

*Paolo Cardillo, Lucia Gigante, Angelo Lunghi  
Stazione Sperimentale per i Combustibili  
V.le A. De Gasperi, 3 20097 S. Donato Mil. (MI)  
Pierpaolo Righetti, Giuseppe Landi  
Dipartimento di Chimica Organica  
Università di Pavia  
cardillo@ssc.it*

## STABILITÀ TERMICA DI ALCUNI DERIVATI DELL'IDROSSILAMMINA

### Studio dei prodotti di decomposizione

**Viene presentato uno studio termoanalitico e spettroscopico per la determinazione della stabilità termica di alcuni derivati dell'idrossilammina e per l'identificazione degli eventuali prodotti di decomposizione.** Le sostanze studiate decompongono a temperature relativamente basse e rilasciano prodotti pericolosi per la loro tossicità o infiammabilità. Alcune di esse decompongono a temperatura più bassa in presenza di ioni ferro.

**L**a perdita di controllo di un processo chimico industriale può provocare la formazione ed il rilascio nell'ambiente di composti che possono essere molto più pericolosi dei normali reagenti e prodotti del processo (l'incidente di Seveso è l'esempio più noto di questa tipologia di scenari incidentali). I più recenti sviluppi normativi in materia di incidenti rilevanti (la Direttiva 96/82/CE e la Direttiva 2003/105/CE che la modifica, recepite nel nostro ordinamento con il D.L.vo 334/99 ed il successivo D.L.vo

238/05), introducono nuove prescrizioni per gli stabilimenti a rischio con richiesta di informazioni più approfondite da fornire agli organi competenti. La nuova disciplina pone attenzione alla pericolosità non solo delle sostanze coinvolte nei processi industriali, ma anche delle sostanze che si possono generare in caso di incidente.

È quindi riconosciuta dal Legislatore la necessità di investigare l'accidentale formazione e rilascio di sostanze pericolose in caso di incidente perché può provocare un pericolo grave, immediato o differito, per la

salute umana o per l'ambiente. Allo stato attuale questo tipo di rischi è difficilmente valutabile, anche a causa dell'assenza di metodologie di indagine sperimentale e di valutazione teorica condivise e consolidate. Infatti, da una parte mancano tecniche specifiche per l'individuazione e la quantificazione dei possibili prodotti pericolosi formati nella perdita di controllo di un processo, dall'altra sono disponibili numerose tecniche sperimentali per la simulazione di condizioni operative anomale. La combinazione di tecniche calorimetriche e tecniche anali-

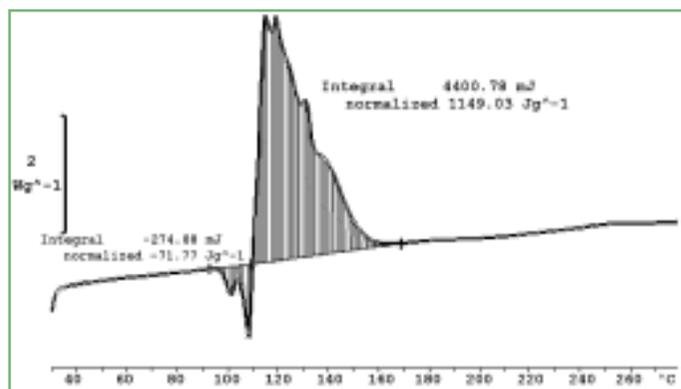


Fig. 1 - DSC della N-benzil-idrossilammina cloridrato

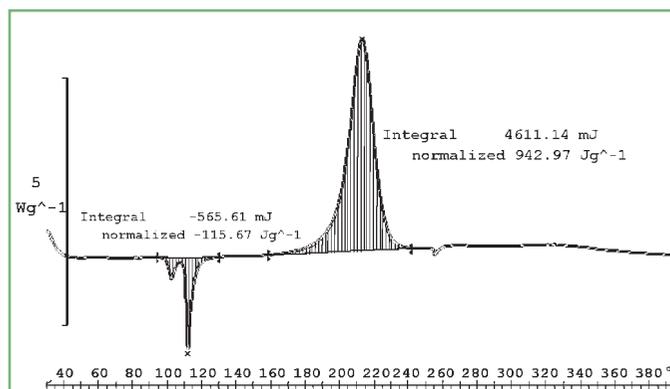


Fig. 2 - DSC N-benzil-idrossilammina cloridrato Prova eseguita in crogiolo dorato e aria statica

tiche quali la spettroscopia FTIR, la cromatografia e la spettrometria di massa ha la potenzialità di fornire dati utili per la valutazione della natura e della quantità di composti pericolosi la cui formazione è da ritenersi possibile [1-5]. Purtroppo, però, i dati che possono essere così ottenuti non sono indipendenti dalle condizioni sperimentali utilizzate per la riproduzione dello scenario, dato che non si dispone di protocolli o procedure di riferimento.

È evidente quindi l'utilità di una continua attività di ricerca su questi temi, alla quale il presente lavoro vuole portare un ulteriore contributo.

Questo lavoro è il proseguimento di uno studio sperimentale sull'idrossilammina ed

alcuni suoi sali (cloridrato, solfato, fosfato) [6] ed ha riguardato altri composti derivanti dall'idrossilammina:

- N-benzil idrossilammina cloridrato
- metossiammina cloridrato
- soluzione acquosa di metossiammina al 70%
- N-metil idrossilammina cloridrato
- N,O-dimetil idrossilammina cloridrato.

### Parte sperimentale

#### Apparecchiature

Per le prove di stabilità termica è stato utilizzato il calorimetro differenziale a scansione DSC 820 della stazione di termoanalisi TA8000 Mettler Toledo. Le prove sono state effettuate con una velocità di riscaldamento

di 5 °C/min. in crogioli portacampione di acciaio inossidabile (AISI 304) e/o di acciaio dorato (per evitare effetti catalitici), chiusi e sigillati in atmosfera sia inerte (azoto) sia in aria statica [7].

Per le prove condotte al fine di identificare i prodotti di decomposizione dei vari campioni 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). Le prove TG-FTIR sono state condotte in crogiolo di platino e flusso d'azoto (100-250 ml/min.), con riscaldamento di 10 °C/min., da 30 a 500 °C [3-6].

Data la difficoltà di riconoscere spettri IR di

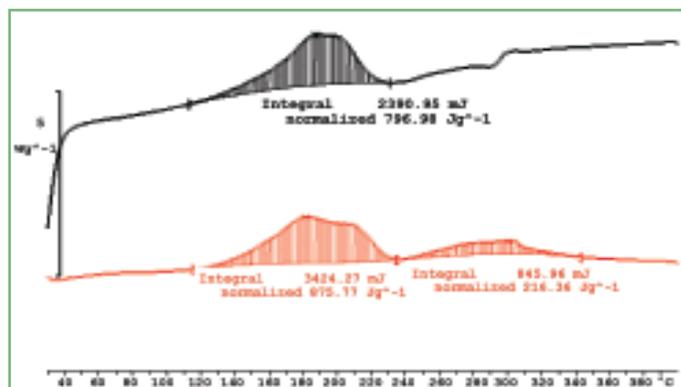


Fig. 3 - DSC metossiammina 70%. In nero la prova in azoto, in rosso quella in aria

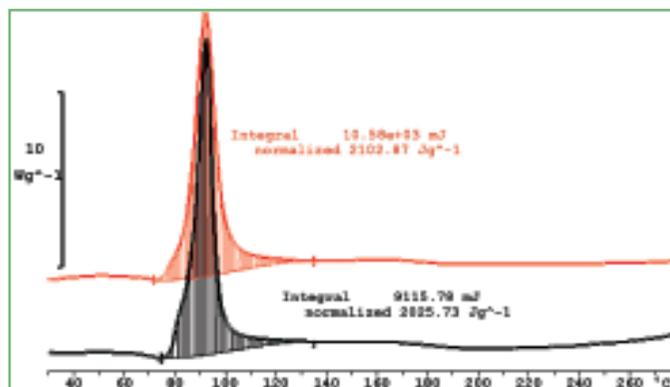


Fig. 4 - DSC in aria (rosso) e azoto (nero), entrambe in acciaio

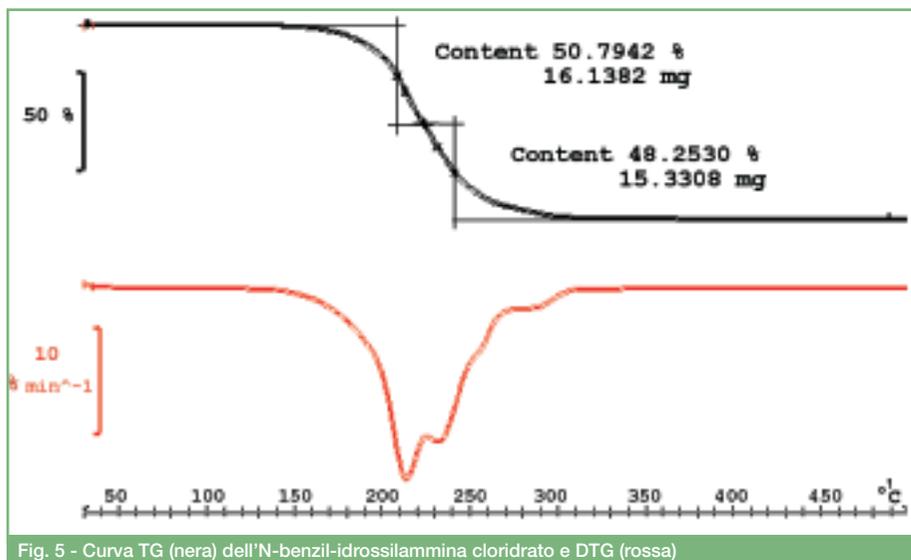


Fig. 5 - Curva TG (nera) dell'*N*-benzil-idrossilammina cloridrato e DTG (rossa)

miscela 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.

I campioni utilizzati sono tutti standard commerciali Fluka, eccetto la metossiammina in soluzione acquosa al 70%, preparata da una industria chimica.

## Risultati

### Stabilità termica

#### *N*-Benzil idrossilammina cloridrato

Viene usata come reagente in sintesi organica.

In Figura 1 è riportato un esempio di curva DSC (crogiolo d'acciaio, atmosfera nel crogiolo aria statica). Si osserva un doppio effetto endotermico tra 90 e 110 °C ( $\Delta H = 72 \text{ J/g}$ ) (la temperatura di fusione riportata in letteratura è 110 °C) e, quasi contemporaneamente, un effetto esotermico ( $\Delta H = -1.149 \text{ J/g}$ ).

Come già riportato per l'idrossilammina e i suoi sali [6], è probabile che il materiale del crogiolo influenzi i risultati delle prove DSC: per valutare eventuali effetti catalitici è stata quindi condotta una prova in crogiolo dorato.

In Figura 2 si osserva che l'effetto esotermico di decomposizione si manifesta a temperatura più alta (160 °C contro 110 °C della prova precedente): è pertanto ipotizzabile che la superficie del portacampione d'acciaio catalizzi la reazione di decomposizione, anche se l'energia liberata (circa  $-1.000 \text{ J/g}$ ) è confrontabile con quella misurata nella prova precedente.

#### *Metossiammina cloridrato*

Viene usata come reagente in sintesi.

Dalle prove DSC risulta che il campione, in crogioli d'acciaio, decompone senza fondere (la temperatura di fusione riportata in letteratura è 151 °C), probabilmente a causa dell'effetto catalitico di ioni ferro, a partire da 115-120 °C ( $\Delta H = -1.373 \text{ J/g}$ ), mentre in crogioli dorati decompone immediatamente dopo la fusione a 155 °C.

#### *Soluzione acquosa metossiammina al 70%*

Viene usata come reagente analitico per aldeidi e chetoni e come intermedio in processi di sintesi.

In Figura 3 sono riportate le curve DSC in aria e azoto (crogioli dorati).

In aria è presente un primo effetto esotermico a partire da 115 °C, seguito immediatamente da un secondo effetto, che si completa a 345 °C; il  $\Delta H$  totale, somma dei due effetti, è di circa  $-1.100 \text{ J/g}$ .

In azoto si osserva solo il primo effetto esotermico ( $\Delta H = -797 \text{ J/g}$ ) della prova precedente: ciò significa che i prodotti di decomposizione della metossiammina subiscono, in aria, reazioni di ossidazione.

#### *N*-Metil idrossilammina cloridrato

Sull'*N*-metil-idrossilammina cloridrato non esistono dati in letteratura. Si presenta come un solido bianco a temperatura ambiente.

Vengono riportate in Figura 4 le curve DSC ottenute in crogioli d'acciaio.

Il  $\Delta H_{\text{eso}}$  è molto elevato ( $-2.000/-2.100 \text{ J/g}$ ) e la temperatura di inizio decomposizione è di soli 75 °C.

#### *N,O*-Dimetil idrossilammina cloridrato

Le curve DSC ottenute con i portacampioni in acciaio, in aria e in azoto, mostrano la fusione del campione a 110 °C seguita dalla decomposizione ( $\Delta H$  in aria =  $-1.886 \text{ J/g}$ ; in azoto =  $-993 \text{ J/g}$ ); la differenza è imputabile a fenomeni di ossidazione dei prodotti di decomposizione. Contrariamente ai campioni precedenti, in questo caso non si manifestano fenomeni catalitici da parte del portacampione.

### Prodotti di decomposizione

In Figura 5 è riportato il grafico della prova TG eseguita in flusso di  $\text{N}_2$  (110 ml/min.). Dalla curva DTG (derivata prima) si evidenziano almeno quattro diversi stadi di perdita di peso.

Nella Figura 6 sono riportati gli spettri IR, rappresentativi della miscela gassosa generata alla temperatura alla quale si è osservata la massima velocità di perdita di peso (222 °C). La perdita di peso inizia a circa 130 °C con

liberazione di HCl, cui fa immediatamente seguito il rilascio di benzaldeide, benzonitrile, benzaldossima. Anidride carbonica e monossido di carbonio si sviluppano solo a fine prova, a temperature elevate.

La Figura 7 riporta le curve TG e DTG della metossiammina cloridrato.

Si notano, dalla DTG, almeno tre picchi. Il rilascio dei prodotti di decomposizione è graduale a partire da 170 °C circa.

Le miscele gassose generate dalla decomposizione di questo campione sono state analizzate anche mediante spettrometro di massa. I prodotti di decomposizione identificati sono:

metanolo, acido cloridrico, clorometano, protossido d'azoto, biossido d'azoto, acido cianidrico e acido isocianico.

Una particolarità di questa prova è che all'uscita del fornetto TG si è osservato il deposito di una sostanza di colore bianco che si è supposto fosse cloruro d'ammonio derivante dalla reazione tra ammoniaca,

prodotta dalla decomposizione della metossiammina, e acido cloridrico. Questa ipotesi è stata confermata confrontando la curva DSC di questo residuo con quella del cloruro d'ammonio nelle stesse condizioni.

La decomposizione della soluzione acquosa di metossiammina al 70% rilascia metanolo, ammoniaca, protossido d'azoto, anidride carbonica e monossido di carbonio.

La presenza di ammoniaca conferma che anche nel cloridrato essa si forma ma reagisce con l'acido cloridrico formando cloruro d'ammonio che non viene rilevato all'IR.

Interessante è la Figura 8 che riporta le curve TG e DTG della N-metil idrossilammina cloridrato.

La prima perdita di peso, rapidissima, si rileva a 185 °C ed è tipica di una decomposizione esplosiva; la seconda è più graduale fino a 325 °C circa.

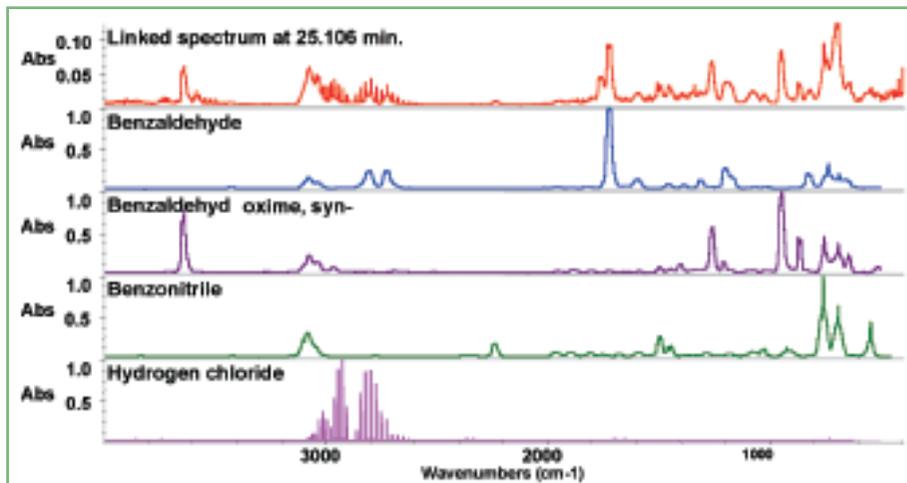


Fig. 6 - Spettro FTIR a 222 °C

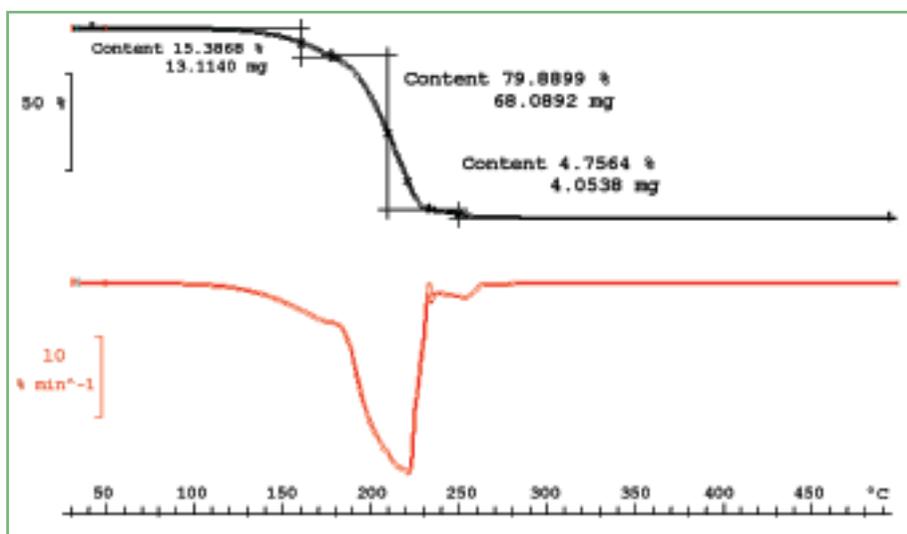


Fig. 7 - TG (nera) e DTG (rossa) della metossiammina cloridrato

Le prove DSC condotte con crogioli d'acciaio indicano che la decomposizione si manifesta invece a 75 °C per cui anche con questa sostanza il materiale del crogiolo catalizza in maniera considerevole la decomposizione stessa.

Un nuovo prodotto non incontrato finora è l'acido formico; sono poi presenti acido clo-

### Thermal Stability of Some Hydroxylamine Derivatives. Study of Decomposition Products

ABSTRACT 

A study on the thermal stability of some hydroxylamine derivatives is presented together with a spectroscopic analysis on their decomposition products. The studied substances start to decompose at low temperature and release dangerous products in terms of toxicity and flammability. Some of them decompose at a lower temperature with iron ion.

## Riassunto dei risultati ottenuti

	T di decomposizione	Prodotti di decomposizione
<b>N-benzil-idrossilammina cloridrato</b>	110 °C (acciaio) 160 °C (oro)	Benzaldeide, Benzonitrile, Benzaldossima, HCl, CO <sub>2</sub> , CO
<b>Metossiammina cloridrato</b>	115 °C (acciaio) 155°C (oro)	CH <sub>3</sub> OH, HCl, CH <sub>3</sub> Cl, N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , HCN, HNCO, residuo di NH <sub>4</sub> Cl impuro
<b>Metossiammina 70% (sol. acquosa)</b>	115 °C (oro)	CH <sub>3</sub> OH, NH <sub>3</sub> , CO, N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
<b>N-metil-idrossilammina cloridrato</b>	75 °C (acciaio)	HCOOH, HCl, HCN, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO
<b>N,O-dimetil-idrossilammina cloridrato</b>	112 °C (acciaio)	CH <sub>3</sub> OH, HCl, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, N <sub>2</sub> O, CO, HCN, HCHO

ridrico, acido cianidrico, anidride carbonica e monossido di carbonio.

Per quanto riguarda la N,O-dimetil idrossilammina cloridrato, la perdita di peso inizia a 110 °C ed è graduale per tutta la prova. Dall'analisi FTIR sono stati identificati: alcol metilico, acido cloridrico, metano, clorometano, protossido d'azoto, monossido di carbonio, acido cianidrico, aldeide formica. Si è rilevata anche la presenza in tracce di due prodotti non incontrati finora: il metano e l'aldeide formica.

### Conclusioni

Lo studio effettuato ha permesso di caratterizzare la pericolosità di alcune sostanze omologhe dell'idrossilammina sia in termini di reattività, sia in termini di identificazione di eventuali prodotti pericolosi di decomposizione (V. Tab. sopra riportata).

Tutte le sostanze analizzate presentano una certa pericolosità in quanto decompongono a temperature relativamente basse (la più pericolosa è l'N-metil-idrossilammina cloridrato che si decompone a 75 °C e

che presenta una elevata esotermicità, circa -2.000 J/g) e inoltre rilasciano prodotti pericolosi per la loro tossicità o infiammabilità. Per alcune di esse la decomposizione viene catalizzata da ioni ferro.

La tecnica TG-FTIR si è rivelata rapida, efficace ed indispensabile in questo studio, e quindi in tutti quei casi in cui si vogliono caratterizzare i prodotti di decomposizione

di una sostanza, al fine di prevedere la pericolosità di quest'ultima in caso di incidente e al fine di ottemperare alla Direttiva 96/82/CE. Inoltre la metodologia utilizzata si è dimostrata poco onerosa in termini di tempo e di risorse poiché i risultati TG e FTIR si ottengono simultaneamente e l'apparecchiatura impiegata risulta economicamente più conveniente rispetto a quelle utilizzate in altre tecniche in altri metodi.

Anche la quantità di campione richiesto per l'analisi è molto ridotta (10-50 mg) contenendo ulteriormente i costi di esercizio.

A partire dai risultati ottenuti inoltre, il lavoro in questo campo potrà svilupparsi in futuro andando ad indagare l'eventuale esistenza di correlazioni tra gruppi funzionali presenti nella molecola del materiale analizzato e l'emissione di certe sostanze pericolose.

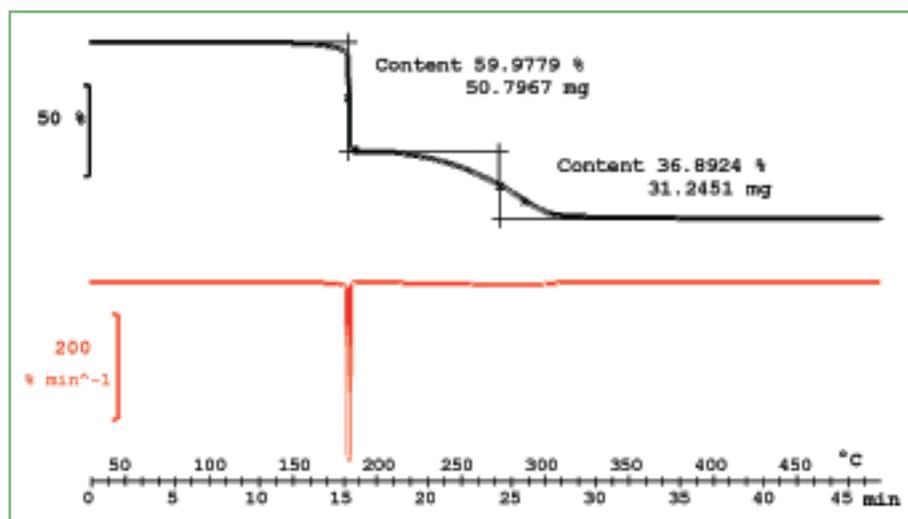


Fig. 8 - TG (nera) e DTG (rossa)

### Bibliografia

- [1] V. Cozzani, S. Zanelli, *J. Hazardous Materials*, 1999, **65**, 93.
- [2] F. Barontini *et al.*, *I & E. C.*, 2001, **40**, 3270.
- [3] A. Lunghi *et al.*, *Riv. Combustibili*, 2001, **55**, 213.
- [4] A. Lunghi *et al.*, *Org. Proc. Res. & Dev.*, 2002, **6**, 926.
- [5] A. Lunghi *et al.*, *Riv. Combustibili*, 2002, **56**, 224.
- [6] P. Cardillo *et al.*, *Chimica e Industria*, 2005, **86**, 66.
- [7] P. Cardillo, M. Cattaneo, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 1991, **4**, 283.