

# IDENTIFICAZIONE DI PRODOTTI PERICOLOSI NELLA DECOMPOSIZIONE DI RITARDANTI DI FIAMMA BROMURATI

Federica Barontini<sup>1</sup>, Valerio Cozzani<sup>2</sup>, Luigi Petarca<sup>2</sup>, Severino Zanelli<sup>2</sup>

- (1) Consiglio Nazionale delle Ricerche - Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici, via Diotisalvi n.2, 56126 Pisa
- (2) Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali, Università di Pisa, via Diotisalvi n.2, 56126 Pisa

## 1. SOMMARIO

Alcuni incidenti avvenuti negli anni '70 hanno focalizzato l'attenzione sulla formazione non voluta, a seguito della perdita di controllo di processi chimici, di composti altamente tossici e pericolosi per l'uomo, quali policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF).

I rischi dovuti alla formazione di sostanze pericolose a seguito di condizioni operative anomale in incidenti sono considerati anche dalla Direttiva "Seveso II" (96/82/EC). Sia la Direttiva che il suo recepimento da parte della legislazione italiana (DL 334/99), definiscono infatti la presenza di sostanze pericolose come la presenza effettiva di queste sostanze o la loro generazione a seguito della perdita di controllo di processi chimici industriali.

Mentre un rilevante lavoro di ricerca è stato svolto sulla formazione incidentale di sostanze pericolose quali PCDD e PCDF a partire da sostanze organiche clorurate, la formazione degli analoghi composti bromurati ha ricevuto minore attenzione. Data la diffusione di composti bromurati impiegati per il conferimento di proprietà di resistenza alla fiamma a materiali polimerici di natura sintetica, la possibile formazione di composti bromurati pericolosi (acido bromidrico, bromofenoli, polibromodibenzodiossine, etc.) in caso di incendio o di reazioni incontrollate, può porre problemi di sicurezza simili a quelli dovuti alla formazione degli analoghi clorurati. D'altronde, l'utilizzo di un database specifico (EUCLIDE) ha evidenziato che si sono verificati alcuni incidenti severi a seguito della perdita di controllo di processi di produzione di antifiamma bromurati.

Il presente studio sperimentale si è proposto l'identificazione ed in alcuni casi la quantificazione dei prodotti pericolosi generati nella degradazione termica di alcuni tra i principali ritardanti di fiamma bromurati (a struttura alifatica o aromatica, e di tipo additivo e reattivo), nonché di alcune formulazioni contenenti tali antifiamma. Le tipologie di prove effettuate sono state rivolte alla caratterizzazione sia dei prodotti volatili, che dal punto di vista della sicurezza ambientale rivestono la pericolosità maggiore in quanto possono arrivare a distanze anche elevate dal luogo di rilascio, che dei prodotti condensabili che possono dar luogo ad estesi problemi di contaminazione del terreno. La messa a punto di metodologie di analisi simultanea TG/FTIR, e la realizzazione di un pirolizzatore su scala di laboratorio insieme con l'impiego di tecniche analitiche quali FTIR e GC/MS, hanno permesso l'identificazione dei principali prodotti di decomposizione. Lo sviluppo di procedure di calibrazione ha reso possibile anche la valutazione delle quantità di alcuni dei principali prodotti pericolosi generati.

I risultati ottenuti sono stati utilizzati per la valutazione di metodi a macrocomponenti per l'identificazione delle sostanze pericolose formate nella perdita di controllo di un sistema chimico di composizione nota.

## 2. INTRODUZIONE

La revisione della Direttiva Seveso (82/501/EEC) ha portato all'attenzione degli organi tecnici della Comunità Europea il problema della formazione di sostanze pericolose in incidenti. Infatti, nonostante che la Direttiva sulla prevenzione degli incidenti rilevanti connessi all'utilizzo di sostanze pericolose sia stata emanata sull'onda dell'incidente avvenuto all'ICMESA di Seveso nel 1976, questa non ha completamente risolto il problema della prevenzione di disastri ambientali quali quello da cui la Direttiva prende il nome. L'applicazione della Direttiva è sinora stata basata sulle sostanze presenti nell'inventario di stabilimento, mentre non sono stati sviluppati metodi per tener conto del possibile sviluppo di sostanze pericolose nella perdita di controllo di processi chimici industriali.

Il Major Accident Hazards Bureau ha promosso nel 1996 lo sviluppo di una metodologia preliminare per l'analisi dei prodotti formati nella perdita di controllo di sistemi chimici [1,2] e la realizzazione di un database comprendente più di 400 incidenti in cui è avvenuta la formazione non voluta di sostanze pericolose [3,4].

Su queste basi è stato iniziato un programma sperimentale per la validazione del metodo sviluppato attraverso l'analisi di sistemi chimici in cui sono presenti sostanze bromurate.

Il presente lavoro descrive i principali risultati ottenuti per l'identificazione e la quantificazione dei prodotti pericolosi generati nella degradazione termica di alcuni tra i principali ritardanti di fiamma bromurati (a struttura alifatica o aromatica, e di tipo additivo e reattivo), nonché di alcune formulazioni contenenti tali antinfiamma. Le tipologie di prove effettuate sono state rivolte alla caratterizzazione sia dei prodotti volatili, che dal punto di vista della sicurezza ambientale rivestono la pericolosità maggiore in quanto possono arrivare a distanze anche elevate dal luogo di rilascio, che dei prodotti condensabili che possono dar luogo ad estesi problemi di contaminazione del terreno. La messa a punto di metodologie di analisi simultanea TG/FTIR, e la realizzazione di un pirolizzatore su scala di laboratorio insieme con l'impiego di tecniche analitiche quali FTIR e GC/MS, hanno permesso l'identificazione dei principali prodotti di decomposizione. Lo sviluppo di procedure di calibrazione ha reso possibile anche la valutazione delle quantità di alcuni dei principali prodotti pericolosi generati.

I risultati ottenuti sono stati utilizzati per la valutazione di metodi a macrocomponenti per l'identificazione delle sostanze pericolose formate nella perdita di controllo di un sistema chimico di composizione nota.

### 3. METODI SPERIMENTALI

#### 3.1. Materiali

Per le prove sperimentali sono stati utilizzati i seguenti composti:

- 1,2,5,6,9,10-esabromociclododecano (HBCD) [3194-55-6], fornito dalla Aldrich (MI)
- tetrabromobisfenolo A (TBBA) [79-94-7], fornito dalla Aldrich
- diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) [1675-54-3], fornito dalla Shell

Sono inoltre state preparate resine epossidiche bromurate lineari per reazione tra DGEBA e TBBA in vari rapporti molari, utilizzando i catalizzatori e le procedure descritte in precedenti pubblicazioni [5,6].

Sono anche state studiate la degradazione termica ed i prodotti di degradazione di materiali commerciali utilizzati come supporto di schede elettroniche. Questi sono costituiti da matrici di fibre di vetro impregnate con resine epossidiche bromurate ricoperte con fogli di rame, e contengono percentuali di bromo comprese tra il 2 ed il 7% in peso.

#### 3.2. Apparecchiature

La stabilità termica in atmosfera inerte ed ossidante dei materiali studiati è stata caratterizzata mediante termogravimetria (TG) e calorimetria differenziale in scansione (DSC).

Le prove termogravimetriche sono state condotte con una termobilancia Mettler TG-50. Sono state effettuate prove sia isoterme (180-350°C, 60min) che in scansione (100-500°C, 10°C/min), impiegando azoto o aria per il flussaggio dell'apparecchiatura (200ml/min).

Per lo studio della stabilità termica e degli effetti termici associati alla decomposizione è stato utilizzato un analizzatore termico simultaneo TG/DSC Netzsch STA 409 C. Le prove sono state condotte in scansione (100-500°C, 10°C/min), impiegando azoto o aria per il flussaggio dell'apparecchiatura (60ml/min).

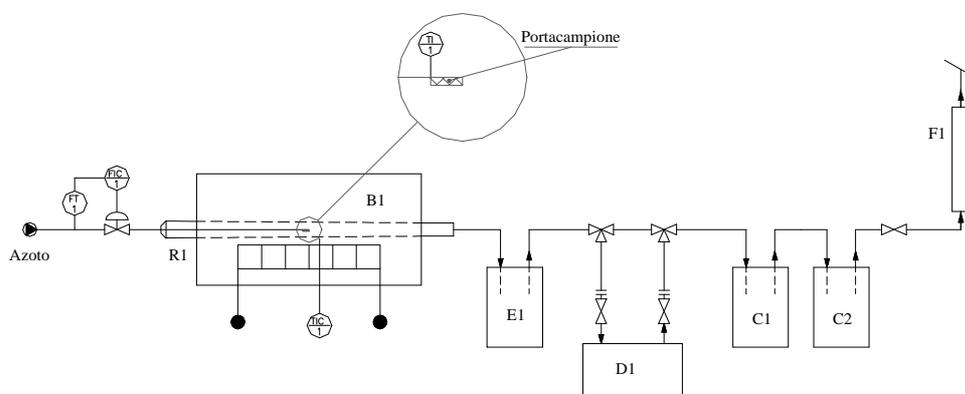
Le analisi spettroscopiche nell'infrarosso sono state effettuate con l'ausilio di uno spettrometro FTIR Bruker Equinox 55. Le analisi off-line di campioni gassosi sono state effettuate mediante una cella da gas avente cammino ottico pari a 10 cm e un volume di 160 ml, collocata nel vano principale dello strumento, dotato di un detector DTGS. Per le analisi on-line di prodotti gassosi è stata utilizzata un'apposita cella, termostatabile e con cammino ottico di 12.3 cm e volume di 8.7 ml, collocata in un vano secondario dello strumento munito di un detector MCT.

Per la caratterizzazione dei prodotti di decomposizione è stato impiegato un sistema combinato TG/FTIR in cui la cella per le analisi *on-line* di composti gassosi dello spettrometro Equinox 55 è interfacciata con l'analizzatore termico simultaneo TG/DSC Netzsch tramite una *transfer line* riscaldata. Questo accoppiamento permette il monitoraggio simultaneo della perdita in peso di un campione sottoposto ad una data storia termica, dei relativi effetti termici e della composizione dei composti gassosi originati nella degradazione termica. Le prove, in flusso di azoto o di aria (60ml/min), sono state condotte in scansione (100-500°C, 10°C/min) su campioni aventi una massa dell'ordine di 15-20 mg. La cella IR è stata termostata a 250°C. La risoluzione spettrale è stata fissata a 4 cm<sup>-1</sup>.

Il campionamento e la caratterizzazione dei prodotti di degradazione liquidi è stata effettuata sviluppando un pirolizzatore su banco, schematizzato in figura 1. Il pirolizzatore è costituito da una fornace orizzontale in

cui è inserito un tubo di quarzo con al centro un portacampione alloggiato su una termocoppia. Il tubo in quarzo è flussato con azoto o aria durante le prove (100 ml/min) ed è seguito da un condensatore costituito da una trappola raffreddata con una miscela di ghiaccio e sale (E1 in figura 1). Sui gas in uscita dal treno di condensazione sono state effettuate analisi IR mediante l'uso di una cella da gas (D1 in figura). Due trappole (C1 e C2 in figura), contenenti una soluzione di idrossido di sodio a titolo noto, permettono l'eventuale assorbimento di composti acidi dalla fase gas e una successiva determinazione quantitativa per titolazione. Le temperature finali raggiunte durante le prove di pirolisi sono comprese tra 400 e 500°C, le velocità di riscaldamento tra 10 e 20°C/min, le quantità di campione utilizzate tra 200 e 400mg.

Il campione condensato nella trappola E1 può essere prelevato direttamente o mediante lavaggio con solvente (acetone) per un'eventuale caratterizzazione tramite spettrometria di massa. Le analisi GC/MS per la caratterizzazione qualitativa dei prodotti di pirolisi condensabili sono state effettuate utilizzando un gas-cromatografo Fisons GC-8060 interfacciato con uno spettrometro di massa Fisons MD-800. Le analisi sono state realizzate impiegando una colonna gas-cromatografica di tipo capillare in silice fusa (lunghezza 25m, diametro interno 0.32mm) del tipo *crossbond* con fase stazionaria SE30 (spessore film 0.25µm), ed utilizzando elio come gas di trasporto. Il programma termico impiegato è il seguente: isoterma a 40°C di 5 minuti, riscaldamento fino a 250°C a 2.5 o 6°C/min, isoterma a 250°C di 20 minuti.



Lista apparecchiature

R1	Pirolizzatore
B1	Forno
E1	Trappola a -20°C
D1	Gas-cella
C1, C2	Trappole con idrossido di sodio
F1	Filtro a carboni attivi

**Figura 1:** Circuito di pirolisi

### 3.3. Metodologia per la quantificazione di composti emessi in prove TG/FTIR

L'analisi combinata TG/FTIR permette di ottenere informazioni di tipo qualitativo e quantitativo sui composti volatili formati durante le prove TG di degradazione termica. I metodi di identificazione di composti mediante spettrometria IR sono ampiamente noti e descritti in letteratura [7]. La difficoltà di applicazione di questi metodi al caso in esame è legata alla formazione contemporanea di un elevato numero di composti volatili durante la degradazione termica di substrati organici. Mentre nel caso di alcuni composti gassosi formati, quali l'acido bromidrico, l'identificazione è possibile senza particolari difficoltà, per numerosi altri prodotti di degradazione è necessario limitarsi a determinare la categoria di appartenenza, ma non è possibile identificare la singola specie chimica.

La determinazione quantitativa tramite spettrometria IR di alcuni composti gassosi emessi è stata possibile utilizzando la legge di Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

dove A è l'assorbanza,  $\epsilon$  il coefficiente di estinzione, l il cammino ottico attraverso il campione e c la concentrazione. Il valore di  $\epsilon$  è funzione della specie chimica analizzata, della lunghezza d'onda (o del numero d'onda) e della temperatura. La relazione (1) lega l'assorbanza di una singola specie chimica su una determinata lunghezza d'onda alla concentrazione media del composto lungo il cammino ottico l. Nella spettrometria IR, a causa della limitata risoluzione dello strumento, è necessario applicare la legge di Lambert-Beer su un intervallo di numeri d'onda e non su un singolo valore del numero d'onda.

È evidente quindi che l'utilizzo della legge di Lambert-Beer per misure quantitative ha come presupposto l'individuazione di una zona spettrale in cui il composto in esame presenti una banda di assorbimento priva

di interferenze dovute all'assorbimento da parte di altre specie chimiche presenti o formate durante la degradazione. Come detto in precedenza, questo costituisce una delle limitazioni più importanti della spettrofotometria IR. Per alcuni composti gassosi di interesse è stato comunque possibile individuare intervalli spettrali privi di interferenze significative da parte di altre sostanze. La tabella 1 riporta gli intervalli di numeri d'onda utilizzati per la determinazione qualitativa e quantitativa di alcune sostanze e di alcune categorie di composti.

Dalla relazione (1), integrando su una banda spettrale si ottiene:

$$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A \cdot d\tilde{\nu} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \tilde{a}(\tilde{\nu}) \cdot l \cdot c(t) \cdot d\tilde{\nu} = K \cdot c(t) \quad (2)$$

dove  $\tilde{\nu}$  è il numero d'onda,  $\tilde{\nu}_1$  e  $\tilde{\nu}_2$  sono gli estremi della banda spettrale selezionata (vedi tabella 1), e  $K$  è una costante dipendente dallo strumento, dalle condizioni in cui viene effettuata la misura e dal coefficiente di estinzione, ma non dalla concentrazione della specie chimica di interesse:

$$K = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \tilde{a}(\tilde{\nu}) \cdot l \cdot d\tilde{\nu} \quad (3)$$

Il valore di  $K$  può perciò essere ricavato soltanto mediante calibrazione sperimentale.

La legge di Lambert-Beer stabilisce dunque una relazione lineare tra assorbanza e concentrazione. Tra le deviazioni dalla linearità che possono presentarsi, incidono fortemente le deviazioni strumentali, funzione del potere risolutivo dello strumento, dovute al fatto che la risoluzione spettrale è in genere bassa se paragonata a larghezze di banda dei gas da analizzare che sono dell'ordine di 0.1-0.2  $\text{cm}^{-1}$ . La non-linearità può tuttavia essere trascurata laddove si operi su intervalli di concentrazione limitati, come nel caso in esame.

Potendo trascurare i fattori di non-linearità dovuti alla risposta dello strumento, con un'approssimazione accettabile per contenute variazioni della concentrazione, il valore dell'assorbanza integrata, fornito direttamente dal software dello strumento, risulta dunque direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita, a meno di una costante ( $K$ ) il cui valore non è noto a priori. E' possibile quindi ricavare profili di concentrazione nel tempo (sia pure in unità arbitrarie) che possono essere correlati con le curve TG e DSC registrate simultaneamente.

L'integrazione sull'intero intervallo temporale di emissione fornisce una misura della quantità della specie chimica in esame generata:

$$Q_t = \int_{t_i}^{t_f} Kc(t)dt = \int_{t_i}^{t_f} \left[ \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon(\tilde{\nu}) l d\tilde{\nu} \right] c(t)dt = K \int_{t_i}^{t_f} c(t)dt \quad (4)$$

dove  $Q_t$  è la quantità totale emessa durante la prova e l'intervallo  $(t_i, t_f)$  è l'intervallo di tempo in cui è avvenuta l'emissione del composto di interesse (o il tempo totale compreso tra l'inizio e la fine della prova). Utilizzando l'espressione (4) è possibile determinare direttamente la quantità totale di un composto formato durante una prova di degradazione. Anche in questo caso è necessario determinare la costante  $K$  attraverso una calibrazione sperimentale, ma il vantaggio rispetto all'utilizzo della (2) è nel fatto che per la calibrazione non è necessario conoscere i valori della concentrazione ma solo la quantità totale del composto di interesse inviata al sistema nell'intervallo di tempo di riferimento.

Per l'acido bromidrico, uno tra i principali prodotti pericolosi generati nella decomposizione di ritardanti di fiamma bromurati, l'espressione (4) è stata utilizzata per determinazioni quantitative attraverso un'opportuna calibrazione. La curva di calibrazione ottenuta è mostrata in figura 2.

## 4. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

### 4.1. Analisi della stabilità termica

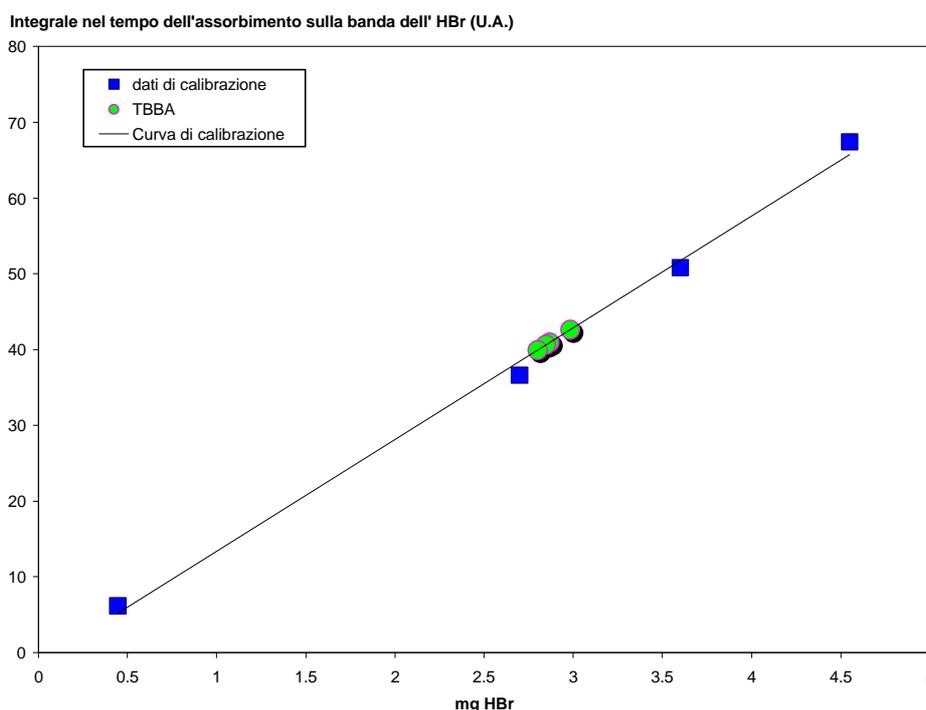
La stabilità termica dei materiali presi in esame è stata indagata mediante termogravimetria (TG) e calorimetria differenziale in scansione (DSC). Le prove sperimentali sono state condotte mediante analisi simultanea TG/DSC, tecnica che permette la valutazione contemporanea dei fenomeni di perdita in peso e degli effetti termici associati. In tal modo è stato possibile ottenere un'indicazione circa le temperature di decomposizione dei materiali analizzati ed il calore in gioco nella degradazione. L'integrale del segnale DSC fornisce infatti il calore di decomposizione:

$$\Delta H = \int_{t_i}^{t_f} q \cdot dt \quad (5)$$

dove  $\Delta H$  è l'entalpia di decomposizione,  $q$  il flusso termico e  $t_i$  e  $t_f$  i tempi corrispondenti rispettivamente all'inizio ed alla fine del fenomeno di degradazione. Ciascun campione è stato analizzato sia in atmosfera inerte (azoto) che in aria.

Specie chimica	Intervallo spettrale
Monossido di carbonio	2030-2235 $\text{cm}^{-1}$
Biossido di carbonio	2240-2400 $\text{cm}^{-1}$
Metano	3001-3026 $\text{cm}^{-1}$
Composti idrocarburici	2830-3150 $\text{cm}^{-1}$
Acido bromidrico	2498-2516 $\text{cm}^{-1}$

**Tabella 1:** Intervalli di numeri d'onda utilizzati nel calcolo dell'assorbanza integrata per la valutazione delle concentrazioni di alcuni composti gassosi mediante analisi IR.



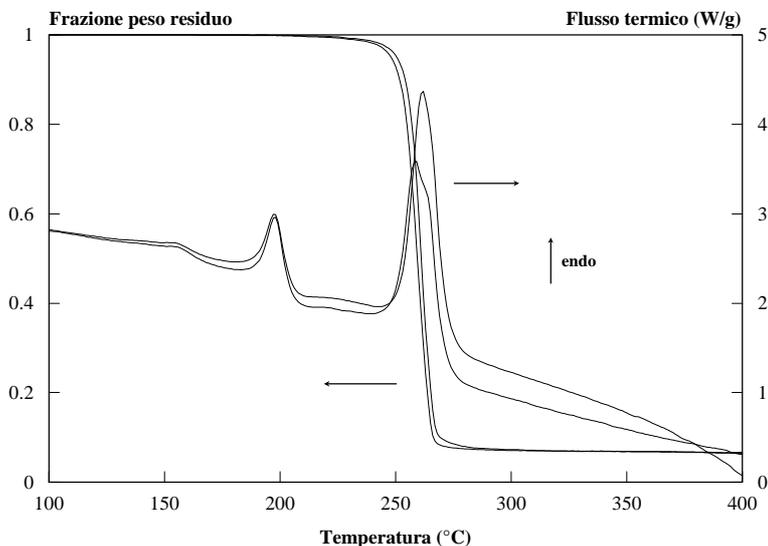
**Figura 2:** Curva di calibrazione ottenuta per il calcolo della quantità di HBr formato in prove TG/FTIR attraverso la relazione (4).

In figura 3 sono messi a confronto i risultati ottenuti per l'HBCD in azoto ed in aria. Dopo la fusione del campione (primo picco endotermico, con temperature comprese tra 160 e 190°C, cui non è associata alcuna variazione in peso), è possibile osservare una decomposizione di tipo endotermico tra 240 e 270°C. Non sono apprezzabili sostanziali differenze di comportamento al variare del tipo di atmosfera che circonda il campione (inerte o ossidante). In particolare, nelle condizioni di prova considerate, la presenza di aria non induce fenomeni di combustione, né modifica gli effetti termici della decomposizione.

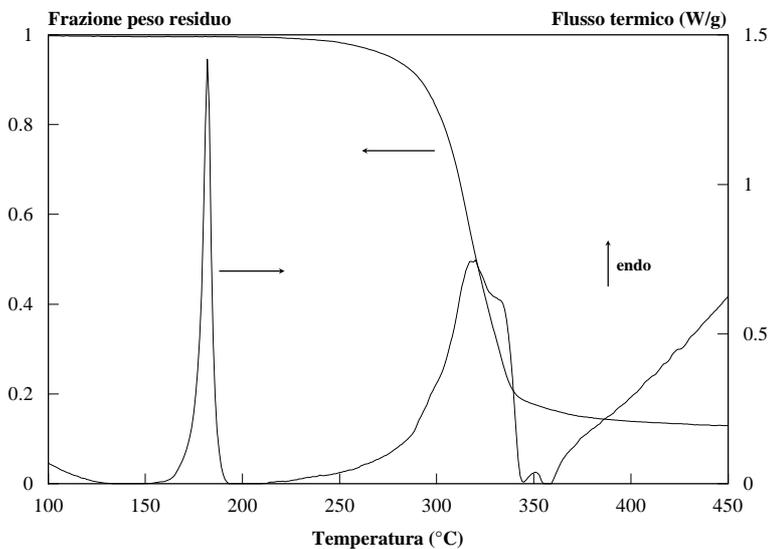
La figura 4 mostra i risultati di prove analoghe effettuate in azoto per il TBBA. Il campione fonde a 181°C, quindi si decompone in maniera endotermica tra 240 e 350°C. Il valore ottenuto per il calore di decomposizione è riportato in tabella 2. Anche in questo caso la degradazione in aria risulta comparabile a quella in azoto. In figura 5 sono riportati i risultati delle prove TG isoterme. Alle temperature più basse è presente, oltre alla componente degradativa, un contributo dovuto alla tensione di vapore del campione, rivelato dall'analisi dei prodotti di decomposizione. L'insieme delle prove condotte ha permesso di ottenere dati sulla stabilità termica del TBBA e sulle temperature di decomposizione. La temperatura di onset dei fenomeni di perdita in peso, definita come la temperatura a cui si ha una perdita in peso pari all'1% dopo 5 minuti, è riportata in tabella 2.

L'indagine sulla stabilità termica è stata quindi estesa a materiali polimerici contenenti TBBA come ritardante di fiamma reattivo. Sono state analizzate resine epossidiche DGEBA/TBBA a diverso rapporto

molare tra i reagenti e schede commerciali per la produzione di circuiti stampati, costituite da una matrice a base di tali resine. I risultati ottenuti per la resina DGEBA/TBBA 2.75 sono mostrati in figura 6. Questa resina manifesta una decomposizione di tipo esotermico tra 270 e 390°C. Anche per gli altri materiali esaminati la decomposizione è risultata di tipo esotermico.



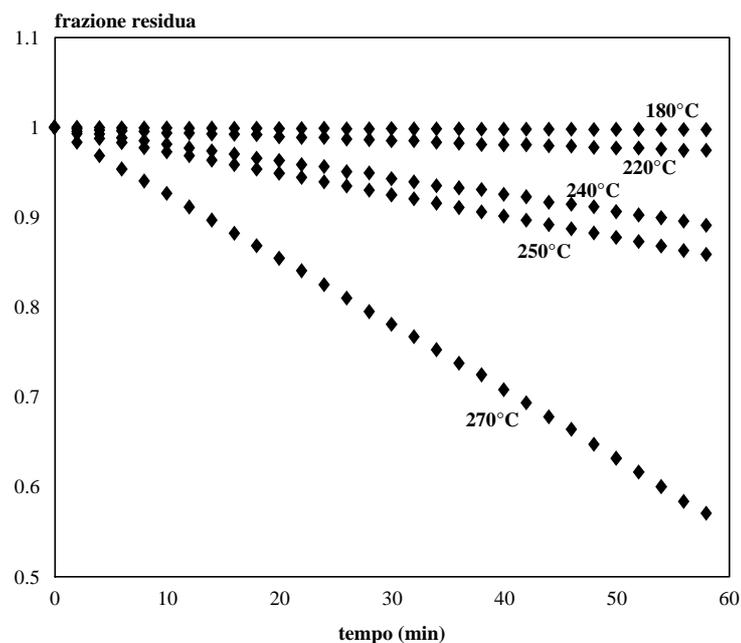
**Figura 3:** Risultati dell'analisi simultanea TG/DSC per l'HBCD (10°C/min) in azoto 100% (linea continua) e in aria (linea tratteggiata).



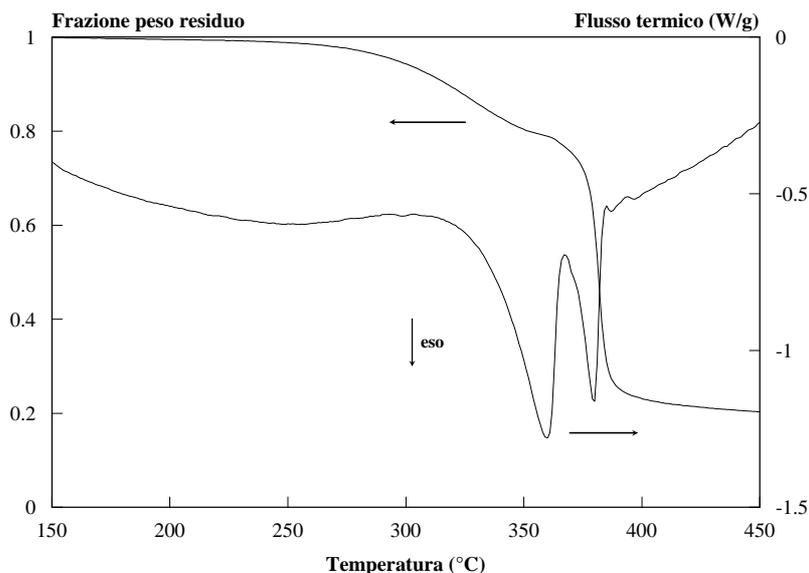
**Figura 4:** Risultati dell'analisi simultanea TG/DSC per il TBBA (10°C/min, azoto 100%).

Temperature di decomposizione (°C)	$\Delta H$ decomposizione (J/g)	Temperatura di onset (°C)
240-350	175	235

**Tabella 2:** Temperature di degradazione ed effetti termici per la decomposizione del TBBA per velocità di riscaldamento di 10°C/min in azoto.



**Figura 5:** Risultati di prove TG isoterme in azoto 100% condotte a varie temperature su campioni di TBBA.



**Figura 6:** Risultati dell'analisi simultanea TG/DSC per la resina bromurata DGEBA/TBBA 2.75 (10°C/min, azoto 100%).

#### 4.2. Prodotti di decomposizione

La caratterizzazione dei prodotti di decomposizione è stata basata su prove TG/FTIR per i principali composti gassosi di interesse e su prove effettuate nel pirolizzatore a letto fisso per il campionamento e l'analisi dei principali prodotti volatili condensabili a temperatura ambiente.

Le prove di decomposizione realizzate nel pirolizzatore, con velocità di riscaldamento compresa tra 10 e 20°C/min, hanno permesso il recupero della frazione condensabile dei prodotti di decomposizione e la sua successiva analisi mediante GC/MS. Questa analisi ha permesso l'individuazione dei principali prodotti di decomposizione; in particolare è stato possibile determinarne il peso molecolare ed il numero di atomi di bromo presenti. In molti casi i prodotti sono stati completamente identificati mediante confronto del loro spettro di massa con quello di campioni standard.

Le analisi effettuate hanno riguardato l'identificazione dei principali prodotti di decomposizione ad elevato peso molecolare sia degli antinfiamma bromurati puri che dei materiali commerciali derivati. L'indagine è stata effettuata sia in atmosfera inerte (100% azoto) che in atmosfera ossidante (aria). I risultati completi sono discussi altrove [8,9]. A titolo di esempio, i risultati ottenuti per la degradazione del TBBA in azoto sono riportati nelle tabelle 3 e 4. È da sottolineare in questo caso che, anche in assenza di aria, avviene la formazione di dibromo- e tribromofenoli, potenziali precursori di polibromodibenzodiossine. L'analisi dei prodotti di decomposizione ha permesso di ottenere alcune informazioni sui meccanismi di degradazione [9].

Numero di atomi di bromo	Peso molecolare	Numero di composti
0	94, 166, 168, 178, 220, 228	6
1	172 (2), 212, 304, 306 (2)	6
2	250 (2), 264, 288, 290 (3), 306, 384 (4)	12
3	328, 368 (5), 370 (2), 386, 462 (3)	12
4	446 (3), 540 (2)	5
Totale		41

**Tabella 3:** Numero di prodotti della pirolisi del TBBA individuati mediante analisi GC/MS, classificati sulla base del numero di atomi di bromo e del peso molecolare.

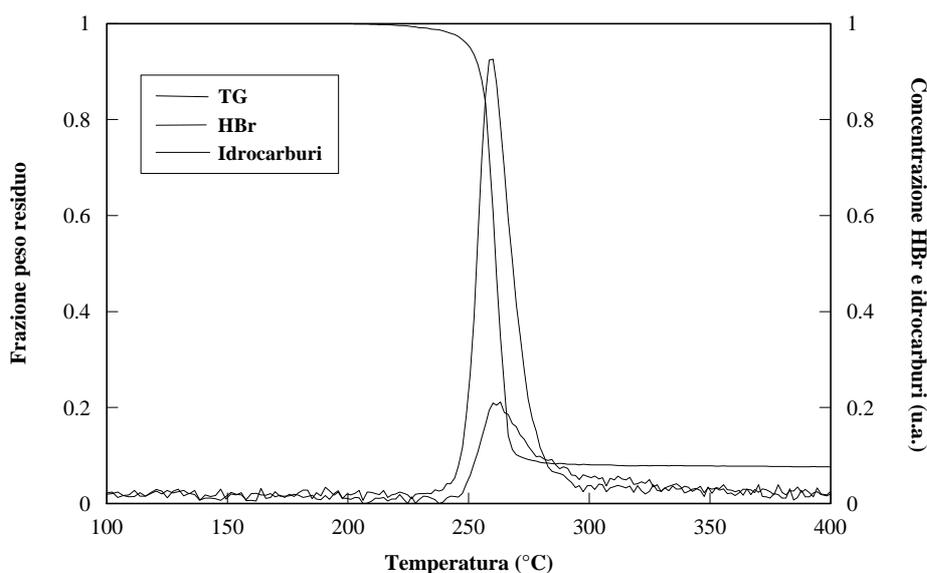
Composto	Peso molecolare
<i>Composti non bromurati</i>	
Fenolo	94
Dibenzofurano	168
Bisfenolo A	228
<i>Composti monobromurati</i>	
2-Bromofenolo	172
4-Bromofenolo	172
Bromobisfenolo A	306
<i>Composti dibromurati</i>	
2,4-Dibromofenolo	250
2,6-Dibromofenolo	250
2,6-Dibromo-4-metilfenolo	264
Dibromobisfenoli A (2)	384
<i>Composti tribromurati</i>	
2,4,6-Tribromofenolo	328
Tribromobisfenolo A	462
<i>Composti tetrabromurati</i>	
TBBA	540

**Tabella 4:** Prodotti della pirolisi del TBBA identificati mediante analisi GC/MS.

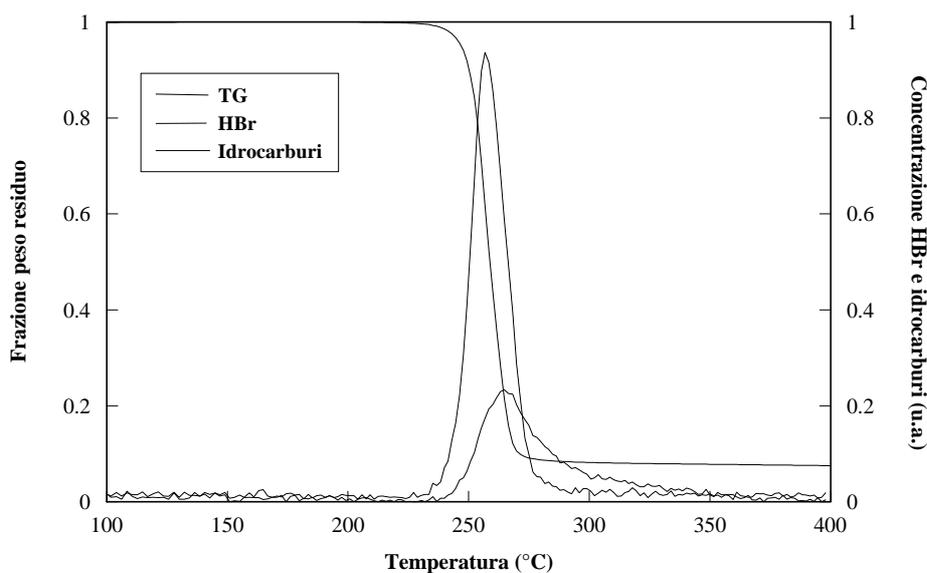
Dalle prove TG/FTIR sono stati ricavati profili di concentrazione per le specie chimiche riportate in tabella 1, che sono stati confrontati con le curve TG e DSC registrate simultaneamente. Alcuni dei risultati ottenuti sono riportati nelle figure 7-10. L'analisi degli spettri IR ha permesso l'identificazione dei principali prodotti gassosi formati nella decomposizione. In particolare, durante la degradazione dell'HBCD è possibile osservare la generazione di acido bromidrico e di una miscela di composti idrocarburi. Al variare del tipo di atmosfera (inerte o ossidante) che circonda il campione, non si rilevano differenze significative (figure 7 e 8). Le figure 9 e 10 si riferiscono invece alla decomposizione di resine bromurate DGEBA/TBBA. Per queste resine, contenenti un eccesso di DGEBA, sono evidenti due stadi degradativi. I principali composti gassosi

emessi comprendono monossido e biossido di carbonio, metano, acido bromidrico. Quest'ultimo, a differenza degli altri, viene emesso esclusivamente in corrispondenza del secondo stadio.

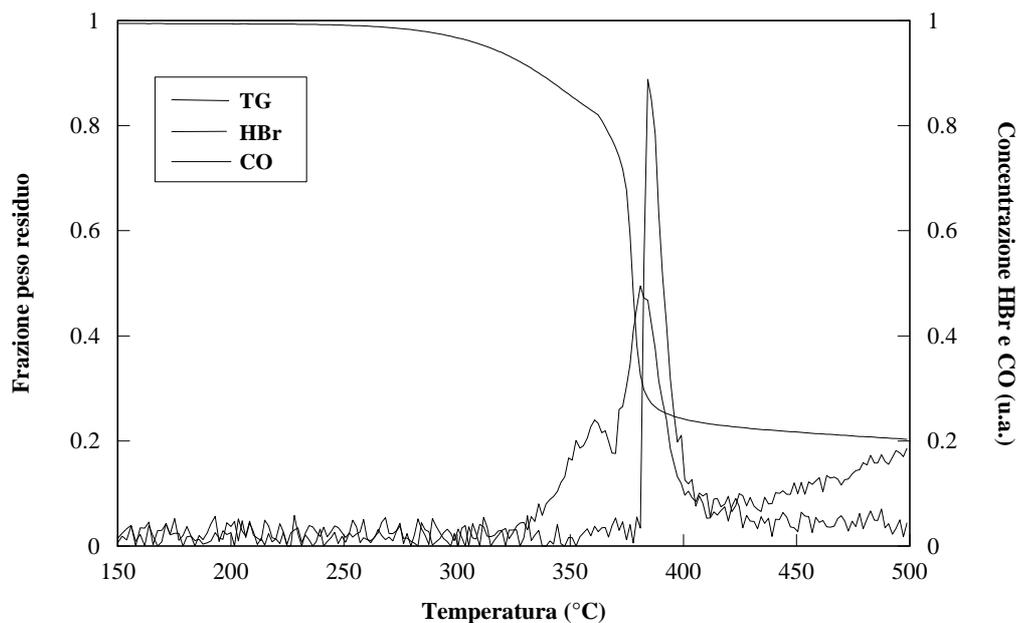
L'acido bromidrico rappresenta uno tra i principali prodotti generati nella decomposizione di tutti i materiali considerati, sia antifiamma bromurati puri che prodotti derivati. Sulla base della calibrazione effettuata, è stato possibile valutare, per i diversi materiali analizzati, la quantità di acido bromidrico emesso. La tabella 5 riporta i risultati ottenuti, sia in termini assoluti (g HBr emesso / 100g campione) che in termini relativi rispetto al contenuto in bromo del campione. I dati riportati in tabella si riferiscono a prove di decomposizione condotte in atmosfera inerte; in ogni caso non sono emerse differenze significative con i risultati ottenuti in aria. Per alcuni materiali, la determinazione quantitativa dell'HBr emesso è stata confermata mediante titolazione della soluzione contenuta nelle trappole C1 e C2 collocate a valle del pirolizzatore a letto fisso. I risultati ottenuti hanno mostrato un buon accordo con quelli ricavati dall'analisi IR quantitativa, confermando la validità del metodo utilizzato.



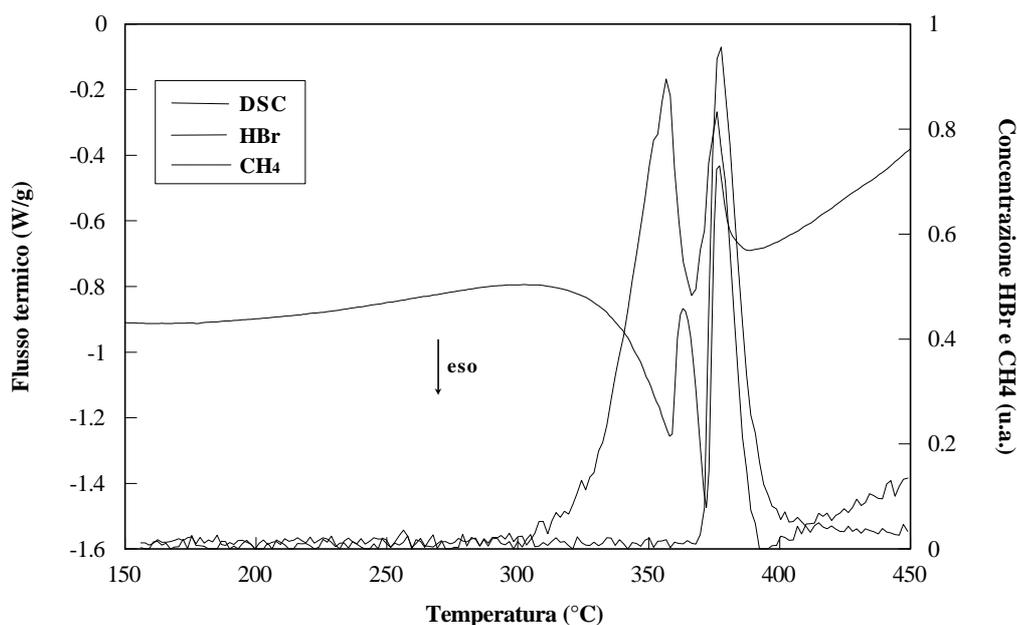
**Figura 7:** Perdita in peso e concentrazioni di HBr e composti idrocarburi durante la decomposizione dell'HBCD in una prova TG/DSC (velocità di riscaldamento 10°C/min, azoto 100%).



**Figura 8:** Perdita in peso e concentrazioni di HBr e composti idrocarburi durante la decomposizione dell'HBCD in una prova TG/DSC (velocità di riscaldamento 10°C/min, aria).



**Figura 9:** Perdita in peso e concentrazioni di HBr e CO durante la decomposizione di una resina bromurata DGEBA/TBBA 2.75 in una prova TG/DSC (velocità di riscaldamento 10°C/min, azoto 100%).



**Figura 10:** Calore emesso e concentrazioni di HBr e CH<sub>4</sub> durante la decomposizione di una resina bromurata DGEBA/TBBA 1.85 in una prova TG/DSC (velocità di riscaldamento 10°C/min, azoto 100%).

Infine è stato possibile stimare la ripartizione del bromo tra le diverse frazioni di prodotti derivanti dalla decomposizione, considerando in prima approssimazione che l'unico prodotto a basso peso molecolare originato nel corso della degradazione sia l'acido bromidrico, come confermato dalle analisi TG/FTIR. L'analisi elementare condotta sul char di pirolisi ha permesso la determinazione del contenuto in bromo di quest'ultimo (titolazione argentometrica con il metodo di Volhard dopo combustione [10]). La quantità ed il contenuto in bromo dei prodotti condensabili sono stati quindi valutati per differenza. I risultati ottenuti per il TBBA sono riportati in tabella 6.

<b>Materiale</b>	<b>Contenuto in bromo (%)</b>	<b>Intervallo di decomposizione</b>	<b>g HBr emesso/ 100g campione</b>	<b>Frazione di bromo emesso come HBr (%)</b>
<b>HBCD</b>	74.7	240-270°C	58.4	77.2
<b>TBBA</b>	58.8	240-350°C	19.7	33.1
<b>Resina DGEBA/TBBA 1</b>	34.9	320-370°C	20.8	58.7
<b>Resina DGEBA/TBBA 1.85</b>	26.0	280-390°C	14.9	56.5
<b>Resina DGEBA/TBBA 2.75</b>	20.4	270-390°C	6.67	32.2
<b>Resina DGEBA/TBBA 4</b>	15.8	250-400°C	4.38	27.4
<b>Scheda B</b>	4.87	300-350°C	3.58	72.6
<b>Scheda C</b>	4.10	300-350°C	2.95	71.0
<b>Scheda D</b>	6.38	300-350°C	4.82	74.6
<b>Scheda E</b>	2.78	300-350°C	1.75	62.2

**Tabella 5.** Quantità di HBr emesso nella decomposizione dei materiali esaminati.

	<b>TBBA</b>	<b>HBr</b>	<b>Condensabili</b>	<b>Char</b>
<b>Frazione della massa iniziale del campione (% in peso)</b>	100	19.7	65.3	15
<b>Frazione del bromo iniziale (% in peso)</b>	100	33	64.5	2.5
<b>Contenuto in bromo (% in peso)</b>	58.8	98.8	58	10

**Tabella 6.** Risultati dell'analisi quantitativa per la ripartizione del bromo tra le varie frazioni derivanti dalla decomposizione del TBBA.

Concludendo, le prove TG/FTIR e le analisi GC/MS hanno consentito l'individuazione dei principali prodotti potenzialmente pericolosi che possono essere originati nella degradazione. È stato inoltre verificato che la presenza di aria generalmente influenza in modo trascurabile la decomposizione dei materiali analizzati e non altera la distribuzione quantitativa dei prodotti primari di degradazione. Questo è un risultato di notevole importanza per l'applicazione dei dati ottenuti a scenari incidentali reali. L'analisi quantitativa TG/FTIR ha infine consentito la determinazione di valori di conversione del bromo contenuto nei materiali esaminati ad acido bromidrico, rendendo possibile una valutazione del pericolo che può scaturire dalla perdita di controllo di un processo o, più in generale, da una situazione incidentale coinvolgente composti bromurati.

#### **4.3. Formazione di prodotti pericolosi in incidenti**

Il confronto tra i risultati sperimentali ed i prodotti di decomposizione la cui formazione era ritenuta possibile in base a metodi predittivi disponibili in letteratura [1,2] ha mostrato che i metodi a macrocomponenti sviluppati sono in grado di prevedere con buona approssimazione i prodotti pericolosi formati in sistemi chimici in cui siano presenti composti organici bromurati.

L'analisi condotta ha permesso di ottenere dati che possono essere utilizzati, se non altro in via preliminare, per la caratterizzazione dei termini sorgente per la valutazione di incidenti in cui avvenga il rilascio di prodotti pericolosi formati in sistemi chimici contenenti antifiamma bromurati in condizioni di "fuori controllo". In particolare, i dati quantitativi sulla formazione di acido bromidrico possono con buona approssimazione essere utilizzati per stimare l'emissione di HBr in caso di incendio. Un esempio preliminare di applicazione è mostrato altrove [9]. La formazione di prodotti organici bromurati a più elevato peso molecolare è invece fortemente dipendente dalle condizioni dell'incidente (in particolare, velocità di riscaldamento e presenza di zone calde nella fase gas in cui possano avvenire reazioni secondarie di combustione o pirolisi). Perciò, quanto riguarda il particolato, i dati ottenuti devono intendersi come un

riferimento per individuare la natura dei composti la cui emissione potenziale nell'ambiente è possibile a seguito di incidenti.

## 5. CONCLUSIONI

Le tecniche sperimentali utilizzate e messe a punto nell'ambito del presente lavoro hanno permesso l'identificazione dei principali prodotti di decomposizione formati a seguito della degradazione termica di sistemi chimici in cui siano presenti composti organici bromurati. I dati ottenuti, in buon accordo con le previsioni ottenute da metodologie predittive basate su un'analisi a macrocomponenti, hanno permesso una prima stima delle conseguenze di incidenti legati alla formazione di sostanze pericolose in sistemi chimici in cui siano presenti composti organici bromurati.

## 6. RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato realizzato nell'ambito di un programma di ricerca finanziato dal Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici del CNR. Si ringraziano l'ing. Matteo Minelli e l'ing. Luca Pecori per la collaborazione.

## 7. ELENCO DEI SIMBOLI

A = assorbanza

$\epsilon$  = coefficiente di estinzione

l = cammino ottico

c = concentrazione

$\tilde{\nu}$  = numero d'onda

$\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$  = estremi di una banda spettrale (in numeri d'onda)

K = costante di proporzionalità tra valore di assorbanza integrata e concentrazione

$Q_t$  = quantità totale di sostanza emessa

t = tempo

$t_i, t_f$  = estremi di un intervallo di tempo di emissione o degradazione

$\Delta H$  = entalpia di decomposizione

q = flusso termico

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Cozzani, S. Zanelli, EUCLID: A study on the Emission of Unwanted Compounds Linked to Industrial Disasters, EUR 17351 EN, Commission of the European Communities, Luxembourg (1997)
- [2] V. Cozzani, S. Zanelli, Precursors of dangerous substances formed in the loss of control of chemical systems, Journal of Hazardous Materials, Vol. 65, pp. 93-108 (1999).
- [3] V. Cozzani, A. Amendola, S. Zanelli, The formation of hazardous substances in industrial accidents, La Chimica e l'Industria, Vol. 79, pp. 1357-1362 (1997).
- [4] V. Cozzani, S. Zanelli, A. Amendola, M. Smeder, EUCLIDE database for the study of chemical reaction hazards, Proc. Annual Meeting of the Society for Risk Analysis, Center for Risk Research, Stockholm, pp. 224-233 (1997).
- [5] F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, Thermal runaway hazard in batch processes for the production of brominated epoxy resins, AIDIC Conference Series, Vol. 4, ERIS C.T., Milano, pp. 115-122 (1999).
- [6] F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, Calorimetric and Kinetic Analysis of the Diglycidyl Ether of the Bisphenol A/Tetrabromobisphenol A Reaction for the Production of Linear Brominated Epoxy Resins, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, pp. 855-863 (2000).
- [7] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, Spectrometric identification of organic compounds, 5<sup>th</sup> ed., Wiley&Sons Inc., New York (1991).
- [8] M. Minelli, Studio dei prodotti di decomposizione di resine epossidiche bromurate, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Pisa (1999).
- [9] L. Pecori, Aspetti di sicurezza legati alla formazione ed al rilascio di composti bromurati in incidenti, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Pisa (2000).
- [10] D. Skoog, D. West, Chimica Analitica, 2<sup>o</sup> ed. italiana, SES s.r.l., Napoli (1987).