

Procura della Repubblica
presso il Tribunale di Verbania
Procedimento n. 2007/1609 RGNR Mod. 4
P.M. dott. Fabrizio ARGENTIERI

MEMORIA TECNICA
a cura di
Italo Pasquon
Professore emerito,
già professore di Chimica Industriale
al Politecnico di Milano
CT dell'ing. Diego DAL PUPPO

Milano – Verbania, febbraio 2008

1. Premessa

In data 6.12.2007 il Sostituto Procuratore della Repubblica presso il Tribunale di Verbania, dott. Fabrizio Argentieri ha emesso, nei confronti dell'ing. Diego Dal Puppo, quale amministratore delegato della Tessengerlo Italia S.r.l., stabilimento di Pieve Vergonte, nonché titolare dello scarico industriale in acque superficiali (Rio Marmazza) di detto stabilimento, un avviso di garanzia con l'imputazione di aver effettuato *uno scarico di acque reflue industriali in detto corso d'acqua superficiale oltrepassando i limiti imposti con DD n. 118 del 29.3.2004 della Provincia del VCO alla lett. B) punto 1 per il cloroformio e all. 5 tab. 3 per lo zinco (rispettivamente 0,40 µg e 0,56 mg/l; limite imposto: 0,15 µg e 0,50 mg/l).*

I suddetti superamenti risultano:

per il cloroformio:

- dal "Rapporto di Prova" ARPA 2007/010480, datato 13.04.07, relativo ad un campionamento di acque di scarico industriali effettuato a *piè impianto cloro-aromatici*, sul quale è riportato il valore di 0,40 +/- 0,18 µg/l;

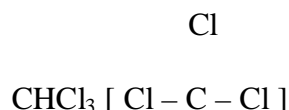
e per lo zinco:

- dal "Rapporto di Prova" ARPA 2007/009514, datato 02.04.07, relativo ad un campionamento di acque di scarico industriali effettuato *prima dello scarico in c. idrico rio Marmazza (scarico produttivo)*, sul quale è riportato il valore di 0,56 +/- 0,03 mg/l.

Appare quindi necessario esaminare, in primo luogo, se dette sostanze possono avere origine dai cicli produttivi dell'azienda dai quali provenivano le acque campionate.

2. Cloroformio

Il cloroformio (o triclorometano) è un *organoclorurato alifatico* dalla formula:

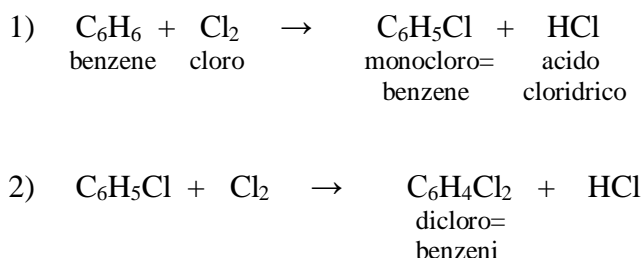


È un liquido che bolle a 61,3°C.

Nell'impianto cloro-aromatici dal quale provenivano le acque nelle quali è stato riscontrato il superamento di questo parametro, venivano prodotti clorobenzeni, clorotolueni e derivati di questi ultimi.

Clorobenzeni

Nello stabilimento di Pieve Vergonte (ove Tesserlo è presente dal 1.7.1997) vengono prodotti monoclorobenzene e diclorobenzene (*organoclorurati aromatici*, per la presenza dell'*anello aromatico* del benzene – v. foglio annesso), a partire da benzene anidro e da cloro gas, secondo le reazioni:



meglio rappresentate nel foglio annesso.

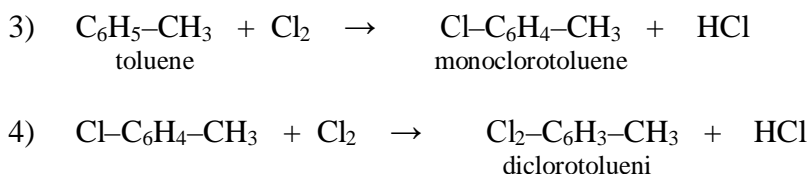
Le reazioni vengono condotte a 10 – 60°C in presenza di un catalizzatore costituito da cloruro ferrico (FeCl₃) e da cloruro di zolfo (S₂Cl₂).

I clorobenzeni ottenuti vengono separati con operazioni di distillazione, mentre l'acido cloridrico che si sviluppa durante le reazioni è abbattuto mediante assorbimento in acqua e successivamente recuperato.

Viste anche le formule delle sostanze in questione si comprende come le reazioni e le operazioni sopra menzionate non diano luogo alla formazione di cloroformio, neppure come sottoprodotto.

Clorotolueni

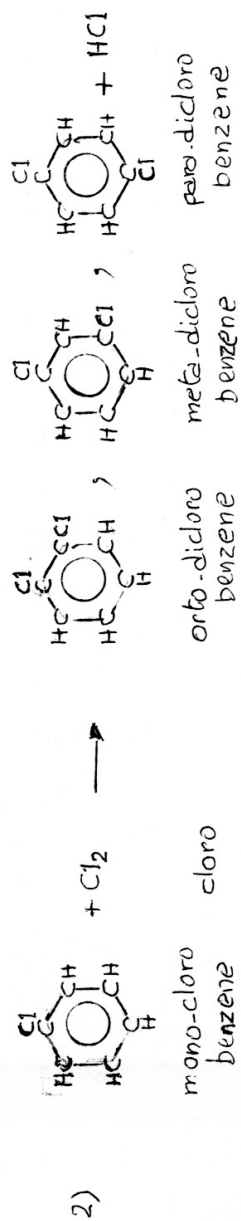
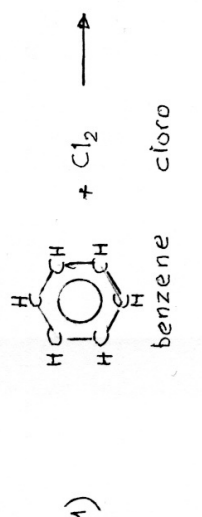
L'azienda produce monocloro – e diclorotolueni a partire da toluene anidro e cloro gas, sfruttando le seguenti reazioni:

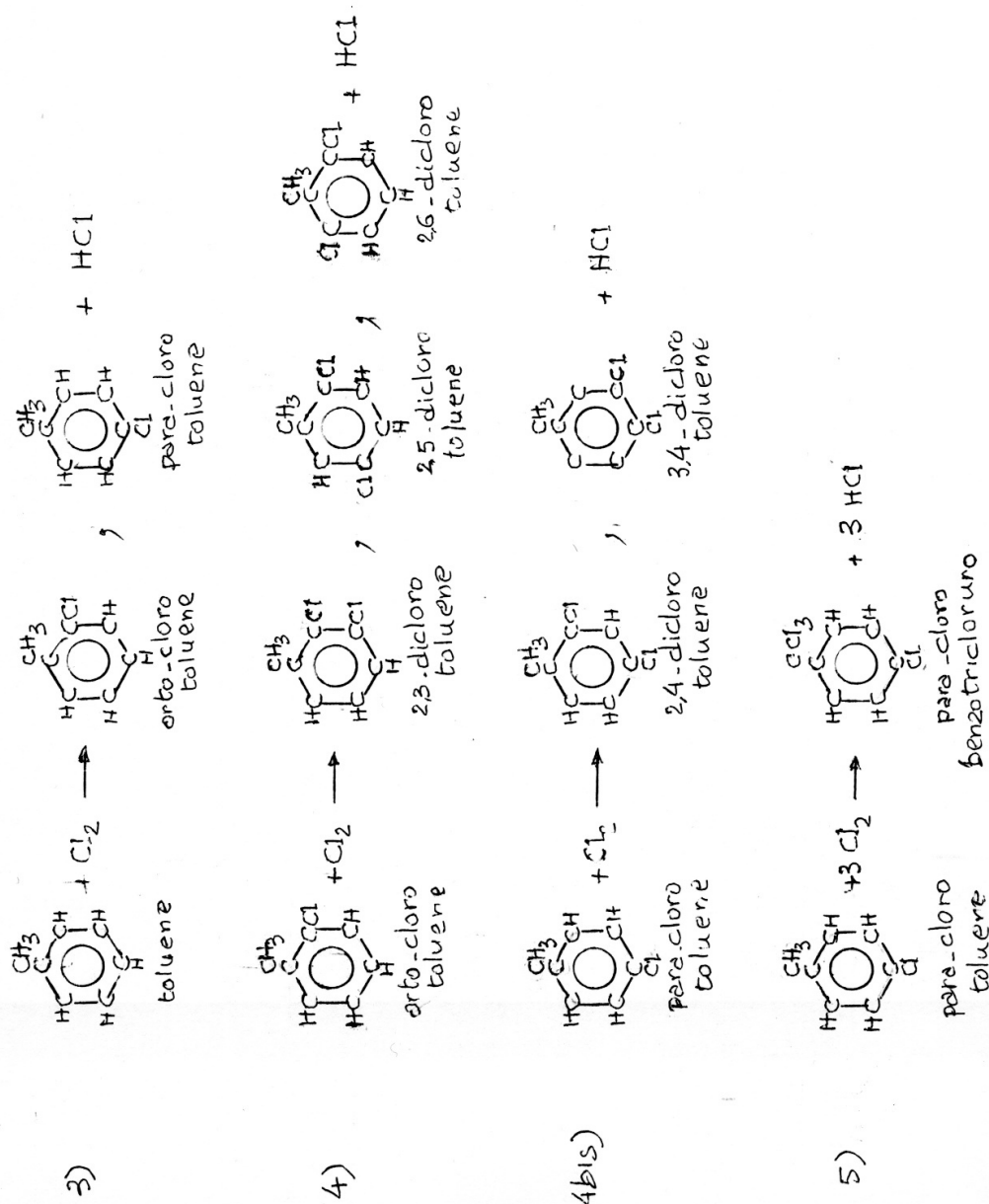


meglio descritte nel foglio allegato.

Le condizioni operative, il catalizzatore e le operazioni di separazione dei prodotti sono simili a quelle indicate per la preparazione dei clorobenzeni.

Anche in questo caso non vi è formazione di cloroformio.

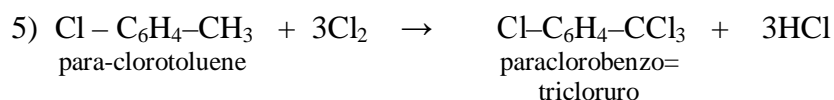




Derivati dei clorotolueni

I derivati in questione sono ancora organoclorurati aromatici che vengono ottenuti mediante clorurazione del gruppo laterale $-\text{CH}_3$ (gruppo *metile*) dei clorotolueni.

Un prodotto tipico di questa produzione è il para-clorobenzotricloruro, frutto della reazione:



meglio descritto nel foglio annesso.

Nel processo produttivo si formano anche:

- cloruro di benzile: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$
- cloruro di benzale: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}_2$.

Le reazioni vengono condotte in assenza di catalizzatore a temperature superiori a 85°C , in un impianto di fotoclorurazione dotato di lampade a luce ultravioletta.

Neppure in questo caso si ha formazione di cloroformio.

Provenienza del cloroformio

Negli impianti di cui sopra viene utilizzata acqua prelevata da pozzi situati **a monte** dello stabilimento. Dalle varie analisi effettuate da ARPA risulta in modo inequivocabile che queste acque contengono cloroformio, in concentrazione pressoché invariata nel tempo (v. pozzo 18).

Il cloroformio si ritrova poi nelle acque di scarico degli impianti, in concentrazioni necessariamente diverse da quelle delle acque in entrata, a causa delle operazioni cui sono soggette.

Origine del cloroformio

Sebbene il cloroformio si trovi in acque prelevate a monte dell'insediamento produttivo, si è voluto esaminare se altre linee di produzione possano dare origine a cloroformio.

Oltre alle attività prima menzionate lo stabilimento produce cloro, soda caustica e idrogeno, ipoclorito di sodio e acido solforico.

Il cloro, la soda caustica e l'idrogeno vengono ottenuti nel cosiddetto impianto cloro-sodo con celle a mercurio, che sfrutta un processo elettrochimico.

La materia prima di partenza è il cloruro di sodio (NaCl) che viene sciolto in acqua dando così luogo agli ioni Na^+ e Cl^- . Sotto effetto della corrente elettrica (corrente continua) gli ioni Cl^- si scaricano su un anodo metallico inattaccabile, dando luogo a cloro gas (Cl_2) che si sviluppa e viene raccolto.

Gli ioni Na^+ si scaricano sul catodo di mercurio (Hg) con formazione di un amalgama (NaHg_x) che passa poi in modo continuo nella seconda sezione dell'impianto ove, per reazione con acqua, dà luogo ad una soluzione acquosa di soda caustica (NaOH) e a idrogeno, secondo la reazione:



Il mercurio ritorna, in modo continuo, alla prima sezione dell'impianto.

L'ipoclorito di sodio (NaClO) è ottenuto insufflando aria e cloro in una soluzione acquosa di soda caustica.

L'acido solforico è preparato a partire da zolfo, aria e acqua.

Dalla natura delle materie prime, dei prodotti e dei materiali coinvolti si rileva che i cicli produttivi qui menzionati non possono dare origine a cloroformio.

Una ricerca bibliografica effettuata *ad hoc* non ha fornito alcuna evidenza che il cloroformio che si trova nelle acque del sottosuolo dello stabilimento possa avere origine da una reazione tra cloro e sostanze organiche (acidi umici) presenti nel terreno.

Si deve quindi concludere che:

- il cloroformio riscontrato, anche in concentrazioni elevate in acque prelevate da pozzi/piezometri situati all'interno dello stabilimento (v. verbale della Conferenza di Servizi decisoria tenutasi il 23.03.06, pag. 18) non ha origine dalle attività produttive della Tessenderlo, bensì da attività pregresse (in particolare produzione di DDT-diclorodifeniltricloetano e di cloralio – Cl_3CCHO – risalenti agli anni '50 e poi cessate);
- il cloroformio riscontrato nelle acque di scarico degli impianti Tessenderlo preesiste nelle acque emunte da pozzi situati a monte dello stabilimento e la cui origine è da ricercare in altre attività.

Nota

Il fatto che i cicli produttivi della Tessenderlo non diano origine a cloroformio è supportato anche dalla letteratura tecnico-scientifica specialistica.

Sono consultabili al riguardo i seguenti testi:

- Enciclopedia della Chimica, USES, 1974; voci: cloro e cloroderivati di idrocarburi aromatici;
- E. Mariani, Chimica Industriale, USES; capitoli: cloro (vol. 2, 1972); idrossido di sodio (vol. 3, 1974); clorobenzene e clorotoluene (vol. 5, 1975);

- I. Pasquon, G.F. Pregaglia, *Principi della Chimica Industriale* – vol. 5 – Prodotti e processi dell'industria chimica, UTET libreria (1995) capitolo: cloro e clorosoda;
- *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* – Wiley-VCH, 2003, vol. 8, capitoli *Chlorine, Chlorinated benzene e Chlorinated toluenes*;
- *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, vol. 1 (1991), capitolo *Alkali and chlorinated products* e vol. 6 (1993) *Chlorinated benzenes e Chlorinated toluenes*.

La parola “cloroformio” non compare in nessuno dei capitoli/voci sopra indicati.

3. Zinco

Lo zinco ed i suoi derivati, sia come materie prime, sia come catalizzatori, sono del tutto estranei alle lavorazioni della Tessenderlo.

Anche questo elemento, analogamente al cloroformio, si ritrova nelle acque prelevate da pozzi situati a monte dello stabilimento e utilizzate dall'azienda nei propri processi produttivi.

La sua origine è da ricondursi alla attività dell'azienda Tonolli (situata a monte dello stabilimento Tessenderlo) che, in passato, produceva zinco in impianti di elettrolisi ed i cui fanghi di lavorazione venivano accumulati in depositi all'aperto.

4. Conclusioni

Il cloroformio e lo zinco ritrovati nelle acque di scarico degli impianti della Tessenderlo di Pieve Vergonte provengono da acque prelevate da pozzi situati a monte dello stabilimento e utilizzate nei processi produttivi della Tessenderlo stessa.

Il cloroformio ritrovato nelle acque dei pozzi/piezometri presenti all'interno dell'area Tessenderlo ha origine da produzioni pregresse (DDT, cloralio), da tempo cessate.

Lo zinco ha origine dalle attività – pregresse – di un'azienda che era situata a monte di Pieve Vergonte.

Nota aggiuntiva sui valori delle concentrazioni di cloroformio nelle acque

$1 \mu\text{g/l} = 1 \text{ microgrammo/litro} = 1 \text{ milionesimo di g / litro} =$
 $= 1 \text{ g / 1 milione di litri} = 1 \text{ g / } 1000 \text{ m}^3 \text{ di acqua}$

1000 m^3 di acqua = acqua contenuta in una piscina di 50 m di lunghezza, 10 m di larghezza e 2 m di profondità:

$$50 \times 10 \times 2 = 1000 \text{ m}^3 \text{ di acqua}$$

$1 \mu\text{g/l} = 1 \text{ g}$ in una piscina di 50 m x 10 m x 2 m.

Concentrazione di cloroformio contestata (v. verbale ARPA rapporto di Prova 2007/010480):

$$0,40 \mu\text{g/l} \pm 0,18$$

$0,40 \mu\text{g/l}$ corrispondono a 1 g in oltre 2 piscine da 50 x 10 x 2

$0,40 - 0,18 = 0,22 \mu\text{g/l}$ è limite inferiore di concentrazione che viene contestato
corrisponde a 1 g in 4,5 piscine da 50 x 10 x 2

La differenza rispetto al limite di legge è:

$0,22 - 0,15 = 0,07 \mu\text{g/l}$ che corrispondono a 1 g in 15 piscine, oppure a 7 g in 100 piscine.

Sulla base di questa nota, visti i livelli di concentrazione così bassi, si può comprendere come non sia agevole ottenere risultati analitici del tutto attendibili.

Italo Pasquon