

Convegno Nazionale
VALUTAZIONE E GESTIONE DEL RISCHIO
VGR2008
Pisa, 14-16 Ottobre 2008

PRIMI PASSI PER LO SVILUPPO DI UNA METODOLOGIA PER DETERMINAZIONI SPEDITIVE IN CONDIZIONI DI EMERGENZA DEI PRODOTTI DI COMBUSTIONE RILASCIATI A SEGUITO DI INCENDI DI MATERIE PLASTICHE

Pilo F..1, Bazzacco D.2, Zago A.3, Maschio G.4, Pavan T. 5.

1 Vigili del Fuoco , via della Motorizzazione, Venezia Mestre, 30170, Italia

2 Vigili del Fuoco , via della Motorizzazione, Venezia Mestre, 30170, Italia

3 Vigili del Fuoco , via della Motorizzazione, Venezia Mestre, 30170, Italia

4 Università degli Studi di Padova Dip. Ingegneria chimica, Padova, 35100, Italia

5 Università degli Studi di Padova Dip. Ingegneria chimica, Padova, 35100, Italia

SOMMARIO

Gli incendi di grosse dimensioni, coinvolgenti materiali infiammabili in notevoli quantità, rappresentano un'emergenza fuori dall'ordinario per diversi aspetti. Di rilievo è senz'altro l'impatto delle nubi di prodotti di combustione, considerando spesso che gli stabilimenti non rientranti tra quelli a rischio di incidente rilevante, sono situati all'interno di aree urbane. L'attenzione è stata rivolta alle materie plastiche in quanto in Italia essendo numerosi i depositi che le contengono, centri di stoccaggio di intermedi e di prodotti finiti, la probabilità che si verifichi un incendio dando luogo a rilasci diventa significativa.

Eventi recenti che hanno evidenziato il problema sono stati l'incendio allo stabilimento "De Longhi" di Treviso il 18 aprile 2007 e quello che ha coinvolto la "Isoimballaggi" di Verona il 17 maggio scorso.

I vigili del fuoco nell'ambito di una situazione di emergenza, quale può essere un incendio di materie plastiche, devono adottare delle contromisure che mettano al riparo la popolazione da alcuni rischi. Allo scopo si rende necessario un monitoraggio della situazione ambientale, ottenendo informazioni nel contempo rapide ed affidabili.

Una valutazione di tipo qualitativo e semiquantitativo (dove possibile) può essere di grande aiuto per valutare in breve le dimensioni dello scenario incidentale e delle possibili ricadute sulla popolazione e sull'ambiente. Si tratta quindi di riuscire ad ottenere una valutazione che per quanto possa risultare piuttosto parziale e superficiale dal punto di vista dell'analisi chimica, deve essere necessariamente sicura e affidabile, oltre che rapida, in quanto rappresenta il primo dato per la formulazione di scelte aventi lo scopo di risoluzione dell'intervento. Questo primo dato di fatto rappresenta un possibile punto di partenza anche per valutazioni successive più complesse e accurate (ad esempio microinquinanti, composti stabili con deposizione al suolo, ecc.) che sono tipiche della seconda fase dell'emergenza.

In letteratura le informazioni disponibili su campionamenti e analisi in condizioni di emergenza fatte da squadre di primo soccorso sono abbastanza limitate per quantità. Il lavoro svolto in collaborazione tra il laboratorio chimico dei VVF di VENEZIA e l'università di Padova rappresenta quindi uno dei primi approcci e come tale dovrà necessariamente, viste le dimensioni e difficoltà incontrate, essere sviluppato in futuro ed ampliato.

Questo lavoro è stato condotto con il fine di sviluppare una procedura di riconoscimento di eventuali macroinquinanti presenti nei fumi di un incendio, che possano dar luogo a fenomeni acuti sulla popolazione ed eventuali anche sugli operatori di soccorso.

L'attività di questo lavoro si è articolata in cinque fasi principali:

- Realizzazione di un'apparecchiatura per la combustione di materiali solidi e che consentisse il campionamento dei rilasci aeriformi prodotti dalla combustione stessa
- Approntamento di una tecnica analitica relativa al campionamento linea strumentale ovvero termodesorbitore, gascromatografo, spettrometro di massa
- Analisi dei composti inorganici mediante cromatografia ionica
- Svolgimento pratico delle prove di combustione
- Configurazione dei parametri analitici ed analisi dei suddetti campioni

Il progetto che costituisce l'argomento di questo lavoro prevede una serie di prove di combustione di alcuni materiali plastici quali polietilene, polipropilene, poliuretano e polivinilcloruro: per la loro vasta diffusione per le massicce quantità di produzione e per alcune loro peculiarità di decomposizione.

1.0 SCELTA DEI POLIMERI DA ESAMINARE

Il progetto che costituisce l'argomento di questa tesi prevedeva una serie di prove di combustione di alcuni materiali plastici e quindi si è reso necessario effettuare una scelta tra la grande varietà del mercato di polimeri per isolare quattro polimeri che potessero essere al tempo stesso rappresentativi.

La scelta è caduta sui polimeri Polietilene, Polipropilene, Poliuretano e Polivinilcloruro, per la loro vasta diffusione per le massicce quantità di produzione e per alcune loro peculiarità di decomposizione.



Figura 1 Immagine dei polimeri in forma di compound

1.1 Caratterizzazione dei polimeri individuati

A questo punto si passa ad una caratterizzazione dei polimeri scelti ai fini di questa esperienza, cercando di individuare le aree di maggior impiego, le principali caratteristiche sia chimico-fisiche che meccaniche ed evidenziando, qualora fosse necessario, le caratteristiche tossicologiche degli stessi.

2.0 MODALITA' DI COMBUSTIONE

2.1 Processo di combustione

Il processo di combustione si articola in cinque fasi per quanto riguarda la combustione di polimeri:

- Preriscaldamento;
- Decomposizione;
- Ignizione;
- Combustione e propagazione;
- Decadimento.

Il preriscaldamento è la fase in cui il materiale si riscalda mediante una sorgente esterna che ne aumenta la temperatura con una velocità che dipende dalle caratteristiche del polimero in esame (calore specifico, calore latente di fusione, conducibilità, ecc.). Quando la combustione sarà avviata, il calore di combustione stesso provvederà alla degradazione del materiale, portandolo in condizioni tali da espandere il fronte della combustione.

I prodotti combustibili gassosi possono essere formati con una velocità dipendente da fattori come: intensità della sorgente riscaldante esterna, temperatura richiesta e cinetiche di decomposizione.

I prodotti gassosi che si vengono a formare aumenteranno la propria concentrazione finché non sia raggiunta una concentrazione tale che permetta loro di sostenere l'ossidazione in presenza della sorgente d'ignizione.

Dopo l'ignizione e la successiva rimozione della sorgente di accensione, la combustione diventa autopropagante nel caso in cui il calore generato sia sufficiente a sostenerla e se, nelle zone adiacenti alla fiamma, il processo di decomposizione continua ad avere luogo.

Si può concludere che il processo globale di combustione sia governato da variabili come: velocità di generazione di calore, velocità di trasferimento del calore dalla superficie, area superficiale e velocità di decomposizione.

Infine si ha la fase di decadimento quando tutto il combustibile è stato consumato e si nota una diminuzione molto marcata della temperatura. Le varie fasi della combustione sono illustrate nella seguente figura.

Andamento temperatura PP

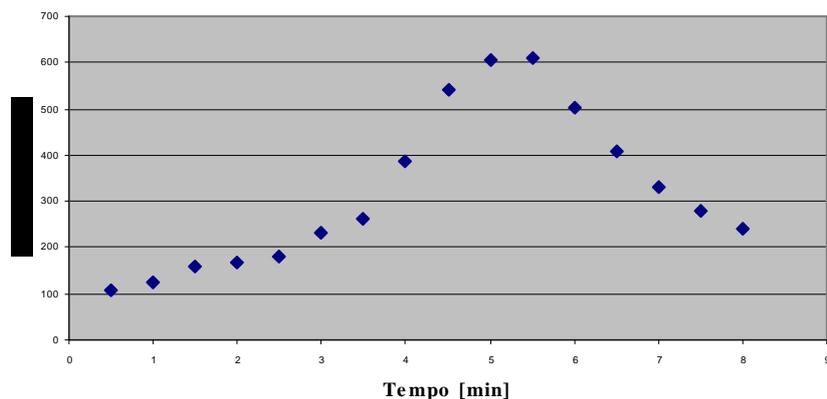


Figura 2 Andamento della temperatura nel caso di combustione di PP.

2.2 Combustione dei sistemi polimerici

La combustione completa dei polimeri non è così facile da effettuare, poiché diversi polimeri contengono alogeni (PVC, PTFE, ecc...), che durante la combustione formano i corrispondenti acidi alogenidrici, ed azoto (nylon, poliacrilonitrile, poliuretani), che contribuiscono alla formazione degli di prodotti di parziale combustione altamente inquinanti. Inoltre nelle ceneri si raccolgono tutti i composti inorganici eventualmente presenti nelle cariche, compresi i metalli pesanti. Nei fumi, oltre alla CO₂, vapor d'acqua, N₂, O₂, possono essere presenti macroinquinanti e microinquinanti.

I macroinquinanti sono sostanze la cui concentrazione nei fumi è dell'ordine dei mg/m³, quelli che nelle circostanze in oggetto possono dar luogo ad effetti acuti e che sono comuni in tutte le combustioni. In questa categoria rientrano:

- Sostanze derivate dalla combustione di elementi diversi da carbonio e idrogeno (HCl, HF, SO₂);
- Monossido di carbonio (CO), la cui formazione dipende principalmente dalle condizioni in cui viene condotta la combustione;
- Ossidi d'azoto (NO_x) che si formano, sia dalla combustione delle sostanze azotate, sia per reazione tra azoto e ossigeno dell'aria, in relazione alla temperatura di combustione;
- Monomeri derivanti dalla pirolisi della materia plastica.

I microinquinanti sono sostanze presenti a bassissime concentrazioni, dell'ordine dei pg ÷ µg/m³, pericolosi perché altamente tossici, cancerogeni, mutageni e perciò responsabili di effetti cronici dovuti ad esposizioni prolungate nel tempo. Si possono suddividere in:

- Metalli pesanti, quali arsenico, cadmio, cromo, piombo, mercurio, ecc..., in relazione alla composizione del combustibile;
- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono più di 100 tra cui il più noto è il benzo[a]pirene che possiede attività cancerogena; si formano nelle combustioni non perfette;
- Policiclodibenzodiossine (PCDD) sono 75 tra cui la più nota e la più tossica è la ,3,7,8-tetraclorodibenzo[b,e][1,4]diossina(2,3,7,8-TCDD), la diossina per antonomasia; è una tossina molto potente ed è considerata una sostanza cancerogena;
- Policlorodibenzofenoni (PCDF) sono 135 e hanno un comportamento simile alle PCDD.

In particolare, per quanto riguarda PCDD e PCDF, anche se non presenti originariamente, si formano durante le combustioni con meccanismi non del tutto chiariti, in una varietà di processi e di situazioni, anche negli incendi boschivi; ovviamente si formano più facilmente se sono presenti composti aromatici clorurati che si possono ritenere dei diretti precursori.

Bisogna precisare che per questi ultimi composti viene valutata la ricaduta e la loro pericolosità nella fase acuta di un incidente è molto marginale.

3.0 METODO E APPARECCHIATURA DI ANALISI

3.1 Apparecchiatura prova di combustione

Nel seguente paragrafo vengono illustrate le apparecchiature che hanno permesso il campionamento durante le prove di combustione; inoltre viene presentato il forno di combustione e il relativo meccanismo di acquisizione del campione.

3.2 Forno di combustione

L'esperienza su cui si basa questo lavoro prevede il campionamento di rilasci aeriformi generati durante la combustione di materiale plastico, in determinate condizioni di svolgimento. Al fine di permettere lo sviluppo di una combustione in condizioni di sicurezza per le varie operazioni di prelievo si è resa necessaria la realizzazione di un forno ove far avvenire la combustione vera e propria e lo studio di un meccanismo idoneo per captare i fumi derivanti dalla stessa. In risposta a tale quesito è stata realizzata una struttura facente funzione di camera di combustione dove il polimero, tramite una sorgente esterna di riscaldamento, viene portato alla temperatura di ignizione per poi essere innescato e dare luogo alla combustione.

L'apparecchiatura può essere suddivisa in quattro componenti principali:

- Il forno di combustione;
- Il sistema di riscaldamento;
- Il camino;
- Il meccanismo di acquisizione dei campioni.

La camera di combustione si presenta con una forma cilindrica, realizzata in acciaio (acciaio inox 316) e con le dimensioni: diametro pari a 60 cm ed altezza 80 cm. All'interno si è predisposto un piatto di raccolta per il campione in modo da assicurare una facilità di pulizia al termine della prova e un buon scambio termico con la sorgente di riscaldamento esterna. Il campione viene riposto su di esso in modo uniforme al fine di avere la massima superficie di contatto tra polimero e metallo, tenendo conto della scarsa conducibilità termica dei polimeri.

Inoltre si può far notare come sulla superficie esterna della camera, sia stata praticata una finestratura con uno scopo bivalente: primo per consentire un adeguata ossigenazione durante la combustione, cercando di avvicinarci il più possibile al caso reale di incendio, secondo per consentire il monitoraggio della temperatura nel corso dell'esperienza, tramite un dispositivo a termocamera IR, di modo così di conoscere l'effettiva temperatura che si ha nella fiamma.

La camera di combustione è posta a contatto inferiormente con una sorgente esterna che provvede al preriscaldamento del polimero fino alla temperatura di ignizione.



Figura 3. Immagine dell'apparecchiatura in cui avviene la combustione

Questa sorgente è rappresentata da un bruciatore alimentato a propano che sviluppa in media una portata termica pari a 87,6 kcal/kg min. L'alloggiamento del bruciatore è assicurato da una struttura che ne assicura la minima distanza possibile dalla camera di combustione.

Sulla sommità del forno è installato un tronco di cono che funge da riduzione tra la camera ed il camino di raccolta dei fumi di combustione. Questo tratto dell'apparecchiatura è realizzato in acciaio (acciaio inox 316) ed ha le dimensioni: 50 cm di altezza, la riduzione di diametro è da 60 cm a 15 cm. La parte più importante per il campionamento è rappresentata dal camino dove vi sono dei punti che permettono il prelievo di parte dei fumi generati nel forno.

Il camino è realizzato anch'esso in acciaio ed ha le medesime specifiche della parte a cono, presenta un diametro pari a 15 cm. Si sviluppa in verticale raggiungendo un'altezza di 200 cm, sulla sua sommità è presente un cappello in modo da distribuire uniformemente il fumo, facilitandone la dispersione e bloccando così gli eventuali corpuscoli solidi che il flusso di aeriformi trascina con sé.

I punti di prelievo laterali presenti sulla superficie esterna del camino non sono altro che dei tronchetti di diametro 3.81 cm e lunghezza 10 cm, i quali poi vanno a raccordarsi con il meccanismo di campionamento e quindi con i tubi con il supporto adsorbente.

Gli stessi sono posti ad una distanza di 50 cm l'uno dall'altro e quelli più esterni hanno una distanza dall'estremità del camino di 25 cm.

Questi tronchetti sono saldati all'estremità connessa al camino, mentre l'estremità opposta è stata filettata per raccorderla più agevolmente con il meccanismo pensato per prelevare i fumi. Questo meccanismo consiste in un manicotto a tre pezzi ed una serie di riduzioni di diametro fino a giungere al valore voluto; inoltre all'interno del manicotto a tre pezzi è presente un filtro in cellulosa a fascia nera che ha lo scopo di bloccare i composti solidi, come particolato e residui carboniosi, che si formeranno nel corso della combustione, e così facendo preservare l'integrità del tubo di campionamento, per non danneggiare il supporto adsorbente diminuendone l'efficienza.

L'intera struttura era assicurata tramite dei tiranti, collegati su di un anello posto in cima al camino, al terreno al fine di garantirne la solidità necessaria.

3.3 Apparecchi per il campionamento

Oltre all'apparecchiatura di sopra proposta, sono stati impiegati altri strumenti di cui di seguito se ne espletano le caratteristiche principali.

La pompa impiegata nelle prove per il campionamento dei fumi rilasciati dalla combustione dei vari polimeri è Tecora Bravo M2, con pompa a membrana, campo di regolazione da 0.15 a 35 L/min. La regolazione del flusso, sia della pompa che del termodesorbitor, è stata effettuata tramite un flussimetro digitale a bolla. Nel corso delle prove si sono utilizzati dei tubi per il campionamento, contenenti come supporto assorbente il polimero Tenax®.

Per quanto concerne la rilevazione della temperatura, questa viene effettuata tramite l'ausilio di un termometro a termocoppia HANNA INDUSTRIES HI9053, range -50:900 °C e tramite una termocamera FLIR modello P60 che fornisce un dato di temperatura sulla superficie del polimero.



Fig. 4 Immagini della strumentazione “a” pompa Tecora Bravo M2, “b” Flussimetro digitale Agilent, “c” Termocamera Flir mode. P60, “d” Termometro a termocoppia

4.0 APPARECCHIATURA DI ANALISI

L'apparecchiatura impiegata nell'analisi è costituita da tre elementi: il gascromatografo, lo spettrometro di massa ed il termodesorbitor. Nei seguenti paragrafi vengono presentati i vari componenti, in Appendice 3 è riportato un esempio di procedura passo passo di utilizzo della strumentazione GC/MS con termodesorbitor in testa.

4.1 Gascromatografia spettrometria di massa (GC-MS)

La gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) costituisce un accoppiamento di tecniche analitiche la cui elevatissima sensibilità raggiunta (10^{-12} g) permette di caratterizzare e quantificare componenti di miscele complesse, spesso presenti solo a livello di tracce.

Le ragioni che hanno determinato l'affermazione della GC-MS vanno ricercate nella positiva combinazione delle potenzialità di ogni singola tecnica analitica. La gascromatografia consente di ottenere la separazione dei singoli componenti presenti in miscele complesse e di effettuarne la determinazione quantitativa, ma sotto il profilo chimico strutturale non ci fornisce adeguate informazioni. Questa carenza è sopperita dalla spettrometria di massa che, al contrario, rappresenta un validissimo mezzo di indagine strutturale, a patto che le sostanze analizzate siano sufficientemente pure.

Fig. 5 Immagine del GC-MS con termodesorbitore in testa



Una tale tecnica analitica si presta bene alla individuazione dei prodotti di combustione di materiali polimerici, nel caso in esame dei quattro campioni di plastiche. L'individuazione di tali prodotti consente di ipotizzare i meccanismi con cui avviene la degradazione e quindi comprendere i limiti e le pericoli di impiego di queste sostanze.

Il sistema GC-MS impiegato nelle analisi dei campioni di rilasci aeriformi da combustione, è costituito essenzialmente da tre componenti:

- Il termodesorbitore (Markes Unity)
- Il gascromatografo (Agilent 6850)
- Lo spettrometro di massa (Agilent 5973)

5.0 METODOLOGIA DI ANALISI

Il campionamento ha lo scopo di permettere un monitoraggio di un certo fenomeno o situazione, allo scopo di acquisire tutte le informazioni necessarie per una valutazione complessiva ad esempio del livello di inquinamento in un'area.

I vigili del fuoco sono chiamati ad effettuare dei campionamenti in condizioni di emergenza con l'intento di verificare se la combustione genera delle sostanze tossiche e nocive in quantità tali da costituire un pericolo per la popolazione esposta, consentendo di applicare le misure più appropriate.

Nelle situazioni classiche di campionamento si ricorre abitualmente a metodiche analitiche certificate, che solitamente richiedono tempi lunghi, procedure più articolate ed un discreto numero di campioni; diversamente nella fase di emergenza diventa prioritaria l'efficacia e la tempestività, intesa come reperire uno o alcuni campioni significativi, che diano un dato utile in poco tempo.

Le priorità riguardo il campionamento in condizioni di emergenza sono:

- Tecnica di campionamento "istantanea", semplificata, attuabile in condizioni "sfavorevoli"
- Limitato numero di campioni
- Connotazione qualitativa dei prodotti sviluppatasi a seguito dell'incidente nelle immediate prossimità (screening qualitativo completo)

-Connotazione qualitativa mirata, su campioni ottenuti in prossimità di obiettivi sensibili

Il campionamento può essere effettuato con due modalità principalmente: campionamento attivo e campionamento passivo. La differenza sta nel flusso di campionamento, nel primo questo è forzato in modo da avere dei tempi di campionamento minori, auspicio frequente in condizioni di emergenza; nel secondo invece il flusso di campionamento è naturale presentando di conseguenza dei tempi di campionamento molto più lunghi (dell'ordine dei giorni). Il vantaggio di quest'ultimo è che fornisce un'idea dell'andamento totale del fenomeno monitorato, più completo si può dire, colmando così anche i tempi morti del campionamento attivo che altrimenti richiederebbe un numero di campioni molto elevato.

Il campionamento in condizioni di emergenza permette comunque di giungere a risultati qualitativi e quantitativi, seppur di qualità "inferiore" rispetto a quelli del campionamento classico. L'intento è quello di coniugare facilità e rapidità di risposta con un risultato scientificamente attendibile.

Le metodologie di seguito illustrate vogliono essere un punto di partenza per poter raggiungere questo obiettivo, prendendo a volte come guida la normativa EPA TO 17 sebbene questa si riferisca alle condizioni di monitoraggio ambientale e non a situazioni di emergenza.

5.1 Metodologie di campionamento impiegate nello svolgimento delle prove

Nel paragrafo viene approfondito l'argomento del campionamento, descrivendo come avviene e presentando il programma di lavoro, con allegata la check-list per assicurare sia uno svolgimento della prova in adeguate condizioni di sicurezza, che per garantire una riproducibilità delle stesse.

Al fine di ottenere un dato analitico uniforme e il più sufficientemente chiaro ed esemplificativo, compatibilmente con i tempi a disposizione, è stato formulato un programma di lavoro che prevede le prove prima dei polimeri in miscela monocomponente, svolto in condizioni di massima ossigenazione e di aerazione limitata, ed infine prove che interessano miscele binarie tra i polimeri che comunemente si possono trovare insieme in ambito di produzione o di immagazzinamento.

Le prove di combustione effettuate hanno seguito il seguente programma di lavoro:

Prova	Sostanze coinvolte	Ossigenazione
1	PP	naturale/limitata
2	PE	naturale/limitata
3	PU	naturale/limitata
4	PVC+PP	naturale
5	PP+PE	naturale
6	PU+PE	naturale

Tab 1. Programma di lavoro

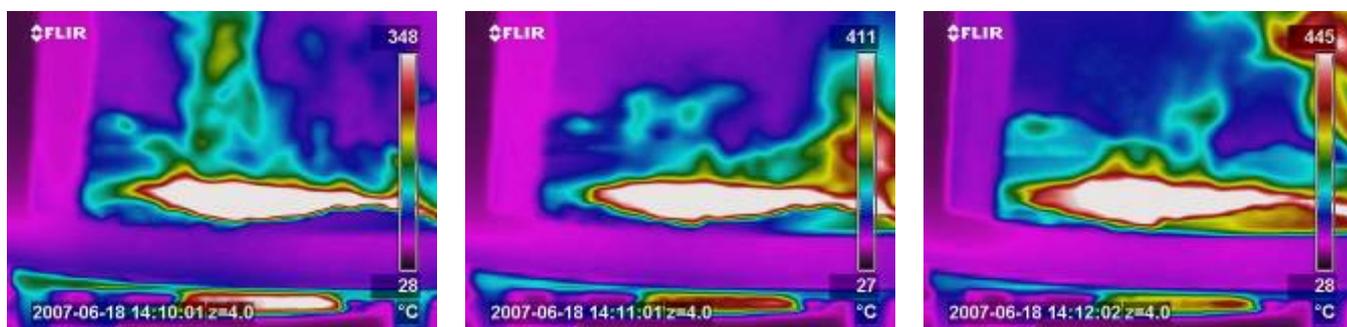
A seguito di alcune prove preliminari si è visto che un campione di 500 g di polimero veniva coinvolto in una combustione bruciando completamente in circa 8 minuti, quindi questo valore è stato scelto come intervallo di campionamento. Tale periodo viene poi suddiviso in quattro fasi di campionamento diverse, ciascuna della durata di 2 minuti, in modo che si possa seguire l'evolversi della combustione in tutti i suoi stadi, legando poi il dato analitico al profilo di temperatura. Inoltre viene previsto un campionamento passivo, durante tutta la combustione, che fornisce un'informazione complessiva sul fenomeno monitorato, si tratta più che altro di una conferma del dato analitico.

5.2 Metodologia analitica

Da alcune prove con standard sono stati ricavati i parametri strumentali che consentissero la migliore risoluzione del campione in esame, non considerando i tempi dell'emergenza data che dal momento in cui si ha il campione i risultati si hanno in circa un'ora, tempo che può essere dimezzato in caso di emergenza, ottenendo un dato sufficientemente attendibile. Metodologie studiate appositamente per il campionamento in condizioni di emergenza allo stato attuale non ce ne sono, forse a causa dell'elevato numero di variabili in tali contesti. Tuttavia la metodica di riferimento è la EPA TO 17 che si riferisce al monitoraggio ambientale di aeriformi organici tossici tramite termodesorbitore.

6.0 RISULTATI DI ALCUNE PROVE

Di seguito si riportano i dati di una prova di combustione: relative alla stessa prova riportante l'andamento della temperature misurata al camino



t = 4 min

t = 5 min

t = 6 min

Figura 6. Fotogrammi nel campo IR della prova relative al PP (sopra).

Le immagini in IR proposte sono state acquisite tramite una termocamera FLIR P60, nel corso della prova di combustione riguardante il campione di polipropilene. La procedura di campionamento prevedeva un rilievo al minuto, per un totale di otto rilievi nell'intero intervallo di campionamento.

Confrontando le temperature rilevate in camino con la sonda a termocoppia, con quelle rilevate nei fotogrammi delle rilevazioni termografiche, si denota un chiaro andamento parallelo, tipico dello sviluppo della combustione. Le immagini termografiche rappresentano dinamicamente la combustione, aggiungendo informazioni sulle temperature sviluppate sulla superficie del polimero. Dalle analisi delle varie prove, le immagini IR hanno permesso di stabilire, che il comportamento delle prove, almeno dal punto di vista della sola temperatura, è abbastanza uniforme.

Figura 7 Foto, in successione temporale, relative alla prova di combustione del PP



Qui sopra si mostra la successione temporale della prova di combustione, dal posizionamento del campione nella camera di combustione, all'innescò del polimero con propagazione della fiamma, fino alla fase finale quando si estingue quest'ultima ed il polimero è totalmente combusto.

La tabella successiva riassume dei report qualitativi e quantitativi, per quantità relative (il campione analizzato rappresenta il 100% delle aree integrate). Il dato analitico in oggetto è quello riguardante la seconda o la terza fase di campionamento di un singolo cromatogramma, ovvero i prodotti di combustione tra i due ed i sei minuti di campionamento, quelli nella fase tendenzialmente più regolare ed interessante della combustione con temperature mediamente comprese tra 150- 400° e 400-600°C . Le prove per ogni polimero sono riassunte in tabella 1, i file analitici ottenuti nel totale rappresentano una quantità consistente di dati (cinque per ogni prova).Il riconoscimento del singolo composto all'interno del TIC è subordinato all'elaborazione degli eventi di integrazione ed alla eventuale deconvoluzione, operazione spesso necessaria a causa di frequenti coeluzioni dovute all'elevato numero di sostanze riscontrate, spesso simili tra loro. Questo comporta una mole di lavoro minuzioso che richiede tempi più lunghi di quelli previsti e risorse di cui al momento non disponiamo.

	Area%	Area%	Area%	Area%	Area%
Composto	PP	PP air off	PP+PVC	PE	PP+PE+PVC*PU
2metil propene				8,8	
2metilpropen nitrile					3,51
pentano		3,38			
1,3 butadiene	10,53	1,36			
metacroleina	0,41	2,26			
1,3 ciclopentadiene		1,29			
1,4 cicloesadiene	0,77	1,14			
cloro butano			1,7		
benzene	33,2	33,32	4,3	24	18,6
eptano	2,64		0,8		
butanale			4,5		
acido acetico	1,31	1,34	8,03	0,6	
2 pentanone		1,5			
3 pentanone		1			
toluene	17,75	7,13	1,5	8,7	15,4
ottano	0,72	0,95	4,37	0,7	1,5
2,4 dimetileptano	0,24			1,2	
2,4dimetil-1eptene	1,52			10,9	2,2
etilbenzene	0,77	0,42	2	0,38	17,2
xilene	1,38	0,78		0,5	0,3
feniletino	1,16	0,25		0,65	
stirene	5,33	1,32	0,5	2,7	18,9
fenolo			1,05		
metil etil benzene					3,36
1,2,3trimetilbenzene	0,29	0,22		1,4	
decano	0,42				0,2
dimetilnonano	0,96	0,31		3	
metildecano	1,05				
2-etilesanolo	0,54			1,13	0,7
dimetil dodecano	0,75			0,31	
diisopropil benzene	1,78				
trimetil tetradecano	0,65		2,36		
dimetil benzaldeide			3,2		
naftalene		0,3		0,15	
benzotiazolo		2,13	9,27		
dietil ftalato		1	5,73	0,1	
tricosano			8,91		
fenantrene	0,82	1,9		0,26	

Tab.2 Composti ed abbondanze relative

Dall'analisi dei dati risulta necessario estrapolare un'informazione che abbia un immediato risvolto pratico. In tabella sono stati evidenziati in rosso i composti sempre presenti e spesso in quantità significativa; tra questi il benzene è quello che presenta la tossicità più elevata (TLV-TWA =0,5 ppm), il suo monitoraggio in situazioni incidentali potrebbe essere utile come indice della gravità della situazione.

L'individuazione di composti markers, presenti in minima quantità, ma utili per risalire alla natura dei materiali coinvolti nella combustione richiede un numero maggiore di prove, sia per ogni singolo polimero sia per le miscele.

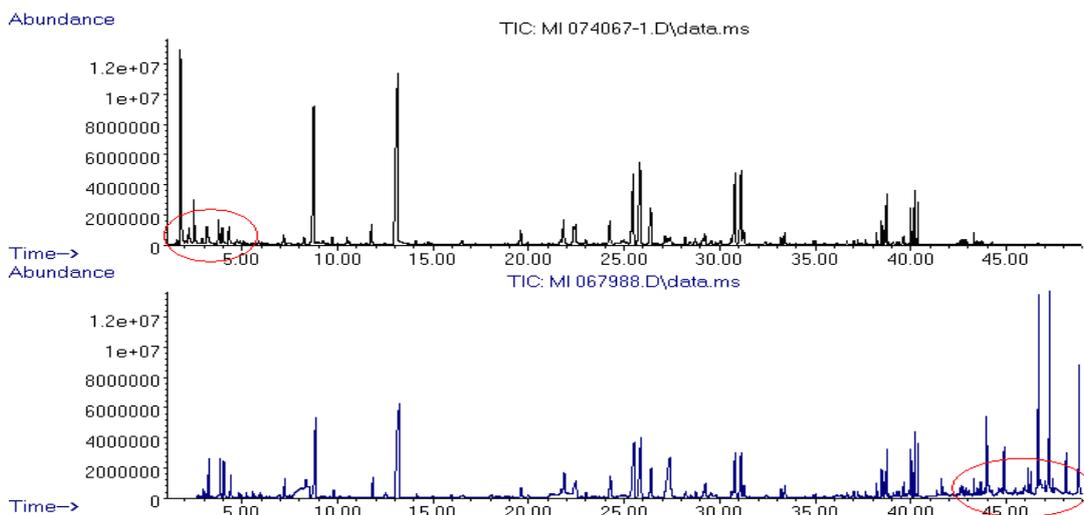


Fig. 8. cromatogrammi

7.0 CONCLUSIONI

In considerazione degli obiettivi principali dell'attività:

- Testare i dispositivi di campionamento e la linea strumentale per mezzo dell'apparecchiatura realizzata
- Eseguire uno screening qualitativo sui composti organici che si sviluppano per fenomeni di completa ed incompleta combustione del prodotto
- Verificare la natura dei materiali coinvolti in un eventuale incendio, sulla base qualitativa dei composti che si sviluppano

è stato possibile giungere alle seguenti conclusioni:

- Complessivamente il sistema nel suo insieme ha funzionato correttamente, in particolare la soluzione adottata per la camera di combustione ha permesso di raggiungere gli obiettivi desiderati: una combustione sufficientemente simile alla situazione reale che consentisse il monitoraggio strumentale; l'intera struttura del camino ha permesso l'evacuazione dei fumi di combustione, le soluzioni adottate per i punti di prelievo si sono dimostrate valide permettendo un campionamento efficace. Come previsto, alcuni composti non sono stati rilevati nei dati analitici, questo era il limite della procedura analitica idonea per i VOC.
- I cromatogrammi ottenuti hanno permesso uno screening qualitativo riguardo ai composti che si sviluppano nel corso della prova. Osservando lo screening dei composti risultanti nelle varie prove, non si riscontra la presenza significativa di sostanze volatili e/o semivolatili che presentano dei valori di TLV-TWA molto bassi, tali da essere raggiunti in tempi brevi nella fase acuta dell'emergenza.
- Il riconoscimento, a partire dall'analisi cromatografica dei fumi, delle sostanze polimeriche coinvolte nella combustione è più arduo di quanto ipotizzato di primo acchito. La similitudine dei

prodotti che originano in seguito a combustioni incomplete, risulta ad una prima occhiata inaspettata. Una riflessione più attenta, che consideri le dinamiche di decomposizione e “ricomposizione” che possono avvenire in tali combustioni, può far ipotizzare che siano preponderanti le specie chimiche più stabili, che una volta formatesi si sottraggono alla combustione trasportate dai fumi, sottraendo altresì prodotti alla reazione.

Nel complesso i primi risultati ottenuti sembrano incoraggianti al fine di determinare, con sufficiente precisione, la presenza di macroinquinanti volatili e semivolatili che si sviluppano negli incendi.

Rimane la necessità di aumentare il numero di prove e di campioni allo scopo di stabilizzare i risultati valutando la loro riproducibilità e contemporaneamente ampliare lo spettro di analisi, possibilmente mantenendo la stessa linea di campionamento.

Classi di composti organici molto importanti per la loro tossicità e per la sicura produzione in eventi di questo tipo sono i cosiddetti IPA ed i sopraccitati precursori clorurati delle diossine.

Per i primi sarà importante sviluppare una metodica di campionamento in campo che ne consentirà una rilevazione ed eventualmente un dosaggio, riferendosi possibilmente a metodiche esistenti, anche in considerazione che la tecnica elettiva per la ricerca e quantificazione è l’HPLC.

Per la seconda classe di composti stiamo già pensando ad un sistema di campionamento campale tramite adsorbenti adeguati ed analisi in GC/uECD che dovrebbe consentire di abbassare la soglia di rilevabilità di tre ordini di grandezza rispetto alla GC/MS classica.

A questi si aggiunge la categoria degli inorganici, che comprende un numero modesto di composti ma da non sottovalutare per tossicità e semplicità di formazione; a titolo d’esempio ricordiamo l’acido cloridrico che si forma in quantità apprezzabile dalla combustione del PVC. Allo scopo sarà di prossima acquisizione un cromatografo ionico per la caratterizzazione di nebbie e fumi acidi, tramite opportuno sistema di campionamento.

Questo lavoro ha fatto emergere la necessità di un ulteriore approfondimento sull’argomento, tenendo presente poi che le informazioni tratte dai risultati stanno alla base di importanti decisioni nell’ambito della gestione dell’emergenza nel suo complesso.

Riferimenti bibliografici

- [1] Belcari A., Atti del Convegno Nazionale “Il PVC nella società moderna: ruolo, sicurezza e compatibilità ambientale”, (1997);
- [2] Gupta V. P., St Pierre L. E., Journal of Polymer Science, Part A-1, 8, 37, (1970);
- [3] Hjertberg T., Sorvik E. M., Polymer, 24, 685, (1983);
- [4] Martinez G., Mijangos C., Millan J., Journal of Applied Polymer Science, 28, 33, (1983);
- [5] Chirinos-Adròn A. J. & Von Schoettler G. A., Polymer Degradation and Stability, 33, 213, (1991);
- [6] Montaudo G., Puglisi C., Polymer Degradation and Stability, 33, 229, (1991);
- [7] Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Yakhnov A. S., Novikova M. A., Denisova V. N., Cherkasov V. K. & Bubnov M. P., Polymer Degradation and Stability, 58, 83, (1997);
- [8] Woods G., The ICI Polyurethane Book, 1987;
- [9] American Chemical Society, Environmental science & technology, 552-6, (1967);
- [10] Tuan Vo-Dinh, G. Gauglitz, Handbook of spectroscopy, Wiley-VCH, cap.1, (2003);
- [11] Puzone M., Valorizzazione dei rifiuti di natura polimerica mediante processi di conversione termochimica, 2000;