

SVILUPPO DI UNA METODOLOGIA PER L'ANALISI QUANTITATIVA DEI PRODOTTI DI DECOMPOSIZIONE DI COMPOSTI CHIMICI PURI

Marco Dellavedova
Laboratorio Termochimica

dellavedova@ssc.it

In collaborazione con:



POLITECNICO
DI MILANO

INTRODUZIONE

PROBLEMA:

- Esistono pochi dati di natura termica sulle sostanze chimiche in commercio.
- Esistono pochissimi dati in letteratura sui prodotti di decomposizione/combustione sui composti chimici in commercio.
- La Normativa “Seveso” impone la completa conoscenza delle sostanze detenute in azienda
- Il REACH impone lo studio di sicurezza sulla sostanza stoccata e commercializzata (produz. > 1t/y)

INTRODUZIONE

SOLUZIONE/OBBIETTIVO:

Creazione di un metodo sistematico di analisi:

- Quantificazione dei gas emessi a seguito di decomposizione allo scopo di determinare la pericolosità delle sostanze chimiche
- Creazione di un database sistematico di sostanze con le loro caratteristiche termiche, comprendendo anche i prodotti di combustione/decomposizione (i.e. THARSAN)

INTRODUZIONE

✓ MOTIVAZIONI

Incidenti recenti che hanno attirato l'attenzione sui pericoli legati all'emissione in atmosfera di prodotti di decomposizione



10 Nov 2010

ARPA e ASL: *“i possibili livelli di esposizione alle sostanze inquinanti devono considerarsi ridotti e non significativi, dal punto di vista sanitario ed ambientale...è stato comunque installato un sistema di campionamento per la ricerca di Diossine, di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e Metalli....IPA 8 ng/m³, Diossine 12 pg/m³”*



Eureco (Paderno Dugnano)

4 Nov 2010

6 feriti, 1 morto

Sicurezza d'impianto

www.ssc.it

INTRODUZIONE

✓ **AMBITO**

Studio degli effetti acuti in seguito a evento
incidentale

Database PAC (Protective Action Criteria):

- AEGL (Acute Exposure Guideline Level) pubblicati dall'EPA (U.S. Environmental Protection Agency);
- ERPG (Emergency Response Planning Guide) definiti dall'AHIA (American Industrial Hygiene Association);
- TEEL (Temporary Emergency Exposure Limit) sviluppati da SCAPA. (Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions)

↓
Criterio di
scelta

PAC: da 0 (nessun effetto avverso) a 3 (effetti a rischio per la vita)

<http://www.atlintl.com/DOE/teels/teel/search.html>

INTRODUZIONE

✓ SCENARIO INCIDENTALE

Riscaldamento accidentale in atmosfera inerte

- Irraggiamento (es. Incendio esterno)
- Trattamento termico volontario fuori controllo (es. Distillazione, essiccamento)

✓ SOSTANZE

Sostanze chimiche

- Pure
- Solide a temperatura ambiente
- Di interesse industriale
- Instabili nel campo di temperatura e pressione di utilizzo industriale e/o nelle condizioni di stoccaggio e trasporto

NORMATIVA

✓ La normativa SEVESO

- Definisce le **attività a rischio di incidente rilevante** individuate tenendo conto di pericolosità intrinseca e quantità di sostanze e preparati
- Obbligo di segnalazione al prefetto e redazione di un piano di emergenza esterno (**Art.6**)

SOSTANZE PERICOLOSE:

« le sostanze, miscele o preparati [...] 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**)

D.Lgs. del 21 settembre 2005, n.238, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale 21 novembre 2005, n. 271 - Suppl. Ordinario n.189

NORMATIVA

- ✓ **II REACH (Regolamento CE 1907/2006)**
- ✓ E' il regolamento concernente la Registrazione, la Valutazione, l'Autorizzazione e la Restrizione delle sostanze Chimiche.
- ✓ Prevede che, per tutte le sostanze prodotte, importate ed immesse sul mercato della UE, venga prodotto un dossier contenente una serie di informazioni rilevanti per la sicurezza dei lavoratori, dei consumatori e dell'ambiente.
- ✓ In particolare il Regolamento 453/2010 relativo alle SDS (Schede Dati di Sicurezza) specifica che alla Sezione 10 della scheda "Stabilità e reattività", bisogna fornire una serie di informazioni tra cui: possibili reazioni pericolose, condizioni da evitare (es. T, p, ...), materiali incompatibili (es. acqua, acidi, basi, ossidanti, ...), **prodotti di decomposizione pericolosi**.

NORMATIVA

✓ Regolamento 453/2010 relativo alle SDS

✓ Sezione 10. “Stabilità e Reattività”.

.....

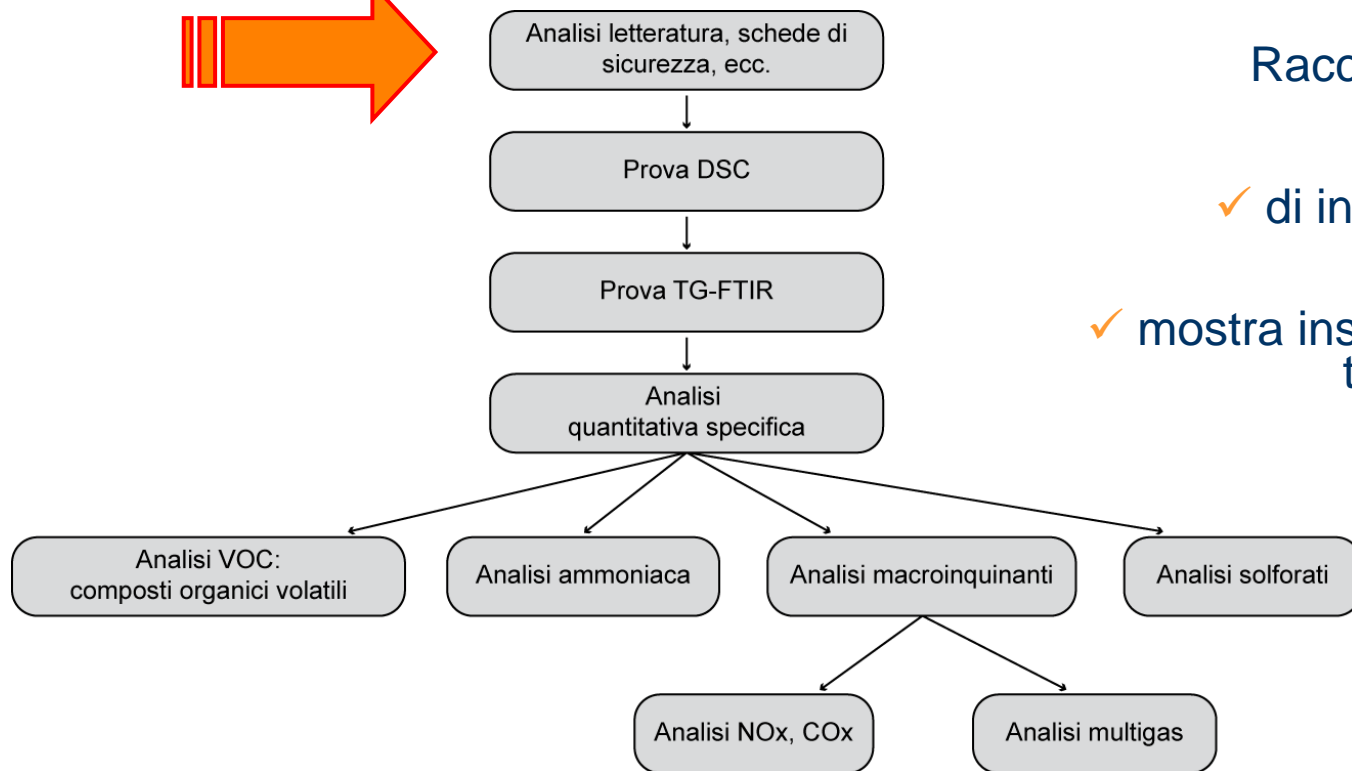
.....

10.6. Prodotti di decomposizione pericolosi

- “Devono essere elencati i **prodotti di decomposizione** pericolosi noti e **ragionevolmente prevedibili**, risultanti dall’uso, dallo stoccaggio, dalla fuoriuscita e dal **riscaldamento**. I **prodotti di combustione** pericolosi vanno inclusi nella sezione 5 della SDS.

METODI

✓ Procedura proposta:



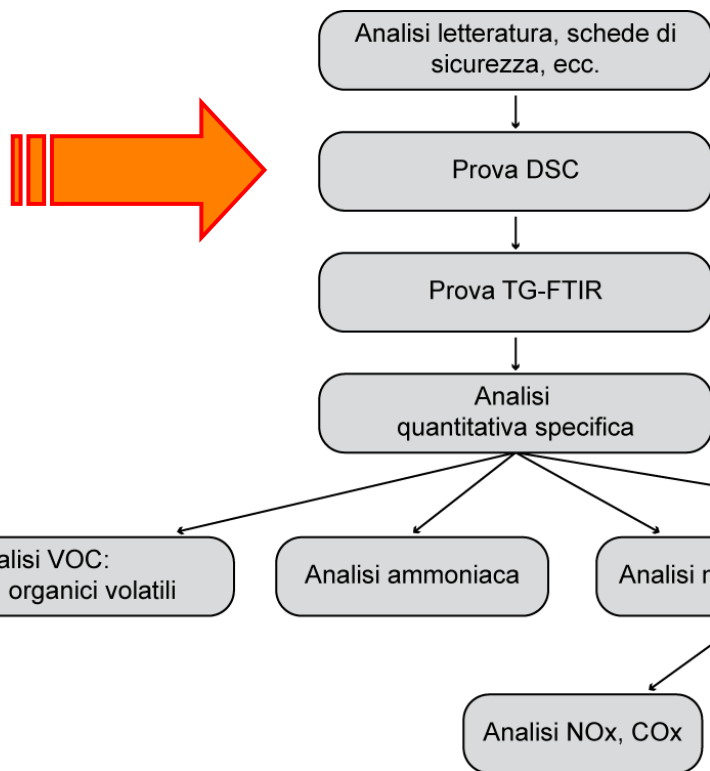
Raccolta informazioni sul campione:

✓ di interesse industriale e termico

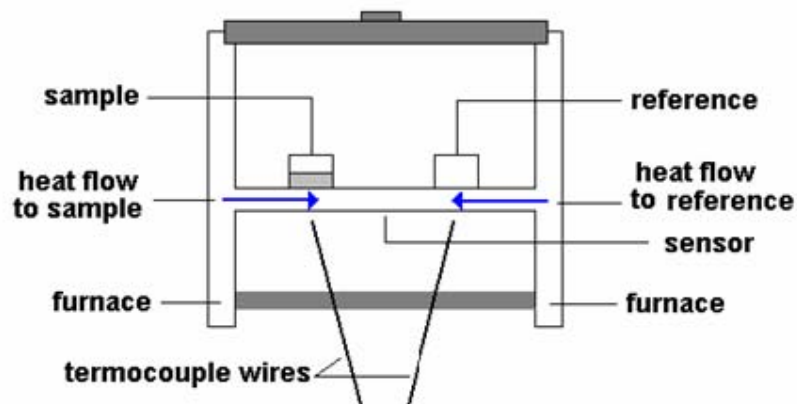
✓ mostra instabilità nel campo di temperature studiato

METODI

✓ Procedura:

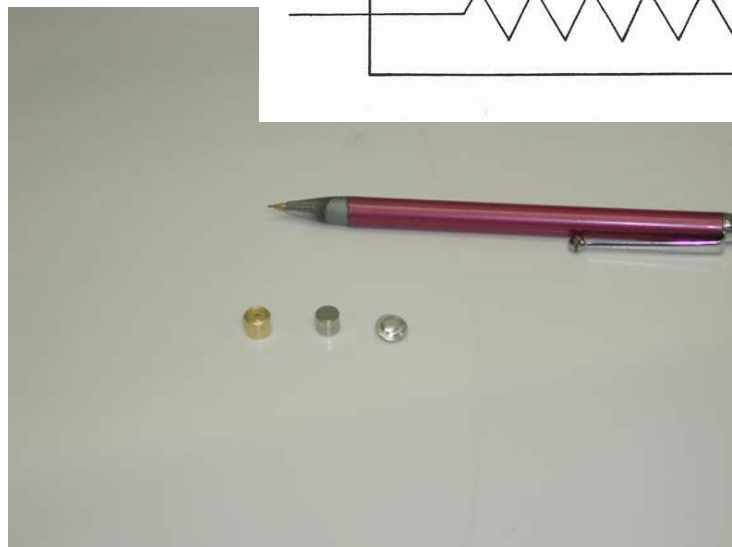
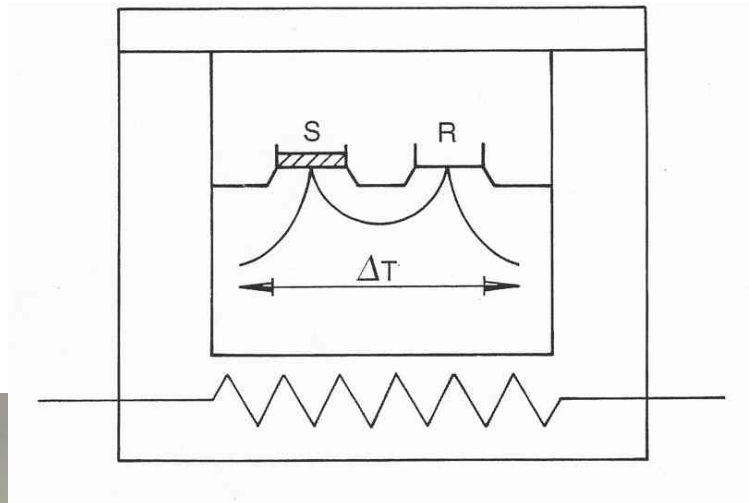


Crogiolo chiuso in atmosfera inerte



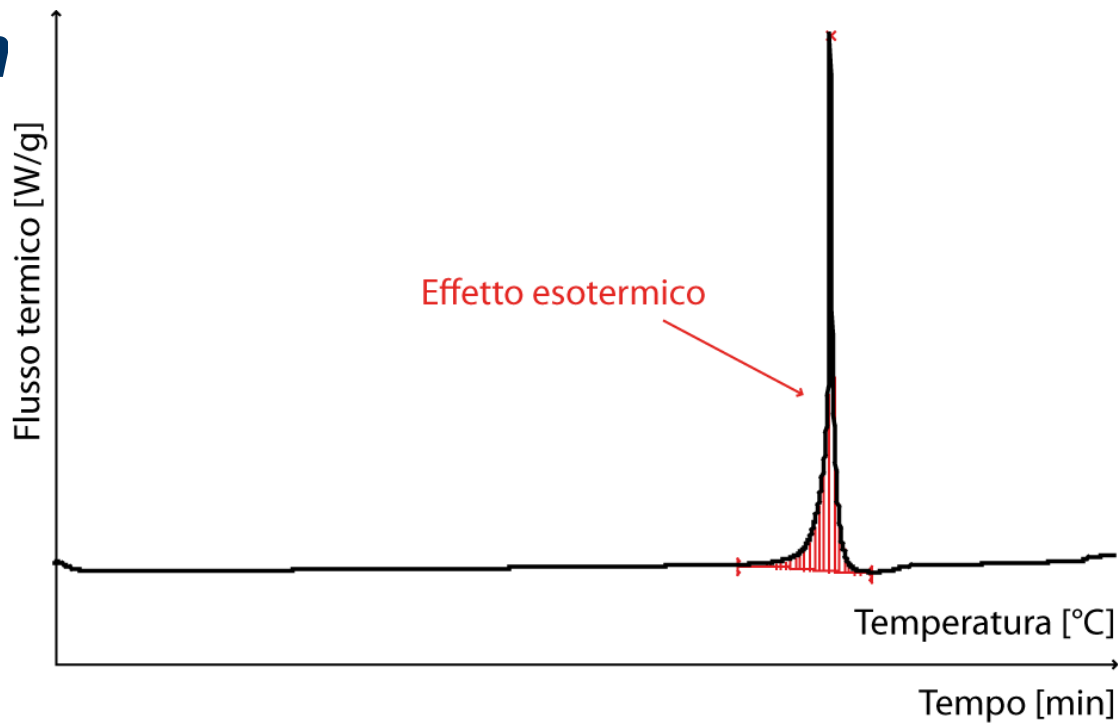
STRUMENTI: DSC

✓ *DSC : Calorimetria Differenziale a Scansione*



STRUMENTI: DSC

✓ DSC : Calorimetria Differenziale a Scan



Vantaggi

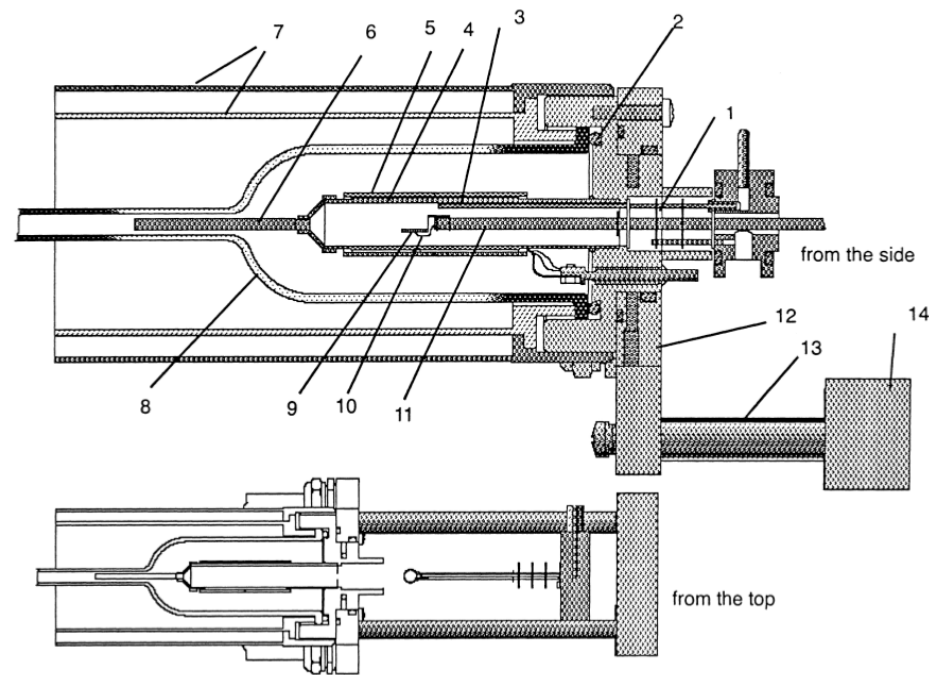
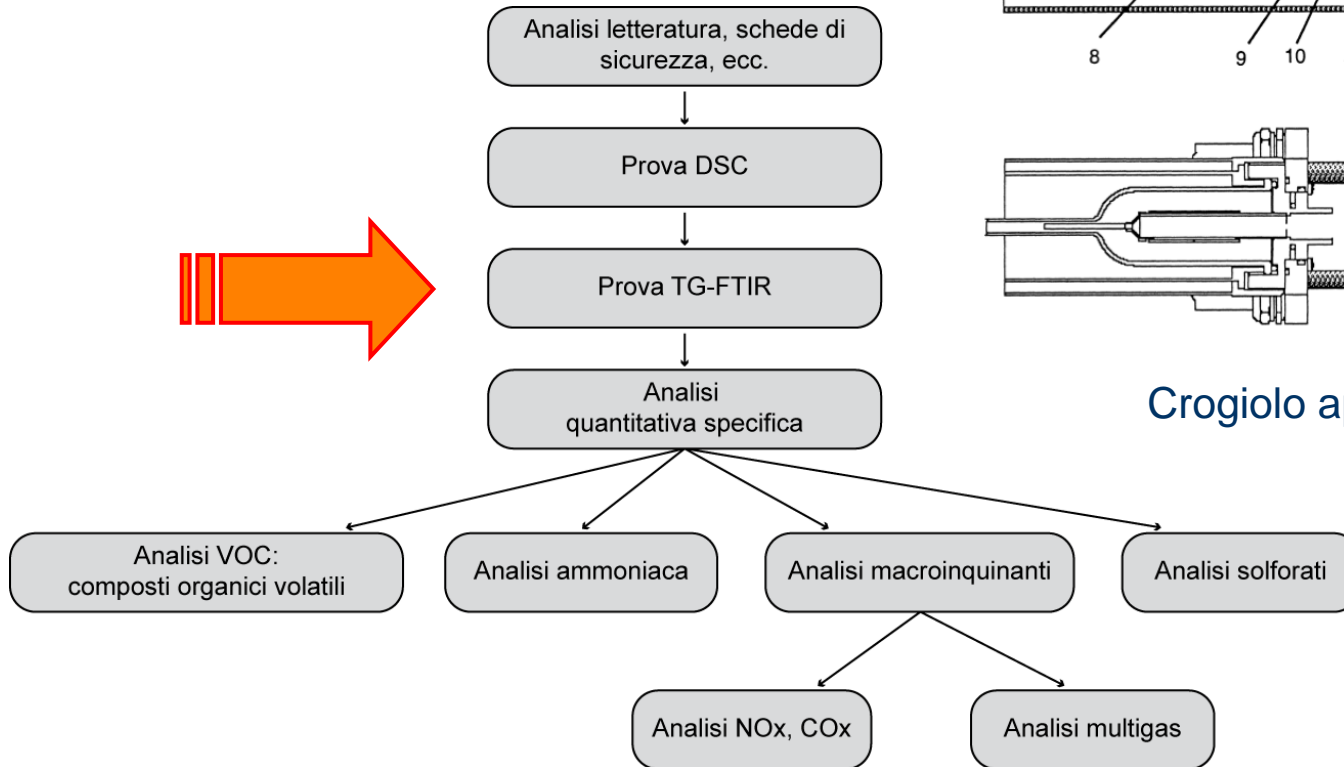
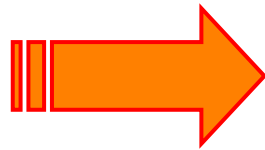
- Quantità limitata di campione
- Brevi tempi di prova
- Facile lettura dei risultati

Informazioni ottenute

- Instabilità del campione
- Entità della decomposizione
- Temperatura di decomposizione

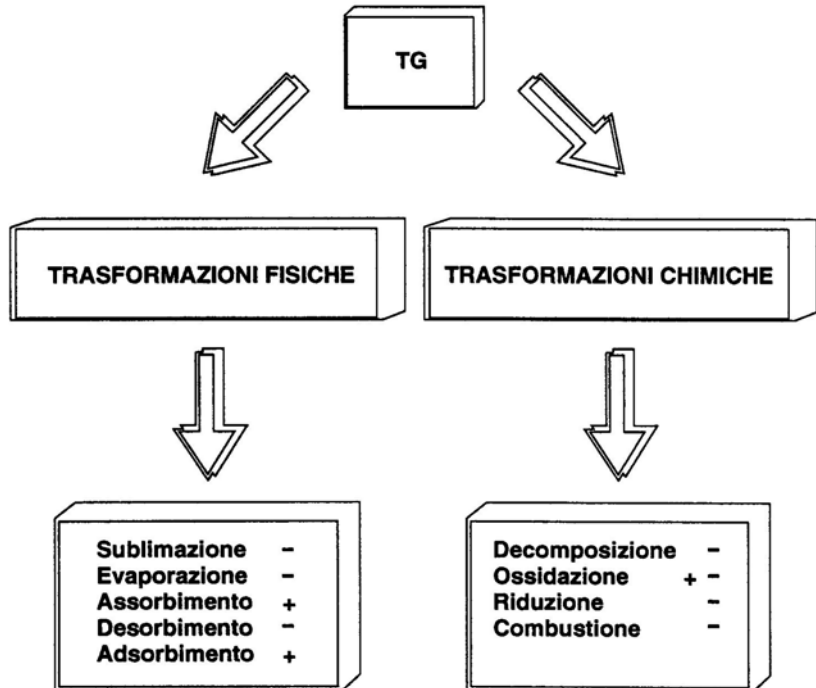
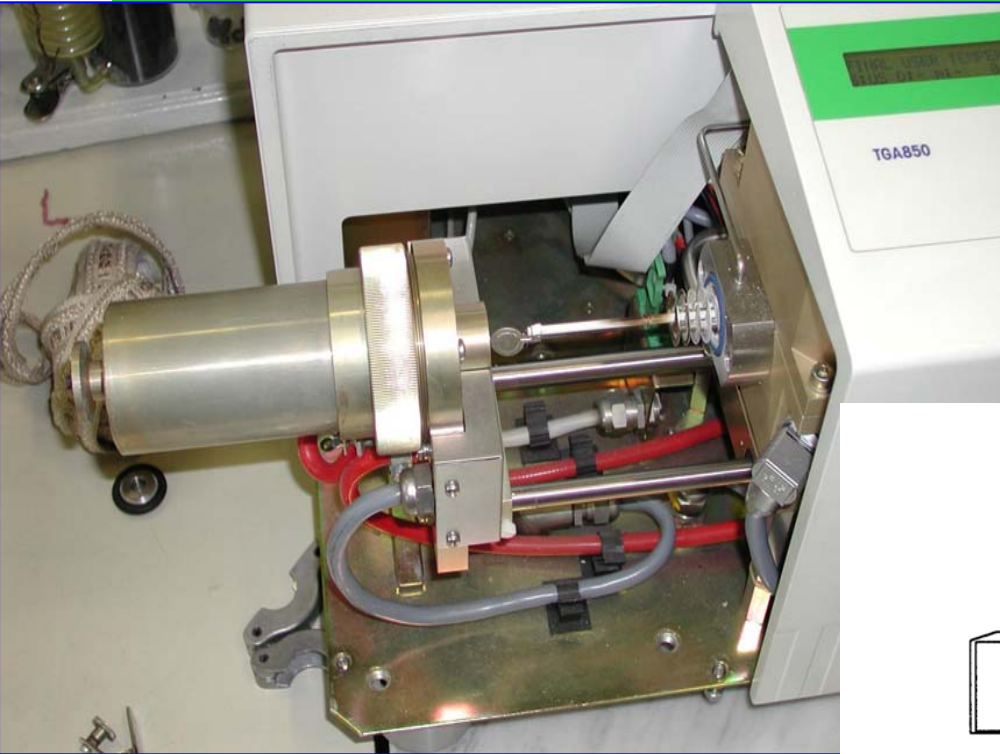
METODI

✓ Procedura:

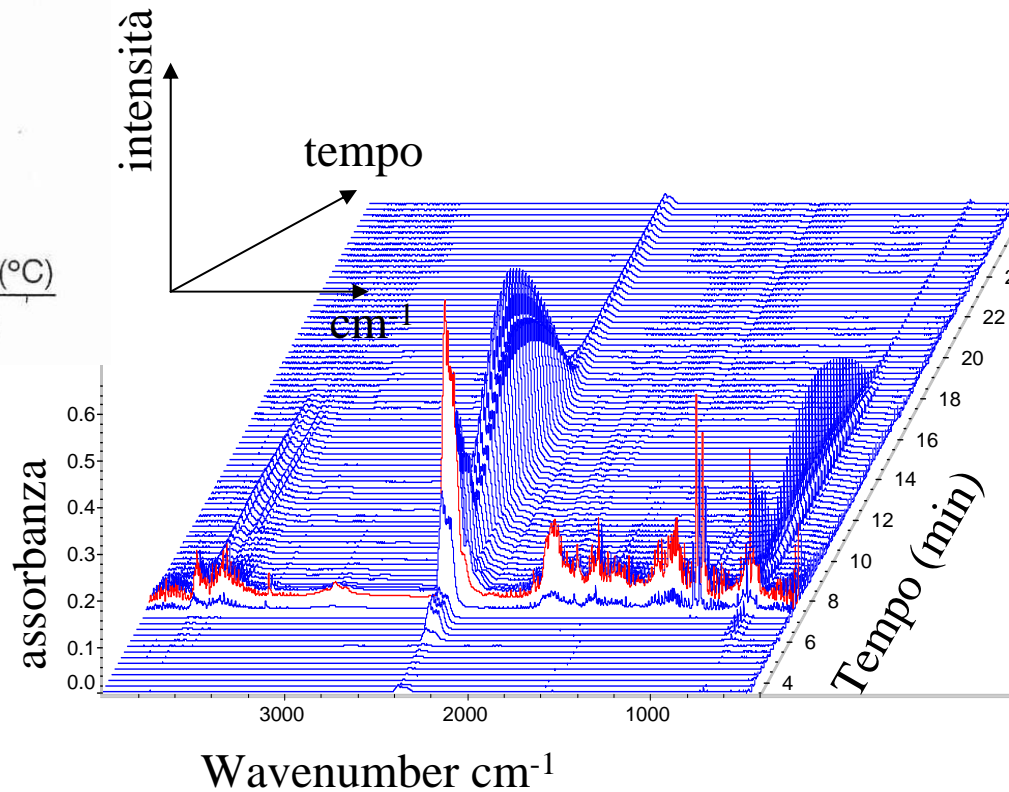
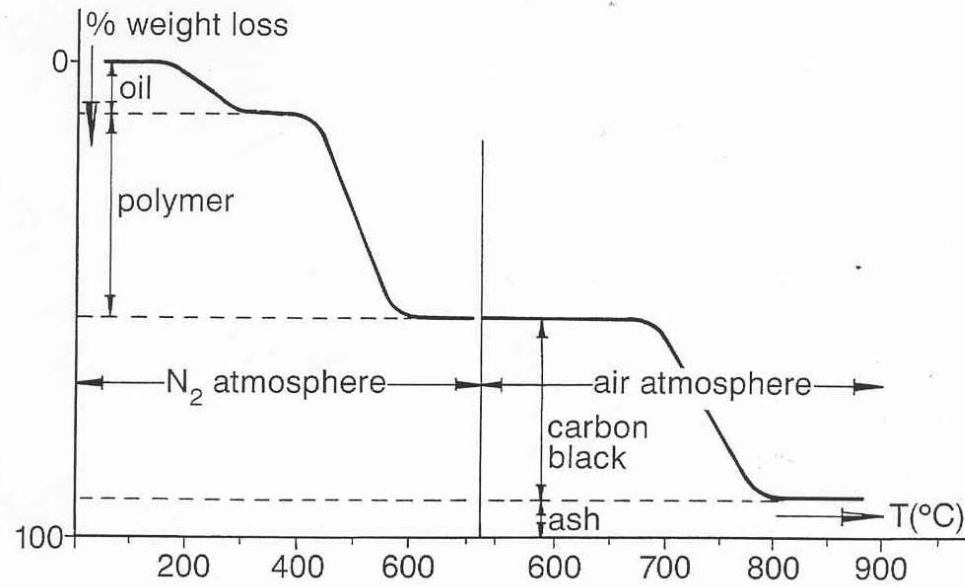


Crogiolo aperto in flusso di azoto

STRUMENTI: TGA



STRUMENTI: TG-FTIR

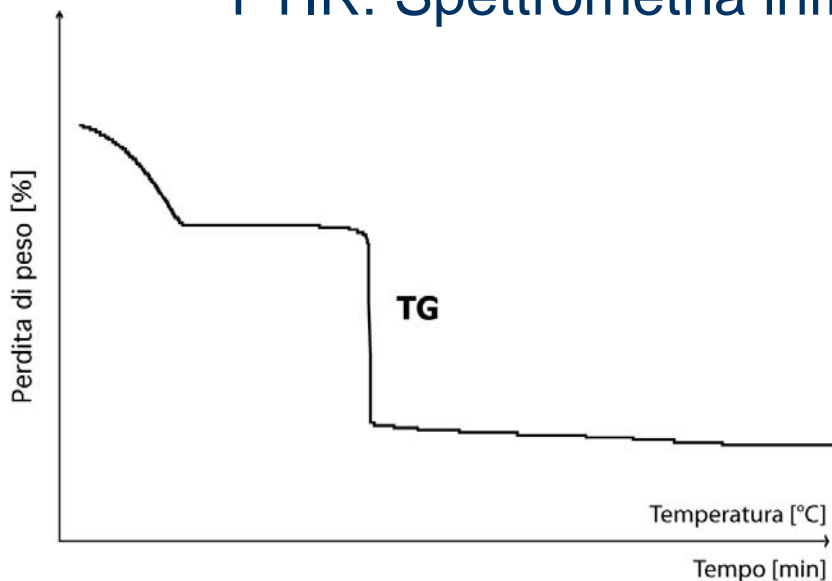


STRUMENTI

✓ Tecnica accoppiata: TG - FTIR

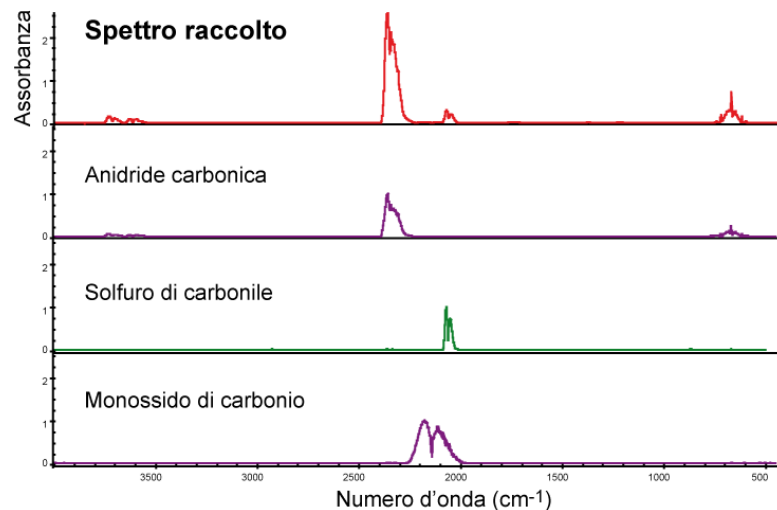
TG: Termobilancia → Perdita di massa

FTIR: Spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier



Informazioni ottenute

- Perdita di massa per evaporazione o decomposizione
- Temperatura di decomposizione

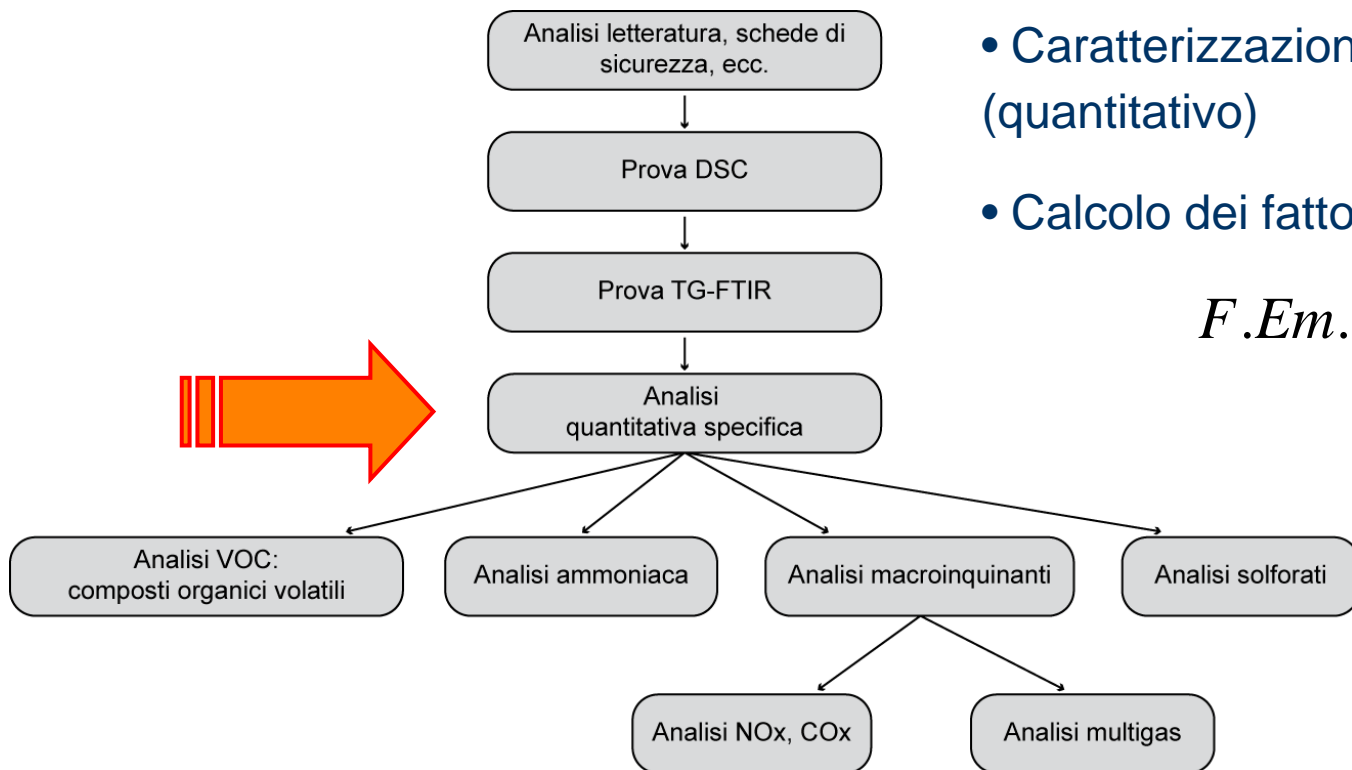


Informazioni ottenute

- Prodotti gassosi di decomposizione (qualitativo)

METODI

✓ Procedura:



Informazioni ottenute

- Caratterizzazione dei gas emessi (quantitativo)
- Calcolo dei fattori di emissione

$$F.Em. = \frac{n_i^{gas}}{n_{tot}} \left[\frac{mmol}{mol} \right]$$

STRUMENTI

✓ **Analizzatore di gas in continuo:**

Analisi quantitativa di NO_x , CO , CO_2 , SO_2 , O_2

tramite: paramagnetismo; chemiluminescenza; infrarosso non dispersivo

✓ **Spettrometro UV-Visibile:**

Analisi quantitativa NH_3

✓ **Gas Cromatografia:**

Analisi quantitativa Multigas e composti solforati

✓ **Accoppiamento TD - GC/MS:**

Analisi quantitativa VOC (Composti Organici Volatili)

desorbitor termico - gas cromatografia - spettrometria di massa

RISULTATI

✓ Procedura sviluppata e applicata allo studio di sei campioni.

- Ricerca informazioni in letteratura e su schede di sicurezza
- Prove preliminari DSC, TG e FTIR per verificare la tendenza a decomporre e identificare i composti gassosi emessi in quantità considerevoli
- Analisi quantitative specifiche

✓ Campioni studiati:

Nome del composto	Numero CAS	Prove effettuate
2,4 – dinitrofenilidrazina	119-26-6	UV-Vis, PG-250
Cefapirina acida	21593-23-7	UV-Vis, GC multigas, GC-MS, GC solforati
Cefapirina benzatina	97468-37-6	UV-Vis, GC multigas, GC-MS, GC solforati
Cefadroxil monoidrato	66592-87-8	UV-Vis, GC multigas, GC-MS, GC solforati
Ceftazidime	72558-82-8	UV-Vis, GC multigas, GC-MS, GC solforati
Azodicarbonammide	123-77-3	UV-Vis, PG-250



Intermedi farmaceutici

RISULTATI: 2,4-DINITROFENILIDRAZINA

✓ Informazioni

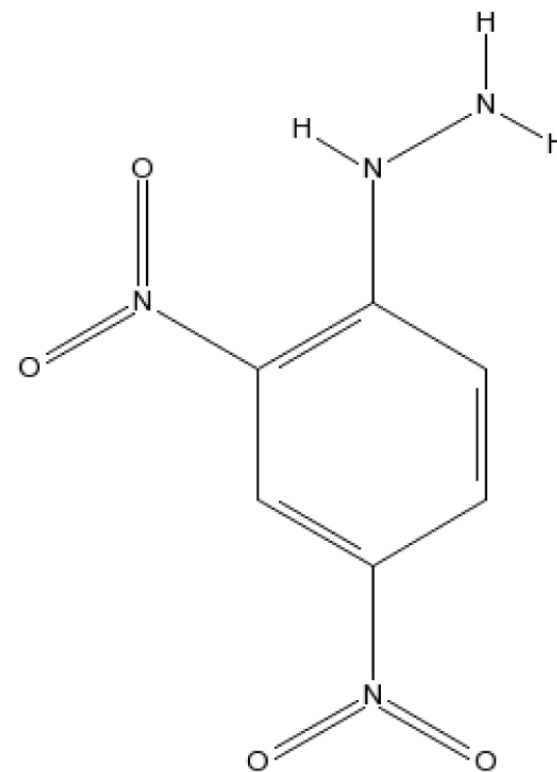
- Solido arancio-rosso inodore
- Infiammabile se secco perciò viene commercializzato umido (70% DNPH, 30% acqua) e deve essere trasportato su strada secondo legislazione ADR.
- Può emettere in caso di incendio ossidi di azoto, anidride carbonica, monossido di carbonio e ammoniaca se in difetto di ossigeno



Xn



E

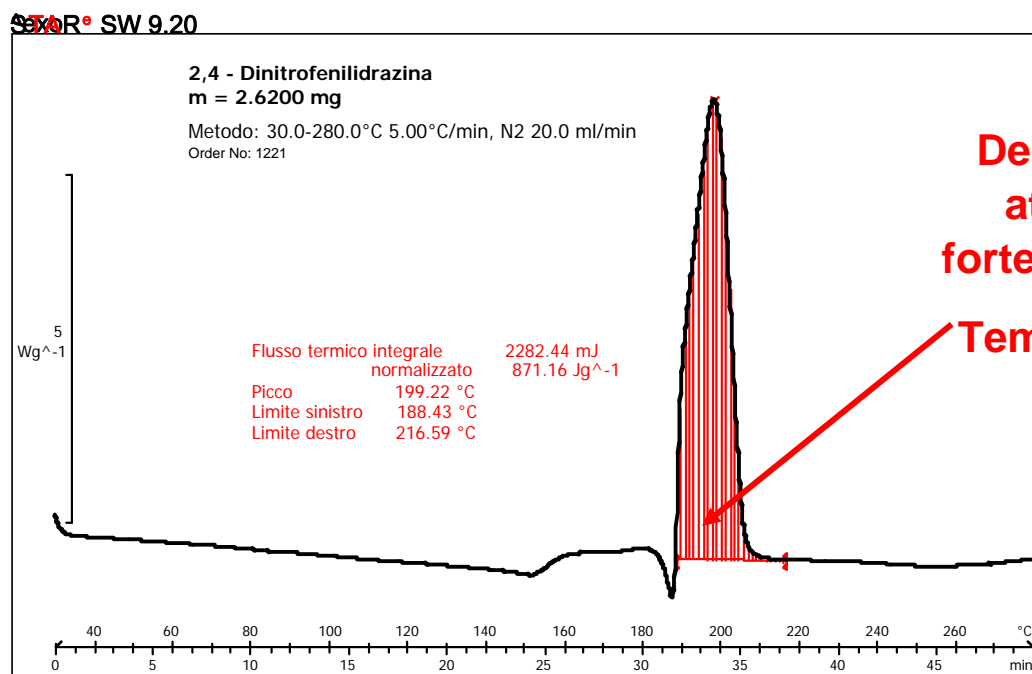


2,4-Dinitrofenilidrazina
 $C_6H_6N_4O_4$
CAS n. 119-26-6

RISULTATI: 2,4-DINITROFENILIDRAZINA

✓ Prova DSC

Metodo	Screen DSC 30-280/5/N2 statico/Acc
Massa di campione	2,62 mg
Entalpia di decomposizione	- 870 J/g
Temperatura di inizio	190°C
Temperatura di fine	215°C
Temperatura di picco	199°C



Decomposizione in
atmosfera inerte
fortemente esotermica

Temperatura = 200°C

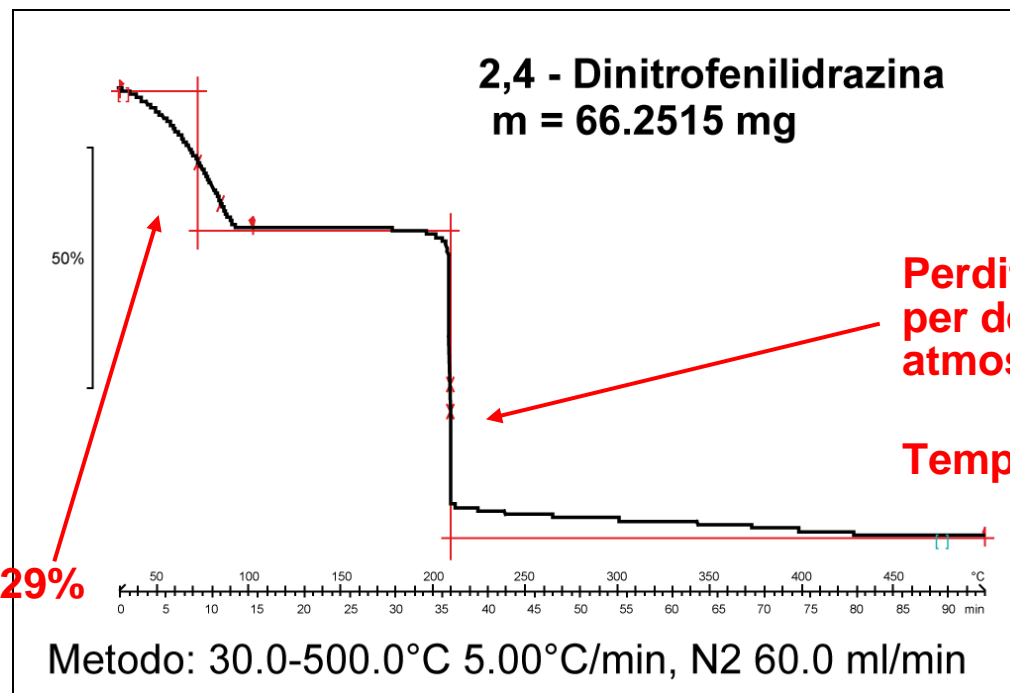
Lab: SSC

Sicurezza d'impianto

RISULTATI: 2,4-DINITROFENILIDRAZINA

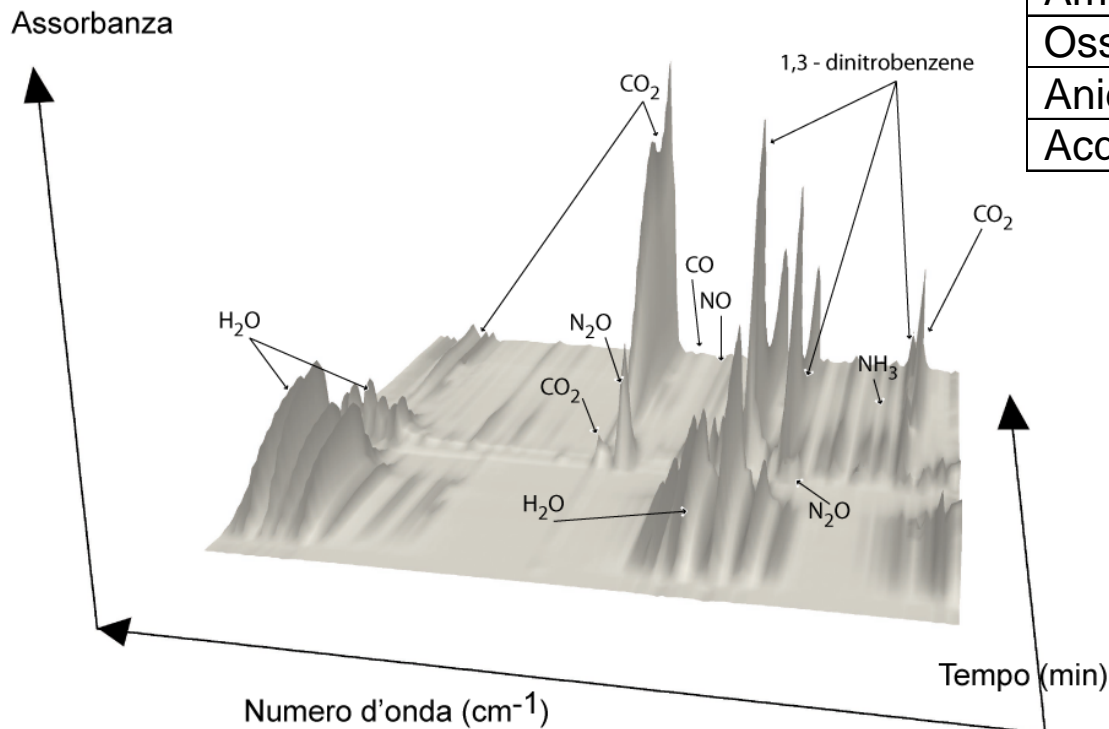
✓ Prova TG

Metodo	TG-FTIR 30-500/5/N2 60/Pt grande
Massa di campione	66,25 mg
Temperatura di decomposizione	210°C
Perdita di peso totale	94%
Perdita di peso decomposizione	65%



RISULTATI: 2,4-DINITROFENILIDRAZINA

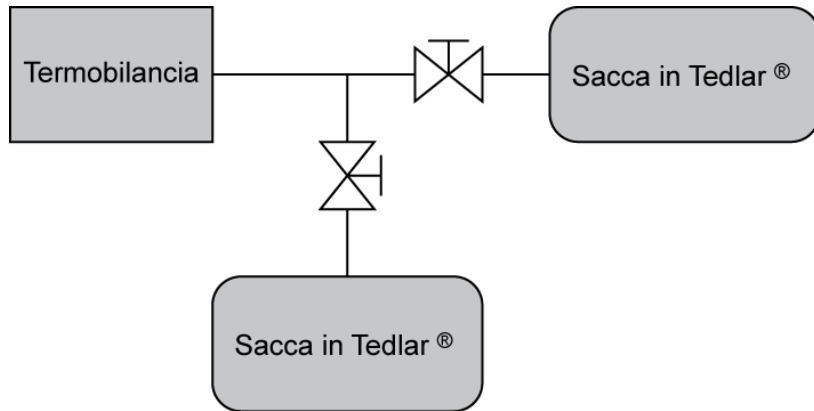
✓ Prova FTIR



Nome del composto	Numero CAS
Ossido nitrico	10102-43-9
1,3 – Dinitrobenzene	99-65-0
Monossido di carbonio	630-08-0
Ammoniaca	7664-41-7
Ossido nitroso	10024-97-2
Anidride carbonica	124-38-9
Acqua	7732-18-5

RISULTATI: 2,4-DINITROFENILIDRAZINA

✓ Analisi specifiche



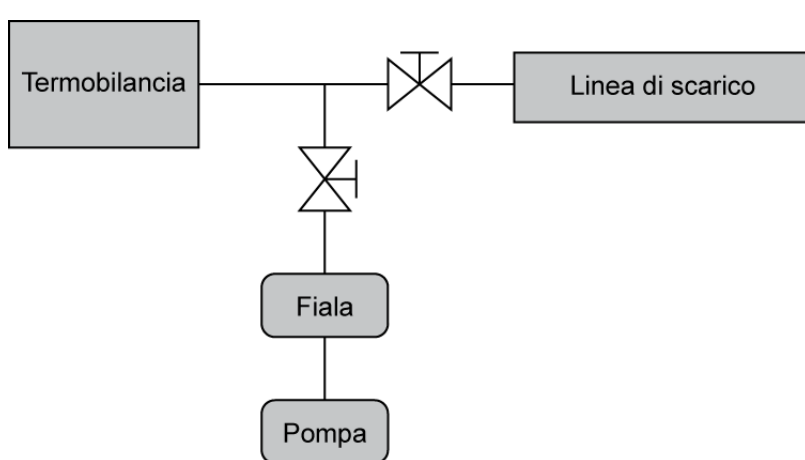
Prova macroinquinanti

	T [K]	Vm [m ³ /mol]	V ₁ [ml]	V ₂ [ml]	m _{tot} [mg]
	298	0,02445	1093	1140	61,96
	NO_x		CO		CO₂
Conc₁ⁱ	80,1 ppm		5,5 ppm		0,00 %
Conc₂ⁱ	185,5 ppm		71,8 ppm		0,05 %
pM_i [g/mol]	46		28		44
Conc₁^{gas} [mg/m³]	150,7		6,3		0
Conc₂^{gas} [mg/m³]	349,0		82,2		899,7
m_i^{gas} [mg]	0,6		0,1		1,0
F.Em. [mg/g]	9,1		1,6		16,6

RISULTATI: 2,4-DINITROFENILIDRAZINA

✓ Analisi specifiche

Prova UV-Visibile per NH₃



	NH ₃
m_{iniziale}	3,25 mg
m_{rilevata}	2,3 µg
Flusso totale	100 ml/min
Flusso pompa	80 ml/min
m_{emessa}	2,9 µg
F.Em.	0,9 mg/g

Prova GC-MS per VOC

	Flusso_{totale}	Flusso_{pompa}	Massa iniziale
	150 ml/min	130 ml/min	0,85 mg
Composto	m_{rilevata} [µg]	m_{emessa} [µg]	F.Em. [mg/g]
1,3-Dinitrobenzene	59,4	68,5	80,6

RISULTATI: 2,4-DINITROFENILIDRAZINA

✓ Risultati ottenuti.

- Temperatura di decomposizione 200-210°C
- Entalpia di decomposizione - 870 J/g

✓ FATTORI DI EMISSIONE.

Composto	F.Em. [mmol/mol]
Ossidi di azoto	39,1
Monossido di carbonio	11,5
Ammoniaca	10,2
Anidride carbonica	74,5
Dinitrobenzene	95,0

RISULTATI

✓ Procedura sviluppata e applicata allo studio di sei campioni.

- Ricerca informazioni in letteratura e su schede di sicurezza
- Prove preliminari DSC, TG e FTIR per verificare la tendenza a decomporre e identificare i composti gassosi emessi in quantità considerevoli
- Analisi quantitative specifiche

✓ Campioni studiati:

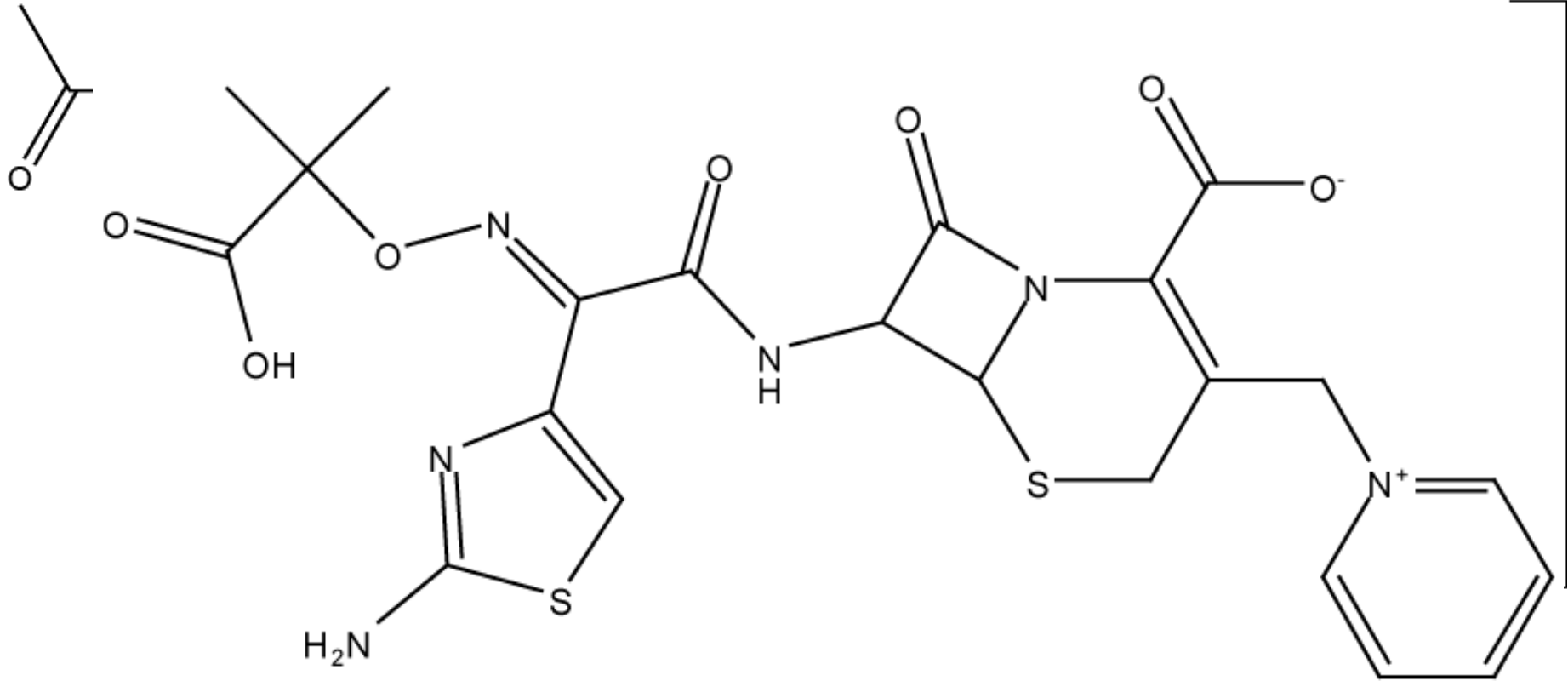
Nome del composto	Numero CAS	Prove effettuate
2,4 – Dinitrofenilidrazina	119-26-6	UV-Vis, PG-250
Cefapirina acida	21593-23-7	UV-Vis, GC multigas, GC-MS, GC solforati
Cefapirina benzatina	97468-37-6	UV-Vis, GC multigas, GC-MS, GC solforati
Cefadroxil monoidrato	66592-87-8	UV-Vis, GC multigas, GC-MS, GC solforati
Ceftazidime	72558-82-8	UV-Vis, GC multigas, GC-MS, GC solforati
Azodicarbonammide	123-77-3	UV-Vis, PG-250

*Intermedi
farmaceutici*

RISULTATI: INTERMEDI FARMACEUTICI

F.Em. [mmol/mol]		Ceftazidime	Cefapirina acida	Cefapirina benzatina	Cefadroxil
	pM [g/mol]	546	445	1086	381
4,4 Dipyridil Disulfide	220	-	-	256,8	-
Solfuro di carbonio	76	19,8	27,8	19,0	3,5
Acido solfidrico	34	577,5	757,4	1347,1	498,9
Solfuro di carbonile	60	288,7	480,4	623,4	208,9
Metilmercaptano	48	10,3	13,4	-	3,5
Etilmercaptano	62	-	-	-	2,86
Anidride carbonica	44	2089,9	989,9	2374,0	1587
4-metil fenolo	108	-	-	-	36,3
Fenolo	94	-	-	-	546,5
Acetone	58	9593,6	1144,3	2387,9	2608,1
Acido Acetico	60	116,5	674,2	1186,8	12,6
Benzaldeide	106	-	-	34,7	-
Benzonitrile	103	-	-	11,0	-
Ammoniaca	17	69,7	32,7	132,2	451,34
Dibenzile	182	-	-	27,4	-
Formammide	45	-	-	36,0	-
Piridina	79	2013,4	-	-	-
Stirene	104	-	-	2,4	-
Toluene	92	-	-	990,3	-

RISULTATI: INTERMEDI FARMACEUTICI



Ceftazidime

$C_{22}H_{22}N_6O_7S_2$

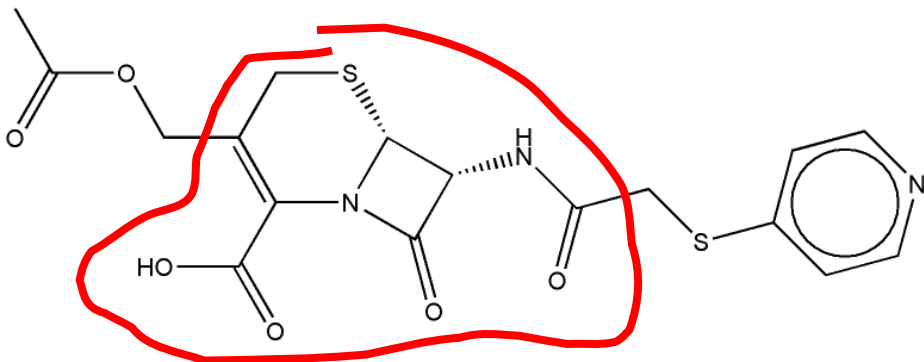
CAS n. 72558-82-8

CAS n. 66592-87-8

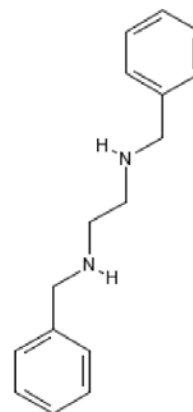
RISULTATI: INTERMEDI FARMACEUTICI

F.Em. [mmol/mol]		Ceftazidime	Cefapirina acida	Cefapirina benzatina	Cefadroxil
	pM [g/mol]	546	445	1086	381
4,4 Dipyridil Disulfide	220	-	-	256,8	-
Solfuro di carbonio	76	19,8	27,8	19,0	3,5
Acido solfidrico	34	577,5	757,4	1347,1	498,9
Solfuro di carbonile	60	288,7	480,4	623,4	208,9
Metilmercaptano	48	10,3	13,4	-	3,5
Etilmercaptano	62	-	-	-	2,86
Anidride carbonica	44	2089,9	989,9	2374,0	1587
4-metil fenolo	108	-	-	-	36,3
Fenolo	94	-	-	-	546,5
Acetone	58	9593,6	1144,3	2387,9	2606,1
Acido Acetico	60	116,5	674,2	1186,8	12,6
Benzaldeide	106	-	-	34,7	-
Benzonitrile	103	-	-	11,0	-
Ammoniaca	17	69,7	32,7	132,2	451,34
Dibenzile	182	-	-	27,4	-
Formammide	45	-	-	36,0	-
Piridina	79	2013,4	-	-	-
Stirene	104	-	-	2,4	-
Toluene	92	-	-	990,3	-

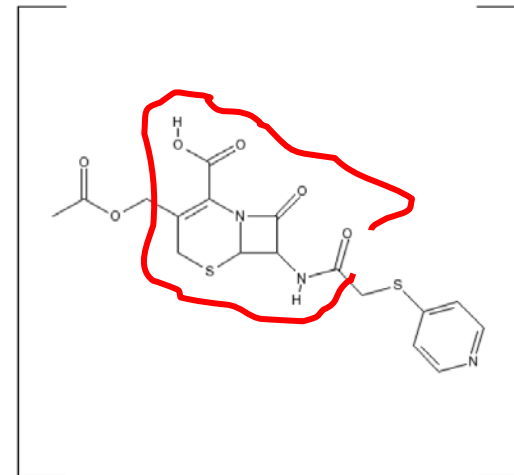
RISULTATI: INTERMEDI FARMACEUTICI



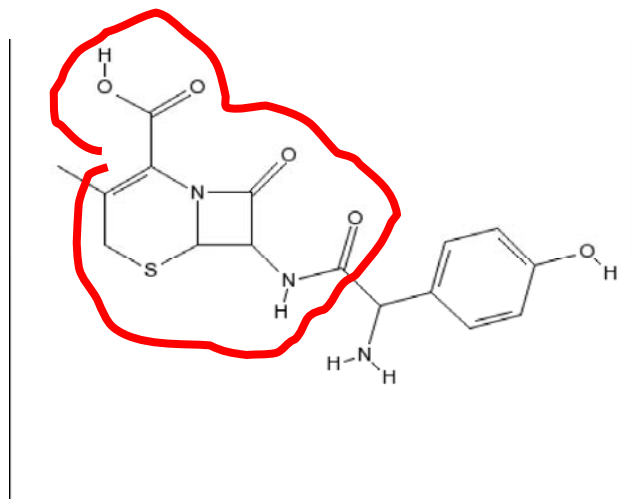
Cefapirina acida
 $C_{17}H_{17}N_3O_6S_2$
 CAS n. 21593-23-7



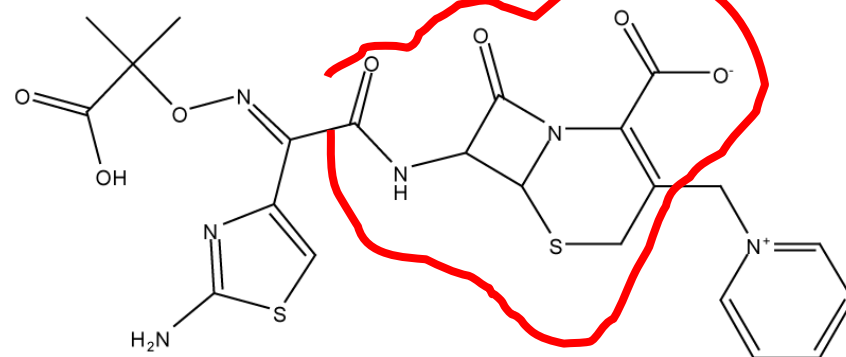
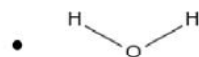
+ 2



Cefapirina Benzatina
 $C_{50}H_{54}N_8O_{12}S_4$
 CAS n. 97468-37-6



Cefadroxil Monoidrato
 $C_{16}H_{19}N_3O_6S$
 CAS n. 66592-87-8

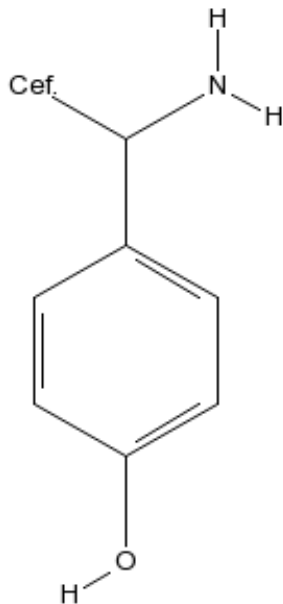


Ceftazidime
 $C_{22}H_{22}N_6O_7S_2$
 CAS n. 72558-82-8

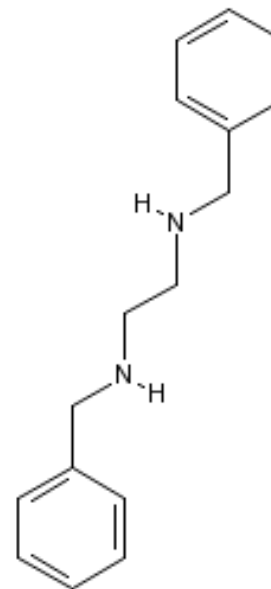
RISULTATI: INTERMEDI FARMACEUTICI

F.Em. [mmol/mol]	Ceftazidime	Cefapirina acida	Cefapirina benzatina	Cefadroxil
4-metil fenolo	-	-	-	36,3
Fenolo	-	-	-	546,5
Stirene	-	-	2,4	-
Toluene	-	-	990,3	-

FENOLI: Cefadroxil



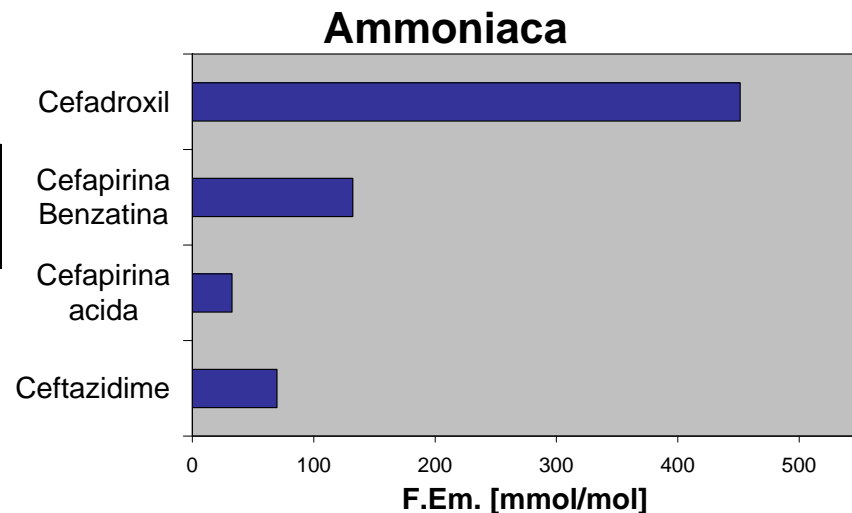
TOLUENE E STIRENE: Cefapirina Benzatina



RISULTATI: INTERMEDI FARMACEUTICI

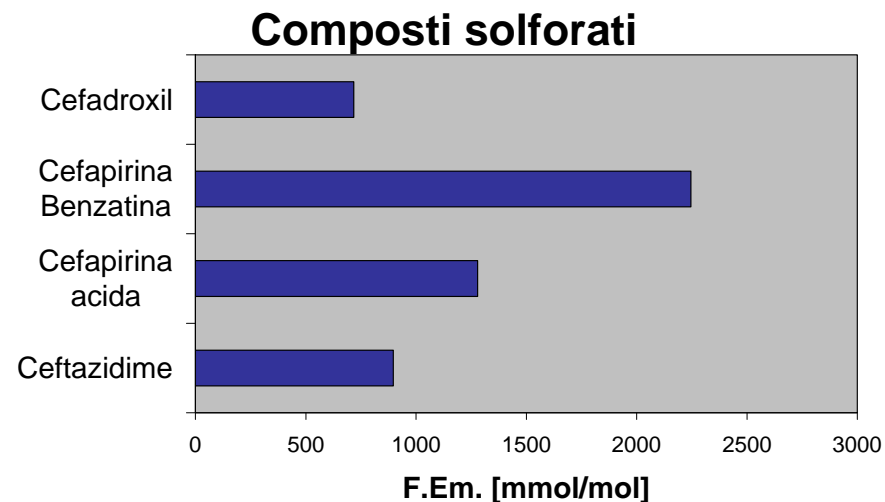
AMMONIACA

F.Em. [mmol/mol]	Ceftazidime	Cefapirina acida	Cefapirina benzatina	Cefadroxil
Ammoniaca	69,7	32,7	132,2	451,4

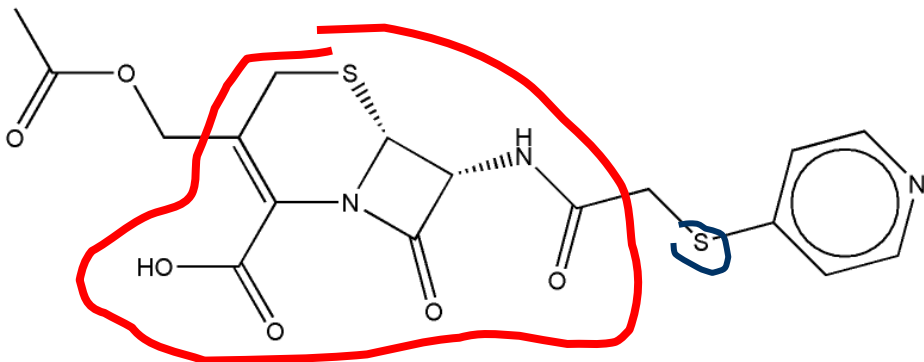


COMPOSTI SOLFORATI

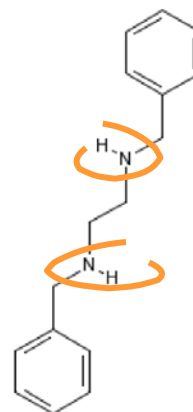
F.Em. [mmol/mol]	Ceftazidime	Cefapirina acida	Cefapirina benzatina	Cefadroxil
4,4 Dipirydil Disulfide	-	-	256,8	-
Solfuro di carbonio	19,8	27,8	19,0	3,5
Acido solfidrico	577,5	757,4	1347,1	498,9
Solfuro di carbonile	288,7	480,4	623,4	208,9
Metilmercaptano	10,3	13,4	-	3,5
Etilmercaptano	-	-	-	2,9
Somma	896,4	1279,1	2246,3	717,6



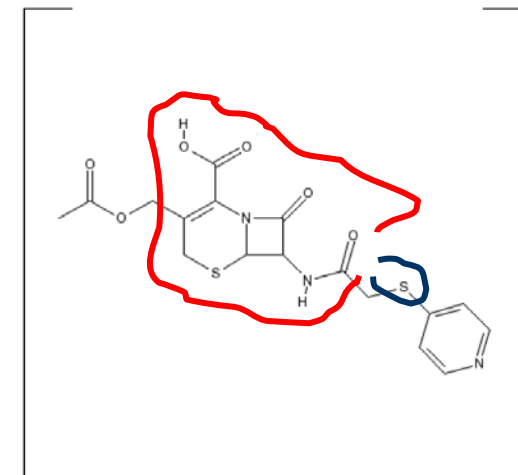
RISULTATI: INTERMEDI FARMACEUTICI



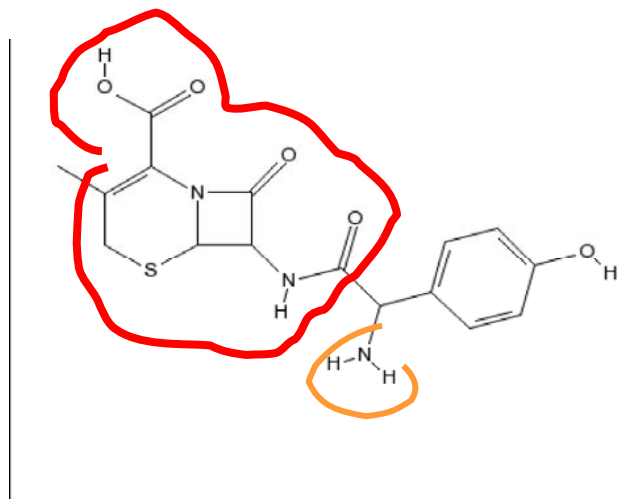
Cefapirina acida
 $C_{17}H_{17}N_3O_6S_2$
 CAS n. 21593-23-7



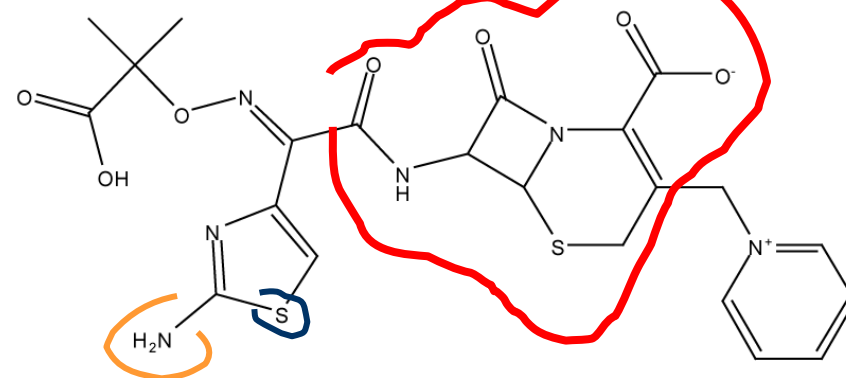
+ 2



Cefapirina Benzatina
 $C_{50}H_{54}N_8O_{12}S_4$
 CAS n. 97468-37-6



Cefadroxil Monoidrato
 $C_{16}H_{19}N_3O_6S$
 CAS n. 66592-87-8



Ceftazidime
 $C_{22}H_{22}N_6O_7S_2$
 CAS n. 72558-82-8

RISULTATI: INTERMEDI FARMACEUTICI

AMMONIACA: *Scenario incidentale*

Dati:

- ✓ Massa stoccata = 10 kg
- ✓ Velocità del vento = 2 m/s
- ✓ Concentrazione limite per l'insorgenza di danni gravi = 111,3 mg/m³

Rilascio istantaneo in atmosfera:

- Calcolo della distanza a cui il centro della nube scende sotto la concentrazione limite
- Ipotesi di sorgente puntiforme e atmosfera stabile

	Ceftazidime	Cefapirina acida	Cefapirina benzatina	Cefadroxil
Distanza [m]	306	245	300	762

CONCLUSIONI

✓ Campioni studiati

- I confronti effettuati tra le molecole dimostrano la solidità dei risultati ottenuti

✓ Procedura

- La procedura sviluppata è applicabile in modo sistematico
- È quindi possibile con prove veloci e poco dispendiose identificare dei fattori di emissione.

Tali valori sono significativi nello studio delle conseguenze della decomposizione di sostanze in seguito a incidente.

AKNOWLEDGMENTS

- ✓ **Laboratorio Gas cromatografia**
 - Determinazione quantitativa Multigas e composti solforati
- ✓ **Laboratorio Ambiente**
 - Determinazione quantitativa NO_x ,
 CO , CO_2 , SO_2 , O_2
- ✓ **Politecnico di Milano**
 - Determinazione VOC e NH_3

Grazie per l'attenzione