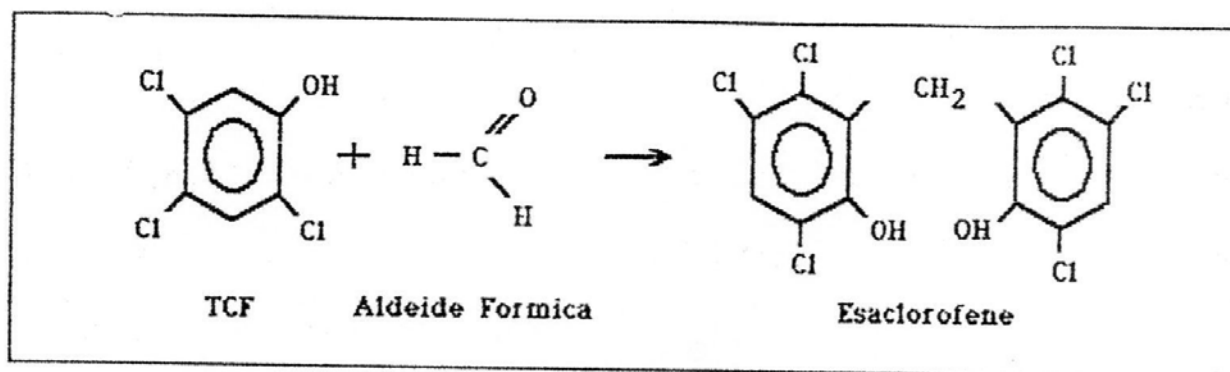


ICMESA di Seveso, la cronaca e le cause dell'incidente

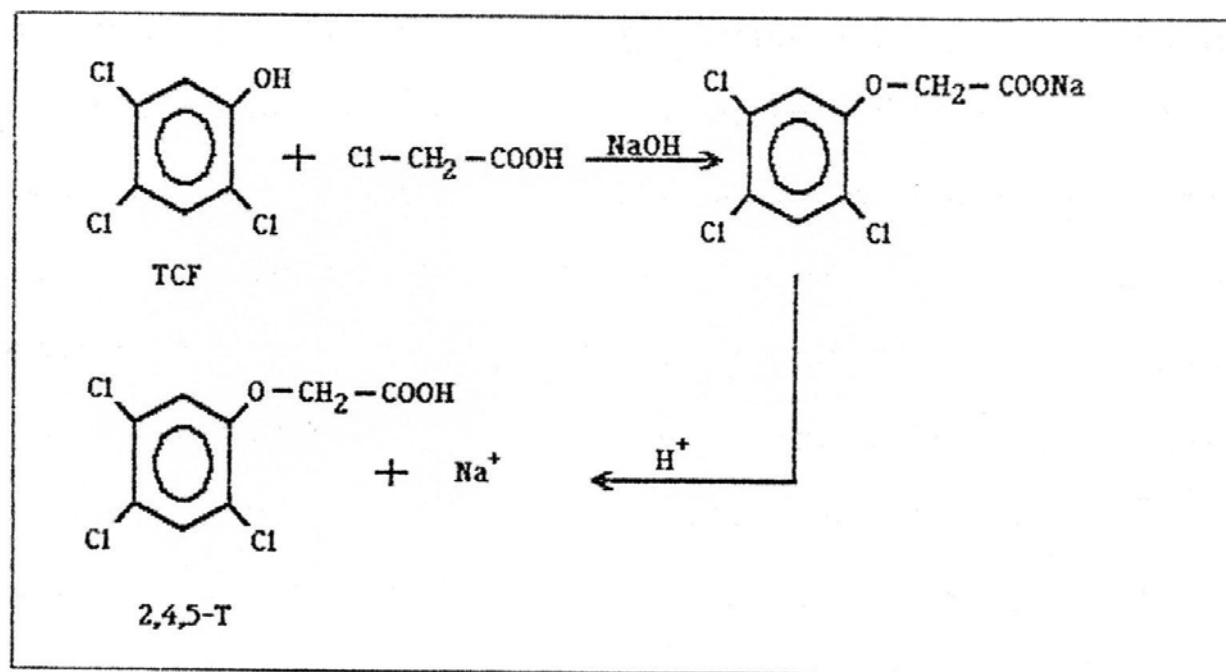
Paolo Cardillo

pcardillo@alice.it





Sintesi dell' Esaclorofene



Sintesi del 2,4,5-T
acido triclorofenossi acetico

Sintesi triclorofenolo

ICMESA



1,2,4,5-Tetraclorobenzene
TCB

2,4,5-Triclorofenatosodico
TCFNa

2) Acidificazione del Triclorofenatosodico



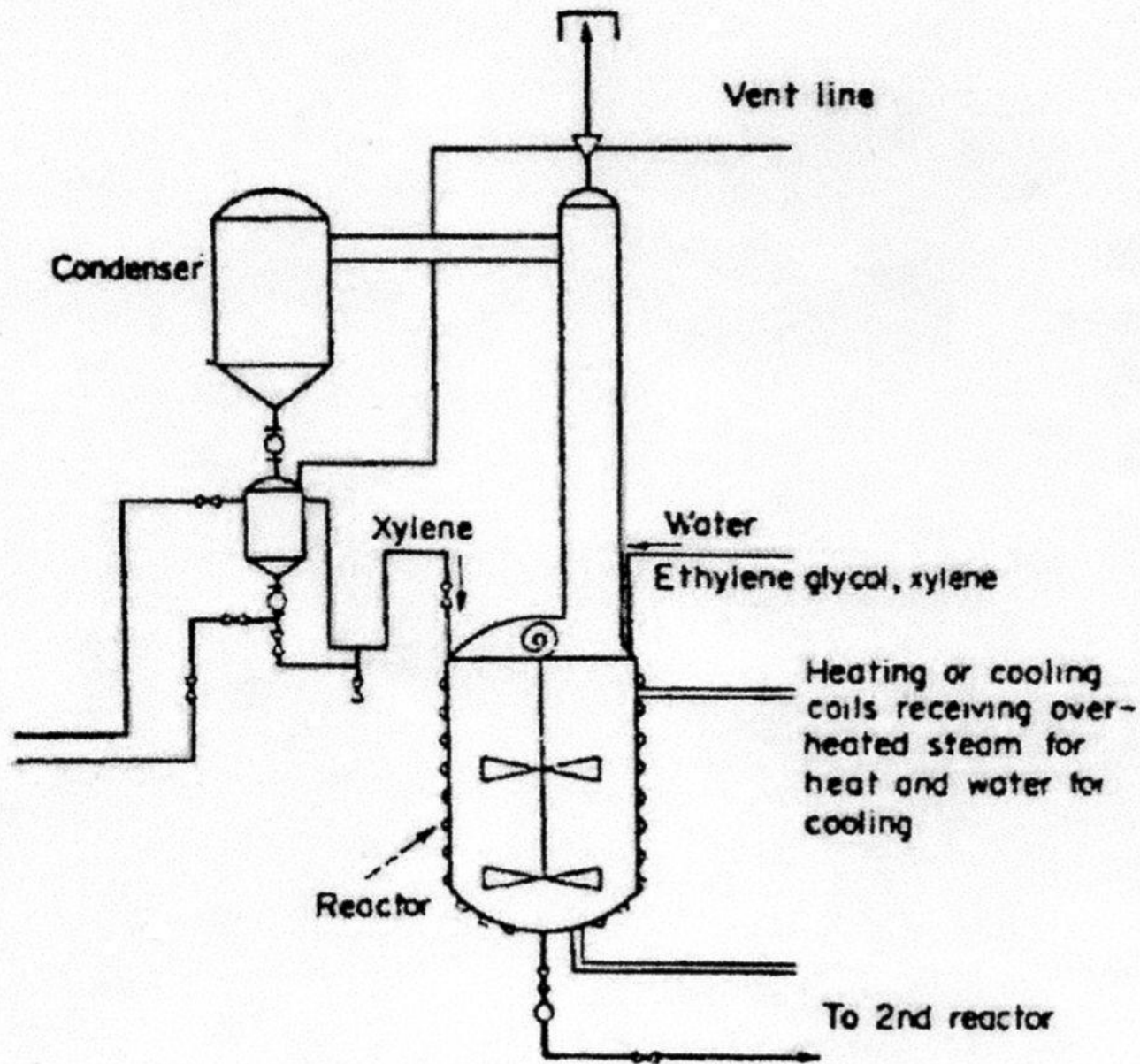
2,4,5-Triclorofenolo
TCF

Seveso – L'incidente

Nel pomeriggio del 9 luglio 1976 vennero alimentati al reattore, nell'ordine e sotto agitazione:

- 3235 kg di glicol etilenico
- 609 kg di xilene
- 2000 kg di 1,2,4,5-tetraclorobenzene
- 1100 kg di soda caustica

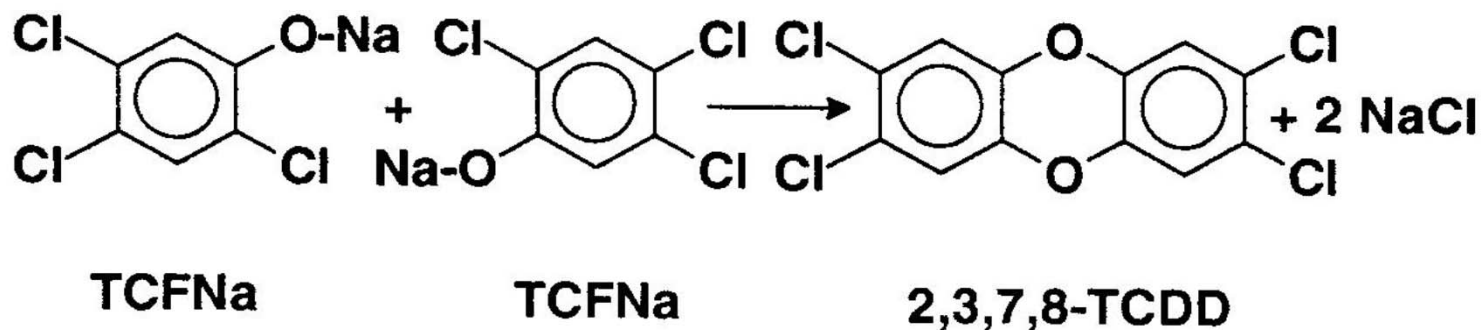
Le operazioni di caricamento del reattore cominciarono alle ore 16.



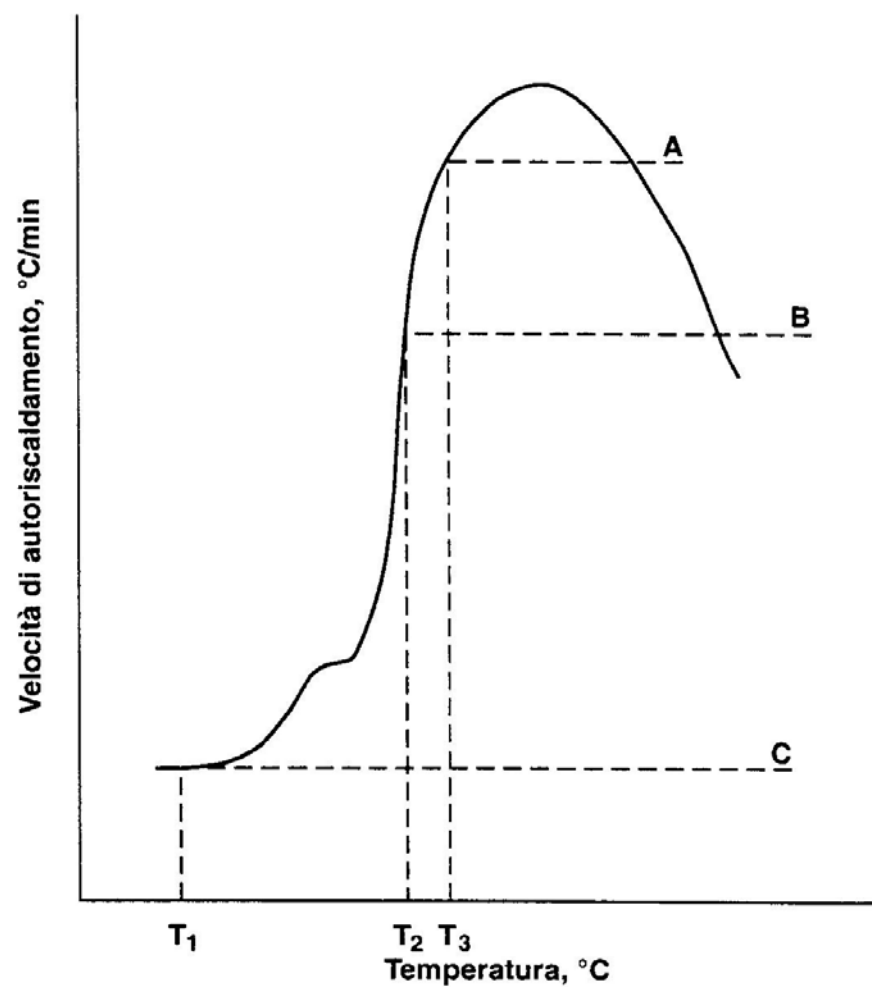
Seveso – L'incidente

Si è verificata la fuoruscita di parte del contenuto del reattore. La nube risultante conteneva anche diossina che si forma dalla condensazione di due molecole di triclorofenato di sodio.

(Diossina = 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD))



La sensibilità degli strumenti



Risultati più significativi

Hoffmann-La Roche [H. Kunzi: *Chimia*, 36, 162 (1982)]

- ❖ prove in miniautoclave non mostrano effetti esotermici al di sotto di 200 °C;
- ❖ nel calorimetro Sikarex, in condizioni isoterme, la decomposizione procede con velocità apprezzabile al di sopra di 200 °C. In condizioni adiabatiche, a 160 °C la miscela si riscalda in un giorno di circa 2 °C, in quattro giorni di circa 10 °C. A 180 °C si osserva solo un piccolo gradiente di temperatura che si esaurisce dopo 24 ore;
- ❖ In vaso Dewar a 180 °C si osserva un ΔT di soli 1-2 °C e una velocità di aumento della pressione di 10 mbar/h

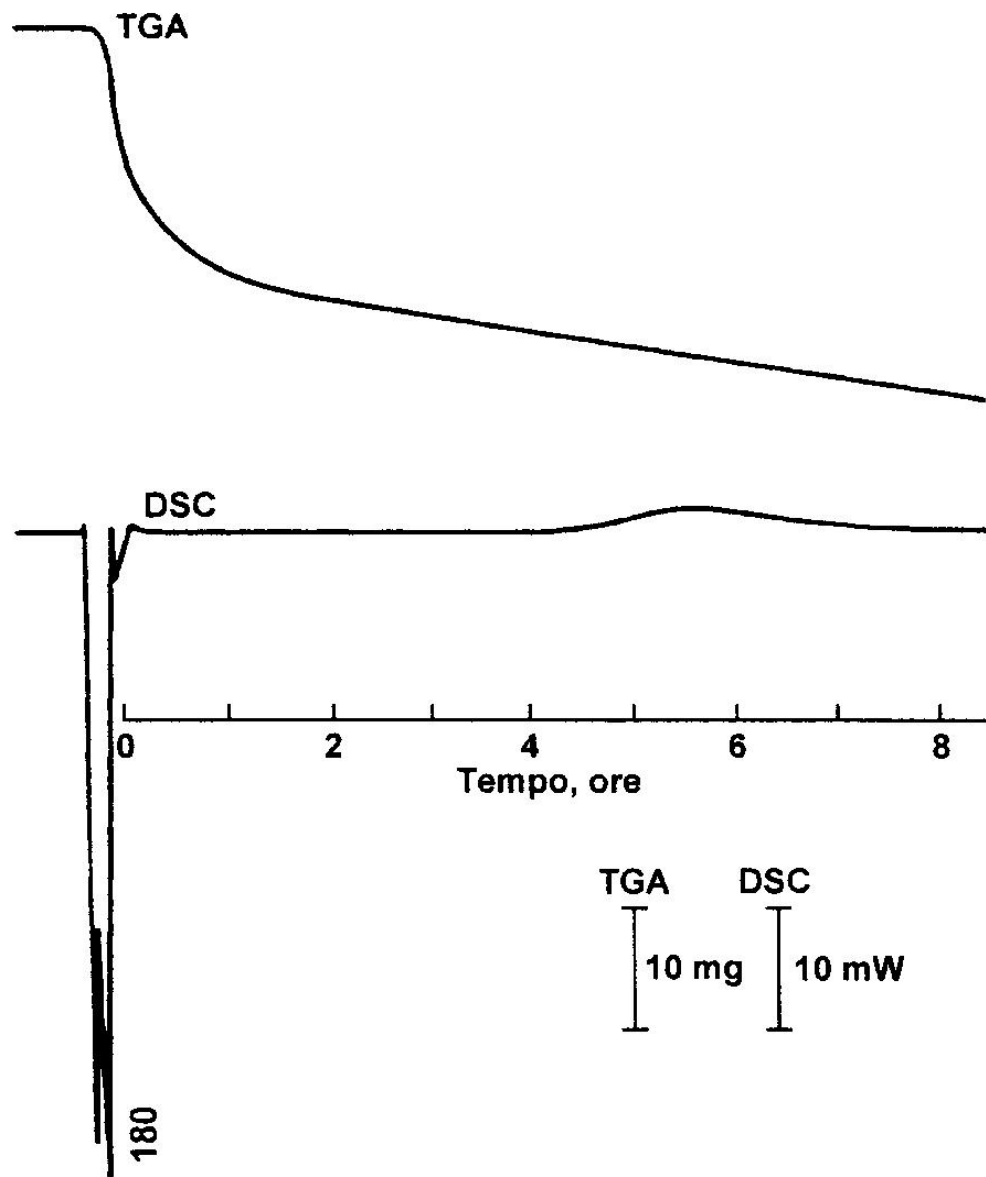
Risultati più significativi - segue

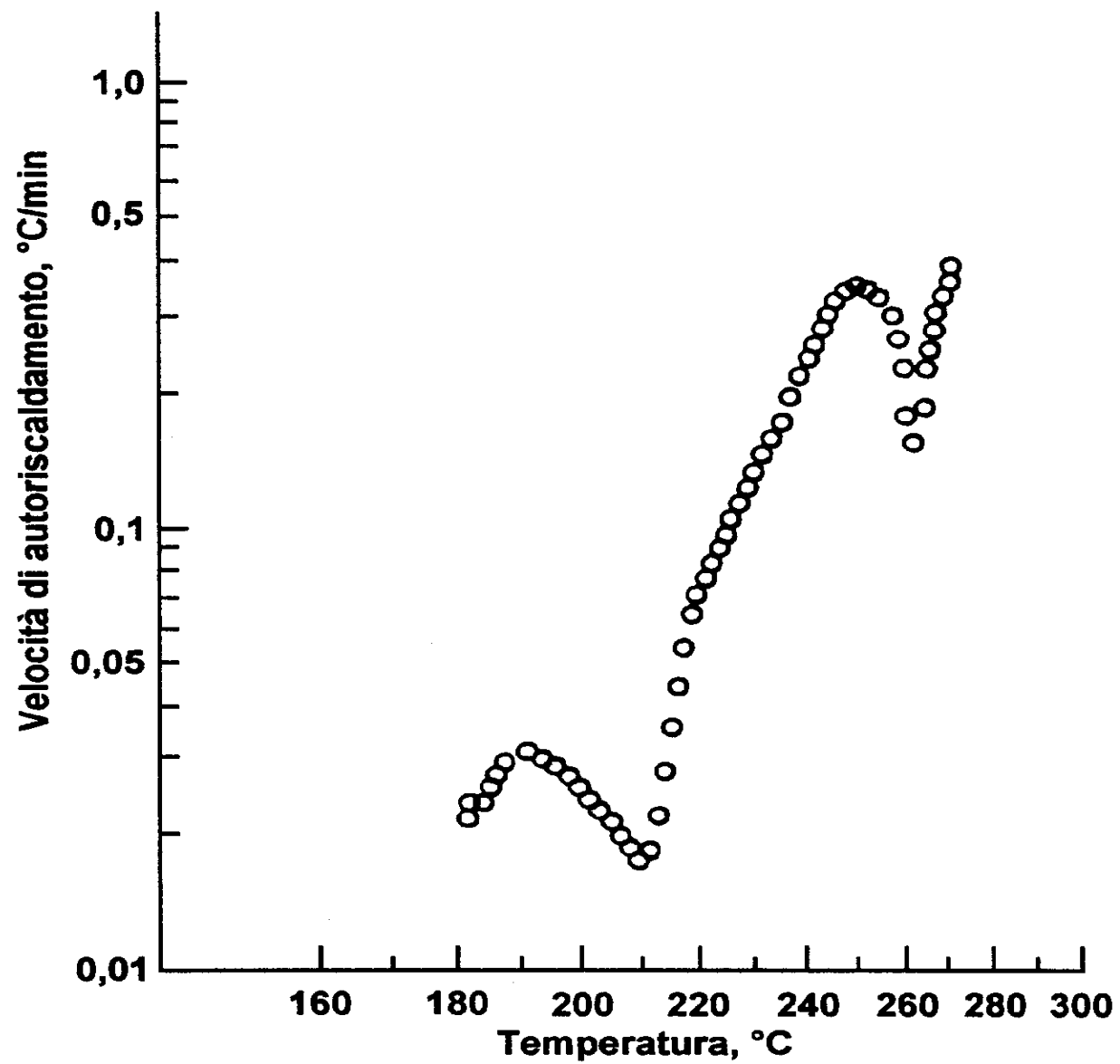
Givaudan [C. Salomon, *Chimia*, 36, 133 (1982)]

- ❖ Con prove DTA sulla miscela di reazione con una velocità di riscaldamento di $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ la T_0 rilevata è $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ mentre con una velocità di $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ è $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ❖ E' stato anche stimato che in condizioni adiabatiche:
 - a 160°C sarebbero necessari 5-10 giorni per produrre un riscaldamento di 20°C ;
 - per avere lo stesso aumento di temperatura in circa 7-8 ore sarebbe necessaria una temperatura iniziale di $185\text{-}190^{\circ}\text{C}$

La sperimentazione SSC

- ❖ prove DTA effettuate con uno strumento del 1970 non mostrano effetti esotermici al di sotto di 230 °C;
- ❖ l'atmosfera che circonda il campione e il materiale del contenitore non influenzano il comportamento termico della miscela di reazione;
- ❖ prove TGA/DSC hanno rivelato, sia in condizioni dinamiche che isoterme una reazione debolmente esotermica, prima sconosciuta, quando la temperatura della miscela raggiunge 180 °C. A 230 °C iniziano le reazioni di decomposizione più violente già descritte in precedenza.





Gustin (Trans IChemE, Vol 80, Part B, p. 17, 2002)

Per Gustin la causa dell'instabilità della massa è da attribuire alla presenza di **soda anidra in eccesso** e di glicol nella miscela finale. In tali condizioni il glicol non è solo un solvente ma reagisce con la soda per dare sodio glicossido e acqua.



La distillazione sotto vuoto dell'azeotropo xilene-acqua favorisce la reazione.



ΔH_f (25°C) EG (l)	ΔH_f (25°C) DEG(l)	ΔH_f (25°C) H ₂ O
-454,93 kJ/mol	-637,03 kJ/mol	-285,83 kJ/mol
T, °C	ΔH_r , kJ/mol	ΔG , kJ/mol
25	-6,50	-3,67
100	-6,43	-3,00
158	-7,5	-2,40

Salomon, Chimia, 1982

“la miscela di Seveso” lasciata a 158°C riprodotta in laboratorio in scala ridotta aveva la seguente composizione:

40 % triclorofenato di sodio

6 % NaOH libera

30 % glicol (libero o come sale di sodio)

11 % cloruro di sodio

13 % glicoli di- e polietilenici

Sono note altre reazioni

Già nel 1859, riscaldando una miscela di glicol e potassa **Wurtz** ottenne ossalato di potassio e idrogeno:



Nel 1904, riscaldando una miscela equimolecolare di glicol etilenico e soda a 230 °C, **Nef** ha ottenuto idrogeno, glicol di- e tri-etilenico, metanolo, etanolo, formiato, acetato, ossalato e carbonato di sodio.

Nel 1928 **Fry e Schulze**, con nuovi esperimenti e con un meccanismo più elaborato, hanno confermato la formazione di ossalato e carbonato di sodio e di idrogeno gassoso.

reazione 1



(ossalato di sodio) reazione 1

reazione 2



(carbonato di sodio) reazione 2



ΔH_f (25 °C)

Glicol etilenico (l) = -454,93 kJ/mol

NaOH (s) = -425,80 kJ/mol

NaOH (a) = -469,86 kJ/mol

Ossalato di sodio (s) = -1315 kJ/mol

Idrogeno (g) = 0

T, °C	ΔH_r , kJ/mol con NaOH (s)	ΔG , kJ/mol con NaOH (s)	ΔH_r , kJ/mol con NaOH (a)	ΔG , kJ/mol con NaOH (a)
25	-8,48	-87,16	+79,65	-10,76
100	-18,63	-105,8	+ 78,33	-33,45
158	-38,80	-117,86	+74,84	-50,59
175	-41,82	-120,93	+73,54	-55,51
200	-46,52	-125,20	+71,41	-62,65
300	-81,61	-139,58	+59,91	-89,94



ΔH_f (25 °C)

Glicol etilenico (l) = -454,93 kJ/mol

NaOH (s) = -425,80 kJ/mol

NaOH (a) = -469,86 kJ/mol

Carbonato di sodio (s) = -1130,77 kJ/mol

Idrogeno (g) = 0

T, °C	ΔH_r , kJ/mol con NaOH (s)	ΔG , kJ/mol con NaOH (s)	ΔH_r , kJ/mol con NaOH (a)	ΔG , kJ/mol con NaOH (a)
25	-103,41	-254,36	+72,84	-101,56
100	-105,87	-292,08	+88,05	-147,35
158	-130,12	-319,15	+97,16	-184,62
175	-131,04	-326,59	+99,67	-195,78
200	-132,59	-337,46	+103,25	-212,36
300	-167,29	-379,65	+115,75	-280,77

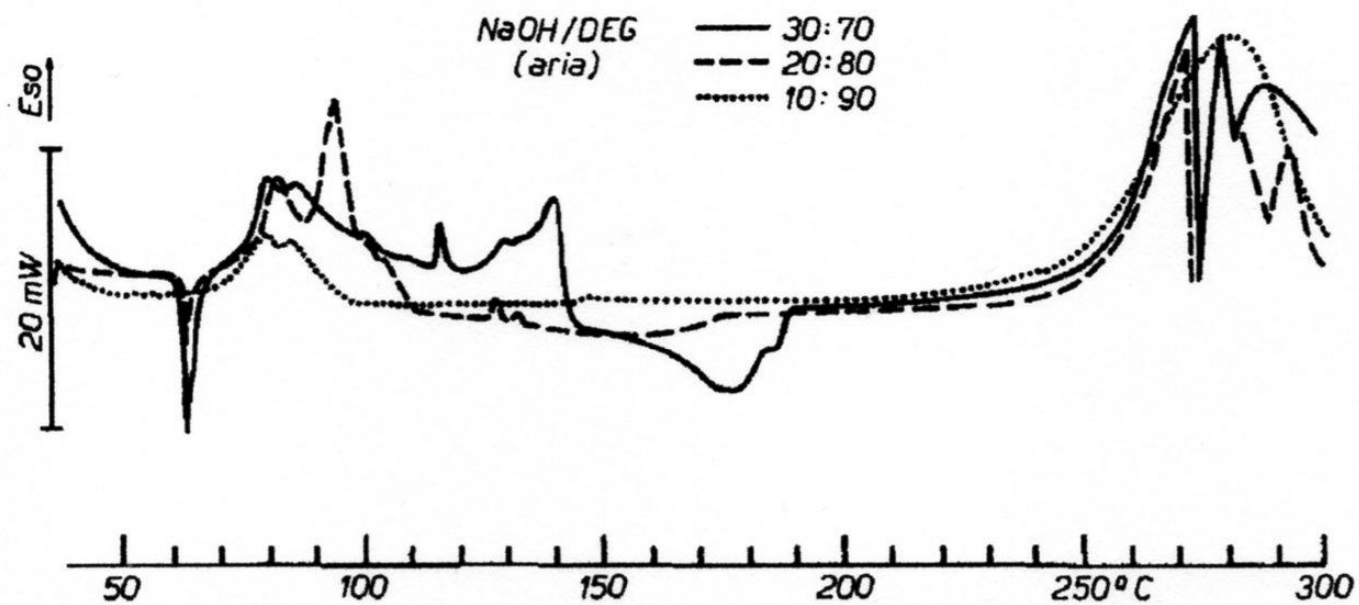
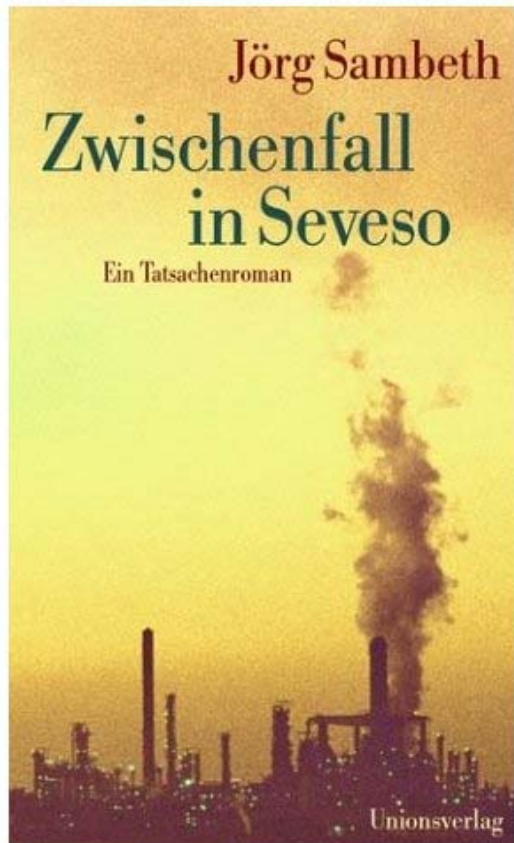


Fig. 3 - Curve DSC delle miscele NaOH/DEG in aria. Velocità di riscaldamento 0,5 °C/min.



J. Sambeth: Chimica e Industria, **86** [7] 28 (2004)

Durante la fase di sviluppo del processo non è stata condotta nessuna ricerca nemmeno bibliografica, per cui il management non era a conoscenza degli incidenti precedenti. La compagnia non aveva esperienza precedente con la sintesi di fenoli e ancor meno con i clorofenoli. Non era mai stato stabilito alcun contatto con altri fabbricanti del settore.

Già agli inizi del 1970 la situazione critica dell'Icmesa era nota. La fabbrica non dava profitti; in tali circostanze gli investimenti erano considerati controproducenti e si è preferito investire in altri siti del gruppo più produttivi. La sola conclusione logica sarebbe stata la chiusura della fabbrica. Ma non fu fatto.