

Via PEC

Spett.li

**Ministero dell'Ambiente e della Tutela
del Territorio e del Mare**

Direzione generale per le valutazioni e le
autorizzazioni ambientali (DVA)

I.S.P.R.A.

A.R.P.A. Toscana

Area Vasta Centro – Settore Rischio
Industriale

FPo - Rosignano, 15 luglio 2016

Oggetto: Invio documento relativo a camino 5/P

**Riferim.: D.M. 0000177 del 07/08/2015 - Gestore INOVYN Produzione
Italia S.p.A., ubicato nel Comune di Rosignano Marittimo (LI)**

Con la presente si invia la documentazione relativa alla prescrizione
presente nel PIC a pag. 228/256 per il camino 5/P dell'unità Produttiva
Eletterolisi.

Distinti saluti.

Il Referente A.I.A.

(POSAR dr. Francesco)



Relazione sulla caratterizzazione e speciazione delle sostanze effluenti al camino 5P

Questo documento è in ottemperanza alla comunicazione ricevuta dalla commissione IPPC nel Parere Istruttorio Conclusivo (pag 227) del 2015: “*Si prescrive al gestore entro sei mesi dal rilascio AIA, la predisposizione di uno studio inerente la caratterizzazione e la speciazione delle sostanze effluenti al camino 5/P, nonché la predisposizione di uno studio mirato a conoscere tutte le metodiche disponibili a livello nazionale e internazionale di analisi dei suddetti effluenti gassosi*”

Il seguente documento è articolato secondo questo schema:

- 1) Descrizione processi i cui effluenti gassosi afferiscono al Camino5P*
- 2) Considerazioni sui metodi d'analisi ufficiali applicati*
- 3) Ricerca bibliografica su metodi di analisi alternativi per la speciazione dell'effluente gassoso*
- 4) Analisi effettuate sull'effluente 5P. Risultati e considerazioni*

1) Descrizione processi i cui effluenti gassosi afferiscono al Camino5P

Allo scopo di eseguire lo studio inerente la caratterizzazione dell'effluente, e per orientare la ricerca delle tecniche analitiche più opportune, è fondamentale conoscere da quali processi questo flusso gassoso ne è la risultante.

Al camino 5P affluiscono i reflui gassosi dell'impianto “abbattimento cloro”.

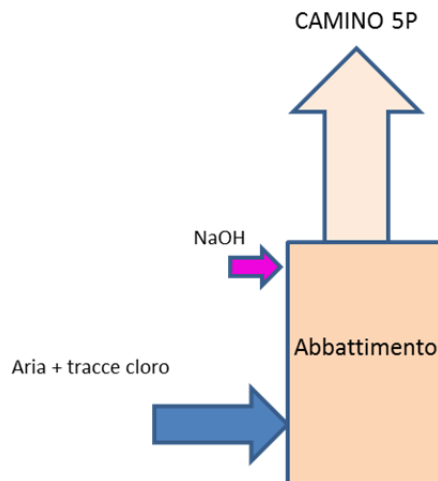
A sua volta l'impianto di abbattimento è alimentato da diverse tipologie di effluenti gassosi provenienti da altri processi.

In dettaglio:

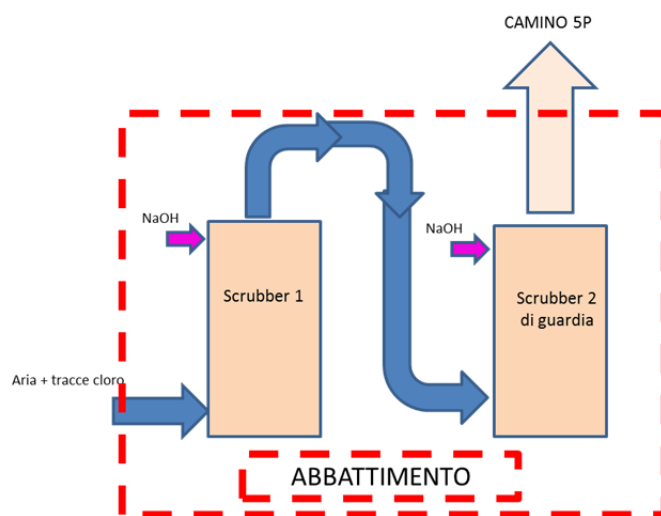
ABBATTIMENTO:

L'impianto di abbattimento ha lo scopo di ridurre a zero l'emissione atmosferica del cloro presente nei residui di lavorazione di questo prodotto.

Tale settore è alimentato con una soluzione di NaOH e la clorazione (per clorazione si intende la reazione della molecola del cloro con la soda caustica di abbattimento) procede fino ad un valore di eccesso OH in soluzione pari a circa 4 g/l, valore che garantisce un eccesso minimo di OH ed un pH >12.



Il gas in entrata all'abbattimento, potenzialmente contenente tracce di cloro residuo proveniente dall'impianto a monte, è aspirato da uno o più ventilatori e attraversa due scrubber, posti in serie, nei quali viene assorbito dalla soluzione di NaOH, navettante in continuo, secondo la reazione:



Il controllo della reazione è fatto attraverso una misura di potenziale redox (rH-metro).

In funzionamento normale il primo scrubber è in clorazione (scrubber 1), mentre il secondo è “di guardia” (scrubber 2).

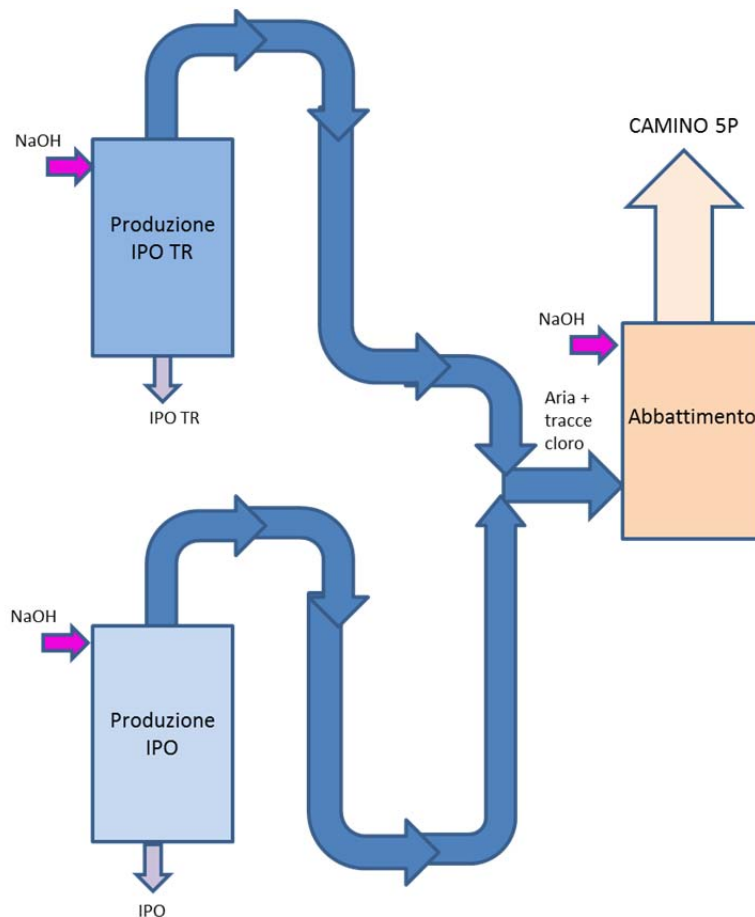
Durante la fase di scarico dello scrubber 1, è garantita una portata di navetta sullo scrubber stesso, tale per cui lo scrubber 2 rimane di guardia (navetta di soda caustica fresca e quindi alla massima capacità di abbattimento).

Sono disponibili 3 ventilatori: normalmente uno in marcia e gli altri due predisposti alla partenza in automatico se dovesse venire a mancare aspirazione all'ingresso dello scrubber 1.

Ciascuna navetta è dotata di una pompa di riciclo. E' inoltre presente una pompa di riserva, normalmente predisposta per intervenire in automatico in caso di problemi sulla navetta 2.

Tutte le utenze elettriche di questo settore (ventilatori e pompe) sono dotati di doppia alimentazione elettrica e di collegamento ad un gruppo elettrogeno.

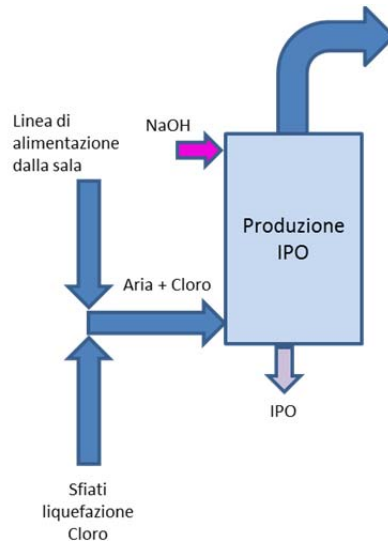
A questo settore d'impianto sono inviati gli sfiati derivanti dalle due linee di produzione dell'ipoclorito di sodio.



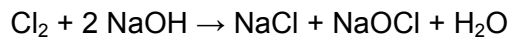
PRODUZIONE IPO

Il primo processo (indicato nello schema come Produzione IPO) prevede la produzione di ipoclorito di sodio a concentrazione di 150 g/kg come cloro attivo.

Il processo è alimentato con una corrente di aria e cloro derivante dal settore di liquefazione del cloro oppure con il cloro anche dalla sala celle attraverso una linea dedicata.



La produzione di ipoclorito prevede l'assorbimento di cloro in una soluzione di NaOH secondo la seguente reazione:



PRODUZIONE IPO TR

Il secondo processo (indicato nello schema come Produzione di IPO TR) prevede la produzione di ipoclorito di sodio a 100 g/kg con contemporanea presenza di ipobromito (circa 10 g/kg in Bromo) per ottenere un prodotto specifico per il trattamento delle acque delle torri di raffreddamento.

Nell'ottica di ottimizzare le risorse disponibili, questo processo è alimentato con correnti già disponibili sull'impianto, in particolare riceve gli sfiati della dechlorazione delle acque (corrente costituita essenzialmente da aria e cloro) e gli sfiati della colonna di debromazione-deammoniazione della salamoia saturata in alimentazione alle celle (corrente costituita da aria, cloro, bromo, azoto e cloro-(bromo) ammine). Vedere in seguito per più dettagli.

In analogia a quanto visto al paragrafo precedente, anche in questo caso la produzione di ipoclorito prevede l'assorbimento di cloro in una soluzione di NaOH secondo la stessa reazione:



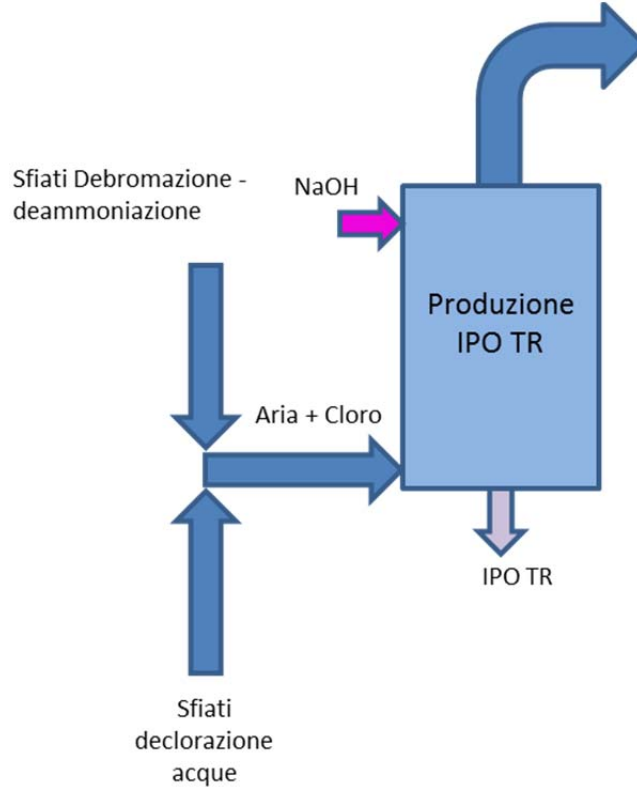
Stessa reazione avviene con il bromo



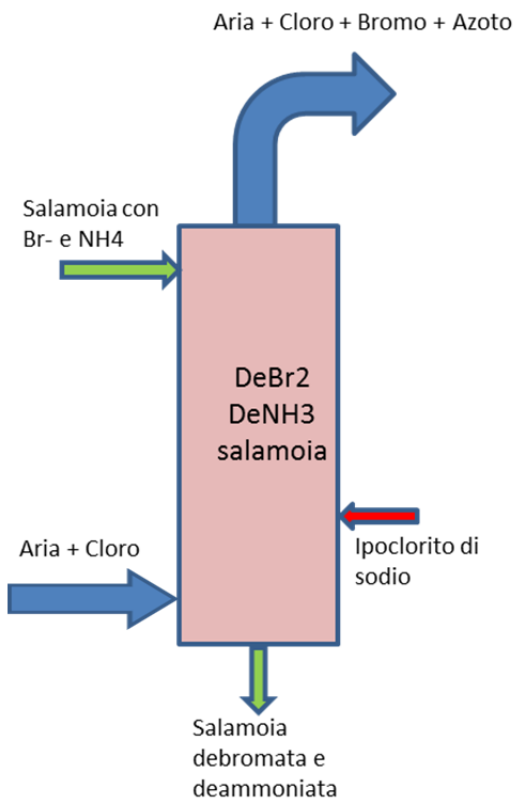
Per quanto riguarda l'IPO TR merita fare un focus su quelli che sono i processi a monte che determinano le correnti di alimentazione a questa produzione.

Sostanzialmente questo settore d'impianto è alimentato dai gas provenienti da:

- ⇒ Debromazione/deammoniazione della salamoia
- ⇒ Declorazione delle acque



• **Colonna di Deammoniazione e Debromazione della Salamoia**



In questa colonna viene effettuata la rimozione dell'ammoniaca e del bromo dalla salamoia satura da alimentare alla sala celle a membrana.

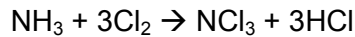
Questi due processi avvengono per ragioni diverse: in un caso si deve rispondere ad esigenze di sicurezza, nell'altro si devono soddisfare specifiche di vendita.

Deammoniazione:

L'operazione è indispensabile e legata alla sicurezza dell'impianto e delle persone. L'ammoniaca presente nella salamoia (circa 40 ppm) di alimentazione alle celle, se inviata nella sala di elettrolisi si trasforma in tricloruro di azoto (NCl₃) per azione del cloro che si sviluppa all'anodo.

L'NCl₃ è un liquido più pesante e con un punto di ebollizione più elevato del Cloro liquido, quindi se presente, tenderebbe ad accumularsi nei punti bassi dell'impianto di liquefazione del cloro.

Reazione di formazione del NCl₃ nella cella :

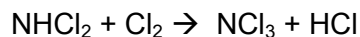
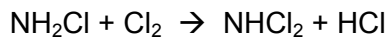
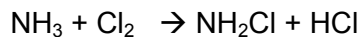


Per evitare tutto questo la salamoia è trattata preventivamente in modo da eliminare la presenza dell'ammonio in sala celle.

Il Processo di deammoniazione è oggetto del Brevetto Solvay US5069884 ⁽¹⁾, e prevede l'ossidazione con Ipoclorito di Sodio dell'ammonio fino alla formazione di Azoto che si libera facilmente dalla soluzione.



Tutta la letteratura riporta l'informazione che oltre alla formazione di azoto (reazione desiderata), ne avvengono altre (reazioni secondarie) che portano alla formazione di cloroammine. Queste le reazioni:



La reazione fra Cloro e Ammoniaca è stata intensivamente studiata fin dagli inizi del '900 soprattutto per la chimica della disinfezione delle acque potabili e da piscina dopo trattamento con ipoclorito (in annesso una piccola lista assolutamente non esaustiva di letteratura sull'argomento) ⁽²⁻⁵⁾.

Il tricloruro che si forma è in fase gas e fortemente diluito.

Debromazione:

Il Bromo sotto la forma chimica di Bromuro si trova nella salamoia e si sviluppa all'anodo come il cloro:



La conversione del Bromuro a Bromo è stechiometrica, e la sua reattività è paragonabile al Cloro stesso.

Se non si effettuasse una separazione preventiva si troverebbero dei prodotti bromurati quando questo Cloro viene usato nei processi a valle, con conseguente produzione di prodotti fuori specifica.

La chimica della debromazione prevede la reazione del Bromuro nella salamoia con del Cloro e successivo stripping in corrente di aria:

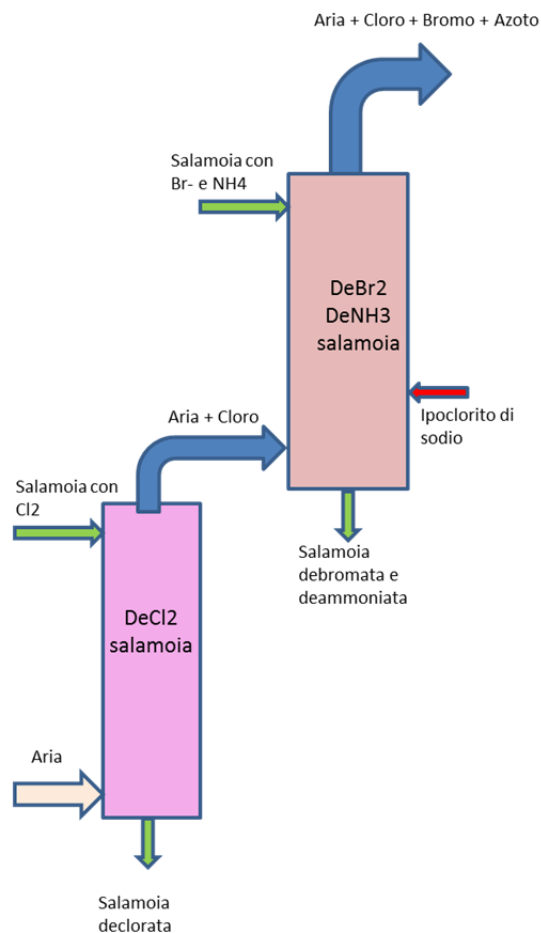


I due processi sopra descritti (deammoniazione e debromazione), avendo analogie di reazione, vengono condotti insieme all'interno della stessa colonna a riempimento di reazione/stripping nelle seguenti condizioni operative:

T = 65 ÷ 70 °C

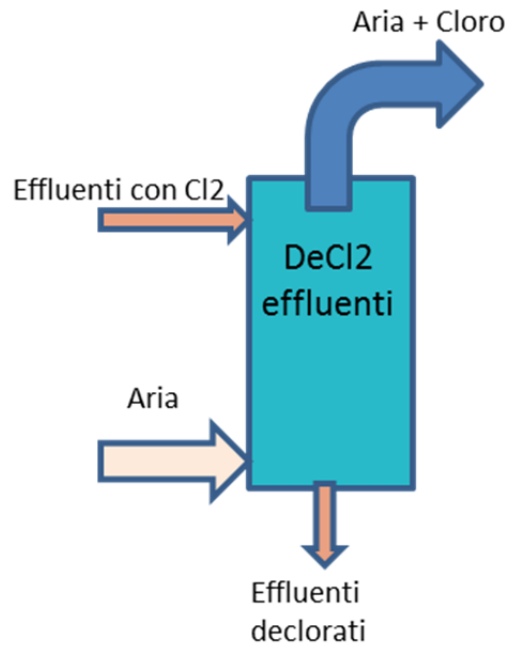
pH = 3

Sempre in chiave di recupero dei prodotti disponibili sull'impianto, la colonna di debromazione/deammoniazione per garantire la reazione con il bromo, è alimentata da una corrente di aria e cloro proveniente dalla colonna di dechlorazione della salamoia.



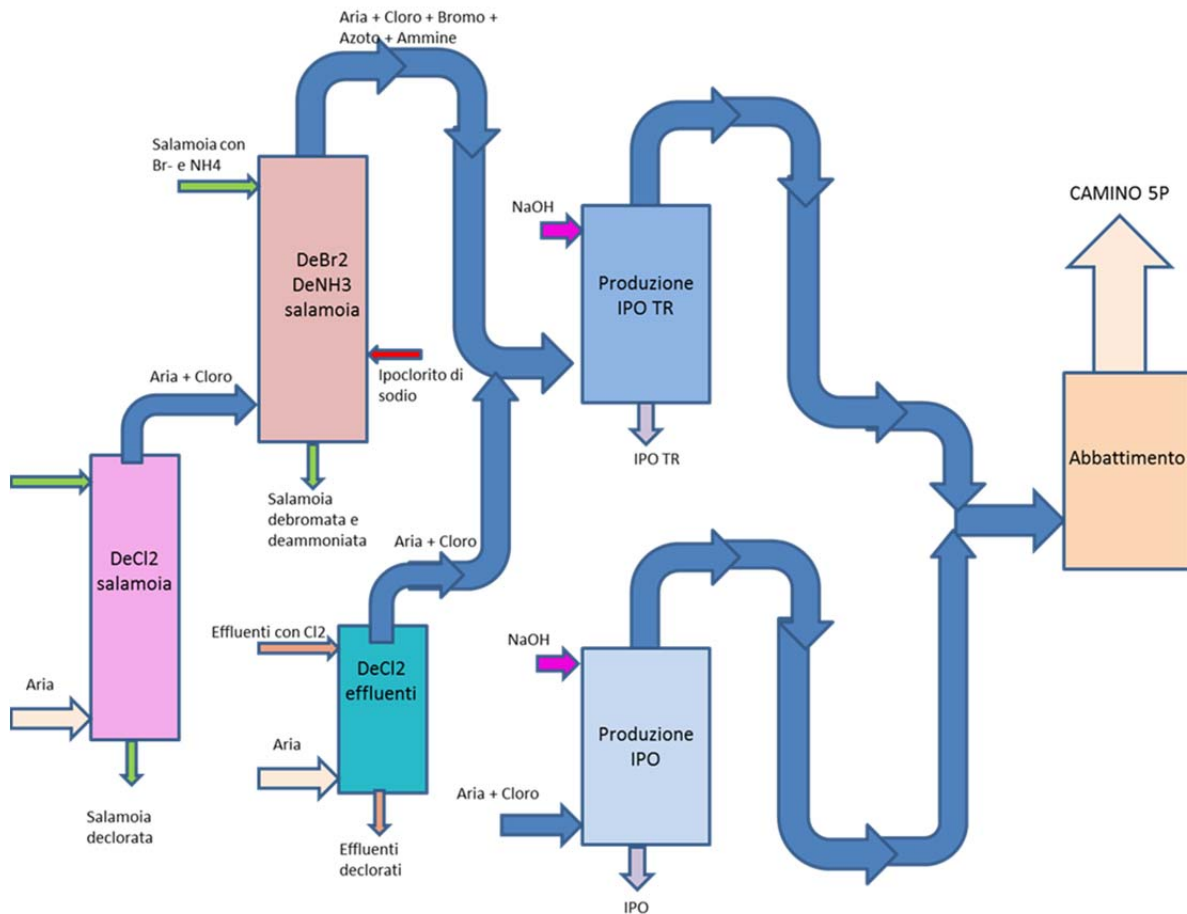
Si tratta in pratica di una colonna di stripping con aria che permette di eliminare il cloro presente nella salamoia diluita in uscita dalla sala celle.

- **Colonna di Dechlorazione delle acque**



Si tratta di una colonna di stripping con aria dedicata alla rimozione del cloro dalle varie acque di processo inviate verso la sezione di trattamento.

Di seguito si riporta lo schema riassuntivo di quanto descritto nei precedenti paragrafi:



Se si prende in considerazione quindi la chimica di questi processi, si può ipotizzare una composizione del gas in entrata all'abbattimento costituita da:

- Aria (componente maggioritario)
- Cloro
- Bromo
- Cloroammine (monocloroammine, dicloroammine, tricloruro di azoto e corrispondenti Bromurati ma in quantità ipotizzabile minore). Secondo il pH del processo di deammoniazione, la specie che può essere predominante fra le cloroammine è il tricloruro di azoto.

Il Cloro e il Bromo presente nel flusso gassoso vengono trasformati in ipoclorito e ipobromito nel settore "abbattimento" (vedi paragrafo precedente).

2) **Considerazioni sui metodi d'analisi ufficiali applicati**

I metodi normati sono due:

✓ **Unichim 607⁽⁶⁾ (metodo ufficiale del PMC), che prevede:**

- Campionamento non isocinetico con sonda munita di porta filtro in camino o porta filtro esterno riscaldato e gorgogliamento in soluzione alcalina (NaOH).
- Determinazione Cloro libero (e/o alogeni attivi): reazione della soluzione di abbattimento con O-tolidina in ambiente acido con formazione di un composto giallo ed analisi colorimetrica
- Determinazione ioni Cloruro: reazione in ambiente acido con Tiocianato di mercurio e formazione del relativo complesso colorato in rosso per successivo trattamento con ioni Ferro ed analisi spettrofotometrico

Il metodo presenta alcune interferenze da composti potenzialmente presenti nel flusso gassoso:

- nella determinazione del Cl_2 : ossidi di azoto (NO_x), ozono (O_3), composti fenolici e manganici, ammoniaca (NH_3) e sostanze riducenti
- nella determinazione dei cloruri (Cl^-): eventuali cloruri solubili, che riescono a passare nella soluzione di assorbimento, bromuri, ioduri e cianuri.

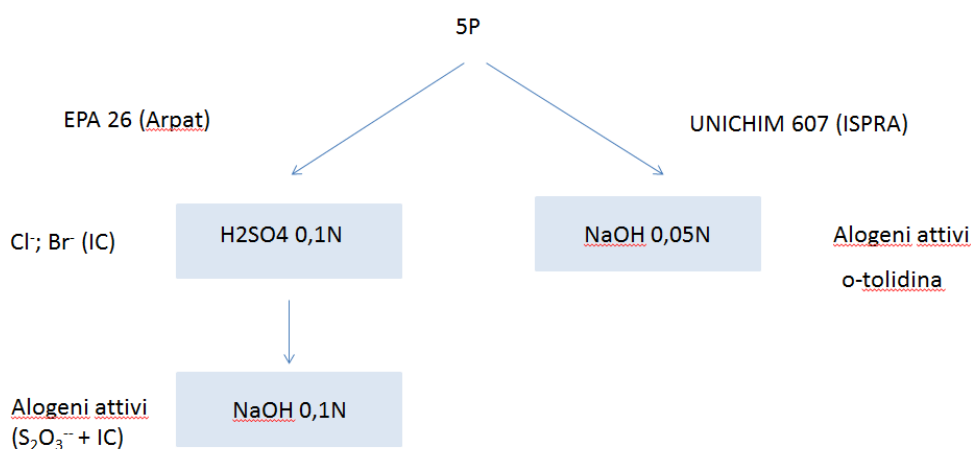
✓ **EPA 26⁽⁷⁾ – Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources non-isokinetic method (metodo applicato da ARPAT per i controlli in campo):**

- Campionamento: Sonda riscaldata con filtro rimozione particolato. Due assorbimenti in serie del flusso gassoso in H_2SO_4 , a seguire assorbimento in NaOH.

- Determinazione alogenuri: soluzione acida per H₂SO₄ e analisi per cromatografia ionica
- Determinazione alogeni (alogeni attivi): soluzione alcalina, abbattimento con Tiosolfato di Sodio, riduzione alogenuri a alogenuri e determinazione via cromatografia ionica

Analogamente al precedente, anche con questo metodo alcune specie chimiche interferiscono nella determinazione degli analiti di interesse:

- ClO₂ e NH₄Cl
- Compresenza di HBr e Cl₂
- Alte concentrazioni di NO_x.



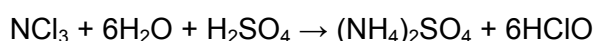
Comparazione fra i metodi di analisi :

In caso di flussi gassosi in cui si possa considerare la presenza solamente di alogeni attivi e di alogenuri, i due metodi sono da considerarsi equivalenti.

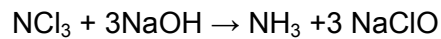
Data la composizione dell'effluente 5P è plausibile prendere in considerazione le interferenze dovute alla presenza di cloro(bromo)ammine.

Riguardo all'EPA 26, queste sostanze, in presenza di H₂SO₄ liberano cloro (o bromo) attivo e quindi non c'è modo, nel prosieguo dell'analisi di distinguere fra il Cloro(bromo) attivo effettivamente presente nel flusso rispetto a quello liberato dall'azione del H₂SO₄.

In effetti, se si prende in considerazione la forma più sostituita delle cloroammine (vedi più avanti) si può ammettere questo tipo di reazione, in linea con le proprietà chimiche del composto ⁽⁸⁾ che porta alla formazione di acido ipocloroso che va a sommarsi a quello eventualmente presente nella forma libera.



Analogia situazione per l'UNICHIM 607, dove è la reazione con NaOH che porta analogamente alla formazione di ipoclorito di sodio secondo la reazione ⁽⁸⁾:



In questo caso comunque il metodo Unichim comporta l'assorbimento con NaOH 0,05 N e una reattività meno spinta rispetto alla distruzione con acido può essere teorizzata.

Molta letteratura riporta soluzioni alternative, che partono tutte dalla necessità della speciazione fra le varie forme di cloro attivo e cloroammine.

3) **Ricerca bibliografica su metodi di analisi alternativi per la speciazione dell'effluente gassoso**

NOTA:

La seguente ricerca bibliografica raccoglie una lista di articoli (non esaustiva) che parlano della possibilità di speciazione attraverso metodi affidabili, fra l'analisi degli alogeni attivi e le alogenoammine (la maggior parte parla di cloro attivo e cloroammine). Dato che in questo contesto la chimica delle specie Cloro/Bromo e Cloroammine/Bromoammine è la solita, si sono lasciati i riferimenti originali considerandoli applicabili anche nel caso (come il nostro) della co-presenza (anche se a differente concentrazione relativa) delle due specie.

- Il metodo colorimetrico per la determinazione del Cloro alla base del metodo Unichim 607 (reazione fra alogeno e o-tolidina) è stato introdotto da Ellms e Hauser nel 1913 ⁽⁹⁾.

Metodi alternativi alla colorimetria alla ortotolidina, per la speciazione fra cloro e cloroammine inorganiche sono stati sviluppati negli anni 80-90, utilizzando tecniche abbastanza complicate. In particolare (si riportano gli articoli più significativi, la lista non è esaustiva):

- Nicolson ⁽¹⁰⁾ indicarono una serie di interferenti nel metodo, fra le quali tutte e tre le cloroammine in più a Mn^{3+} ; NO_3^- , I_2 , Br_2 e proposero metodi colorimetrici (acido barbiturico, DPD e 3,3-dimetilnaftidina), ma con scarsi risultati di riproducibilità nel caso di copresenza di cloroammine.
- L'interferenza da cloroammine è stata ulteriormente dimostrata dagli studi di Jensen e al. ⁽¹¹⁾ e Yoon e al. ⁽¹²⁾
- Hallinan ⁽¹³⁾ proposero una procedura "ortodolidina-arsenito" per diminuirne l'interferenza ma senza riuscire ad eliminarla
- Krutzsch, Sharer, Laux, ^(14 - 18), Palin ⁽¹⁹⁻²⁰⁾, Aitken e Mercer ⁽²¹⁾, proposero una modifica nel pH di sviluppo del colore, ma il risultato fu quello che il pH di compromesso non era ottimizzato per minimizzare l'interferenza e assicurare un complesso misurabile stabile.
- J.D. Johnson e R. Overby nello studio "Stabilized neutral Orthotolidina, SNORT, colorimetric method for chlorine" ⁽²²⁾ (da cui la letteratura ⁽¹⁰⁻²¹⁾ è stata ripresa) utilizzarono il bis(2-etilesil)sulfosuccinato come stabilizzante per l'analisi a pH 7 all'o-tolidina e metodo al blu di chinidrone per il cloro attivo.
- Lukasewycz et al. ⁽²³⁾ proposero un metodo che prevedeva la derivatizzazione con 2-mercaptobenzotiazolo e la risultante sulfonammide analizzata tramite HPLC con rivelatore UV o elettrochimico,

- Aoki et al. ⁽²⁴⁾ prevedeva una separazione con membrana sfruttando la diversa permeabilità delle Cloroammine e del Cloro libero a seconda del pH attraverso una membrana in PTFE (la permeabilità diminuisce all'aumentare del pH) a seguire misura spettrofotometrica
- Schurter et al. ⁽²⁵⁾ propose una tecnica spettrofotometrica stop-flow, sfruttando la reazione fra le cloroammine a gli ioni cianuro, a differenti pH, evitando con uno stop-flow la formazione di HCN libero.

Tutti questi metodi, secondo gli articoli, davano risultati più o meno soddisfacenti, ma soffrivano di alcuni inconvenienti nella realizzazione pratica delle analisi: alcuni necessitavano di preparazioni dei campioni particolari e non sempre riproducibili, ma soprattutto erano molto sensibili a spostamenti negli equilibri fra le specie a piccolissime variazioni di alcuni parametri, uno fra tutti il pH.

Non esiste ad oggi una normativa specifica per il campionamento selettivo delle cloroammine nelle emissioni gassose convogliate, ma uno sviluppo interessante nella ricerca di soluzioni alle interferenze è seguita alla ricerca ed il monitoraggio di tali composti negli ambienti interni, in particolare nelle piscine, fra i più rilevanti:

Shang e Blatchey ⁽²⁶⁾ propongono un metodo di differenziazione fra cloro libero e cloroammine basato sulla **MIMS**: Membrane Introduction Mass Spectroscopy un sistema nel quale una membrana è usata come un'interfaccia di passaggio fra una fase acquosa e lo spettrometro di massa. L'analita è trasferito dalla fase acquosa alla fase vapore per pervaporazione, che avviene a velocità molto differente per i differenti analiti.

Il sistema sembra essere interessante, nella pratica l'aspetto complicato è la modifica necessaria al Gas-massa per accogliere il sistema di pervaporazione, che deve avvenire a condizioni di temperatura variabili nel tempo. La modifica di un apparecchio gas-massa secondo queste modalità è di difficile implementazione (sarebbe giustificato un apparecchio dedicato solo a questo tipo di analisi).

- F.W. Czech et al ⁽²⁷⁾ in "Determination of Mono-, Di-, and Trichloramine by Ultraviolet Absorption Spectrophotometry", 1961, descrivono l'identificazione e la quantificazione di cloroammine presenti in flussi gassosi. Il metodo si basa sull'assorbimento delle cloroammine in CCl₄ anidro, ad una temperatura compresa tra 0 e -10°C; la successiva analisi viene effettuata con spettrofotometria UV. In queste condizioni le cloroammine risultano essere relativamente stabili e presentano picchi di assorbanza a lunghezze d'onda definite e diverse tra loro.
- Uno studio simile è stato pubblicato da Ferriol M., Gazet J. ⁽²⁸⁾ "Ultraviolet absorption spectra of chloramines and chlorine in carbon tetrachloride".

Una svolta interessante nella risoluzione del problema è dovuta al lavoro di **Hery**:

- Hery et al. ⁽²⁹⁾ in "Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools", per la prima volta si parla della possibilità di speciazione fra Cloro attivo mono e dicloroammina e tricloroammina, sfruttando la differenza in volatilità delle sostanze.

In un articolo citato da Hery (G.Holzwarth et al. "The fate of Chlorine and chloroamines in cooling towers. Henry's law constants for flashoff" ⁽³⁰⁾) è riportato che la costante di Henry ($H = x_g / x_l$ dove x_g è la frazione molare di un gas nell'aria e x_l è la frazione molare del gas nel liquido), vale a 40°C:

$$H_{\text{NH}_2\text{Cl}} = 1,28$$

$$H_{\text{NHCl}_2} = 3,76$$

$$H_{\text{NCl}_3} = 1067$$

è evidente quindi che la specie più volatile è la Tricloroammina, mentre la mono e la dicloroammina è più probabile che si trovino disperse nelle goccioline piuttosto che nell'aria.

Principio del metodo:

l'aria ambiente della piscina viene fatta passare attraverso un gorgogliatore contenente acido sulfammico per intrappolare il cloro attivo (sia sotto forma di ipoclorito che vapori di cloro) che potrebbero essere presenti, e il secondo contenente acqua per la solubilizzazione della mono e dicloroammina.

Un'ulteriore trappola contenente Na_2CO_3 e As_2O_3 serve per far reagire l' NCl_3 e trasformarlo in cloruro e quindi analizzato come tale.

L'articolo descrive tutto lo studio effettuato per determinare l'efficienza del metodo, tramite prove sperimentali con quantità note di cloroammine, ne risulta un'efficienza di recupero maggiore del 90%.

- Hery et al., ⁽³¹⁾ in "Exposure to Chloroamines in a Green Salad Processing plant", ottimizza il metodo precedentemente descritto, adattandolo ad ambienti di lavoro industriali per il trattamento di insalate, antecedendo al filtro trattato una fiala in gel di silice impregnata con acido sulfammico, che ha la funzione di trattenere l'ipoclorito e la mono e di cloroammina. L'eluato della fiala viene analizzato per via potenziometrica, tramite elettrodo per il cloro residuo e non è possibile speciale i tre analisi adsorbiti.

I metodi descritti da Henry con alcune variabili migliorative, sono stati utilizzati da diversi gruppi di ricerca, per lo studio degli effetti delle cloro ammine presenti negli ambienti di lavoro sulla salute dell'uomo:

- L. Chen, B. Drang, et al.⁽³²⁾: Investigation of employee symptoms at an indoor water park, a differenza di Hery utilizzano la tecnica ICP per la determinazione delle cloroammine.
- A. Person et al.⁽³³⁾ Atmospheric exposure to chloroamines in indoor swimming pools,.: Le cloroammine presenti sul filtro, vengono quantificate con l'elettroforesi.
- C. P. Weisel, et al.⁽³⁴⁾ Childhood Asthma and Environmental Exposures at Swimming Pools: State of the Science and Research Recommendations,
- N Massin et al.⁽³⁵⁾ Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools,
- K.M. Thickett et al.⁽³⁶⁾ Occupational asthma caused by chloramines in indoor swimming-pool air,
- Highlights of the NIOSH Health Hazard Evaluation ⁽³⁷⁾ . Evaluation of eye, nose, and throat irritation in the First Processing Department. NIOSH Publications.

Un'interessante evoluzione del metodo Hery è stata una serie di ricerche che evitano l'uso del reattivo tossico As_2O_3 , sostituito con il metodo alla DPD:

- Schmaltz et al ⁽³⁸⁾ Application of an optimized system for the well-defined exposure of human lung cell to trichloroamine
- Predieri e Giacobazzi ⁽³⁹⁾ Determination of nitrogen trichloride levels in the air of indoor chlorinated swimming pool: an impinge method proposal

Un'ulteriore conferma della validità del metodo Hery come metodo affidabile per la speciazione fra Cloro attivo e cloroammine è l'adozione da parte del National Research and Safety Institute in Francia (INRS) ⁽⁴⁰⁾ nel caso della determinazione del tricloruro di azoto, cloro e altri derivati clorati negli ambienti di piscine e in qualsiasi altro flusso gassoso dove vengono usati prodotti per la disinfezione a base di cloro.

Studi recenti, che partono dall'esperienza di Hery e allo scopo di semplificarlo, sono quelli legato all'applicazione del reattivo colorimetrico **ABTS**.

U. Pinkernell ⁽⁴¹⁾ et al. Methods for the photometric determination of reactive Bromine and Chlorine species, with ABTS, si parla per la prima volta di un reattivo colorimetrico selettivo per la tricloroammina.

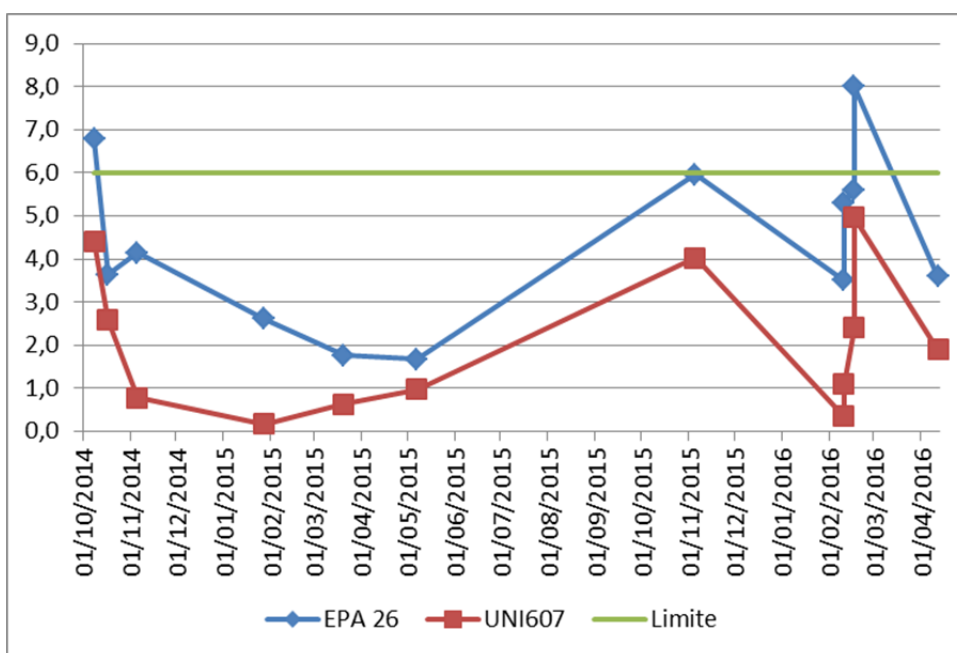
F. Soltermann et al. ⁽⁴²⁾ Comparison of a novel extraction-based colorimetric (ABTS) method with membrane introduction mass spectrometry (MIMS): trichloroamine dynamics in pool water, conferma la validità dell'analisi con ABTS in comparazione con la MIMS. Questo studio presenta un metodo colorimetrico economico facile da eseguire anche per analisi on-site. Il metodo consiste in uno stripping delle NCI_3 dalle acque di piscina (nel nostro caso l' NCI_3 è già in fase gas), passaggio attraverso un filtro di silice impregnato di acido sulfammico per eliminare le interferenze (questo passaggio è stato ripreso integralmente dal lavoro di Hery), e reazione della tricloroammina con ABT (sale diammonico dell'acido 6 sulfonico 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolina) per produrre un complesso colorato che può essere misurato colorimetricamente alla lunghezza d'onda di 405 nm per la determinazione della tricloroammina.

4) Analisi effettuate sull'effluente 5P. Risultati e considerazioni

4.1 Confronto fra metodi UNI 607 – EPA 26 Risultati delle analisi

Dal 2010 (anno di partenza dell'AIA) sono cominciate le analisi del camino 5P utilizzando il metodo UNI 607. Viste le problematiche emerse dai controlli effettuati da ARPAT con il metodo EPA26, dal 2014 si stanno conducendo analisi di confronto fra i due metodi, prendendo in considerazione differenti condizioni dell'impianto. Di seguito si riporta la statistica dei risultati

	EPA 26	UNI607	Limite
08/10/2014	6,8	4,4	6
17/10/2014	3,6	2,6	6
05/11/2014	4,1	0,8	6
27/01/2015	2,6	0,2	6
20/03/2015	1,8	0,6	6
07/05/2015	1,7	1,0	6
05/11/2015	6,0	4,0	6
10/02/2016	3,5	0,4	6
10/02/2016	5,3	1,1	6
17/02/2016	5,6	2,4	6
17/02/2016	8,0	5,0	6
12/04/2016	3,6	1,9	6



Considerazioni:

- I risultati ottenuti con l'applicazione del metodo EPA 26 sono sempre stati superiori a quelli dell'UNI 607, La differenza non è sempre stata sistematica, anche se si nota una certa coerenza dopo la fermata del 2015 a seguito di una ulteriore pulizia delle tubazioni.
- Come è stato riportato nelle considerazioni al Capitolo 2 (considerazioni sui metodi di analisi applicati), la presenza del tricloruro di azoto può aver interferito (anche se in modo differente) nella determinazione di tutti e due i metodi di analisi, più fortemente nell'EPA 26, il cui gorgogliamento con acido può aver completamente trasformato il NCl₃ in HClO e in modo non stechiometrico, data la maggiore stabilità del NCl₃ nella NaOH per l'Unichim 607.

4.2 Applicazione del metodo Hery. Confronto fra diversi metodi di analisi

Dalla ricerca bibliografica si è visto che confrontando i metodi descritti nella ricerca bibliografica, una possibilità di speciazione più affidabile del flusso gassoso riguardante il 5P poteva essere l'applicazione del metodo "Hery".

Una campagna di campionamento e analisi per la messa a confronto fra i metodi normati e metodo "Hery" è stata organizzata nei primi mesi del 2016.

4.2.1 Metodo Hery – modo operativo

- **Campionamento con sorbenti selettivi per Cloroammine:**

Il metodo si basa sull'assorbimento del flusso gassoso su 2 materiali sorbenti a diverso pH:

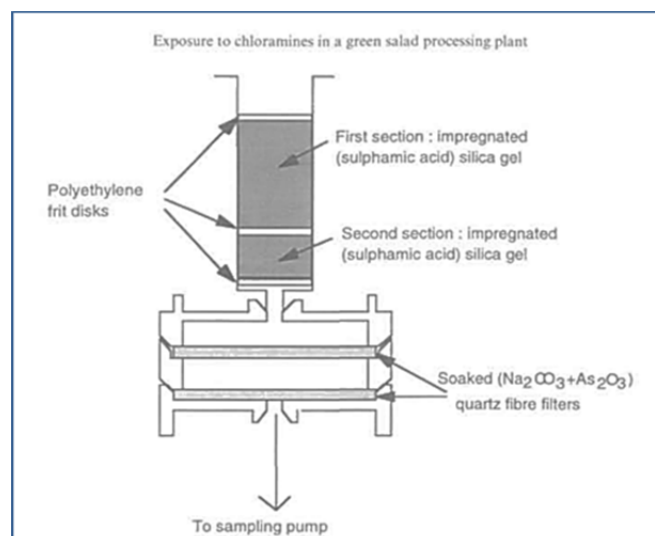
Primo passaggio) fiala in gel di silice, impregnata con acido sulfammico.

Sul campione derivante dalla fiala in gel di silice + acido sulfammico sono stati determinati cloruri per cromatografia ionica e cloro attivo totale per iodometria. Le eventuali mono e di-cloroammine presenti sono determinate insieme alle specie ipoclorito e cloro e rilevate come cloro attivo totale.

Data la differenza in volatilità e solubilità del NCl_3 rispetto al cloro attivo e alla mono e di cloroammia, si ammette che l' NCl_3 passi attraverso il gel di silice e l'acido sulfammico senza essere trattenuto.

Secondo passaggio) filtro in fibra di vetro impregnato con Na_2CO_3 , glicerolo e As_2O_3 . Grazie al pH basico, conferito dal carbonato, tale filtro trattiene la tricloroammia che viene ridotta dall'anidride arseniosa a cloruro e determinata con cromatografia ionica.

Schema semplificato:

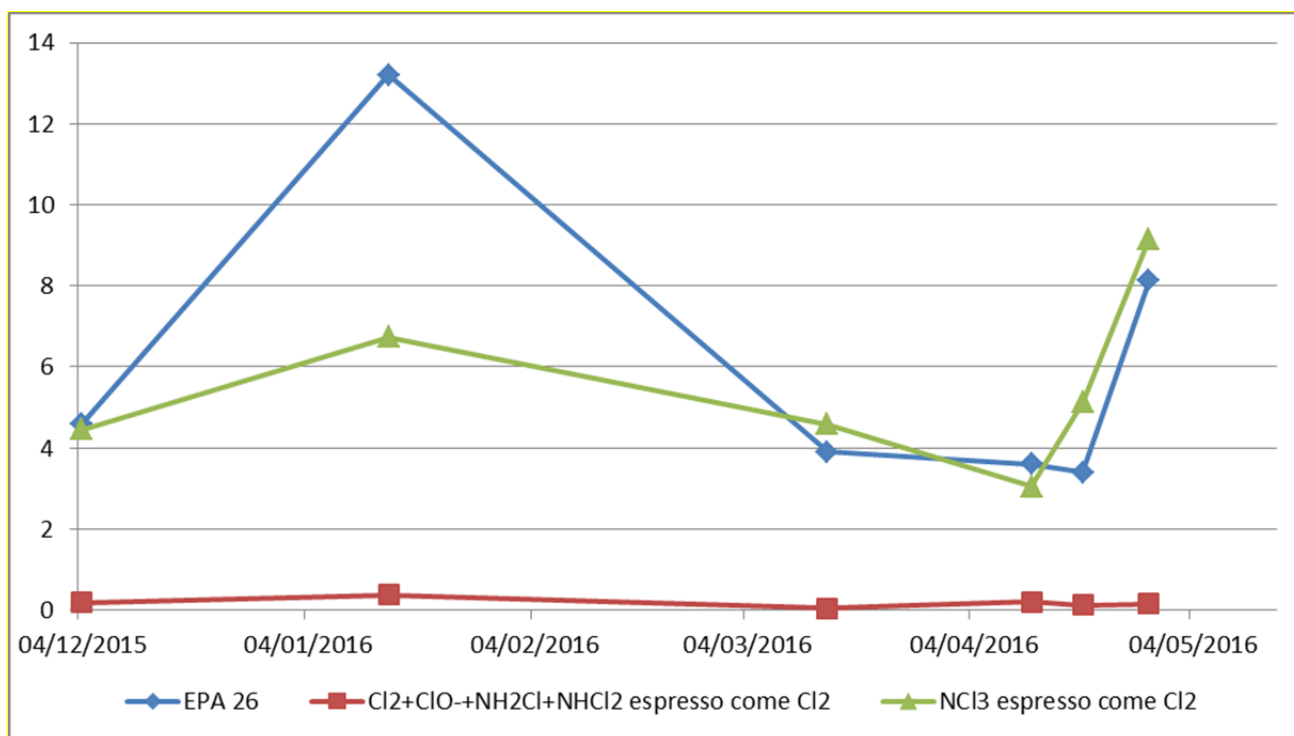


A complemento dello schema riportato è stato posto un filtro in fibra di vetro in testa alla linea, per la rimozione di particolato solido e gocce d'acqua.

Tutti i campionamenti sono stati effettuati per un tempo di 150 minuti, prelevando circa 150 L di fluido alla portata di 1l/min, come previsto in letteratura.

I risultati ottenuti sono riportati nelle seguenti tabelle ed espressi come concentrazione di Cloro equivalente:

	EPA 26	Cl ₂ +ClO- +NH ₂ Cl+NHCl ₂ espresso come Cl ₂	NCI ₃ espresso come Cl ₂
04/12/2015	4,6	0,19	4,45
15/01/2016	13,2	0,38	6,73
15/03/2016	3,9	0,04	4,58
12/04/2016	3,6	0,2	3,05
19/04/2016	3,4	0,12	5,12
28/04/2016	8,1	0,15	9,15



Sono state effettuate le stesse determinazioni di cui sopra su un campione di bianco costituito dalla fiala a gel di silice attivata e del filtro impregnato con As₂O₃. In nessuno dei casi sono stati rilevati segnali sul bianco dei reattivi.

Tutti i campionamenti eseguiti hanno permesso di evidenziare che la componente cloro libero è sempre abbondantemente sotto 1 mg/Nm³ e che il metodo EPA risponde alla presenza di interferenti rappresentati essenzialmente dal tricloruro di azoto.

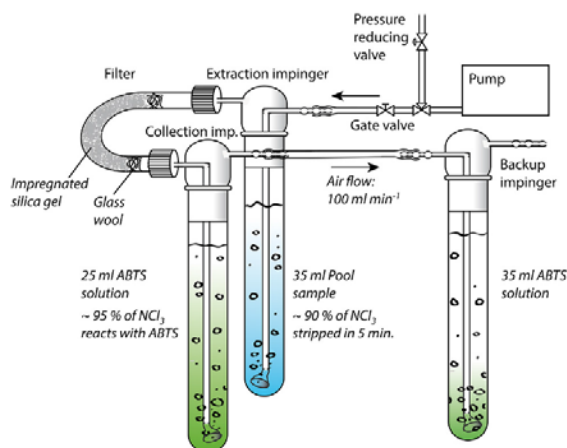
Il dato analitico relativo al campionamento del 15/01/2016 probabilmente è invece influenzato dalla presenza di micro-trascinamenti.

4.3. Metodo dell'ABTS

Allo scopo di confermare a livello qualitativo la presenza del NCl₃ nell'effluente gassoso 5P, è stato applicato anche il metodo colorimetrico ABTS.

Il flusso gassoso viene fatto passare attraverso un filtro impregnato di acido sulfammico, per eliminare le eventuali interferenze di cloro attivo e mono e di-cloroammine.

Il flusso a seguire passa attraverso due gorgogliatori dove ossida il complesso ABTS⁻ a ABTS^{•+} colorando la soluzione verde (più dettagli nell'articolo).



Standard NCl_3



Anche questa prova ha dato evidenza della presenza di NCl_3 .

Approfondendo l'indagine alla luce anche di questi risultati sono state fatte delle prove per aumentare volutamente la presenza delle ammine nella corrente inviata all'abbattimento e quindi nel camino 5P. I dati forniti dall'applicazione della metodica di Hery evidenziano una sostanziale costanza del valore di cloro attivo e un incremento del tenore di tricloruro..

	EPA 26	$\text{Cl}_2 + \text{ClO}^- + \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2$ espresso come Cl_2	NCl_3 espresso come Cl_2
06/05/2016	8,5	0,07	10,29

In questo specifico caso sono state applicate anche entrambe le metodiche "tradizionali" con i seguenti risultati:

	EPA 26	UNI607
06/05/2016	8,5	7,5

Questi test hanno dunque permesso di evidenziare che anche il metodo UNICHIM 607 risulta influenzato (anche se in maniera minore) dalla presenza di questi composti.

4.4 Applicazione del metodo Hery al camino 5P arricchito con Cloro gas

Come primo approccio all'affidabilità del metodo di Hery per flussi gassosi contenenti in più al NCl_3 anche il Cloro gas, è stata fatta una prova di aggiunta misurata di cloro nel camino 5P a partire da una soluzione di ipoclorito a titolo noto, portato a pH acido con HCl e stripping a seguire.

Queste le modalità in labo (la procedura seguita è secondo le modalità di campionamento del metodo Hery ⁽⁴⁰⁾).

1. Misura del recupero di Cl_2 da una soluzione di Ipoclorito acidificata (bianco):

. a un gorgogliatore contenente una quantità di Ipoclorito di sodio corrispondente a 1mg assoluto come cloro è stato aggiunto HCl al 30% ed è stato applicato un flusso a di aria misurato.

. il flusso di aria arricchito da Cl_2 va direttamente in NaOH 0,1N. Sono stati aggiunti 10 ml KI al 5%, e lo iodio sviluppato è stato titolato con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/100. **Il recupero è stato nel 90%.**

2. Misura del recupero di Cl_2 da una soluzione di Ipoclorito acidificata con l'applicazione del metodo Hery per la separazione Cl_2 / ammine

. il flusso di aria arricchito da Cl_2 passa attraverso una fiala contenente gel di silice, impregnata di acido sulfammico (25 g/l) e a seguire il flusso viene fatto gorgogliare in soda.

. la fialetta è stata desorbita con 10 ml di acido sulfammico a 1g/l, la soluzione di desorbimento è stata trattata con 10 ml KI al 5%, e lo iodio sviluppato è stato titolato con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/100.

Questa prova è stata ripetuta per 3 volte su 3 soluzioni diverse di ipoclorito contenente tutte la stessa quantità di Cl_2 .

I risultati delle analisi hanno dato un fattore di recupero pari al 92%, 86% e 90%, in linea con quanto riportato da Hery ^(29,31) e con i valori osservati senza fialetta di assorbimento.

3. Misura del Cl_2 aggiunto all'effluente del camino 5P

Il Cl_2 sviluppato con le stesse modalità delle prove laboratorio (soluzione Ipo acidificata e strippata) è stato convogliato insieme all'effluente del camino 5P. Un ulteriore gorgogliatore con HCl è stato messo in coda per l'analisi del NCl_3 , e come guardia il flusso finale è stato fatto convogliare in un gorgogliatore contenente NaOH.

Sono stati poi analizzati il Cl_2 dopo desorbimento della fialetta e il tricloruro di azoto nell'acido. In questo caso il tricloruro di azoto è stato determinato dall'analisi dell'Ammoniaca risultate dall'abbattimento con metodo colorimetrico al nitroprussiato (metodo EPA 350.1 APHA 4500-NH3, ISO 7150/1 Analisi dell'ammoniaca nelle acque)

Questi i risultati:

Cl_2 assoluto 0,92 mg (recupero del 92%), e NCl_3 8,4 mg/nm³, valori inferiori al limite in Cl_2 nel gorgogliatore contenente NaOH.

Da segnalare che per queste prove per la parte campionamento l'applicazione del metodo Hery per la speciazione del Cl_2 e delle cloroammine è stata rigorosa.

Per motivi di tempo però, per le analisi quantitative del cloro attivo e del NCl_3 non sono stati adottati i metodi EPA26 o UNICHIM607, ma sono stati applicati metodi di analisi derivanti dalla routine di controllo del laboratorio sui fluidi di processo: la iodometria per l'analisi del Cloro (possibile anche l'adozione del metodo ufficiale alla DPD) e la misura dell' NH_3 con il metodo al nitroprussiato per il NCl_3 (metodo usato per la determinazione del NCl_3 nel cloro liquido di produzione), metodo comunque ufficiale (metodo EPA 350.1 APHA 4500-NH₃, ISO 7150/1 Analisi dell'ammoniaca nelle acque).

CONCLUSIONI:

- Analizzando nel dettaglio il processo a monte è stato possibile ipotizzare la presenza di altri composti, oltre al cloro, nel gas effluente dal camino 5P. In particolare è stato possibile identificare delle cloroammine, con particolare riferimento al tricloruro di azoto.
- La presenza di NCl_3 è stata dimostrata in modo qualitativo attraverso il test colorimetrico alla ABTS.
- Tale composto risulta falsare in maniera più o meno marcata la lettura fatta dai metodi EPA26 e UNICHIM 607.
- Sfruttando la letteratura è stato possibile identificare un metodo alternativo (HERY) che permette di determinare il cloro libero in maniera più specifica escludendo l'interferenza della tricloruro di azoto. L'applicazione di questo metodo evidenzia valori di cloro libero sempre inferiori a 1 mg/Nm^3 .
- Il metodo Hery si è dimostrato capace di speciare il componente Cl_2 dal NCl_3 nell'effluente 5P, anche se ulteriori studi di verifica dei metodi sono necessari per migliorarne l'applicabilità (misura del LOQ, LOD, valutazione dell'incertezza ..).

E' nostra opinione, per i motivi sopracitati ritenere i metodi "tradizionali" EPA26 e UNICHIM607 inadeguati per la specificità del camino 5P. Vista la particolarità dell'emissione si propone dunque di adottare una metodica più mirata come il metodo descritto da Hery.

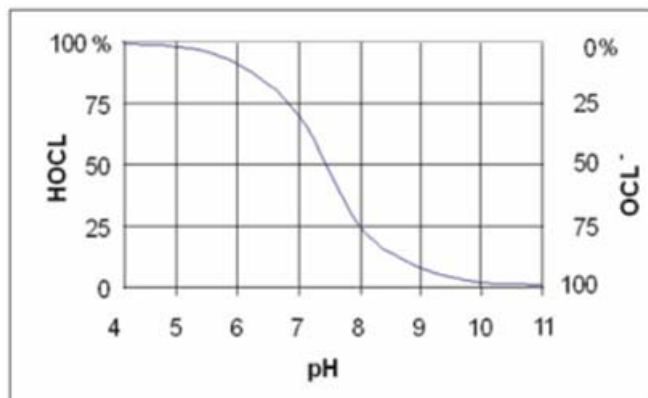
Bibliografia

- 1) US5069884 Process for the purification of an aqueous alkali metal chloride solution from ammonium and iodine compounds. M. Filippone ; C. Lessi C. 1991
- 2) W.A.Noyes, A.C.Lyon The reaction between Chlorine and Ammonia.1, J.Am.Chem.Soc., 1901, 23(7), pp 460-463
- 3) W.A.Noyes, A.C.Lyon The reaction between Chlorine and Ammonia. II. J.Am.Chem.Soc., 1920, 42 (11), pp 2167-2173
- 4) W.A.Noyes The reaction between Chlorine and Ammonia III Probable formation of Trichloroammonium Chloride, J.Am.Chem.Soc., 1920, 42 (11), pp 2173-2179
- 5) H.H. Sisler, F.T.Neth, R.S.drago, D.Yaney The synthesis of Chloroamine by the Ammonia-Chlorine reaction in the gas phase J.Am.Chem.Soc., 1954, 76 (15), p3906-3909
- 6) metodo Unichim 607 (1983): misura delle emissioni, flussi gassosi convogliati. Determinazione del cloro e dell'acido cloridrico metodo colorimetrico.
- 7) EPA. Method 26 – Determination of hydrogen halide and halogen emission from stationary sources non-isokinetic method
- 8) T.Dokter J. Of Hazardous Materials 12(1985) 207-224
- 9) J.W.Ellms, S.J. Hauser J.Ind.Eng.Chem. 5, 915 (1913)
- 10) N.J.Nicolson Analyst (London), 90, 187, (1965)
- 11) J.N. Jensen, J.D Johnson Environ. Sci. Technol. 1990, 24 985-990
- 12) J. Yoon, J.N. Jensen Water Environ Res 1995, 67, 842-847
- 13) F.J Hallinan J.Amer. Water Works Assoc. 35,296, (1944)
- 14) W.Kruzsch "Wasser Kohle Ol" Chem Abstr 37, 4497, (1942)
- 15) W.Kruzsch "Wasser Kohle Ol" Chem Abstr 42, 4492, (1948)
- 16) H. Scharer 13th Annual report N.Y.State Assoc. dairy and Milk Inspectors Albany N.Y. 1939, 55.
- 17) H. Scharer US patent 2385471, 1945
- 18) P.C Laux, J.B. Nickel J. Amer. Water. Works Assoc. 34, 1785 (1942)
- 19) A.T. Palin J. Inst. Water Engrs. 3,100 (1949)
- 20) A.T. Palin Water Sewage Works 101, 74 (1954)
- 21) R.W. Aitken, D. Mercer J. Inst. Water Engrs. 5,321, (1951)
- 22) J.D. Johnson e R. Overby Anl Chem (41), n°13,(1969) 1744 - 1750

- 23) M. T. Lukasewycz et al. *Environ Sci. Technol.* 1989, 23, 196-199
- 24) T. Aoki *Environ Sci. Technol.* 1989 23, 46-50
- 25) L.M. Schurter et al. *Environ Sci. Technol.*, 1995, 29, 1127-1134
- 26) C. Shang, E. Blatchey *Environ. Sci. Technol* 1999, 33, 2218-2223
- 27) F. W. Czech, R. J. Fuchs, H. F. Antczak, *Anal. Chem.*, 1961, 33 (6), 705–707
- 28) Ferriol M., Gazet J., *Analytica Chimica Acta*, Volume 209, 1988
- 29) Hery et al., "Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools" , *Ann. occup. Hyg.*, 39, 427–439, 1995
- 30) G. Holzwarth, R. Balmer, L. *Sony water Res.* 18, (1984), 1421-1427.
- 31) Hery et al., in "Exposure to Chloroamines in a Green Salad Processing plant" *Ann occup. Hyg.* Vol. 42.No 7. pp. 437-151, 1998
- 32) L. Chen, B. Dang, C. Mueller, K.H: Dunn, D. Almaguer, J.L. Ernst, C.S.Otto, Health hazard evolution report Heta 2007-0163-3062 Great Wolf Lodge Mason Ohio, june 2008
- 33) Person, Alain, A. Laurent, and Yvon Le Moullec. Atmospheric exposure to chloramines in indoor swimming pools. *Pollution atmosphérique* 1, 93,2005.
- 34) C. P. Weisel, S. D. Richardson, B. Nemery, et al. Childhood Asthma and Environmental Exposures at Swimming Pools: State of the Science and Research Recommendations, *Environmental Health Perspectives*, volume 117 number 4,2009 •
- 35) N Massin, A B Bohadana, P Wild, M Héry, J P Toamain, G Hubert, Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools, *Occup Environ Med*;55:258–263, 1998
- 36) K.M. Thickett, J.S. McCoach, J.M. Gerber, S. Sadhra, P.S. Burge, Occupational asthma caused by chloramines in indoor swimming-pool air, *Eur Respir J*; 19: 827–832, 2002.
- 37) Highlights of the NIOSH Health Hazard Evaluation. Evaluation of eye, nose, and throat irritation in the First Processing Department. NIOSH Publications Office 4676 Columbia Parkway Cincinnati, Ohio 45226800-356-4674, 2000.
- 38) Schmaltz et al. *Water health* 9 (3), 2011, 586-596, application of an optimized system for the well-defined exposure of human lung cell to trichloroamine
- 39) Predieri e Giacobazzi *Int.J. Environ. Anal. Chem* 92 (6) 2012
- 40) INRS (2007) Nitrogen trichloride and other chlorinated compounds. Paris: France: Institut national de recherche et sécurité. Document 007/V01.01
- 41) U. Pinkernell, et al. Methods for the photometric determination of reactive Bromine and Chlorine species, with ABTS, *Wat. Res.* 34 (2000) 4343-4350
- 42) F. Soltermann et al. (37) *Wat. Res* 58 (2014) 258-268

DEFINIZIONI USATE NEL DOCUMENTO E NELLA LETTERATURA (si riferiscono tutte a soluzioni acquose):

Cloro Attivo (o Cloro Libero): si intende la somma del Cl_2 dovuto alla solubilità del gas in acqua, più la forma acido ipocloroso più ione ipoclorito (in dipendenza dal pH)



Cloro Combinato: quando il Cloro attivo (o Cloro libero) viene in contatto con altre sostanze questo viene trasformato in Cloro Combinato. Ad esempio la presenza di Cloroammine e Cloro-organici viene definita anche come Cloro Combinato.

Cloro Residuo: è la differenza fra il Cloro Attivo (o Cloro libero) e il Cloro Combinato. La definizione si usa nel caso delle disinfezione delle acque di piscina ed è praticamente la capacità ossidante residua dell'azione di clorazione dopo un periodo di tempo dall'aggiunta iniziale. All'inizio il cloro viene in contatto con sostanze organiche, metalli etc. quindi subisce una specie di "segregazione" iniziale, il cloro residuo dà un'indicazione di quanto è ancora attiva la capacità di disinfezione.

Cloro Totale: è la somma fra il Cloro Attivo (o Cloro Libero) e il Cloro Combinato. Nelle acque potabili il cloro totale deve essere più vicino possibile al Cloro Attivo, poiché la concentrazione di ammoniaca e sostanze organiche deve essere più bassa possibile. Se sono presenti cloroammine, allora il Cloro Totale sarà più alto del Cloro Attivo.