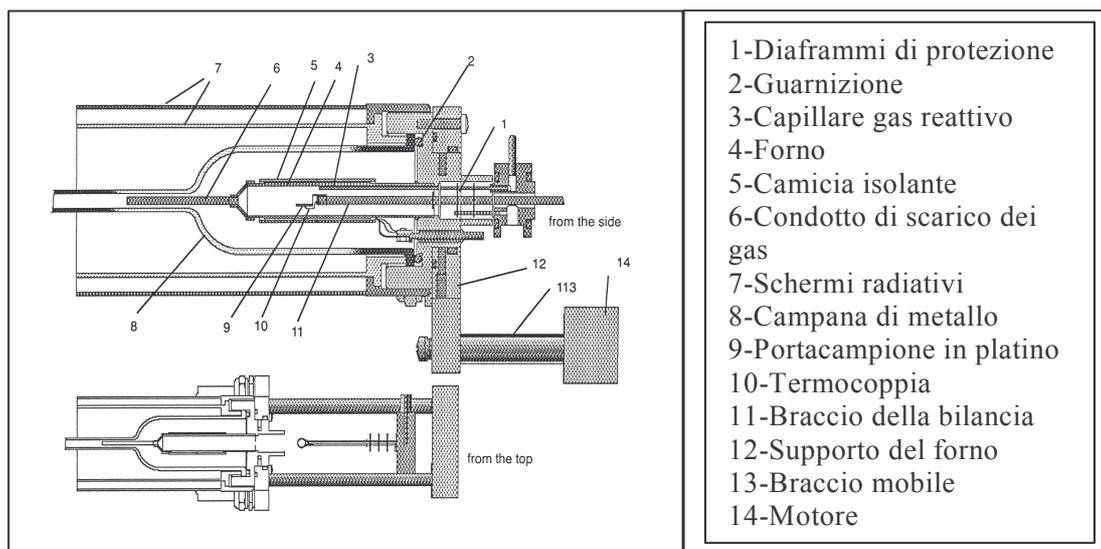


Figura 3.2 - Schema della termobilancia utilizzata

Il campione è caricato in un crogiolo aperto (generalmente di platino o allumina) che viene appoggiato su un piatto portacampione (9) collegato al braccio della bilancia (11).

Immediatamente al di sotto del piatto in platino ha sede un sensore costituito da una termocoppia di tipo "R" (PtRh/Pt) che registra così la temperatura del campione (10).

In questo modo è possibile registrare simultaneamente l'andamento del peso del campione e della temperatura differenziale tra il crogiolo ed il forno (SDTA).

3.3 Analisi FTIR

FTIR ("Fourier Transform Infrared Spectrometry"), è la spettrometria infrarossa in trasformata di Fourier .

La regione infrarossa dello spettro comprende radiazioni con numeri d'onda che vanno da circa 12500 a 100 cm^{-1} , cioè con lunghezze d'onda da 0.8 a 100 μm . La relazione che lega numeri d'onda con lunghezze d'onda è infatti:

$$\text{cm}^{-1} = \frac{10^4}{\mu\text{m}}$$

Di solito nelle rappresentazioni spettrali si usano i numeri d'onda in quanto proporzionali all'energia di vibrazione. Infatti la relazione che lega la variazione di energia con la frequenza della radiazione assorbita o emessa è:

$$\Delta E = h \nu$$

con: $\Delta E = [\text{erg}]$, $h = [\text{erg} \cdot \text{sec}]$, $\nu = [\text{sec}^{-1}]$

Poiché la velocità della luce è:

$$c(\text{cm/sec}) = \lambda \nu$$

Allora:

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda} = hc \nu'$$

Con $\nu' = \frac{1}{\lambda}$, che non è più una frequenza in senso stretto, ma il reciproco di una lunghezza d'onda; si misura in cm^{-1} e si chiama numero d'onda.

Lo spettro infrarosso viene solitamente suddiviso in vicino, medio e lontano infrarosso. La maggior parte delle applicazioni analitiche è tuttavia ristretta alla porzione del medio infrarosso compresa tra i 4000 e i 400 cm^{-1} .

Per assorbire una radiazione infrarossa, una molecola deve subire un netto cambiamento del momento dipolare in seguito ad un moto vibrazionale o rotazionale. Tale cambiamento instaura un campo elettrico che può interagire con il campo elettrico associato alla radiazione IR. Se la frequenza di quest'ultima è esattamente uguale ad una frequenza vibrazionale

naturale della molecola, si verifica un trasferimento netto di energia che dà luogo ad un cambiamento dell'ampiezza della vibrazione molecolare e si ha, in conseguenza, l'assorbimento della radiazione. Lo stesso vale per la rotazione di una molecola.

Gli spettrometri a trasformata di Fourier sono costituiti da quattro componenti di base (Figura 3.3):

- una sorgente che emette radiazione nella frequenza di interesse;
- un interferometro di Michelson che produce l'interferogramma;
- un rivelatore che produce un segnale elettrico in risposta alla radiazione che lo ha colpito;
- un laser che produce una radiazione di una sola frequenza che segue lo stesso cammino della radiazione infrarossa e serve a calibrare lo strumento internamente.

Il cuore del sistema è l'interferometro in tale dispositivo la luce incide su di uno specchio semiriflettente di germanio o KBr, il *beamsplitter*, che trasmette circa il 50% della luce incidente e ne riflette il resto. Il raggio trasmesso viene diretto verso uno specchio mobile, la parte rimanente verso uno specchio fisso. I due raggi poi si ricombinano nel *beamsplitter* dove, avendo percorso distanze diverse, generano interferenza distruttiva o costruttiva per tutte le frequenze della radiazione IR.

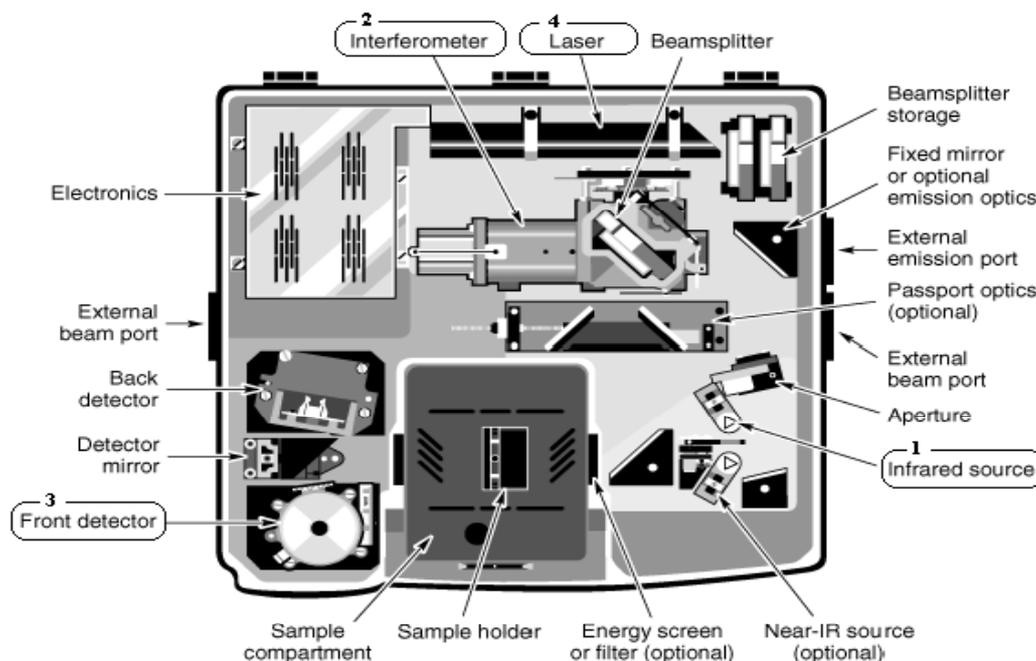


Figura 3.3 - FTIR della Nexus Nicolet, utilizzato presso la SSC

La differenza sostanziale, rispetto ad un infrarosso tradizionale (dispersivo), è che l'interferometro misura simultaneamente tutte le frequenze anziché separarle nei singoli componenti spettrali come fa il monocromatore di uno strumento dispersivo.

Il raggio risultante passa attraverso il campione in analisi e viene in parte assorbito; alla fine giunge al rivelatore.

Il segnale raccolto dal rivelatore è un interferogramma, che contiene l'informazione spettrale: l'interferogramma è la somma delle interferenze costruttive e distruttive di ogni singola lunghezza d'onda della sorgente infrarossa. L'analisi di Fourier permette poi di scomporre la curva nelle sue lunghezze d'onda componenti e di generare quindi uno spettro.

Il riconoscimento spettrale si basa sull'utilizzo di librerie digitali di spettri IR di prodotti in fase gassosa. Il sistema di ricerca e confronto si basa su alcuni algoritmi, di seguito elencati.

- Correlazione: elimina gli effetti dovuti alla variazione della linea di base, è il più utilizzato;
- Differenza assoluta, dà maggior peso alle piccole differenze tra lo spettro incognito e lo spettro di libreria, enfatizzando però l'effetto negativo delle impurità nella ricerca spettrale;
- Differenza quadrata: enfatizza i picchi più grandi nello spettro incognito, e viene usato solitamente per spettri molto “rumorosi”;
- Derivata assoluta: utile per dare risalto alla posizione dei picchi piuttosto che alla loro intensità;
- Derivata quadrata: enfatizza i picchi più grandi e la forma dei picchi.

È possibile effettuare la ricerca su tutto lo spettro, oppure su una o più regioni particolari. Solitamente con il primo tipo di ricerca si individuano i componenti presenti in quantità maggiore, mentre con il secondo si ricercano i picchi o le bande non ancora risolti.

Il software utilizzato^[21] permette inoltre di effettuare operazioni che facilitano il riconoscimento spettrale, tra cui la correzione della linea di base e la sottrazione di uno spettro da un altro.

3.4 Applicazioni TG-FTIR

L'utilizzo delle tecniche TGA e FTIR accoppiate permette di fare valutazioni sulla natura dei gas o vapori generati all'interno di un forno termogravimetrico. I gas rilasciati durante il riscaldamento vengono trascinati dal flusso di gas attraverso una linea riscaldata e convogliati nella cella FTIR dove vengono analizzati in continuo.

Come risultato della prova si ottiene, da una parte la perdita di peso del campione in funzione del tempo e della temperatura (analisi TG) e dall'altra una “cascata” di spettri che

rappresentano qualitativamente la composizione della miscela gassosa in uscita dal forno della termobilancia (analisi FTIR) in funzione del tempo o della temperatura raggiunta all'interno del forno termogravimetrico (Figura 3.4).

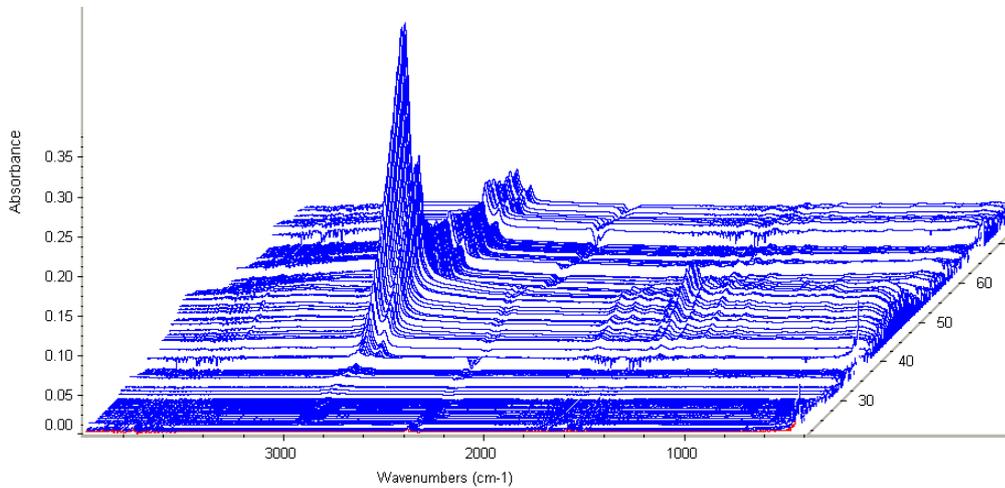


Figura 3.4 – Cascata di spettri

In base all'analisi degli spettri generati e con il supporto di banche dati è possibile identificare la natura dei gas rilasciati durante la prova (Figura 3.5).

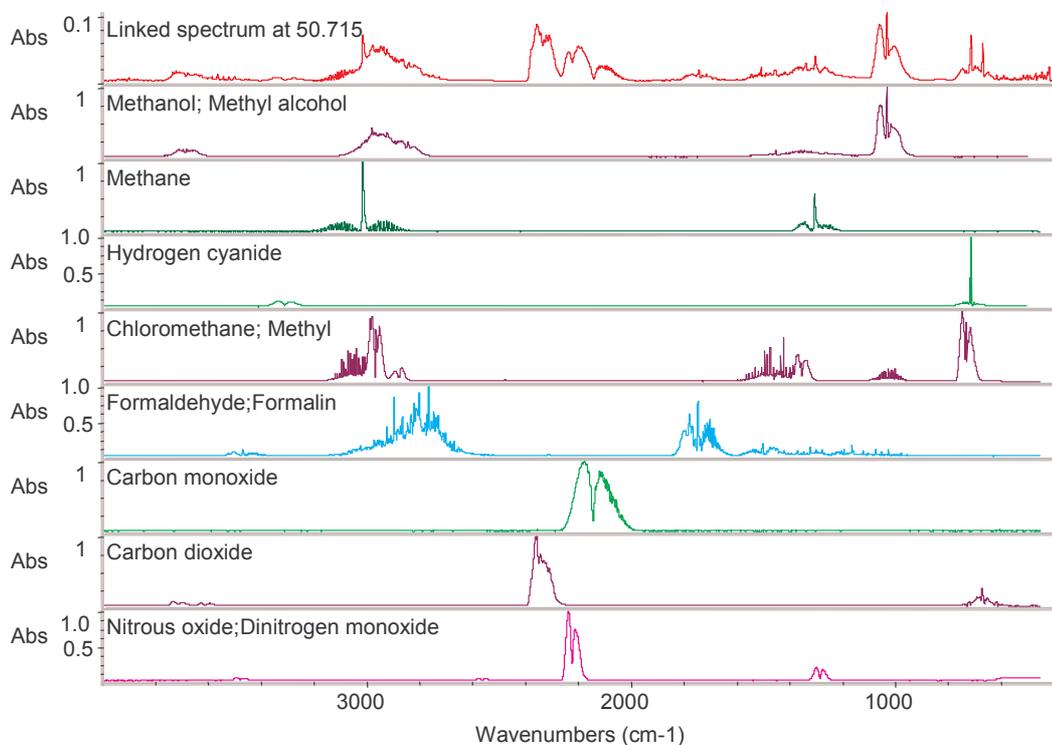


Figura 3.5 – Esempio di spettro IR con composti identificati

La prova può essere rappresentata anche dall'andamento della curva Gram-Schmidt (che rappresenta l'andamento degli integrali degli spettri FTIR ottenuti, in funzione della temperatura o del tempo).

3.5 Spettrometria di massa

Lo spettrometro utilizzato (Pfeifer Vacuum Thermostar) è un quadrupolo con possibilità di analisi MID che è stata sfruttata nelle analisi. Gli spettrometri di massa sono rilevatori universali e quindi rilevano composti che lo spettrometro FTIR non rileva, come ad esempio l'azoto molecolare o l'idrogeno.

Lo strumento è collegato all'uscita dello FTIR tramite un capillare in silice fusa riscaldato a temperatura regolabile (è stato settato il più delle volte a 200°C), per evitare che i gas si condensino nella linea otturandola.

Capitolo IV

4.1 PARTE SPERIMENTALE

4.1.1 Derivati dell'idrossilammina: alchil- e aril-idrossilammine^[22]

I composti analizzati in questo studio sono essenzialmente alchil- e aril-idrossilammine oltre all'acido acetoidrossammico e all'acido O-metil-acetoidrossammico.

Le alchil-idrossilammine inferiori sono liquidi moderatamente volatili oppure sono solidi a basso punto di fusione, miscibili o molto solubili in acqua. I composti O-sostituiti hanno un punto di ebollizione più basso di quelli N-sostituiti; tutti formano sali con gli acidi, però sono basi molto più deboli dell'ammoniaca o delle ammine corrispondenti. Il gruppo ossidrilico delle idrossilammine è debolmente acido (pK_a circa 12-13, leggermente più forte di quello dell'acqua). Le aril-idrossilammine sono basi più deboli e acidi più forti dei corrispondenti composti alchilici. Le idrossilammine semplici sono incolori e trasparenti all'ultravioletto.

L'acido acetoidrossammico è solido, mentre l'acido O-metil-acetoidrossammico è liquido, a causa dell'assenza del legame idrogeno del gruppo OH.

4.1.2 Prove sperimentali

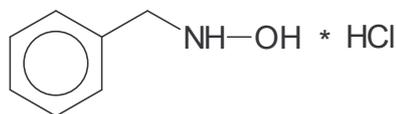
Le prove DSC sono state condotte in crogioli d'acciaio e alcune in crogioli d'oro, entrambi chiusi e sigillati in atmosfera sia inerte (azoto), per evidenziare solamente eventuali effetti decompositivi, sia in aria statica, per studiare l'eventuale presenza di effetti ossidativi. La velocità di riscaldamento è stata di 5°C/min per tutte le prove, con rampe di riscaldamento fino a 280°C per i crogioli d'acciaio (i quali sono dotati di *O-ring* di tenuta, che si deteriora al di sopra dei 280°C) e fino a 400°C per i crogioli d'oro.

Le prove TG-FTIR sono state condotte in crogiolo di platino e flusso d'azoto (100-250 ml/min), con riscaldamento di 10°C/min, da 30 a 500°C.

I campioni analizzati sono tutti standard commerciali Fluka ad alto grado di purezza, forniti da Andrea Belotti della Farchemia di Treviglio, eccetto la metossiammina in soluzione acquosa al 70%, preparata nella medesima azienda.

4.2 N-BENZIL-IDROSSILAMMINA CLORIDRATO

4.2.1 Generalità



L’N-benzil-idrossilammina cloridrato ($C_7H_9NO \cdot HCl$) si presenta come polvere bianca, con un PM di 159.61 g/mol e una T_f di 110°C; è irritante per occhi, pelle e sistema respiratorio (soprattutto per il tratto superiore) e può essere nociva se assorbita attraverso la pelle, ingerita o inalata^[23]. Viene usata come reagente in sintesi organica.

4.2.2 Stabilità termica

In Figura 4.2.1 è riportata la curva DSC eseguita in crogiolo d’acciaio, atmosfera d’aria. Si osserva un effetto endotermico (due picchi) tra 90 e 110°C ($\Delta H = 72$ J/g) imputabile alla fusione del campione; a partire da 110°C si manifesta un effetto esotermico ($\Delta H = -1149$ J/g).

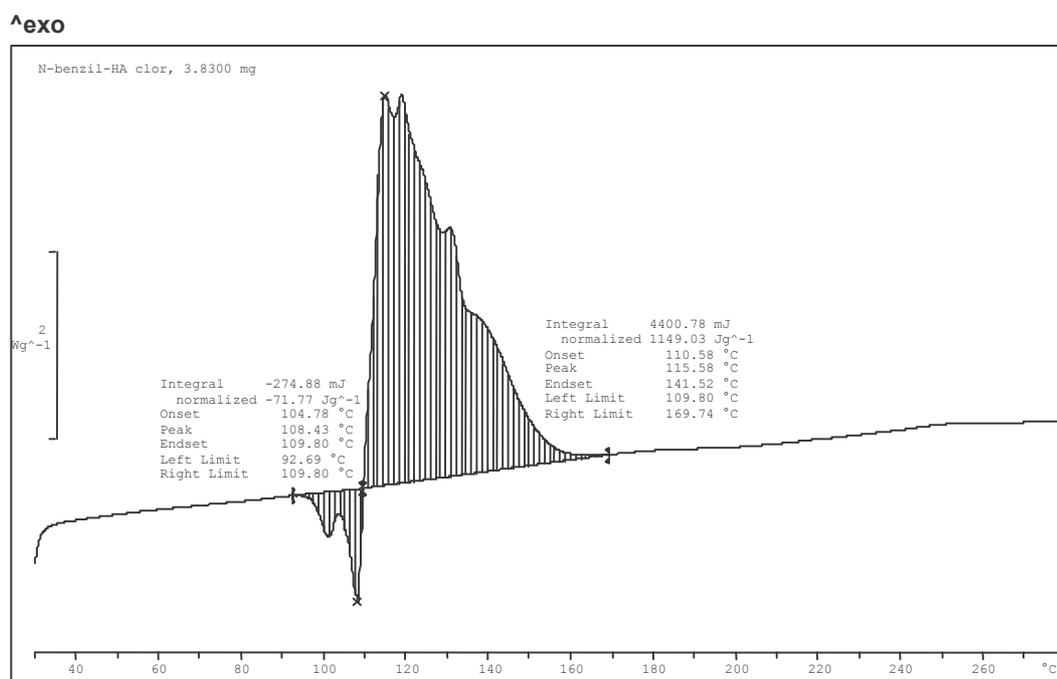


Figura 4.2.1 - DSC N-benzil-idrossilammina cloridrato
Eseguita in acciaio e aria

La prova condotta in atmosfera d'azoto (Figura 4.2.2) é sostanzialmente identica a quella in aria: l'effetto esotermico é pertanto da attribuire alla decomposizione dell'N-benzil-idrossilamina cloridrato che si osserva in queste condizioni operative a partire da 110°C circa dopo la fusione.

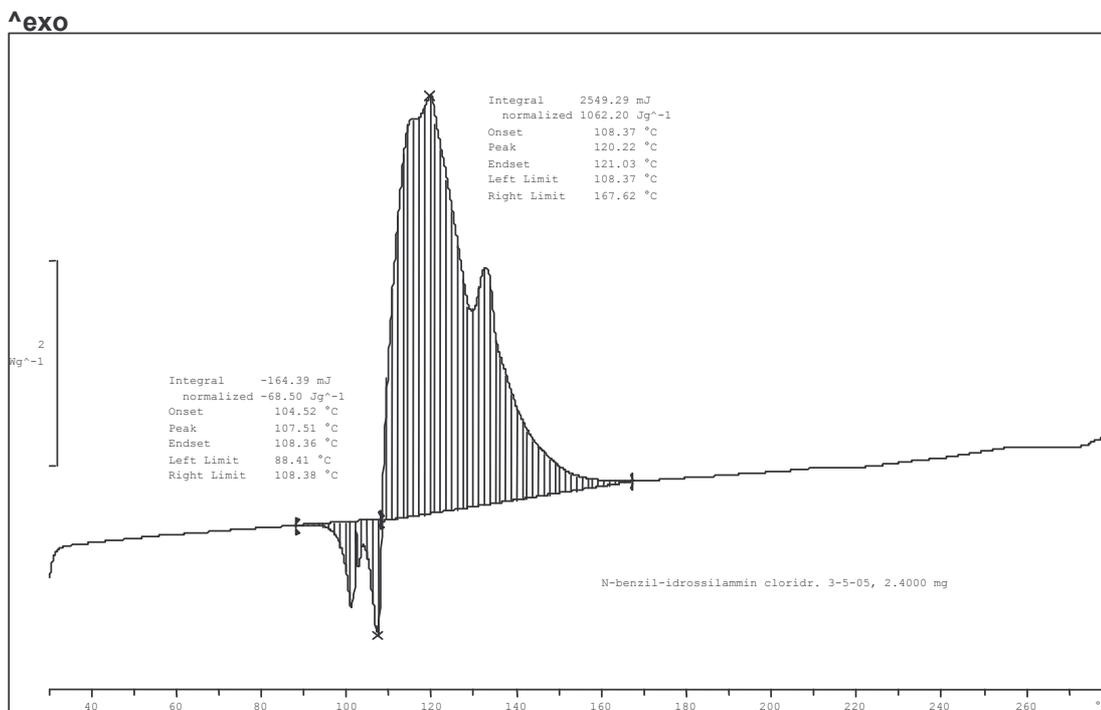


Figura 4.2.2 - DSC N-benzil-idrossilamina cloridrato
Prova eseguita in acciaio e azoto

Come già riportato per i sali di idrossilamina, é probabile che il materiale del crogiolo influenzi i risultati delle prove DSC: per valutare eventuali effetti catalitici é stata quindi condotta una prova in crogiolo dorato.

In Figura 4.2.3 si osserva che l'effetto esotermico decompositivo avviene a temperatura più alta (160°C rispetto 110°C delle prove precedenti): é pertanto ipotizzabile che gli ioni metallici rilasciati dalla superficie d'acciaio, catalizzano la reazione di decomposizione dell'N-benzil-idrossilamina cloridrato. L'energia liberata durante la decomposizione é confrontabile a quella misurata per la prova in acciaio (ΔH di circa -1000 J/g), inoltre non si notano ulteriori effetti fino a 400°C.

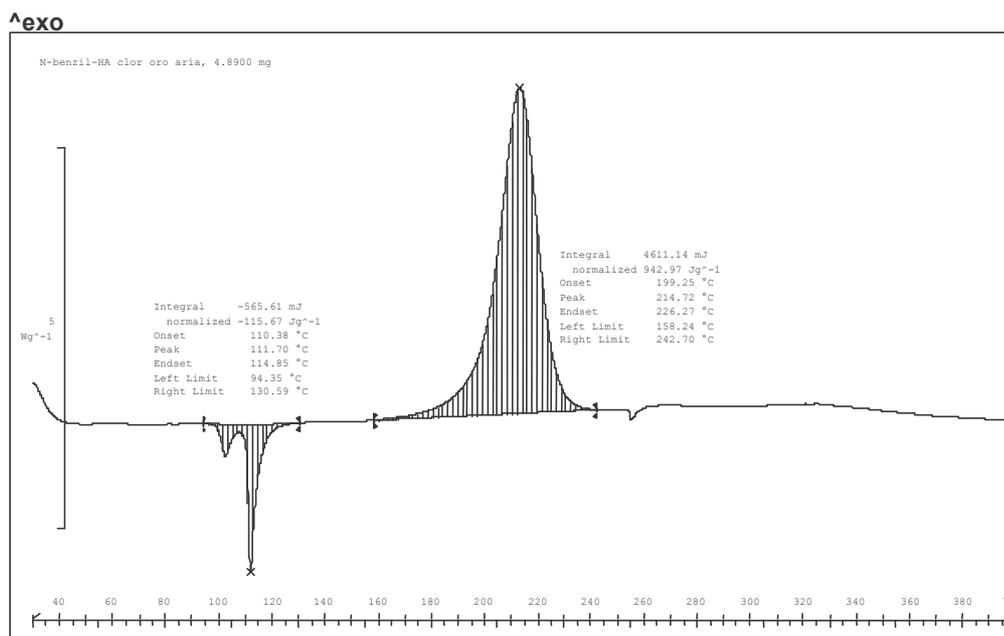


Figura 4.2.3 - DSC N-benzil-idrossilamina cloridrato
Prova eseguita in oro e aria

4.2.3 Prodotti di decomposizione

In Figura 4.2.4 è riportato il grafico della prova TG eseguita con flusso di 110 ml/min di N₂.

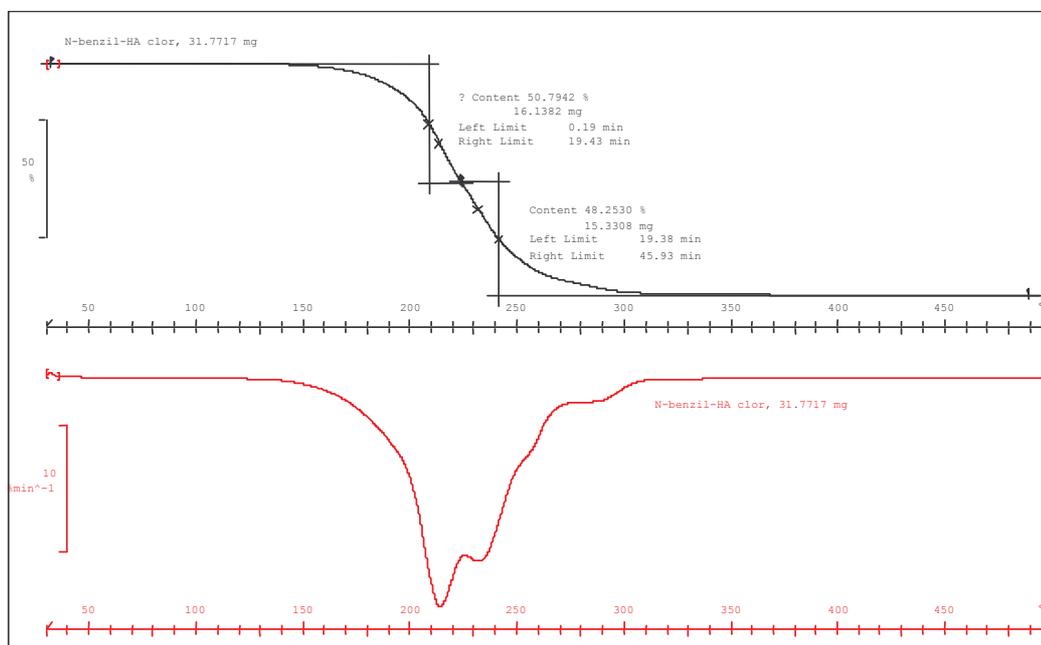


Figura 4.2.4 – Curva termogravimetrica (nera) dell’N-benzil-idrossilamina cloridrato
con rispettiva derivata prima (rossa)

Dalla curva DTG (derivata prima) si evidenziano almeno quattro picchi. La perdita non è rapida, quindi la decomposizione non ha carattere esplosivo.

Dall'analisi della curva Gram-Schmidt della prova FTIR è possibile, per ogni prodotto di decomposizione individuato, rilevare l'andamento dell'evoluzione gassosa in funzione della temperatura, ovvero l'intensità di segnale generata da un picco caratteristico della sostanza presa in esame (Figura 4.2.7).

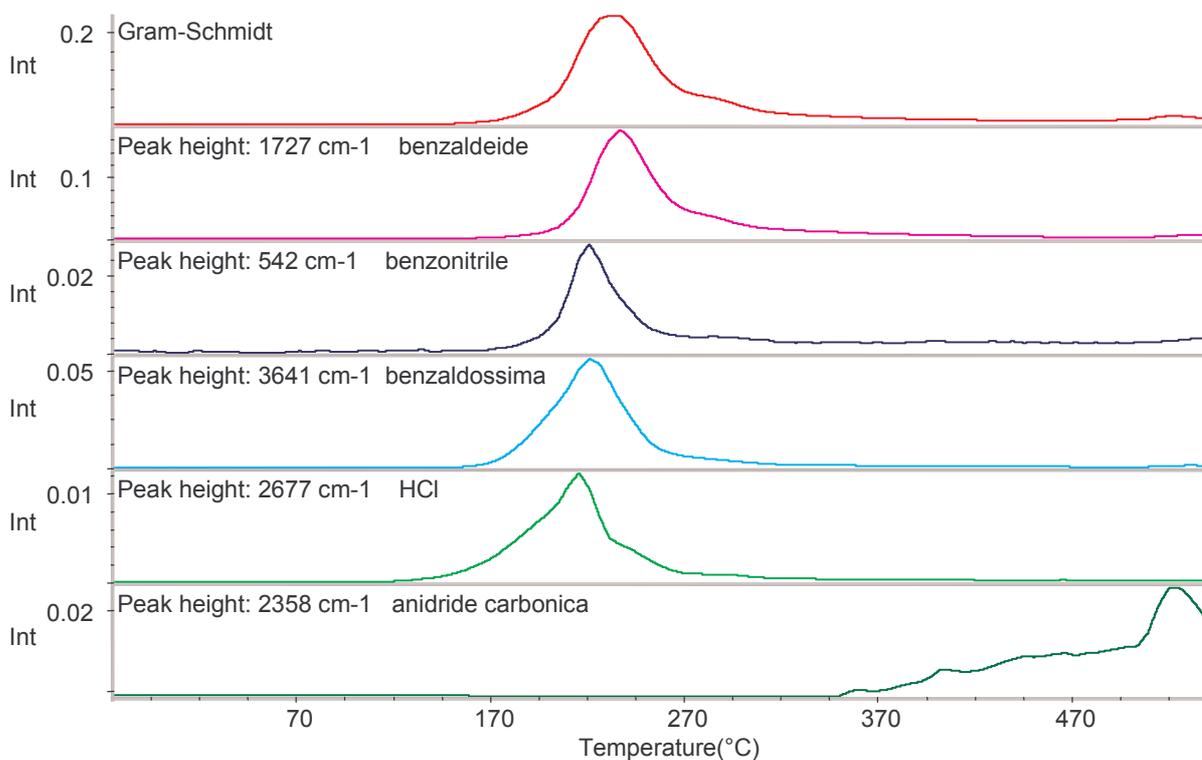


Figura 4.2.7 – Curva Gram-Schmidt e andamento dei singoli prodotti di decomposizione

L'analisi dei dati della prova TG-FTIR su questa sostanza ha permesso di evidenziare che la decomposizione con conseguente perdita di peso inizia a circa 130°C con liberazione di HCl, cui fa immediatamente seguito il rilascio di benzaldeide, benzonitrile, benzaldossima. Anidride carbonica e monossido di carbonio si sviluppano solo a fine prova, a temperature elevate.

L'analisi FTIR permette una valutazione qualitativa della miscela dei prodotti di decomposizione. Di seguito, in Figura 4.2.5 e Figura 4.2.6, vengono riportati due spettri IR, rappresentativi delle miscele gassose generate, per effetto della decomposizione dell'*N*-benzil-idrossilamina cloridrato, rispettivamente alla temperatura alla quale si è osservata la massima velocità di perdita di peso (222°C) e al termine della prova (500°C).

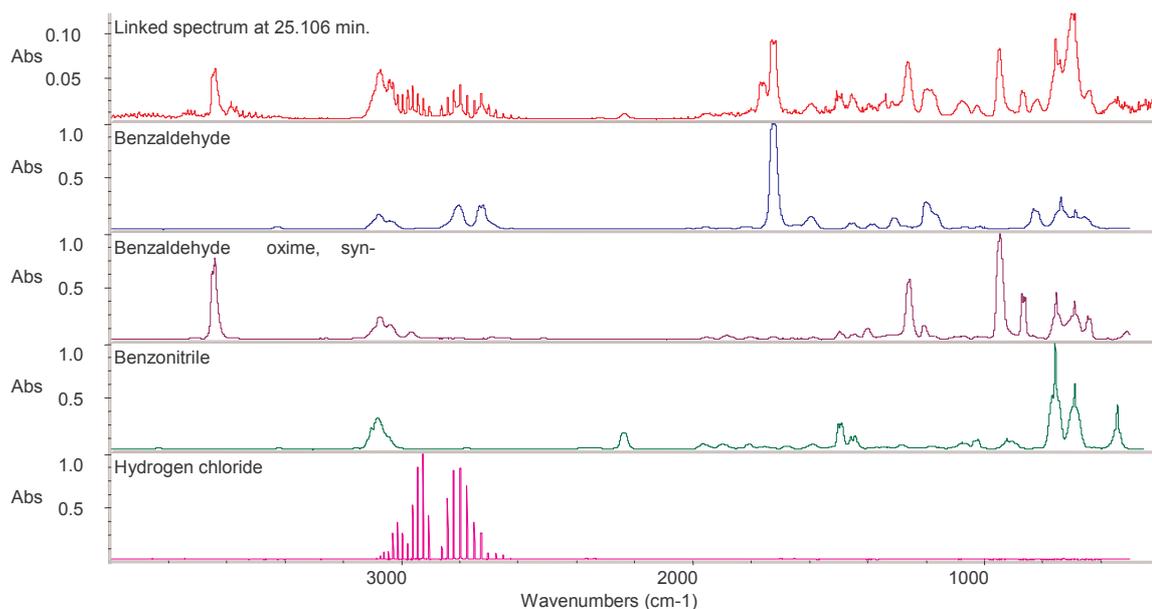


Figura 4.2.5 – Spettro FTIR a 222°C

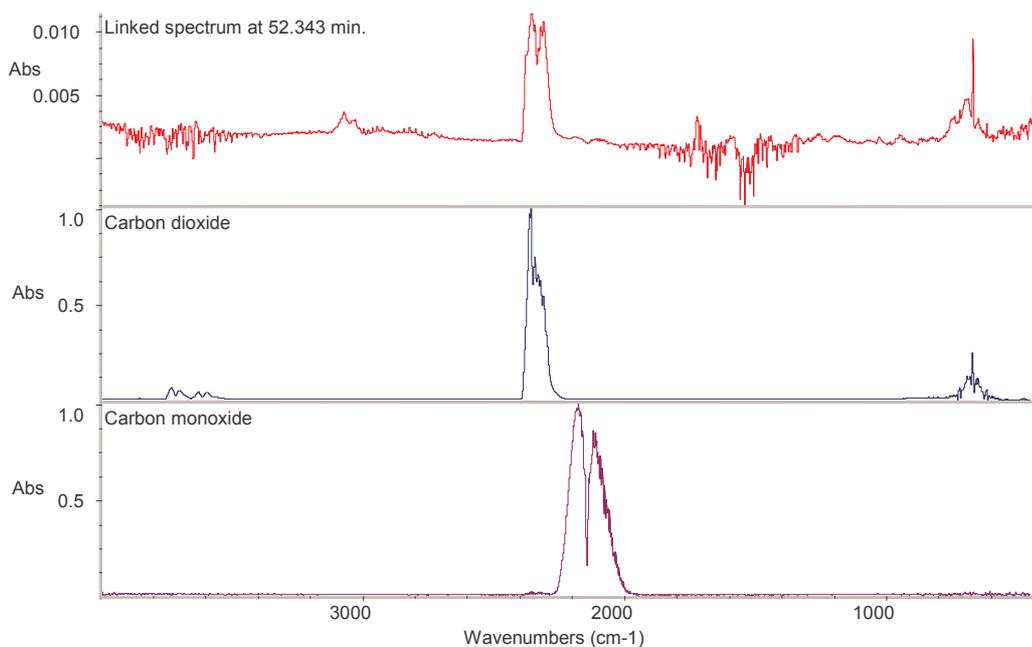


Figura 4.2.6 – Spettro FTIR a 495°C

I prodotti di decomposizione identificati sono: benzaldossima, benzonitrile, benzaldeide, acido cloridrico, anidride carbonica e monossido di carbonio.

Sulla benzaldossima non esistono molti dati, neppure sulle schede di sicurezza; non sono comunque da escludere proprietà dannose; ha T_f pari a 24-27°C^[24].

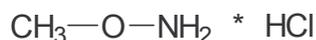
Il benzonitrile é liquido a T_{amb} ; é nocivo a contatto con la pelle e per ingestione. Ha temperatura di autoaccensione di 550°C e flash point di 70°C^[24].

La benzaldeide é liquida a T_{amb} ; é nociva solo per ingestione ed è narcotizzante ad alte concentrazioni in atmosfera; a basse concentrazioni è irritante. Ha una temperatura di autoaccensione di 190°C, flash point di 64°C; limiti di esplosività in aria: 1.4-13.5% in volume^[25].

L'acido cloridrico è un gas incolore, di odore pungente, non infiammabile, chimicamente molto stabile, soffocante e corrosivo. Allo stato di vapore ha azione irritante sulle mucose, sulla congiuntiva e sulla faringe, ed azione ustionante. La concentrazione massima ammissibile nei luoghi di lavoro con esposizione di 8 ore al giorno per 5 giorni alla settimana è di 5 ppm in volume nell'aria. L'acido cloridrico allo stato perfettamente secco ed a temperatura ordinaria, è corrosivo nei riguardi di diversi materiali, quali acciaio inossidabile, alluminio e sue leghe, magnesio e sue leghe, mentre non attacca acciaio, ghisa, nichel, rame, piombo ed altri metalli. In presenza di umidità, anche in tracce modeste, corrode la maggior parte dei metalli ed occorre l'impiego di materiali speciali, quali nickel e hastelloy, per resistere a tale azione^[26].

4.3 METOSSIAMMINA CLORIDRATO

4.3.1 Generalità



La metossiammina cloridrato ($\text{CH}_5\text{NO}\cdot\text{HCl}$) si presenta come solido cristallino bianco. È irritante per la pelle; è solubile in acqua e alcol; ha punto di fusione a $151^\circ\text{C}^{[10]}$ ed un PM di 81.5 g/mol. Viene usata come reagente in sintesi.

4.3.2 Stabilità termica

La prova DSC ha portato ai risultati della Figura 4.3.1.

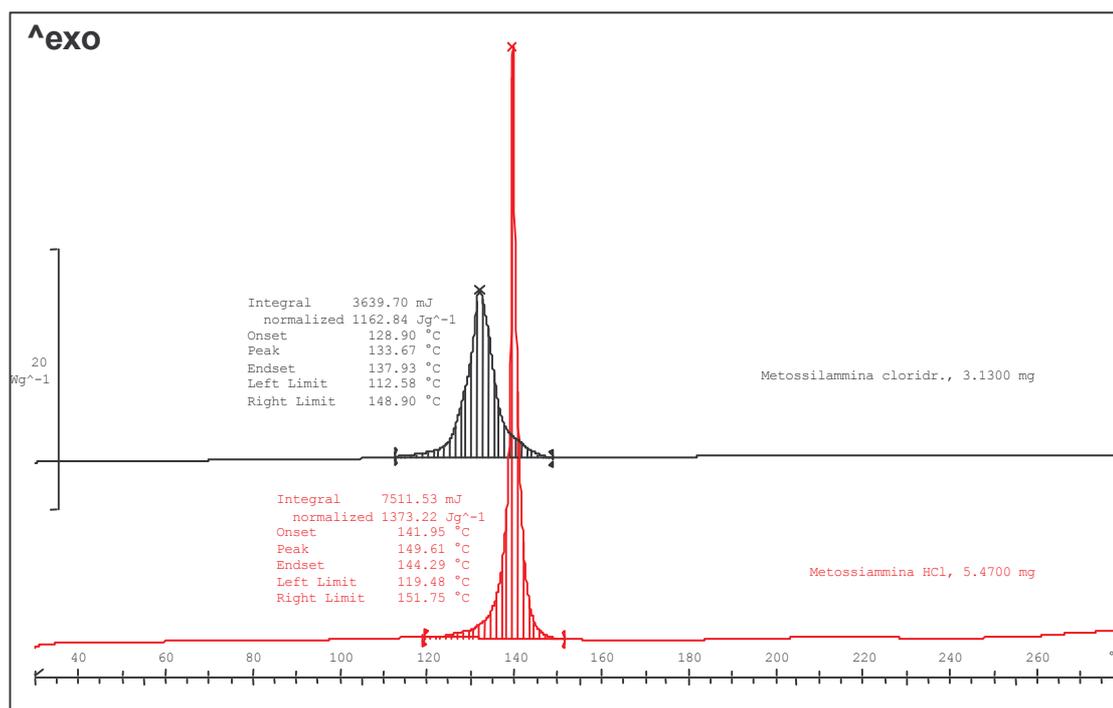


Figura 4.3.1 - Confronto tra prova in aria (rossa) e azoto (nera), entrambe in acciaio

Dalla prova in aria (rossa) si nota che la metossiammina cloridrato si decompone senza fondere (assenza di picchi endotermici) a partire da $115\text{--}120^\circ\text{C}$, sviluppando -1373 J/g ; anche qui probabilmente vi è un effetto catalitico di ioni ferro visto che la letteratura dichiara che la T_f è di 151°C ; la prova in azoto evidenzia un rilascio di calore più graduale di -1162 J/g ; si evince che in aria i prodotti di decomposizione vengono ossidati.

4.3.3 Prodotti di decomposizione

In Figura 4.3.2 viene presentata la curva TG e DTG.

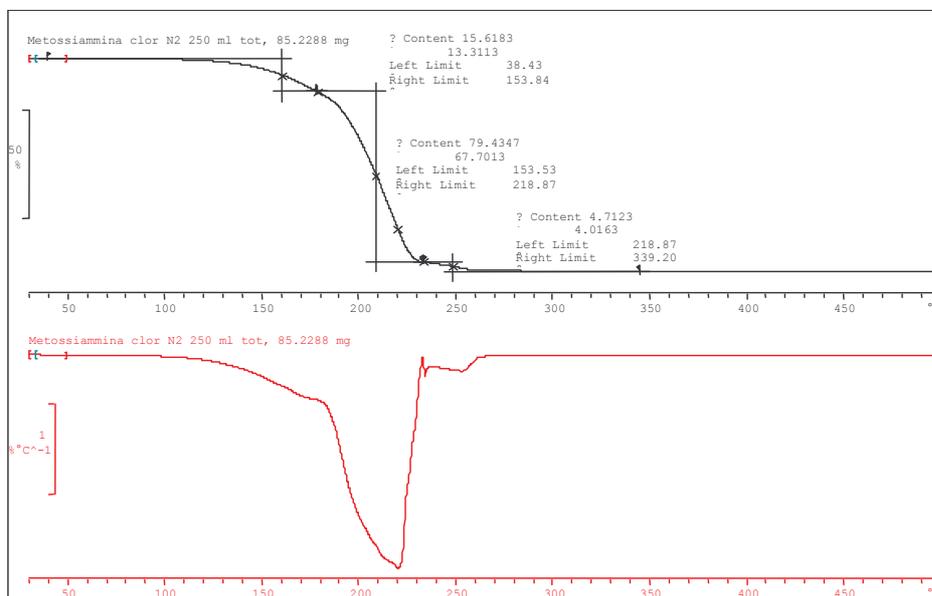


Figura 4.3.2 – TG (nera) e DTG (rossa) della metossiammina cloridrato

Si notano, dalla DTG, almeno quattro picchi poco pronunciati: il rilascio dei prodotti di decomposizione è graduale e quindi non esplosivo.

L'intensità di un picco caratteristico di ciascun prodotto di decomposizione è stata rilevata per tutta la prova in modo da ottenere l'evoluzione gassosa del composto considerato (Figura 4.3.3).

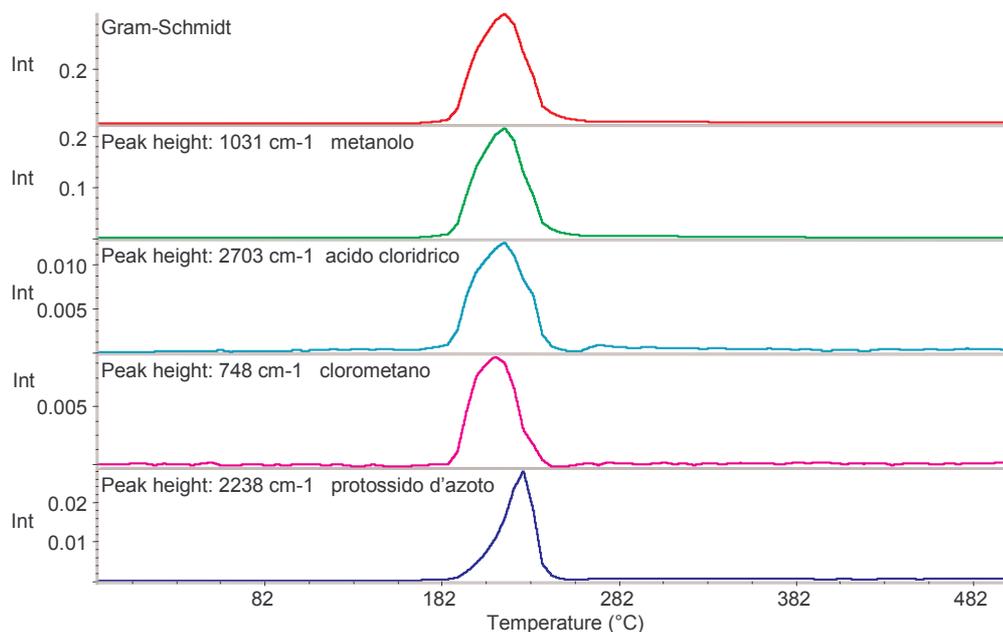


Figura 4.3.3 – Gram-Schmidt e andamento dei singoli composti rilevati

Come si può notare i prodotti di decomposizione sono rilasciati contemporaneamente a partire da 170°C circa.

Per conoscere la composizione della miscela gassosa (riportata in Figura 4.3.4) rilasciata dalla decomposizione del campione è stata eseguita come sempre una ricerca in banca dati.

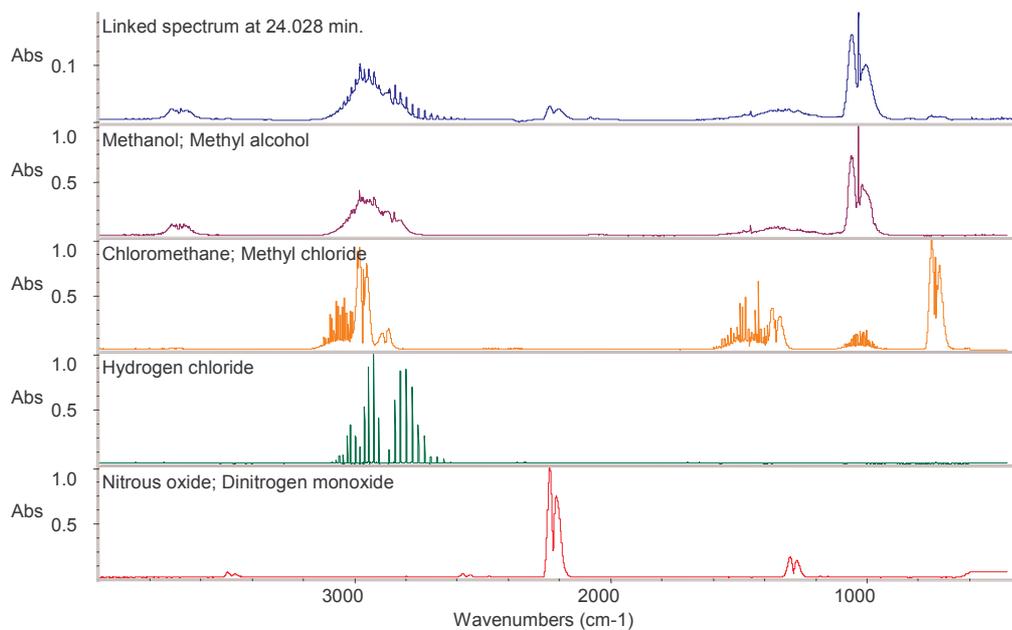


Figura 4.3.4 - Spettro a T = 222°C

In Figura 4.3.5 è riportato un ingrandimento del picco caratteristico del clorometano tra 660 e 800 cm^{-1} , che in figura 4.3.4 non si nota per la bassa intensità.

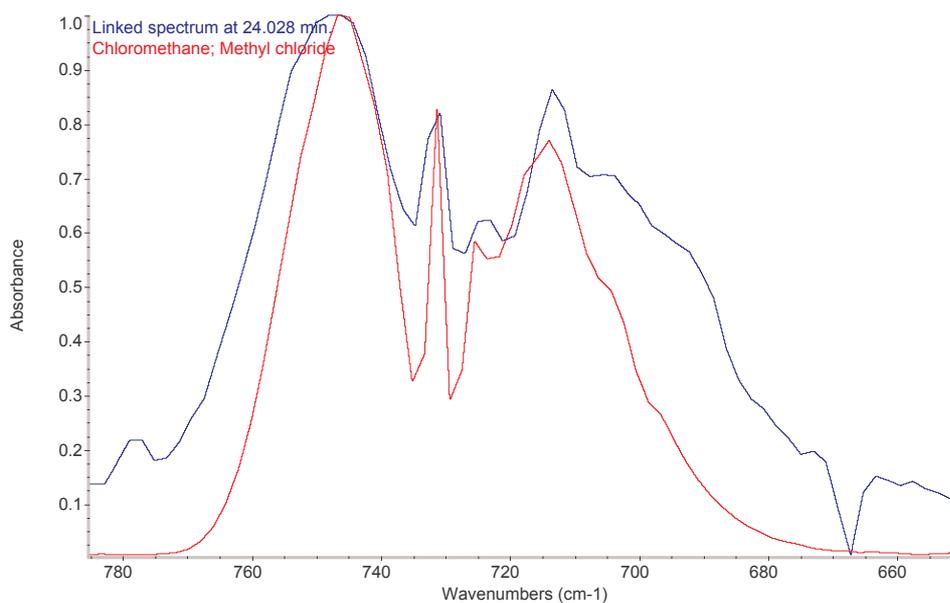


Figura 4.3.5 – Picco tra 660 e 800 cm^{-1}

Come accennato precedentemente nel Capitolo III a Pag. 20, lo FTIR non è in grado di rilevare composti che non assorbono la radiazione IR, quali N_2 o Cl_2 ; visto che nella decomposizione dell'idrossilammina cloridrato è stato osservato sviluppo di azoto molecolare si è pensato che anche questa sostanza avrebbe potuto generarlo durante la decomposizione: si è fatto quindi uso anche dello spettrometro di massa, con cui è stata svolta un'analisi MID. Oltre all' N_2 sono stati ricercati Cl_2 , N_2O , NO_2 , HCN , $HNCO$.

In Figura 4.3.6 viene riportato il grafico ottenuto.

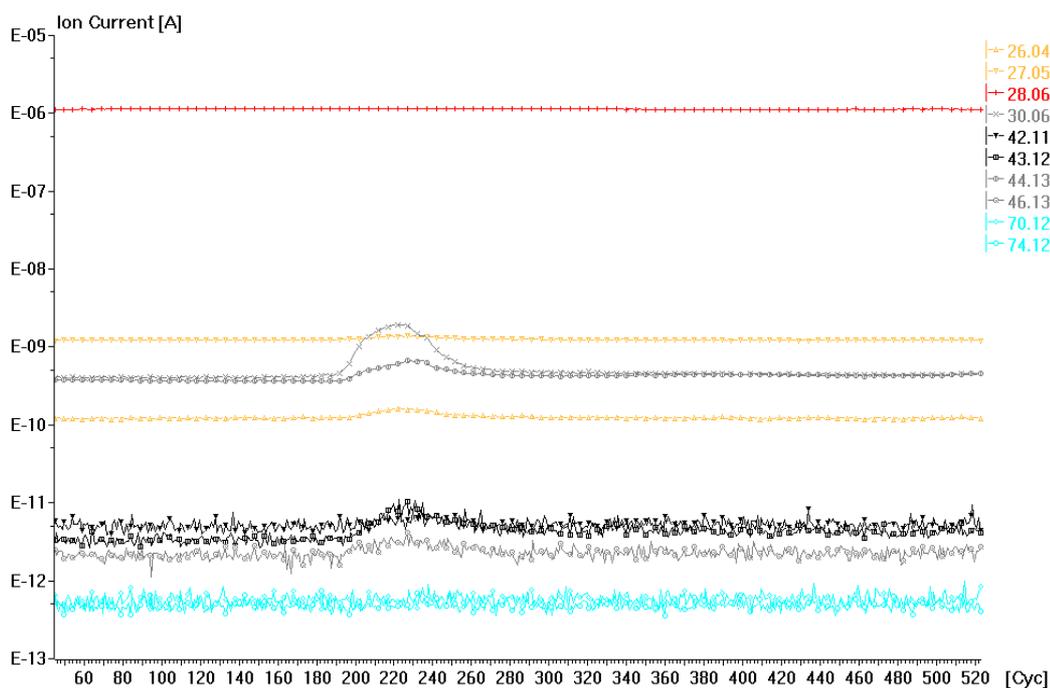


Figura 4.3.6 – Intensità di corrente rilevate con lo spettrometro di massa

Il protossido d'azoto (rilevato in tracce anche nello FTIR) ha masse 44.13 e 30.06, in grigio; il biossido d'azoto ha masse 46.13 e 30.06, anch'esse in grigio (la massa di 30.06 è dell' NO che si forma dai due composti nello ionizzatore): le tre masse aumentano contemporaneamente e quindi la presenza dei due ossidi è confermata.

La massa 28.06 dell'azoto non aumenta e neppure quelle del cloro, in azzurro, quindi il composto in esame non rilascia questi due gas; l'acido cianidrico ha masse 26 e 27 in giallo e l'acido isocianico ha masse 42 e 43 in nero: anche questi due composti sono stati rilevati

Una particolarità riscontrata nella decomposizione della metossiammina cloridrato è che all'uscita del fornello TG è avvenuto il deposito di una sostanza solida di colore bianco: si è supposto fosse cloruro d'ammonio (ovviamente impuro) derivante dalla reazione tra

ammoniaca (prodotta dalla decomposizione della metossiammina come si mostrerà nel prossimo paragrafo) e acido cloridrico.

Questa ipotesi è stata confermata confrontando la curva DSC di questo residuo con quella del cloruro d'ammonio nelle medesime condizioni.

I prodotti di decomposizione identificati sono quindi: metanolo, acido cloridrico, clorometano, protossido d'azoto, biossido d'azoto, acido cianidrico e acido isocianico.

Il metanolo è velenoso se ingerito, inalato o assorbito dalla cute e causa mal di testa, nausea, cecità e addirittura morte, a seconda della dose e della via di assunzione (la dose mortale per ingestione va dai 100 ai 250 ml ma si sono verificati decessi anche con 30 ml). Inoltre la sua temperatura di autoaccensione è pari a 455°C, il punto di infiammabilità a coppa chiusa è di soli 12°C; il limite di esplosione inferiore è 5.5% e quello superiore 36.5%, entrambi in aria e in volume^[10].

Il clorometano è anch'esso velenoso e può portare anche al coma se l'esposizione è prolungata. È infiammabile^[10].

L'acido cianidrico è ancora più velenoso: 300 ppm di vapori di acido cianidrico nell'aria possono uccidere una persona nell'arco di pochi minuti. La tossicità è dovuta allo ione cianuro che legandosi allo ione ferro contenuto nell'emoglobina del sangue blocca il trasporto dell'ossigeno ai tessuti del corpo. È un acido debole, incolore, con caratteristico odore di mandorle; provoca vesciche al contatto con la pelle^[10].

L'acido isocianico è più conosciuto nella forma di vari esteri; comunque è un acido forte e provoca vesciche sulla pelle^[10].

Il protossido d'azoto è un gas incolore, inodore, non infiammabile, chimicamente stabile, non tossico; è un comburente, e può quindi favorire il propagarsi d'incendi alimentando le fiamme in presenza di sostanze combustibili. Un ulteriore pericolo deriva dalla possibilità di effetti asfissianti in quanto un eccesso di concentrazione nell'aria porta ad una riduzione del tenore di ossigeno necessario alla respirazione: il protossido di azoto, infatti, è più pesante dell'aria e pertanto tende a depositarsi nelle zone basse dei locali e resta entro i serbatoi se non vengono opportunamente areati^[27].

Il biossido di azoto è anch'esso mortale: una breve esposizione a 100 ppm di questo gas rosso-bruno è pericolosa; un'esposizione a 200 ppm può essere fatale. Non è infiammabile ma supporta la combustione di fosforo, carbonio e zolfo^[10]. La concentrazione massima ammissibile nella miscela con aria, per esposizioni di 8 ore al giorno per 8 giorni alla settimana, è 3 ppm in volume^[28].

4.3.4 Analisi quantitativa

Per la metossiammina cloridrato è stata condotta anche un'analisi quantitativa.

Per rilevare la quantità dei prodotti di decomposizione gassosi bisogna disporre di rette di taratura allo stesso flusso di carrier con cui si è eseguita la prova (250 ml/min di N₂ in questo caso). Sono state costruite rette di taratura per metanolo ed acido cloridrico, mentre per il CH₃Cl è stata utilizzata una retta presente nel software di quantificazione; il condensato in uscita dal forno è stato pesato su bilancia analitica dopo estrazione dal forno; i composti azotati sono stati ricavati per differenza.

In Tabella 4.6.1 si riportano i valori percentuali ottenuti e in Figura 4.3.10 il grafico a settori risultante dalla quantificazione.

Tabella 4.6.1 – Percentuale in peso dei prodotti di decomposizione

	CH₃OH	HCl	CH₃Cl	Condensato	NO_x, HCN, HNCO
%	24	17	1	40	18

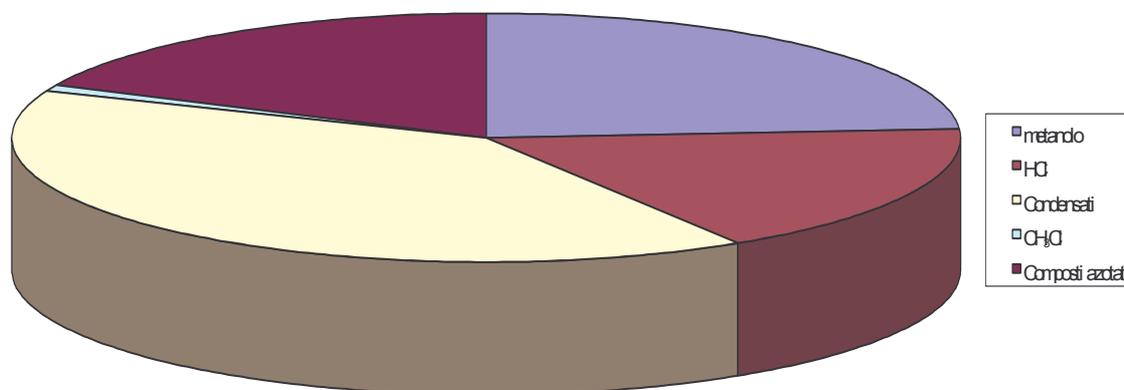


Figura 4.3.10 – Valori percentuale e grafico a settori dei prodotti di decomposizione della metossiammina cloridrato

4.4 SOLUZIONE ACQUOSA DI METOSSIAMMINA AL 70%

4.4.1 Generalità

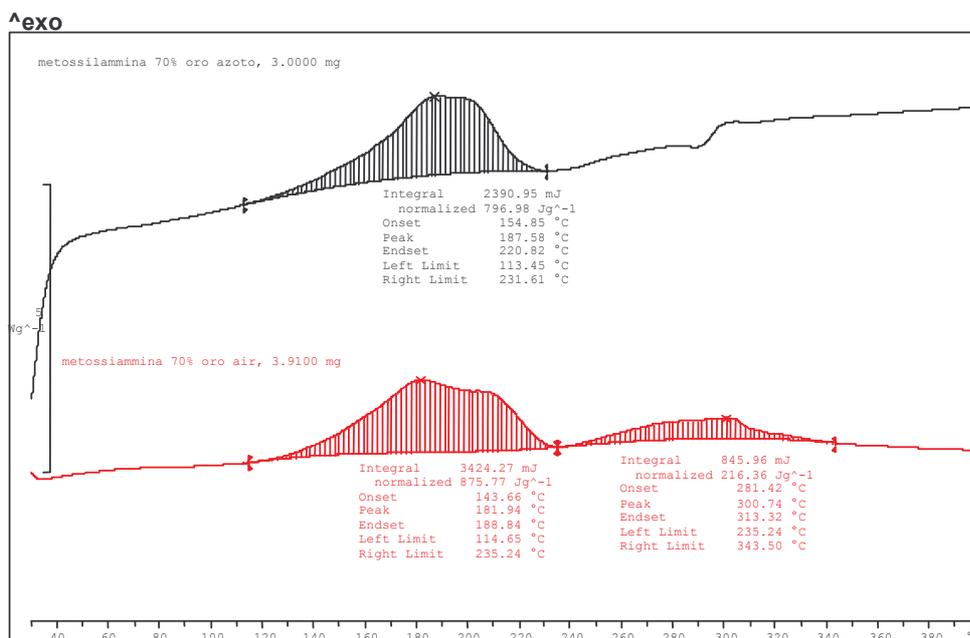


La metossiammina (CH_5NO) è altamente velenosa ed è fortemente irritante, ha uno sgradevole odore di pesce; ha punto di ebollizione pari a $49\text{--}50^\circ$, è miscibile con acqua, alcol, ed etere, ha un PM di 47.05 g/mol .

Viene preparata trattando acido idrossilammindisulfonico con metilsolfato oppure partendo da idrossiuretano. Viene usata come reagente analitico per aldeidi e chetoni e come intermedio in processi di sintesi^[10].

4.4.2 Stabilità termica

Le prove riportate sono state eseguite in oro, sia in aria che azoto (Figura 4.4.1).



**Figura 4.4.1 – DSC metossiammina 70% in acqua
In nero la prova in azoto, in rosso quella in aria**

La prova in aria presenta un primo effetto esotermico a partire da 115°C , seguito immediatamente da un secondo effetto, che arriva fino a 345°C ; la somma dei due effetti é di circa -1100 J/g .

In azoto si presenta un solo effetto ($\Delta H = -797 \text{ J/g}$), corrispondente, come temperatura di inizio e di fine, al primo effetto della prova in aria: i prodotti di decomposizione della metossiammina subiscono quindi fenomeni di ossidazione.

4.4.3 Prodotti di decomposizione

Si riportano le curve TG e DTG in Figura 4.4.2.

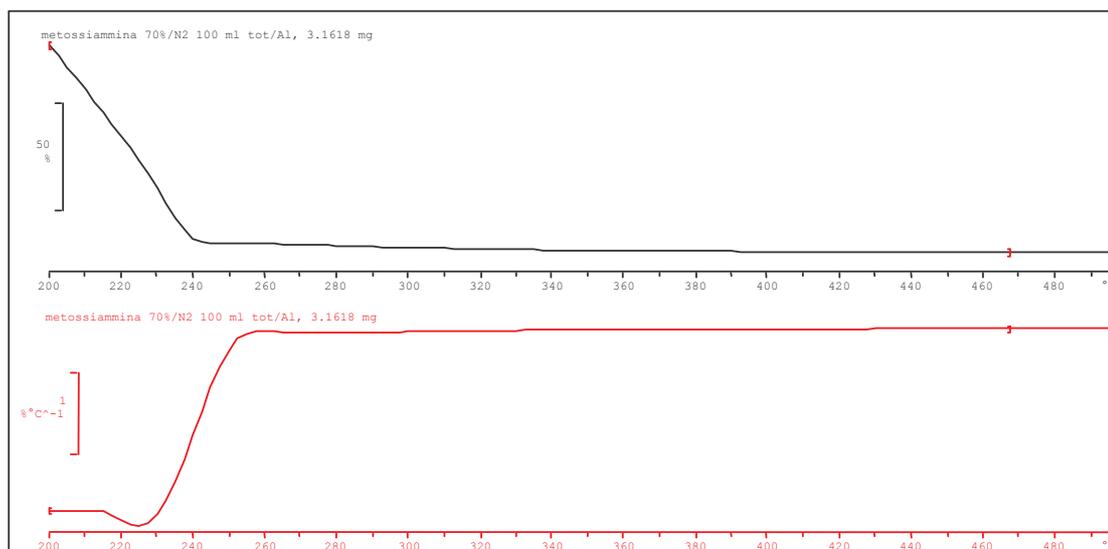


Figura 4.4.2 – TG (nera) e DTG (rossa) della soluzione al 70% di metossiammina

Vista l'alta volatilità della metossiammina la prova è stata effettuata in crogiolo d'alluminio chiuso e forato, in modo da trattenere la sostanza un po' più a lungo nel forno per permetterne la decomposizione; anche il riscaldamento è stato rapido, di 150°C al minuto a partire da 200°C , fino a 500°C . Il flusso d'azoto utilizzato è di 100 ml al minuto.

È superfluo riportare la curva Gram-Schmidt e l'evoluzione dei singoli prodotti di decomposizione, in quanto l'allontanamento dal crogiolo avviene troppo rapidamente: di conseguenza le curve appaiono solamente come reciproco della DTG:

Si riporta, in Figura 4.4.3, uno spettro IR con i composti che lo generano.

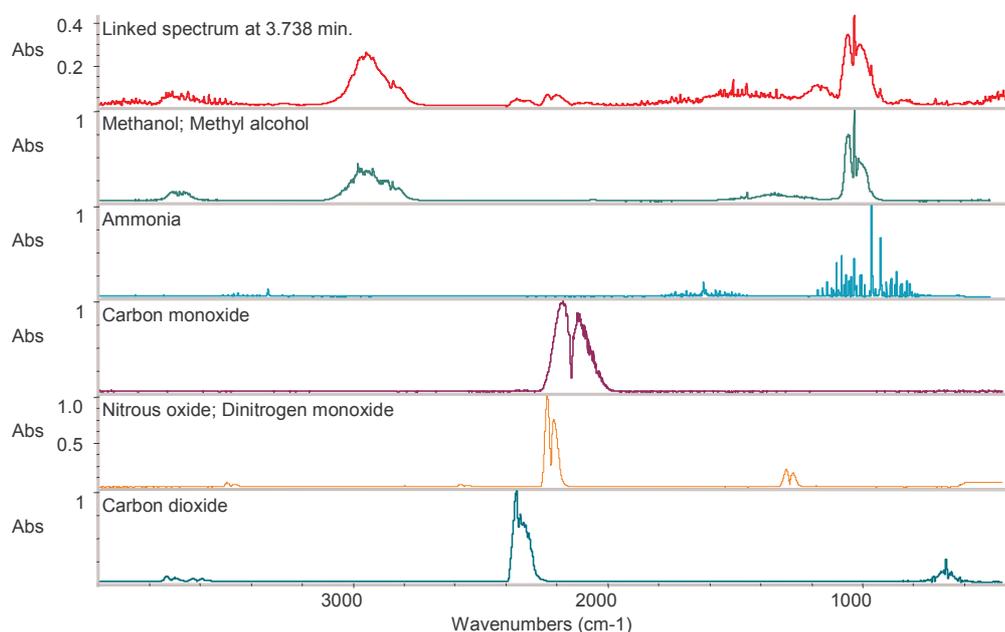


Figura 4.4.3 – Spettro a T = 500°C

La decomposizione rilascia metanolo, ammoniaca, protossido d'azoto, anidride carbonica e monossido di carbonio.

L'ammoniaca è un gas incolore, di odore pungente, poco infiammabile, tossico. È irritante per occhi, naso, gola. ha azione irritante sulle mucose della congiuntiva, delle narici e della faringe. La concentrazione massima ammissibile nei luoghi di lavoro con esposizione di 8 ore al giorno per 5 giorni alla settimana è di 25 ppm in volume nell'aria. L'ammoniaca ha inoltre effetto ustionante.

Pur essendo classificata come fluido infiammabile, l'ammoniaca, per la sua elevata temperatura di infiammabilità (690°C) ed i limiti ristretti di infiammabilità della miscela (15+27%) è meno pericolosa di altri gas, anche perché la sua presenza in aria é facilmente avvertibile.

In concentrazione di oltre 400 ppm in volume nell'aria provoca azioni broncopolmonari acute mentre al di sotto di tale limite può provocare disturbi alle vie respiratorie superiori con tosse, irritazione e nei casi più gravi, vomito. Una concentrazione superiore a 1500 ppm può provocare la morte per soffocamento ed emorragia polmonare. Allo stato liquido, a contatto della pelle, può provocare ustioni anche gravi^[29].

Come affermato nel precedente capitolo la presenza di ammoniaca conferma che anche nel cloridrato essa si forma ma reagisce con l'acido cloridrico formando cloruro d'ammonio, e non viene di conseguenza rilevata allo FTIR.

É utile a questo punto effettuare un confronto tra la stabilità termica della soluzione di metossiammina e della metossiammina cloridrato (Figura 4.4.4), entrambe effettuate in crogiolo d'oro, sia in aria che in azoto.

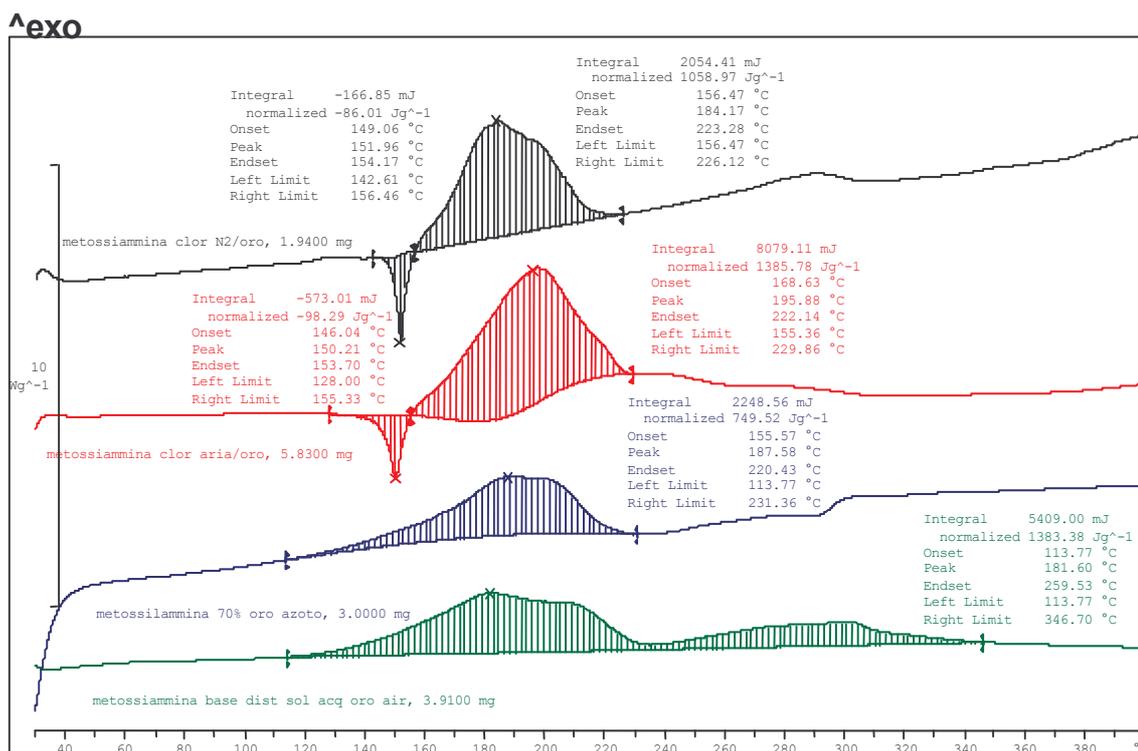
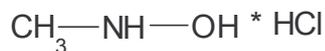


Figura 4.4.4 – Confronto DSC tra metossiammina 70% in soluzione e cloridrato

Anche in questo caso, come per l'idrossilammina e il suo cloridrato, la metossiammina cloridrato é più stabile e inoltre si nota il punto di fusione che in acciaio era assente.

4.5 N-METIL-IDROSSILAMMINA CLORIDRATO

4.5.1 Generalità



Sull'N-metil-idrossilammina cloridrato ($\text{CH}_5\text{NO} \cdot \text{HCl}$) non esistono dati in letteratura, a parte il PM di 81.5 g/mol.

Si presenta come solido bianco a temperatura ambiente.

4.5.2 Stabilità termica

Vengono riportate in Figura 4.5.1 le curve DSC eseguite in crogioli d'acciaio.

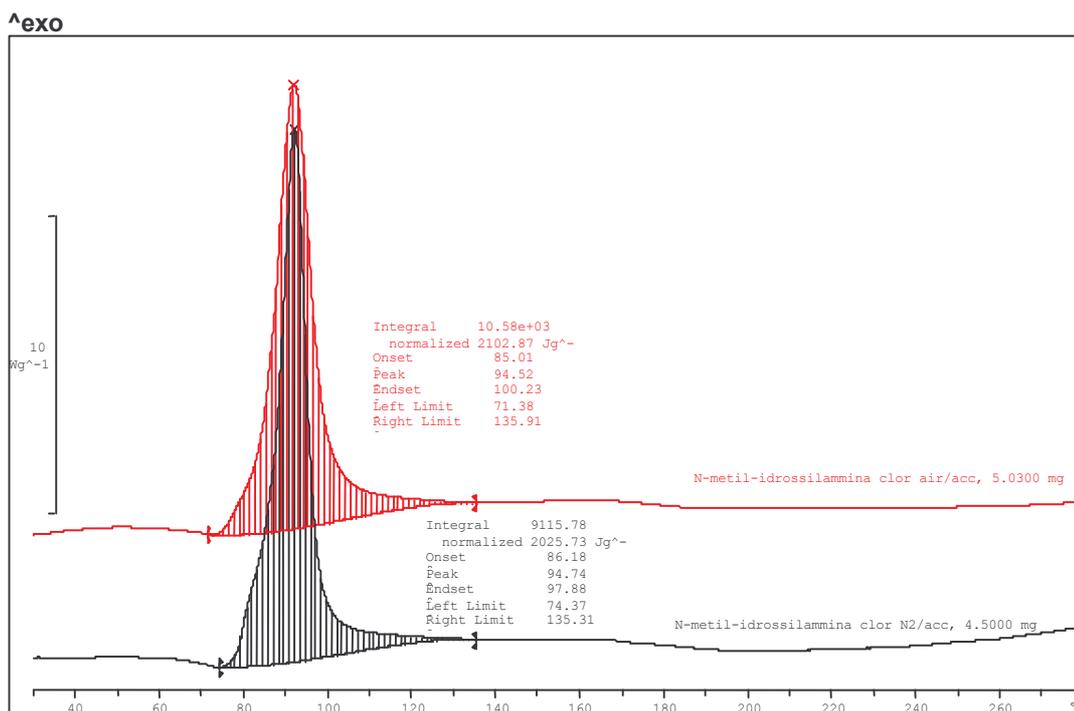


Figura 4.5.1 – DSC in aria (rosso) e azoto (nero), entrambe in acciaio

L'effetto esotermico in aria ha un valore di ben -2102 J/g, quella in azoto (nera), ha un valore analogo, -2025 J/g; quindi non sono presenti fenomeni di ossidazione rilevanti dei prodotti di decomposizione. Il ΔH_{eso} è molto elevato e la temperatura di inizio decomposizione è di soli 75°C.

4.5.3 Prodotti di decomposizione

Di seguito (Figura 4.5.2) viene riportata la prova termogravimetrica.

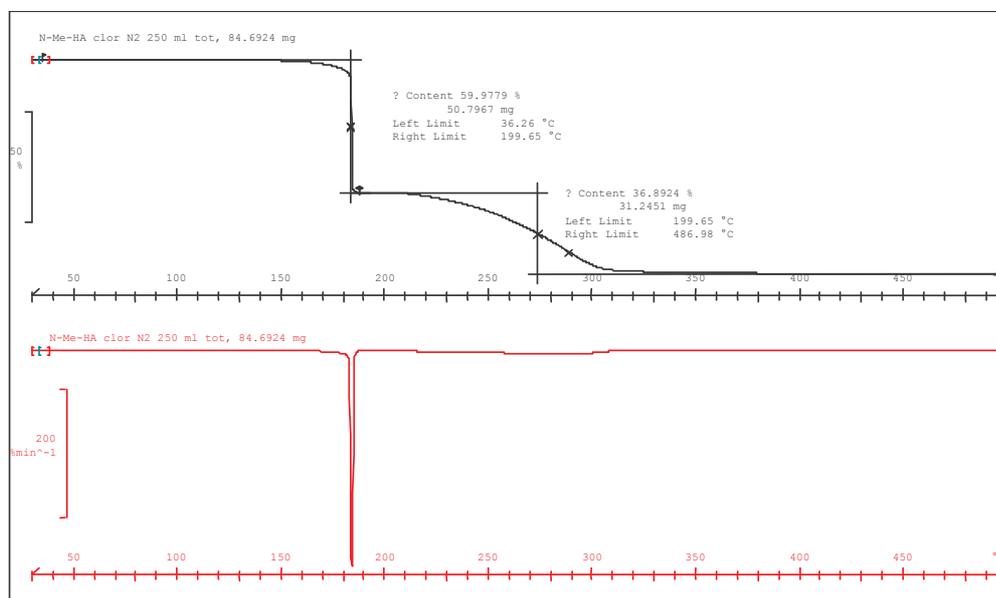


Figura 4.5.2 – TG (nera) e DTG (rossa) con flusso di 250 ml al minuto

La prima perdita di peso si rileva a 180°C circa ed è violenta, tipica di una decomposizione esplosiva; la seconda è più graduale, e continua fino a 325°C circa. Il fatto che in DSC ci sia stata la decomposizione a 75°C fa pensare che anche in questo caso si siano formati ioni ferro dai crogioli che hanno catalizzato in maniera considerevole la decomposizione stessa.

L'andamento della Gram-Schmidt e dei singoli prodotti è quello di Figura 4.5.3.

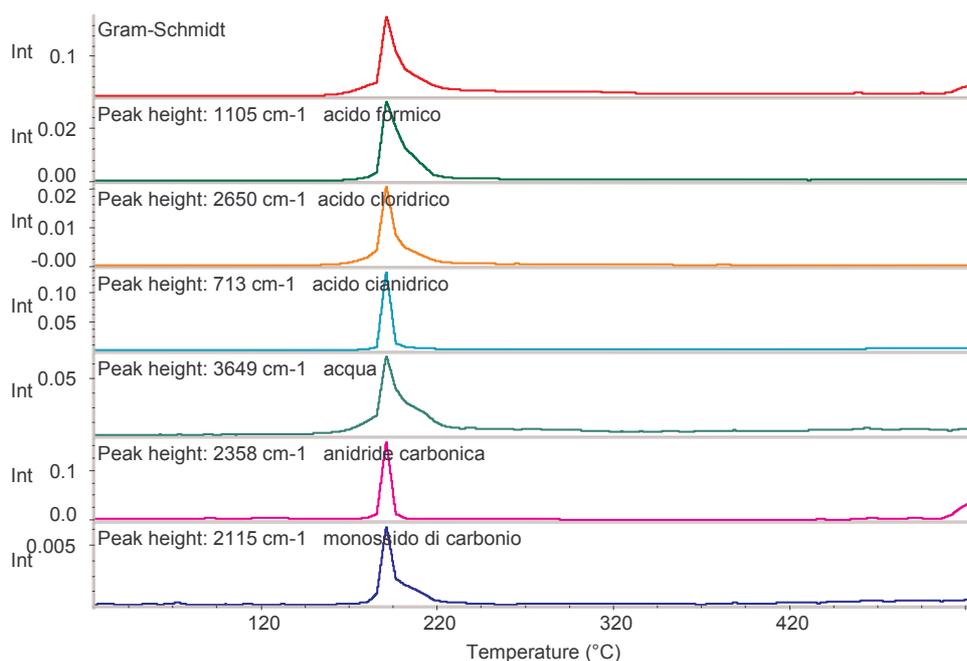


Figura 4.5.3 – Gram-Schmidt e prodotti di decomposizione

Lo spettro al picco della Gram-Schmidt, con i relativi prodotti che lo generano, alla temperatura di 190°C, viene presentato in Figura 4.5.4.

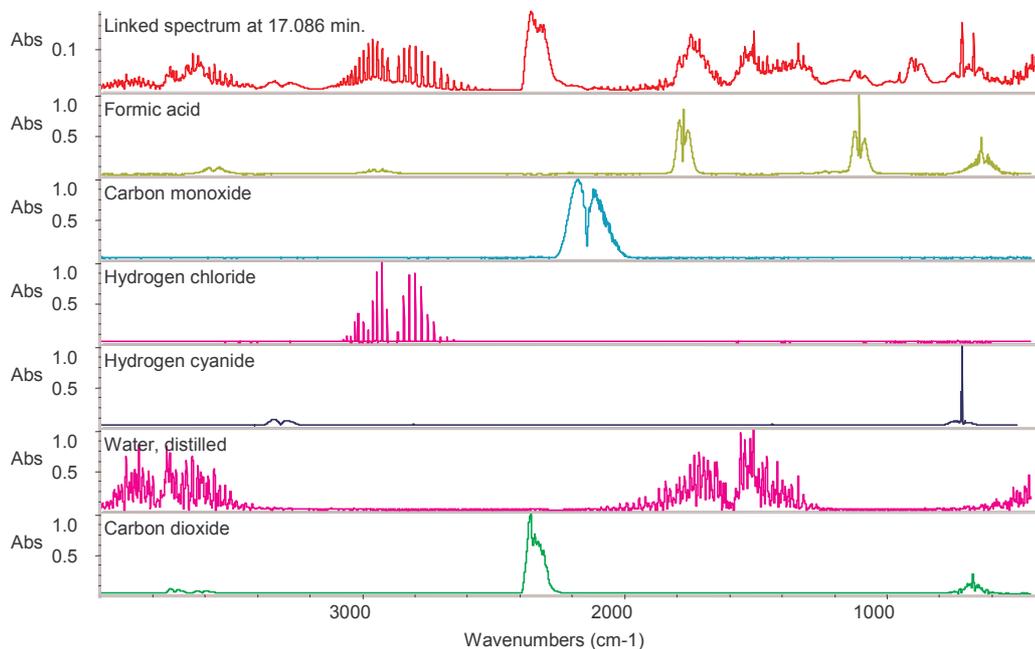
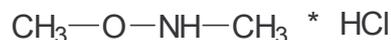


Figura 4.5.4 – Spettro al picco della Gram-Schmidt, T = 190°C

Un nuovo prodotto non incontrato finora è l'acido formico: a temperatura ambiente è liquido ($T_{\text{eb}} = 100.8^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{f}} = 8.4^{\circ}\text{C}$), ha odore pungente; è infiammabile: ha un flash point di 59°C , una temperatura di autoaccensione di 480°C . Sintomi di sovraesposizione sono: irritazione agli occhi, alla pelle, alla gola e nausea. Non è sospetto cancerogeno^[10].

4.6 N,O-DIMETIL-IDROSSILAMMINA CLORIDRATO

4.6.1 Generalità



L’N,O-dimetil-idrossilamina cloridrato ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}\cdot\text{HCl}$) si presenta come polvere bianca; fonde a 111°C , ha un PM di 97.55 g/mol ed é irritante per occhi, vie respiratorie e pelle: bisogna prendere le giuste precauzioni nel caso di sviluppo di polveri^[24].

4.6.2 Stabilità termica

Vengono riportate in Figura 4.6.1 le curve DSC rilevate in acciaio, sia in aria che in azoto.

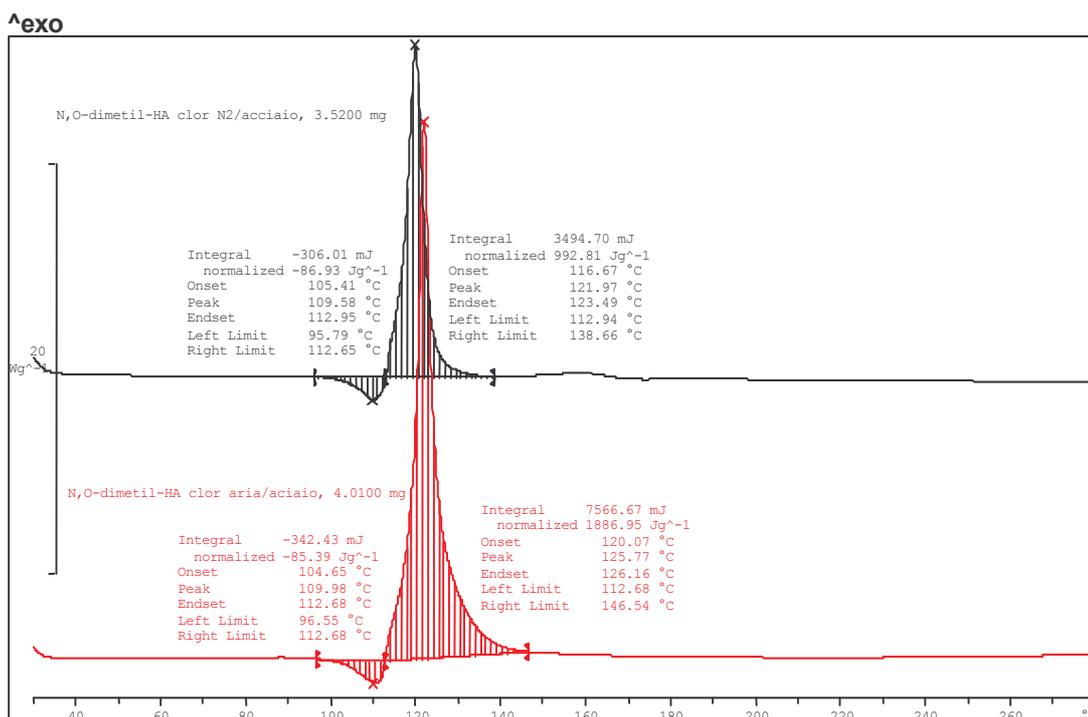


Figura 4.6.1 – DSC in crogiolo d’acciaio, in aria (rossa) e in azoto (nera)

Si nota la fusione da 100°C a 115°C , con picco proprio a 111°C , che conferma il dato in letteratura, in entrambe le curve; la prova in aria presenta un effetto esotermico di -1886 J/g ; la prova in azoto sviluppa invece -993 J/g . La differenza é imputabile a fenomeni di ossidazione dei prodotti di decomposizione.

4.6.3 Prodotti di decomposizione

In Figura 4.6.2 viene riportata la prova termogravimetrica con rispettiva derivata prima.

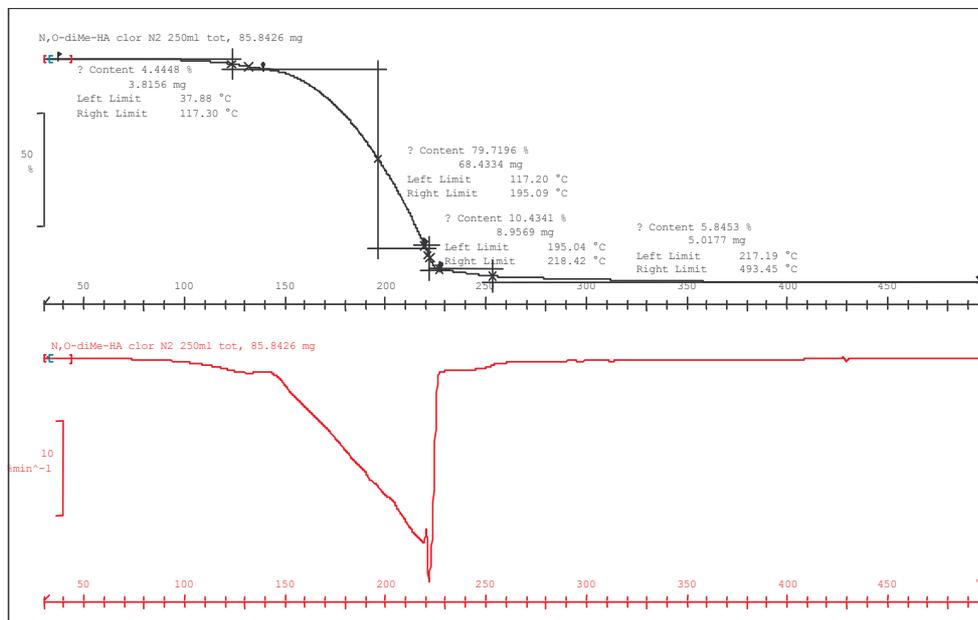


Figura 4.6.2 – TG e DTG di N,O-dimetil-idrossilamina cloridrato

Si notano almeno quattro picchi in DTG; la perdita inizia a 110°C. La velocità di perdita, in generale, è graduale per tutta la prova, a parte in corrispondenza del picco in DTG a 220°C. Di seguito si riporta l'andamento della Gram-Schmidt e dello sviluppo dei singoli prodotti di decomposizione (Figura 4.6.3).

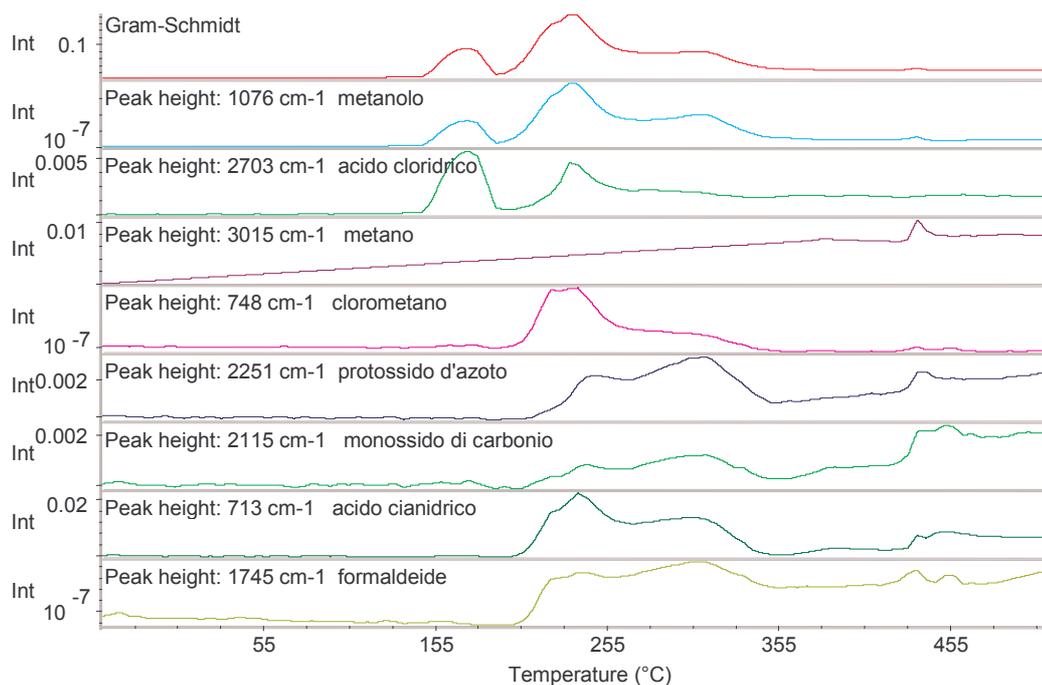


Figura 4.6.3 – Gram-Schmidt e prodotti di decomposizione

In figura 4.6.4 e 4.6.5 vengono riportati alcuni spettri IR di miscele gassose con i composti che li generano trovati sempre con l'aiuto di banche dati.

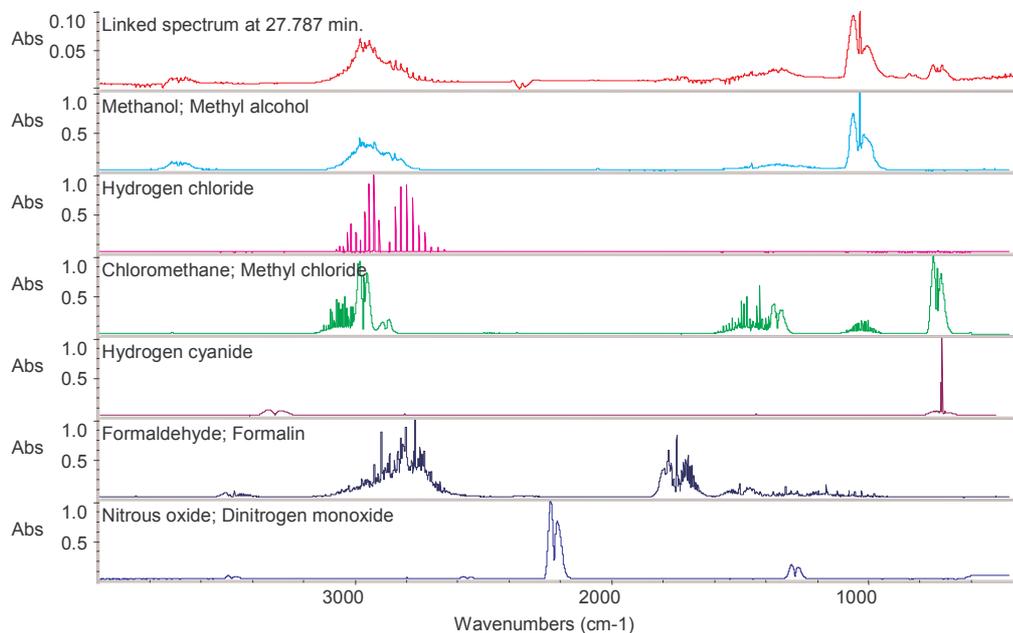


Figura 4.6.4 – Spettro a T = 233°C

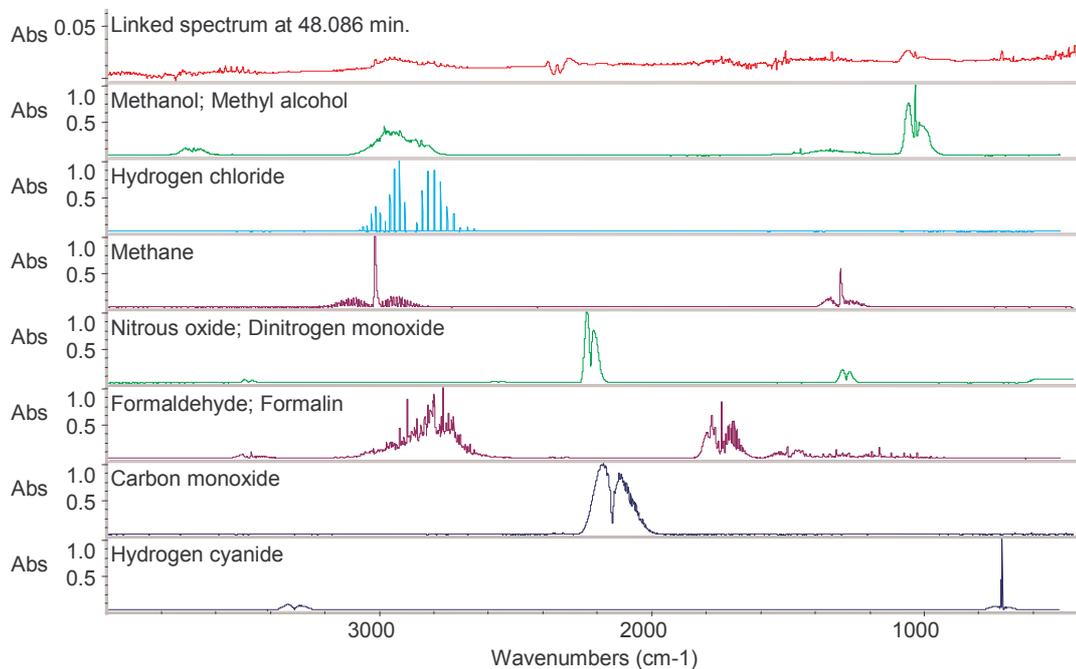


Figura 4.6.5 – Spettro a T = 436°C

Si é rilevata la presenza di due prodotti non incontrati finora: il metano e la formaldeide, entrambi in tracce.

Il metano è infiammabile (temperatura di autoaccensione di 650°C), inodore, incolore, non velenoso; è però asfissiante se la sua concentrazione diventa tale da ridurre eccessivamente quella di ossigeno^[10].

La formaldeide è un gas anche a T_{amb} ($T_{eb} = -19.5^{\circ}C$), infiammabile, incolore e ha un odore pungente e soffocante. La sua temperatura di autoaccensione è 300°C^[10]. Sintomi di sovraesposizione a basse concentrazioni possono essere irritazione agli occhi, naso, gola, polmoni e pelle. L'esposizione ad alte concentrazioni, anche per breve durata, può essere letale. È considerata cancerogena: sembra essere responsabile di tumori a polmoni, cervello e leucemie^[30].

Si è pensato di confrontare le DSC delle metil-idrossilammine cloridrato e l'idrossilamina cloridrato per capire la funzione stabilizzante del gruppo metilico. In Figura 4.6.6 si riportano le curve DSC di idrossilamina (rosso), metossiammina (verde), N-metil-idrossilamina (nero), N,O-dimetil-idrossilamina (blu), tutte cloridrato.

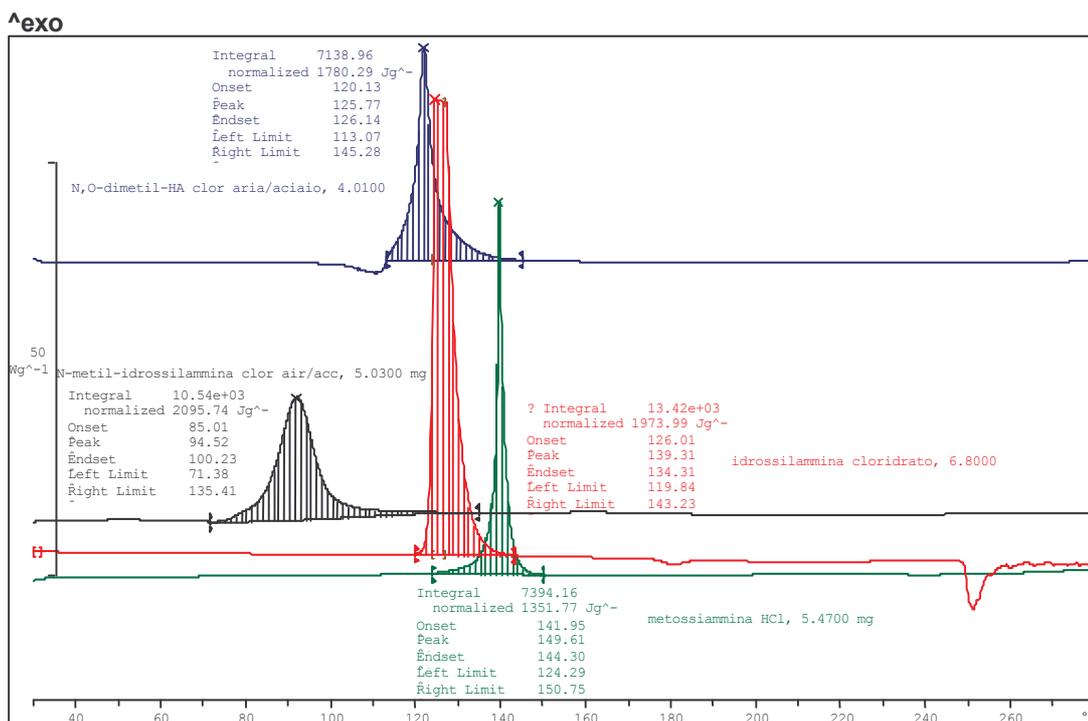
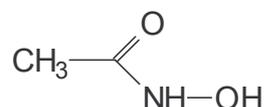


Figura 4.6.6 – Confronto DSC eseguite in aria e acciaio

Il gruppo metile sull'ossigeno ha un effetto stabilizzante ma solamente di 5°C; il gruppo metile sull'azoto destabilizza di parecchi gradi, ben 50°C, oltre al fatto che la decomposizione è più esotermica (-2095 J/g rispetto a -1351 J/g della metossiammina cloridrato); la presenza simultanea di gruppi metilici su azoto e ossigeno destabilizza di una decina di gradi e porta ad una esotermicità di -1780 J/g.

ACIDO ACETOIDROSSAMMICO

4.7.1 Generalità



L'acido acetoidrossammico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$). Si presenta come solido bianco, ha una T_f di circa 90°C , un PM di 75.07 g/mol ed è igroscopico^[10].

4.7.2 Stabilità termica

Vengono riportate in Figura 4.7.1 le curve DSC in acciaio.

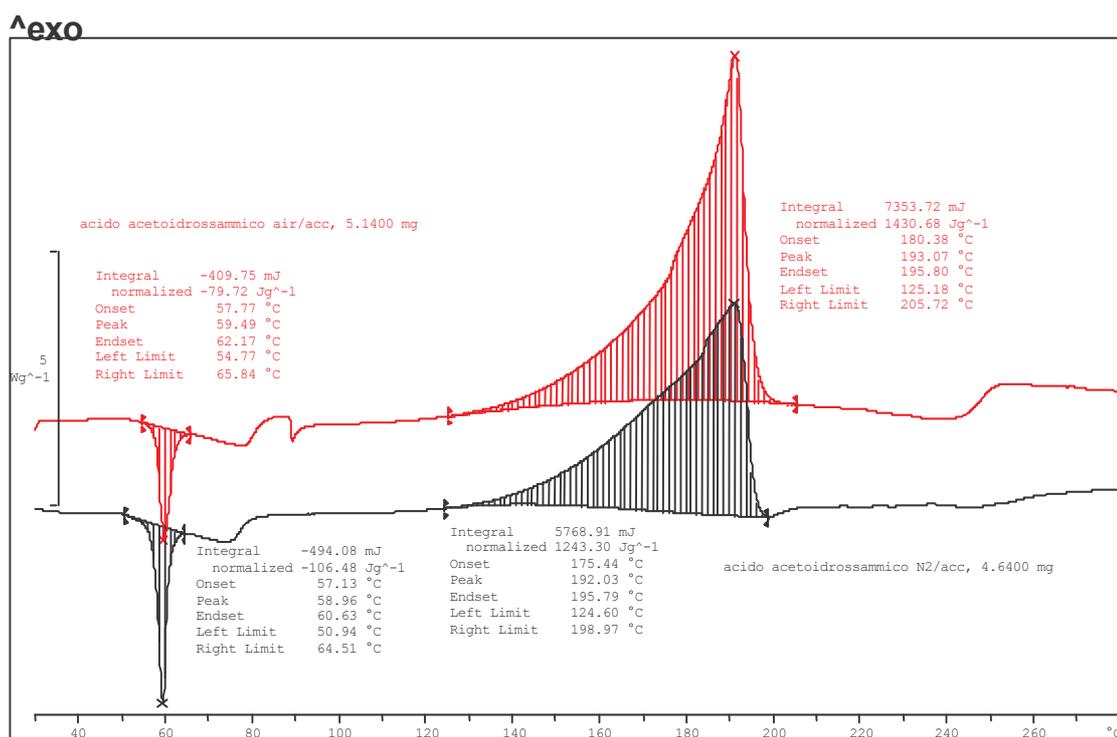


Figura 4.7.1 – DSC in aria (rossa) e in azoto (nero)

Si nota un effetto endotermico a 60°C , dovuto ad una transizione polimorfa; la fusione viene rilevata solo in aria (picco endotermico a 90°C). La decomposizione, in aria, inizia a 120°C e ha un ΔH_{eso} di 1354 J/g e un rilascio di calore graduale; la prova in azoto ha andamento

analogo, con un ΔH_{eso} di 1202 J/g. In aria i prodotti di decomposizione si ossidano, sviluppando circa 150 J/g in più rispetto alla prova in azoto.

4.7.3 Prodotti di decomposizione

In Figura 4.7.2 si riporta la perdita di peso in funzione della temperatura.

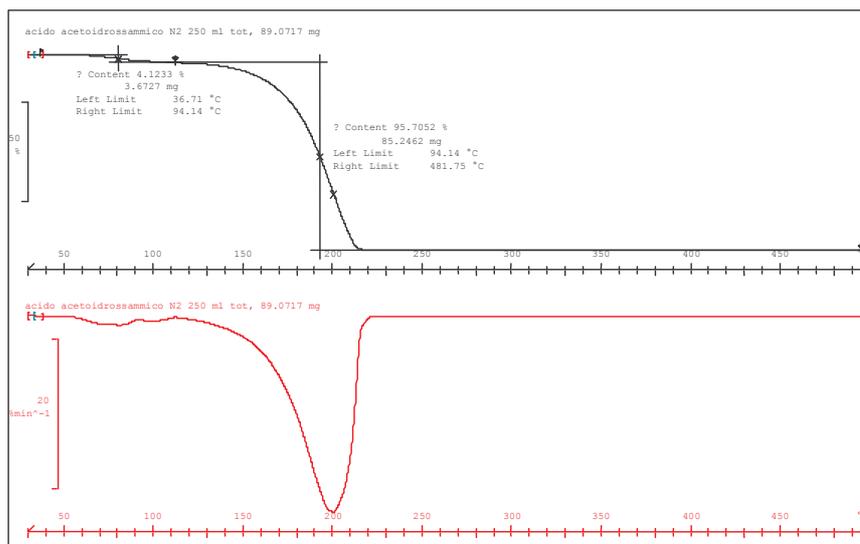


Figura 4.7.2 – TG e DTG dell'acido acetidrossammico

Si nota una prima perdita a partire da 60°C causata probabilmente dalla perdita di H₂O assorbita dal solido, poi in seguito una perdita graduale a partire da 130°C, che avviene in un unico picco, e arriva fino a 220°C, in cui si perde tutto il composto.

In Figura 4.7.3 si riporta l'andamento della Gram-Schmidt e dei singoli prodotti di decomposizione.

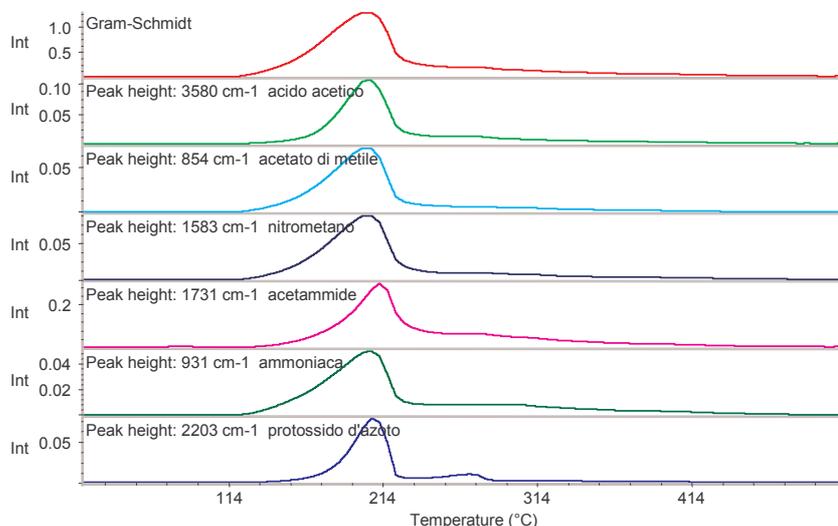


Figura 4.7.3 – Curva Gram-Schmidt e dei singoli prodotti di decomposizione

Tutti i prodotti vengono rilevati contemporaneamente ed hanno uno sviluppo analogo. Di seguito vengono riportati gli spettri IR delle miscele gassose rilevate a 185°C e 265°C (Figura 4.7.4 e Figura 4.7.5).

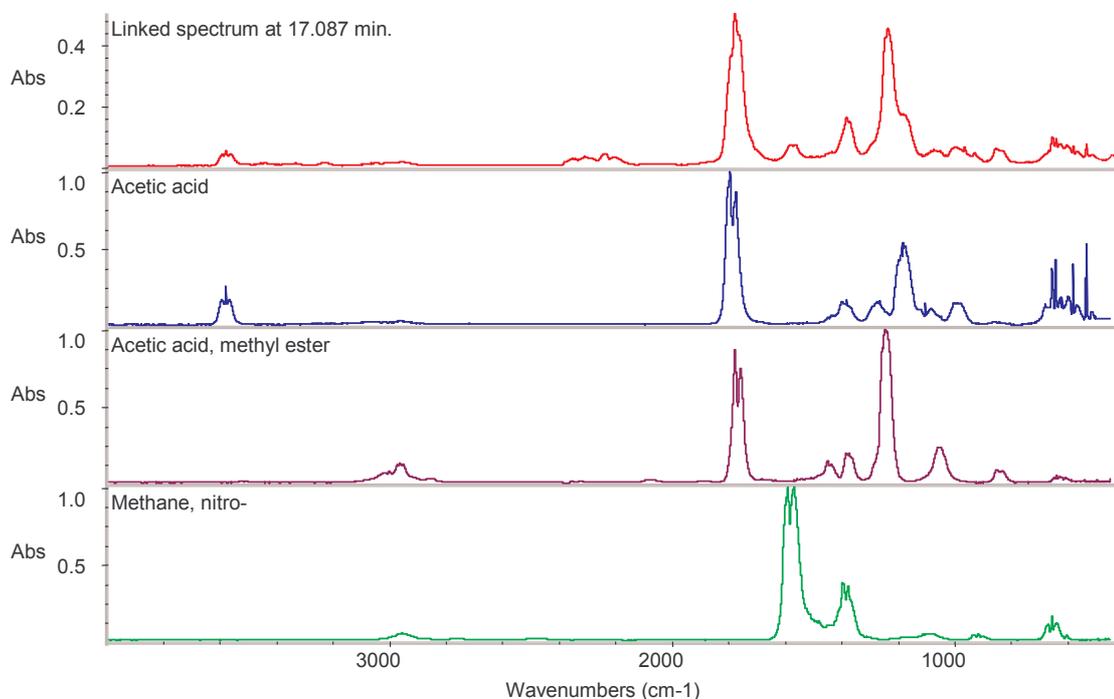


Figura 4.7.4 – Spettro a T = 185°C

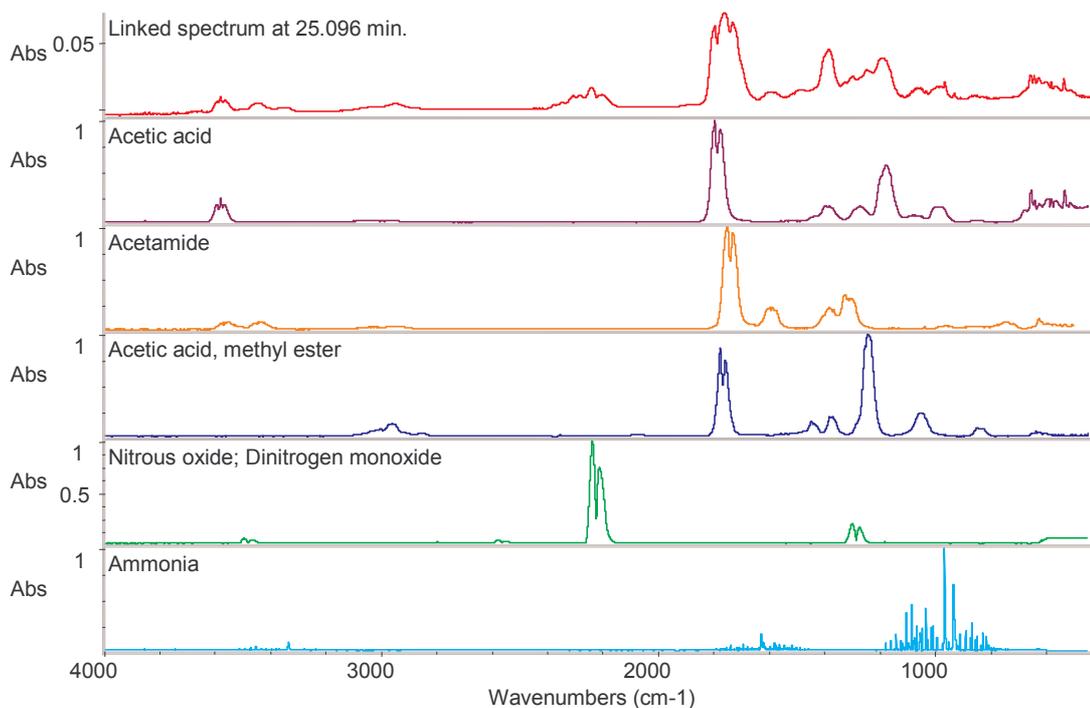


Figura 4.7.5 – Spettro alla T di 265°C

Sono stati rilevati prodotti non incontrati finora: acido acetico, acetato di metile e di etile, nitrometano e acetammide.

L'acido acetico a T_{amb} è liquido e incolore ma è molto volatile; ha un odore caratteristico. Non è tossico ma è infiammabile: il flash point a coppa chiusa è di 39°C . Se presente in alta concentrazione può causare irritazione alle vie respiratorie e agli occhi^[10].

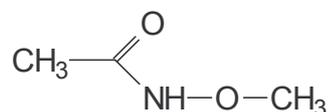
L'acetato di metile: a T_{amb} è un liquido incolore; bolle a 57°C . E' molto infiammabile: ha un flash point a coppa chiusa di -10°C . Potenziali sintomi di sovraesposizione sono: irritazione di naso e gola, mal di testa. Il contatto diretto può causare irritazione agli occhi e pelle^[10].

Il Nitrometano: è un liquido oleoso a T_{amb} ($T_{eb} = 101.2^{\circ}\text{C}$); è infiammabile (flash point di 44°C); potenziali sintomi di sovraesposizione sono: dermatiti^[10].

L'acetammide: è un solido a T_{amb} ($T_f 81^{\circ}\text{C}$, $T_{eb} 222^{\circ}\text{C}$): si presenta sottoforma di cristalli; è irritante per occhi e cute; è possibile che sia cancerogena^[10].

4.8 ACIDO O-METIL-ACETOIDROSSAMMICO

4.8.1 Generalità



Non si trovano dati in letteratura su questa sostanza ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$); a T_{amb} è un liquido incolore e piuttosto viscoso.

4.8.2 Stabilità termica

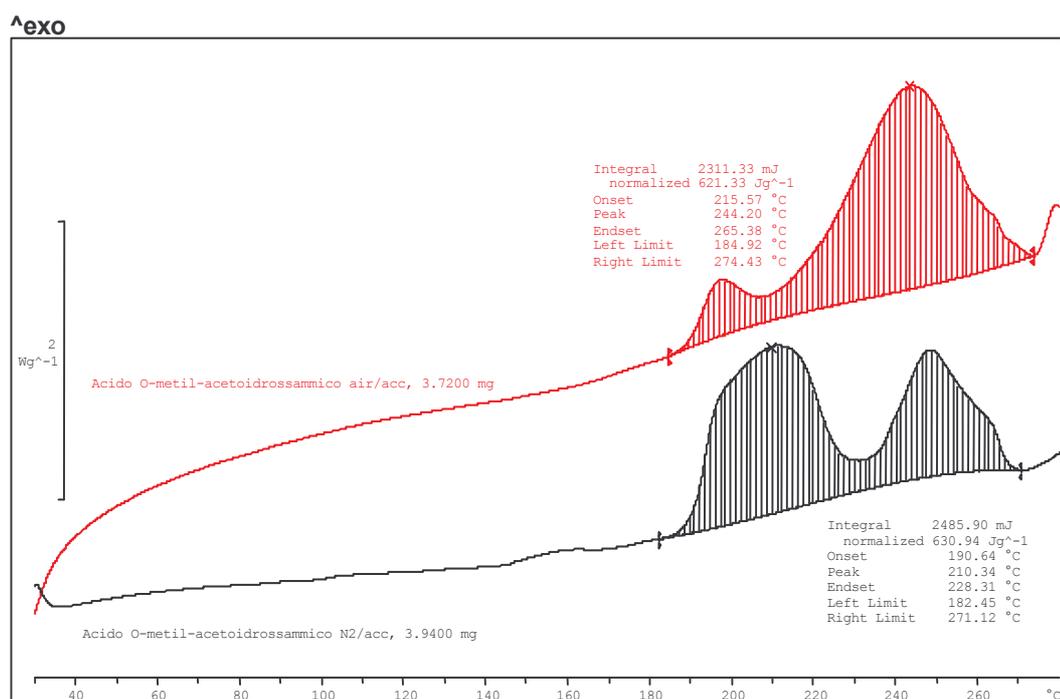


Figura 4.8.1 – DSC in crogiolo d'acciaio, in aria (rossa), in azoto (nera)

La curva in aria presenta una decomposizione a 185°C con un ΔH_{eso} di 621 J/g.

La prova in azoto ha temperatura di inizio decomposizione analoga, così come il valore di ΔH_{eso} (630 J/g): il composto non presenta quindi fenomeni d'ossidazione.

4.8.3 Prodotti di decomposizione

La prova TG (Figura 4.8.2) é stata eseguita in flusso d'azoto di 100 ml al minuto, riscaldamento da 200 a 500°C con incremento di 150°C al minuto per via della volatilità della sostanza.

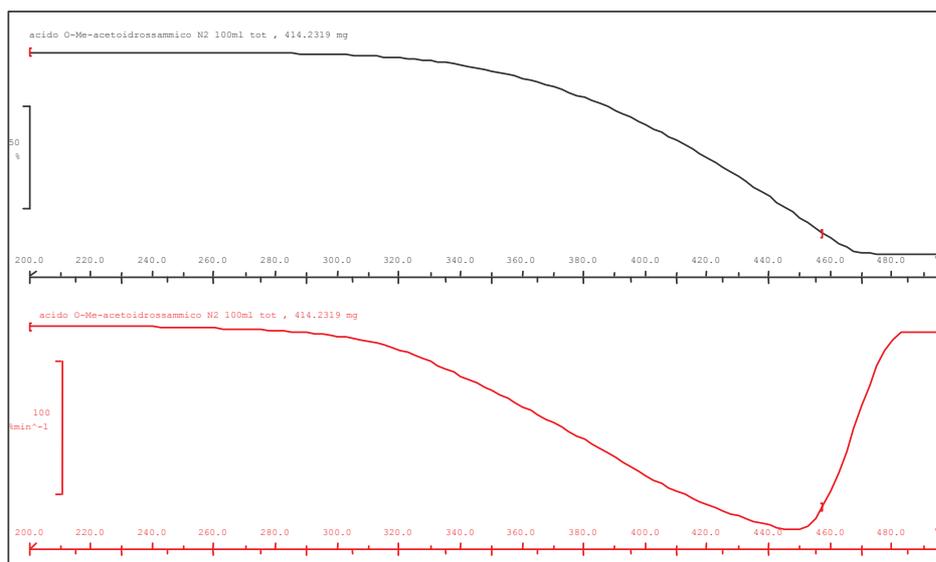


Figura 4.8.2 – TG e DTG dell'acido O-metil-acetoidrossammico

Non si riesce ad individuare in questa prova l'eventuale presenza di più picchi in quanto la sostanza si allontana velocemente dal crogiolo. É superfluo, quindi, rilevare l'andamento della curva Gram-Schmidt e dei singoli prodotti di decomposizione.

Si riporta uno spettro IR significativo in Figura 4.8.3.

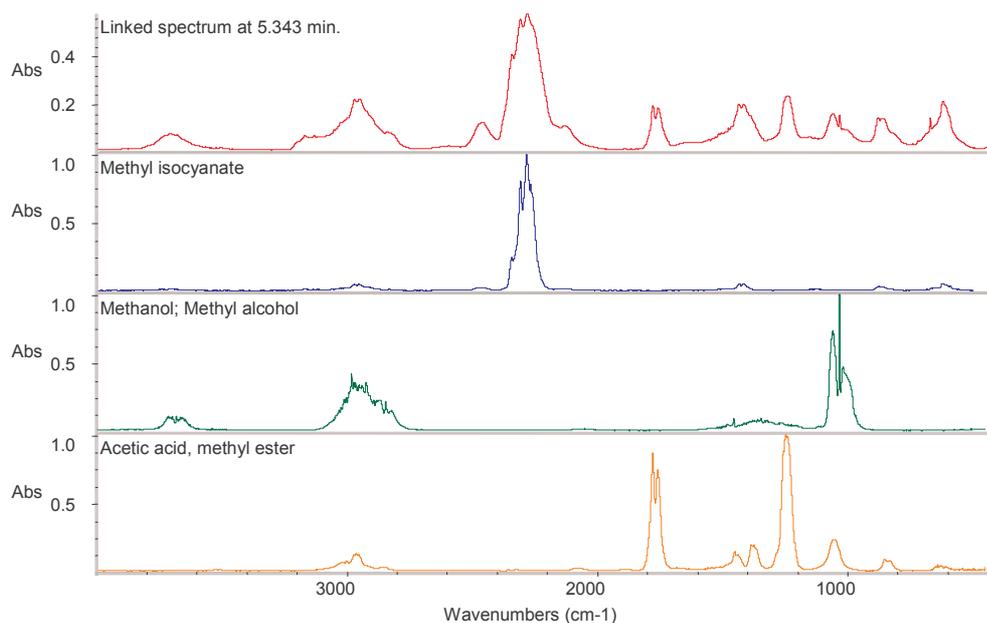


Figura 4.8.3 - Spettro alla T di 360°C

Il prodotto di decomposizione più pericoloso è il metilisocianato, lo stesso composto coinvolto nell'incidente di Bophal, India, nel 1984, responsabile di circa 2000 vittime e di danni alla salute di 170.000 persone. La causa più probabile di morte fu per edema polmonare nella maggior parte dei casi, o anche per infezioni polmonari quali bronchiti o polmoniti; i sopravvissuti continuarono ad avere problemi a polmoni e occhi, quali perdita della vista e cataratte; il metilisocianato non è classificato come cancerogeno^[31].

In caso di decomposizione di grosse quantità, questa sostanza è estremamente pericolosa.

Capitolo V

CONCLUSIONI

Lo studio effettuato ha permesso di caratterizzare la pericolosità di alcune sostanze omologhe dell'idrossilammina sia in termini di reattività, sia in termini di identificazione di eventuali prodotti pericolosi di decomposizione. I risultati delle prove sperimentali sono riassunti nella tabella 5.1 nella quale, per ogni prodotto analizzato, sono riportate le temperature di inizio decomposizione individuate mediante DSC (crogioli d'acciaio e d'oro) ed i prodotti di decomposizione identificati.

Tabella 5.1 – Riassunto dei risultati ottenuti

	T di decomposizione	Prodotti di decomposizione
N-benzil-idrossilammina cloridrato	110°C (acciaio) 160°C (oro)	Benzaldeide, Benzonitrile, Benzaldossima, HCl, CO ₂ , CO
Metossiammina cloridrato	115°C (acciaio) 155°C (oro)	CH ₃ OH, HCl, CH ₃ Cl, N ₂ O, NO ₂ , HCN, HNCO, residuo di NH ₄ Cl impuro
Metossiammina 70% (sol. acquosa)	115°C (oro)	CH ₃ OH, NH ₃ , CO, N ₂ O, CO ₂
N-metil-idrossilammina cloridrato	75°C (acciaio)	HCOOH, HCl, HCN, H ₂ O, CO ₂ , CO
N,O-dimetil-idrossilammina cloridrato	112°C (acciaio)	CH ₃ OH, HCl, CH ₄ , CH ₃ Cl, N ₂ O, CO, HCN, HCHO
Acido acetoidrossammico	120°C (acciaio)	CH ₃ COOH, CH ₃ COOCH ₃ , CH ₃ CONH ₂ , CH ₃ NO ₂ , NH ₃ , N ₂ O
Acido O-metil-acetoidrossammico	185°C (acciaio)	CH ₃ NCO, CH ₃ COOCH ₃ , CH ₃ OH

Tutte le sostanze analizzate hanno una certa pericolosità in quanto decompongono a temperature relativamente basse (la più pericolosa è l'N-metil-idrossilammina cloridrato visti i soli 75°C di inizio decomposizione, oltre all'elevata esotermicità di circa -2000 J/g) e rilasciano prodotti pericolosi per la loro tossicità o infiammabilità, i quali possono causare, in caso di incidente, danni ai lavoratori, ai soccorritori ed alla popolazione interessata, oltre che generare problemi all'ambiente, in seguito a rilascio in atmosfera, o ad eventuale contaminazione delle acque superficiali e sotterranee o per la ricaduta al suolo. Per alcune di esse è stato verificato che la decomposizione viene catalizzata da ioni ferro.

La tecnica TG-FTIR si è rivelata rapida, efficace ed indispensabile in questo studio, e quindi in tutti quei casi in cui si vogliono caratterizzare i prodotti di decomposizione di una sostanza, al fine di prevedere la pericolosità di quest'ultima in caso di incidente e al fine di ottemperare alla Direttiva 96/82/CE. Inoltre la metodologia utilizzata si è dimostrata poco onerosa in termini di tempo e di risorse poiché i risultati TG e FTIR si ottengono simultaneamente e l'apparecchiatura impiegata risulta economicamente più conveniente rispetto a quelle utilizzata in altre tecniche in altri metodi. Anche il campione di materiale richiesto per l'analisi ha un peso molto ridotto pari a 10-50 mg contenendo ulteriormente i costi di esercizio.

A partire dai risultati ottenuti inoltre, il lavoro in questo campo potrà svilupparsi in futuro andando ad indagare l'eventuale esistenza di correlazioni tra gruppi funzionali presenti nella molecola del materiale analizzato e l'emissione di certe sostanze pericolose.

Capitolo VI

BIBLIOGRAFIA

1. P. Cardillo, “**Incidenti in ambiente chimico – Guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive**”, Stazione Sperimentale dei Combustibili, San Donato Milanese, (1998)
2. P. Cardillo, L. Gigante, A. Lunghi, C. Pasturenzi, *La chimica e l'industria* **5**, 66, (giugno 2005)
3. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, “**The explosion at Concept Sciences: hazards of hydroxylamine**”, (march, 2002)
4. H. Koseki, Y. Iwata, “**Study on Risk Evaluation of Hydroxylamine/Water solution**”, O'Connor Process Safety center, Texas A&M University, (2001)
5. Y. Iwata, H. Koseki, *Process Safety Progress*, **21**, [2], 136, (2002)
6. Y. Iwata, H. Koseki, F. Hosoya, *J. Loss Prev. Process Ind.* **16**, 41, (2003)
7. Y. Iwata, M. Wakakura, T. Uchida, H. Koseki, “*Cause investigation of explosive accident of hydroxylamine and risk evaluation of its water solution*”. 11th Symposium Loss Prevention in the Process Industries, Praga, (2004).
8. K. Krishna, Y. Wang, S. R. Saraf, W. J. Rogers, J. T. Baldwin, J. P. Gupta, M. Sam Mannam, *Rel. Eng. and Sys. Safety*, **81**, 215, (2003)
9. S. R. Saraf, W. J. Rogers, M. S. Mannam, M. B. Hall, L. M. Thomson, *J. Phys. Chem.*, **8**, 107, (2003)
10. “**The Merck Index**”, 12th ed., Merck Research Laboratories, Whitehouse Station (NJ), (1996)
11. Oxford University, Physical and Theoretical Chemistry Laboratory website, (June, 10, 2004): http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/HY/hydroxylamine_phosphate.html
12. L. O. Cisneros Treviño, “**Adiabatic Calorimeter Studies of Hydroxylamine Compounds**”, Texas A&M University, (2002)
13. M. Kumasaki, Y. Fujimoto, T. Ando, *J. Loss Prev. Proc. Ind.*, **16**, 507, (2003)
14. E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner, *Anal Chem.*, **36**, 1233, (1963)
15. P. Cardillo, A. Girelli, *Annali di Chimica*, **74**, 129, (1984)
16. H. Nakamura, K. Sakumoto, Y. Hara, K. Ochi, *J. Hazard Materials*, **38**, 1, (1994)
17. T. Ando, Y. Fujimoto, S. Morisaki, *J. Haz. Materials*, **28**, 251, (1991)

18. K. Vogel, G. Widmann, *J. Thermal Analysis*, **35**, 329, (1989)
19. P. Cardillo, M. Cattaneo, *J. Loss. Prev. Proc. Ind.*, **4**, 287, (1991)
20. P. Cardillo, *Chimica e Industria*, **74**, 710, (1992)
21. Omnic E.S.P. 5.1
22. **“Enciclopedia della Chimica”**, Edizioni Scientifiche USES Firenze, 1972
23. Scheda di sicurezza Sigma-Aldrich allegata al campione
24. Schede di sicurezza Merck, dal sito: www.merck.de
25. Sito web “Schede Internazionali di Sicurezza Chimica”:
www.cdc.gov/niosh/ipcsnitl/nitl0102.html
26. Sito web “Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sezione di Firenze”:
www.fi.infn.it/sezione/prevprot/gas/acidochloridrico.html
27. Sito web “Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sezione di Firenze”:
www.fi.infn.it/sezione/prevprot/gas/protossidodazoto.html
28. Sito web “Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sezione di Firenze”:
www.fi.infn.it/sezione/prevprot/gas/biossidodazoto.html
29. Sito web “Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sezione di Firenze”:
www.fi.infn.it/sezione/prevprot/gas/ammoniacica.html
30. Sito web “e-Oncologia.it”: www2.xagena.it/xagena/10404_eoncologiait.htm
31. Sito web “Air Toxics Website”: www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/methylis.html#ref1