

*Paolo Cardillo, Lucia Gigante,
Angelo Lunghi, Christian Pasturezzi
Stazione Sperimentale
per i Combustibili
San Donato Milanese (MI)
Renato Rota
Dip. di Chimica, Materiali e Ingegneria
Chimica "G. Natta"
Politecnico di Milano
cardillo@ssc.it*

STABILITÀ DELL'IDROSSILAMMINA E DI ALCUNI SUOI DERIVATI

Aspetti di sicurezza

Il problema maggiore nella manipolazione dell'idrossilammina risiede nella sua elevata instabilità.

L'idrossilammina non può essere utilizzata, trasportata o conservata allo stato puro, ma solo in soluzione acquosa al 50% in peso. L'obiettivo di questo lavoro è stato di studiare la stabilità termica dell'idrossilammina acquosa e di alcuni suoi derivati e di studiarne il meccanismo di decomposizione.

L'idrossilammina trova largo impiego nell'industria dei semiconduttori, per la pulizia delle superfici dei metalli, nella produzione di nylon, di inchiostri, nell'industria farmaceutica ed in fotografia.

Recentemente l'idrossilammina è stata coinvolta in due esplosioni avvenute nel 1999 in Pennsylvania (USA) e nel 2000 a Gunma (Giappone), che hanno causato la morte rispettivamente di cinque e quattro persone e il ferimento, complessivamente, di altre settantadue [1-4].

Entrambi gli incidenti sono stati imputati alla scarsa stabilità dell'idrossilammina a concentrazioni elevate. I principali problemi legati al suo utilizzo derivano, infatti, dall'e-

levata instabilità. Per questo motivo non viene utilizzata, trasportata o immagazzinata pura ma in soluzione acquosa al 50% in peso.

Il riscaldamento e la presenza di impurezze (ad esempio ioni di metalli quali ferro, argento, mercurio oppure la presenza di carbone) possono accelerare la decomposizione.

In alternativa alle soluzioni acquose sono sovente utilizzati alcuni sali di idrossilammina (cloridrato, solfato e fosfato) che presentano una maggiore stabilità.

L'idrossilammina cloridrato, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, è un solido igroscopico cristallino con forti proprietà riducenti e un'alta solubilità in soluzioni basiche. È utilizzato nelle sintesi di ossime da aldeidi e chetoni oppure come

agente inibitore di copolimerizzazione nei processi di polimerizzazione.

L'idrossilammina solfato, $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, è un solido igroscopico con proprietà riducenti. Questo è il sale di idrossilammina più usato ed è normalmente commercializzato tal quale o in soluzione acquosa al 25% (concentrazione vicina al limite di solubilità); viene utilizzato per la produzione di cicloesano, come agente riducente in fotografia e come antiossidante per saponi e acidi grassi.

L'idrossilammina fosfato, $(\text{NH}_2\text{OH})_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$, è un solido cristallino bianco, ritenuto abbastanza stabile, anche se incompatibile con basi e agenti ossidanti. Viene utilizzato nell'industria soprattutto per ottenere soluzioni acquose di idrossilammina a varie

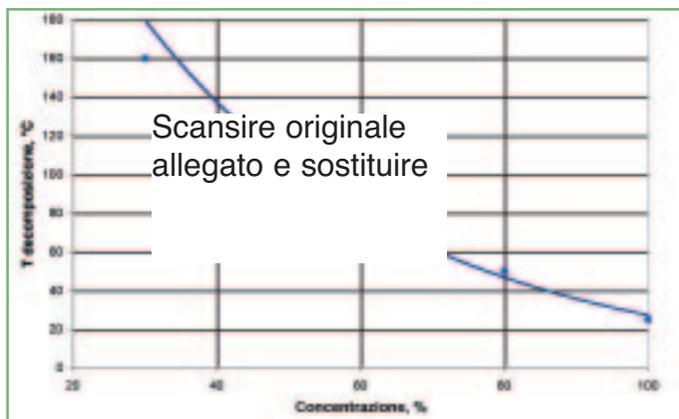


Fig. 1 - Effetto della concentrazione sulla T di decomposizione dell'idrossilammina acquosa (prove condotte in crogioli di vetro)

concentrazioni (tipicamente al 50% in peso) o per la produzione di caprolattame da cicloesano o fenoli.

Nonostante il loro maggiore impiego in alternativa all'idrossilammina, questi sali non sono stati ancora sufficientemente caratterizzati per quanto riguarda la stabilità termica e le condizioni che possono portare ad una decomposizione esplosiva.

In questo lavoro sono state studiate le caratteristiche di stabilità termica di questi sali dell'idrossilammina determinando i prodotti derivanti dalla loro decomposizione termica ed ipotizzando il possibile meccanismo di decomposizione.

Esame della letteratura

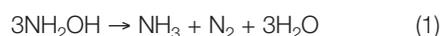
Precedenti studi, effettuati sulle soluzioni di idrossilammina [4-8] hanno evidenziato che esiste una relazione tra la temperatura di inizio della decomposizione e la concentrazione della soluzione stessa (Fig. 1): la temperatura di inizio decomposizione diminuisce all'aumentare della concentrazione, fino a circa 20 °C per l'idrossilammina pura [7]. La soluzione al 50% in peso, che è quella usata commercialmente, decompone a 110-120 °C circa. Cisneros *et al.* [6] hanno condotto prove di calorimetria adiabatica utilizzando portacampioni in vetro per eliminare gli effetti catalitici dei metalli e hanno trovato una temperatura di inizio decomposizione, per la soluzione al 50%, di 136 °C.

Altre prove, sempre in condizioni adiabatiche, hanno evidenziato che la decomposi-

zione dell'idrossilammina viene catalizzata dalla presenza di ioni metallici [2, 6-8]. In prove condotte in portacampioni di acciaio inossidabile o di titanio la temperatura di decomposizione è di circa 50 °C [6].

In letteratura non sono disponibili molte informazioni sulla stabilità termica dei sali dell'idrossilammina: è stata studiata la reattività in soluzione acquosa del cloridrato in presenza di ioni ferro [9] e la stabilità termica del solfato come solido (temperatura di decomposizione 138 °C, determinata con prove DTA) [10], mentre poco o nulla si sa del fosfato.

Per quanto riguarda i prodotti di decomposizione sia delle soluzioni che dei sali, essi non sono ancora completamente noti. Per le soluzioni acquose di idrossilammina sono stati proposti [11] i seguenti meccanismi, secondo il pH:



in soluzioni basiche



in soluzioni acide

Entrambe le reazioni sono esotermiche. Poiché le soluzioni di idrossilammina sono basiche (pH>11), la reazione (2) dovrebbe essere quella predominante.

Considerazioni sperimentali

Per le prove di stabilità termica è stato utilizzato il calorimetro differenziale a scansione DSC 820 della stazione di termoanalisi

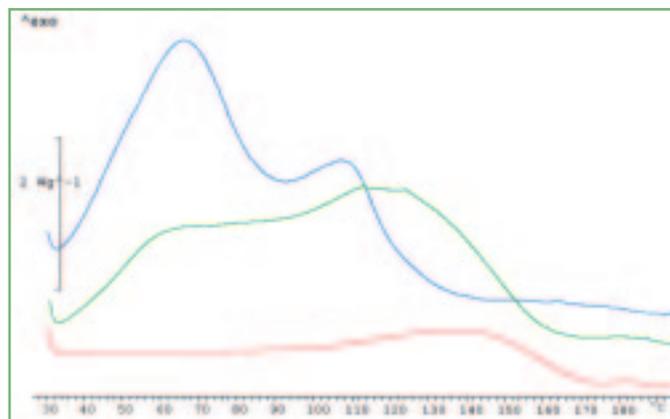


Fig. 2 - Curve DSC di soluzioni acquose di idrossilammina (25%, rossa; 35%, verde; 50% in peso, blu): crogioli acciaio inossidabile, chiusi e sigillati; aria statica nei crogioli; velocità di riscaldamento 5 °C/min.

TA8000 Mettler. Le prove DSC sono state effettuate in crogioli portacampione di acciaio inossidabile e di acciaio dorato (per evitare effetti catalitici) su campioni commerciali di idrossilammina acquosa al 50%, idrossilammina solfato, cloridrato e fosfato. Le prove, condotte in accordo con il metodo ASTM E 537-98 [12], vengono eseguite prima in aria (l'aria statica che rimane nel crogiolo all'atto della chiusura) e poi in azoto, caricando il campione (generalmente da 2 a 5 mg per prova) direttamente in atmosfera inerte con uno speciale dispositivo messo a punto dalla Stazione sperimentale per i Combustibili [13].

Per le prove condotte al fine di identificare i prodotti di decomposizione dei sali di idrossilammina è stato utilizzato l'analizzatore termogravimetrico TGA 850 della Mettler-Toledo, accoppiato ad un analizzatore FTIR per gas (spettrometro IR a trasformate di Fourier con cella per gas Nexus della Nicolet). Data la difficoltà di riconoscere spettri IR di miscele di sostanze, sono state utilizzate apposite librerie di prodotti allo stato gassoso. Per alcune prove, i gas in uscita dall'analizzatore FTIR sono stati analizzati da un quadrupolo OmniStar GSD 301 O.

Prove di stabilità termica

Idrossilammina acquosa

In Figura 2 sono riportate le curve DSC ottenute su tre soluzioni di idrossilammina (25-35-50% in peso): come era logico aspettarsi, all'aumentare della concentrazione di idrossi-

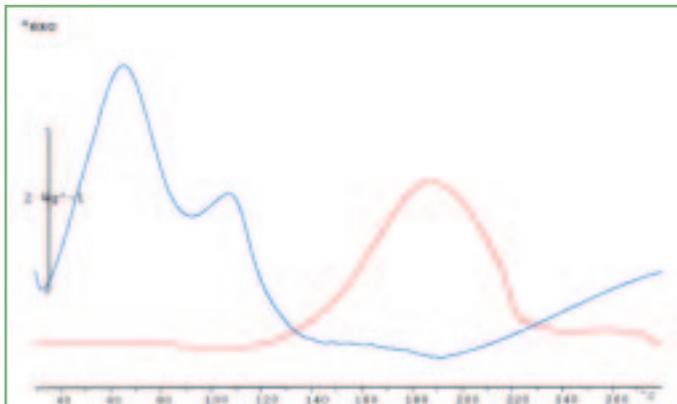


Fig. 3 - Curve DSC di soluzioni di idrossilammina al 50% in crogioli diversi (oro, rosso e acciaio, blu); atmosfera nel crogiolo aria statica, velocità di riscaldamento 5 °C/min.



Fig. 4 - Curve DSC di una soluzione acquosa di idrossilammina al 50% in peso (rossa) e di idrossilammina cloridrato (nera); solfato (blu) e fosfato (verde) in crogioli di acciaio, atmosfera nel crogiolo aria statica; velocità di riscaldamento 5 °C/min.

lammina l'effetto esotermico di decomposizione si manifesta a temperature via via più basse. Inoltre, soluzioni con concentrazioni di idrossilammina superiori al 35% esibiscono un effetto esotermico complesso, costituito da almeno due picchi, come evidenziato anche da Kumasaki *et al.* [2].

Le temperature di decomposizione delle soluzioni più concentrate sono sensibilmente inferiori a quelle indicate in Figura 1. Questo fatto può essere attribuito all'azione catalitica dell'acciaio dei crogioli, simile a quella degli ioni ferro. Per soluzioni con concentrazioni minori del 30% in peso l'effetto catalitico non si verifica. Un'ulteriore conferma dell'influenza dei materiali del portacampione è fornita dalla Figura 3, in cui sono confrontate le curve DSC ottenute sulla soluzione al 50%, nelle medesime condizioni di prova, con crogioli differenti (acciaio e oro). Nella prova in crogiolo di acciaio la decom-

posizione inizia a circa 35 °C mentre in crogiolo dorato a circa 115 °C (con un $\Delta H_{dec.} = 840 \text{ J/g}$).

Sali di idrossilammina

La Figura 4 riporta le curve DSC della soluzione di idrossilammina al 50% e dei tre sali in crogioli di acciaio. In queste condizioni, i sali sono più stabili dell'idrossilammina acquosa al 50% e, tra di loro, il meno stabile è il cloridrato (Tabella 1).

Il solfato presenta un secondo picco esotermico dopo quello principale, attribuibile all'azione catalitica dell'acido solforico, prodotto dalla decomposizione, sull'acciaio. Inoltre, per il cloridrato e per il solfato non è più visibile l'effetto endotermico relativo alla fusione osservato nella prova in oro.

Anche i sali risentono dell'influenza del materiale del portacampione. In crogioli dorati i sali sono più stabili dell'idrossilammi-

na acquosa al 50% e, tra di loro, il meno stabile è il fosfato, la cui decomposizione risulta peraltro più esotermica (Tabella 2).

Prodotti e meccanismo di decomposizione (Prove TG-FTIR)

Idrossilammina in soluzione

Un campione di soluzione acquosa di idrossilammina al 50%, riscaldato in crogiolo di platino aperto e in flusso di elio (150 ml/min.), inizia subito a perdere peso a causa dell'evaporazione dell'acqua con la soluzione che diventa man mano sempre più concentrata. A 105 °C l'acqua è completamente evaporata ed anche il campione è totalmente decomposto (perdita di peso del 100%).

Mediante l'accoppiamento TG-FTIR si può valutare come variano i prodotti della decomposizione all'aumentare della temperatura. In corrispondenza del picco della

Tab. 1 - Temperatura e entalpia di decomposizione dei tre sali di idrossilammina in crogioli di acciaio

Composto	T _{dec.} °C	ΔH _{dec.} J/g
Idrossilammina cloridrato	115	-2.207,9
Idrossilammina solfato	170	-1.213,3
Idrossilammina fosfato	130	-1.821,9

Tab. 2 - Temperatura e entalpia di decomposizione dei tre sali di idrossilammina in crogioli dorati

Composto	T _{dec.} °C	ΔH _{dec.} J/g
Idrossilammina cloridrato	160	-1.116,7
Idrossilammina solfato	185	-1.072,7
Idrossilammina fosfato	140	-1.740,6

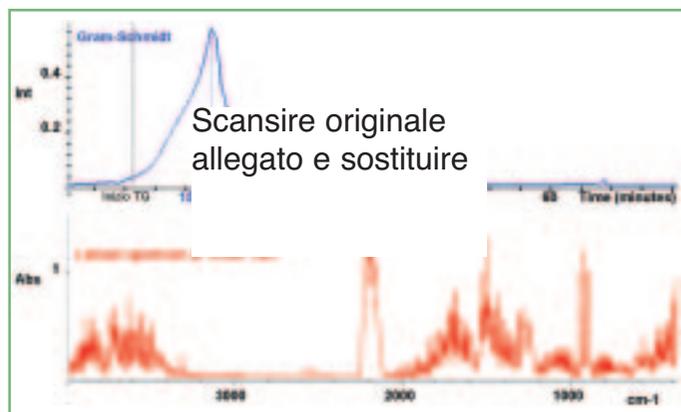


Fig. 5 - Curva Gram-Schmidt (blu) e spettro dei prodotti di decomposizione in funzione dell'intensità max di una soluzione acquosa di idrossilammina al 50% in peso (rosso)

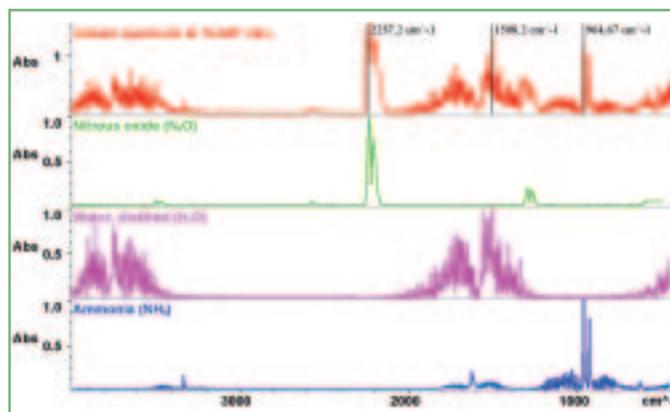


Fig. 6 - Confronto tra lo spettro IR dei prodotti di decomposizione di una soluzione acquosa di idrossilammina al 50% in peso (rosso) e gli spettri di ossido nitroso (verde), acqua (viola) e ammoniaca (blu)

curva Gram-Schmidt (che rappresenta la somma integrale dell'intensità degli spettri raccolti), lo spettro della miscela gassosa è quello raffigurato in Figura 5.

Analizzando lo spettro IR corrispondente al massimo del rilascio gassoso sono stati identificati ammoniaca, ossido nitroso e acqua (Fig. 6).

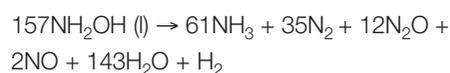
La mancanza di intermedi di reazione in fase gas fa pensare che il meccanismo di reazione sia in un solo stadio o sia di tipo autocatalitico (due reazioni concomitanti del tipo $A \rightarrow B$; $A + B \rightarrow 2B$ dove A è il reagente e B il prodotto della reazione).

Un'ulteriore conferma di questa ipotesi deriva dall'esame delle curve di assorbimento IR dei vari prodotti identificati precedentemente: le tre sostanze (Fig. 7) vengono rilasciate contemporaneamente in un unico stadio, segno che la decomposizione avviene senza la formazione di altri intermedi di reazione.

Poiché alcune sostanze, ad esempio l'azoto molecolare (ipotizzabile come prodotto della decomposizione dell'idrossilammina), non assorbono nell'infrarosso e quindi non possono essere individuati da un analizzatore FTIR, per completare l'analisi dei prodotti si è fatto ricorso alla spettrometria di massa. Oltre a riconfermare la presenza dei prodot-

ti già individuati mediante IR, è stata rilevata anche la presenza di azoto molecolare e di monossido di azoto, NO.

Pertanto è possibile affermare che la decomposizione dell'idrossilammina avviene mediante disproporzionamento dell'azoto presente nella molecola, confermando il meccanismo di decomposizione dell'idrossilammina in soluzione al 50% proposto in un recente studio [8]:



con un ΔH di reazione teorico pari a -124 kJ/mol.

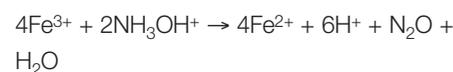
Dalle prove effettuate non è stato però possibile confermare la presenza dell'idrogeno, probabilmente perché la sua concentrazione relativa è molto bassa rispetto a quella degli altri prodotti.

Idrossilammina cloridrato

In Figura 8 sono rappresentate le curve TG e DTG relative all'idrossilammina cloridrato. La perdita di peso avviene in due stadi, confermati dalla curva DTG: si ha una prima perdita di peso molto veloce (a partire da 140 °C circa) e poi una successiva meno veloce (a partire da circa 200 °C); la perdita

di peso complessiva è del 100%.

Nei prodotti di reazione, si osserva la mancanza dell'ammoniaca e la presenza di acido cloridrico. Si potrebbe allora ipotizzare che la formazione dell'ammoniaca venga inibita dalla presenza dell'acido cloridrico e che l'idrossilammina si decomponga dando solo N_2O e H_2O come prodotti principali, confermando uno studio condotto da Mitchell [9] sulla decomposizione dell'idrossilammina acquosa in soluzione acida di cloruro di ferro, in cui veniva ipotizzata una reazione di decomposizione che non prevede come prodotto l'ammoniaca:



In realtà il meccanismo della reazione di decomposizione del cloridrato non dovrebbe essere diverso da quello già descritto per l'idrossilammina acquosa. L'acido cloridrico presente nel sale e liberato dalla decomposizione forma cloruro di ammonio con l'ammoniaca prodotta.

Questo spiega la particolare forma della curva TG e la notevole differenza tra i ΔH delle reazioni di decomposizione tra l'idrossilammina cloridrato (-2.116 J/g) e l'idrossilammina in soluzione acquosa (-613 J/g). La

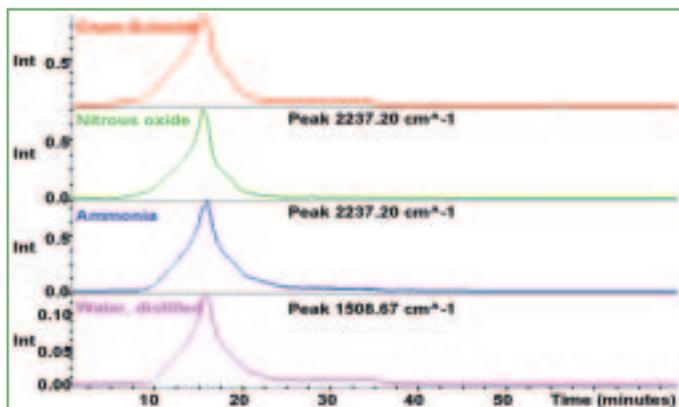


Fig. 7 - Confronto tra la curva Gram-Schmidt (rossa) e le curve di intensità di assorbimento IR dei prodotti di decomposizione di una soluzione acquosa di idrossilammina al 50% in peso (N₂O/blu, NH₃/verde e H₂O/viola)

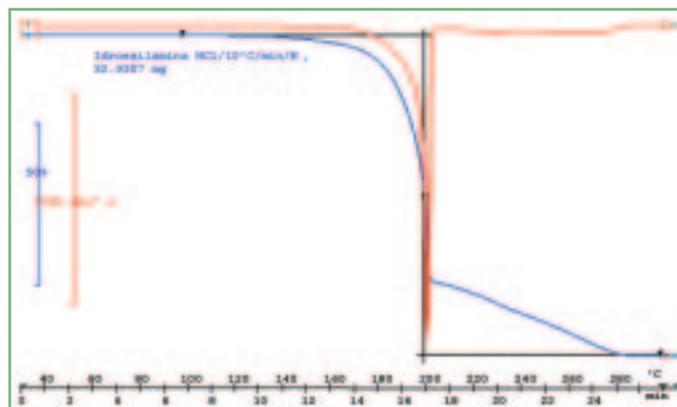


Fig. 8 - Curve TG (blu) e DTG (rossa) di idrossilammina cloridato in crogiolo di platino, riscaldamento di 10 °C/min in azoto (flusso di 150 ml/min)

forma della curva TG è infatti giustificabile in questo modo: la prima perdita di peso, molto veloce, è imputabile alla decomposizione dell'idrossilammina e alla formazione dei prodotti di decomposizione gassosi (tra cui l'ammoniaca) rilevabili anche all'FTIR, mentre la seconda perdita di peso è riconducibile alla sublimazione del cloruro di ammonio formatosi dalla reazione tra l'acido cloridrico e l'ammoniaca (questo è stato confermato anche da una prova TG-FTIR su cloruro di ammonio puro, che effettivamente sublima senza decomporsi a temperature di circa 200 °C e non viene rilevato dall'FTIR in quanto rimane "intrappolato" nella linea di trasferimento tra TG e FTIR, che è a circa 170 °C).

Per quanto riguarda i ΔH di reazione, il fatto che la reazione tra HCl e NH₃ a formare cloruro di ammonio sia esotermica ($\Delta H = -189,9$ kJ/mol), spiega la notevole differenza tra i valori misurati per la decomposizione dell'idrossilammina cloridato e quella della soluzione acquosa.

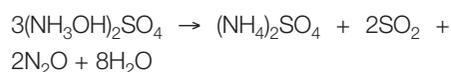
Idrossilammina solfato

In Fig. 9 sono riportate le corrispondenti curve TG e DTG: la perdita di peso, corrispondente alla decomposizione del sale, inizia a circa 180 °C e diventa praticamente istantanea a 200 °C.

Segue un secondo stadio di perdita di peso molto meno veloce, attribuibile probabilmente alla decomposizione del solfato di ammonio che si forma.

Anche in questo caso, così come per il cloridato, nei prodotti di decomposizione non viene rilevata l'ammoniaca, confermando l'ipotesi della formazione di solfato di ammonio con un meccanismo di reazione simile a quello descritto per il cloridato.

Tra i prodotti di decomposizione identificati si trovano anche SO₂ e N₂O per cui è ipotizzabile la seguente equazione, che prevede la formazione di solfato di ammonio (confermata anche dalla curva TG):



Idrossilammina fosfato

In Figura 10 sono riportate le relative curve TG e DTG.

Il comportamento del fosfato è simile a quello degli altri sali: si nota una prima perdita di peso molto veloce a circa 140 °C che poi diventa praticamente istantanea a circa 170 °C, quindi un'ulteriore perdita di peso, molto meno veloce, probabilmente attribuibile all'ulteriore decomposizione di uno dei prodotti che si formano.

La curva Gram-Schmidt ha un andamento simile a quelle del cloridato e del solfato (così come la curva TG) quindi è presumibile ipotizzare lo stesso meccanismo di reazione già discusso per gli altri due sali. In questo caso, tra i prodotti di decomposizione, è però presente l'ammoniaca oltre all'ossido nitroso e all'acqua. Questo è dovuto al fatto che il sale fosfato è un sale ternario: per ogni mole di acido fosforico sono presenti tre moli di idrossilammina. È presumibile allora che una parte dell'ammoniaca che si forma in seguito alla

Hydroxylamine and some of its Derivatives Stability. Safety Considerations

ABSTRACT

Hydroxylamine is mainly used in the electronics industry (semiconductors) for the cleaning of metallic areas, in the production of nylon, inks and in pharmaceutical and photographic industry. The main problems in its handling derive from its high instability: hydroxylamine cannot be used, transported or stored as a pure substance, but only in aqueous solution (50% wt). Recently hydroxylamine was involved in two explosions: in 1999 in Pennsylvania (USA) and in 2000 in Gunma (Japan). They killed 9 people and injured 72 more. The aim of this work is to study the thermal stability of aqueous hydroxylamine and of its derivatives and to study the mechanism of decomposition.

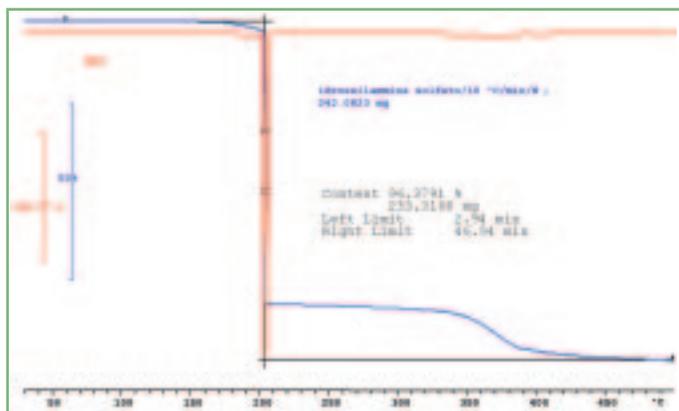


Fig. 9 - Curve TG (blu) e DTG (rossa) di idrossilammia solfato, crogiolo di platino, riscaldamento 10 °C/min, in azoto

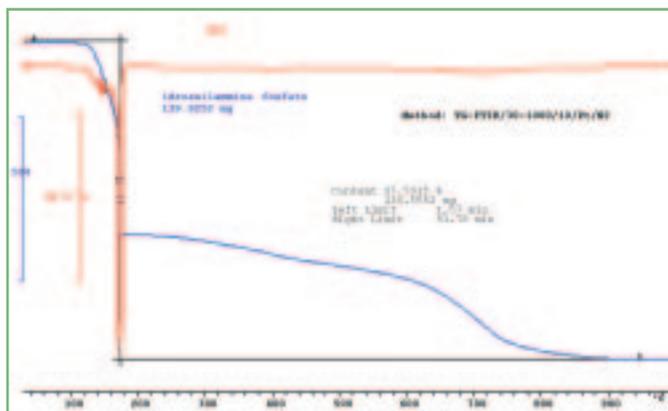


Fig. 10 - Curve TG (blu) e DTG (rossa) di idrossilammia fosfato, crogiolo di platino, riscaldamento 10 °C/min in azoto

decomposizione del sale venga liberata senza che vada a reagire con l'acido fosforico. Non sono stati riscontrati derivati dell'acido fosforico, che probabilmente decompongono ad alte temperature.

Conclusioni

Per fornire informazioni sui rischi relativi a un dato processo o composto, per definire le condizioni che possono innescare reazioni di decomposizione o far perdere il controllo di un sistema, per quantificare le conseguenze di tali eventi e per stabilire margini di sicurezza tra le condizioni operative normali e l'inizio di effetti esotermici pericolosi è richiesto uno stu-

dio sperimentale. Infatti anche i modelli di simulazione più sofisticati e completi non possono prescindere da dati sperimentali su cui basarsi.

L'incidente avvenuto in Pennsylvania, per esempio, si è verificato durante il primo *batch* di produzione. Le modalità dell'incidente portano a pensare che uno studio più approfondito del processo, ma soprattutto della stabilità della soluzione di idrossilammia a quelle temperature, probabilmente avrebbe potuto scongiurare un evento così catastrofico.

Lo studio condotto sui sali di idrossilammia presentato in questo lavoro ha delle applicazioni pratiche nel campo della sicu-

rezza. Oltre a fornire valutazioni di carattere chimico-fisico sui composti, ad esempio della loro tendenza a decomporre a certe temperature, si è visto come la presenza di metalli possa far cambiare radicalmente le condizioni di sicurezza richieste per la manipolazione dei sali.

Le considerazioni sulla stabilità dei sali rispetto all'idrossilammia in soluzione portano a concludere che i sali hanno una stabilità maggiore, a parità di condizioni, rispetto alle soluzioni acquose. Questo fa supporre che in futuro i sali di idrossilammia rivestiranno un ruolo importante, soprattutto per il trasporto e lo stoccaggio, rispetto all'idrossilammia in soluzione.

Bibliografia

- [1] Chemical Safety and Hazard Investigation Board, The Explosion at Concept Sciences - Hazards of hydroxylamine. CSB Report n° 1999-13-C-PA, 2002.
- [2] M. Kumasaki *et al.*, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2002, **16**, 507.
- [3] Y. Iwata, H. Koseki, *J. Hazard. Materials*, 2002, **104**, 39.
- [4] Y. Iwata *et al.*, *J. Loss Prev. Process Ind.*, (2003) **16**, 41.
- [5] H. Suriono *et al.*, Understanding thermal stability of hydroxylamine freebase. Proceedings of 218th ACS National Meeting, New Orleans, 1999.
- [6] L.O. Cisneros *et al.*, *J. Hazard. Materials*, 2001, **82**, 13.
- [7] K. Krishna *et al.*, *Reliability Engineering and System Safety*, 2003, **81**, 215.
- [8] Y. Iwata *et al.*, Cause investigation of explosive accident of hydroxylamine and risk evaluation of its water solution, 11th Symposium Loss Prevention in the Process Industries, Praga, 2004.
- [9] A.D. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 1926, **129**, 336.
- [10] J. Ritz, H. Fuchs, Idroxylamine, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Weinheim, 1985, p. 527.
- [11] K. Jones, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, J.C. Bailar (Ed.), Pergamon, Oxford, 1973, p. 265.
- [12] ASTM E 537-98: Standard Test Method for Assessing the Thermal Stability of Chemicals by Methods of Thermal Analysis.
- [13] P. Cardillo, M. Cattaneo, *J. Loss. Prev. Process Ind.*, 1991, **4**, 283.