

PROTOCOLLI SPERIMENTALI PER L'IDENTIFICAZIONE DI SOSTANZE PERICOLOSE FORMATE NELLA PERDITA DI CONTROLLO DI PROCESSI CHIMICI

*Angelo Lunghi¹, Lucia Gigante¹, Paolo Cardillo¹
Federica Barontini², Valerio Cozzani³, Luigi Petarca³, Severino Zanelli³*

- (1) Stazione Sperimentale Combustibili, v.le De Gasperi 3, 20097 S. Donato Milanese
- (2) Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici, Consiglio Nazionale delle Ricerche, via Diotisalvi 2, 56126 Pisa
- (3) Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica industriale e Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Pisa, via Diotisalvi 2, 56126 Pisa

1. SOMMARIO

I pericoli dovuti a reazioni chimiche non volute o non previste costituiscono un'importante componente dei rischi associati alla manipolazione o allo stoccaggio di sostanze chimiche. È noto infatti come la presenza di condizioni anomale, a seguito di eventi incidentali o semplicemente il verificarsi di condizioni di instabilità o di reazioni impreviste, possa causare la generazione di composti altamente pericolosi o tossici non presenti in condizioni di normale funzionamento dell'impianto, come nel caso dell'incidente di Seveso. Il problema è reso di attualità anche dalla Direttiva Europea 96/82/EC (meglio nota come Direttiva "Seveso II"), recepita da parte della legislazione italiana con il DL 334/99. L'articolo 2 della Direttiva prevede infatti che, ai fini dell'applicazione degli obblighi di notifica o rapporto di sicurezza, nell'inventario dell'impianto vengano incluse anche le sostanze pericolose, che "è ragionevole supporre si possano formare a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale". Tuttavia l'applicazione di questo aspetto della Direttiva è reso problematico dall'assenza di metodologie e procedure sia teoriche che sperimentali per l'individuazione e la stima delle quantità di prodotti pericolosi, la cui formazione è possibile a seguito della perdita di controllo di processi chimici industriali.

L'importanza di sviluppare e disporre di protocolli sperimentali di riferimento per l'identificazione dei prodotti formati nella perdita di controllo di sistemi chimici di composizione nota è evidente, sia dal punto di vista delle autorità di controllo che delle industrie interessate dall'applicazione del DL 334/99. Infatti, se da una parte la conoscenza della natura delle sostanze pericolose può servire a prevenire incidenti severi quali quello di Seveso, dall'altra, l'assenza di dati sperimentali può indurre ad ipotesi eccessivamente conservative e all'adozione di misure di sicurezza penalizzanti per alcuni processi industriali.

La complessità del problema dell'identificazione dei prodotti pericolosi formati in scenari incidentali di riferimento, quali reazioni fuggitive ed incendi, ha portato allo sviluppo di diverse e numerose tecniche sperimentali. Il presente lavoro riporta i risultati ottenuti nello sviluppo, nell'applicazione e nella messa a punto di alcune tecniche sperimentali specifiche all'identificazione dei prodotti pericolosi formati nella perdita di controllo di sistemi chimici di interesse industriale. Le metodologie studiate ed utilizzate rappresentano un primo passo verso lo sviluppo di protocolli di riferimento per l'identificazione e la quantificazione delle sostanze pericolose formate in scenari incidentali di riferimento per l'applicazione della Direttiva "Seveso-II".

2. INTRODUZIONE

La formazione non voluta di sostanze pericolose a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale può essere un importante elemento di rischio. È noto infatti come la presenza di condizioni operative anomale possa causare reazioni chimiche impreviste con la generazione di composti altamente pericolosi o tossici, come nel caso dell'incidente di Seveso [1-5].

I rischi dovuti alla formazione non voluta di sostanze pericolose sono riconosciuti anche dalla Direttiva Europea 96/82/EC (meglio nota come Direttiva "Seveso II"), recepita da parte della legislazione italiana con il DL 334/99 [6]. L'articolo 2 della Direttiva prevede infatti che, ai fini dell'applicazione degli obblighi di notifica o rapporto di sicurezza, nell'inventario dell'impianto

vengano incluse anche le sostanze pericolose che "è ragionevole supporre si possano formare a seguito della perdita di controllo di un processo chimico industriale".

L'assenza di metodologie e protocolli consolidati per l'individuazione e la stima delle quantità di prodotti pericolosi la cui formazione è da ritenersi possibile in un sistema chimico di composizione nota è un importante ostacolo all'applicazione di questo aspetto della Direttiva [7].

La complessità del problema dell'identificazione dei prodotti pericolosi formati in scenari incidentali di riferimento quali reazioni fuggitive ed incendi, da un lato ha scoraggiato lo sviluppo di metodologie generali per l'identificazione "a priori" di questi composti, dall'altro ha portato allo sviluppo di diverse e numerose tecniche sperimentali. Allo stato attuale, però, nonostante siano trascorsi ormai più di 25 anni dall'incidente di Seveso, questo tipo di rischi è difficilmente valutabile, anche a causa dell'assenza di metodologie di indagine sperimentale e di valutazione teorica condivise e consolidate. Nonostante siano stati effettuati numerosi studi su casi specifici o su singole classi di reazioni, spesso a seguito di incidenti rilevanti o per necessità connesse all'esercizio degli impianti, non è ancora disponibile una procedura di riferimento per la valutazione del rischio che, a partire dal normale inventario di impianto e in base ad alcuni scenari di riferimento, permetta la valutazione delle conseguenze derivanti da questo tipo di incidenti in installazioni industriali.

È evidente quindi l'utilità di un'azione di ricerca su questi temi, alla cui costruzione il presente lavoro vuole portare un contributo attraverso l'esperienza acquisita dagli autori. Nel seguito sono discussi alcuni risultati ottenuti nello sviluppo, nell'applicazione e nella messa a punto di alcune tecniche sperimentali specifiche per l'identificazione dei prodotti pericolosi formati nella perdita di controllo di sistemi chimici di interesse industriale. Le metodologie studiate ed utilizzate rappresentano un primo tentativo di sviluppare protocolli per l'identificazione e la quantificazione delle sostanze pericolose formate in scenari incidentali di riferimento per l'applicazione della Direttiva "Seveso-II".

3. TECNICHE SPERIMENTALI PER L'ANALISI DEI PRODOTTI FORMATI NELLA PERDITA DI CONTROLLO DI SISTEMI CHIMICI

3.1 Metodologie sperimentali di analisi

Lo sviluppo di tecniche sperimentali su scala di laboratorio che permettano l'identificazione di prodotti di degradazione o di combustione fornendo risultati rappresentativi è un problema a cui la comunità scientifica ha dedicato grande attenzione sin dagli anni '70. Sono state sviluppate numerose tecniche sperimentali, sia con il fine di riprodurre le condizioni operative incontrate in un sistema chimico in situazioni incidentali (temperatura, pressione, riscaldamento), sia di identificare i prodotti formati.

Ad oggi però si può dire che non esiste una tecnica sperimentale di riferimento per identificare e quantificare i prodotti pericolosi formati nella perdita di controllo di un processo. L'individuazione di una tecnica "ottimale", cioè che fornisca risultati effettivamente rappresentativi, dipende da svariati fattori.

L'elemento sicuramente più importante è lo scenario incidentale oggetto dello studio (es. "runaway", incendi, etc.). Un secondo elemento è costituito dalle caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze pericolose la cui formazione è di interesse (es. gassose, liquide o solide nelle condizioni incidentali e/o a temperatura e pressione ambiente). Un terzo fattore è la finalità della tecnica applicata: se cioè interessa l'individuazione dei principali composti di degradazione o di combustione (macroinquinanti), o di composti formati in piccole quantità (microinquinanti). Un ulteriore elemento è costituito dalle caratteristiche del sistema fisico di interesse (stato fisico, temperatura di ebollizione e decomposizione, etc).

Una rassegna delle tecniche sperimentali disponibili per l'ottenimento di dati sui prodotti formati nella perdita di controllo di sistemi chimici industriali va oltre la finalità del presente lavoro. Le problematiche legate alla selezione ed all'applicazione di tecniche sperimentali adeguate rendono auspicabile su questo tema una forte azione di ricerca a livello nazionale, finalizzata allo sviluppo di protocolli di prova per ottenere risultati di riferimento, da utilizzare ai fini dell'applicazione del DL334/99. Nel seguito ci si è limitati ad illustrare le potenzialità di alcune tecniche specifiche messe a punto e utilizzate dagli autori per ottenere dati sulle sostanze pericolose prodotte in caso di incidente.

3.2 Utilizzo di tecniche TG-FTIR per l'identificazione e la quantificazione di prodotti gassosi

L'accoppiamento TG-FTIR è una tecnica che si sta rapidamente diffondendo per l'analisi di prodotti gassosi di decomposizione o di combustione. Il sistema sperimentale è costituito da un analizzatore termogravimetrico (TG) interfacciato, tramite una linea di collegamento termostatabile, ad uno spettrometro FTIR per l'analisi on-line dei prodotti di reazione o di degradazione rilasciati in fase gas. Tipici risultati di una prova TG-FTIR sono mostrati in figura 1, dove è riportata la sequenza di spettri IR registrati nel tempo durante la decomposizione in azoto a velocità costante di riscaldamento di una resina epossidica bromurata.

L'analisi combinata TG-FTIR permette di ottenere informazioni sia di tipo qualitativo che quantitativo sui composti volatili formati durante la prova TG. Infatti l'analizzatore TG permette di simulare le condizioni di temperatura, tipo di atmosfera e di velocità di riscaldamento in cui avviene il processo degradativo. Dall'analisi dei dati IR è quindi possibile identificare le specie chimiche generate e monitorare la loro evoluzione in funzione del tempo o della temperatura dell'analizzatore termico.

Materiale	Contenuto Br (%)	Intervallo di decomposizione	g HBr generato/ 100g campione	Br emesso come HBr (%)
Esabromociclododecano (HBCD)	74.7	240-270°C	58.4	77.2
Tetrabromobisfenolo A (TBBA)	58.8	240-350°C	19.7	33.1
Resina DGEBA/TBBA 1.00	34.9	320-370°C	20.8	58.7
Resina DGEBA/TBBA 1.85	26.0	280-390°C	14.9	56.5
Resina DGEBA/TBBA 2.75	20.4	270-390°C	6.67	32.2
Resina DGEBA/TBBA 4.00	15.8	250-400°C	4.38	27.4

Tabella 1: *Quantità di acido bromidrico formate nella degradazione di alcuni ritardanti di fiamma bromurati in prove TG-FTIR.*

Attraverso una calibrazione sperimentale, è possibile effettuare determinazioni quantitative. In particolare, sono state recentemente messe a punto due tecniche specifiche di calibrazione "ad impulso" per i sistemi TG-FTIR, descritte estesamente in altre pubblicazioni [8,9]. Lo sviluppo e l'applicazione di queste tecniche ha consentito la valutazione delle quantità di diversi composti gassosi generati nella degradazione di materiali contenenti ritardanti di fiamma bromurati. A titolo di esempio, la figura 2 riporta i risultati ottenuti nella degradazione di una resina epossidica bromurata. La figura mostra, insieme alla curva di perdita in peso, i profili di emissione registrati per l'acido bromidrico, il monossido ed il biossido di carbonio, nonché le quantità complessive sviluppate di ciascun composto. La tabella 1 mostra invece le quantità di acido bromidrico formate nella degradazione di alcuni ritardanti di fiamma bromurati. I dati ottenuti sono stati utilizzati per stimare in via preliminare le quantità di prodotti pericolosi formati in condizioni incidentali [9-11] ed il potenziale impatto di incidenti in cui avvenga la decomposizione di queste sostanze [12].

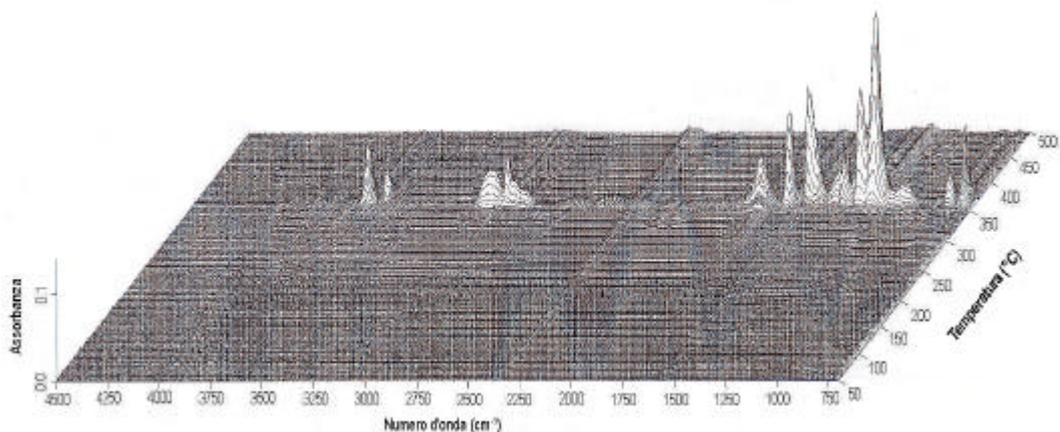


Figura 1: Sequenza di spettri IR registrati nel tempo durante la decomposizione in azoto a velocità costante di riscaldamento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) di una resina epossidica bromurata. Limitazioni nell'uso della tecnica possono derivare da difficoltà nell'interpretazione dei risultati IR, legate all'eventuale formazione contemporanea di un elevato numero di composti volatili durante i processi di degradazione termica. Deve inoltre essere ricordato che le molecole biatomiche omonucleari (quali Br_2 , H_2 , etc.) non assorbono nell'infrarosso e quindi non possono essere individuate con questo metodo.

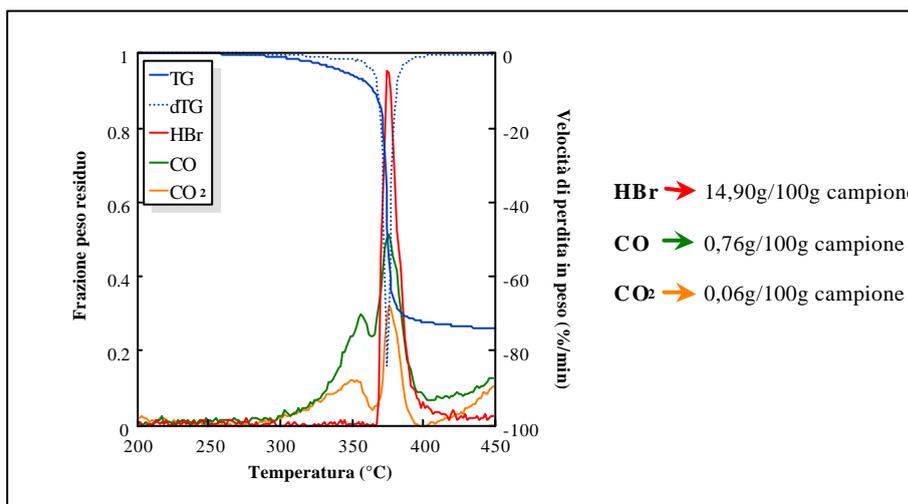


Figura 2: Risultati dell'analisi TG-FTIR condotta su una resina epossidica bromurata DGEBA/TBBA 1.85.

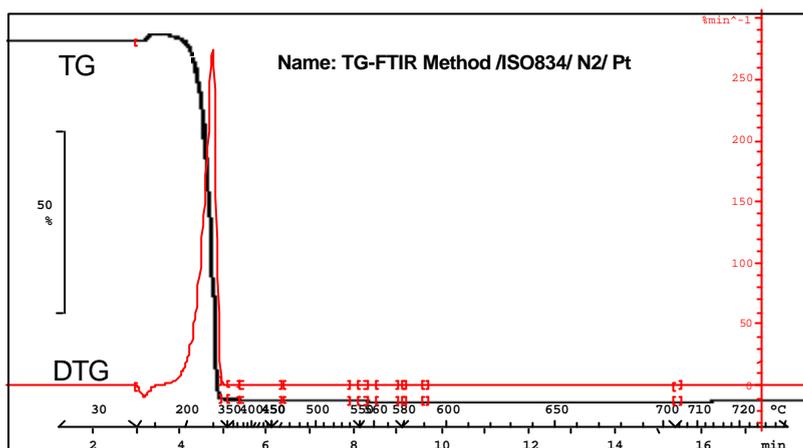


Figura 3: Curve TG e DTG ottenute applicando il metodo ISO834 in atmosfera di N_2 su un cloro-nitrobenzil alcol.

3.3 Utilizzo di tecniche TG-FTIR per l'identificazione di prodotti gassosi in condizioni di incendio standard

Un'altra applicazione della tecnica TG-FTIR ha consentito di riprodurre le condizioni di incendio standard nell'analizzatore termogravimetrico al fine di generare prodotti "credibili" di combustione/pirolisi derivanti da incendi. I prodotti della combustione variano infatti in base al tipo di sostanze combustibili e all'andamento della combustione. Una simulazione di incendio deve pertanto tenere in considerazione i fattori che determinano la tossicità dei prodotti di combustione e decomposizione che sono, principalmente, la composizione elementare del materiale e le condizioni di decomposizione. I metodi standardizzati utilizzati per lo studio della tossicità dei fumi in caso di incendio sono numerosi, e generalmente, prevedono l'esposizione di cavie ai gas di combustione generati. La tecnica TG-FTIR consente l'identificazione di prodotti tossici quando un campione viene sottoposto ad un programma di temperatura che riproduca le condizioni di un incendio tipo. Per fornire una descrizione delle fasi di sviluppo di un incendio è stata utilizzata la classificazione ISO (ISO/IEC TR 9122-4) che prevede sei tipi d'incendi, secondo la concentrazione d'ossigeno, del rapporto CO_2/CO , della temperatura e dell'irradiazione.

MOLECOLA	ISO834 O ₂ 15%	ISO834 O ₂ 8%	ISO834 N ₂	SLOW+ ISO834	PIROLISI
4-Cl-3-nitrobenzil alcol	X	X	X	X	X
4-Cl-2-nitrobenzil alcol			X		X
2-Cl-5-nitrobenzil alcol			X		X
5-Cl-2-nitrobenzil alcol			X		X
2-Cl-6-nitrobenzaldeide			X		X
2-Cl-5-nitrobenzaldeide	X	X	X	X	X
5-Cl-2-nitrobenzaldeide			X		X
4-Cl-3-nitrobenzaldeide			X		X
3-nitro benzil alcol					X
4-nitro benzil alcol	X	X	X	X	X
o-nitro benzil alcol			X		X
4-nitrobenzaldeide	X	X	X	X	X
o-nitrobenzaldeide			X		X
3,5-dinitrobenzil alcol	X	X	X	X	X
3,4-dinitrobenzil alcol			X		X
4-idrossi-3-nitrobenzaldeide	X	X	X	X	X
5-idrossi-2-nitrobenzaldeide			X		X
3-idrossi-4-nitrobenzaldeide			X		X
3-metossi-2-nitrobenzaldeide			X		X
tetraciano etilene	X	X	X	X	X
1,2,3,4- tetraciano benzene			X		X
3,5-dimetilisossazolo					X
3-amminoisossazolo					X
3-ammino-5-metilisossazolo	X	X	X	X	X
4-amino-3-isossazolidone			X		X
3-fenil-5-isossazolone			X		X
difenilammina	X	X	X	X	X
propilammina					X
2-idrossipiridina-N-ossido	X	X	X	X	X
3-nitro-1,8-naftalenedicarbossilica anidride	X	X	X	X	X
2,4,7-trinitro-9-fluorenone			X		X
3-nitro anidride ftalica	X	X	X	X	X
1,4-dicloro benzene	X	X	X	X	X
Adenosina			X		X
Citidina	X	X	X	X	X
isononildenuridina			X		X

Tabella 2. Sostanze indagate mediante tecnica TG-FTIR e tipo di simulazione di incendio effettuata.

Riproducendo nel forno TG le condizioni di temperatura e concentrazione di ossigeno tipiche di tre tipi di incendio standard, sono stati studiati una serie di prodotti, suddivisi in classi omologhe, la maggior parte dei quali instabili termicamente ed, alcuni dei quali, coinvolti in incidenti in ambiente chimico [13-14]. Per alcuni di questi prodotti erano state condotte, in passato, prove di stabilità termica DSC e ARC [15]. Nella tabella 2 sono riportati alcuni dei prodotti indagati utilizzando la metodologia descritta. Non per tutti i prodotti è stato eseguito l'intero gruppo di prove. L'interesse principale è stato rivolto alle condizioni nelle quali si ipotizzava il pericolo maggiore, vale a dire

quelle in cui non può avvenire una combustione completa del composto analizzato (prove in N₂) o quelle in cui si arriva alla pirolisi.

Per almeno un composto d'ogni serie omologa si sono eseguite tutte le prove sperimentali.

Le singole prove sono state indicate nel modo seguente:

- 1) Incendio completamente sviluppato e ventilato: *Prova ISO834 15%*
La prova è condotta ad una concentrazione d'O₂ del 15%, ottenuta con questi valori di flusso:
- aria: 100 ml/min
- azoto (purge): 60 ml/min
- 2) Incendio completamente sviluppato in carenza d'O₂: *Prova ISO834 8%*
La prova è condotta ad una concentrazione d'O₂ dell'8%, si creano condizioni di combustione incompleta. I valori di flusso utilizzati sono:
- aria: 50 ml/min
- azoto (purge): 90 ml/min
- 3) Incendio completamente sviluppato non ventilato: *Prova ISO834 N₂*
La prova simula condizioni d'incendio in ambiente chiuso non ventilato, le alte temperature raggiunte e la mancanza d'O₂ (<1%) possono portare il campione anche a completa decomposizione.
- 4) Incendio latente seguito da incendio completamente sviluppato: *Prova SLOW+ISO*
Si utilizza la curva d'incendio latente in flusso d'aria 90 ml/min (O₂ 21%) seguita da una curva d'incendio completamente sviluppato *ISO834 O₂ 15%*.
- 5) Prova di pirolisi: la prova è stata condotta in flusso d'azoto di 60 ml/min.

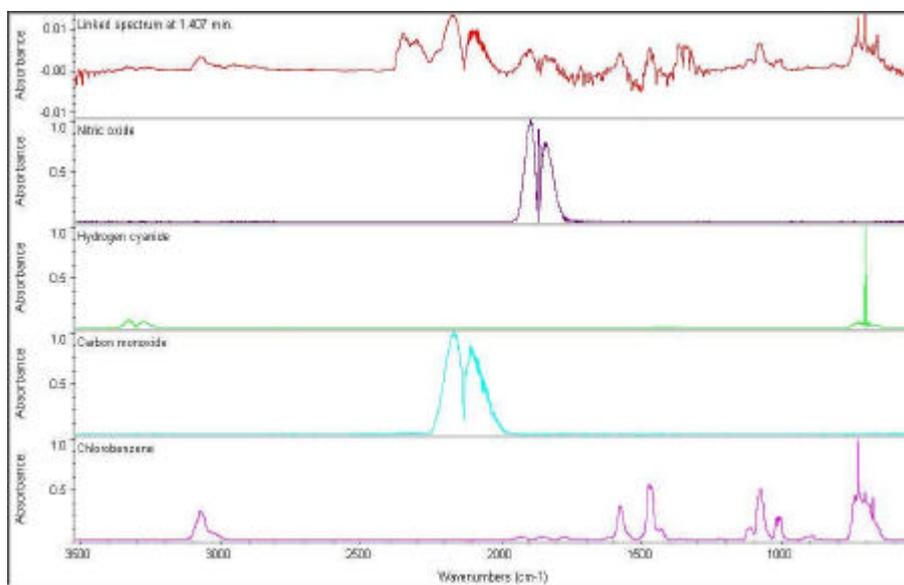


Figura 4: Analisi dello spettro IR ottenuto dalla prova ISO834 N₂ sul 4-cloro-3-nitrobenzil alcol.

I prodotti analizzati sono stati raggruppati in classi omogenee al fine di verificare la corrispondenza tra struttura del composto analizzato e prodotti di decomposizione. A titolo di esempio, in figura 3 è riportata la curva termogravimetrica tipica dei cloro-nitrobenzil alcoli. Nelle figure 4 e 5 sono riportati gli spettri IR ottenuti nel corso della prova ISO834 in atmosfera di N₂: si può osservare come il 5-cloro-2-nitrobenzil alcol, decomponga parzialmente rilasciando, tra gli altri, CO₂, CO, HCN e HCl.

Altri risultati, ottenuti dall'analisi di particolari classi di composti, sono stati recentemente pubblicati [16-21].

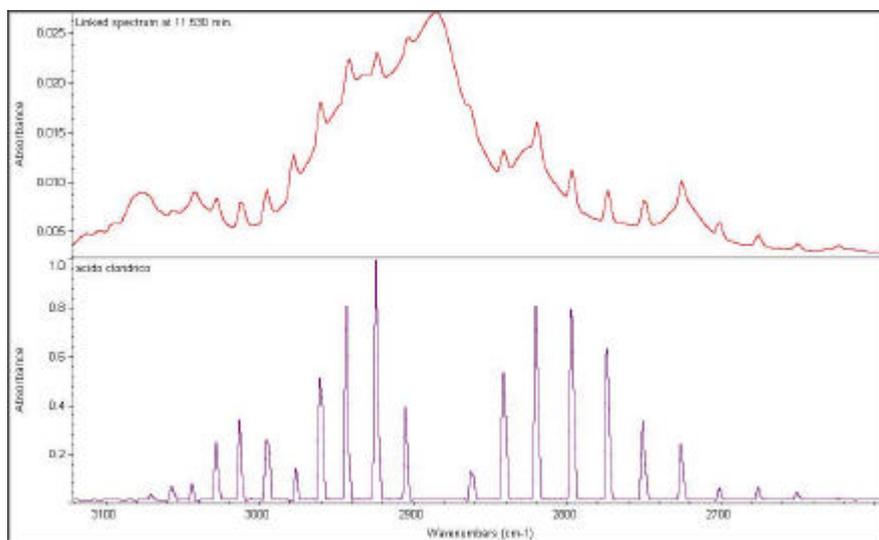


Figura 5: Analisi dello spettro IR ottenuto dalla prova ISO834 N2 sul 4-cloro-3-nitrobenzil alcol.

3.4 Utilizzo di reattori a letto fisso per l'identificazione e la quantificazione di prodotti gassosi e condensabili

Reattori a letto fisso sono ampiamente utilizzati per effettuare prove sperimentali su processi di pirolisi o combustione. In generale il reattore è costituito da una fornace tubolare che permette di riprodurre le condizioni di temperatura e di velocità di riscaldamento tipiche del processo indagato. L'ambiente di reazione e i tempi di residenza nel reattore vengono controllati impiegando gas di trasporto di opportuna composizione. La scala di queste tipologie di prove è ampiamente variabile, a seconda della loro finalità.

Per permettere il recupero, il campionamento e l'analisi dei prodotti formati nella degradazione termica, il reattore in generale è seguito da un treno di condensazione che viene attraversato dal gas di flusso e che permette il recupero e la caratterizzazione dei prodotti condensabili. I composti che rimangono in fase gas possono essere caratterizzati con tecniche diverse: attraverso campionamento e successiva analisi gas-cromatografica, utilizzando tecniche IR sia on-line che off-line, o per titolazione. Anche il residuo solido, recuperato alla fine della prova, può essere sottoposto a diversi tipi di indagine, sia morfologica che di composizione.

Un apparato sperimentale di questo tipo ha permesso, ad esempio, lo studio della degradazione termica di composti bromurati impiegati come ritardanti di fiamma, nonché di diversi materiali polimerici contenenti questo tipo di ritardanti [22]. I prodotti condensati sono stati recuperati e analizzati tramite tecniche GC e GC/MS. Le prove effettuate hanno compreso la caratterizzazione e la quantificazione dei prodotti gassosi e dei prodotti a più elevato peso molecolare formati nei processi di decomposizione termica dei ritardanti di fiamma studiati in presenza ed in assenza di ossigeno. L'ottenimento di dati quantitativi è stato principalmente orientato a permettere un bilancio della ripartizione del bromo tra le varie frazioni dei prodotti di degradazione formati nel processo di decomposizione termica primaria. A titolo di esempio, la figura 6 riporta la distribuzione percentuale in moli dei prodotti condensabili formati nella pirolisi del tetrabromobisfenolo A, mentre la tabella 3 riporta la ripartizione del bromo tra le varie frazioni. L'identificazione dei prodotti di decomposizione formati ha inoltre permesso di ottenere informazioni sui meccanismi di degradazione ed in particolare sulla possibile formazione di prodotti polibromurati ad elevato peso molecolare [22,23].

	TBBA	HBr	Condensabili	Residuo
Frazione della massa iniziale (% in peso)	100	19.7	65.3	15.0
Frazione del bromo iniziale (% in peso)	100	33.1	64.4	2.5
Contenuto in bromo (% in peso)	58.8	98.8	58.0	10.0

Tabella 3: Ripartizione del bromo tra le diverse frazioni di prodotti derivanti dalla degradazione del tetrabromobisfenolo A (TBBA).

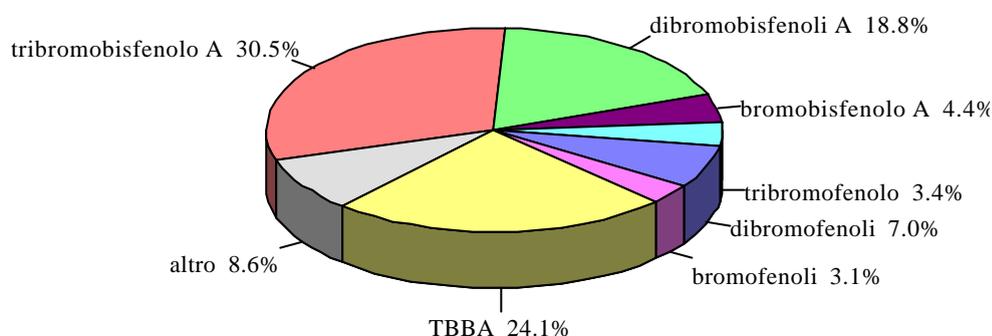


Figura 6: Distribuzione percentuale in moli dei prodotti condensabili formati nella pirolisi del tetrabromobisfenolo A.

3.5 Utilizzo della calorimetria adiabatica per l'identificazione e la quantificazione dei prodotti formati nel "runaway" di processi chimici

La calorimetria adiabatica è una tecnica largamente impiegata per la simulazione e lo studio delle condizioni che possono portare un reattore chimico in condizioni di "runaway", ossia alla perdita di controllo causata dall'eccessiva esotermicità delle reazioni, volute o impreviste, che possono aver luogo nel reattore. Lo sviluppo di calorimetri adiabatici a basso fattore di inerzia (low phi-factor) ha permesso di disporre di apparecchiature che possono simulare con efficacia i processi chimici che possono aver luogo nella perdita di controllo di un reattore industriale a causa di reazioni fuggitive. Tuttavia, nonostante l'utilizzazione di questa tipologia di strumenti sia ormai ampiamente diffusa per verificare la sicurezza dei processi dal punto di vista della stabilità termica del reattore, in generale i calorimetri adiabatici non sono ancora stati utilizzati per investigare la natura dei prodotti formati nelle prove sperimentali a seguito del "runaway" termico del processo.

La scarsa attenzione che ha ricevuto il problema della formazione di prodotti pericolosi come conseguenza del "runaway", nonostante l'incidente di Seveso, ci ha spinto allo sviluppo di tecniche di interfacciamento della calorimetria adiabatica con tecniche analitiche per lo studio dei prodotti di degradazione. L'attività è finalizzata alla messa a punto di diverse tecniche sperimentali per il campionamento e l'acquisizione di dati qualitativi e quantitativi sui prodotti pericolosi formati in condizioni di "runaway".

L'utilizzo di un calorimetro adiabatico a basso fattore d'inerzia Phi-Tec II della HEL ha permesso di simulare con efficacia il profilo termico conseguente al "runaway" di alcuni processi industriali. Al termine delle prove sperimentali è stato possibile recuperare con facilità i prodotti condensabili, che restano nell'apparecchiatura e che sono stati analizzati con tecniche combinate GC e GC/MS. Alcuni risultati preliminari ottenuti nella decomposizione del dicumilperossido sono riportati in tabella 4. Il recupero e la caratterizzazione quantitativa dei prodotti gassosi è attualmente in fase di studio. L'applicazione di tecniche IR off-line e di assorbimento con successiva titolazione appare promettente.

Composto	Peso molecolare	Fase	Analisi
Metano	16	gassosa	FTIR
Benzaldeide	106	condensata	GC/MS
Xileni	106	condensata	GC/MS
α -Metilstirene	118	condensata	GC/MS
Trimetilbenzene	120	condensata	GC/MS
Dietilmetilbenzene	120	condensata	GC/MS
Cumene	120	condensata	GC/MS
Acetofenone	120	condensata	GC/MS
Metilfeniletanone	134	condensata	GC/MS
Propossibenzene	136	condensata	GC/MS
Alcool α,α -dimetilbenzilico	136	condensata	GC/MS
Alcool $\alpha,\alpha,4$ -trimetilbenzilico	150	condensata	GC/MS
Butossibenzene	150	condensata	GC/MS
Metilfenilacetato	150	condensata	GC/MS
Metilbifenile	168	condensata	GC/MS
Dimetilbifenile	182	condensata	GC/MS
Bibenzile	182	condensata	GC/MS
1,2-Difenil-propano	196	condensata	GC/MS
Dimetil-fenilmetil-benzene	196	condensata	GC/MS
β,β -Difenil- β -metil-etanolo	212	condensata	GC/MS

Tabella 4: *Prodotti di decomposizione del dicumilperossido durante una prova effettuata in un calorimetro adiabatico a basso fattore d'inerzia.*

4. CONCLUSIONI

Le sperimentazioni condotte hanno permesso di ottenere dati che possono essere utilizzati, almeno in via preliminare, per la identificazione e quantificazione delle sostanze pericolose formate in scenari incidentali di riferimento, così come richiesto dalla normativa.

Le metodologie proposte, per la semplicità e la velocità d'uso, oltre che per la relativa economicità, possono essere considerata un valido supporto all'analisi di rischio: se opportunamente codificate e validate nei risultati ottenuti, potranno essere proposte quali metodologie e protocolli di analisi da utilizzarsi per l'individuazione e la stima delle quantità di prodotti pericolosi la cui formazione è da ritenersi possibile in un sistema chimico di composizione nota.

La sperimentazione effettuata su un largo numero di prodotti dalle caratteristiche chimico-fisiche differenti, ha messo in evidenza come il sistema accoppiato TG-FTIR sia efficace per lo studio di sostanze solide soggette a degradazione termica mentre per sostanze volatili e per i liquidi, sia più opportuno utilizzare il sistema accoppiato PY-FTIR.

Per lo studio di scenari incidentali tipo "runaway" le tecniche che prevedono un interfacciamento della calorimetria adiabatica con strumentazioni analitiche per lo studio dei prodotti di degradazione (GC-MS o FTIR) sono sicuramente da preferirsi.

Le sperimentazioni effettuate su alcune classi di composti, ha evidenziato che non sempre i prodotti di decomposizione individuati coincidono con quelli riportati nelle schede di sicurezza: in queste ultime, sono spesso riportati i prodotti di combustione parziale quali CO_x e NO_x mentre l'analisi sperimentale indica la formazione di un numero maggiore di prodotti con stati d'ossidazione più basso.

Da alcune delle sperimentazione condotte, si sono ricavate inoltre alcune informazioni circa le possibili correlazioni che ci possono essere tra i prodotti di decomposizione e la struttura molecolare delle sostanze esaminate.

5. BIBLIOGRAFIA

1. V.Cozzani, S.Zanelli, Precursors of dangerous substances formed in the loss of control of chemical systems, *Journal of Hazardous Materials* 65:93-108 (1999)
2. V.Cozzani, A.Amendola, S.Zanelli, Formation and release of hazardous substances as a consequence of out of control conditions, *Proc. 9th International Symposium on Loss prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, Editorial Signo: Barcelona, 1998; p.1276-1285
3. V. Cozzani, A. Amendola, S. Zanelli, The formation of hazardous substances in industrial accidents, *La Chimica e l'Industria* 79:1357-1362 (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 1997; p.224-233
5. V.Cozzani, A.Amendola, S.Zanelli, Hazardous substances formed as a consequence of industrial fires, in *Industrial Fires III*, EUR 17477 EN, European Commission: Luxembourg 1996; p.257-266.
6. V. Cozzani, M. Mossa Verre, S. Zanelli, Direttiva "Seveso-II": le principali innovazioni, *La Chimica e l'Industria* 80:487-490 (1998).
7. V.Cozzani, S.Zanelli, Prodotti pericolosi in incidenti nella produzione di cloroalcani, *La Chimica e l'Industria* 81:879-883 (1999)
8. K. Marsanich, F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, Advanced pulse calibration techniques for the quantitative analysis of TG-FTIR data, *Thermochimica Acta* 390:153-168
9. F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, Thermal stability and decomposition products of hexabromocyclododecane, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40:3270-3280 (2001).
10. F.Barontini, V.Cozzani, L.Petarca, Thermal runaway hazards in batch processes for the production of brominated epoxy resins, AIDIC Conference Series, ERIS C.T.: Milano: 1999; vol.4, p.115-122
11. F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, S. Zanelli, Formation of Hazardous Substances in the Loss of Control of Chemical Systems containing Brominated Flame Retardants, AIDIC Conference Series, Elsevier: Milano: 2002; vol.5, p.25-32
12. F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, S. Zanelli, Modeling the Formation and Release of Hazardous Substances in Chemical Systems containing Brominated Flame Retardants, *Proceedings of the 10th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, Elsevier, Amsterdam, 2001, pp. 1251-1262.
13. P.Cardillo, Chem. Eng. News, Jan 4,4 (1988)
14. P.Cardillo, J.Loss Prevention Process Ind. **1** [1] 46 (1988)
15. P. Cardillo: *Incidenti in ambiente chimico. Guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*. Monografia, Stazione sperimentale per i Combustibili, 1998
16. L. Gigante, A. Lunghi, D. Faedo, F. Angeli, N. Mazzei, P. Cardillo, Determination of decomposition products of some pesticides by TG-FTIR technique, *22nd National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Chemical Thermodynamics*, Camogli, 13-16 dicembre 2000.
17. A. Lunghi, D. Faedo, L Gigante, C. Di Bari, A. Pugliano, P. Cardillo, I depositi di prodotti chimici e la normativa Seveso: proposta di una metodologia di analisi per la valutazione dei rischi rilevanti connessi al rilascio di sostanze tossiche durante l'incendio. *Rivista Combustibili*, 55, 213 (2001)

18. A. Lunghi, C. Aloni, L. Gigante, N. Mazzei, P. Cardillo, Investigation on an accident occurred during a drug production process and on the toxic substances released. *Convegno AIDIC "Esrel 2001"*, Torino, 16-20 settembre 2001
19. C. Di Bari, G. Guidi (Dpia-ISPEL, Roma), P. Cardillo, A. Lunghi: *Process risk assessment in SME's: a methodology to evaluate the chemical reaction hazards during the processing and the manipulation of chemical substances*. XIV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Industriale della SCI, Milano 3-4 ottobre 2001
20. A. Lunghi, L. Gigante, E. Sironi, P. Cardillo, M.A. Alòs, J. Feixas, J.A. Feliu, (Hyprotech Europe, S.L), Identification of the Decomposition Products in an Industrial Nitration Process under Thermal Runaway Conditions. *10th RXE User Forum Europe*, Lucerna, 4-8 novembre 2001
21. L. Gigante, A. Lunghi, E. Sironi, P. Cardillo, Alòs, J. Feixas, J.A. Feliu (Hyprotech Europe, S.L, Barcellona), Identificazione dei possibili prodotti di decomposizione generati a seguito di una reazione fuggitiva.. *15° Convegno La calorimetria di reazione per la sicurezza e lo sviluppo dei processi chimici*, Stazione sperimentale per i Combustibili, San Donato Mil., 3 dicembre 2001
22. F. Barontini, V. Cozzani, A. Cuzzola, L. Petarca, Investigation of hexabromocyclododecane thermal degradation pathways by gas-chromatography/mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 15:690-698 (2001)
23. F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, S. Zanelli, Brominated pollutants formed in the thermal degradation of hexabromocyclo-dodecane and tetrabromobisphenol A, Proc. 7th Int. Congress on Toxic Combustion By-products, NIEHS, Research Triangle Park (USA): 2001, p.36-37