

Tribunale di Venezia
Procedimento penale N° 3340/96 R.G.N.R. e N° 115/98 R.G.N.R.

**RELAZIONE TECNICA CONCERNENTE IMPIANTI E PROCESSI
PRODUTTIVI DEL PETROLCHIMICO E DELLA MONTEFIBRE DI
PORTO MARGHERA.**

***LE PRODUZIONI DI 1,2-DICLOROETANO, CLORURO DI VINILE,
POLIVINILCLORURO (MATERIE PRIME, INTERMEDI, ADDITIVI,
SOTTOPRODOTTI E RESIDUI DI PROCESSO), GLI AGENTI TOSSICI E
CANCEROGENI PRESENTI NEGLI AMBIENTI DI LAVORO, IL LORO
MONITORAGGIO, LE LORO PROPRIETÀ E L'ESPOSIZIONE DEGLI
ADDETTI.***

Ing. Roberto CARRARA – Dr. Luigi MARA – Ing. Bruno THIEME

Consulenti tecnici delle Parti Civili Medicina Democratica, A.LL.C.A. Federazione
di Venezia, A.LL.C.A. Nazionale, Confederazione Unitaria di Base – (C.U.B.),
Associazione Salvaguardia Malcontenta

Difese dagli Avvocati Luigi Scatturin, Nereo Battello, Sandro Canestrini,
Gastone Dall'Asen, Alessandro Gamberini, Gianni Lanzinger, Marco Sforzi,
Prof. Lorenzo Picotti, Vincenzo Todesco

Milano/Venezia 24 ottobre 1999

PREMESSA

La presente relazione tecnica si articola seguendo gli argomenti illustrati dai C.T.P. durante le loro audizioni del 16 e 18 giugno 1999 e tenendo conto del loro controesame in aula del 21 settembre 1999.

Questi CTP (Roberto Carrara e Luigi Mara) segnalano che i verbali relativi alle loro audizioni del 16 e 18 giugno 1999 e al loro controesame del 21 settembre 1999 contengono degli errori materiali di trascrizione, fatto più che comprensibile. Al di là delle forme di rito, la presente relazione tecnica va assunta anche come correzione di tali errori materiali.

Gli argomenti qui trattati sono presentati nei seguenti capitoli:

1. Generalità sul Petrolchimico di Porto Marghera (impianti, loro ubicazione e tempo di vita, tipo di produzioni).
2. Ciclo del cloruro e policloruro di vinile (potenzialità installata e suoi potenziamenti nel tempo, anni di attività degli impianti, stato degli impianti).
3. Schema generale del ciclo per la produzione di 1,2-DCE, CVM, PVC (impianti e processi coinvolti direttamente e indirettamente nella filiera produttiva).
4. La produzione di CVM da cracking del 1,2-DCE e da sintesi con Acetilene. Gli impianti CV11 e CV10 del Petrolchimico (schemi di processo, stato degli impianti e andamento nel tempo della capacità produttiva installata, tecnologia adottata, tecnologia disponibile e loro confronto).
5. Produzione di 1,2-DCE e di CVM presso gli impianti CV23 e CV22 (fonti di emissione delle sostanze tossiche, loro origine con schemi esemplificativi: reattore, guardia idraulica, valvole con tenute a “*baderna*”, altre).
6. Note relative alle caratteristiche e alla produzione dell’1,2-DCE (proprietà chimico-fisiche e tossicologiche, tecnologia adottata presso il Petrolchimico e tecnologia disponibile a minor impatto ambientale).
7. Generalità sulla polimerizzazione del Cloruro di vinile (CVM) a Polivinilcloruro (PVC) caratteristiche, usi dei PVC e alcuni dati economici.
8. Le polveri di PVC, le loro caratteristiche granulometriche, morfologiche e compositive e i rischi relativi per i lavoratori esposti.
9. I processi di polimerizzazione in sospensione del CVM realizzati presso gli impianti CV14 e CV16 (caratteristiche degli impianti, schemi di processo, inquinamenti degli ambienti di lavoro, mansioni a più elevato rischio cui sono stati

esposti gli addetti, eventi gravi). Recupero delle polveri di PVC attraverso l'impianto installato nel reparto CV14/CV16.

10. I processi di polimerizzazione del CVM in emulsione realizzati presso gli impianti CV6 (schema di processo, caratteristiche degli impianti e fonti inquinanti degli ambienti di lavoro, mansioni ad elevato rischio cui sono stati esposti gli addetti, eventi gravi).
11. Produzione del Cloruro di benzile e del Cloruro di benzale presso il reparto BC1 (schema di processo, inquinanti dell'ambiente di lavoro ed esposizione degli addetti e loro mansioni a più elevato rischio).
12. Produzione del terpolimero PPB presso gli impianti CV8 (schema di processo, contaminanti ambientali ed esposizione degli addetti, mansioni a più elevato rischio per gli stessi).
13. Produzione delle diverse formulazioni di PVC presso gli impianti CV15 (schemi di lavorazione, inquinanti dell'ambiente di lavoro ed esposizione degli addetti, mansioni a più elevato rischio, eventi gravi).
14. Caratteristiche dell'impianto pilota CER/PVC del Petrolchimico (schema dell'impianto e sue apparecchiature, operazioni critiche per gli addetti, eventi gravi).
15. Caratteristiche dell'impianto pilota e di produzione della fibra vinilica presso la società Montefibre (schema del processo, inquinanti ambientali cui erano esposti gli addetti, operazioni a più elevato rischio, eventi gravi).
16. La mancata informazione sui rischi lavorativi specifici e su come prevenirli. La carente gestione e la mancata manutenzione degli impianti. L'inattendibilità, ai fini della tutela della salute, dei limiti di esposizione agli agenti cancerogeni. Il monitoraggio della contaminazione ambientale nei luoghi di lavoro e l'inattendibilità dei sistemi di monitoraggio adottati al Petrolchimico di Porto Marghera.
17. Sostanze utilizzate e prodotte nei processi produttivi analizzati, loro proprietà chimico-fisiche, tossicologiche e loro classificazione secondo le normative comunitarie, delle agenzie internazionali e delle leggi nazionali.
18. Osservazioni conclusive.
19. Allegati.

1. Generalità sul Petrolchimico di Porto Marghera

Per una più esaustiva valutazione dello stato degli impianti, presente e passato, adibiti alla produzione di 1,2-Dicloroetano (1,2-DCE), Cloruro di vinile monomero (CVM), Polivinilcloruro (PVC) e di altri composti (materie prime, intermedi e additivi) utilizzati nella medesima filiera produttiva, risulta interessante delineare una visione di insieme del polo chimico in questione nel quale la “*filiera*” 1,2-DCE/CVM/PVC è inserita.

Si tratta di un sistema complesso ubicato su vaste aree le cui unità produttive (impianti) sono interdipendenti l'una dall'altra, seppur con gradi diversi (al riguardo si veda la Figura 3.1 nel successivo capitolo 3).

Nelle Figure 1.1 e 1.2 si mostrano rispettivamente i siti ove sono ubicati gli impianti del Petrolchimico e della Montefibre di Porto Marghera; mentre le Tabelle da 1.1 a 1.7 presentano i diversi cicli produttivi (*Filiera del cloro: Ciclo del cloruro e policloruro di vinile; Ciclo dell'acido acetico e degli acetati; Ciclo dei composti fluorurati; Cicli dei cianuri, dei metacrilati e dell'acrilonitrile; Cicli del caprolattame, del nylon 6 e dei tereftalati; Cicli degli isocianati e di impianti vari; Cicli di composti inorganici*) e, per ogni impianto, si riportano rispettivamente: la sigla convenzionale, la o le sostanze prodotte, la società che ha commissionato l'impianto, la data di costruzione e quella della eventuale fermata dell'impianto, l'attuale proprietà, gli anni di attività dell'impianto al momento della sua fermata o se attivo al giugno 1999.

I dati riportati nelle tabelle sono desunti dalla documentazione agli atti e da informazioni raccolte dagli scriventi fra i lavoratori del Petrolchimico.

Nella Scheda 1.1 si presentano alcuni dati relativi al 1996, di fonte Enichem, sulle caratteristiche globali degli impianti della stessa società presso il Petrolchimico. Su tali dati, pubblicizzati dalla Società con chiaro intento agiografico, i sottoscritti consulenti avanzano delle riserve in quanto, in particolare per i costi che si dichiarano sostenuti a fini manutentivi, a tale voce sono frequentemente attribuiti (anche a fini di bilancio e fiscali) costi che in realtà si riferiscono ad investimenti di altro genere e comunque non dovuti a interventi per il mantenimento della sicurezza degli impianti e dell'igiene ambientale.

Figura 1.1

Petrolchimico di Porto Marghera: planimetria con ubicazione degli impianti

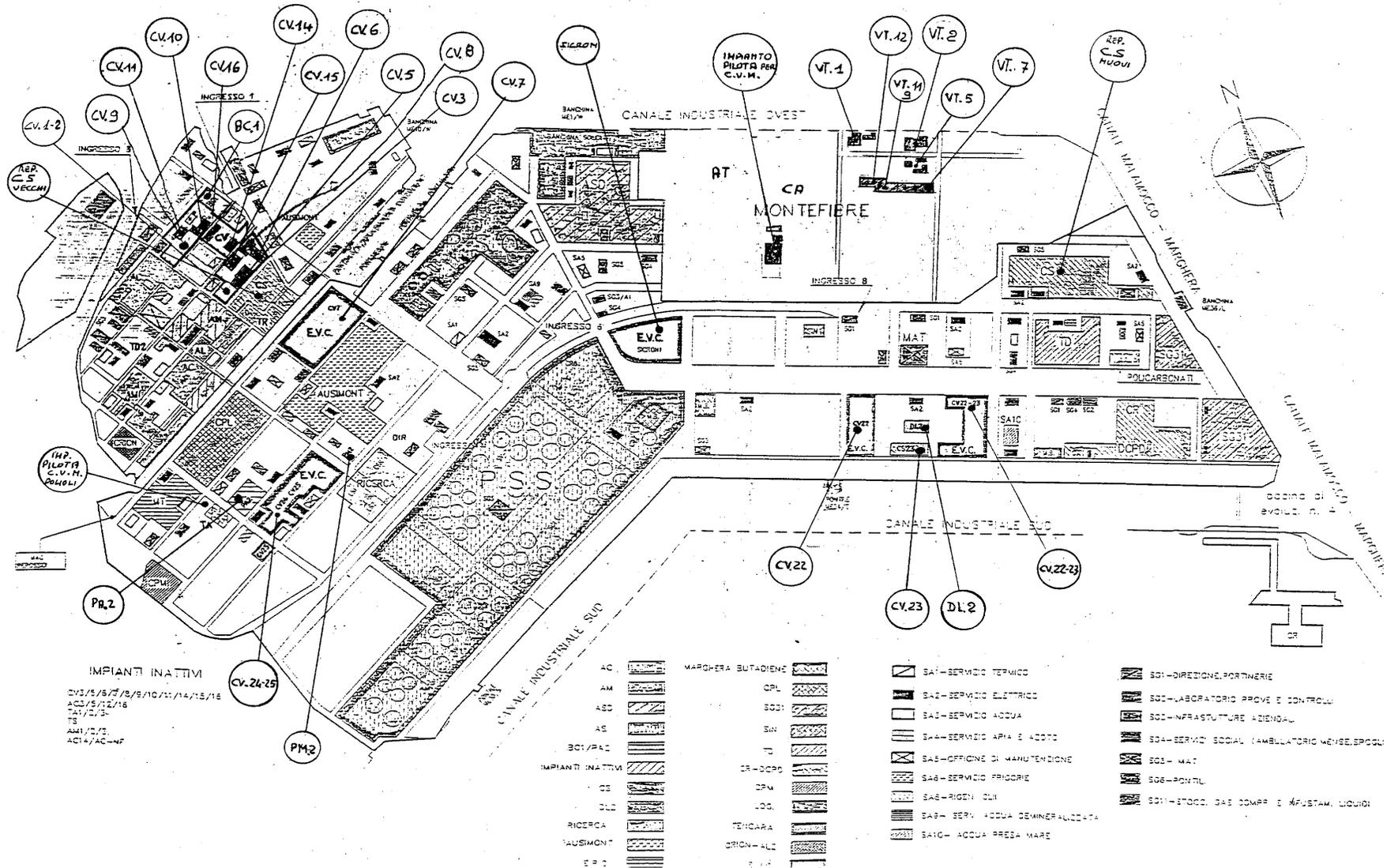
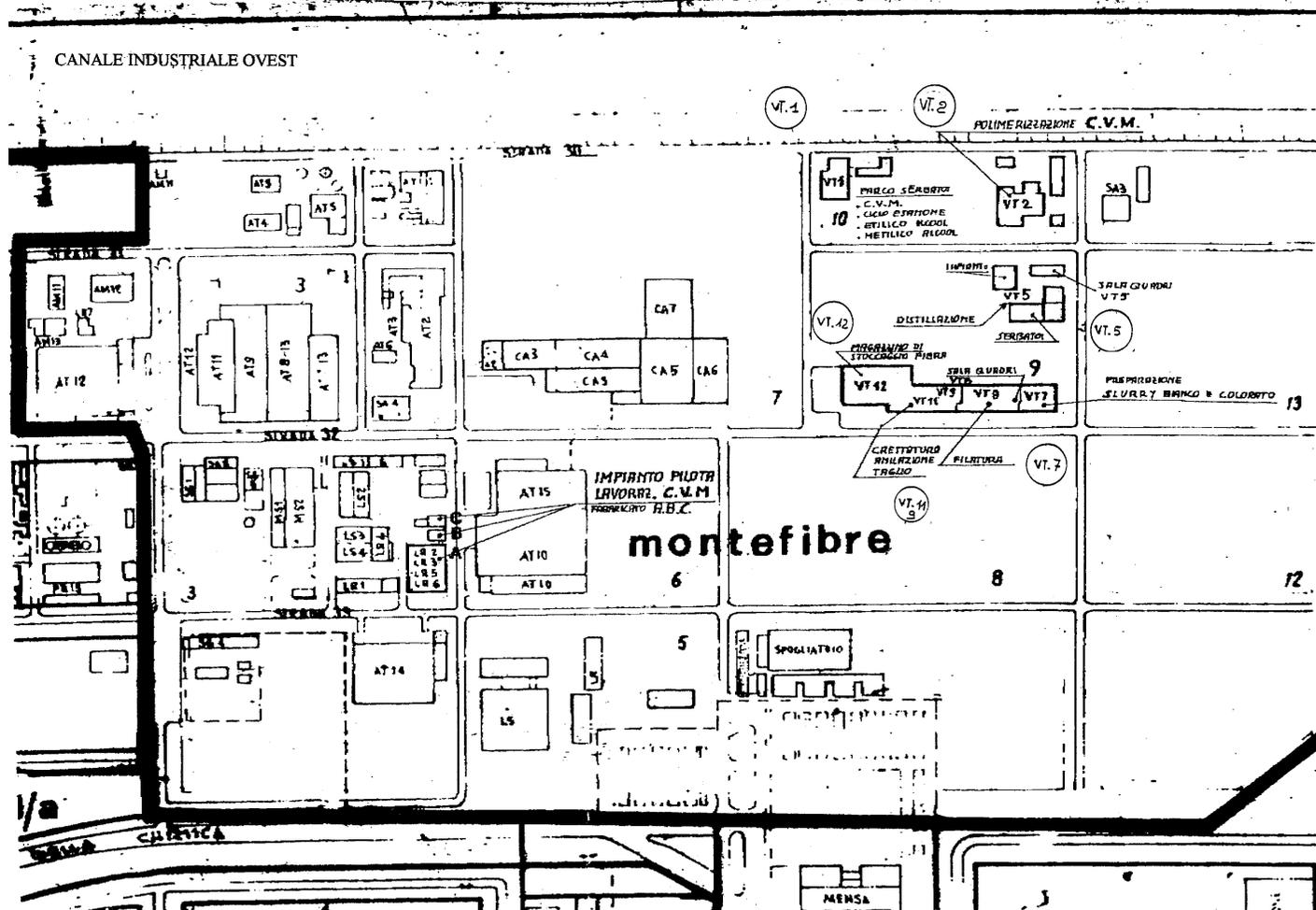


Figura 1.2

Montefibre di Porto Marghera: planimetria con ubicazione degli impianti



Scheda 1.1
Petrolchimico di Porto Marghera.
Impianti ENICHEM 1996

Personale:

Dirigenti	17
Quadri e Impiegati	1329
Operai	1345
Totale	2691

Produzioni Ton/anno

Etilene	392.000
Caprolattame	113.000
Cloro	164.000
1,2-DCE (ex DL1)	68.000
Cianuri	8.000
Benzene	97.000
TDI	90.000
Ipoclorito di sodio	45.000
Soda caustica 50%	400.000

<i>Ricavi netti + cessioni:</i>	1.600 Miliardi di Lire
<i>Costi di manutenzione:</i>	100 Miliardi di Lire

Reti di condotte sotterranee collegano il Petrolchimico con gli stabilimenti di Ferrara (95 km), Mantova (125 km) e Ravenna (169 km)

<i>Rete stradale interna al Petrolchimico:</i>	100 km
<i>Linee ferroviarie interne:</i>	27 km
<i>Pontili:</i>	4
<i>Banchine per prodotti liquidi:</i>	2
<i>Traffico annuo di merci:</i>	oltre 10.000.000 ton

Fonte: Enichem

PETROLCHIMICO DI PORTO MARGHERA, IMPIANTI COSTRUITI DAL 1951 AL 1987

TABELLA 1.1 – Filiera del cloro: ciclo del cloruro e policloruro di vinile

SIGLA IMPIANTI	PRODUZIONI	ANNO DI MESSA IN MARCIA	SOCIETÀ ORIGINARIA	SOCIETÀ ATTUALE (1997)	ANNO DI FERMATA	ANNI DI ATTIVITÀ
CS 3-4-5	Cloro – soda – ipoclorito	1951-52	Sicedison		1972-1994	21-42
AC2	Acetilene da carburo	1951-52	Sicedison		1970	19
TR1-TR2	Tetracloroetano	1951-54	Sicedison		1991	40
TS 1-2	Trielina	1951-54	Sicedison		1991	40
TR 4	Tetracloroetano	1957-60	Sicedison		1991	34
CV 1	Cloruro di vinile monomero	1951-54	Sicedison		1970	19
CV 3	Cloruro di polivinile	1951-54	Sicedison		1970	19
AC 3	Acetilene e gas povero	1953	Sicedison		1981	28
PA 1	Plastificanti	1953	Sicedison		1967	14
CV 5	PVC granuli	1953	Sicedison		1990	37
CS4	Ipoclorito	1956	Sicedison		1994	38
CS 7	Soda concentrata	1954	Sicedison		1991	37
CS 11	Acido muriatico	1954	Sicedison		1981	27
CV 6	PVC in emulsione	1956	Sicedison		1990	34
CV 8	PPB Sospendente per polimerizzazione del CVM	1956	Sicedison		1989	33
BC 1	Cloruro di benzile e benzale	1957	Sicedison	Enichem SpA	1997	40
CV 10	Cloruro di vinile monomero	1957	Sicedison		1985	28
CV 11	Cloruro di vinile monomero	1958	Sicedison		1985	27
CV 14	PVC in sospensione	1958	Sicedison		1987/88	29
CV 16	PVC in sospensione	1961	Sicedison		1987/88	26
AC 1	Acetilene da metano	1969	Sicedison	Enichem SpA	In marcia	30

Segue

Segue tabella 1.1

SIGLA IMPIANTI	PRODUZIONI	ANNO DI MESSA IN MARCIA	SOCIETÀ ORIGINARIA	SOCIETÀ ATTUALE (1997)	ANNO DI FERMATA	ANNI DI ATTIVITÀ
PA2- PA3	Plastificanti e anidride ftalica	1957-60	Sicedison	Enichem SpA	1998	41
CV 15	PVC granuli	1960	Sicedison		1990	30
CV 22	Cloruro di vinile monomero	1971	Montedison	E.V.C. Polymer	In marcia	28
CV 23	Dicloroetano	1972	Montedison	E.V.C. Polymer	In marcia	27
CV 24	PVC in sospensione	1971	Montedison	E.V.C. Polymer	In marcia	28
SICRON 1	PVC granuli	1987	E.V.C. Polymer	E.V.C. Polymer	In marcia	12
DL 2 (*)	Percloroetilene Tetracloruro di carbonio	1972	Montedison	Enichem SpA	In marcia	27
CS 24	Ipoclorito	1971	Montedison	Enichem SpA	In marcia	28
CS 23-25	Idrogeno – Cloro – Soda caustica	1971	Montedison	Enichem SpA	In marcia	28
CS 28	Acido muriatico	1971	Montedison	Enichem SpA	In marcia	28
CR 1-3	Etilene e Propilene	1972	Montedison	Enichem SpA	In marcia	27

(*) Nel 1998 su questo impianto sono stati effettuati interventi tecnologici tesi a trasformarlo in un impianto per la produzione di 1,2-Dicloroetano senza che tale trasformazione sia stata autorizzata dalle competenti autorità.

TABELLA 1.1bis. – Filiera del cloro: laboratori ricerca e sviluppo, stoccaggi

PSO*	Parco serbatoi CVM	'61-'70	Montedison	Enichem SpA	In marcia	38-29
PSS**	Parco serbatoi DCE	'61-'70	Montedison	Enichem SpA	In marcia	38-29
LS2	Centro ricerche e sviluppo PVC (vecchio) e nuovo	('57-'63) 1971-'72	Montedison	E.V.C Polymer	In marcia	27
Ex PA3***	Impianto pilota PVC (vecchio) e nuovo	1957-1963	Montedison	E.V.C Polymer	1996	24
LABO	Laboratori campionamento e analisi DCE/CVM/PVC		Montedison	E.V.C Polymer	In marcia	
PM 1-2	Semilavorati PVC		Montedison			

- (*) Questo parco serbatoi è relativo ai pontili 2, 3 e 4. Il CVM viene stoccato nei serbatoi sferici SR103 e SR104, di capacità 1000 mc ciascuno, e nel serbatoio SR292, di capacità 2000 mc. Il CVM qui movimentato proviene anche dall'esterno del Petrolchimico.
- (**) Questo parco serbatoi è relativo ai pontili 2, 3 e 4. Il DCE viene stoccato nei serbatoi SR044 di capacità 10.000 mc e SR097 da 1000 mc.
- (***) La prima unità dell'impianto pilota era ubicata al piano terra adiacente al centro ricerche posto a sinistra della portineria 3 del Petrolchimico; successivamente fu realizzata una seconda versione, progressivamente ampliata, collocata accanto al reparto PA2/ex PA3.

PETROLCHIMICO DI PORTO MARGHERA, IMPIANTI COSTRUITI DAL 1953 AL 1957

TABELLA 1.2. - Ciclo dell'acido acetico e degli acetati

SIGLA IMPIANTI	PRODUZIONI	ANNO DI MESSA IN MARCIA	SOCIETÀ ORIGINARIA	SOCIETÀ ATTUALE (1997)	ANNO DI FERMATA	ANNI DI ATTIVITÀ
AC 4	Acetaldeide	1953	ACSA		1964	11
AC 5	Acido acetico	1953	ACSA		1989	36
AC9 / A-B	Acetato di butile	1953	ACSA		1992	39
AC 9 / A-E	Acetato di etile	1954	ACSA	Enichem SpA	In marcia	45
AC 8	Anidride acetica	1955	ACSA		1972	17
AC 11	Aceato di vinile monomero	1957	ACSA	Enichem SpA	In marcia	42
AC 12-16	Acetato di polivinile e alcool polivinilico	1957	ACSA		1984 -'85	27

PETROLCHIMICO DI PORTO MARGHERA, IMPIANTI COSTRUITI DAL 1956 AL 1994

TABELLA 1.3. - Ciclo dei composti fluorurati

SIGLA IMPIANTI	PRODUZIONI	ANNO DI MESSA IN MARCIA	SOCIETÀ ORIGINARIA	SOCIETÀ ATTUALE (1997)	ANNO DI FERMATA	ANNI DI ATTIVITÀ
FO 2-5	Acido fluoridrico	1956	ICPM	Ausimont	In marcia	43
FO 3	Criolite	1956	ICPM		1976	20
FO 6	Fluoruro di alluminio	1960	ICPM		1976	16
FO 7	Bifluoruro di alluminio	1960	ICPM		1979	19
FR 1	Algofreni P	1963	Edison	Ausimont	In marcia	36
FR 2	Algofreni P	1973	Montedison	Ausimont	In marcia	26
FR 4-5	Tetrafluoroetilene monomero	1968	Montedison		1988	20
HFA	Idrofluoroalcani	1994	Ausimont	Ausimont	In marcia	5

PETROLCHIMICO DI PORTO MARGHERA, IMPIANTI COSTRUITI DAL 1959 AL 1964

TABELLA 1.4. - Cicli dei cianuri, dei metacrilati e dell'acrilonitrile

SIGLA IMPIANTI	PRODUZIONI	ANNO DI MESSA IN MARCIA	SOCIETÀ ORIGINARIA	SOCIETÀ ATTUALE (1997)	ANNO DI FERMATA	ANNI DI ATTIVITÀ
AM 7	Acido cianidrico	1959	Sicedison	Enichem SpA	In marcia	40
AM 8	Cianuro di sodio/potassio	1960	Sicedison	Enichem SpA	In marcia	40
AM 9 (*)	Acentoncianidrina	1964	Edison	Atochem	In marcia	35
MT 1	Metilmetacrilato monomero	1964	Edison		1988	24
MT 2	Metilmetacrilato polimero	1964	Edison		1988	24
MT 3	Metilmetacrilato granuli	1964	Edison		1988	24
AM 10	Acrilonitrile	1960	Sicedison		1974	14

(*) Questo impianto fino al 1995 era di proprietà dell'Enichem SpA.

PETROLCHIMICO DI PORTO MARGHERA, IMPIANTI COSTRUITI DAL 1961 AL 1968

TABELLA 1.5. - Cicli del caprolattame, del nylon 6 e dei tereftalati

SIGLA IMPIANTI	PRODUZIONI	ANNO DI MESSA IN MARCIA	SOCIETÀ ORIGINARIA	SOCIETÀ ATTUALE (1997)	ANNO DI FERMATA	ANNI DI ATTIVITÀ
PR 15	Idrammina	1961	Sicedison	Enichem SpA	In marcia	38
PR 16-19	Caprolattame	1961	Sicedison	Enichem SpA	In marcia	38
PR 21	Nylon 6	1962	Edison		1978-1986	16-24
TA 1-3	Acido tereftalico	1968	Montedison		1982	14
TA 2	Dimetiltereftalato	1968	Montedison		1977	9

PETROLCHIMICO DI PORTO MARGHERA, IMPIANTI COSTRUITI DAL 1954 AL 1988

TABELLA 1.6. – Ciclo degli isocianati e impianti vari

SIGLA IMPIANTI	PRODUZIONI	ANNO DI MESSA IN MARCIA	SOCIETÀ ORIGINARIA	SOCIETÀ ATTUALE (1997)	ANNO DI FERMATA	ANNI DI ATTIVITÀ
TD 1-3-4-5	Toluendiisocianato TDI	1972	Montedison	Enichem SpA	In marcia	27
TD 2	Ossido di carbonio	1971	Montedison	Enichem SpA	In marcia	28
AL 1	Aria liquida-Ossigeno-Azoto	1954	Sicedison	CRIO	In marcia	45
AL 2	Aria liquida-Ossigeno-Azoto	1958	Sicedison	CRIO	In marcia	41
AL 3	Aria liquida-Ossigeno-Azoto	1962	Edison	CRIO	In marcia	37
AL 5	Aria liquida-Ossigeno-Azoto	1970	Montedison	CRIO	In marcia	29
SG 31	Impianto biologico	1978	Montedison	GEOS Ambiente	In marcia	21
CR8	Butadiene	1988	Marghera Butadiene	Marghera Butadiene	In marcia	11
Tencara	Cantieristica	1988	Montedison	Montedison	In marcia	11

PETROLCHIMICO DI PORTO MARGHERA, IMPIANTI COSTRUITI DAL 1954 AL 1968

TABELLA 1.7. – Cicli produttivi di composti inorganici

SIGLA IMPIANTI	PRODUZIONI	ANNO DI MESSA IN MARCIA	SOCIETÀ ORIGINARIA	SOCIETÀ ATTUALE (1997)	ANNO DI FERMATA	ANNI DI ATTIVITÀ
AM 1-3	Ammoniaca	1954	SODIPI		1977	23
AM 4	Ammoniaca soluzione	1954	SODIPI	Enichem SpA	In marcia	45
AM 6	Acido nitrico	1955	SODIPI	Enichem SpA	In marcia	44
AS 2	Acido solforico	1956	SIAI	Enichem SpA	In marcia	43
AS 3	Nitrato ammonico	1956	SIAI		1977	21
AS 5	Acido nitrico concentrato	1956	SIAI	Enichem SpA	In marcia	43
AS 7	Solfato ammonico	1956	SIAI	Enichem SpA	In marcia	43
AS 9 (*)	Solfato ammonico in soluzione	1960	SIAI	Enichem SpA	In marcia	39
AS 9 (*)	Solfato ammonico in soluzione (2°-3° ampliamento)	1963 1968	Edison	Enichem SpA	In marcia	36-31
AS 11 (*)	Oleum 115	1961	SIAI	Enichem SpA	In marcia	38
AS 11 (*)	Oleum 115	1966	Montedison	Enichem SpA	In marcia	33
AS 12	Solfato sodico e ammonico	1966	Montedison	Enichem SpA	In marcia	33
AS 13	Solfato ammonico in granuli	1966	Montedison	Enichem SpA	In marcia	33

(*) Gli impianti AS 9 e AS 11 risultano messi in marcia da società diverse in anni diversi.

Le tabelle evidenziano la generale vetustà degli impianti: un dato che costituisce un indice inequivocabile della loro obsolescenza tecnologica. Si tratta di condizioni (lo stato e le caratteristiche degli impianti) che rappresentano le cause primarie dei gravi impatti sanitari e ambientali determinati, per decenni, dai cicli produttivi del Petrolchimico di Porto Marghera (discorso analogo vale, sino alla loro chiusura, anche per i processi di produzione della fibra vinilica della società Montefibre). In particolare, dalle tabelle suddette si possono rilevare i dati relativi al tempo di vita medio dei diversi cicli produttivi (Tabella 1.8.), e precisamente:

TABELLA 1.8.

Tempo di vita medio di funzionamento degli impianti, fermati e attivi, del Petrolchimico di Porto Marghera

Tabella di riferimento	Tempo di attività alla fermata degli impianti (anni)			Tempo di attività degli impianti in produzione (anni)		
	<i>Media</i>	<i>Min.</i>	<i>Max</i>	<i>Media</i>	<i>Min.</i>	<i>Max</i>
1.1	30,6	14	42	26,3	12	30
1.2	26,0	11	39	43,5	42	45
1.3	18,8	16	20	27,5	5	43
1.4	21,5	14	24	38,0	35	40
1.5	15,8	9	24	38,0	38	38
1.6	–	–	–	27,8	11	45
1.7	22,0	21	23	38,4	31	45

Al di là di ogni altra considerazione, non c'è dubbio che il Petrolchimico di Porto Marghera è caratterizzato da un parco impiantistico vecchio che interessa tutti i cicli produttivi ivi compresi quelli dell'1,2-DCE, del CVM e dei PVC. (Per esempio, gli impianti adibiti alla produzione di plastificanti per i PVC, reparti PA2 – PA3, sono stati fermati solo nel 1998, dopo ben 41 anni).

Un altro dato di un certo interesse è rappresentato dal fatto che, generalmente, gli impianti in produzione sono in marcia da un tempo maggiore rispetto agli analoghi impianti fermati a suo tempo.

Ancora, gli impianti dei diversi cicli produttivi sono in attività (ad eccezione del "Sicron 1." e del "HFA", rispettivamente delle società E.V.C. ed AUSIMONT) mediamente da un minimo di 26,3 a un massimo di 43,5 anni!

Non sfuggirà ad alcuno che le caratteristiche e gli standard produttivi, ambientali e di sicurezza di un impianto chimico (*capacità produttiva installata, rese di processo e suoi effluenti, tipo e tempo di vita del catalizzatore, scelta dei materiali e dimensionamento delle apparecchiature e delle linee, tipologia delle valvole e della strumentazione per il controllo dei parametri di processo, sistemi di prevenzione, di*

protezione ambientale e depurazione dei reflui, di sicurezza, allarme, emergenza; ore annue di funzionamento degli impianti e tempi di fermata per effettuare gli interventi manutentivi, numero degli addetti diretti e indiretti, ect. ect.), così come il suo tempo di vita, vengono definiti al momento della progettazione e della costruzione sulla base dell'entità del capitale investito e del ritorno economico.

In altri termini, fissate le caratteristiche e gli standard di funzionamento di un impianto il suo tempo di vita diviene una conseguenza. È appena il caso di osservare che per garantire, durante l'arco di vita dell'impianto, gli standard di funzionamento originariamente definiti, si devono via via incrementare e adeguare nel tempo sia il volume che la qualità degli interventi manutentivi (preventivi, conservativi, programmati, straordinari) nonché quelli relativi alle analisi di controllo dei materiali e delle apparecchiature impiantistiche (analisi diagnostica e test di collaudo). In altre parole, il mantenimento degli standard originari di funzionamento, con l'aumentare del tempo di vita degli impianti, comporta l'aumento dei costi di gestione (lo si sottolinea, già preventivati in fase di progetto), e, quando tale gestione diviene antieconomica rispetto alla installazione di un nuovo impianto, si opta per quest'ultima soluzione.

Si tratta di una questione su cui il vertice di un'azienda è chiamato a decidere. Infatti, per restare al tema che ci occupa, il problema del rinnovo di un impianto (di un macchinario o di un'apparecchiatura) si pone per ragioni di sicurezza, di igiene del lavoro e di igiene industriale, di impatti sanitari e ambientali e, quindi, di rispetto dei diritti umani, nonché per la sua obsolescenza; quest'ultima è causa non secondaria di tali impatti. (Nella realtà produttiva del Petrolchimico di Porto Marghera non va taciuto che i costi umani, sociali ed economici, sono stati per decenni *esternalizzati*, ovvero scaricati sulla Collettività da parte delle società che hanno gestito e che gestiscono il Petrolchimico e la Montefibre di Porto Marghera).

In altri termini, in presenza delle condizioni suddette, la direzione di un'azienda è chiamata da ragioni etiche ancor prima che di stretta economia aziendale, a decidere per la sostituzione del vecchio e pericoloso impianto con uno nuovo intrinsecamente sicuro e affidabile realizzato attraverso il ricorso alle migliori soluzioni tecnico-scientifiche.

Rinnovo degli impianti che è stato colpevolmente escluso - come vedremo nello specifico per i cicli produttivi della filiera DCE/CVM/PVC - dalle società che gestivano e gestiscono il Polo chimico in questione.

Sul punto, non va taciuto che il problema del rinnovo di un impianto si pone anche sul semplice terreno economico (sempre che l'azienda *internalizzi* i costi ambientali e sociali e rispetti le leggi), ovvero, quando comincia a diventare economicamente conveniente sostituire un impianto esistente^{1, 2} con uno più moderno, affidabile e

¹ D. Nunes Vais, "Formula MAPI", Rivista di Ingegneria, Vol. IV, n° 10, pagg. 1177-1183, 1954.

² Tra i vantaggi della formula M.A.P.I. possiamo indicare:

a) *Mediante l'uso della formula M.A.P.I. si può determinare quale è il momento più opportuno per procedere al rinnovo del macchinario.* Quando il minimo contrapposto dell'attrezzatura proposta è minore di quello della vecchia, resta chiaramente indicata la convenienza dell'acquisto del nuovo macchinario. Con ciò si elimina uno degli inconvenienti maggiori dei metodi generalmente usati, secondo i quali o si calcola il numero degli anni che occorrono per ammortizzare il costo di tale impianto o macchinario mediante le economie che si realizzano con esso, oppure si calcola il saggio percentuale di reddito dell'investimento, derivante dalle economie. Una volta trovato che *il nuovo impianto o macchinario si ripagherà in tre anni*, oppure che renderà il 331/3 % del capitale

sicuro.

Il problema è di quelli che, in matematica, vanno sotto il nome di ricerca del minimo. Nel caso specifico, si tratta di determinare il “*minimo*” di una curva ad U, di cui il ramo di sinistra è rappresentato dall’elevato costo di esercizio di un’azienda che si ostini a lavorare con impianti, apparecchiature e macchinari oramai vecchi e sorpassati, mentre il ramo di destra costituisce l’elevato costo di un’azienda *ipotetica* che proceda a troppo frequenti rinnovi di impianti e macchinari.

Chi si affida più alla propria intuizione che a dati ragionamenti analitici, tende a situare il minimo della curva ad U in una posizione più o meno spostata a sinistra rispetto al valore “*vero*”, che solo una razionale impostazione, che *non esternalizzi* i costi sociali e ambientali e che non violi le leggi, permette di determinare con buona attendibilità.

Il tema del rinnovo degli impianti, dei macchinari e delle attrezzature, è stato studiato organicamente presso il reparto studi del *Machinery & Allied Productions Institute (M.A.P.I.)* di Chicago (U.S.A.) con la collaborazione di una commissione di esperti³.

In proposito, vanno ricordati dei noti fenomeni, tutt’altro che scontati: ogni impianto (o macchina o apparecchiatura) è soggetto all’usura materiale e, generalmente, a divenire sorpassato come concezione (*obsolescenza*) via via che gli anni passano.

Per inciso, si ricorda che per “*vita residua*” di un componente, si intende l’intervallo di tempo per cui il componente stesso può essere mantenuto ancora in esercizio con gli stessi parametri di funzionamento, prima di perdere totalmente la sua funzionalità in condizioni di sicurezza. I principali fenomeni che possono limitare la durata di esercizio (per esempio di un generatore di vapore o di un recipiente a pressione, apparecchi frequentemente installati negli impianti qui esaminati) dei componenti possono essere riassunti in tre cause principali:

- *l’usura*, dovuta a erosione e/o corrosione
- *la fatica*
- *il creep*, un componente funzionante in regime di creep⁴ è destinato a rompersi in

investito, resta pur sempre da decidere se il rinnovo sia opportuno o no;

- b) *La formula M.A.P.I. consente di accertare il costo del mancato rinnovo.* La soluzione ci dà una cifra in dollari, come il beneficio ottenibile dalla sostituzione per l’anno successivo al rinnovo. Tale cifra corrisponde esattamente alla perdita che risulterà dal mantenere in servizio l’impianto o il macchinario vecchio per un altro anno, qualora si decida di non rinnovarlo;
- c) *La formula M.A.P.I. costituisce un utile strumento per preventivare le spese di attrezzatura, in quanto ci dà il costo del mancato rinnovo, dando la precedenza a quelli che offrono il maggior vantaggio per ogni lira di capitale necessario;*
- d) *La formula tiene dovuto conto dell’obsolescenza e del deterioramento del macchinario.*

Va sottolineato con forza che la formula M.A.P.I. non calcola gli effetti in termini di impatti sanitari e ambientali nonché del grado di sicurezza degli impianti in funzione dei possibili gradi di obsolescenza degli impianti e delle scelte fatte o non fatte di rinnovo degli stessi. In altri termini, la formula M.A.P.I. pur tenendo nel “*dovuto conto l’obsolescenza e il deterioramento degli impianti o dei macchinari*”, rappresenta un metodo di calcolo che è influenzato principalmente da parametri economico-finanziari.

³ Nunes Vais, nell’articolo citato, segnala che le risultanze di questi studi svolti dal M.A.P.I. con la collaborazione di una commissione di esperti coordinati da George Terborgh, sono state pubblicate nel 1949 dagli stessi autori nel volume “*Dynamic Equipment Policy*”, che è un vero e proprio trattato di 290 pagine. Successivamente il M.A.P.I. ha condensato gran parte della materia in un più conciso volume di 78 pagine intitolato “*MAPI Replacement Manual*”, che in breve tempo è divenuto il testo di riferimento per i tecnici del settore.

⁴ Il creep si manifesta con due aspetti principali a livello macroscopico:

- la progressiva diminuzione nel tempo del carico di rottura;
- l’aumento nel tempo delle deformazioni anche sotto carico costante.

un tempo più o meno lungo per quanto possa essere la sollecitazione di lavoro.

Questo varrà anche per il nuovo impianto/processo: è, infatti, noto che si verrà man mano determinando una differenza fra le prestazioni dell'impianto in servizio e quelle che si potrebbero ottenere da nuovi e migliori impianti/processi che si renderanno via via disponibili sul mercato.

La differenza potrebbe essere dovuta alla semplice usura materiale dell'impianto in funzione, ovvero ai perfezionamenti tecnico-scientifici dei corrispondenti impianti che saranno prodotti in futuro.

Questa differenza di prestazioni tra l'impianto/processo di cui disponiamo e quello migliore che possiamo acquistare, viene definita *inferiorità operativa*.

Nell'analizzare l'opportunità di sostituire un vecchio impianto con un nuovo impianto, ci si trova di fronte ad una scelta: *mantenendo in servizio il vecchio impianto manteniamo basso il costo di ammortamento, ma accettiamo un più elevato costo di esercizio; se invece operiamo la sostituzione si ottiene un funzionamento migliore e in sicurezza dell'impianto (si legga: a impatto ambientale "zero") con una più elevata qualità delle produzioni, ma a prezzo di aumento del costo di ammortamento del capitale.*

Nella realtà produttiva in esame, caratterizzata da una generale obsolescenza degli impianti come è stato precedentemente illustrato e come diremo nei capitoli che seguono relativi agli impianti di produzione della filiera 1,2-DCE/CVM/PVC, le società in questione hanno by-passato la scelta suddetta con le aberranti modalità che seguono:

- Il mantenimento in esercizio dei vecchi impianti contestualmente alla drastica riduzione del loro costo di esercizio attraverso una riduzione degli interventi manutentivi;
- La mancata installazione degli indispensabili sistemi di prevenzione, controllo, sicurezza, depurazione, allarme ed emergenza sugli impianti;
- Il mancato rispetto delle leggi anti-infortunistiche e di tutela della salute degli addetti nonché di protezione ambientale;
- Il funzionamento dei vecchi impianti con standard di sicurezza e ambientali molto meno protettivi di quelli dei nuovi impianti disponibili sul mercato, ovvero il mancato rispetto delle norme di buona tecnica e delle leggi che impongono al datore l'adozione - *permanente* - delle migliori soluzioni tecnico-scientifiche per

Il primo fenomeno, cioè la progressiva diminuzione nel tempo del carico di rottura, specialmente per temperature elevate e anche con sollecitazioni modeste, determina la rottura, dato che, inevitabilmente, il carico di rottura del materiale scenderà al di sotto della sollecitazione di lavoro.

Il secondo fenomeno del creep, cioè l'aumento nel tempo delle deformazioni anche sotto carico costante, consiste nel fatto che la deformazione cresce nel tempo anche se la sollecitazione è costante.

Nella letteratura tecnica si usano distinguere tre fasi:

- *la prima*, di durata breve (creep primario) in cui la velocità di deformazione si assesta su un valore praticamente costante nel tempo;
- *la seconda*, che comprende la maggior parte della vita del componente, in cui la velocità di deformazione si assesta su un valore praticamente costante nel tempo;
- *la terza*, di durata relativamente breve in cui la velocità di deformazione cresce continuamente nel tempo fino a giungere a rottura.

La deformazione in regime di creep è di carattere permanente e progressiva e consiste in un aumento di dimensione tale da risultare in genere sufficientemente grande da poter essere misurata.

eliminare ogni rischio lavorativo per gli addetti, per la popolazione a rischio e per l'ambiente. Infatti, limitandoci alla sicurezza e all'igiene del lavoro, non è superfluo accennare che secondo gli articoli 32, 35 e 41 della Costituzione, la salute e sicurezza dei lavoratori costituiscono beni cardine di rango costituzionale prioritario rispetto ai quali ogni altro valore o interesse in contrasto deve cedere il passo.

Ciò consegue dal combinato disposto dell'art.32, comma 1 Cost. che recita: «*La Repubblica tutela la salute come fondamentale diritto dell'individuo e interesse della collettività...*», dell'art.35, comma 1, Cost. che afferma: «*La Repubblica tutela il lavoro in tutte le sue forme ed applicazioni*» ed, in particolare, dell'art. 41 Cost. secondo cui: «*L'iniziativa economica privata è libera. Non può svolgersi in contrasto con l'utilità sociale o in modo da recare danno alla sicurezza, alla libertà, alla dignità umana*».

Alla stregua di tali principi vanno interpretate e applicate le norme generali e speciali dettate a tutela della salute, sicurezza e igiene del lavoro. In altri termini, nell'ambito della generale garanzia assicurata a tutti i cittadini, una tutela privilegiata spetta ai lavoratori e alle lavoratrici, nei cui confronti essa si svolge primariamente sotto il profilo sanitario (disposizioni volte a garantire in generale l'igiene e la sicurezza degli ambienti di lavoro, imposizione all'imprenditore di un rigoroso dovere di garantire la sicurezza dei lavoratori; attribuzione ai lavoratori di un potere di controllo e prevenzione delle misure idonee a garantire la loro salute e integrità psico-fisica).

In questo orizzonte, assume particolare rilievo l'art.2087 c.c. che recita appunto: «*L'imprenditore è tenuto ad adottare nell'esercizio dell'impresa le misure che, secondo la particolarità del lavoro, l'esperienza e la tecnica sono necessarie a tutelare l'integrità fisica e la personalità morale dei prestatori di lavoro*».

L'importanza dell'art. 2087, è unanimemente ravvisata nella funzione di chiusura del sistema di sicurezza sul lavoro: infatti l'art. 2087 afferma che il debito di sicurezza, gravante il datore di lavoro, non è circoscritto alla mera osservanza delle prescrizioni imposte da disposizioni legislative o regolamentari, ma comprende l'adozione di tutte le misure necessarie per conseguire pienamente le finalità protettive, anche al di là di quanto sia espressamente previsto dalla legislazione speciale in materia. Insomma l'art. 2087 è inteso a ricomprendere ipotesi e situazioni non espressamente previste: per questo il contenuto del debito di sicurezza scaturente dall'art.2087 varia contemporaneamente al mutare delle acquisizioni tecnologiche, scientifiche e di esperienza capaci di scongiurare il verificarsi di infortuni, danni e malattie professionali, incidenti e situazioni di rischio sul lavoro. Pertanto, l'art. 2087 c.c. impone al datore di lavoro l'applicazione di tutte quelle misure considerate acquisite dalla tecnica e dall'esperienza, a prescindere dal fatto che siano contemplate e previste nei testi di legge.

Alla luce di quanto precede, se possibile, il comportamento delle Aziende presso il Petrolchimico (e la Montefibre) è ancor più aggravato dal fatto che le società in questione hanno installato e tenuto in marcia impianti obsoleti, insicuri e fortemente

inquinanti, pur avendoli ammortizzati, quanto meno dalla metà degli anni '60; in particolare, si fa riferimento agli impianti CV10, CV11, CV14, CV16 e CV6. (Adottando con una certa approssimazione la formula di calcolo M.A.P.I. per la definizione dei cosiddetti “*minimi contrapposti*”, con semplici calcoli si può stimare che questi impianti dovevano infatti essere fermati e sostituiti con dei nuovi impianti almeno a metà degli anni '60).

Circa la necessità della sostituzione dei vecchi impianti con quelli nuovi, moderni, affidabili e sicuri non vi sono dubbi.

La stessa società Montedison è giunta – tardivamente – a queste conclusioni nel gennaio 1975 con la motivazione che la tenuta in marcia dei vecchi impianti era anti-economica rispetto al conseguimento dell'obiettivo di 10 ppm di CVM nell'ambiente di lavoro. Conclusioni irresponsabilmente ribaltate sei mesi dopo dalla stessa società. Infatti, il Gruppo di Lavoro E sul cloruro di vinile della Montedison s.p.a., coordinato dall'ing. Mozzana, nel giugno 1975 giungeva a conclusioni diametralmente opposte rispetto a quelle assunte dallo stesso Gruppo nel gennaio 1975, e cioè che la «...*Novità emersa recentemente è che i costi previsti da TCM per i nuovi impianti sono così elevati da rendere opportuno un totale riesame del problema, facendo ritornare di attualità quelle alternative che sei mesi fa sembravano non valide a confronto della costruzione delle nuove unità*».⁵ Si tratta di affermazioni “*ad usum delfini*” o quantomeno risibili.

La verità è più cruda, all'ordine del giorno della società Montedison c'erano tre soluzioni e precisamente:

- a) *«La prima alternativa non prevede capacità aggiuntiva in sostituzione delle sezioni fermate (CV14/16 per 50 kton/anno – e P 18/A per 20 kton/anno) e quindi capacità ridotta da 398 a 326 kton/anno.*
- b) *Nella seconda alternativa si fermano le stesse sezioni di cui sopra e si spendono 2,4 MML per una autoclave da 65 m³ a Brindisi ed una sperimentale da 100 m³ a Porto Marghera. La capacità produttiva viene ridotta da 398 a 338 kton/anno.*
- c) *La terza alternativa prevede una possibilità proiettata nel futuro. Si fermano sia il CV14/16 di Porto Marghera sia il P 18/A di Brindisi, sostituendoli con una autoclave a Brindisi e con un impianto da 100 kton/anno a Porto Marghera, da costruire con K.H. Shin-Etsu (resta però da vedere se esso sia esercibile nella realtà sociale di Porto Marghera). La capacità globale è ancora di 338 kton/anno e la spesa di circa 26 MML. Si concorda sulla maggiore validità della seconda alternativa (quella da 2,4 MML, che prevede la tenuta in marcia degli esistenti impianti obsoleti per ottenere la medesima capacità produttiva, ndr), per cui saranno subito ordinate le autoclavi: la continuità dei lavori sarà assicurata con uno stanziamento di 2 MML per il quale verrà immediatamente formalizzata una RDA (richiesta di autorizzazione, ndr) specificando le motivazioni precise (azione RT/LAI/PIA) ».*

È appena il caso di osservare che la Società ha scelto la “*seconda alternativa*” per

⁵ Verbale della riunione 30 giugno 1975 tenuto presso la sede Montedison di Milano, avente ad oggetto «Problematica del CVM»; il testo per esteso di questo verbale è in Allegato 1.

mere ragioni economiche: continuare a produrre 338.000 ton/anno di polimero PVC con impianti vecchi ma con una spesa di circa un decimo di quella richiesta per produrre la stessa quantità di prodotto con l'installazione di nuovi impianti. (Vedi Allegato 1): Verbale della riunione 30 giugno 1975 tenutasi presso la sede Montedison di Milano, avente ad oggetto “*Problematica del CVM*”, che vedeva la partecipazione fra gli altri, dell'Ing. Calvi, del Prof. Bartalini e dell'Ing. Mozzana, quest'ultimo responsabile del gruppo di lavoro “E”. Questo verbale è stato redatto dall'Ing. Guido Dall'Aglio e inviato alla direzione Montedison l'1 agosto 1975, documento in Atti - DIPE/PAS – GD/b.f. e riportato in Allegato 67 della relazione depositata nel luglio 1999 dai Consulenti Tecnici del PM, Ing. Giuseppe Nano e Ing. Paolo Rabitti).

In quest'ultimo dopo-guerra, le lotte sviluppate dalle lavoratrici e dai lavoratori per affermare la salute, la sicurezza, l'ambiente salubre e i diritti umani all'interno e all'esterno dei luoghi di lavoro, congiuntamente alla promulgazione di una più restrittiva legislazione di protezione ambientale, igiene e sicurezza del lavoro nonché l'acquisizione di conoscenze sempre più estese sui rischi per gli esposti a molteplici agenti tossico-nocivi, cancerogeni, mutageni e teratogeni, hanno funzionato, non di rado, come un potente fattore di innovazione dei processi e degli impianti, che hanno indotto diverse aziende a ridurre il tempo di vita dei vecchi impianti per ragioni ambientali, di salute e sicurezza degli addetti, nonché di produttività dei cicli e di qualità dei prodotti. Quando le norme ambientali più restrittive non hanno indotto le Società ad arrestare le proprie produzioni. Per esempio, nell'allora Germania Federale, «*La società Dinamit Nobel ha deciso di arrestare la produzione di PVC del suo impianto di Troisdorf da 60.000 ton/anno, in quanto giudica troppo elevati gli oneri finanziari occorrenti per le modificazioni da apportare agli impianti onde poter garantire il rispetto delle nuove disposizioni legislative tedesche sull'anti-inquinamento che sono entrate in vigore in data 1 gennaio 1976 e che prevedono per il CVM 5 ppm come TLV*». ⁶ Inoltre, se si pone mente al poderoso sviluppo scientifico e tecnologico che a partire dagli anni '70 ha permeato, fra l'altro, ogni settore della produzione, possiamo dire, senza alcuna forzatura, che questo non ha interessato il Petrolchimico di Porto Marghera; perlomeno esso non trova riscontro su questi cicli produttivi ai fini della tutela della salute e della sicurezza degli addetti, delle popolazioni a rischio e dell'ambiente. Infatti, un polo chimico con impianti in funzione, mediamente, da 26,2 a 38,4 anni rappresenta inevitabilmente un complesso produttivo tecnologicamente superato e intrinsecamente caratterizzato da gravi e cronici impatti sanitari e ambientali che, purtroppo, ciclicamente preoccupano la popolazione locale e l'opinione pubblica. (Una sintesi, seppur parziale, di questi impatti relativa agli anni 1988-1998, si può leggere sui numeri 111-113 e 119-121 di *Medicina Democratica*, articoli riportati per esteso nell'Allegato 2.).

⁶ *La Medicina del Lavoro*, vol. 67, n°2, pag. 202, 1976.

2. Ciclo del cloruro e policloruro di vinile (potenzialità installata e suoi potenziamenti nel tempo, anni di attività degli impianti, stato degli impianti)

Nella Figura 2.1, si presentano per ogni impianto di produzione in marcia (CV22, CV23, CV24, Sicron 1) o dismesso a suo tempo (CV1, CV3, CV6, CV10, CV11, CV14, CV16, CV15, CV5), i rispettivi anni di funzionamento produttivo.

Nella Tabella 2.1 che segue risulta essere di un certo interesse confrontare il tempo medio di funzionamento degli impianti - fermati e attivi - di produzione del monomero CVM e del suo polimero.

TABELLA 2.1.

Tempo medio di funzionamento degli impianti riportati nella Figura 2.1 per la produzione del CVM e del suo polimero PVC

Tempo di attività alla fermata degli impianti (anni)			Tempo di attività degli Impianti in produzione (anni)		
<i>Media</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Media</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>
26,0	19	34	27,6	27	28

Il confronto fra il tempo medio di funzionamento dei due gruppi di impianti, fermati e attivi, adibiti alla produzione del CVM e del suo polimero PVC, evidenzia per entrambi i gruppi impiantistici un elevato tempo di funzionamento (26,0 anni e 27,6 anni), indice della loro obsolescenza tecnologica passata e presente.

Sul punto, la scontata obiezione che verrà portata dai Consulenti Tecnici della Difesa, e cioè che gli impianti CV22, CV23, CV24, “anche” se entrati in produzione nel lontano 1971- 1972, sono stati successivamente oggetto di interventi impiantistici che ne hanno migliorato l’affidabilità, è risibile sul piano tecnico e, soprattutto, non regge alla prova dei fatti.

È ben noto che un impianto progettato e realizzato, come al Petrolchimico di Porto Marghera, con tecnologia e processo superati nonché per funzionare a “ciclo aperto” - ovvero per scaricare nell’ambiente di lavoro ed in quello esterno al sito produttivo i suoi reflui venefici - non potrà raggiungere gli standard di processo, quelli di tutela della salute degli addetti e delle popolazioni limitrofe agli impianti nonché di protezione ambientale propri di un nuovo impianto/processo concepito e realizzato con le più avanzate soluzioni tecnico-scientifiche e per funzionare a zero impatto sanitario e ambientale.

I diversi eventi che verranno illustrati nei capitoli che seguono evidenzieranno, ancor più, quanto qui sottolineato.

Comunque sia, l'obiezione suddetta se venisse mossa non reggerebbe alla prova dei fatti.

Valga per tutti ciò che è avvenuto a pochi giorni dalla audizione di questi consulenti tecnici di parte (8 giugno 1999), quando si è sprigionata all'atmosfera l'ennesima nube tossica dagli impianti CV22 del Petrolchimico, costituita da migliaia di chilogrammi del cancerogeno Cloruro di vinile monomero.

Ovviamente i rischi ed i relativi impatti ambientali e sanitari insiti in un "*ciclo produttivo aperto*" sono ancor più aggravati da modalità di gestione dell'impianto/processo fortemente inadeguate come avveniva ed avviene al Petrolchimico di Porto Marghera (leggi: mancati interventi manutentivi degli impianti, mancata installazione di appropriati sistemi di controllo dei parametri di processo e dei reflui originati dagli stessi, mancata installazione dei sistemi di prevenzione, sicurezza, depurazione, allarme, emergenza, etc.), come si può subito vedere esaminando, in particolare, la gestione e i potenziamenti produttivi degli impianti CV11 e CV10 in oltre un decennio.

La Figura 2.2 mostra gli incrementi produttivi realizzati sugli impianti CV11 adibiti alla produzione di Cloruro di vinile monomero da cracking del 1,2-Dicloroetano.

È appena il caso di osservare che l'originario impianto entrato in produzione nel 1958, disponeva di una capacità produttiva installata di 26.350 tonn/anno, questa, dopo dodici anni, risultava pari a 110.000 tonn/anno e cioè il potenziamento produttivo intercorso era stato di oltre il 400 % !

Merita osservare che gli investimenti effettuati nel periodo suddetto - lo si ripete su un impianto funzionante a "*ciclo aperto*" - hanno interessato esclusivamente il potenziamento delle produzioni ed hanno ignorato il parallelo incremento dei reflui di processo sversati nell'ambiente dal medesimo impianto; infatti tali investimenti hanno interessato sostanzialmente l'installazione di altri quattro forni di cracking dell'1,2-DCE e altri interventi finalizzati all'aumento produttivo. (Al riguardo si veda la Scheda 2.1.).

Di più, nonostante il pessimo stato nel quale versavano gli impianti in questione, gli stessi funzionavano con punte produttive che andavano ben oltre la capacità installata, ad esempio si veda quanto riportato nella Scheda 2.2. relativa all'anno 1970.

Il potenziamento produttivo sopra descritto, relativo all'impianto CV11, non rappresenta una eccezione nella gestione degli impianti presso il Petrolchimico in questione.

Ad esempio, l'impianto CV10 adibito alla produzione di CVM da sintesi con acetilene, entrato in produzione nel 1957 con una capacità installata di circa 26.000 tonn/anno raggiungeva nel 1970 la capacità produttiva di 100.000 tonn/anno. Anche in questo caso gli investimenti sono stati esclusivamente finalizzati al potenziamento della produzione ignorando che lo stesso impianto funzionava a "*ciclo aperto*" con l'inevitabile aumento dei reflui venefici scaricati nell'ambiente a seguito di tale potenziamento. In particolare, nel documento agli atti processuali, redatto da TECNECO nel 1974 (vedi estratto in Allegato 3) intitolato: "*TECNECO - Relazione*

generale sullo studio del sistema di rilevamento dello stato atmosferico degli stabilimenti Montefibre e Petrolchimico Montedison di Marghera di cui alla scrittura privata Montedison P 95897/4GC del 8.1.1974. Volume V°, S. Ippolito, 25.5.1974 - Impianto produzione cloruro di vinile per sintesi - Reparto CV10", alla pag. V-119 si dice, testualmente:

"Le varie unità sono state installate in tempo necessario secondo il seguente prospetto:

n° 3 convertitori nel 1956

n° 2 convertitori nel 1958

n° 1 convertitore nel 1962

n° 1 convertitore nel 1964

n° 1 convertitore nel 1970

Non sono state finora realizzate modifiche agli impianti aventi lo scopo di ridurre le emissioni all'atmosfera".

Ancora, sempre a titolo di esempio delle modalità gestionali praticate nel Petrolchimico, la Figura 2.3 mostra l'andamento degli incrementi produttivi realizzati dal 1970 al 1992 sugli impianti di produzione del Toluendiisocianato (TDI) : pari a 20.000 tonn/anno nel 1970 e 110.000 tonn/anno nel 1992; circa il 550% dell'originaria capacità produttiva installata!

Non si pensi che solo gli impianti attualmente dismessi siano stati concepiti, progettati, realizzati e gestiti a "ciclo aperto". Per esempio, gli impianti del reparto CV22, entrati in produzione nel 1971 e adibiti, come quelli del reparto CV11, alla produzione del cloruro di vinile da cracking del 1,2-Dicloroetano, sono stati fatti funzionare non "solo" a "ciclo aperto", ma anche "sprovvisti di tutte le sicurezze".

A riprova, nella documentazione in atti, si veda la R.d.A. Montedison n.73315 del 5 dicembre 1973, avente ad oggetto l'installazione di sistemi di sicurezza sui forni cracking del reparto CV22¹. Nella motivazione dell'investimento si legge testualmente:

"I forni di cracking sono sprovvisti di tutte le sicurezze di cui sono dotate comunemente i forni".

In altre parole, l'impianto è stato messo in marcia nel 1971 in violazione delle più elementari norme di sicurezza.

Non va poi taciuto che questi impianti, così come quelli del reparto CV11 per restare ai casi qui affrontati, per poter essere eserciti devono sottostare fra l'altro alla specifica normativa tecnica relativa ai generatori di vapore ed agli apparecchi a pressione aventi membranature funzionanti in regime di scorrimento viscoso. Infatti, l'art. 20 del D.M. 22 novembre 1972 stabilisce che nei calcoli di verifica di stabilità va introdotto il valore tabellare di carico unitario di rottura per scorrimento viscoso dopo le 100.000 ore alla temperatura media di parete dichiarata in progetto (si ricorda che i forni di cracking del 1,2-Dicloroetano installati sugli impianti CV11 e CV22 funzionavano e funzionano a temperature comprese fra i 450 e 500 °C). Pertanto,

¹ La R.d.A. è stata illustrata dall'ing. Maccari, Consulente Tecnico per le Parti Civili difese dall'Avvocato dello Stato, nel corso della sua audizione del giugno 1999.

“allo stato attuale, la normativa vigente disciplina esclusivamente l’esercizio di tali apparecchi fino alle 100.000 ore di effettivo funzionamento”².

Ponendo mente che i due impianti sono entrati in produzione rispettivamente nel 1958 e nel 1971, considerando 8040 ore annue di funzionamento (335 giorni), le 100.000 ore di funzionamento si raggiungono dopo circa 12,4 anni.

Questo limite temporale di esercizio degli impianti (il cui rispetto costituisce anche una norma di buona tecnica nella loro gestione, cosa ben nota ai progettisti e alle società del settore), dei reparti CV11 e CV22 è stato raggiunto rispettivamente nel 1970 e nel 1983.

Per non dire del fatto che la Montedison ha realizzato gli impianti/processi del reparto CV22 a *“ciclo aperto”*, pur conoscendo da decenni le proprietà tossiche del Cloruro di vinile e, sicuramente, dagli anni ’60 anche quelle cancerogene e mutagene del CVM; tanto è che il Dr. Eugenio Cefis, all’epoca Presidente della società Montedison, con lettera 19 agosto 1975 in atti (Allegato 4), informava il Presidente del Consiglio della Regione Veneto che la Società, fin dal 1970, aveva finanziato le ricerche sugli effetti oncogeni del CVM presso l’Istituto di Oncologia dell’Università degli Studi di Bologna diretto dal Prof. Cesare Maltoni. Effetti oncogeni peraltro già accertati negli anni ’60 dal Prof. P.L. Viola responsabile dei Servizi Sanitari della Società Solvay di Rosignano (LI) – come riferisce anche il Prof. Maltoni in un suo articolo in atti (Allegato 5) – e resi noti nel X° Congresso internazionale sul cancro svoltosi nel maggio 1970 ad Houston (Texas – USA). Per la verità, le proprietà oncogene del CVM erano già note dal precedente Congresso internazionale sul cancro tenutosi a Tokyo nel 1969, anche se alla cosa fu posta, per così dire, *“la sordina”*.

Purtroppo, questi impianti sono ancora in marcia e, come già detto, sono causa di gravi eventi inquinanti fra cui, da ultimo, quello verificatosi l’8 giugno 1999.

Così scrive il Ministro dell’Ambiente nella sua ordinanza (GAB/DEC/932/99) del 22 giugno 1999 che ha comportato la sospensione immediata delle attività produttive – pubblicata sul fascicolo 122-124 della rivista *“Medicina Democratica”* (Allegato 6):

“Omissis...

Considerato che in data 8 giugno 1999, secondo quanto risulta dalla nota/verbale di sopralluogo ai sensi del d.P.R. 10 settembre 1988 n. 203, del Settore Politiche Ambientali della Provincia di Venezia (...), sulle verifiche eseguite in loco dalla Commissione istituita con verbale n. 134 in data 22 aprile 1989 dal Comitato tecnico Regionale per il Veneto, dalla nota prot. 10/D/02/GAB PC/99 in data 16 giugno del Prefetto di Venezia, si è verificata presso il reparto CV22 dello stabilimento EVC di Porto Marghera la fuoriuscita di una quantità stimata di 4 tonnellate di cloruro di vinile monomero (...)

Omissis..

Considerato che, secondo quanto precisato nella suindicata nota del Prefetto di Venezia, l’intensità e la direzione del vento avrebbero trasportato e disperso il CVM in direzione dell’abitato di Malcontenta, a circa 2,5 km di distanza dall’incidente;

² Fogli d’informazione ISPESL, 1-1994.

Considerato che, secondo quanto affermato nella nota prot. 44653/TOA22-TOC-IA in data 29 gennaio 1999 del Direttore dell'Istituto Superiore di Sanità, i risultati di uno studio effettuato «evidenziano che il rischio cancerogeno per una singola esposizione accidentale può ragionevolmente essere considerato ...apprezzabile per il cloruro di vinile...»;

Omissis ..

Considerato che in detto verbale (verbale della seduta in data 18 giugno 1999 del Comitato Tecnico Regionale della Regione Veneto; ndr), tra l'altro, vengono individuate le cause dell'evento – riconducibili a limiti tecnologici dell'impianto, alla mancata manutenzione di parti dell'impianto ed all'inadeguata conduzione dell'impianto da parte degli operatori, viene evidenziato come il rapporto di sicurezza (edizione dicembre 1996), pur considerando eventi comportanti perdite di CVM per cause diverse da quella verificatasi, non identifica tra gli scenari incidentali quello realmente accaduto e mostra che lo scarico in atmosfera, a seguito del rilascio dalle valvole di sicurezza, viene ritenuto una ordinaria misura di emergenza;

Considerato che in detto verbale viene affermato, tra le considerazioni finali, che «lo stato di efficienza ed affidabilità degli impianti, ai fini di una loro sicura gestione, si stia sempre più fortemente avvicinando ad un punto di criticità estrema»;

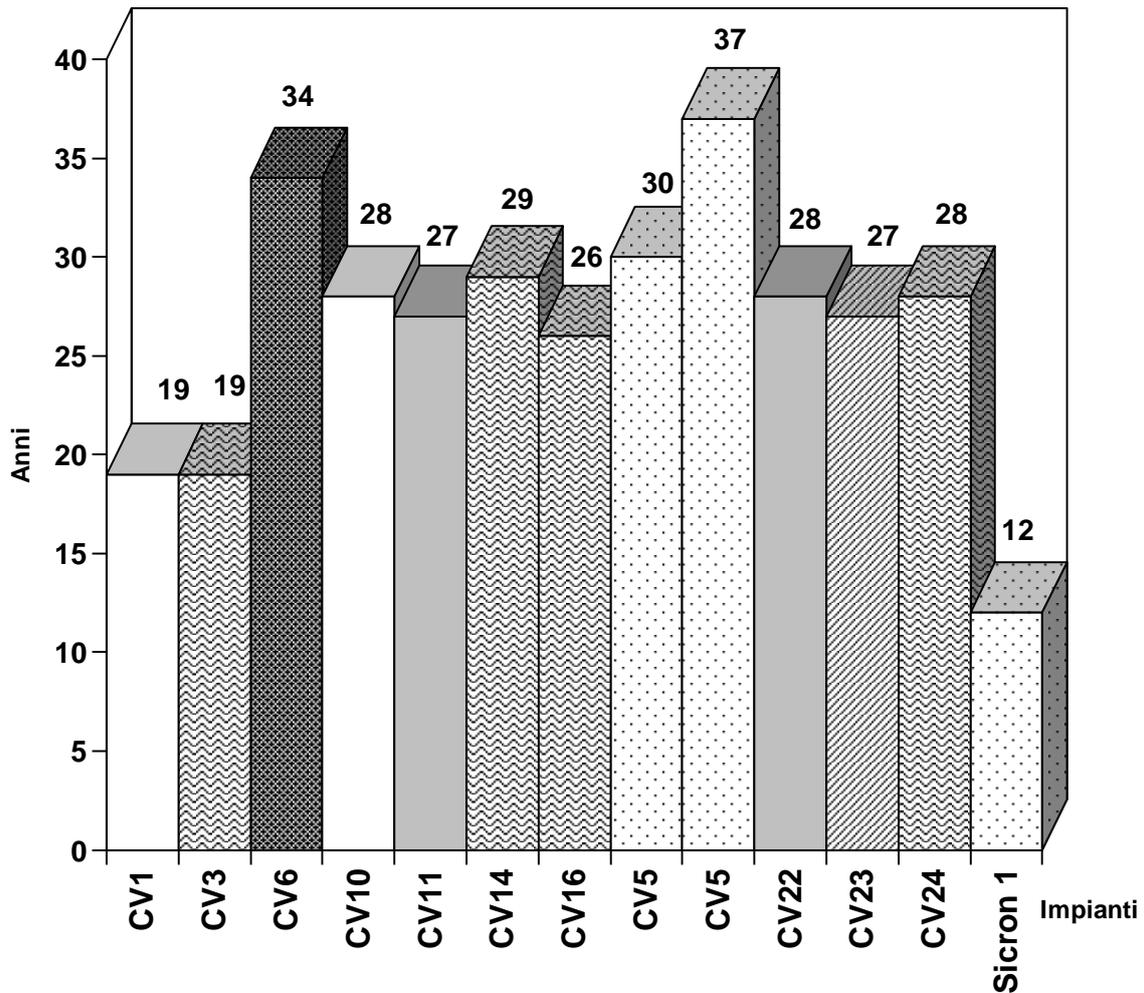
Considerato che la fuoriuscita di cloruro di vinile monomero rappresenta un incidente rilevante, ai sensi dell'art. 1 del d.P.R.. 175/1988, e che detto incidente è l'ultimo ed il più grave di una serie di quindici eventi incidentali verificatisi nell'ultimo anno negli impianti CV22, CV23, CV24, CV25;

Omissis...

Considerato che la situazione in atto – caratterizzata, come risulta inequivocabilmente dagli accertamenti summenzionati, da una diffusa inefficienza ed inaffidabilità degli impianti e della loro gestione ...”.

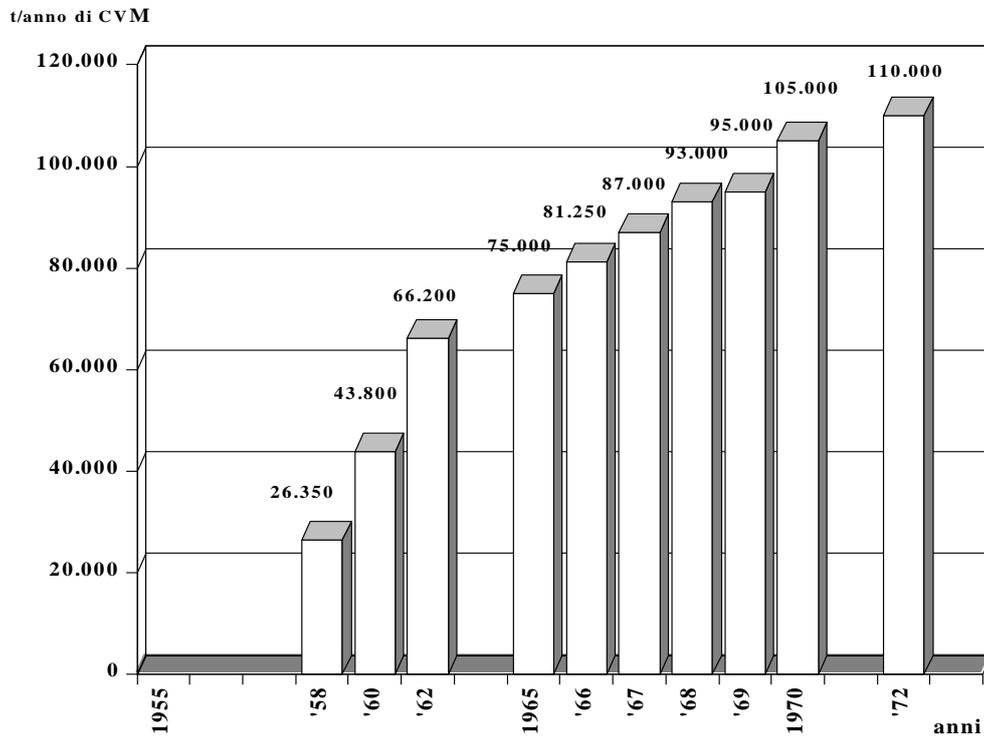
Come si vede, quanto precedentemente documentato circa la progettazione, la realizzazione e la gestione degli impianti della filiera produttiva 1,2-DCE/CVM/PVC presso il Petrolchimico di Porto Marghera trova qui una puntuale conferma.

Figura 2.1 - PETROLCHIMICO DI PORTO MARGHERA
Ciclo del cloruro e policloruro di vinile: anni di attività degli impianti



-  = Produzione di Cloruro di vinile monomero da Acetilene (CV1, CV10)
-  = Produzione dell'1,2-Dicloroetano per ossiclorurazione dell'Etilene con HCl e Ossigeno (CV23)
-  = Produzione di Cloruro di vinile monomero da cracking del DCE (CV11, CV22)
-  = Produzione di Polivinilcloruro da polimerizzazione in sospensione (CV3, CV14, CV16, CV24)
-  = Produzione di Polivinilcloruro da polimerizzazione in emulsione (CV6)
-  = Produzione di formulati di PVC in granuli (CV5, CV15, Sicron 1)

Figura 2.2
Impianto CV 11: produzione di CVM da cracking di
1,2 DCE. Andamento nel tempo della capacità
produttiva installata



Scheda 2.1

Note relative alla Figura 2.2 - Potenziamento dell'impianto CV11

Il potenziamento della capacità produttiva installata dell'impianto CV11 è stato realizzato con i seguenti interventi :

1960: installazione del 4° e 5° forno di cracking del DCE.

1961: installazione del 6° forno di cracking del DCE.

1962: installazione del forno Kirchner-colonna D8 e condensazione.

1965: modifica dei serpentini dei forni di cracking DCE.

1969: miglioramento della depurazione del DCE di riciclo.

1970: potenziamento della evaporazione del DCE.

Scheda 2.2

Note relative al funzionamento produttivo dell'impianto CV11

1970

Capacità produttiva installata : 105.000 t/a

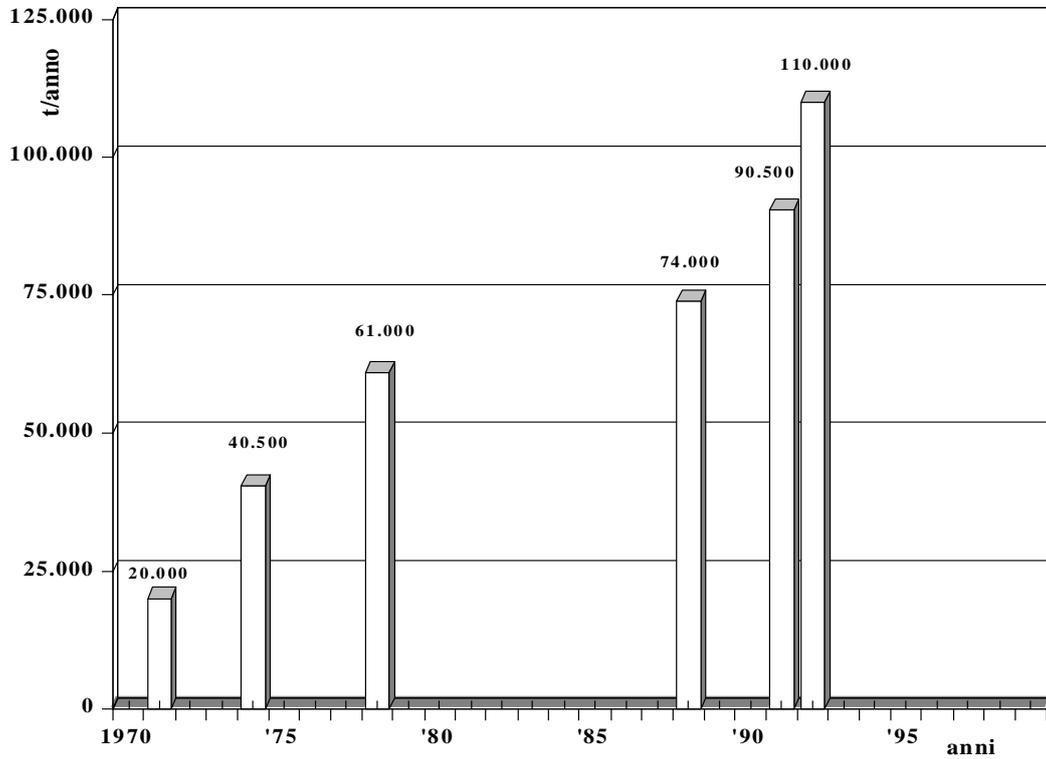
Maggio 1970

Gli impianti CV11 funzionano con punte produttive che vanno ben oltre la capacità installata di 105.000 t/a. Infatti, in questo mese (come altre volte) sono state prodotte 9.700 tonnellate di CVM che, su base annua, corrispondono a 116.400 tonnellate.

NB.

Secondo l'Azienda il grado massimo di utilizzo di tale capacità è pari al 95,5 %; pertanto la produzione massima realizzabile doveva essere di 100.275 ton/anno di CVM.

Figura 2.3
Impianto TDI: andamento nel tempo della capacità
produttiva installata (*)



(*) L'Azienda intende portare la capacità produttiva a 165.000 t/a.

2.1 Stato degli impianti.

2.1.1 Alcuni dati delle emissioni dagli impianti della filiera CVM/PVC ricavati dal rapporto Tecneco del 25 maggio 1974

Nel 1974 la società Montedison incaricava la società Tecneco di effettuare uno “Studio del sistema di rilevamento dello stato atmosferico negli stabilimenti Montefibre e Petrolchimico Montedison di Marghera”³.

Le risultanze di questo studio sono state riportate in un rapporto generale datato 25 maggio 1974.

In riferimento a quanto detto in tema di progettazione, realizzazione e gestione degli impianti a “ciclo aperto” presso il polo chimico di Porto Marghera, i dati di questo rapporto costituiscono una ulteriore ed emblematica conferma, anche se gli stessi sono riferiti solo alle emissioni atmosferiche.

Al riguardo, riportiamo per alcuni punti di emissione degli impianti CV6, CV24/25, CV14/16, CV15 e CV5, le quantità di polveri di PVC, di vapori di CVM, di Piombo sotto forma di particolato e di plastificanti (ftalati) emesse giornalmente.

Precisiamo subito, che non si tratta della totalità delle emissioni dei reparti anzidetti, ma solo di quei punti di emissione ove nel rapporto Tecneco sono indicate le portate delle emissioni e le concentrazioni degli inquinanti.

In altre parole, i dati che seguono (Tabelle 2.2) hanno lo scopo di evidenziare in modo inequivoco che gli impianti in questione sono stati concepiti, progettati, realizzati e gestiti a ciclo aperto, ovvero sversando direttamente nell’ambiente i reflui dei rispettivi processi.

TABELLA 2.2.1
Alcune emissioni atmosferiche del Reparto CV6

Numero del punto di emissione continua	Polveri di PVC (kg/die)	Cloruro di Vinile Monomero (kg/die)
6*		
15	184,3	518,4
16	268,8	756,0
17	422,4	1.188,0
Totali	875,5	2.462,4

(*) Il punto di emissione n. 6 è di tipo discontinuo e da esso, secondo l’Azienda, una volta all’anno per 10-30 minuti vengono scaricati all’atmosfera 1.000 kg di CVM.

³ Lo studio in questione è il frutto di una commessa alla società Tecneco derivante dalla scrittura privata Montedison P 96897/4GC del 8.01.1974. Il rapporto Tecneco del 25 maggio 1974 è in atti ed è stato allegato dagli ingg. Nano e Rabitti alla loro relazione depositata nel luglio 1999.

TABELLA 2.2.2**Alcune emissioni atmosferiche del Reparto CV24/25**

Numero del punto di emissione continua	Polveri di PVC (kg/die)	Cloruro di Vinile Monomero (kg/die)
8	400,2 - 1.209,6	3.729,6
10 (*)	559,2	
11 (*)	99,8	
Totali	1.868,6	3.729,6

(*) Emissione discontinua non meglio precisata.

TABELLA 2.2.3**Alcune emissioni atmosferiche del Reparto CV14/CV16**

Numero del punto di emissione continua	Polveri di PVC (kg/die)	Cloruro di Vinile Monomero (kg/die)
14	90,7	201,6
15	113,4	252,0
16	113,4	252,0
17	152,3	338,4
18	18,9	56,7
19	18,9	56,7
20	18,9	56,7
21	20,1	60,5
Totali	546,6	1.274,6

TABELLA 2.2.4
Alcune emissioni atmosferiche del Reparto CV15

Numero del punto di emissione continua	Polveri di PVC (kg/die)	Piombo (kg/die)
8	5,0 - 5,9	0,16
9 (*)	5,0 - 5,9	0,16
11	11,9 - 89,9	0,36-2,30
Totali	21,9- 101,7	2,62

(*) Viene indicato come identico alle emissioni del punto 8.

N.B. Le emissioni n.2, n.3, n.4, n.7 di questo reparto non indicano la portata ed hanno la dicitura: “*aria con polveri di caolino*” (mancano anche i rilievi analitici).

Per le emissioni n. 5, n. 12, n. 13, n.14, n.15 - non vengono indicati nè la portata nè le analisi e viene solo riportata la dicitura: “*aria con polveri di CPV*”; portata “*non nota*” (il punto di emissione n. 16 riporta solo la portata).

TABELLA 2.2.5
Alcune emissioni atmosferiche del Reparto CV5

Numero del punto di emissione continua	Plastificanti (kg/die)	Polveri di PVC (kg/die)	Piombo (kg/die)
7		2,8 - 3,4	0,09
10 (*)		2,8 - 3,4	0,09
13	0,47-3,90	3,1 - 3,4	
Totali	0,47-3,90	8,7- 10,2	0,18

(*) Nella tabella del rapporto in questione viene detto: “*aria con CPV e Pb come 7*”.

N.B. Per gli impianti CV5 e CV15 nel citato rapporto della TECNECO, a pag. V-169 si dice: “*Il reparto presenta uno strato di polvere permanente, anche se trascurabile rispetto al volume di prodotto che circola giornalmente nei reparti*”.

Per cogliere il significato del termine “*trascurabile*” bisogna aver presente che in questi due reparti si producono 100.000 t/a di PVC corrispondenti a circa 274 t/die. Ogni ulteriore commento è superfluo.

2.1.2 Alcune valutazioni sullo stato degli impianti riprese dal rapporto della società American Appraisal

Nel 1988, al momento della costituzione della “*joint venture*” fra le società Montedison spa ed ENI-Enichem spa, le società incaricarono la società American Appraisal (A.A.) di fare una valutazione dello stato degli impianti coinvolti nell’operazione, fra i quali anche quelli del Petrolchimico di Porto Marghera. Nel rapporto definitivo del 21 ottobre 1988, che sostituisce una precedente versione del 16 ottobre 1988, redatti da American Appraisal e depositati agli atti processuali, si riportano le valutazioni scaturite dall’indagine, relativamente all’indagine storica sul triennio precedente. Riportiamo nella seguente Tabella 2.3 la sintesi di tali valutazioni, limitatamente allo stato degli impianti CVM/PVC di proprietà di Enichem.

In tale indagine, si sottolinea lo stato – giudicato - scadente di alcuni impianti; in particolare l’impianto BC1, che tuttavia è rimasto in esercizio ancora per dieci anni senza interventi migliorativi.

Per una migliore comprensione della gravità del giudizio “*scadente*”, rapportato al carattere assai “*relativo*” e “*sfumato*” delle valutazioni espresse, o meglio scritte, nel documento da A.A., si deve tenere presente il contesto entro il quale l’indagine è stata condotta, caratterizzato dalle seguenti condizioni o meglio “*condizionamenti*”:

- ◆ il patrimonio impiantistico sottoposto all’indagine doveva comunque “*passare l’esame*” in quanto era l’oggetto che le due società committenti dell’indagine portavano nella Joint Venture;
- ◆ la società A.A., nell’esecuzione della indagine, non poteva agire con l’indipendenza necessaria propria di un soggetto terzo rispetto ai contraenti, in quanto incaricata dagli stessi invece che da un ente esterno *super partes* come avrebbe potuto essere una Authority pubblica che tutelasse anche gli interessi dei piccoli risparmiatori e più in generale della collettività.

L’esistenza di tali condizionamenti è stata peraltro riscontrata ed evidenziata dal P.M. nel capo di imputazione che ha rilevato sia l’esistenza di due differenti versioni del rapporto di A.A., la cui seconda fu “*purgata*” e ulteriormente ammorbidita nelle valutazioni negative rispetto allo stato degli impianti e al loro impatto ambientale.

Riprenderemo in seguito il rapporto A.A., per i contenuti riguardanti l’inquinamento dei diversi comparti dell’ambiente, quando nel procedimento in corso verrà affrontata la seconda parte dei capi di imputazione connessi con i reati ambientali.

TABELLA 2.3 - Stato degli impianti nel 1988 (American Appraisal)

<i>Impianto</i>	<i>Stato fisico</i>	<i>Manutenzione</i>	<i>Capacità produttiva</i>	<i>Note nostre</i>
CV 24 (PVC sospensione)	D	S	D (155 kton)	Tuttora in marcia
CV 6 (PVC emulsione)	SC	S	- (28,5 kton)	Fermato nel 1990
CV 15 (PVC compounds)	S	S	- 50 kton)	Fermato nel 1990
SICRON 1 (PVC compounds)	B	D	- (218 kton)	Avviato nel 1987 e tuttora in marcia
CV 23 (DCE ossicloruraz.)	D	D	S (350 kton)	Tuttora in marcia
CV 22 (CVM da DCE)	D	D	S 180 kton	Tuttora in marcia
PA 2/4 (Plastificanti)	S	SC	- (42 kton)	Fermato nel 1998
BC 1 (Cloruro di benzile)	SC	S	- (7,4 kton)	Fermato nel 1997
CV 8 (Sospendente PPB)	S	S	- (0,15 kton)	Fermato nel 1989

Legenda.

Per la espressione dei giudizi, American Appaisal utilizza i seguenti criteri:

Stato fisico:

Buono (B)

Discreto (D)

Sufficiente (S)

Scadente (SC)

Manutenzione

Buono (B) : gli impianti hanno subito, nel periodo considerato, rilevanti interventi manutentivi ordinari e straordinari.

Discreto (D) : la spesa sostenuta per la manutenzione risulta superiore ai livelli standard.

Sufficiente (S) : gli interventi effettuati sono stati reputati congrui, date le condizioni fisiche degli impianti.

Scarso (SC) : tale giudizio, che riguarda gli impianti con ridotta attività, si riferisce ad interventi strettamente indispensabili per garantirne il funzionamento.

Interventi su capacità produttiva

Buono : nel corso del periodo considerato sono stati sostenuti investimenti che hanno avuto come effetto un notevole incremento della capacità produttiva.

Discreto : tale giudizio si riferisce ad interventi aventi per oggetto "sbottigliamenti" o contenuti incrementi della capacità produttiva.

Sufficiente : il giudizio si riferisce ad interventi nel triennio, che hanno portato un insignificante aumento della capacità produttiva.

- : nel corso del triennio non sono stati effettuati interventi di incremento della capacità produttiva.

3. Schema generale del ciclo per la produzione di 1,2-DCE, CVM, PVC (impianti e processi coinvolti direttamente e indirettamente nella filiera produttiva)

Per offrire una più appropriata valutazione delle criticità connesse alla gestione degli impianti della filiera produttiva 1,2-DCE/CVM/PVC è utile evidenziare la sua interconnessione con altri impianti del Petrolchimico in esame.

Nella Figura 3.1 viene illustrato il flusso di materia relativo a tale filiera.

Da esso si può rilevare che le produzioni di 1,2-Dicloroetano, Cloruro di vinile monomero e Polivinile cloruro sono integrate nel Petrolchimico da cui ricevono, come materie prime, l'Etilene, l'Acido cloridrico e numerosi servizi fondamentali.

In particolare, per quanto riguarda il ciclo di produzione del CVM, l'Etilene necessario alla produzione dell'1,2-DCE proviene dagli impianti Enichem (EVC che gestisce tale filiera, utilizza il 30% della produzione totale dell'impianto). Anche l'Acido cloridrico proviene, in parte, dal ciclo di produzione degli Isocianati (TDI) e dall'impianto DL-2 di produzione dei solventi clorurati, in parte viene recuperato dallo stesso impianto di produzione del CVM (CV22).

I sottoprodotti e i residui originati dai cicli del 1,2-DCE e del CVM, vengono principalmente trattati in due modi:

- una parte viene inviata all'impianto per la produzione dei solventi clorurati per essere utilizzata come materia prima;
- una parte viene inviata all'inceneritore (CS28) dove viene recuperato, come Acido cloridrico, il contenuto in Cloro.

Gli impianti sono collegati, attraverso diverse modalità, con il Parco serbatoi e i Magazzini per lo stoccaggio delle materie prime e dei prodotti finiti; inoltre i reflui liquidi di tali impianti sono inviati per il trattamento finale presso l'impianto di depurazione biologica del Petrolchimico e da qui scaricati in Laguna.

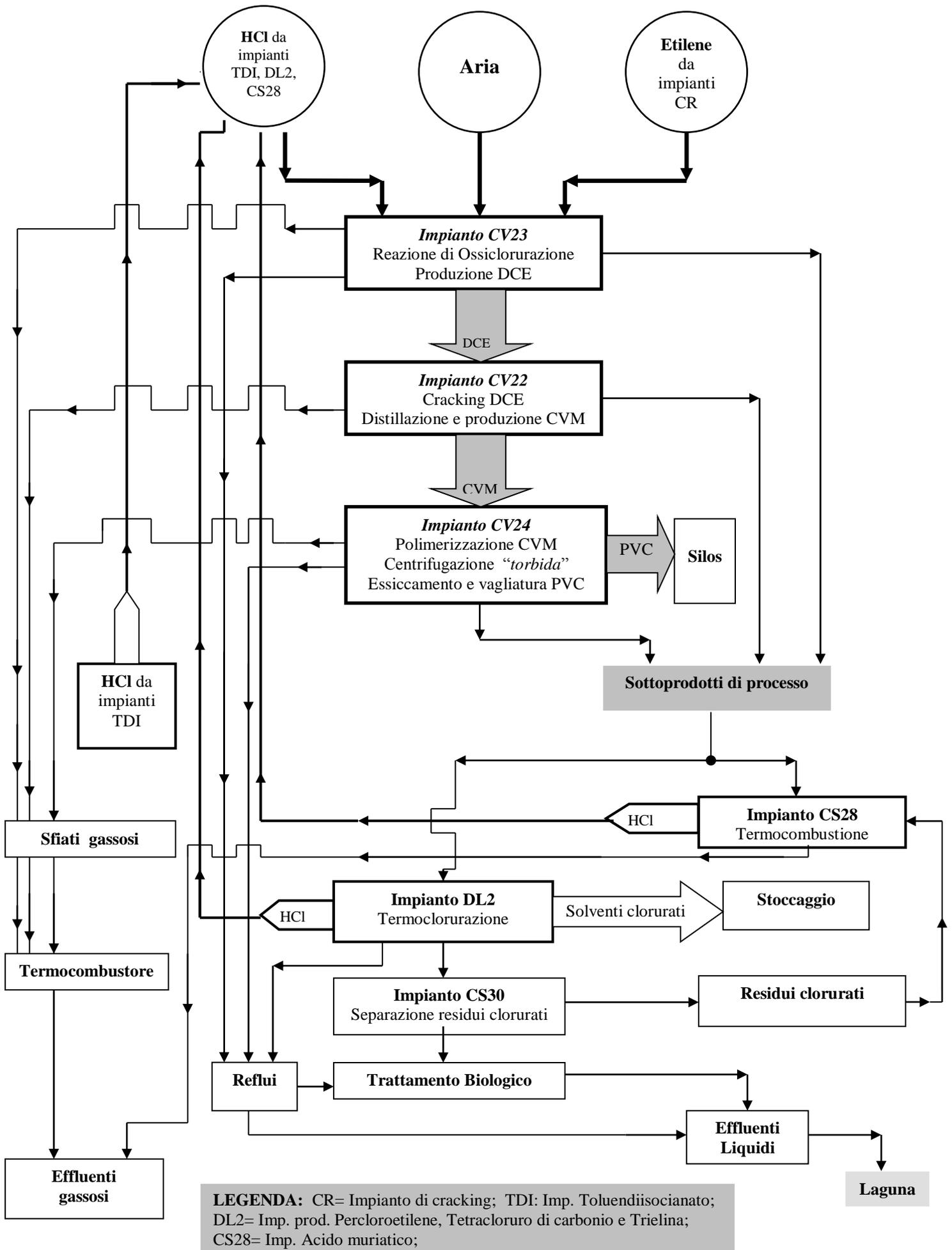
Dal 1982, uno specifico accordo stipulato fra Montedison spa ed ENI spa assicura a quest'ultima Società «*l'effettivo controllo della gestione*» degli impianti della filiera produttiva DCE/CVM/PVC. A riguardo, si veda la Scheda 3.1 e l'Accordo riportato per esteso in Allegato 7.

Un sistema produttivo integrato e complesso come quello descritto in Figura 3.1, necessita di sistemi coordinati di prevenzione, sicurezza e controllo affinché anomalie di processo che accadano su uno degli impianti che compongono la filiera produttiva non abbiano a riflettersi negativamente anche sulla gestione degli altri impianti.

In altri termini, se per esempio sull'impianto CV23 di produzione del DCE, posto “*a monte*” dell'impianto CV22 di produzione del CVM, si verificano anomalie o condizioni di emergenza, gli effetti si ripercuoteranno in modo più o meno grave anche sulla conduzione del processo in quest'ultimo impianto posto “*a valle*”.

L'evento dell'8 giugno 1999, l'ultimo in ordine di tempo, come risulta dall'Ordinanza del Ministro dell'Ambiente, evidenzia che il Petrolchimico di Porto Marghera non dispone ancora oggi di tali sistemi di prevenzione, sicurezza e controllo che assicurino una efficace tutela della salute degli addetti e della popolazione nonché dell'ambiente. (si veda il documento in Allegato 6).

Figura 3.1 - SCHEMA DEL CICLO PRODUTTIVO DCE/CVM/PVC



Scheda 3.1

Accordo 28.10.1982 fra le società Montedison ed ENI

<<Milano, 28 ottobre 1982

Omissis

2. Porto Marghera

2.1 ENI acquisterà i seguenti impianti:

- DCE oxy (CV23)
- CVM (CV11, CV22)
- PVC/E (CV6)
- PVC/S (CV14/16, CV24)
- PVC granuli (CV5/15)
- Plastificanti; - Benzocloruri

comprensivi di facilities e stoccaggi relativi, nonché terreni su cui essi insistono. *Omissis*

2.5 Gli impianti ENI di cui al presente accordo saranno gestiti da parte di Montedison per conto ENI.

Prima del closing verranno definiti gli strumenti (ad esempio comitato misto) che assicurino ad ENI l'effettivo controllo della gestione. *Omissis*

Montedison si impegna a dimensionare il personale degli impianti e dei servizi, di intesa con ENI, in relazione ai costi concordati prima del closing. *Omissis*

10. Proprietà industriale

Per i seguenti settori:

(...) – PVC; Montedison cederà ad ENI:

a) tutte le conoscenze disponibili (brevetti, manuali di processo, rapporti tecnici, programmi di lavoro relativi a miglioramenti di processi, manutenzione, risparmio energetici e quanto altro di utilità per una conduzione efficiente ed efficace dell'attività)...>>

4. La produzione di CVM da cracking dell'1,2-DCE e da sintesi con acetilene. Gli impianti CV11 e CV10 del Petrolchimico (schemi di processo, stato degli impianti e andamenti nel tempo della capacità produttiva installata, tecnologia adottata, tecnologia disponibile e loro confronto)

Nella Figura 4.1 e nelle Schede 4.1.A, 4.1.B, 4.1.C, 4.1.D, si presentano rispettivamente lo schema a blocchi e, in modo sintetico, le principali fasi del processo produttivo del cloruro di vinile monomero (CVM) ottenuto per cracking del 1,2-Dicloroetano catalizzato da cloro, presso gli impianti del Reparto CV11.

A loro volta la Figura 4.2 e la Scheda 4.2 mostrano lo schema a blocchi e le fasi salienti del processo di produzione del CVM ottenuto presso il Reparto CV10, per sintesi con acetilene e acido cloridrico in presenza di cloruro mercurico come catalizzatore.

Le sezioni di sintesi e distillazione di quest'ultimo ciclo produttivo sono illustrate dalle figure 4.3.A, 4.3.B, 4.3.C, 4.3.D. Esse evidenziano alcuni fra gli interventi manuali a più elevato rischio per gli addetti e alcune fra le molteplici fonti inquinanti di questo impianto, nonché l'uso massivo di Trielina in diverse apparecchiature (condensatori e scambiatori di calore) con la conseguente esposizione dei lavoratori in caso di perdite da tenute di valvole e pompe o durante gli interventi manutentivi. (La Trielina è un solvente clorurato con proprietà tossiche e cancerogene).

Va segnalato che gli impianti CV11 e CV10 costituiscono un unicum impiantistico, come mostrano le Figure 4.4 e 4.5 (si ricorda che l'1,2-DCE alimentato agli impianti CV11 proveniva dagli stabilimenti Montedison di Mantova e di Priolo e, quando entrarono in produzione, anche dagli impianti CV23 del Petrolchimico); non c'è infatti soluzione di continuità fra le strutture e le apparecchiature dei due impianti e alcune loro parti, come la sezione distillazione, sono in comune.

Questo fatto assume particolare rilievo ai fini della valutazione dell'esposizione degli addetti agli agenti tossico-nocivi e cancerogeni presenti nell'ambiente di lavoro.

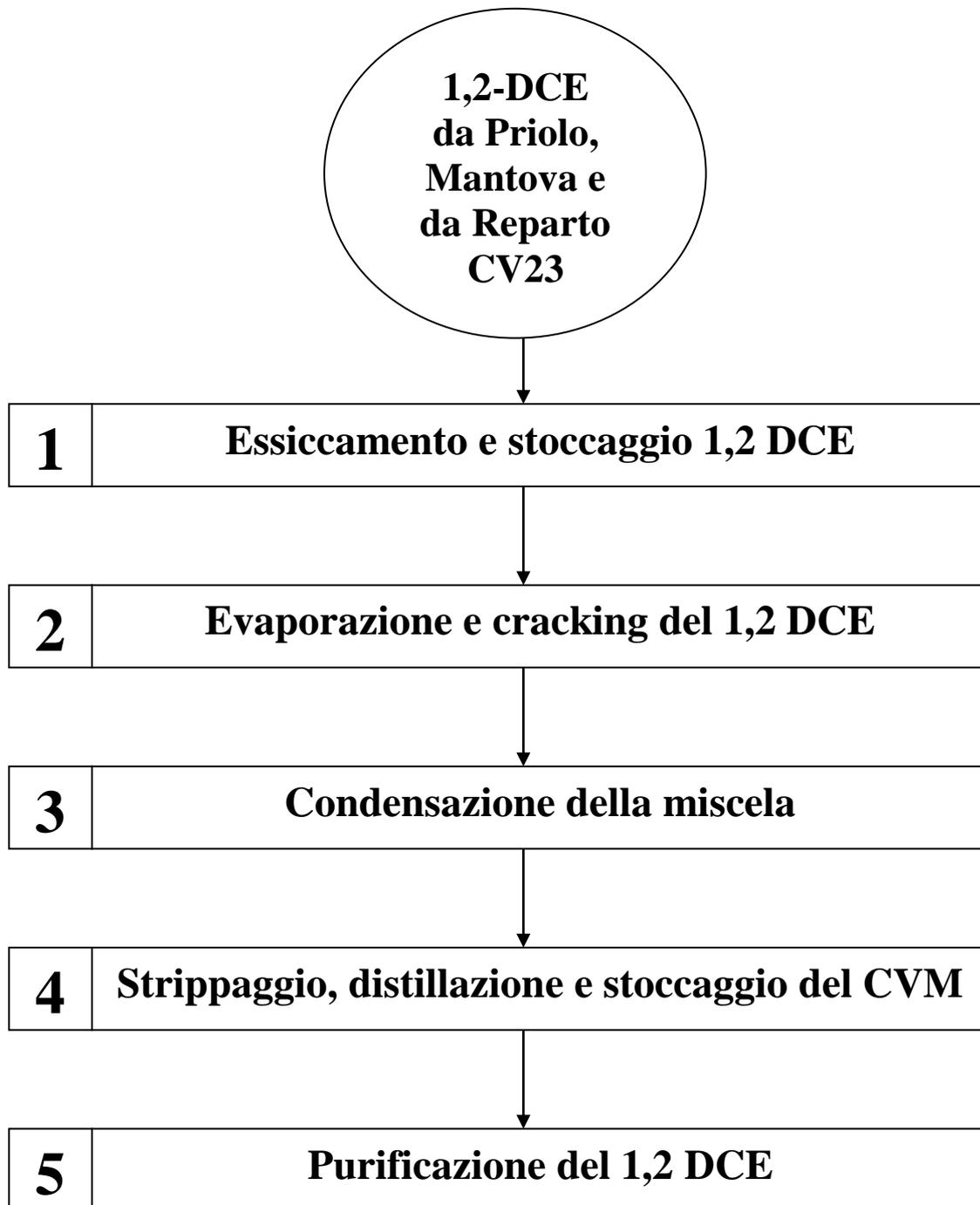
In altre parole, i lavoratori del Reparto CV11 sono esposti sia agli agenti tossici emessi (1,2-DCE, CVM, HCl, Trielina e altri) da questo che da quelli emessi dall'impianto CV10, la stessa cosa vale viceversa per gli addetti di quest'ultimo reparto.

Se non si considera la peculiarità di questi due impianti, come hanno fatto i Consulenti Tecnici della Difesa, e cioè che il loro stretto collegamento – di linee, apparecchiature e strutture – si configura come un unico habitat lavorativo per i loro addetti, si sottostimerà erroneamente l'esposizione degli stessi al CVM o, peggio, si escluderà quella all'1,2-DCE per gli addetti del Reparto CV10 e, viceversa, la stessa cosa vale per i lavoratori del Reparto CV11 per alcuni inquinanti emessi dall'impianto CV10 come, per esempio, l'acetilene e il cloruro mercurico.

Per questo ci preme attirare l'attenzione sul fatto che gli addetti agli impianti CV11 e CV10 sono stati esposti contestualmente sia al cloruro di vinile monomero che al 1,2-Dicloroetano (v. Schede 4.1.A/B/C/D) nonché agli altri agenti tossici emessi dai cicli produttivi dei due impianti.

Dopo aver richiamato le fasi principali dei due cicli produttivi attraverso le Schede 4.1.A/B/C/D e 4.2, di seguito si presentano alcune situazioni critiche riscontrate sugli stessi impianti che documentano in modo inequivoco sia il pessimo stato che la loro pessima gestione.

Figura 4.1. - Impianto CV11
Schema produttivo del cloruro di vinile da cracking
dell'1,2-Dicloroetano catalizzato da cloro



Scheda 4.1.A

Impianto CV11: sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 1.

L'1,2-DCE stoccato, prima di essere alimentato ai forni di cracking viene essiccato mediante distillazione azeotropica nella colonna denominata "D7"; il contenuto residuo di acqua è inferiore alle 30 ppm.

Fase 2.

L'1,2-DCE essiccato viene scisso nei forni di cracking e forma cloruro di vinile (CVM) e acido cloridrico (HCl). L'1,2-DCE viene riscaldato a 180°C e mantenuto alla pressione costante di 15 atm; viene quindi evaporato per flash riducendo la pressione a 9 atm. I vapori di 1,2-DCE vengono inviati ai forni, previo riscaldamento a 300°C, quindi attraversano la zona radiante dove avviene il cracking termico; in questa fase del processo viene iniettato cloro gassoso che favorisce la conversione, ovvero la produzione di CVM e HCl, ad una temperatura relativamente contenuta (450°÷500°C) riducendo così la formazione di coke.

Nel 1972 si era raggiunta la produzione annua, rispettivamente di circa 110.000 ton/anno di CVM e di circa 64.000 ton/anno di HCl.

Scheda 4.1.B

Impianto CV11: sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 3.

La miscela di gas in uscita dai forni di cracking viene raffreddata drasticamente a $90^{\circ}\div 110^{\circ}\text{C}$ con 1,2-DCE liquido a 40°C . Questa fase di raffreddamento (quench) serve a interrompere il processo di cracking prevenendo così la formazione di elevate quantità di catrami, coke e composti clorurati pesanti. La miscela dei gas raffreddati viene inviata in un separatore, dove si attua la separazione della fase gas dalla fase liquida. Dal fondo del separatore si preleva il liquido, costituito essenzialmente da 1,2-DCE (inviato in un serbatoio di stoccaggio per essere purificato per distillazione che allontana le frazioni dei basso e alto bollenti), mentre i vapori in uscita dal separatore vanno in un condensatore ad acqua (E11) dove viene condensata la maggior quantità dell'1,2-DCE non convertito. I vapori provenienti da E11, costituiti essenzialmente da CVM, HCl e piccole quantità di DCE, vengono condensati a circa 3 atm in condensatori raffreddati con trielina a -25°C .

Scheda 4.1.C

Impianto CV11: sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 4.

Sezione di strippaggio HCl e distillazione CVM.

Questa sezione è essenzialmente costituita da:

- **una colonna (C10) a riempimento dove viene effettuato lo strippaggio dell'HCl dalla miscela di CVM grezzo;**
- **una colonna (D8) di 50 piatti dove si realizza la purificazione del CVM;**
- **una colonna (D126) di 27 piatti dove si completa l'allontanamento dell'HCl dal CVM purificato.**

Praticamente questa fase del processo si può così sintetizzare:

- **il CVM grezzo (stoccato nel serbatoio T23) viene alimentato nella colonna C10;**
- **i prodotti di testa in uscita da C10, ovvero HCl e CVM nel rapporto 2:1, vengono inviati all'impianto CV10 e alla colonna di distillazione D3;**
- **il prodotto di fondo da C10 viene inviato alla colonna D8 dove il CVM viene purificato; i prodotti di testa, CVM puro con tracce di HCl, vengono inviati nella colonna di strippaggio D126 per allontanare completamente l'HCl dal CVM; i prodotti di fondo della D8, 1,2-DCE e CVM, vanno ad alimentare la colonna D5.**

Scheda 4.1.D

Impianto CV11: sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 5.

Sezione di purificazione del 1,2-DCE.

In questa sezione l'1,2-DCE non crackizzato viene separato dai basso e alto bollenti (organici clorurati).

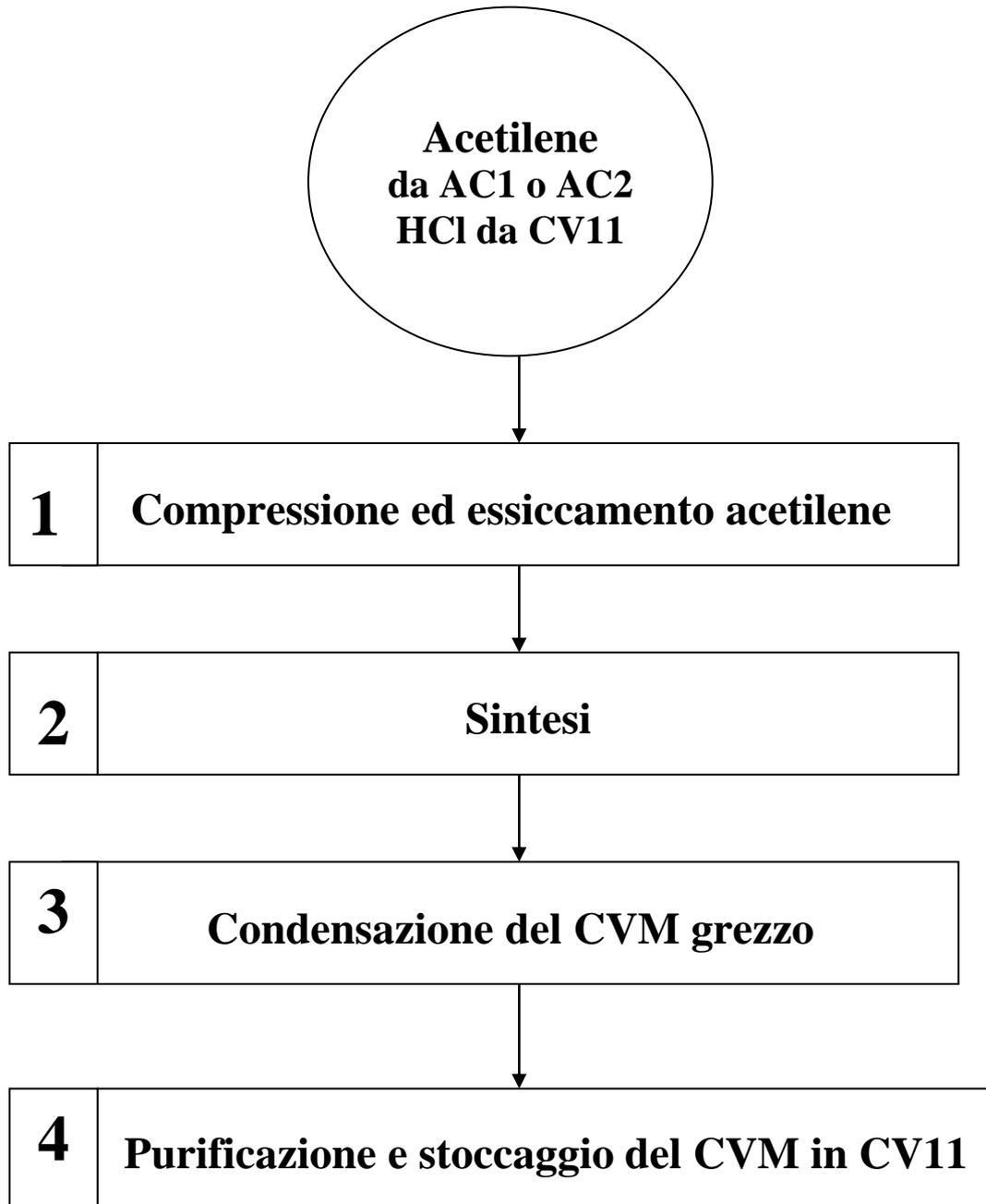
La miscela di DCE grezzo viene inviata alla colonna D5: i vapori di testa, HCl + CVM, vengono inviati al reparto CV10 mentre il liquido di fondo, DCE + basso e alto bollenti, viene inviato alla purificazione nelle colonne D2 e D6 disposte in serie.

Dalla testa della D6 vengono estratti i bassobollenti, mentre dal fondo della D2 si estrae il DCE+altobollenti che vengono inviati alla colonna di separazione C11.

Dal fondo di C11 si separano le peci e gli altobollenti (tricloroetilene), mentre il DCE purificato uscente dalla testa, viene inviato ai forni di cracking dell'impianto CV11.

Le peci clorurate sono stoccate in serbatoi e prelevate da terzi con autobotti presso la «*rampa carico peci CV11*».

Figura 4.2 – Impianto CV10
Schema produttivo del cloruro di vinile per sintesi
diretta da acetilene e acido cloridrico



Scheda 4.2

Impianto CV10: sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 1.

L'acetilene viene compresso a 1,2 ate con compressori ad anello liquido, raffreddato con tre refrigeranti a trielina ed essiccato in quattro essiccatori ad allumina.

Fase 2.

L'acetilene e l'HCl vengono inviati a 13 convertitori in parallelo e successivi finitori nei quali avviene la sintesi del CVM in presenza di catalizzatore cloruro mercurico su letto fisso.

L'HCl e l'acetilene vengono alimentati dall'alto dei convertitori mentre dal fondo esce CVM grezzo in fase vapore.

La reazione è esotermica e il calore prodotto viene asportato mediante scambiatori ad acqua.

Fase 3.

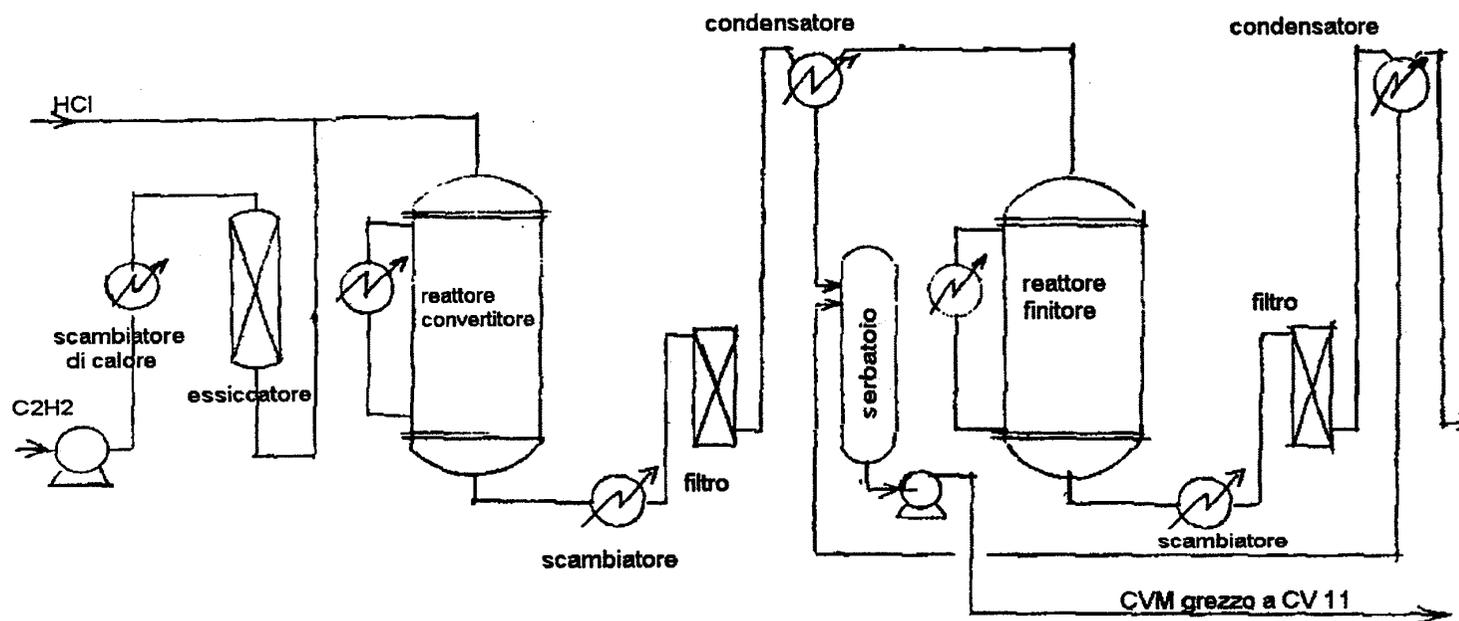
I vapori di CVM vengono condensati in sette condensatori a trielina (-25 °C). Il liquido, CVM grezzo e acido, viene inviato ad un serbatoio di stoccaggio. I gas (incondensabili) vengono inviati alla combustione in fiaccola, previo lavaggio in tre colonne di assorbimento.

Fase 4.

Il CVM grezzo viene inviato alla sezione distillazione CV11 per la purificazione.

Figura 4.3.A – Reparto CV10

Schema di processo produzione CVM – Sezione sintesi



Interventi manuali con maggiore rischio di esposizione:

- pulizia dei filtri
- sostituzione del catalizzatore (Cloruro mercurico)

Fonte: Montedison 21.03.1978

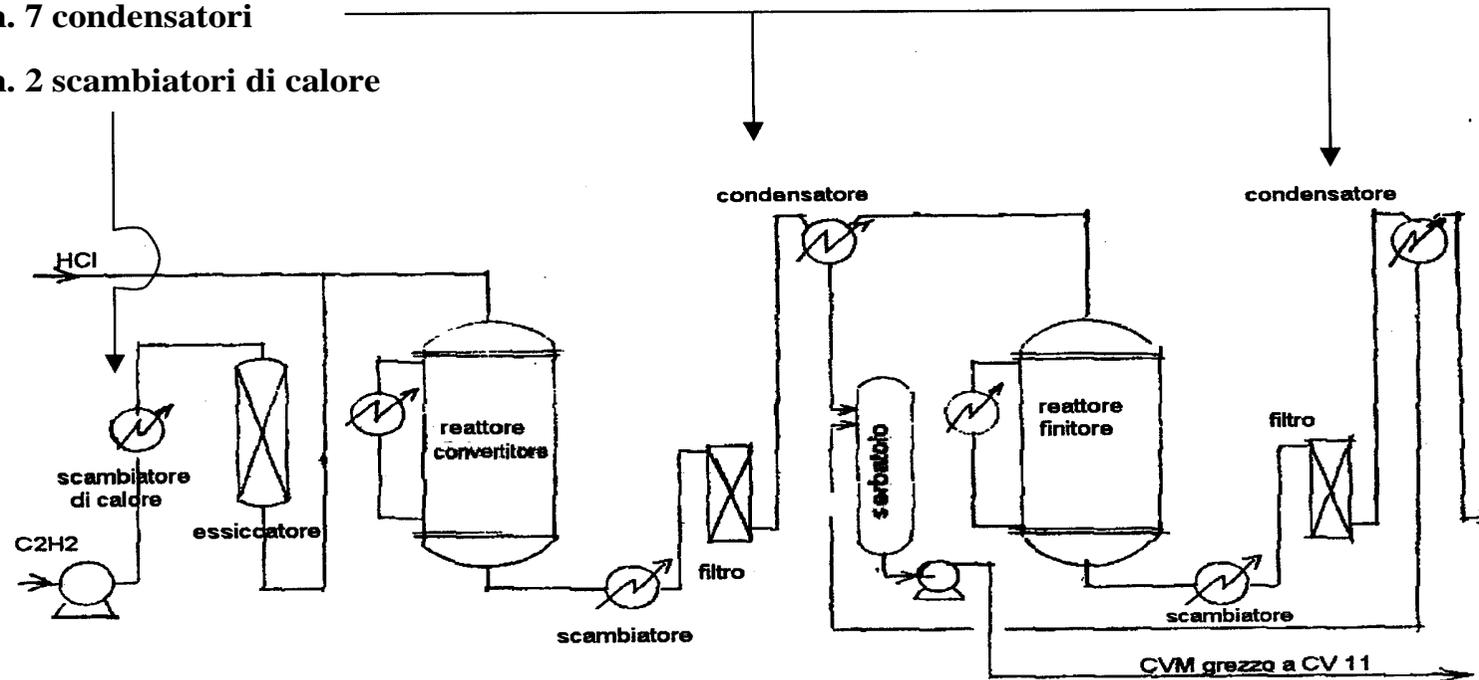
Schema non in scala

Figura 4.3.B – Reparto CV10

Schema di processo produzione CVM – Sezione sintesi

Utilizzo di trielina per il raffreddamento di :

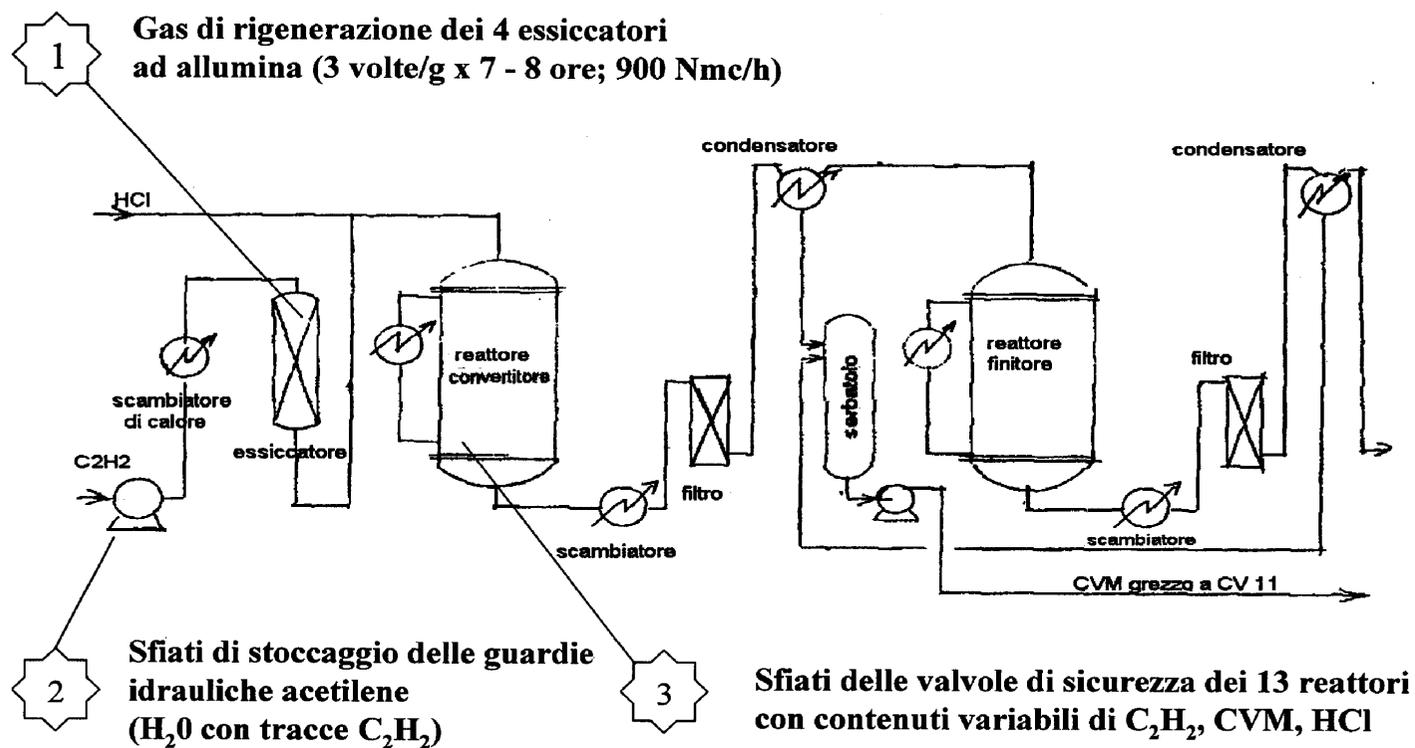
- n. 7 condensatori
- n. 2 scambiatori di calore



Fonte: Montedison 21.03.1978

Schema non in scala

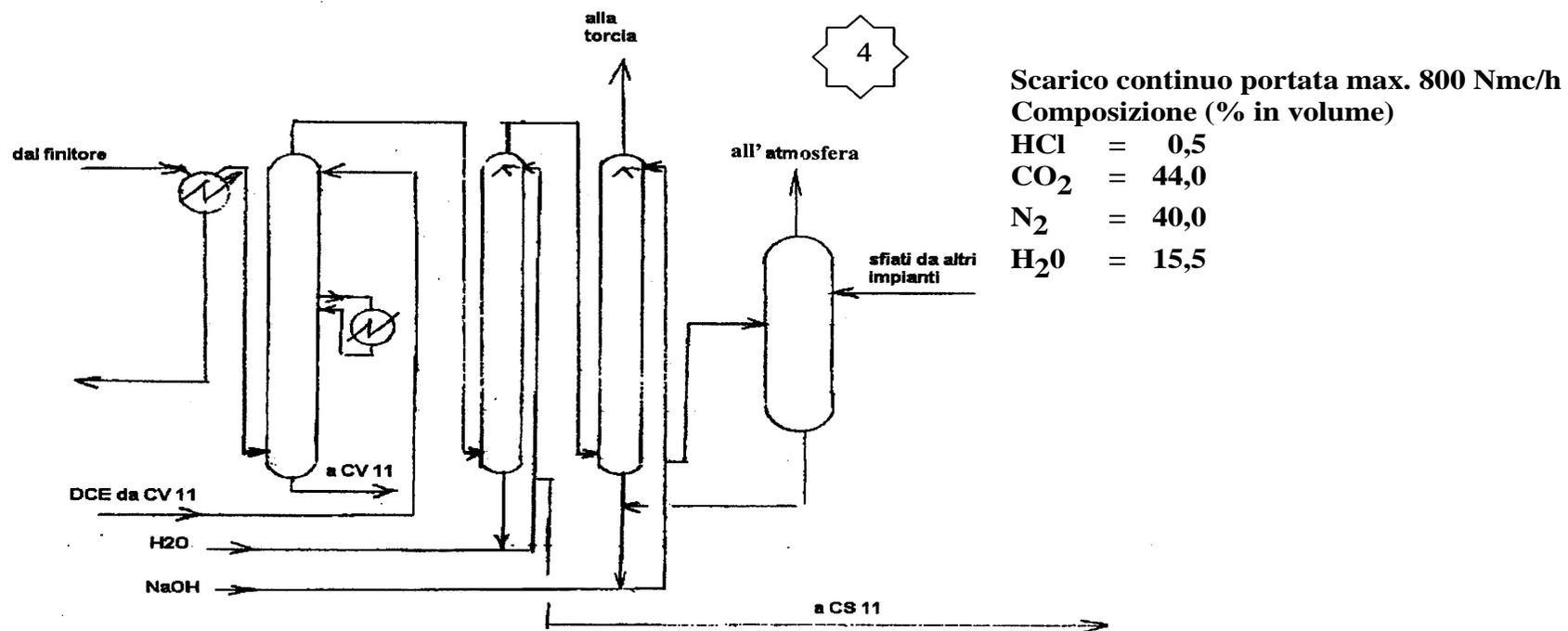
Figura 4.3.C – Reparto CV10
Schema di processo produzione CVM – Sezione sintesi
Emissioni in atmosfera dichiarate (Rapporto TECNECO 8.04.1974)



Fonte: Montedison 21.03.1978

Schema non in scala

Figura 4.3.D – Reparto CV10
Schema di processo produzione CVM – Sezione distillazione
Emissioni in atmosfera dichiarate (Rapporto TECNECO 8.04.1974)



Fonte: Montedison 21.03.1978
 Schema non in scala

Figura 4.4
Planimetria reparto CV10-CV11

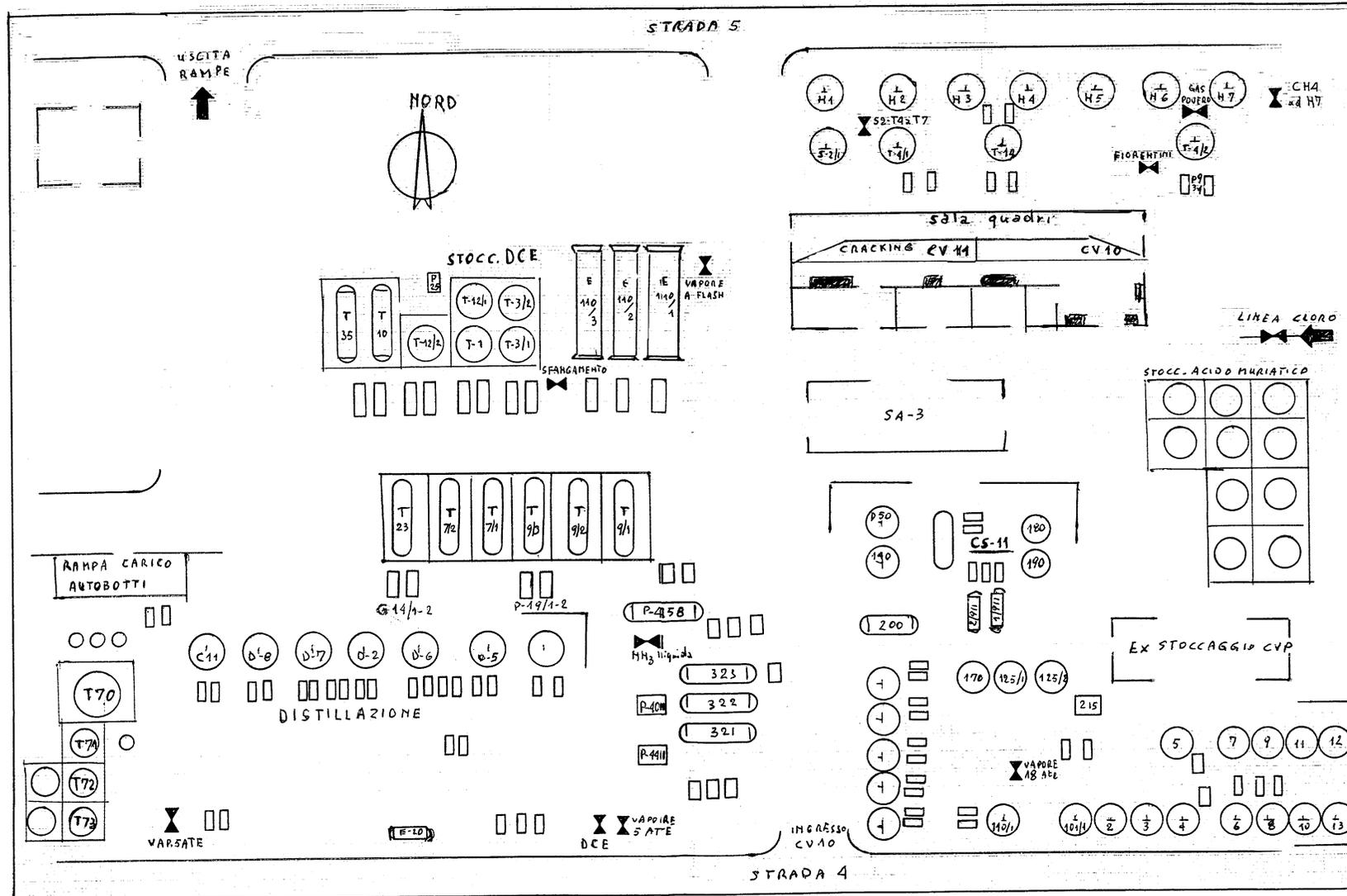
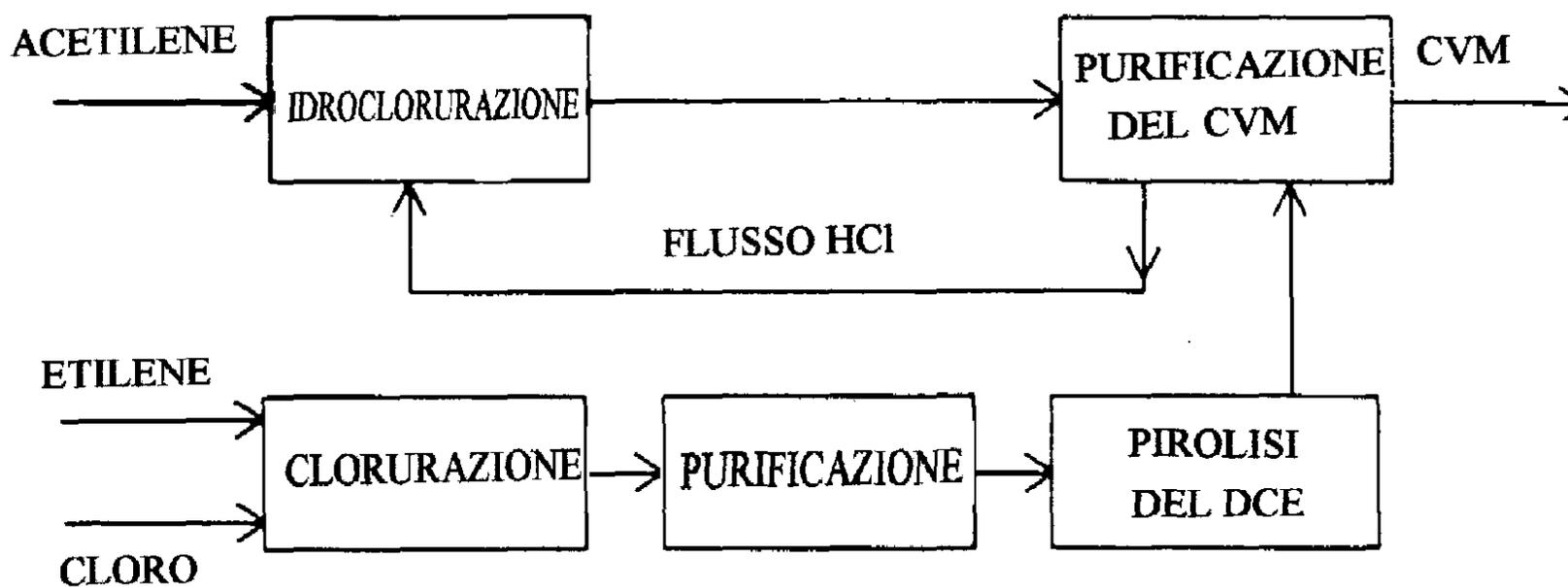


Figura 4.5

Principali fasi in un processo bilanciato per la produzione di CVM a partire da acetilene e 1,2-DCE (prodotto da etilene e cloro)



4.1 Alcuni esempi relativi a situazioni pericolose e inquinanti riscontrate sugli impianti CV11 e CV10

Della vetustà di questi impianti, così come della loro obsolescenza tecnologica nonché della loro progettazione, realizzazione e gestione a “*ciclo aperto*” presso il Petrolchimico di Porto Marghera si è già detto nei capitoli 1 e 2.

Qui ci si limita a ricordare, per tutti, la realtà impiantistica del reparto CV10.

Questi impianti sono stati messi in funzione nel 1957 con una tecnologia superata e progettata per funzionare a “*ciclo aperto*”, con una capacità produttiva installata di 26.000 tonnellate/anno. Posta uguale a 100 la capacità produttiva installata nel 1957, l’Azienda, con investimenti solo a ciò finalizzati, ha aumentato del 385% tale capacità produttiva che raggiungeva le 100.000 ton/anno nel 1970, non curandosi minimamente del fatto che tale aumento produttivo determinava *anche* un notevole aumento dei reflui e dei residui di processo sversati nell’ambiente.

Questa irresponsabile gestione degli impianti trova esplicita conferma nella già citata Relazione Tecneco (del 25 maggio 1974, pag. V-119), laddove si legge:

“*Omissis*

Non sono state finora realizzate (dopo quattro anni dall’ultimo potenziamento produttivo ! ndr) modifiche agli impianti aventi lo scopo di ridurre le emissioni all’atmosfera”. (Si veda l’estratto dal documento in Allegato 3).

Della obsolescenza di questo impianto ne parla *anche* l’Azienda nel “*Manuale Operativo CV11 – Scheda Impianti*” (la valutazione aziendale risalirebbe al periodo 1974-76; molte volte questo, come i manuali operativi di altri impianti del Petrolchimico, non riporta le date, la numerazione conseguente delle pagine e le firme dei relatori) dove, al paragrafo “7.1”, si legge: “...*realizzare modifiche atte a consentire lo smaltimento dell’acido cloridrico alla ossiclorurazione svincolando quindi il CV11 da un impianto giudicato obsoleto come il CV10*”.

Illuminanti sono pure altre valutazioni che si leggono nello stesso “*Manuale operativo – CV11*”, e precisamente:

Paragrafo “7.2 - *Le apparecchiature della sezione distillazione hanno risentito della lunga fermata dal 1971 al 1973 per cui si prevede alti costi di manutenzione per la sistemazione*”.

Se si pone mente al fatto che la sezione distillazione è comune agli impianti CV11 e CV10 e che per quest’ultimo impianto, sicuramente fino alla stesura del Rapporto Tecneco (25 maggio 1974), “*Non sono state finora realizzate modifiche agli impianti aventi lo scopo di ridurre le emissioni all’atmosfera*”, si può ben comprendere non solo lo stato di degrado ma letteralmente di pericolo per la salute e l’integrità degli addetti, della popolazione e dell’ambiente.

Sempre nel citato manuale operativo si legge:

<<Omissis>>

Paragrafo “8.- *Impianto: stato fisico e validità dimensioni.*

Lo stato fisico dell’impianto ha risentito della lunga fermata della sezione di distillazione con scarsissima manutenzione.

L’impianto è risultato abbastanza deteriorato...”

Paragrafo “9.2- *Punte di produzione raggiunte e tempo di mantenimento: 9.700 t/mese nel maggio 1970 pari a 116.000 t/anno, durata un mese”.*

Paragrafo “9.3 *Grado di possibile utilizzazione (degli impianti, ndr): 95,5%”.*

Insomma, dalla documentazione dell’Azienda risulta esplicitamente che sugli impianti (“*finora*” dice il Rapporto Tecneco ovvero il 25 maggio 1974) “*Non sono state realizzate modifiche ... per ridurre le emissioni ...*”, inoltre che gli stessi sono risultati “*obsoleti*” e “*deteriorati*” per la “*scarsissima manutenzione*”; nonostante questo gli stessi sono stati fatti funzionare al di sopra della loro capacità produttiva: 116.000 t/anno di CVM contro una potenzialità installata nel 1970 di 105.000 t/anno ! Una potenzialità quest’ultima che, con un – elevato – grado di utilizzo, degli impianti del 95,5 % come scritto dall’Azienda, si riduce a 100.275 t/anno (sul punto si vedano la Figura 2.2, la Scheda 2.2 e il paragrafo 9.3 del “*Manuale Operativo – CV11*”).

Paragrafo “9.4 *Affidabilità e punti critici:*

La attuale scarsa affidabilità della sezione di distillazione consegue alle cause illustrate al punto 8. ...” (per la “scarsissima manutenzione”, ndr).

Paragrafo “9.5 *Alternative produttive:*

Il CVM può essere prodotto anche all’impianto CV22 e CV10 (con HCl da CV11 o da TS). Il reparto CV11 non è in grado di produrre prodotti diversi dal CVM.

Paragrafo “9.6 *Possibilità di ottimizzazione qualitativa e quantitativa.*

Modeste possibilità di ottimizzazione, prevalentemente nel settore manutentivo”.

Paragrafo “9.8 *Altri eventuali interventi: è allo studio la possibilità di svincolare il CV11 dal CV10 con invio di HCl a CV23”, per la produzione di 1,2-Dicloroetano.*

Come già detto, gli addetti del reparto CV11, dove si produce CVM dal cracking del 1,2-DCE, sono sicuramente esposti alle sostanze tossiche, cancerogene e mutagene,

Cloruro di vinile monomero e 1,2-Dicloroetano, nonché ad Acido cloridrico, ai composti altobollenti clorurati (peci), tricloroetileni da DCE ed altre sostanze tossiche clorurate ivi comprese le diossine e i furani.

Per le motivazioni già dette (“*unico habitat lavorativo*” per gli operai dei reparti CV11 e CV10 – vedi Figura 4.4), analoga esposizione riguarda i lavoratori del reparto CV10.

Oltre a questa esposizione lavorativa massiccia e plurima agli agenti tossici emessi da questi due cicli produttivi (CV11 e CV10), vanno ricordate le elevate e puntiformi esposizioni dei lavoratori durante l’esecuzione di molteplici operazioni manuali.

Infatti, per esempio, dal Manuale Operativo CV11, alla voce “*Accertamenti preliminari*”, si possono rilevare, fra l’altro, le informazioni che seguono.

“Foglio H/2 – a (8.08.1978)

Reparto CV11 – Ricevimento ferrocisterne.

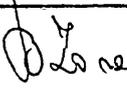
Il ricevimento merci, all’arrivo della ferrocisterna contenente CVM grezzo proveniente dalla divisione DIPI di San Giuseppe di Cairo, avviserà il Capo Piazzale, il quale emetterà un RPM in N°3 copie che verrà posto nell’apposita custodia su un fianco della ferrocisterna e provvederà a telefonare al responsabile del reparto per avvisarlo dell’arrivo della ferrocisterna.

Ricevuto il benestare telefonico, il Capo Piazzale provvederà per l’inoltro della ferrocisterna alla rampa di scarico CVM del reparto CV11”.

In altri termini, all’arrivo di una ferrocisterna contenente tonnellate di una sostanza tossica, cancerogena, gassosa a temperatura e pressione ambiente, infiammabile e che può dare luogo a miscele esplosive con l’aria, ci si limita a delle comunicazioni telefoniche di tipo burocratico-amministrativo. Non viene previsto alcun controllo sullo stato della ferrocisterna (valvole, tronchetti di attacco, flangiature, saldature, ecc.) e nessuna informazione viene data a chi riceve e movimentata la ferrocisterna all’interno del Petrolchimico dal suo ingresso fino alla “*rampa per scarico cloruro di vinile da ferrocisterne*” “*Rep.CV11*”, sulle proprietà tossiche della sostanza contenuta (CVM) e le procedure da seguire nel caso malaugurato si venisse a determinare una situazione di rischio o, peggio, di emergenza per gli addetti. Il foglio H/2, anch’esso datato 8 agosto 1978, (sempre su carta con logo Montedison spa), DIPE Porto Marghera denominato “*Rampa per scarico cloruro di vinile da ferrocisterne*” “*Sicurezza, Rep. CV11*”, firmato e vistato da due diverse persone, una potrebbe essere “*B. Zora*”) relativo alle “*Norme di sicurezza*” non accenna minimamente alle proprietà tossiche, mutagene e cancerogene del CVM.

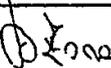
Sul punto, riproduciamo di seguito come schede 4.3 e 4.4, i due fogli citati (H/2 – a; H/2).

Scheda 4.3. – “Accertamenti preliminari” per lo “scarico del cloruro di vinile da ferrocisterne Reparto CV11”

 MONTEDISON DIPE/P. MARGHERA	RAMPA PER SCARICO CLORURO DI VINILE DA FERROCISTERNE	SICUREZZA Rep. CV/11	
Accertamenti preliminari			
<u>Ricevimento ferrocisterne</u>	<p>Il ricevimento merci, all'arrivo della ferrocisterna contenente CVM grezzo proveniente dalla Divisione DIPI di S. Giuseppe di Cairo, avviserà il Capo Piazzale, il quale emetterà un RPM in n° 3 copie che verrà posto sull'apposita custodia situata su un fianco della ferrocisterna e provvederà a telefonare al Responsabile del reparto per avvisarlo dell'arrivo della ferrocisterna. Ricevuto il benestare telefonico il Capo Piazzale provvederà per l'inoltro della ferrocisterna alla rampa di scarico CVM del reparto CV/11.</p>		
Data 8/8/78	Firma 	Visti 	Foglio H/2-a

Scheda 4.4

“Norme di sicurezza” per lo “scarico del cloruro di vinile da ferrocisterne Reparto CV11”

 MONTEDISON DIPE/P. MARGHERA	RAMPA PER SCARICO CLORURO DI VINILE DA FERROCISTERNE	SICUREZZA Rep. CV/11
Norme di sicurezza		
<u>Mezzi protettivi individuali</u>	1) Durante le operazioni di scarico l'operatore dovrà indossare i seguenti mezzi protettivi : a) guanti in cuoio o resivite b) scarpe protettive antiscintilla c) occhiali tipo panoramette 2) Tenere a portata di mano la maschera a facciale completo con filtro DIRIN 500/S per gas acidi e vapori organici	
<u>Mezzi protettivi collettivi e mezzi antincendio</u>	<u>Nelle vicinanze :</u> 1) Lancia brandeggiabile con nebulizzatore 2) Estintore portatile 3) Attrezzi antiscintilla 4) Autoprotettore ad aria	
<u>Note</u>	Durante le operazioni di scarico l'operatore dovrà osservare le seguenti norme : 1) Vietare l'accesso alla rampa al personale estraneo o comunque non autorizzato 2) Non allontanarsi dal posto di lavoro se non sostituito da altra persona espressamente indicata dal Superiore diretto. 3) In caso di Emergenza di "Reparto" o dovuta a "fatti esterni" attenersi alle procedure di Sicurezza previste.	
Data 8/8/78	Firma 	Visti 
Foglio H/2		

Oltre agli insufficienti “*Mezzi protettivi individuali*” e “*collettivi*” nonché alla carenza delle “*norme di sicurezza*” riportate nelle due schede che precedono, va sottolineato un fatto estremamente grave: il servizio di sicurezza Montedison emette, in data 8 agosto 1978, delle “*Norme di sicurezza*” sullo “*scarico cloruro di vinile da ferrocisterne*” che ignorano colpevolmente e totalmente le proprietà tossiche, mutagene e cancerogene del cloruro di vinile monomero; tutto questo in violazione – fra l’altro – dell’art. 4 del DPR n°547/1955 e dell’art.4 del DPR n°303/1956. Infatti, queste norme stabiliscono fra gli obblighi del Datore di lavoro quello di (Omissis) «*b) rendere edotti i lavoratori dei rischi specifici cui sono esposti e portare a loro conoscenza le norme essenziali di prevenzione ... (DPR n°547/1955)*» e (Omissis) «*b) rendere edotti i lavoratori dei rischi specifici cui sono esposti e portare a loro conoscenza i modi di prevenire i danni derivanti dai rischi predetti ... (DPR n°303/1956)*».

Nel citato Manuale Operativo vengono descritte con delle schede, da “*Montedison S.p.A. DIPE Porto Marghera*”, “*Sicurezza*”, i “*casi anomali*” presso i “*reparti: CV10 – CV11/C-D, BC1 – CS11*”.

Di seguito si riportano alcuni casi che esemplificano le molteplici condizioni di lavoro alle quali erano esposti i lavoratori che operavano nell’area di questi quattro reparti.

<< CASI ANOMALI:

- “Foglio 1/1, 26.04.1977 (con il visto di quattro persone) – Reparti: CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Fughe di acido cloridrico – Zona CV10 – CS11

Descrizione: *Per cause varie (perdita da flange, da tubazioni o da valvole) si possono verificare delle fughe di acido cloridrico.*

Conseguenze: *La fuoriuscita di HCl provoca inquinamenti nella zona e nei reparti circostanti”.*

- “Foglio 1/2, 26.04.1977 (con il visto di quattro persone) – Reparti: CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Fuga di Cloruro di Vinile Monomero in zona CV10

Descrizione: *per cause accidentali (perdita da guarnizioni, tubazioni, valvole, pompe) si può verificare una fuga di Cloruro di Vinile Monomero.*

Conseguenze: *il Cloruro di Vinile Monomero è un gas altamente infiammabile (il punto di esplosività è compreso fra lo 4% e il 22%), si possono pertanto creare situazioni con pericolo di incendio o nel peggior caso di esplosione”.*

- “Foglio 1/3, 26.04.1977 (con il visto di quattro persone) – Reparti: CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Fuga di Cloruro di Vinile Monomero e Acido cloridrico - in Zona CV10

Descrizione: per cause varie si possono verificare fughe di miscela di Cloruro di Vinile Monomero e Acido cloridrico.

Conseguenze: la fuoriuscita del gas può provocare l'inquinamento della zona con pericolo di incendio e di esplosione”.

- “Foglio 1/4, 26.04.1977 (con il visto di quattro persone) – Reparti: CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Incendio ad un forno di cracking causa la foratura del serpentino – zona CV11/K.

Descrizione: la fuoriuscita del prodotto può avvenire per la foratura del serpentino di uno dei forni di cracking.

Conseguenze: i gas cloruro di vinile monomero e dicloroetano che escono dalle forature si incendiano”.

- “Foglio 1/5, 26.04.1977 (con il visto di quattro persone) – Reparti: CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Fuga di Cloruro di Vinile Monomero più Acido cloridrico zona cracking.

Descrizione: per la rottura di apparecchiature, tubazioni, valvole o altre cause, si possono verificare delle fughe di Cloruro di Vinile Monomero più Acido cloridrico più Dicloroetano.

Conseguenze: inquinamento della zona con pericolo di incendio e di esplosione”.

- “Foglio 1/6, 13.04.1977 (con il visto di quattro persone) – Reparti: CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Fuga di gas metano ai forni cracking.

Descrizione: per varie cause si possono avere delle fughe di gas metano, dagli organi di intercettazione, dalle flange e dalle valvole di regolazione pressione.

Conseguenze: pericolo di incendio e di esplosione”.

- “Foglio 1/7, 13.04.1977 (con firma di due persone e il visto di tre persone) – Reparti: CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Fuga di cloro dall'evaporatore e relative tubazioni – In zona cracking.

Descrizione: la fuoriuscita di cloro può verificarsi per cause accidentali e principalmente per la perdita di valvole, guarnizioni e da tubazioni.

Conseguenze: il cloro è un gas non infiammabile ma fortemente tossico e può provocare asfissia.

Manovre da effettuare: (Omissis)

d) – Se la perdita è a monte della valvola di ingresso al reparto avvisare il reparto CS/5 e far chiudere la valvola di invio cloro al CV11”.

Abbiamo voluto citare questo intervento che dovrebbe attuare il lavoratore dell’impianto CV11 in caso di fuga di Cloro gas, per evidenziare la mancanza assoluta di dispositivi automatici o comunque comandabili direttamente dall’operatore del reparto CV11, atti ad interrompere immediatamente la fuga di cloro.

➤ “Foglio 1/8, 26.04.1977 (con il visto di quattro persone) – Reparti: CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Fuga di Cloruro di Vinile Monomero in zona CV11 – Distillazione.

Descrizione: per cause varie si possono avere perdite di cloruro di vinile monomero dalle colonne, dai serbatoi, in particolare dalle valvole, dalle pompe e dalle guarnizioni.

Conseguenze: il Cloruro di Vinile Monomero ha il punto di infiammabilità a 78,5 °C. Essendo facilmente infiammabile si possono creare situazioni con pericolo di incendio e di esplosione”.

➤ “Foglio 1/9, 26.04.1977 (con visto di quattro persone) – Reparti CV10-CV11/C-D; BC1-CS11

Fuga di Cloruro di Vinile più Acido cloridrico in zona distillazione CV11/D.

Descrizione: per cause varie si possono avere fughe di cloruro di vinile monomero e acido cloridrico (rottura di apparecchiature, guarnizioni, tubazioni, valvole).

Conseguenze: la fuoriuscita di gas provoca l’inquinamento della zona con pericolo di incendio e di esplosione”.

Dalla descrizione dei “casi anomali” fatta nei “Fogli” (inseriti nel “Manuale Operativo CV11” – Documento in atti) dal Servizio di sicurezza Montedison spa - DIPE del Petrolchimico di Porto Marghera per i reparti CV10-CV11/C-D, BC1, CS11, emerge chiaramente e documentalmente che:

- a) i lavoratori di questi reparti, durante lo svolgimento delle loro mansioni, sono esposti nell'ambiente di lavoro sia agli agenti tossici specifici emessi dagli impianti sui quali operano, sia agli agenti tossici mutageni e cancerogeni (in primis, leggi CVM e 1,2-DCE) emessi da impianti strettamente connessi come il CV10 e il CV11 o contigui a questi come il BC1 e CS11.
- b) Colpevolmente e in violazione dell'art.4 DPR n. 547/1955 e dell'art.4 DPR 303/1956, i "Fogli" del servizio di Sicurezza Montedison omettono ogni informazione sulle proprietà tossiche, mutagene e cancerogene delle sostanze alle quali sono esposti, loro malgrado, i lavoratori nell'ambiente di lavoro. In tali "Fogli" vengono segnalati in modo generico, superficiale e comunque molto carente i rischi di incendio e di esplosività per il CVM e per l'1,2-DCE e di asfissia per il cloro. Inoltre, la descrizione delle cause che originano tali "casi anomali" è assolutamente inadeguata e di una genericità disarmante; per esempio, "Foglio 1/3" del 26 aprile 1977: "Descrizione: per cause varie si possono verificare fughe di miscela di Cloruro di Vinile Monomero e Acido cloridrico" (sic!).

I "casi anomali" che si verificano sugli impianti della filiera dell'1,2-DCE/CVM/PVC presso il Petrolchimico di Porto Marghera, codificati nei "Fogli" del "Servizio di Sicurezza Montedison spa – DIPE" a partire dall'aprile 1977 e inseriti nel Manuale Operativo in questione, non riguardano solo il passato remoto ma anche quello prossimo e il presente.

Per tutti valgono i gravi e pericolosi (per gli addetti, la popolazione e l'ambiente) eventi inquinanti del 1996 e del 1999 provocati dagli impianti CV22 di produzione del CVM dal cracking del'1,2-Dicloroetano (come già detto, si tratta di un processo produttivo analogo a quello che avveniva negli impianti CV11).

Ci riferiamo ai seguenti fatti:

- **18 giugno 1996**: all'incendio sviluppatosi su un reattore; il Dicloroetano (e il CVM) rilasciato si incendiava con fiamme alte 20 metri che davano luogo a una notevole nube tossica con il relativo inquinamento ambientale.
- **18 ottobre 1996**: presso lo stesso stabilimento e reparto, a seguito del cedimento di uno dei tubi del reattore in cui si realizza il cracking del'1,2-DCE per produrre CVM si determinava un rilascio di circa 500 Kg di DCE (e CVM) che si incendiavano producendo una nube tossica, contenente alti tenori di sostanze clorurate fra cui l'Acido cloridrico; nube che si è stesa al di fuori del Petrolchimico costringendo alla precipitosa fuga i lavoratori della centrale ENEL di Fusina. Nell'indagine successiva al disastro è risultato che il tubo in questione ha ceduto in quanto lo spessore si era ridotto notevolmente a causa di fenomeni (usura per erosione e/o corrosione, fatica, creep) aggravati dal lungo periodo di esercizio dell'impianto (superiore al tempo di vita di 100.000 ore stabilito dalle norme progettuali e di buona tecnica per questo tipo di impianti – vedi le Norme ANCC/ISPESL) in condizioni di elevata temperatura e pressione. Il disastro si sarebbe potuto evitare se l'azienda avesse provveduto a rinnovare l'impianto secondo le norme di buona tecnica e quelle ANCC/ISPESL,

nonché ad esercire gli stessi con i necessari e gli appropriati interventi manutentivi, eseguendo quei controlli indispensabili (es. controlli non distruttivi degli spessori dei materiali dei diversi componenti dell'impianto, quali ad esempio le prove con liquidi penetranti, con polveri magnetiche, o con analisi morfologiche delle microstrutture eseguite su repliche delle superfici interessate dai fenomeni di creep) assieme agli altrettanti necessari interventi tecnologici per garantire l'esercizio efficiente e sicuro degli impianti in questione.

– **8 giugno 1999**: la *“fuoriuscita di una quantità stimata di 4 tonnellate di cloruro di vinile monomero”*, le cui cause sono *“riconducibili a limiti tecnologici dell'impianto, alla mancata manutenzione di parti dell'impianto ed all'inadeguata conduzione dell'impianto (...)”* (come si legge nella citata Ordinanza 22 giugno 1999 del Ministro dell'Ambiente). Nella stessa Ordinanza si dice ancora che *“lo stato di efficienza e di affidabilità degli impianti, ai fini di una loro sicura gestione, si stia sempre più fortemente avvicinando ad un punto di criticità estrema”*. In altri termini, i *“casi anomali”* che si verificavano durante il funzionamento degli impianti CV11, purtroppo continuano a manifestarsi anche sugli impianti CV22, anch'essi – come più volte ricordato – adibiti alla produzione di CVM da cracking di 1,2-DCE.

4.2 Confronto fra le tecnologie per la produzione del CVM da acetilene applicata a Porto Marghera nell'impianto CV10 e la migliore tecnologia disponibile

4.2.1 La tecnologia applicata nell'impianto CV10

Premettiamo che si intende qui trattare solo una parte degli aspetti tecnologici e impiantistici, in quanto rappresentativa dei principali impatti ambientali e responsabile della esposizione degli addetti alle sostanze cancerogene, mentre si rinvia al capitolo seguente per la trattazione specifica dei dettagli su componenti e apparecchiature generalmente presenti in questo come in altri impianti del Petrolchimico oggetto di causa.

Il processo adottato nella fase di reazione era quello detto a “*letto fisso*”, ove il catalizzatore cloruro di mercurio era adsorbito su un materiale solido poroso (costituito inizialmente da carbone attivo e poi da allumina normalmente conformati in granuli), contenuto nei tubi interni al reattore. Il calore di reazione veniva asportato mediante circolazione di fluido termico all'esterno dei tubi.

Questa tecnologia, era molto diffusa e presentava vantaggi e svantaggi rispetto alla tecnologia antagonista che prevedeva di operare con catalizzatore su “*letto fluido*” ove il catalizzatore in granuli (di minori dimensioni rispetto a quelli del letto fisso) veniva sollevato dal flusso dei gas reagenti e rimaneva sospeso all'interno del reattore.

In estrema sintesi i vantaggi erano relativi ad un minor consumo di catalizzatore (nel letto fluido si aveva una maggiore formazione di polveri fini, dovuti all'abrasione per i continui urti fra i granuli, che quindi venivano trascinate dai gas che uscivano dal reattore), ma **una minore selettività di reazione** (dovuta alla minore efficienza nel contatto fra i gas reagenti e il catalizzatore, unita ad un minore omogeneità della temperatura di reazione con formazione di “*hot spots*” ovvero alte temperature localizzate in punti del letto catalitico) che comportava **una maggiore formazione di sottoprodotti indesiderati** (principalmente 1,1-Dicloroetano).

Inoltre, in entrambi i casi, **parte del cloruro mercurico, a causa della sua volatilità, si perde progressivamente allo stato di vapore nel flusso dei prodotti in uscita dal reattore, con maggiore entità nel letto fisso a causa degli “hot spots”**.

Il consumo di catalizzatore ammontava, secondo dati medi del 1965¹ (vedi Allegato 8) in mancanza di dati specifici sull'impianto in questione, a circa 1kg per ogni tonnellata di CVM prodotto. Stante la potenzialità dell'impianto CV10, pari a circa 100.000 t/anno nel 1970, si consumavano circa 100.000 kg di cloruro mercurico ogni anno. Una parte consistente di tale metallo tossico veniva emesso in ambiente (in atmosfera, in acqua e sul suolo) contribuendo alla contaminazione dei lavoratori, della popolazione e della Laguna.

¹ Report N°5 – VINYL CHLORIDE, by K.E. Lunde. May 1965. Process Economics Program Stanford Research Institute; pag. 45.

A causa di queste perdite/emissioni di cloruro mercurico, per erosione e per evaporazione, nonché per progressivo sporcamento o “*avvelenamento*”, il letto catalitico perde progressivamente la sua efficacia e deve essere sostituito.

Un primo punto critico della tecnologia adottata negli impianti CV10 (reattore a letto fisso) era la sostituzione del letto catalitico: tale operazione era infatti più complessa e pericolosa per gli addetti nel caso del letto fisso, in quanto il catalizzatore doveva essere estratto manualmente da ognuno dei tubi, mentre nel letto fluido esso veniva scaricato direttamente per gravità dal reattore. L’esposizione a mercurio degli addetti al carico e scarico del catalizzatore era rilevante, così come lo era durante le operazioni di manutenzione e di pulizia dei filtri in cui erano trattenute le polveri di catalizzatore trascinate dai prodotti di reazione.

Il secondo punto critico della tecnologia adottata nel CV10 era costituito dal trattamento, o meglio “*mancato*” trattamento degli effluenti atmosferici costituiti dai gas spurgati dal ciclo a valle della condensazione del CVM. Il sistema adottato si fondava sul lavaggio dei gas, costituiti principalmente dai gas incondensabili (Azoto, Anidride carbonica, Acetilene, Acido cloridrico e CVM), con acqua per l’abbattimento dell’acido cloridrico (il CVM non può essere abbattuto con acqua) e l’invio del gas lavato alla fiaccola. Come meglio si dirà nel prossimo paragrafo, la fiaccola non è in grado (oltretutto solitamente è spenta) di ossidare significativamente il CVM e quindi tutto il CVM contenuto nei gas si disperde in atmosfera alla quota di emissione della fiaccola (25 metri).

Nel citato rapporto Tecneco del 1974, in cui il flusso di incondensabili in questione, relativo alla sola sezione di sintesi, viene identificato con il n° 4, si afferma che “*Questo scarico viene emesso da una torcia in cui vengono inviati e fatti bruciare gli inerti incondensabili uscenti da 7 condensatori a fascio tubiero dopo lavaggio in tre colonne di assorbimento,*” e i valori di concentrazione riportati nel documento appaiono chiaramente calcolati e non misurati, nel presupposto che dopo il passaggio nella fiaccola non rimanga più traccia di CVM, completamente trasformato in Acido cloridrico e Anidride carbonica. Nella relazione non si quantifica nemmeno l’emissione dalle valvole di sicurezza poste a presidio dei 13 convertitori, anch’essa espulsa dalla fiaccola.

Prendendo per buono il valore della portata massima indicata da Tecneco nel suo rapporto, pari a 800 Nmc/h, ma stimando che, più credibilmente, la concentrazione di HCl dichiarata equivalga a quella del CVM di cui l’HCl costituisce il prodotto di “*combustione*”, si avrebbe avuto una emissione alla (e dalla) torcia pari a 12 kg/h = 288 kg/die = a 96.480 kg/anno. Nel caso invece che l’emissione avesse la portata media dichiarata di 40 Nmc/h, l’emissione annua sarebbe stata pari a 4.824 kg.

Per valutare l’adeguatezza di quella situazione impiantistica, si fa riferimento alle stime eseguite dall’Environmental Protection Agency² (vedi Allegato 9) relative agli impianti di produzione di CVM attivi negli USA; secondo tali stime le emissioni

² “*Preliminary Assessment of the Environmental Problems Associated with Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride*” and “*Appendices*”, report on the activities and findings of the Vinyl Chloride Task Force, Environmental Protection Agency, Washington, D.C. (September 1974). Riportato a pag. 15 del su Report N° 5B Supplement - VINYL CHLORIDE, by Yu-Ren Chin and K.E. Lunde. September 1975. Process Economics Program – Stanford Research Institute.

complessive di CVM da un intero impianto, comprendente tutte le fasi di produzione (sintesi e purificazione del CVM) e gli stoccaggi, a cavallo degli anni '60/'70 ammontava a circa il 0,1% del CVM prodotto, che corrisponderebbero, per una potenzialità di 100.000 ton/anno analoga a quella dell'impianto CV10 in quegli anni, ad una emissione complessiva di circa 100.000 kg/anno. All'interno di questa emissione, sempre secondo la fonte citata, la quantità di CVM emessa dagli sfiati di gas incondensabili (provenienti sia dalla sezione di sintesi che da quella di purificazione) era assai modesta ed ammontava a circa il 5% del totale delle emissioni, corrispondente a circa 5.000 kg/anno. Confrontando quest'ultimo dato con il quantitativo di CVM sopra calcolato sulla base del Rapporto Tecneo, si deduce che nell'impianto CV10, dai soli sfiati della sezione di sintesi (e non anche dalla sezione di purificazione del CVM), si emetteva in atmosfera una quantità di CVM fino a 20 volte la quantità che veniva emessa dagli sfiati di un intero impianto all'epoca considerato "normale". Tale situazione è tanto più grave se si tiene conto del fatto che già nel '75 l'EPA stimava (vedi pag. 15 del citato Report SRI del 1975) che *"le emissioni di CVM dagli impianti di produzione del monomero potevano essere ridotte del 90% se fosse stata impiegata la migliore tecnologia disponibile"*. Ciò significa che le emissioni potevano essere ridotte allo 0,01% del CVM prodotto, portandole a 10.000 kg/anno per l'intero impianto. Non solo, ma questo risultato poteva essere raggiunto con modesto aggravio dei costi di produzione, come stabilì l'OSHA³ consultando le compagnie americane produttrici del CVM (cfr. doc. citato): *"I produttori di monomero sono stati interpellati sui costi addizionali necessari per il rispetto dei diversi livelli di concentrazione massima e media di CVM negli ambienti di lavoro. (...). Non erano state fatte stime per il raggiungimento di un "ceiling" di 5 ppm, ma sulla base dei risultati (delle stime svolte per il raggiungimento delle, ndr) a più alte concentrazioni di cloruro di vinile, (...) per un impianto da 600 milioni di libbre anno (...) i costi operativi avrebbero potuto aumentare di 0,6 cent/libbra (su un costo medio di circa 9,3 cent/libbra, pari a circa il 6%, ndr)."*

Un terzo punto critico della tecnologia adottata nel CV10 era costituito dal fluido di scambio termico utilizzato nei refrigeranti in cui passavano i gas di reazione per condensare il CVM prodotto. Infatti si usava Trielina, disponibile a basso costo in quanto prodotta nell'impianto DL2 del Petrolchimico, che è una sostanza cancerogena. L'uso di tale sostanza implicava il rischio che, per corrosione dei tubi del refrigerante (la Trielina, per degradazione termica, forma Acido cloridrico fortemente corrosivo per l'acciaio costituente l'apparecchiatura refrigerante), essa potesse fuoriuscire in ambiente; inoltre, per perdite da valvole, pompe, flange, etc, è ragionevole ritenere che vi fossero frequenti rilasci anche in "normali" condizioni di esercizio degli impianti. Meglio sarebbe stato utilizzare per lo scambio termico i più sicuri liquidi costituiti da acqua.

³ Kallenborn, J., *"Economics Studies of the Effects of Proposed OSHA Standards for Vinyl Chloride"*, Occupational Safety and Health Administration, Draft Final Report. Sept. 13, 1974. Riportato a pag. 15 del su Report N° 5B Supplement - VINYL CHLORIDE, by Yu-Ren Chin and K.E. Lunde. September 1975. Process Economics Program - Stanford Research Institute.

A proposito della corrosione, vale la pena di sottolineare che in questo tipo di impianti circolano sostanze fortemente corrosive, principalmente per la presenza di acido cloridrico, mentre le apparecchiature e le tubazioni sono costruite con semplice acciaio al carbonio il quale è facilmente attaccabile dall'acido cloridrico. È ben vero che l'acciaio al carbonio è un materiale poco costoso mentre altri materiali più resistenti quali il nichel sono assai cari, ed è altrettanto vero che si possono surdimensionare gli spessori di acciaio al carbonio onde consentire una progressiva riduzione di spessori per corrosione senza con ciò compromettere la sicurezza, ma è altresì vero che allora le apparecchiature e le tubazioni devono anche essere sottoposte a periodici controlli e verifiche di spessori e a una manutenzione preventiva onde mantenere sempre nel tempo un sufficiente livello di sicurezza. Fatto di cui, per quanto fin qui detto e che si dirà, la gestione del Petrolchimico non ha mai fornito adeguate garanzie.

4.2.2 La migliore tecnologia disponibile per produrre CVM da acetilene

Premesso che per migliore tecnologia possibile si intende qui quella più competitiva non solo e non tanto per le prestazioni economiche ma anche e soprattutto per le prestazioni ambientali.

La fonte da cui traiamo le considerazioni che seguono circa le tecnologie adottate dalle compagnie produttrici di CVM è costituita dalla serie dei rapporti⁴ pubblicati nel 1965, 1967, 1975 e 1982 dallo Stanford Research Institute International – Menlo Park, California-USA, uno degli istituti più qualificati e prestigiosi a livello mondiale nelle ricerche tecnico-economiche di mercato relative all'industria chimica.

Ci limitiamo, per brevità, alla esposizione del processo che rappresentava la migliore tecnologia, fondata su brevetti anteriori al 1975, evidenziando gli aspetti qualificanti ai fini della riduzione o annullamento delle fondamentali emissioni inquinanti ottenuto tramite il recupero pressoché integrale del catalizzatore Mercurio e del CVM contenuto nelle emissioni.

Detto processo è illustrato nel Report SRI n° 5C del 1982, con la denominazione “*Vinyl Chloride from Acetylene, Negligible Mercury and VCM Emissions*”, mentre il processo convenzionale e le sue emissioni sono riportate sotto la denominazione “*Vinyl Chloride from Acetylene, Tolerable Mercury and VCM Emissions*”.

Lo schema di processo e la sua descrizione sono riprodotti nell'Allegato 10 alla presente relazione tecnica.

Le sezioni impiantistiche più rilevanti ai fini della riduzione degli impatti sanitari e ambientali sono riportati nella seguente Tabella 4.1, in cui sono indicati anche i brevetti su cui si basano.

⁴ Report N°5 – VINYL CHLORIDE, by K.E. Lunde. May 1965. Process Economics Program SRI
 Report N° 5A - VINYL CHLORIDE Supplement A, by K.E. Lunde. February 1967. Process Economics Program SRI
 Report N° 5B Supplement - VINYL CHLORIDE , by Yu-Ren Chin and K.E. Lunde. September 1975. Process Economics Program SRI
 Report N° 5C - VINYL CHLORIDE Supplement C, by Yen-Chen Ten. December 1982. Process Economics Program SRI.

TABELLA 4.1

Processo di produzione del CVM per sintesi da acetilene. Sezioni impiantistiche e brevetti più importanti ai fini della riduzione degli impatti sanitari e ambientali

<i>Sezione impiantistica</i>	<i>Brevetto</i>
Reazione (reattori a letto fluido con alimentazione in continuo del catalizzatore)	Huels, “ <i>Improvements in the Production of Vinyl Chloride</i> ”, British 709,604 (26 maggio 1954) BASF, “ <i>Improvements in the Production of Vinyl Chloride from Acetylene and Hydrogen Chloride</i> ”, British 769,773 (13 marzo 1957)
Preparazione del catalizzatore	Brown, J.H. (ICI), “ <i>Improvements in and relating to the Production of Catalysts</i> ”, British 666,259 (13 febbraio 1952)
Rimozione del mercurio dai flussi gassosi	Sabada, H., et al. (Kureha Chemical Industry), “ <i>Removal of Mercury and Its Compounds from Contaminated Vinyl Chloride Gas</i> ”, Japanese Kokai 50-19704 (1 marzo 1975)
Abbattimento del CVM dalle emissioni	Lajos, R (Grupul Industrial de Chimie Rimnicu Vilcea), “ <i>Process for Separation of Vinyl Chloride from Inert Gas</i> ”, US 3,796,023 (12 marzo 1974)
Depurazione del mercurio dagli effluenti liquidi	Cadmus, E.L. (Ventron), “ <i>Process for Removal of Soluble Mercury Residues from Aqueous Process Streams</i> ”, US 3,764,528 (9 ottobre 1973)

In sostanza applicando le tecnologie disponibili dagli anni '70 si poteva realizzare un nuovo impianto, o modificare gli impianti esistenti, in modo che:

- tutte le emissioni contenenti CVM fossero trattate in appositi impianti di abbattimento e recupero del monomero, ivi comprese le emissioni accidentali prevedibili (es. gli sfiati dalle valvole di sicurezza, dalle guardie idrauliche, etc.);
- tutti i flussi (gassosi e liquidi) contenenti il catalizzatore Cloruro mercurico fossero trattati in appositi impianti per l'abbattimento e recupero integrale del Mercurio.

È implicito che per quanto riguarda le emissioni accidentali derivanti da perdite di tenuta di valvole, pompe, etc., esse si potevano evitare con l'installazione di

componenti che garantissero la migliore affidabilità e con una adeguata manutenzione preventiva secondo le norme di buona tecnica.

Per fugare il dubbio che una tecnologia così ambientalmente compatibile fosse economicamente non competitiva, riportiamo nella seguente Tabella 4.2 i dati sulle caratteristiche tecnico-economiche salienti del migliore processo disponibile “*MTD*” rispetto al processo convenzionale (cui si può assimilare quello su cui si basava l’impianto CV10). I dati, desunti dal citato Report SRI 5C del 1982, si riferiscono ad impianti di potenzialità produttiva 250.000.000 libbre CVM/anno, pari a circa 114.000 ton/anno, analoga a quella dell’impianto CV10 (100.000 ton/anno). Si noti, in particolare, che, a fronte di costi di produzione analoghi, il processo migliore consente di ottenere non solo una trascurabile emissione di mercurio e di CVM, ma anche una selettività decisamente migliore (99% invece di 96,4%) e questo si traduce in una minore quantità di sottoprodotti (1,1-dicloroetano, transdicloroetilene, 1,1-dicloroetilene) che devono essere inceneriti o smaltiti come rifiuti tossico-nocivi. Per evidenziare l’entità del problema, si consideri che, per un impianto come il CV10 che produceva 100.000 ton/anno di CVM, la differenza di selettività pari al 2,6% significava una maggiore quantità di sottoprodotti da smaltire pari a circa 2.600.000 kg/anno.

TABELLA 4.2

Confronto fra le prestazioni tecniche e i costi del processo convenzionale con quelli della migliore tecnologia disponibile (MTD)

<i>Prestazioni del processo</i>	<i>Processo convenzionale (CV10)</i>	<i>Processo MTD</i>
Conversione (% rispetto all’acetilene)	98,80	98,50
Selettività (% rispetto all’acetilene)	96,40	99,00
Costo netto di produzione (cent\$/libbra CVM)	25,84	25,92

5. Produzione di 1,2-DCE e di CVM presso gli impianti CV23 e CV22 (fonti di emissione delle sostanze tossiche, loro origine con schemi esemplificativi: reattore, guardia idraulica, valvole con tenute a “*baderna*”, altre).

Abbiamo voluto esaminare in particolare gli impianti CV22/CV23 poiché, essendo tra quelli tuttora in marcia, consentono di evidenziare la permanenza di fonti di impatto ambientale e di esposizione degli addetti non solo dopo il fatidico 1975 (entro il quale, stando alle Difese degli Imputati, tutti i problemi sarebbero stati risolti e l'esposizione degli addetti, così come risultante dai sistemi di monitoraggio automatico installati nei reparti, sarebbe caduta a valori trascurabili) ma fino ai giorni nostri. A riprova di questo si veda quanto viene illustrato oltre nelle tabelle 5.2, 5.3 e 5.4 che riportano rispettivamente alcuni episodi di contaminazione ambientale conseguenti a difetti di tenuta nelle valvole e guarnizioni nei reparti relativi all'anno 1990, alcuni esempi di rottura/sfondamento delle “*guardie idrauliche*” dei reparti CV6, CV14 e CV24, nonché, per quest'ultimo reparto, tuttora attivo, alcune cause che hanno determinato il superamento delle concentrazioni di CVM nell'ambiente di lavoro.

Dall'esame di questi impianti si evidenzia il carente stato di manutenzione o la povertà e fatiscenza dei dispositivi di gestione e controllo (si veda in proposito “*l'incidente*” avvenuto l'8 giugno 1999 presso gli impianti CV22/23 e oggetto di altro procedimento penale), così come emergono da alcuni elementi critici ricavati dalla documentazione agli atti e precisamente dai documenti prodotti il 29 maggio 1998 in sede di dibattimento dalle difese degli imputati ingg. Burrai, Pisani, Presotto, Smai, che riproduciamo in Allegato 12. Questi documenti riguardano gli interventi di miglioramento dell'impiantistica al fine di ridurre le emissioni in atmosfera, e abbiamo scelto quelli relativi agli impianti CV22 e CV23, che coprono un periodo dal 1976 al 1988. Essi dimostrano come rimanessero ancora importanti fonti di emissione di CVM e altre sostanze cancerogene (es. DCE, Trielina) ben dopo il 1975, e che l'eliminazione di tali emissioni fosse operata non tanto per ragioni ecologiche ma per ragioni economiche connesse con il valore commerciale delle ingenti quantità di sostanze che si potevano recuperare invece di scaricarle nell'ambiente.

Nella seguente Tabella 5.1 sono riportati in sintesi gli elementi salienti di alcuni interventi documentati agli atti, con l'evidenziazione delle emissioni di sostanze cancerogene che essi avrebbero consentito di ridurre e, quindi, che erano ancora attive a quella data.

Si noti che, ancora nel 1986 dal reparto CV22, a causa dei soli sfiati da serbatoi di stoccaggio del DCE, venivano emessi in atmosfera ben 124.000 kg/anno di DCE, e ancora nel 1988, dalla torcia venivano emessi sfiati contenenti 23.000 kg/anno di CVM e 102.000 kg/anno di DCE, ed infine, ancora nel 1988 dagli sfiati delle pompe da vuoto venivano emessi in ambiente 24.000 kg/anno di DCE.

Alcuni degli interventi, visto che affrontano problematiche generalmente presenti negli impianti del Petrolchimico, meritano un esame particolare.

La prima problematica, relativa alla rilevante emissione in ambiente ed esposizione degli addetti che comportava l'operazione di prelievo campioni, fa riferimento alla commessa 1516 del giugno 1976.

Il prelievo di campioni da serbatoi di stoccaggio o da apparecchiature di processo (nel caso in oggetto si tratta presumibilmente di colonne di distillazione o raffinazione del CVM) veniva (e ancora avviene) manualmente al fine di sottoporre a immediato controllo (o a successiva analisi in laboratorio) la qualità delle sostanze contenute.

Nella fattispecie si trattava di controllare l'acidità, espressa come pH, del CVM; operazione che veniva eseguita frequentemente, tramite l'uso di "*cartine di tornasole*" che danno una lettura diretta. Per ottenere un campione rappresentativo, si doveva procedere allo spurgo del liquido stagnante contenuto nel tratto di tubazione che portava alla sua estremità la valvola di presa campioni (non si dimentichi che si trattava di CVM liquido in pressione), tramite apertura della valvola medesima e scarico a terra di una rilevante quantità di CVM, prima di potere prelevare in una provetta il liquido pulito su cui eseguire il controllo. L'entità di questo spandimento di CVM in ambiente, e la relativa esposizione dell'addetto non è nota (è noto che l'addetto non indossava maschera di protezione durante questa operazione abituale), ma nel documento essa è definita "*notevole*"; una nostra stima, basata sulle caratteristiche dell'operazione, ci porta alla quantificazione di alcuni kg di CVM per ogni prelievo. L'intervento di miglioramento che viene proposto consiste nell'installazione su ciascuna colonna di un analizzatore automatico di acidità (pHmetro) i quali, a detta del proponente dell'intervento, avrebbe dovuto eliminare il prelievo e l'analisi manuale. Per quanto ci consta invece gli analizzatori non solo non furono installati su tutte le apparecchiature e serbatoi che richiedevano controlli di pH, ma anche laddove installati per lungo periodo presentarono problemi di funzionamento e non consentirono di eliminare il controllo manuale. D'altro canto nella documentazione sulla commessa manca quella relativa alla ultimazione dei lavori e alla verifica dei risultati. Ancora oggi vengono svolti campionamenti manuali sui serbatoi di stoccaggio e su numerose apparecchiature di processo.

Il secondo argomento che esamineremo riguarda il problema della inertizzazione o cosiddetta "*polmonazione*" delle apparecchiature e serbatoi, che comportano l'emissione in atmosfera del gas inerte saturo di vapori delle sostanze contenute nel recipiente quali il DCE e il CVM. Traiamo spunto dalle commesse 200955/956/957 del 1985 che riguardano le emissioni prodotte dagli sfiati di polmonazione dei quattro serbatoi di stoccaggio del DCE con sigla D709/A-B e D710/A-B.

Nei quattro serbatoi, al fine di rimuovere e impedire l'ingresso di aria (che contiene ossigeno il quale forma con i vapori di DCE una miscela esplosiva) si inviava in continuo un flusso di azoto che rendeva inerte l'atmosfera interna del serbatoio. Tale flusso di azoto doveva necessariamente uscire in continuo, arricchitosi di vapori di DCE fino ad una quantità massima corrispondente alla concentrazione di saturazione (pari a 350 grammi/m³ alla temperatura di 20 °C), e veniva espulso in ambiente, con portata complessiva di 120 m³/h. Nel documento si calcola che la quantità di vapori

di DCE emessi nel flusso degli sfiati ammonta a 14,2 kg/h (che comporta una concentrazione di circa 1/3 della concentrazione di saturazione a 20 °C) e quindi a 124.000 kg/anno. L'intervento consiste nella sostituzione del sistema di polmonazione in continuo con un sistema in discontinuo, limitando cioè l'immissione di azoto ai momenti in cui vi è la necessità (scarico del serbatoio, per evitare che in esso entri aria a causa del vuoto creato dalla uscita del liquido) e riducendo quindi lo sfiato al solo momento in cui il serbatoio viene riempito (per evitare che l'ingresso di liquido mandi in pressione il serbatoio). Pur così ridotto, lo sfiato residuo comporta ancora, dopo l'intervento, l'emissione di 6.250 kg/anno di DCE in ambiente.

Appare peraltro incredibile, da qualunque punto di vista, che solo nel 1985 si interveniva per eliminare un clamoroso difetto impiantistico, che avrebbe dovuto essere evidente già nella fase di progetto dell'impianto, che comportava oltre che una imponente contaminazione ambientale, anche una rilevante perdita economica quantificata nel 1985 in 107 milioni anno.

Si tenga presente infine che un problema analogo avevano tutti i serbatoi di stoccaggio inertizzati; ma anche i serbatoi o i recipienti non inertizzati producevano, in occasione del loro riempimento, lo sfiato di vapori saturi del liquido contenuto i quali, nella maggior parte dei casi, venivano espulsi nell'ambiente.

L'emissione poteva avvenire direttamente dal dispositivo di sfiato posto sopra l'apparecchiatura (vedasi in proposito la commessa del 29.3.1988 riguardante gli sfiati dalle pompe da vuoto) oppure attraverso le "fiaccole" o "torce" di stabilimento cui venivano convogliati (vedasi la commessa 1155/09 del 10.3.1986).

Particolare attenzione merita l'argomento delle fiaccole; questi dispositivi, tipici degli impianti petroliferi e petrolchimici, sono installati per una funzione principale ed una secondaria (non va taciuto che tali fiaccole presentano impatti ambientali più o meno rilevanti a seconda delle loro caratteristiche costruttive e della natura chimica dei flussi gassosi ad essi inviati). La principale è quella di bruciare i flussi gassosi infiammabili che vengono sfiati dalle apparecchiature, saltuariamente o in continuo, mentre la funzione secondaria, derivante dal fatto che le fiaccole non sono in grado di bruciare completamente le sostanze loro inviate e in taluni casi come nel Petrolchimico di Porto Marghera vengono tenute spente, è quella di disperdere ad alta quota le sostanze infiammabili o tossiche onde evitare che la loro ricaduta al suolo possa comportare il rischio di innesco di incendi o di intossicazione acuta degli addetti.

Nel Petrolchimico le torce venivano, allora come oggi, normalmente tenute spente e comunque, dato che i flussi che venivano convogliati verso di esse comprendevano elevati tenori di gas inerti (azoto), sostanze fortemente clorurate combustibili e non combustibili (es. acido cloridrico, cloro), non avrebbero potuto comunque essere bruciati e semmai avrebbero potuto formarsi sostanze ancora più tossiche quali le diossine e i furani. Ne consegue che le fiaccole svolgevano, e svolgono, solo la funzione di allontanare dall'area degli impianti le sostanze tossiche e cancerogene emesse e farle ricadere *anche* al di là del recinto sulla popolazione residente nel circondario.

Detto questo, appare utile un'osservazione finale, relativa alla commessa del 1986 per la realizzazione della linea di convogliamento degli sfiati ai compressori per il recupero del HCl/DCE/CVM, precedentemente espulsi direttamente dalle fiaccole. In tale intervento è compresa la installazione di una guardia idraulica il cui liquido non è acqua ma bensì un solvente clorurato - tossico e cancerogeno - quale il Percloroetilene. Conseguenza di questa scelta, che ci appare scellerata, è che in caso di sfondamento della guardia (caso non peregrino come dimostra il grave evento inquinante avvenuto nel giugno 1999 con il forte rilascio di CVM dall'impianto CV22/23) si avrebbe l'emissione non solo del flusso, o meglio della parte del flusso immesso nella rete di stabilimento che l'inceneritore non è in grado di trattare, ma altresì dei vapori di Percloroetilene che tale flusso trascinerà nel passaggio attraverso la guardia idraulica stessa.

È implicito che, con un adeguato dimensionamento del sistema di raccolta e trattamento delle emissioni causate da rilasci di emergenza provenienti da dispositivi quali le valvole di sicurezza o i dischi a frattura prestabilita (*"dischi di rottura"*) di cui sono dotate le numerose apparecchiature del Petrolchimico funzionanti a pressione, si potrebbe evitare l'invio in fiaccola e quindi in ambiente di inquinanti. Ma ciò sembra non essere il caso del Petrolchimico di Porto Marghera, come dimostra il caso citato dell'incidente, grave ma prevedibile e prevenibile, del giugno scorso che ha dimostrato come meno della metà del quantitativo di CVM rilasciato da valvole di sicurezza poste su una sezione di distillazione dell'impianto CV22/23, quantificabile in circa 5000 kg di CVM, abbia potuto essere convogliato all'impianto di trattamento (inceneritore) mentre la parte maggiore del rilascio, contenente circa 3.000 kg di CVM, è stata emessa liberamente in ambiente dalla fiaccola.

Per quanto riguarda invece la commessa del 29.3.1988 riguardante gli sfiati dalle pompe da vuoto, nella quale si descrive un intervento, proposto da Enichem, di trattamento di tali sfiati in una colonna di lavaggio con soluzione di Soda caustica per abbattere le componenti acide (Acido cloridrico), si nota che la soluzione proposta in realtà non risolve affatto il problema ambientale. Infatti il lavaggio non consente di abbattere le sostanze organiche clorurate contenute nello sfiato (fra le quali sono compresi ben 3 kg/h di DCE, pari a 24.000 kg/anno) le quali continuano ad essere emesse in atmosfera.

TABELLA 5.1

Porto Marghera - Reparti CV 22/23 di produzione di CVM e di 1,2-DCE

Fonti di emissioni in atmosfera di DCE e CVM.

Dati ricavati da documenti di commessa prodotti dalle Difese degli ingg. Pisani, Smai, Presotto, Burrai il 29 maggio 1998

<i>Origine di emissioni nell'ambiente</i>	<i>Entità della emissione</i>	<i>Commessa e provvedimento adottato</i>	<i>Commento</i>
<p>Reparto CV22. Zona stoccaggio CVM. Perdite persistenti di CVM dalle baderne delle molte valvole in una area ristretta., Nonostante gli interventi manutentivi siano quanto più possibile frequenti è raro che non vi sia in zona, per un tempo ragionevolmente lungo, almeno una valvola che non perde.</p>	<p>Non quantificata. Definita come “<i>una delle principali fonti di inquinamento atmosferico da CVM, essendo la zona stoccaggi quella in cui vengono trovati più frequentemente valori maggiori di 1 ppm.</i>”</p>	<p>Commessa 1518/09 - ADI Montedison DIMP 21.03.1976, autorizzata giugno 1976, completata con verifica dei risultati 27.12.1976. Sostituzione di 26 valvole DN 100 e 8 valvole DN 150 con rubinetti AUDCO-JSL. Costo consuntivo Lire 20 Milioni.</p>	<p>La sostituzione integrale di tutte le valvole con tenuta a baderna su tubazioni contenenti sostanze tossiche avrebbe dovuto essere eseguita ben prima. L'intervento descritto nella commessa riguarda solo alcune delle valvole relative alla zona di stoccaggio del CVM. Non si rileva alcuna preoccupazione circa le perdite di DCE dai serbatoi di stoccaggio del DCE. Ancora oggi permangono installate valvole con tenuta a baderna su tubazioni convoglianti CVM e DCE. Il problema delle perdite da valvole era presente anche negli impianti CV 10/11.</p>

Tabella 5.1 segue

<i>Origine di emissioni nell'ambiente</i>	<i>Entità della emissione</i>	<i>Commessa e provvedimento adottato</i>	<i>Commento</i>
<p>Reparto CV 22 Colonne C504 e C501. Scarico di CVM liquido in atmosfera durante il prelievo manuale di campioni dal fondo colonne per il controllo del pH, che comportano l'apertura della valvola di prelievo campioni per spurgare il tubo e per riempire la provetta.</p>	<p>Non quantificata, ma definita "notevole". Stimabile, sulla base della descrizione delle operazioni, in alcuni kg di CVM per operazione.</p>	<p>Commessa 1516- ADI Montedison DIMP giugno 1976. Installazione di un analizzatore automatico di pH per ogni colonna, eliminando le operazioni manuali di prelievo campioni . Durata prevista 12 mesi. Costo previsto Lire 11,5 milioni nel 1976 e 26,5 milioni nel 1977.</p>	<p>Manca la documentazione sull'ultimazione dei lavori e la verifica dei risultati. Da fonti interne al Petrolchimico da noi consultate si afferma che gli analizzatori installati hanno presentato problemi di funzionamento che non hanno consentito di eliminare l'operazione di controllo manuale dell'acidità.</p>
<p>Reparto CV22. N° 4 Serbatoi da 600 mc di stoccaggio del DCE in CV22: D709/A-B (DCE puro) e D710/A-B (DCE grezzo). Sfiati liberi in atmosfera per polmonazione in continuo con azoto.</p>	<p>Emissione media di 14,2 kg/h di DCE complessivi dai 4 serbatoi, pari a 124.000 kg/anno</p>	<p>Commessa Montedipe 200955/956/957 proposta il 25/11/1985; autorizzata da Enichem Polimeri il 2.12.1985. Interventi per eseguire la polmonazione in discontinuo, riducendo il consumo di azoto e la perdita di DCE. Costo stimato Lire 26 milioni (poi divenuti 31 in fase esecutiva). Ritorno economico previsto Lire 107 milioni/anno.</p>	<p>Manca la documentazione sull'ultimazione dei lavori e la verifica dei risultati. L'azoto di polmonazione continua ad essere scaricato in atmosfera, mantenendo una emissione di DCE pari a 6.250 kg/anno.</p>

Tabella 5.1 segue

<i>Origine di emissioni nell'ambiente</i>	<i>Entità della emissione</i>	<i>Commessa e provvedimento adottato</i>	<i>Commento</i>
<p>Reparto CV22. Sfiati contenenti HCl, DCE, CVM ed Etilene da collettori di fiaccola B701/1-3 dei reparti CV22/23 (scarico di valvole di sicurezza, sfiati di polmonazione di serbatoi, sfiati di bonifica di apparecchiature varie) inviati all'aria a quota 147 e 120 metri.</p>	<p><u>Emissione da B701/1:</u> CVM: 0,7 kg/h, pari a 6.000 kg/anno; DCE: 7,7 kg/h, pari a 62.000 kg/anno; HCl: 0,5 kg/h, pari a 4.000 kg/anno. <u>Emissione da B701/3:</u> CVM: 2,2 kg/h, pari a 17.000 kg/anno; DCE: 5,0 kg/h, pari a 40.000 kg/anno. <u>Emissione totale media:</u> CVM: 23.000 kg/anno; DCE: 102.000 kg/anno.</p>	<p>Commessa 1155/09 Montedipe. ADI Enichem del 10.3.1986. Recupero totale degli sfiati della torcia B 701/1 e del 80% degli sfiati della torcia B 701/3 tramite convogliamento a compressori dell'acido cloridrico P 113 e da qui in alimentazione ai reattori R 101 del reparto CV 23. Costo stimato: Lire 97 milioni. Ritorno economico previsto: Lire 54,5 milioni/anno.</p>	<p>Manca la documentazione sull'ultimazione dei lavori e la verifica dei risultati. Fra i lavori è compresa l'installazione di una guardia idraulica a percloroetilene alla base della torcia B 701/1. Parte degli sfiati continuano ad essere scaricati dalla torcia, mantenendo una emissione di DCE pari a 5.000 kg/anno.</p>
<p>Reparto CV 23. Sfiati da pompe ad anello liquido G211A/S (per la messa sotto vuoto delle colonne C204 e C303) e dal serbatoio di raccolta delle acque clorurate D232. Gli sfiati contengono DCE e vengono emesse in atmosfera a quota 10 m.</p>	<p>Portata media degli sfiati 15 Nm³/h, contenenti varie sostanze organiche clorurate, fra cui 3 kg/h di DCE, pari a 24.000 kg/anno.</p>	<p>Richiesta di apertura commessa Enichem Anic, Divisione Cloro, 29.03.1988. Invio sfiati alla colonna C801 di lavaggio a soda caustica degli sfiati acidi, confluendo quindi nel camino della emissione E 154 (denunciata al CRIAV).</p>	<p>Manca la documentazione sulla autorizzazione della commessa, l'ultimazione dei lavori e la verifica dei risultati.</p>

Per non lasciare il dubbio che i problemi tecnici e ambientali derivanti dalle scelte impiantistiche riguardino solo l'impianto CV22/23, vogliamo qui illustrare alcuni elementi caratteristici delle tipologie di apparecchiature che sono presenti in tutti gli impianti del Petrolchimico oggetto di causa (es. CV6, CV10/11, CV24, etc.) e che sono responsabili di emissioni di sostanze cancerogene in ambiente. Ci auguriamo che ciò possa fare meglio comprendere come il rilascio di inquinanti in ambiente sia connesso all'utilizzo di componenti tecnicamente inadeguati ovvero più semplici e/o meno costosi invece che componenti più sofisticati e adeguati al livello di rischio insito nel processo e nelle sostanze in gioco; è implicito che, in impianti che trattano sostanze cancerogene e non acqua calda, l'adozione delle soluzioni tecniche più sicure ed efficaci non sia una opzione ma un obbligo.

Cominciamo con le valvole, componente base degli impianti, che sono presenti a centinaia se non migliaia di unità in un impianto e le cui perdite (da organi di tenuta) costituiscono una delle cause più diffuse di contaminazione dell'ambiente di lavoro.

Le valvole più semplici sono quelle con tenute cosiddette "*a baderna*", illustrate nella Figura 5.1, comunemente impiegate in impianti ove siano contenuti liquidi non pericolosi (es. negli impianti idraulici domestici). Per azionare (aprire o chiudere) la valvola si deve ruotare uno stelo che porta alla sua estremità un "*otturatore*" costituito da un disco di varie forme (piano, conico, a spillo) che penetra nel corpo valvola direttamente a contatto con il fluido. Per ottenere la tenuta, cioè la non fuoriuscita del fluido lungo lo stelo, si utilizza in questo caso un dispositivo "*premistoppa*" che spinge con forza un materiale opportuno (treccia di canapa, anello di gomma o di plastica) costipandolo fra lo stelo mobile e la sua sede nel corpo valvola fisso. Ovviamente più si stringe il premistoppa e più si fa tenuta. Il limite è costituito dalla necessità di consentire la rotazione dello stelo (una stretta eccessiva produrrebbe un attrito così elevato da impedire la rotazione dello stelo e bloccherebbe quindi la valvola). È intuitivo che, per effetto dell'usura dovuta ai successivi azionamenti, del calore e/o dell'azione dei fluidi con cui la "*stoppa*" viene in contatto, etc, la tenuta progressivamente viene meno e si determina un trafileamento del liquido.

Un tipo un poco più sofisticato di tenuta, adottabile su questi tipi di valvole, è quella detta "*a doppia baderna*", costituita da due dispositivi premistoppa in serie applicati attorno allo stelo (Figura 5.2); fra i due organi di tenuta si può inoltre inviare un fluido in pressione (gas o liquido) che ostacoli o impedisca la fuoriuscita verso l'ambiente del liquido pericoloso contenuto nella valvola (*baderna doppia flussata*). Tuttavia anche questa soluzione non elimina i difetti intrinseci a questo tipo di tenuta. Presentiamo infine in Figura 5.4 un tipo di valvola con doppia tenuta di cui quella interna sullo stelo è del tipo "*a soffiutto*" metallico che presenta, tramite il soffiutto interno, una migliore garanzia di tenuta e preserva la tenuta esterna a baderna dalle aggressioni del fluido pericoloso, prolungandone la vita utile. È ovvio che anche queste valvole richiedono, per mantenere nel tempo le loro positive prestazioni, adeguati interventi manutentivi e il loro rinnovo periodico preventivo.

Diversi tipi di valvola sono quelli di tipo a membrana (tipo Saunders), in cui lo stelo non entra a contatto con il fluido che attraversa la valvola, ma rimane all'esterno e

determina la chiusura agendo su una membrana di gomma o altro materiale elastico resistente all'azione del fluido (Figura 5.3). Tali tipi di valvole normalmente assicurano una completa tenuta, fino a che la membrana non si fessura (per usura o azione del fluido) determinando istantaneamente la perdita di tenuta e la fuoriuscita del fluido.

Altro tipo di valvola, tipicamente destinati ad operare su sostanze gassose (es. per il gas metano domestico) anche ad elevata pressione o per fluidi pericolosi (ma privi di impurità in sospensione le quali ne compromettono l'azionamento o la tenuta), sono costituiti dai cosiddetti rubinetti, in cui la tenuta è assicurata dal contatto fra le superfici metalliche (eventualmente rivestite da polimeri resistenti alla corrosione) del “*maschio*” con la sede della valvola. Nella Figura 5.5 sono illustrati due rubinetti tipici con maschio conico e con maschio a sfera (comunemente chiamati “*valvole a sfera*”), la cui installazione, in sostituzione delle valvole a baderna, è citata fra gli interventi migliorativi di Tabella 5.1.

Si intuisce che anche i rubinetti, per la delicatezza del tipo di tenuta, sono soggetti ad usura e a perdite se non correttamente costruiti, installati e mantenuti; non sono pertanto la “*soluzione definitiva*”.

Da ultimo sottolineiamo il fatto che il problema delle tenute, in un impianto petrolchimico, non riguarda solo le valvole ma anche tutti i punti di raccordo fra parti mobili e fisse quali le pompe e in genere le flange di connessione di tubazioni. Una particolare menzione meritano le guarnizioni di tenuta poste sui boccaporti delle autoclavi (si veda la Figura 5.6, ove il boccaporto è denominato “*passo d'uomo*”); tali guarnizioni circolari, in particolare per una inadeguata progettazione, essendo soggette all'azione della temperatura, della pressione e dei liquidi a contatto, si deformano e debbono essere sostituite periodicamente altrimenti la loro collocazione nelle sedi risulta difficoltosa e carente producendo così una perdita di vapori in ambiente.

Dalla documentazione agli atti citata nella precedente Tabella 5.1, commessa 1518/09 del marzo 1976, si evince che le valvole con tenuta semplice a baderna erano presenti diffusamente ancora nel 1976. A dimostrazione che il problema delle perdite per difetto di tenuta era ben lungi dall'essere risolto ancora negli anni '90, si riportano nella Tabella 5.2 seguente alcune annotazioni tratte dal registro delle cause di superamento dei limiti soglia della concentrazione del CVM in ambiente del reparto CV24 (documento riportato in Allegato 13 alla relazione di consulenza giugno 1996 dei consulenti del PM ingg. Giuseppe Nano e Paolo Rabitti), limitatamente al solo anno 1990 e alle sole cause connesse con valvole/rubinetti/tenute.

Cogliamo l'occasione per trattare, sia pur brevemente, dei problemi connessi con un'altra apparecchiatura critica ai fini della contaminazione ambientale e la sicurezza degli operatori, e precisamente le “*guardie idrauliche*”.

Nella Figura 5.7 è illustrato uno schema di guardia idraulica semplice, mentre nella Figura 5.8 è riportato lo schema della guardia idraulica utilizzata sulla linea di

convogliamento degli sfiati del reparto CV22/CV23 alla rete degli sfiati avviati alla torcia del Petrolchimico.

Tali dispositivi, assai semplici e talora rudimentali¹, sono collocati a presidio di apparecchiature soggette a potenziali aumenti di pressione e svolgono il compito di sfiatare la sovrappressione periodica o accidentale quando essa raggiunge valori che potrebbero compromettere l'integrità dell'apparecchiatura.

La loro entrata in funzione, che viene denominata “*sfondamento*” della guardia idraulica, determina l'emissione in ambiente dei vapori contenuti nella apparecchiatura fino a che la causa che ha determinato la sovrappressione cessa.

Nella seguente Tabella 5.3 si riporta un breve ma significativo elenco degli episodi di rottura/sfondamento di guardie idrauliche, collocate a presidio delle apparecchiature costituenti gli impianti di produzione del PVC (CV6, CV14, CV24), che hanno generato fuoriuscite di CVM in ambiente. I dati sono tratti dagli atti del processo quali: la deposizione resa dal Consulente di parte civile dell'Avvocatura dello Stato ing. Maccari (per gli anni 1972-1989), il citato registro del monitoraggio del reparto CV24 (limitatamente al periodo gennaio 1990 – giugno 1991), e infine dalla rivista Medicina Democratica n.119-121 (per l'anno 1998). Nella tabella sono riportati i termini testuali riportati nei documenti da cui sono tratti; si nota che gli operatori che compilavano il registro usavano indifferentemente i termini “*rottura*” e “*sfondamento*”, facendo pensare ad una identità negli eventi causali.

Nella successiva Tabella 5.4 si riporta una elaborazione statistica del numero e delle cause degli allarmi per presenza di CVM nell'aria del reparto CV24, ricavato sempre dal citato registro, dovuto a incidenti e anomalie varie verificatisi dal 1990 al 1995.

Per una corretta interpretazione dei dati di concentrazione riportati nelle tabelle così come scritti nel citato registro “*Reparto CV24 – Monitoraggio CVM*”, vogliamo ribadire sia il fatto che nel registro non sono stati riportati tutti i casi di allarme per presenza di CVM in ambiente, sia l'inattendibilità dei valori rilevati dal sistema di monitoraggio installato nel reparto; in particolare, per quanto attiene ai valori indicati come “>25” ppm, che in realtà, come ha dimostrato l'analisi svolta dal Prof. Giancarlo Nardelli esposta in aula, le concentrazioni che erano effettivamente presenti nel reparto in quei periodi ammontavano a “*ben dodici volte il limite arbitrariamente scelto*” e cioè di 300 ppm.

¹ Si segnala che talune guardie idrauliche installate nel reparto CV14-CV16 erano addirittura gestite con lo scarico diretto e continuo del liquido contaminato da CVM in fogna, con i conseguenti impatti ambientali.

TABELLA 5.2.**Episodi di contaminazione ambientale conseguenti a difetti di tenuta di valvole e guarnizioni nel reparto CV24 – anno 1990**

Fonte: registro EVC citato, agli atti

<i>Data</i>	<i>Fonte della perdita</i>	<i>Cause e azioni intraprese</i>	<i>Concentrazioni ambientali di CVM (ppm) (*)</i>
21.01.90	Boccaporto Autoclave 8	Guarnizione boccaporto messa male	> 25
30.01.90	XV513/B	Membrana Saunders rotta	7
30.01.90	Rubinetto scarico in fogna Autoclave 10	Autoclave 10 ferma con fogna aperta XV133 perde internamente	9,5
02.02.90	XV112/L	Perdita esterna dal maschio. Tirati i grani	8
20.02.90	Valvola di testa Autoclave 5	Ripresa la baderna sull'asta	20
20.02.90	Rubinetto di drenaggio pompe G24750/A e R	Valvole in aspirazione delle pompe aperte	10
21.02.90	Rubinetto di degasaggio Autoclave 3	Perdita esterna	21
23.02.90	Rubinetto carico SS Autoclave 4	Bulloni fissaggio piastra allentati	14
24.02.90	XV133 Autoclave 4	Perdita esterna	15
28.02.90	XV133 Autoclave 4	Rubinetto da sostituire	9
09.03.90	XV112/P Rubinetto di scarico CVM	Perdita da maschio	13
10.03.90	H24101/D Valvola di testa Autoclave 4	Perdita dalla baderna. Ripreso il premistoppa	15
12.03.90	Rubinetto XV123 aspirazione pompa carico CVM/R	Perdita da maschio. Ripresi i grani del rubinetto	> 25
12.03.90	Autoclave 8	Rubinetto XV134 (spurgo) ghiacciato per perdita interna. Ripresi i grani di XV134	6
17.03.90	FG24111/BR	Perdita dalla tenuta	19

(*) Lo si ribadisce per non generare equivoci: i valori di concentrazioni di CVM qui riportati, per le ragioni esposte alla pagina precedente, sono inattendibili e sottostimano grandemente i reali livelli di esposizione (nonostante che quelli qui riportati siano di per sé elevati), al CVM cui sono esposti, loro malgrado, i lavoratori addetti.

Tabella 5.2 segue

<i>Data</i>	<i>Fonte della perdita</i>	<i>Cause e azioni intraprese</i>	<i>Concentrazioni ambientali di CVM (ppm) (*)</i>
18.03.90	FP24105/A	Perdita da raccordi. Ripreso raccordi tenute.	12
20.03.90	H24101/N Valvola di testa autoclave 11	Perdita dalla baderna. Ripreso il premibaderna.	23
10.04.90	Autoclave 12	Tenuta boccaporto.	25 (col cercafughe rilevato sulla parte superiore 30÷40 ppm)
21.04.90	Rubinetto scarico in fogna in aspirazione G25740/B	Le valvole di intercettazione non fanno tenuta. Messo un cartello sul rubinetto con la scritta “non aprire”.	9
21.04.90	Flangia inferiore su rubinetto CVM autoclave 1	Sulla flangia in oggetto era stato inserito un disco cieco con solo 3 bulloni di fissaggio. Messo tutti i bulloni ed eliminata la perdita – il rubinetto probabilmente perde monte-valle.	9
24.04.90	Rubinetto VX140 (Antisporcante) autoclave 12	Perdita eliminata.	6
02.05.90		Trovato XV134/D ghiacciato	12
05.05.90	Da fogna aperta su Autoclave 1	Probabile trafilamento da XV133 (scarico)	> 25
06.05.90	Tubazione a valle 5.V. destra Autoclave 7	Tubazione corrosa in una saldatura. Tappata la perdita con stucco. (**)	5 (?)
11.05.90	Fondo autoclave 10	Riscontrata perdita dalla valvola di fondo al momento dello scarico, quando il fungo è abbassato	8

(**) Questo intervento, più di tante parole, può essere assunto a termometro di una situazione e di una gestione degli impianti degradate. Infatti, la corrosione di una tubazione richiede tempi relativamente lunghi durante i quali, evidentemente nel caso in esame, non si è fatto manutenzione e la perdita “tappata con stucco” rappresenta una aberrante **non** soluzione.

Tabella 5.2 segue

<i>Data</i>	<i>Fonte della perdita</i>	<i>Cause e azioni intraprese</i>	<i>Concentrazioni ambientali di CVM (ppm) (*)</i>
25.05.90	Rubinetto di degasaggio autoclave 6	Ripreso i grani di tenuta	5
11.06.90	Valvola di testa Autoclave 5	Perdita dallo stelo della valvola causa premibaderna allentato	9
12.06.90	Autoclave 4	Perdita da boccaporto	6
21.06.90	Autoclave 8 – rubinetto del manometro differenziale	Rubinetto aperto durante la prova di tenuta	25
23.06.90	Autoclave 6 – linea di scarico torbida	Probabile perdita da una guarnizione non individuata	13
26.06.90	Autoclave 9	Partita guarnizione a monte valvola di regolazione	Fondo scala
27.06.90	Autoclave 10 – premistoppa valvola di testa	Baderna lenta	7,5
30.06.90	Autoclave 9 – rubinetto XV113/L vuoto processo	Mancata tenuta interna ed esterna. Ripreso grani	25
04.07.90	Boccaporto Autoclave 9		9
05.07.90	Boccaporto Autoclave 3		6,5
05.07.90	Filtro 25540/A	Guarnizione del filtro rotta	19
05.07.90	Boccaporto Autoclave 3	Boccaporto tenuto con solo 2 bulloni stretti a mano	21
10.07.90	Autoclave 12 – rubinetto XV112 VCM	Perdita dallo stelo rubinetto	8
21.07.90	Autoclave 9 – Filtro FG 24111/B-B	Guarnizioni rotte	25
23.07.90	Boccaporto Autoclave 3		10,2
01.08.90	Autoclave ...	Rottura guarnizione su linea degasaggio	7

Tabella 5.2 segue

Data	Fonte della perdita	Cause e azioni intraprese	Concentrazioni ambientali di CVM (ppm) (*)
20.08.90	Autoclave 8 – Valvola di sicurezza	Flangia allentata. Perdita da guarnizione	17
04.08.90	G24111/B	Probabilmente i rubinetti di intercetto non fanno tenuta	25
10.08.90	Autoclave 7 – valvola di testa		25
11.08.90	Autoclave 6	Probabile che qualche guarnizione non faccia tenuta	Fondo scala
14.08.90	Autoclave 7 – valvola di testa		20
16.08.90	Autoclave 11 – valvola di testa FH24101/N	Baderna consumata	13
17.08.90	XV121/B Rubinetto intercettazione CVM	Manovra errata. Dalle ore 10:50 alle 12:10 si è avuto inquinamento da CVM con varie punte in più zone; in zona 10 n° 6 punte a fondo scala.	25
24.08.90	Autoclave 7 – rubinetto XV112 CVM	Perdita da valvola.	11/14
31.08.90	Pompa scarico linea B	Rottura guarnizione in aspirazione pompa.	25
31.08.90	Autoclave 3 - Rubinetto di scarico XV133	Il rubinetto è stato sostituito per perdita esterna.	25
31.08.90	Autoclave 8 – Valvola di testa FH24101/H	La baderna non faceva tenuta.	7,5
01.09.90	Boccaporto autoclave 9	Rubinetto carico CVM non faceva tenuta interna.	9
03.09.90	Rubinetto FT115/1	Perde esternamente.	9
03.09.90	Boccaporto Autoclave 3		7

Tabella 5.2 segue

Data	Fonte della perdita	Cause e azioni intraprese	Concentrazioni ambientali di CVM (ppm) (*)
04.09.90	Autoclave 9 – Rubinetto del vuoto XV113		25
07.09.90	Rubinetto XV114/D	Perdita esterna da rubinetto di degasaggio	22,42
17.09.90	Pompa di scarico linea B	Leggera perdita da valvola manuale	6
20.09.90	Bocchello ispezione pompa G24111/A	Probabile non tenuta del rubinetto in aspirazione	17
22.09.90	Autoclave 4 – Valvola di testa	Perdita dalla baderna che non faceva tenuta	8
26.09.90	Autoclave 6 – rubinetto XV112 di carico CVM	Perdita esterna	17
27.09.90	Boccaporto Autoclave 2		17
27.09.90	Autoclave 4 – rubinetto XV114 di degasaggio	Perdita esterna. Ripreso i grani di fissaggio, ma bisogna sostituirlo	22
29.09.90	Pompa FG24111/B	Rotta guarnizione sul tappo ispezione girante	25
29.09.90	Autoclave 4 – valvola FH24101 di testa	Perdita esterna. Ripreso baderne	7
30.09.90	Autoclave 12 – rubinetto XV112 CVM	Probabile trafilamento interno. Al successivo carico notevole perdita esterna dal maschio	25
10.10.90	Autoclave 3 – rubinetto XV114/C di degasaggio	Rubinetto perde esternamente, da sostituire	10
15.10.90	Autoclave 5 – valvola FH24101/E	Premibaderna allentata	6
19.10.90	Autoclave 4 – valvola di testa	Flangia superiore. In avaria torcente della valvola con conseguente piegamento dell'asta	

Tabella 5.2 segue

<i>Data</i>	<i>Fonte della perdita</i>	<i>Cause e azioni intraprese</i>	<i>Concentrazioni ambientali di CVM (ppm) (*)</i>
28.10.90	Autoclave 3 – rubinetto XV112/C carico CVM	Perdita esterna	11
30.10.90	Autoclave 12 – linea di spurgo	Perdita interna da rubinetto carico CVM. In corso sostituzione rubinetto	19
30.10.90	Boccaporto autoclave 1	Non tenuta del rubinetto XV133/A	25
05.11.90	Boccaporto autoclave 5. Rubinetto XV112 autoclave 4	Perdita esterna	25
08.11.90	Autoclave 5 – rubinetto XV112/E carico CVM	Perdita esterna	7
10.11.90	Autoclave 4 – valvola di testa	Premistoppa allentata	23
13.11.90	Rubinetto XV122/E	Perdita. Ripreso i grani con esito negativo. In corso la sostituzione	7
14.11.90	Linea di travaso tra serbatoi	Mancata tenuta su rubinetto di travaso in mandata 740/A	25
15.11.90	Autoclave 4 – valvola di testa	Perdita da baderna	10
17.11.90	Autoclave 4 – Boccaporto e rubinetto XV112		7
03.12.90	Boccaporto autoclave 4	Probabile rigatura della guarnizione	14,5
03.12.90	Autoclave 5 – rubinetti XV114 (degasazione), XV123 (rottura vuoto), XV134 (spurgo), XV113 (vuoto)	Per tutti perdita esterna	14,5

TABELLA 5.3**Impianti di produzione di PVC (CV6, CV14, CV24)****Episodi di rottura o sfondamento di guardie idrauliche**

<i>Data</i>	<i>Documento di riferimento</i>	<i>Note</i>
26.04.72	Audizione del Consulente Tecnico ing. Maccari, giugno 1999	CV14 Rottura della guardia idraulica autoclave 140/13. L'esercizio era costretto a mantenere aperto lo sfiato attraverso il vetro rotto della guardia idraulica per evitare che la pressione nell'autoclave raggiungesse valori pericolosi per la resistenza meccanica dell'autoclave stessa.
22.06.78	ibidem	CV6 Sfiato a quota pavimento da guardia idraulica del serbatoio 167/2, con intossicazione lavoratori
12.02.89	ibidem	CV24 Sfondamento guardia idraulica dei serbatoi D501/A-C di stoccaggio torbida
19.02.89	ibidem	CV24 Sfondamento guardie idrauliche dei serbatoi D501/A-C
02.04.89	ibidem	CV6 Sfondamento guardie idrauliche dei serbatoi D480/1 e D169/3 di stoccaggio lattice e della guardia idraulica di protezione generale
30.01.90	Registro monitoraggio CVM in CV24	Perdita da guardia idraulica D25501/C per aumento repentino della pressione sul collettore di polmonazione causato da drenaggio troppo violento del D24118/8
04.05.90	ibidem	Causa: saltata la guardia idraulica del 501/C
08.06.90	ibidem	Fonte rilascio: guardia idraulica serb. D501/B per scarico durante degasazione di emergenza autoclave 6
18.06.90	ibidem	Perdita da guardie idrauliche
04.08.90	ibidem	Sfondamento guardia idraulica dei serbatoi torbida
20.08.90	ibidem	Guardia idraulica autoclavi 7, 8, 9, 11, 12 è rimasta aperta essendo in corso pulizia

Tabella 5.3, segue

Data	Documento di riferimento	Note
15.09.90	Registro monitoraggio CVM in CV24	Fuoriuscita acqua da guardia idraulica D501/B durante degasaggio di emergenza autoclave 6
18.09.90	ibidem	Da guardie idrauliche serbatoi D501/A÷D
06.10.90	ibidem	Guardia P255/2 senza acqua e senza reintegro
09.10.90	ibidem	Svuotamento guardia idraulica rompivuoto serbatoio 501/D
14.10.90	ibidem	Trabocco da guardie idrauliche D501/A-E per errata manovra scarico degasaggio autoclave A
19.10.90	ibidem	Sfondamento guardie idrauliche serbatoi D501/A÷D con autoclave 10 in scarico
14.11.90	ibidem	Sfondamento guardia idraulica D501/B perché in fase di bonifica aperto troppo azoto
21.12.90	ibidem	Da guardia idraulica D501/C per traboccamento serbatoio
13.02.91	ibidem	Uscita di acqua “monomerica” da guardia idraulica D501/A÷D durante reintegro, per max pressione nei serbatoi
22.02.91	ibidem	Guardia idraulica serbatoio A per mancato funzionamento livello abbattitore A
23.02.92	ibidem	Guardia idraulica serbatoio 501/A sfondata per non funzionamento livello abbattitore A+B
07.03.91	ibidem	Guardia idraulica serbatoio 501/A. Rotametro dell’acqua di reintegro bloccato
02.06.91	ibidem	Guardia idraulica 501/B
08.03.98	Medicina Democratica n. 119-121 luglio – dicembre ‘98	CV24 Rottura di guardia idraulica di autoclave in fase di scarico e degasazione
26.06.98	ibidem	CV24 Rottura di guardia idraulica
15.08.98	ibidem	CV24 Rottura di guardia idraulica

TABELLA 5.4**Eventi di allarme determinato dalla presenza di CVM nell'aria ambiente del reparto CV24, nel periodo 1991-1995 (*)**

Fonte: registro EVC citato, agli atti.

<i>Concentrazione di CVM in aria rilevato dal sistema di monitoraggio EVC (**)</i>	<i>Numero di allarmi registrati</i>				
	<i>1991</i>	<i>1992</i>	<i>1993</i>	<i>1994</i>	<i>1995</i>
<i>Intervallo (ppm)</i>					
≥ 25 ppm (fondo scala)	65	34	43	34	31
$10 \leq \text{ppm} < 25$	95	82	78	51	55
$5 \leq \text{ppm} < 10$	119	103	100	72	100
<i>Principali cause del superamento individuate</i>					
Rotture, perdite da guarnizioni		35	46	35	39
Bonifica insufficiente, manovra errata, linee o apparecchi intasati		37	38	22	12

(*) Teniamo a precisare che i dati qui riportati non rappresentano compiutamente la realtà del reparto sia perché nel registro non sono riportati tutti gli eventi accaduti e sia perché, fra gli eventi riportati, numerosi non sono accompagnati dal valore della concentrazione rilevata o dalla identificazione della fonte della fuoriuscita di CVM.

(**) Anche per questo numero parziale di eventi di allarme, ribadiamo che i valori di concentrazione del CVM qui riportati, derivanti dalle rilevazioni del sistema di monitoraggio e riportati sul registro del reparto, sono inattendibili e sottostimano grandemente i reali livelli di esposizione dei lavoratori addetti.

Figura 5.1
Schema di valvola con tenuta a "Baderna" (sezione)

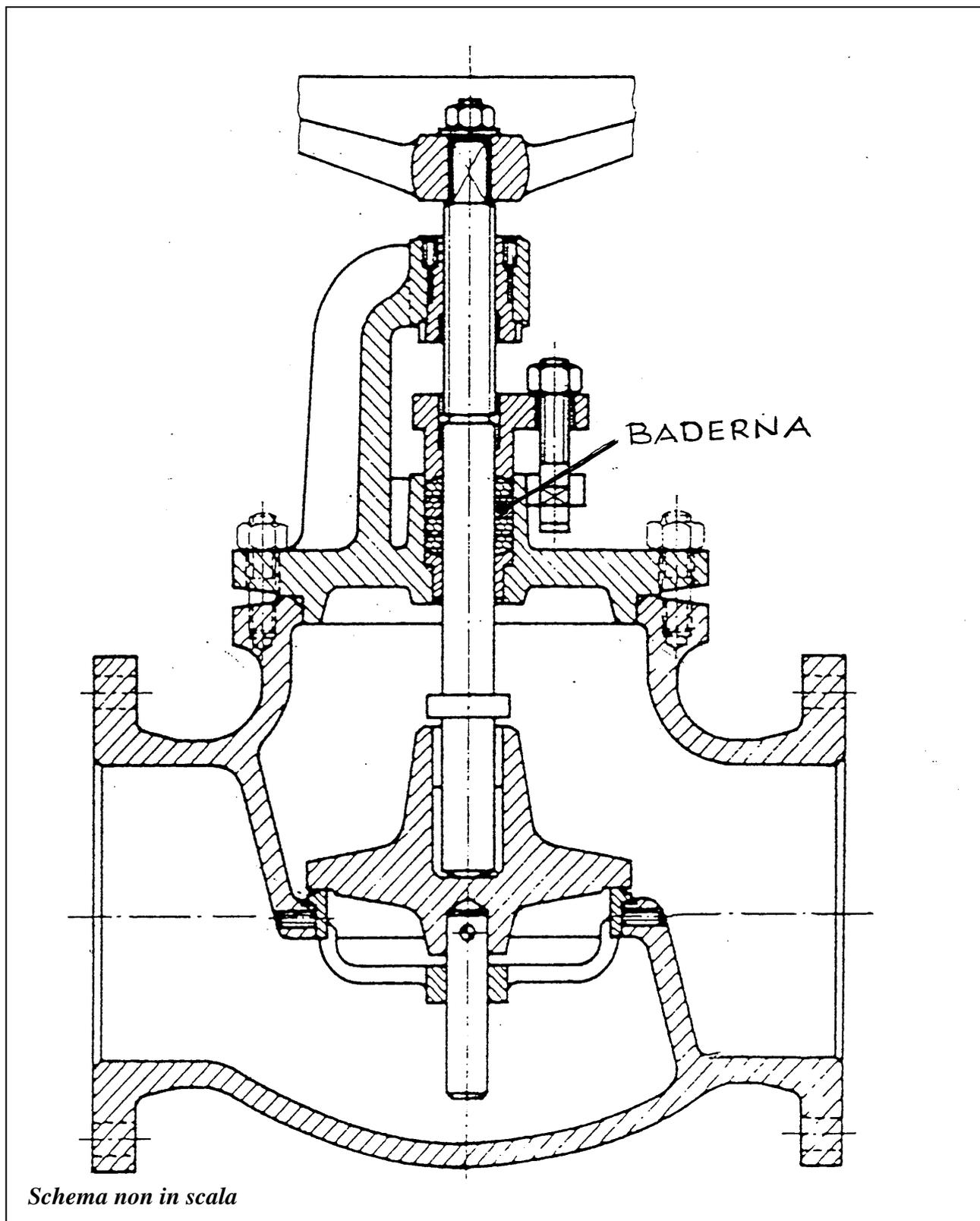


Figura 5.2
Valvola con tenuta a doppia baderna

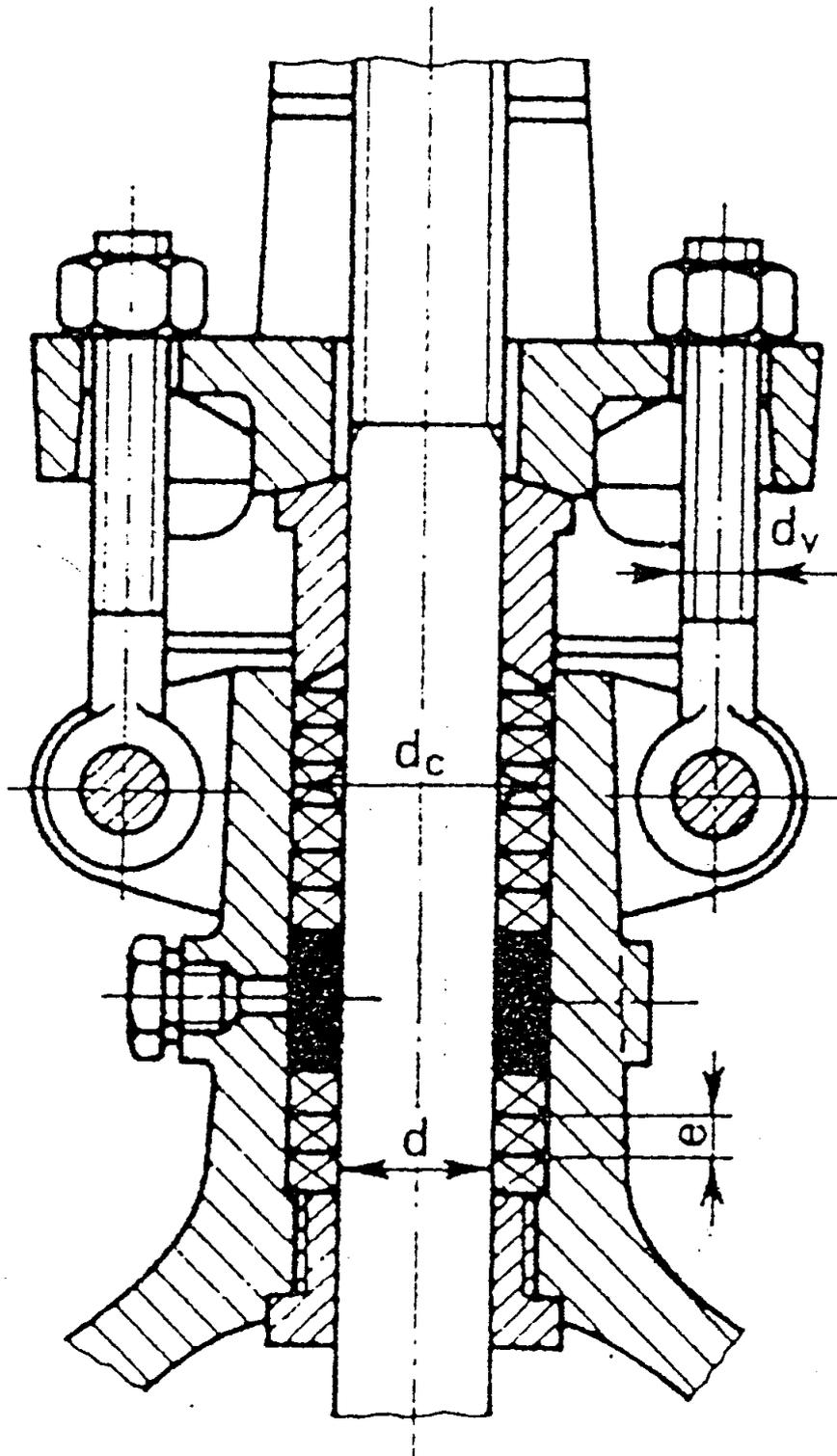
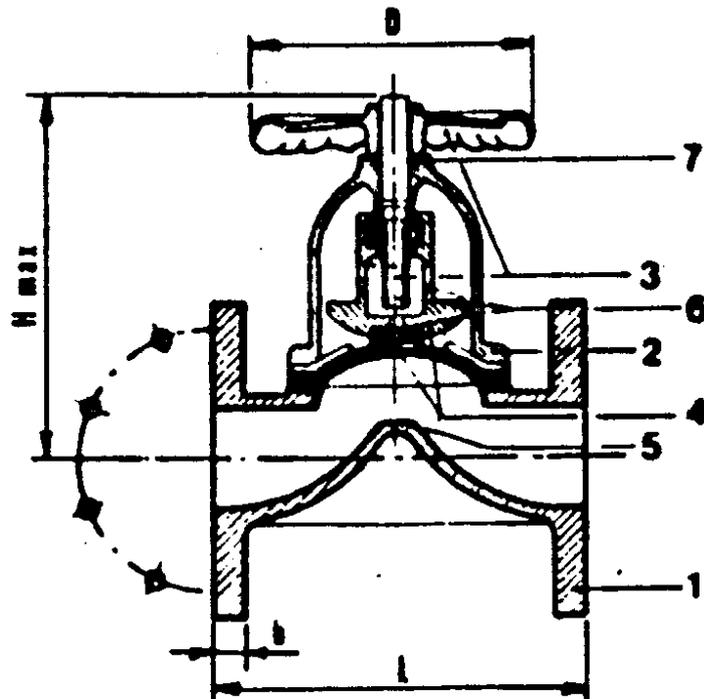


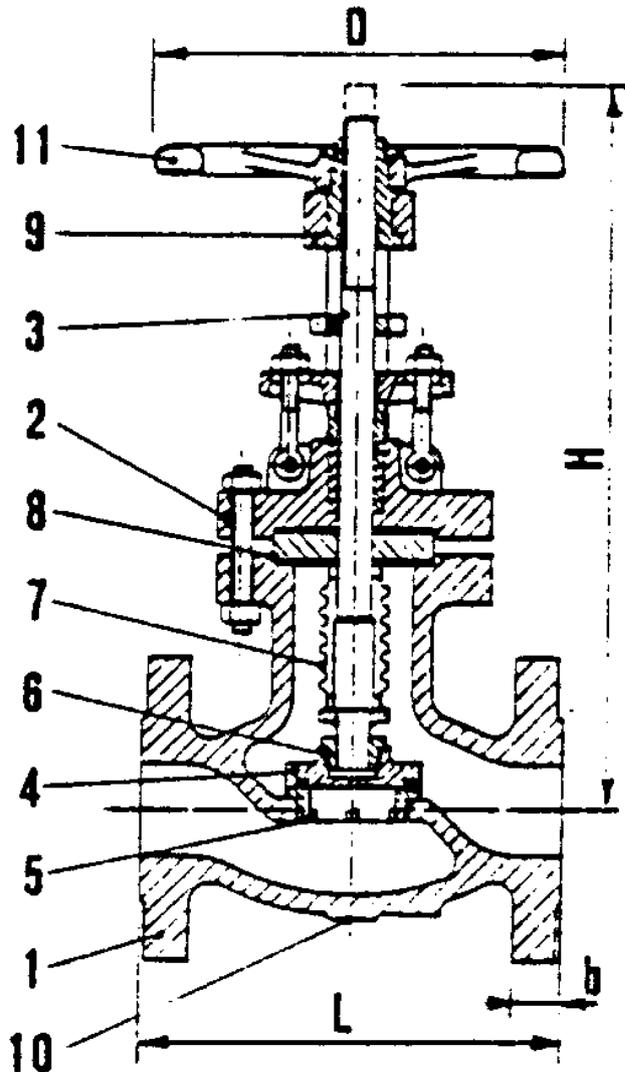
Figura 5.3
Valvola a membrana Saunders



CARATTERISTICHE COSTRUTTIVE

POS.	PARTICOLARI	DESCRIZIONE
1	ATTACCHI	A flangia, piana, secondo DIN 2533-76 per DN 15, UNI 2237-67 per DN 20 ÷ 80 e UNI 2236-67 per DN > 100 .
2	UNIONE CORPO - COPERCHIO	A flangia, piana.
3	STELO E VOLANTINO	A vite interna, volantino non saliente.
4	OTTURATORE	A membrana, bloccata tra le flange corpo - coperchio, solidale al disco premimembrana.
5	SEGGIO DI TENUTA SUL CORPO	Ricavato sul corpo.
6	ACCOPPIAMENTO STELO - OTTURATORE	A vite.
7	BOCCOLA STELO O CUSCINETTO A SFERE REGGISPINTA	A boccola per DN < 40 e con cuscinetto a sfere reggispinta per DN > 50.

Figura 5.4
Valvola con tenuta doppia con soffietto



CARATTERISTICHE COSTRUTTIVE		
POS.	PARTICOLARI	DESCRIZIONE
1	ATTACCHI	A flangia, ANSI B 16.5-1981 a gradino.
2	UNIONE CORPO-COPERCHIO	A flangia, ad incameratura semplice.
3	STELO E VOLANTINO	Stelo a vite esterna con anello di fermo. Volantino non saliente.
4	OTTURATORE	A disco con anello di tenuta di PTFE.
5	SEGGIO DI TENUTA SUL CORPO	Ricavato mediante anello filettato.
6	ACCOPPIAMENTO STELO - OTTURATORE	Snodato, con anello di ritegno.
7	TENUTO SULLO STELO	A soffietto, saldato sullo stelo e su anello di tenuta. Tenuta di emergenza con guarnizioni a baderna pressata da premitreccia mediante bulloni a tirante.
8	CONTROTENUTA	Ricavata direttamente sull'anello di tenuta su cui è saldato il soffietto.
9	MADREVITE STELO	Ricavata mediante bussola filettata.
10	ATTACCHI BY-PASS E DRENAGGIO	Con o senza formaggelle secondo MSS SP 45, ma non forati.
11	SISTEMA COMANDO	A volantino. E' consigliato il riduttore per DN > 250.

Figura 5.5
Rubinetti con maschio conico e con maschio a sfera

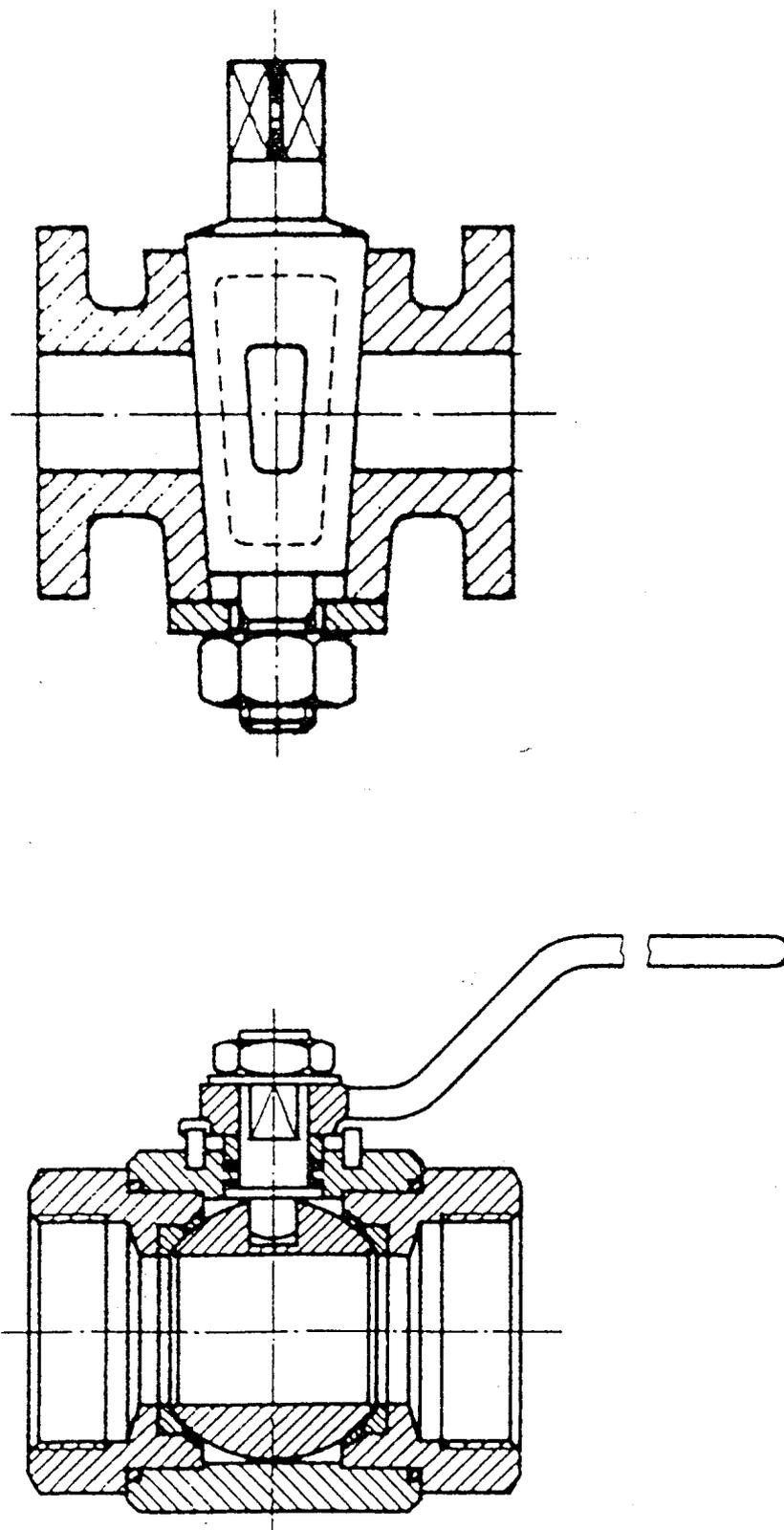


Figura 5.6
Schema di reattore per polimerizzazione

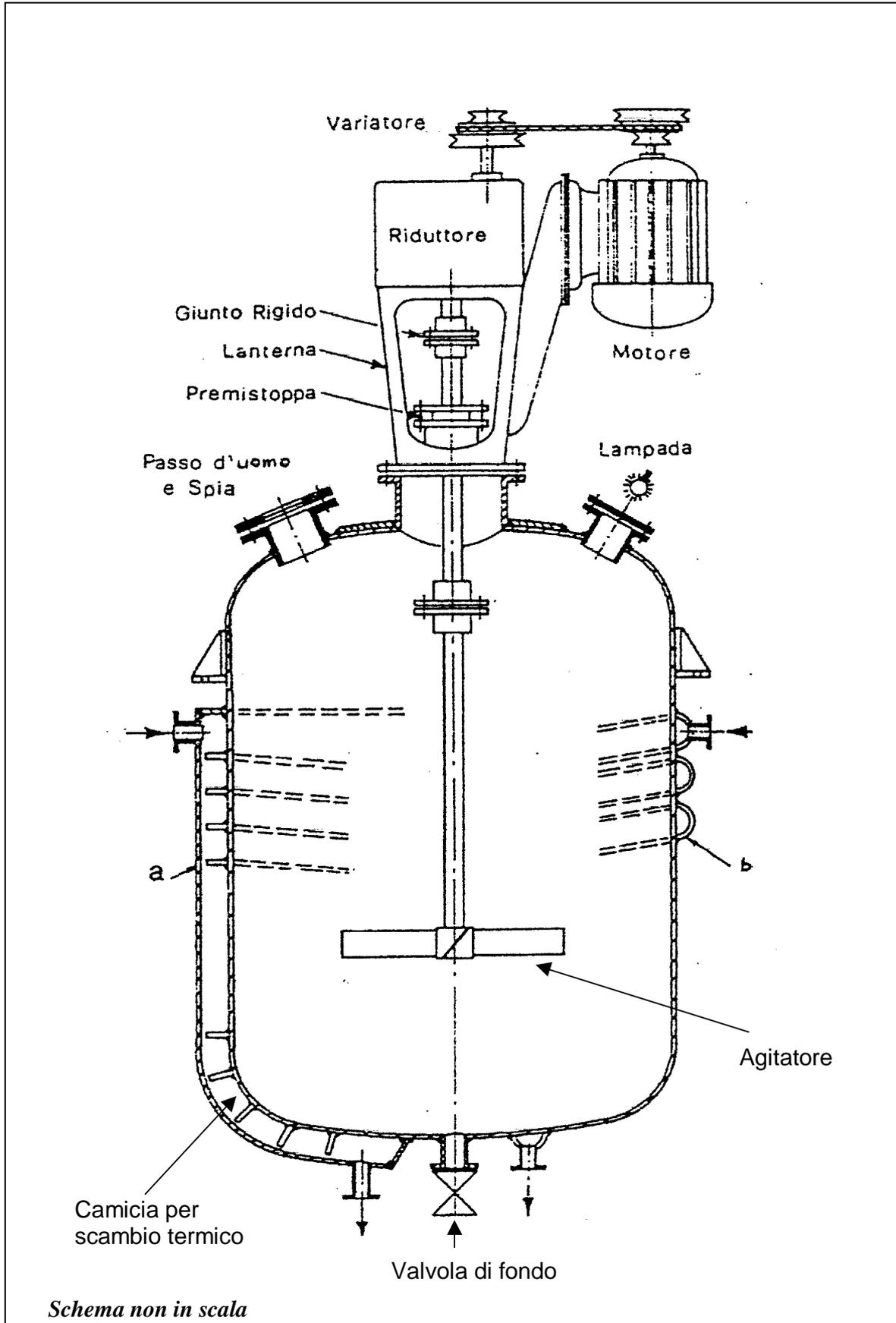


Figura 5.7
Schema di “guardia idraulica”

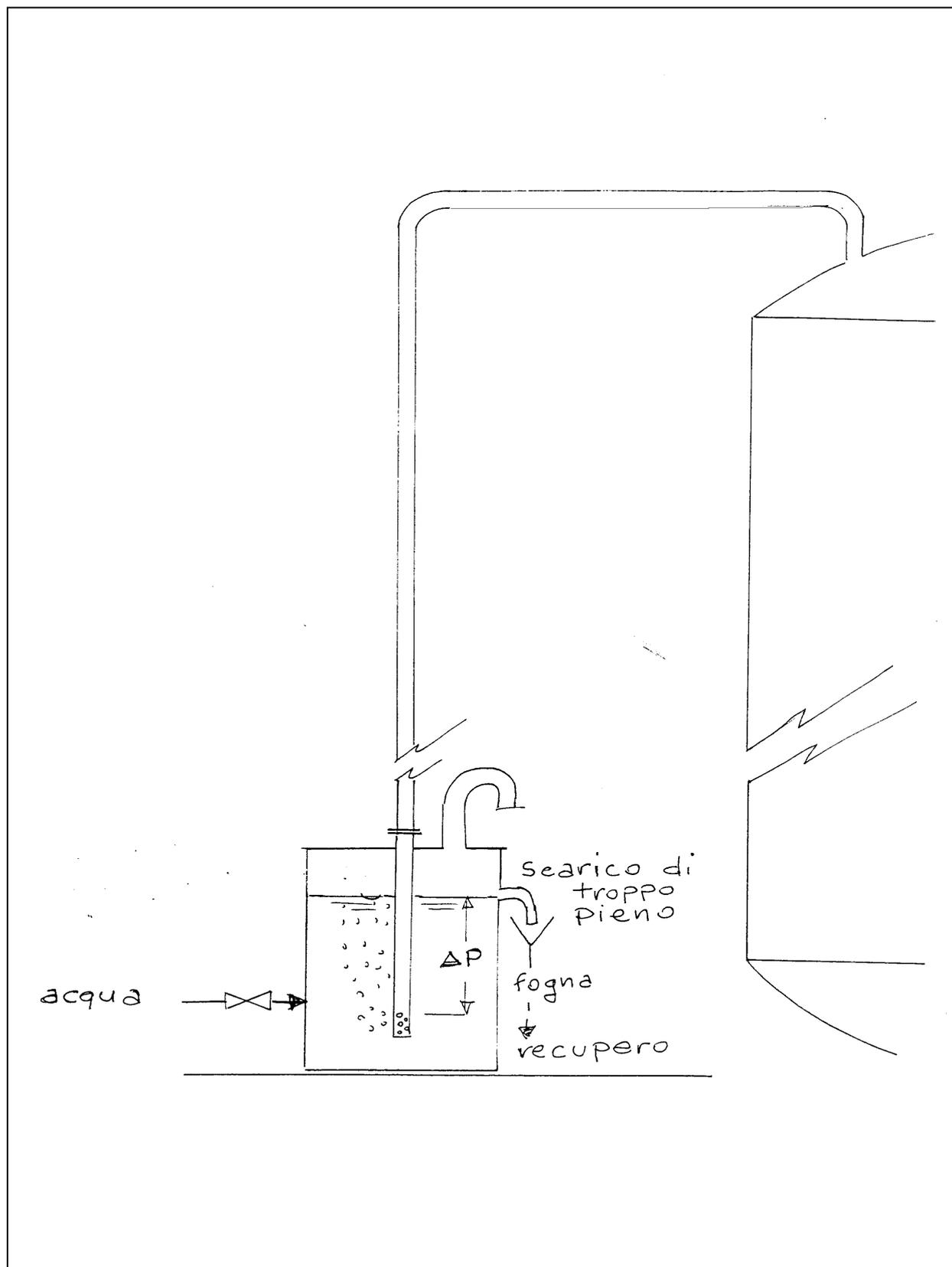
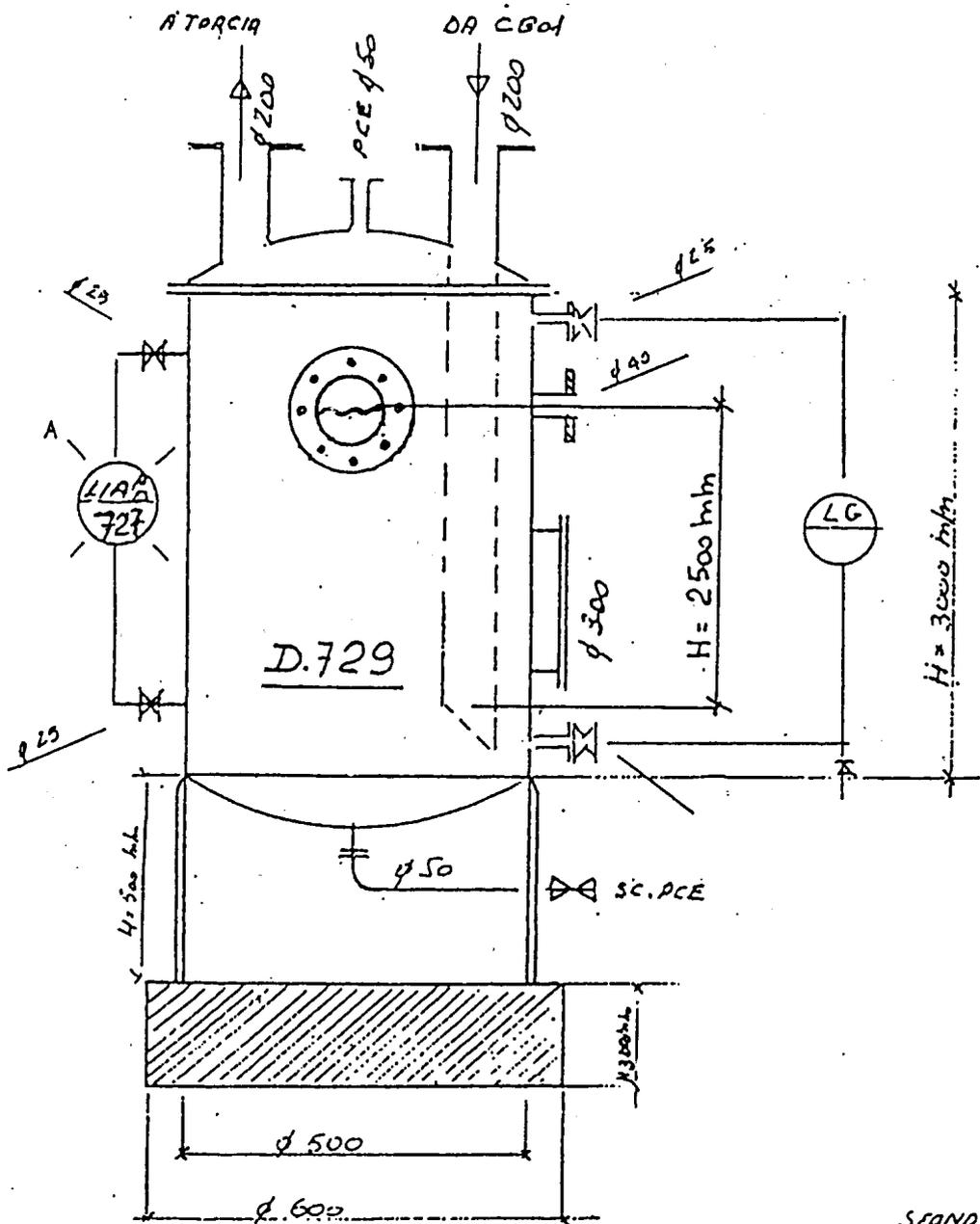


Figura 5.8
Schema della guardia idraulica CV22/23



6. Note relative alle caratteristiche e alla produzione dell'1,2-DCE (proprietà chimico-fisiche e tossicologiche, tecnologia adottata presso il Petrolchimico e tecnologia disponibile a minor impatto ambientale)

6.1. Generalità e proprietà chimico-fisiche dell'1,2-Dicloroetano DCE

L'1,2-Dicloroetano (abbreviazioni DCE o EDC) è un liquido incolore e volatile, di odore gradevole, stabile a temperatura ordinaria.

Il DCE presenta spiccate caratteristiche di corrosività per numerosi materiali metallici (es. Alluminio, Ferro e Zinco).

La pirolisi dell'1,2-DCE condotta in un intervallo di temperature da 340 a 515°C dà luogo a¹: Cloruro di vinile (CVM), Acido cloridrico (HCl), e a tracce di Acetilene e di 2-Clorobutadiene.

Il Cloro accelera la reazione, così come il Bromo, il Bromotriclorometano, il Tetracloruro di carbonio.

L'1,2-DCE per fotoossidazione, in presenza di Cloro, dà luogo² all'Acido monocloroacetico e all'1,1,2-Tricloroetano.

L'1,2-DCE è usato in grande quantità nella produzione del Cloruro di vinile (circa l'80% della sua produzione) e in quantità decisamente inferiori nelle produzioni di Percloroetilene, Trielina, Cloruro di vinilidene, Etilendiammina e per altri utilizzi come intermedio chimico.

Le principali caratteristiche chimico-fisiche e di pericolosità dell'1,2-DCE sono riportate nel successivo capitolo 17.

6.2. Produzione dell'1,2-Dicloroetano

Il 1,2-Dicloroetano si ottiene industrialmente attraverso due tipi di reazione:

a)- l'addizione diretta di Cloro all'Etilene;

b)- l'ossiclorurazione dell'etilene con Acido cloridrico e Ossigeno (o aria).

In pratica i due processi sono presenti entrambi e svolti contemporaneamente negli impianti connessi con unità destinate a produrre CVM in quanto il processo di ossiclorurazione è utilizzato per assorbire la produzione di Acido cloridrico generato come sottoprodotto dal processo di produzione del CVM tramite clorurazione diretta dell'Etilene.

In genere nei complessi impiantistici integrati, quali anche il Petrolchimico di Porto Marghera, il surplus di Acido cloridrico derivante da altri processi (es. produzione di Percloroetilene e Tetraclorometano, 1,1,1-Triclorometano, Toluendiisocianato TDI, Cloro-Soda, etc.) o dalla combustione di residui clorurati (inceneritore) viene alimentato al processo di ossiclorurazione che in questo caso – con idonei impianti

¹ Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.6, p.13, Fourth Edition. A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1993.

² Ibidem.

correttamente eserciti - costituisce un modo per recuperare un residuo e chiudere il bilancio consentendo risparmi gestionali.

a) Processo di clorurazione dell'Etilene

L'aggiunta di Cloro all'etilene avviene con sviluppo di calore (reazione esotermica):



Questa reazione si realizza prevalentemente in fase liquida utilizzando come catalizzatore il Cloruro ferrico FeCl_3 (concentrazione compresa fra 100 e 5000 ppm) impiegando come solvente il medesimo DCE; la stessa reazione, con minor frequenza, può essere condotta in presenza di Cloruro di antimonio (SbCl_3) o Cloruro di rame (CuCl_2). In alcuni processi il Cloruro ferrico viene formato direttamente nel reattore, per corrosione di corpi di riempimento del reattore in ferro, o per corrosione dello stesso materiale ferroso di costruzione del reattore.

In particolare, l'aggiunta segue un meccanismo ionico di tipo elettrofilo secondo cui il catalizzatore ha un effetto polarizzante sulla molecola del Cloro.

Questo processo presenta delle rese in 1,2-DCE che variano generalmente dal 95 al 99%. La presenza di impurezze nell'Etilene di partenza (es. Propano e Propene) comporta la formazione di sottoprodotti clorurati indesiderati (es. Cloropropani e Cloropropeni) i quali creano problemi di separazione in fase di purificazione del 1,2-DCE prodotto; anche il Cloro deve essere purificato dalla presenza di Bromo per evitare la formazione di composti bromurati; inoltre la presenza di tracce di Ossigeno inibisce le reazioni di sostituzione radicalica che danno luogo alla formazione di composti indesiderati (es. 1,1,2-Tricloroetano, derivati policlorurati), che comportano rese inferiori come 1,2-DCE e la contemporanea formazione di quantità maggiori di prodotti tossici estremamente pericolosi (es. *Diossine, Furani, Policlorobi(tri)fenili*), che determinano dei pesanti impatti ambientali e sanitari.

La temperatura di processo varia a seconda dello stato fisico del mezzo di reazione: circa 50-60°C per reazione in fase liquida e 85-130°C per la reazione in fase vapore.

L'Etilene viene alimentata, a una pressione di 0,3-0,5 MPa e in eccesso rispetto al cloro di circa il 5%, in reattori di acciaio al carbonio, installati in parallelo.

Il calore di reazione viene asportato attraverso lo scambio termico in un circuito esterno al reattore e, in misura minore, per l'evaporazione di una parte dell'1,2-DCE.

In particolare, i prodotti di reazione vengono allontanati in fase mista e inviati ad un separatore, in atmosfera di azoto per evitare il formarsi di miscele esplosive con l'aria.

Il gas in uscita dal separatore, contenente il Cloro e l'Etilene non reagito (rapporto Cloro/Etilene prossimo all'unità), viene mandato, previa aggiunta di una ulteriore aliquota di Cloro, in un secondo reattore dove viene completata la conversione.

La fase liquida che si viene a formare nel secondo reattore viene nuovamente inviata al reattore principale, mentre la fase gassosa viene mandata ad un inceneritore e a una successiva colonna di lavaggio con acqua per abbattere l'Acido cloridrico presente nel flusso gassoso.

Il Dicloroetano grezzo in uscita dal separatore gas-liquido, previo raffreddamento, viene inviato ad uno stabilizzatore in cui perde i componenti leggeri (inviati

all'inceneritore) e quindi in una colonna di lavaggio con acqua che scioglie e asporta il catalizzatore.

Le piccole quantità di 1,2-DCE che si sciolgono nell'acqua di lavaggio sono successivamente recuperate mediante stripping con vapore e reimmesse nel ciclo.

Il 1,2-DCE grezzo viene neutralizzato con Ammoniaca ed essiccato attraverso una colonna di distillazione eteroazeotropica e quindi rettificato in una colonna di rettifica; il 1,2-DCE si ottiene dalla testa della colonna, mentre le code sono costituite da prodotti policlorurati, della cui tossicità abbiamo già accennato.

La clorurazione dell'Etilene può essere condotta, secondo un processo alternativo, in assenza di catalizzatore, e l'1,2-DCE viene recuperato in fase vapore dal reattore.

Va però sottolineato che la più elevata temperatura di esercizio del processo in fase vapore rispetto al processo in fase liquida favorisce la formazione di prodotti policlorurati, con la conseguente riduzione delle rese di processo e la maggior quantità di residui tossici. Anche nel processo in fase vapore, ovviamente, il DCE grezzo viene successivamente rettificato.

b) *L'ossiclorurazione dell'Etilene con Acido cloridrico e Ossigeno*

L'ossiclorurazione è la reazione esotermica dell'etilene con acido cloridrico, promossa dalla presenza di ossigeno (O₂ puro o contenuto nell'aria) e catalizzata da cloruro di rame:



La reazione avviene in fase vapore a circa 220-240°C e alla pressione di 0,15-0,50 MPa assoluti, in presenza di un catalizzatore (a letto fisso o fluido) costituito da Cloruro di rame (CuCl₂) additivato con cloruri di terre rare o di metalli alcalini e supportato su ossidi di alluminio (Al₂O₃) e di silice (SiO₂).

L'agente ossidante può essere l'Ossigeno dell'aria o l'Ossigeno puro.

L'utilizzo dell'Ossigeno permette di ridurre la temperatura di reazione, con aumento della selettività ma minore conversione per ogni passaggio.

Come nel precedente, anche in questo processo si opera in eccesso di Etilene sul Cloro, e l'Etilene non reagito viene riciclato dopo la separazione del DCE.

Nei processi più diffusi si opera con reattori a letto fluido, che consentono una maggiore uniformità della temperatura di reazione, costituiti da acciai fortemente legati.

Il calore di reazione è asportato attraverso scambiatori esterni.

Il flusso gassoso di reazione passa attraverso un ciclone separatore ove si separano le polveri di catalizzatore (nel caso di reattori a letto fisso il fenomeno della polverizzazione del catalizzatore è ridotto, ma la sostituzione del catalizzatore è più difficoltosa) e successivamente viene raffreddato (quenching) con un primo lavaggio con acqua a circa 90 °C.

In uscita dal primo lavaggio il flusso viene addizionato con Ammoniaca (con funzione neutralizzante) e ulteriormente raffreddato con un secondo lavaggio ad acqua refrigerata a circa 10 °C, ove il DCE condensa e passa allo stato liquido.

I gas incondensabili, che contengono ancora piccole quantità di vapori di DCE, dopo un raffreddamento a bassa temperatura, passano ad una colonna di assorbimento in

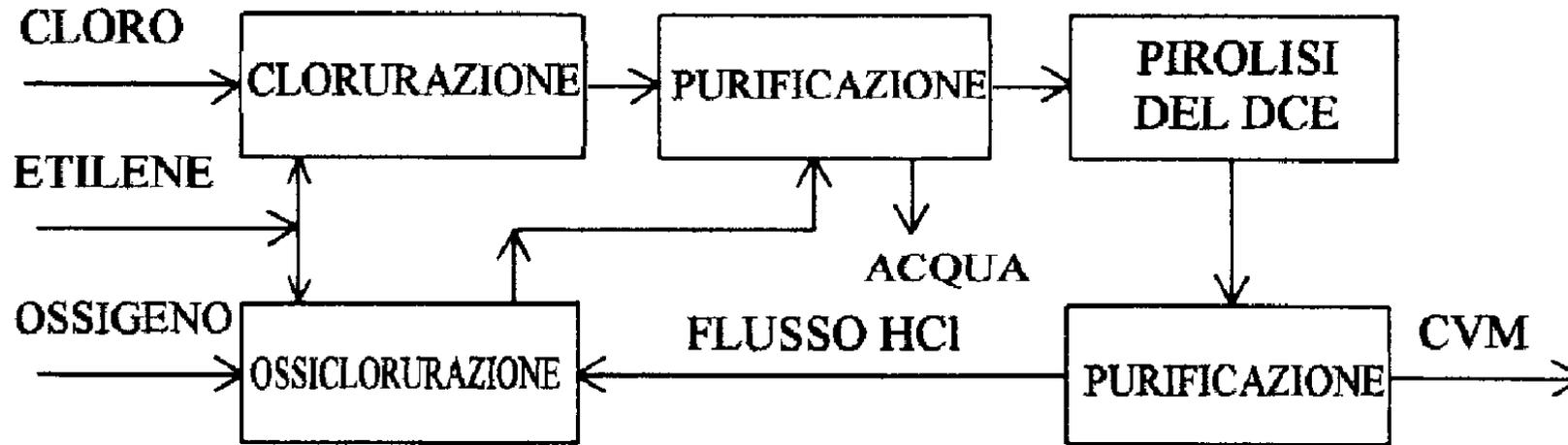
solvente (alchilbenzeni) che trattiene il DCE residuo, mentre i gas residui vengono inviati all'incenerimento. Il solvente viene rigenerato in una colonna di distillazione che separa una fase acquosa (inviata ad una successiva sezione di trattamento per recuperare il DCE ancora contenuto) ed una organica costituita dal DCE, mentre il solvente rigenerato ritorna in ciclo.

Le due fasi liquide uscenti dai due raffreddatori vengono raccolte in specifici serbatoi ove si smiscelano una fase acquosa ed una fase organica. La fase acquosa proveniente dal serbatoio del primo raffreddatore viene inviata ad una colonna di strippaggio ove si recupera il DCE disciolto, mentre quella proveniente dal serbatoio del secondo raffreddatore viene riciclata. La fase organica proveniente dai due serbatoi, costituita da DCE grezzo, viene riunita e sottoposta ad una distillazione eteroazeotropica per asportare l'acqua. Successivamente il DCE grezzo essiccato viene inviato alla rettifica finale ove viene separato dai sottoprodotti leggeri (essenzialmente Di e Tricloroetilene) e dai sottoprodotti pesanti (Tri, Tetra e Pentacloroetilene).

Nella Figura 6.1 si presenta uno schema semplificato di processo bilanciato, che prevede sia la clorurazione diretta dell'Etilene che l'ossiclorurazione dell'Etilene con Acido cloridrico e Ossigeno.

Figura 6.1

Schema semplificato di processo bilanciato per la produzione del CVM tramite clorurazione diretta dell'Etilene e tramite ossiclorurazione di Etilene con Acido cloridrico e Ossigeno



Fonte: Albright L.F. – Chem. Eng. 1967

6.3 Riduzione dell'impatto ambientale determinato dal processo produttivo dell'1,2-DCE

Fra i ricercatori e i tecnici è largamente condivisa l'opinione che anche per l'industria petrolchimica che presenta un certo grado di maturità tecnologica, si possano comunque conseguire significative innovazioni tecnologiche quando si operi secondo appropriate direttrici come, per esempio:

- l'ottimizzazione dei processi produttivi;
- la modifica delle materie prime e ausiliarie;
- la modifica e i cambiamenti dei processi produttivi attraverso l'introduzione di "tecnologie pulite".

Il primo livello comprende tutte quelle azioni relative alla gestione interna ed alla razionalizzazione dei processi produttivi, senza necessariamente cambiarli o modificarli significativamente (rappresenta l'intervento meno radicale anche se utile).

Il secondo livello consiste nel modificare la natura delle materie prime e di quelle ausiliarie, o mediante sostituzione o mediante l'impiego di sostanze più pure.

Il terzo livello, il più impegnativo e oneroso, in termini di innovazione tecnologica, consiste nel modificare radicalmente o cambiare in toto i processi produttivi esistenti in modo tale da minimizzare e ridurre a zero la produzione di inquinamento e, quindi, anche di scorie e rifiuti di processo (perseguimento e conseguimento del *rischio zero* ovvero dell'esposizione *nulla* agli agenti tossici e nocivi per l'uomo, la donna e l'ambiente).

Ovviamente, questo livello dell'intervento è quello che richiede, a monte, il maggior sostegno attraverso una appropriata ed efficace politica della ricerca a ciò finalizzata. In altri termini, si tratta di passare dagli attuali sistemi produttivi <<aperti >> o <<semi-aperti>> a sistemi <<chiusi>>. Insomma, si tratta di prevenire l'inquinamento e di evitare la produzione di residui, cascami e rifiuti industriali.

Modificando con appropriati interventi le tecnologie e i relativi processi di fabbricazione si possono quindi ridurre drasticamente anche i rifiuti industriali ed eliminare le sostanze pericolose dai cicli produttivi e di lavorazione.

Superfluo dire che questa impostazione, se perseguita, determina invalutabili benefici per la salute pubblica e per l'ambiente, oltre a consentire i risparmi che da essa derivano e che la rendono più vantaggiosa anche sul piano economico.

In questo orizzonte sono possibili molteplici interventi.

Ritornando alla produzione dell'1,2-DCE e calando i concetti ora esposti negli impianti del Petrolchimico di Porto Marghera, di seguito si esemplifica la modifica del processo di ossiclorurazione da "air based" ad "oxygen based". (Si veda la Figura 6.2).

Al riguardo, è nota da molto tempo la possibilità di ridurre l'impatto ambientale di alcuni processi di ossidazione, nel nostro caso il processo di ossiclorurazione dell'Etilene per produrre l'1,2-DCE, applicando soluzioni tecnologiche e di processo che portino a diminuzioni degli effluenti gassosi, degli scarichi liquidi, dei residui,

delle scorie e dei rifiuti di processo, aumentando di converso la resa produttiva del prodotto desiderato, nel caso di specie l'1,2-DCE.

Va infatti sottolineato che uno degli esempi più noti di riprogettazione dei processi chimici volto alla riduzione delle emissioni inquinanti è costituito dalla sostituzione dell'aria ovvero dell'ossigeno in essa contenuto, con ossigeno puro.

Questa modifica di processo è stata realizzata oltre venti anni fa^{3 4} su processi quali la sintesi della Formaldeide da Metanolo, dell'Ossido di etilene da Etilene, e, appunto, del Dicloroetano da Etilene.

Va ancora segnalato che la scelta della conversione dei processi da aria a Ossigeno è stata vieppiù imposta dai vincoli normativi sui valori delle emissioni degli impianti, oltre che dal vantaggio generato da questa scelta in termini di un generale miglioramento delle prestazioni come produttività e/o selettività del prodotto ottenuto.

Nella Tabella 6.1 che segue, a titolo di esempio, sono indicati i tipici valori di concentrazione dei diversi componenti nel *vent* in testa alla *quench* di abbattimento dell'1,2-DCE, per il processo ad aria in letto fisso. La portata volumetrica di questa corrente è di circa 500-800 Nm³/ton di Cloruro di vinile prodotta, per un totale di circa 18.000-28.000 Nm³/hr in un impianto della potenzialità di 300.000 ton/anno di Cloruro di vinile⁵.

³ R.G. Markeloff, Hydr., Proc., **63** (11) (1984) 91.

⁴ M. Gans, Chem. & Eng. Progress, **75** (1) (1979) 67.

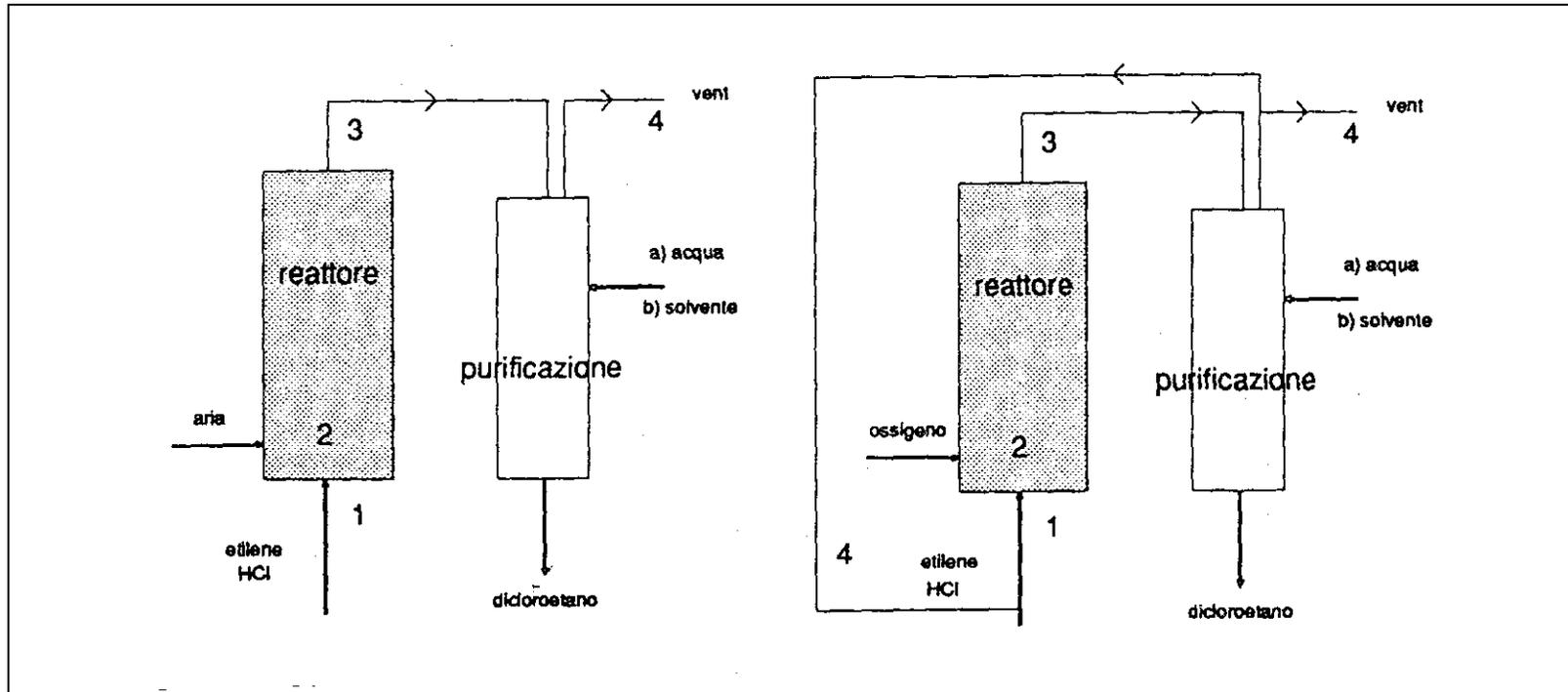
⁵ F. Cavani, G. Centi, I. Manenti, F. Trifirò, Ind. & Eng. Chem. Product R & D, **24** (1985), 221.

TABELLA 6.1 – Analisi del vent del processo di sintesi dell'1,2-DCE

Componente	% volume	Emissione (kg/h) (portata minima 18.000 Nm ³ /h)	Emissione (kg/h) (portata massima 28.000 Nm ³ /h)
1,2-DCE	0,1-0,2	79,5	247,5
Cloruro di etile	0,2-0,3	103,6	241,9
Cloruro di vinile	0,01	5,0	7,8
Etilene	≤ 0,2	45,0	70,0
Ossido di carbonio	2-3	450,0	1050,0
Ossigeno	4-8		
Azoto	resto a 100		

Figura 6.2

Schemi semplificati dei processi di ossiclorurazione dell'Etilene con aria e con Ossigeno



Fonte: F. Cavani, F. Trifirò, "Aspetti innovativi nella produzione di monomeri mediante processi catalitici di ossidazione".
X° convegno italiano di scienza e tecnologia delle macromolecole" Università di Ferrara, 1991.

Merita sottolineare che utilizzando il processo con Ossigeno puro la portata dello scarico gassoso viene ridotta di oltre il 95%.

Nell'impianto operante a Porto Marghera si utilizza tuttora l'aria come fornitore dell'Ossigeno mentre, come abbiamo documentato, nei processi moderni si utilizza l'Ossigeno puro. Le prestazioni ambientali dei due processi sono marcatamente differenti.

In particolare, l'utilizzo dell'Ossigeno nel processo oltre a ridurre drasticamente i suddetti contaminanti presenti nel *vent*, aumenta la resa di conversione (DCE prodotto rispetto all'Etilene utilizzato) che raggiunge il valore di 97,2% rispetto a quella del processo con aria che scende al 93,6%: ciò significa che i residui tossici (organici clorurati) generati dal processo nel primo caso sono pari al 2,8% mentre sono pari al 6,4% nel secondo caso. Sul punto appaiono singolari quanto infondate le affermazioni del Consulente Tecnico Prof. Italo Pasquon rese nel corso della sua audizione: «*Stamane ... si è parlato molto (il riferimento è a questi Consulenti Tecnici di parte, ndr) degli impianti che utilizzano o aria o ossigeno*» per produrre DCE/CVM. «*Ora l'impianto di Marghera utilizza aria, è vero che esistono impianti che utilizzano ossigeno (.....). Però come è stato ricordato ancora stamattina (dall'Avvocato Pulitanò, ndr), nel '97 sono indicati negli Stati Uniti solo due impianti che utilizzano ossigeno ...*». E prosegue il Prof. Pasquon: «*Come mai solo due impianti se è così conveniente produrre il Dicloroetano mediante ossiclorurazione con Ossigeno anziché con Aria, non lo fa nessuno?*»⁶

È appena il caso di ricordare, così come abbiamo documentato, che le migliori prestazioni sia ambientali che economiche del processo con Ossigeno rispetto al processo con aria sono note da tempo⁷. Tanto è vero che il processo con ossigeno era già stato adottato nel lontano 1976 negli impianti delle Compagnie USA Monsanto, PPG, Kellogg e della Compagnia giapponese Mitsui Toatsu. Per non dire del fatto che, nel processo in questione, l'Ossigeno al posto dell'aria è già stato adottato anche in Italia negli impianti DCE/CVM di Ravenna ed è in fase di realizzazione sugli impianti di Porto Torres.

È' altresì nota la possibilità e l'utilità di convertire il processo con aria negli impianti esistenti con quello a Ossigeno⁸. Eppure inspiegabilmente, e in contrasto con una visione industriale moderna e rispettosa dell'ambiente e della salute pubblica, al Petrolchimico si continua a produrre con il vecchio processo ad aria nonostante il suo maggiore impatto ambientale.

Al di là delle dichiarazioni di immagine, rilasciate in ogni epoca ed occasione dai dirigenti Montedison/Enichem, è evidente che le società che hanno gestito e gestiscono il Petrolchimico di Porto Marghera, hanno preferito sfruttare al massimo impianti vecchi e ammortizzati piuttosto che investire in innovazioni di processo ed

⁶ Verbale di udienza del 21 settembre 1999, p. 119.

⁷ Vedi ad es. su "Hydrocarbon Processing" march 1976, gli articoli pagg. 81-89 di rappresentanti delle Compagnie USA "PPG Industries Inc." e "Stauffer Chemical Co" che espongono la convenienza economica e ambientale dei processi di ossiclorurazione che utilizzano ossigeno invece di aria per la produzione di CVM. Tale processo con ossigeno era già adottato in impianti delle compagnie Monsanto, PPG, Kellogg, Mitsui Toatsu.

⁸ Vedi ad es. M. Garilli e altri: "1,2-Dichloroethane The New EVC Oxygen-Based Oxychlorination Fluid Bed Process", in *La Chimica e l'Industria* 80 aprile 1998, pp. 333-339.

impiantistiche che potessero migliorare le rese produttive, diminuendo gli sprechi e gli impatti ambientali i cui costi vengono scaricati sulla collettività.

I Consulenti Tecnici delle Difese, prof. Italo Pasquon⁹, Franco Foraboschi¹⁰ e Severino Zanelli¹¹, nel vano tentativo di giustificare la scelta aziendale di tenere in marcia impianti (CV 23/22) con un processo obsoleto (ossidazione con aria) molto più inquinante rispetto ad un processo che, utilizzando Ossigeno come ossidante, consente una drastica riduzione degli impatti ambientali e sanitari, hanno posto – ad usum delphini – l’accento sulla maggior pericolosità dell’utilizzo dell’Ossigeno rispetto all’aria. Questa posizione dei Consulenti delle Difese che, implicitamente, vorrebbero addebitare a questi CTP una sottovalutazione dei problemi di sicurezza insiti nell’utilizzo di Ossigeno in luogo dell’aria, merita una puntuale risposta che di seguito esponiamo.

Va subito detto che la tecnologia per la produzione di Ossigeno è nota ed utilizzata da oltre un secolo:

“Nel 1895 Carl von Linde riuscì ad ottenere l’aria allo stato liquido utilizzando sia il raffreddamento conseguente all’espansione libera (effetto Joule-Thomson, 1862) sia trasferendo tale raffreddamento su nuove porzioni d’aria non ancora espansa con uno scambio in controcorrente, così da raggiungere temperature via via più basse fino a quelle necessarie per la condensazione.

La separazione dei componenti dell’aria (azoto, ossigeno, argon, etc., ndr) allo stato liquido diventa allora una semplice questione di distillazione, come è il caso di molte miscele allo stato liquido”¹².

Lo stesso Linde ed altri svilupparono questo processo, da cui derivano i moderni impianti industriali di frazionamento dell’aria nei due componenti principali azoto e ossigeno (altri componenti, i cosiddetti gas rari, sono presenti in quantità minori), essenzialmente costituiti da:

- due colonne di distillazione sovrapposte (quella inferiore esercita alla pressione di ca. 5,5 bar, l’altra a ca. 1,3 bar);
- una serie di scambiatori che raffreddano l’aria in ingresso alla colonna inferiore, a spese delle correnti di Azoto e Ossigeno puri in uscita rispettivamente dalla testa e dal fondo della colonna superiore e inviate a distinti gasometri;
- una turbina che espande parte della fase gassosa prelevata dalla colonna ad alta pressione, con scarico in quella a bassa, che fornisce le frigorifiche necessarie alla liquefazione dell’aria.

⁹ Audizione del Prof. Italo Pasquon, verbale di udienza del 21 settembre 1999 pag. 119.

¹⁰ Audizione del Prof. Franco Foraboschi, verbale di udienza del 20 ottobre 1999 pagg. 53-54.

¹¹ Audizione del Prof. Severino Zanelli, verbale di udienza del 20 ottobre 1999 pagg. 69-70. Il Prof. Zanelli, riferendosi a questi CTP, afferma: essi “quando dicono che se si usa ossigeno diminuiscono le emissioni in atmosfera. Giusto. Però in quel caso si cambia la funzione-obiettivo, cioè si trascura l’obiettivo di aumentare la sicurezza e si privilegia l’obiettivo di diminuire le emissioni”. Questa affermazione è irricevibile da questi CTP per una pluralità di motivi. Ci limitiamo al principale: questi CTP da sempre pensano ed operano affinché venga affermata contestualmente la sicurezza, l’igiene del lavoro e la protezione ambientale in ogni ambito lavorativo e sociale. Insomma non hanno mai condiviso l’equazione aberrante sottesa alle affermazioni del Prof. Zanelli: “**più sicurezza = più inquinamento; meno sicurezza = meno inquinamento**”, e ci sconcerza e addolora che tali affermazioni siano formulate da un autorevole e storico esponente del fronte degli specialisti che da tempo si sono occupati del miglioramento della sicurezza e della riduzione dell’impatto ambientale nell’impiantistica del comparto chimico.

¹² A.Girelli ed altri, Trattato di chimica industriale applicata, Zanichelli, 1969, pagg. 14-15

Per le basse temperature necessarie alla liquefazione dell'aria (-191,5 °C alla pressione atmosferica), queste apparecchiature e le tubazioni di collegamento, sono racchiuse nel cosiddetto “*cold box*”: un involucro con strutture portanti in profilati metallici, chiuso da pannelli in lamiera, i cui interstizi sono interamente riempiti con materiale termicamente isolante (es. perlite).

La disponibilità dei componenti dell'aria allo stato puro, ha dato luogo sin dai primi decenni del '900, allo sviluppo della chimica dell'Azoto (soprattutto per la produzione di Ammoniaca) e dell'Ossigeno; quest'ultimo è prodotto ed utilizzato in molteplici processi petrolchimici di ossidazione parziale di idrocarburi liquidi e gassosi (si veda, ad esempio, il processo Fauser-Montecatini Edison per la produzione di Idrogeno a partire dalla ossidazione parziale del Metano con Ossigeno¹³). Infatti, non v'è un grande complesso petrolchimico, compreso il Petrolchimico di Porto Marghera, ove non siano presenti uno o più impianti di frazionamento dell'aria da cui si ricavano Azoto (immesso nella rete di distribuzione del gas inerte per le necessità di inertizzazione di ambienti e apparecchiature nei quali si possono determinare condizioni di esplosività) ed Ossigeno per le necessità dei vari processi. In particolare, nel Petrolchimico di Porto Marghera: sono presenti impianti di frazionamento dell'aria con produzione di Azoto e Ossigeno (reparti AL 1- AL 2 - AL3 - AL5 della società CRIO, già appartenuti i primi due alla SicEdison, il terzo alla Edison e l'ultimo alla Montedison), e impianti utilizzatori di Ossigeno in processi di ossidazione termica, fra i quali anche il nuovo impianto di incenerimento dei reflui solidi e liquidi della società Ambiente.

Un esempio classico di associazione *frazionamento aria – ossigeno - petrolchimica*, è stato presente fino a qualche anno fa all'interno dello stabilimento (ex) Montedison di Castellanza (Varese). Infatti, dal 1966 al 1993 sono stati attivi impianti per la produzione di 110.000 t/anno di metanolo (all'epoca la maggior capacità produttiva europea), a partire dalla ossidazione parziale della Virgin nafta con Ossigeno puro, fino al 1982, e successivamente di ossidazione del Metano. Scopo dell'ossidazione parziale di questi idrocarburi, era la produzione di una miscela di Idrogeno e Ossido di carbonio da utilizzare per la reazione di sintesi del Metanolo ($\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$); l'Anidride carbonica, sottoprodotto del processo, veniva separata e utilizzata per la produzione di Urea. I circa 9000 Nmc/ora di Ossigeno puro necessari per il processo di ossidazione parziale, venivano separati dal sottoraffreddamento e distillazione di ca. 50.000 Nmc/ora di aria, in un impianto fornito dalla società inglese Air Products.

Sottolineiamo la pretestuosità dell'obiezione dei Consulenti Tecnici i quali si sono ben guardati dal citare che i processi di ossidazione con Ossigeno sono disponibili ed ampiamente utilizzati da decenni nelle produzioni petrolchimiche (ma anche in numerosi altri processi industriali quali quelli siderurgici, di depurazione delle acque, etc.), ben noti ai professori di chimica, e che tali processi sono utilizzati in sicurezza in numerosi processi chimici anche sviluppati e brevettati dalle stesse società che hanno gestito e gestiscono il Petrolchimico di Porto Marghera. In ogni caso, per non generare equivoci, sotto il profilo della sicurezza questi CTP ribadiscono che

¹³ Ibidem, pagg. 989-990.

l'impiego di processi che utilizzano Ossigeno necessitano ovviamente dell'adozione di tutte le appropriate misure di buona tecnica, peraltro ben note e consolidate in questo settore produttivo, al fine di consentire una gestione sicura dei processi e degli impianti senza impatti sanitari e ambientali.

6.4. Alcuni metodi di analisi dell'1,2-DCE disponibili negli anni '70

L'azienda non ha mai effettuato il monitoraggio ambientale sui luoghi di lavoro dell'1,2-DCE, nonostante le conclamate proprietà tossiche, cancerogene e mutagene di questa sostanza.

Eppure i metodi di campionamento dell'aria e dell'acqua e le relative metodologie analitiche sono noti da molto tempo; ad esempio alcuni di essi sono riportati in una monografia sul 1,2-DCE pubblicata dall'OMS¹⁴.

6.5. Proprietà tossicologiche del 1,2-DCE

L'1,2-DCE è una sostanza con proprietà tossiche, cancerogene, mutagene.

Tali proprietà sono pacificamente ammesse anche da una fonte insospettabile quale l'Associazione Europea delle Industrie Chimiche (CEFIC), tant'è che la stessa, in un manuale per l'uso dei solventi organici "*Directory of Solvents*" del 1996. Chapman & Hall, alla cui redazione ha partecipato un suo rappresentante P.G. Johnson, si legge a pag. 91:

"L'1,2-Dicloroetano (MEL 5 ppm 8h TWA) è uno dei più tossici idrocarburi clorurati. Esso viene prontamente assorbito attraverso l'epidermide, tramite le vie respiratorie (per inalazione) ed attraverso l'ingestione, ed ha una tossicità simile a quella del tetracloruro di carbonio, con marcati effetti sul CNS (sistema nervoso centrale, ndr) e sul fegato.

Esso provoca, altresì, tumori al fegato, rilevati da esperimenti effettuati su animali e (diversamente dal tetracloruro di carbonio e dal cloroformio) rivela un'attività mutagena in vitro, suggerendo un diretto e genotossico meccanismo d'azione.

Per questa ragione, si deve presumere (assumere) che una ripetuta esposizione degli esseri umani può altresì condurre ad effetti cancerogeni (nel senso che produce il carcinoma, il cancro)".

Risultano pertanto incomprensibili le critiche espresse a suo tempo, nel corso del Procedimento preliminare, dai Consulenti Tecnici medico - legali degli imputati, professor C. La Vecchia e Dr. C. Colosio¹⁵, che affermavano:

"D'altra parte, vengono utilizzati criteri di valutazione del rischio (es.: l'etichettatura delle sostanze chimiche) per giustificare un nesso di causa - effetto. Ad esempio,

¹⁴ IPCS International Programme on Chemical Safety. Environmental Health - Criteria 62. 1,2 Dichloroethane, pp.16-17, World Health Organization Geneva 1987.

¹⁵ Vedi le "Note critiche alle relazioni in materia di danno alla salute da esposizione a cloruro di vinile e polimero dei consulenti del P.M. C. Bracci, F. Carnevale, L. Chellini, P. Comba, R. Pirastu e di E. Bai e F. Berrino, depositate il 5 settembre 1997 presso la cancelleria Penale del Tribunale di Venezia", pp. 27 - 28.

un'etichettatura usata a fini preventivi dalla UE viene ingiustificatamente utilizzata per stabilire un nesso di causa. È quanto avviene per il dicloroetano, classificato cancerogeno dall'Unione Europea a fini preventivi e considerato, proprio in base a tale classificazione, cancerogeno dai C.T. del P.M. che addirittura giungono a ipotizzare le prime diagnosi di neoplasia professionale in esposti a tale sostanza (ad esempio, le neoplasie gastriche di Frison Angelo e Scheda Silvio)".

E sul punto concludono: *"In realtà, anche in questo caso i C.T. non danno una risposta chiara al P.M.: infatti, il giudizio finale di "correlabile" non rappresenta un accertamento di natura etiologica".*

Si tratta di affermazioni di nessun pregio. Infatti, oltre a quanto abbiamo sopraddetto, basti ricordare che l'1,2-Dicloroetano:

- E' definito dalla American Conference of Governmental Industrial Hygienists (A.C.G.I.H., Cincinnati OH, U.S.A.) come una sostanza **cancerogena** o sospetta da parte di altre fonti. Inoltre - ferma l'inattendibilità dei limiti di esposizione agli agenti cancerogeni ai fini della tutela della salute, di cui diremo quando si affronterà il tema dell'esposizione lavorativa - l'1,2-Dicloroetano viene anche indicato fra le sostanze per le quali l'OSHA (Occupational Safety and Health Agency) e/o il NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) hanno stabilito un Limite di Esposizione Permesso (PEL) e un Limite di Esposizione Raccomandato (REL) più basso del T.L.V. (Threshold Level Value, Valore Limite di Soglia). Queste informazioni sono anche riportate nel Contratto Collettivo di Lavoro dell'Industria Chimica (Edizioni fratelli Spada, Roma 1994).
- Il NIOSH, nel settembre del 1978, basandosi su ricerche biologiche condotte negli U.S.A. dal National Cancer Institute (N.C.I.) che dimostrano come il Dicloroetano sia **cancerogeno** per i ratti e i topi e su ricerche che ne hanno dimostrato la **mutagenicità**, raccomanda che il dicloroetano sia controllato come un **cancerogeno professionale** e che i precedenti standard di esposizione (fissati poco prima dallo stesso NIOSH) siano abbassati da **5 ppm** a **1 ppm** determinato come TWA per un periodo di lavoro fino a 10 ore. Il NIOSH raccomanda inoltre una concentrazione massima "**ceiling**" di **2 ppm** (T.L.V.C.- Valore Limite Ceiling). Si precisa che il T.L.V. C rappresenta un confine ben definito da non superare mai, mentre il T.L.V. - T.W.A. ammette escursioni nell'arco delle otto ore lavorative. (NIOSH Criteria Document 25, september 1978).

Come si vede i Consulenti Tecnici del Pubblico Ministero hanno correttamente considerato il Dicloroetano come un cancerogeno professionale; inoltre, si sottolinea che il DCE oltre ad essere un composto tossico cancerogeno è anche **mutageno**.

In altre parole, i C.T. del P.M. hanno svolto un lavoro scientifico, deontologicamente ed eticamente corretto, rispettoso delle raccomandazioni fatte dal NIOSH da oltre vent'anni e, successivamente, fatte proprie, persino, da rappresentanti del CEFIC come abbiamo prima documentato.

Superfluo dire che le proprietà cancerogene del 1,2-DCE non possono essere derubricate parlando strumentalmente di una non applicabilità all'uomo dei dati sperimentali rilevati sull'animale. Sul punto, valgano le succitate autorevoli parole del NIOSH.

Qui ci si limita a ricordare a tutti che, in realtà, è consolidato a livello internazionale ed etico il punto di vista che, in mancanza di dati negativi convincenti sull'uomo, le prove che evidenziano la cancerogenesi negli animali debbano essere ritenute sufficienti per considerare una sostanza cancerogena anche per l'uomo.

Richiedere ogni volta le prove sull'uomo significherebbe trasformarlo in una cavia e ciò è assolutamente inaccettabile e viola i diritti umani e quelli costituzionalmente tutelati della persona; inoltre, questo comporterebbe l'esposizione a numerose sostanze sicuramente cancerogene che verrebbero riconosciute tali solo dopo decenni. Per quanto documentalmente illustrato circa la tossicità e le proprietà cancerogene e mutagene del dicloroetano e per l'autorevolezza delle agenzie e degli organismi internazionali che si sono espressi in tal senso (NIOSH, NCI, UE, IARC), non c'è dubbio che i lavoratori del Petrochimico di Porto Marghera sono stati, loro malgrado, scientemente esposti dai Dirigenti delle Società Montedison / Eni / Enimont / Enichem e di quelle ad esse collegate, oltre che ai cancerogeni CVM/PVC, anche al cancerogeno e mutageno 1,2-DCE, con gravissimi rischi e danni per la loro salute e la loro vita.

Non va poi taciuto che, a tutt'oggi (si legga sicuramente fino al 1996), come se nulla fosse, nessun sistema di monitoraggio del 1,2-DCE negli ambienti di lavoro è stato realizzato e attivato presso il polo chimico in questione. Per non dire della mancata attuazione di efficaci interventi preventivi sui cicli produttivi e nei luoghi di lavoro per evitare agli addetti (e alle popolazioni a rischio limitrofe agli impianti) qualsiasi livello di esposizione al 1,2-DCE, dato che per un composto tossico, cancerogeno e mutageno l'unico livello di esposizione scientificamente valido per tutelare la salute è quello ***uguale a zero***.

Di questa grave - per la salute e l'ambiente - situazione presente da decenni negli impianti di produzione e di utilizzo del 1,2-DCE (intermedio chimico nella produzione del CVM), come già accennato, non vi è traccia nella documentazione in atti prodotta dalle Difese e dai Consulenti Tecnici degli Imputati.

Solo nella Nota Tecnica della Società EVC del 22 luglio 1996 (prot. 138/96/cc), indirizzata al P.M. dott. Felice Casson e depositata presso la Cancelleria della Procura della Repubblica del Tribunale di Venezia, sembra potersi rintracciare un intento della Società a monitorare nell'ambiente di lavoro il mutageno e cancerogeno DCE (pag. 1):

"... EVC è interessata al monitoraggio (oltre che del CVM, ndr) di altri composti clorurati e non ed in particolare 1,2 DicloroEtano ...".

Non sfuggirà ad alcuno che il mancato monitoraggio negli ambienti di lavoro del DCE, non consente di disporre dei valori relativi ai livelli - elevati - di esposizione ai quali sono stati sottoposti nel tempo gli addetti, diretti e indiretti, a questa produzione; inoltre questo fatto non consente di valutare neppure la qualità e la quantità delle esposizioni degli addetti alla produzione di CVM che, come è noto, è ottenuto attraverso il processo di cracking del 1,2-DCE.

La gravità di questi fatti in tema di mancato monitoraggio del cancerogeno 1,2-DCE si va a sommare a quella, già esposta dai Consulenti del P.M. ingg. Giuseppe Nano e

Paolo Rabitti nella loro audizione del 26 maggio 1999¹⁶, relativa alla intrinseca incapacità del sistema di monitoraggio del CVM, esistente presso il Petrolchimico di Porto Marghera, di rilevare le reali e alte concentrazioni ambientali del tossico.

Ferma la necessità di eliminare qualsiasi esposizione agli agenti cancerogeni per tutelare la salute (*livello di esposizione uguale a zero*), nel caso di specie va pure sottolineato che il mancato monitoraggio del DCE e la grave carenza insita nei sistemi di analisi ambientali del CVM, non permettono - ovviamente - di calcolare i livelli di esposizione e quindi di verificare il rispetto ovvero l'entità del superamento del T.L.V. per i lavoratori esposti al singolo o a entrambi gli agenti cancerogeni (Per comodità espositiva, anticipiamo nel seguito alcuni concetti e nozioni relativi al monitoraggio dei contaminanti negli ambienti di lavoro, tema che sarà affrontato nel successivo capitolo 16).

A quest'ultimo riguardo, secondo il Contratto Nazionale di Lavoro dell'Industria Chimica (p. 283, Edizioni Fratelli Spada, Roma 1994), bisogna adottare per il calcolo del T.L.V. la formula relativa alle esposizioni a miscele di componenti che "*hanno effetti tossicologici simili*", come è il caso del 1,2-DCE e del CVM (es. entrambi i composti sono mutageni, cancerogeni, epatotossici e neurotossici).

In particolare, la formula prevista per il calcolo del T.L.V., pur con molti limiti, tiene conto, in parte, degli "*effetti additivi*" derivanti da tale esposizione.

A questo proposito, nel citato Contratto di Lavoro si legge che (pp. 283 - 284) "*...l'aria viene analizzata per ciascun componente*". Inoltre che

"Il T.L.V. della miscela è dato da:

$$\frac{C1}{T1} + \frac{C2}{T2} + \dots + \frac{Cn}{Tn} = 1$$

T1 T2 Tn

(dove: C = concentrazione nell'aria di ogni componente della miscela; T = T.L.V. dei singoli componenti; il TLV si intende rispettato quando il valore ricavato dall'applicazione della formula per la miscela in esame risulti inferiore o pari ad 1; n.d.r.).

Nota: per poter valutare se il T.L.V. è rispettato o meno, è essenziale che l'aria venga analizzata sia qualitativamente che quantitativamente per ogni componente presente".

Ci siamo soffermati sul mancato monitoraggio del 1,2-DCE e sull'inattendibile sistema di rilevazione ambientale del CVM, sia per l'importanza - nefasta - che rivestono questi fatti ai fini della corretta valutazione dei rischi ai quali sono stati e sono esposti gli addetti, sia per evidenziare quanto siano inaffidabili e irrealistici i valori "*tranquillizzanti*" di esposizione al CVM per gli addetti del polo chimico in questione, citati reiteratamente dalle Difese e dai Consulenti Tecnici degli Imputati, sia per la rilevanza che assumono gli stessi fatti in termini di mancata prevenzione di tali agenti tossici, cancerogeni e mutageni, sia per la mancata prevenzione e valutazione dei rischi e dei danni derivanti agli addetti per i possibili effetti di

¹⁶ Sul punto si vedano, rispettivamente, la relazione tecnica degli stessi Consulenti del P.M. depositata nel luglio 1999 e la relazione tecnica in atti del Prof. Giancarlo Consulente Tecnico delle Parti Civili difese dall'Avvocato dello Stato.

additività e/o di sinergia determinati dalla loro contestuale esposizione ai cancerogeni e mutageni 1,2-DCE e CVM.

Per queste ragioni risultano fuorvianti e prive di attendibilità scientifica le valutazioni svolte dai C.T. degli Imputati circa presunti bassi livelli di esposizione al (meglio dire ai) cancerogeno.

Valga per tutti il caso del lavoratore Battaglia, così trattato a suo tempo dai C.T. degli imputati professori V. Foà e Chiesara (a pag. 16 della loro relazione in fase delle indagini preliminari avanti al G.I.P.):

"Sulla base di queste osservazioni (e dai dati ricavabili dal Registro degli esposti) è possibile stimare il livello di esposizione a CVM, cui è stato sottoposto il Sig. Battaglia dal 1978 sino al giorno della sua morte, in 0,57 ppm: la cifra è il risultato del prodotto dell'esposizione media annuale nel reparto ove egli era adibito, pari a 0,13 ppm, per il numero di anni di esposizione".

E a pagina 17 gli stessi C.T., riferendosi al caso del Signor Battaglia, deceduto per angiosarcoma a causa dell'esposizione lavorativa a CVM, affermano: *"...la successiva esposizione alle bassi dosi raggiunte dopo la seconda metà degli anni '70, è irrilevante".* Sul punto, è appena il caso di ricordare che *«Non è implausibile la possibilità che una esposizione "tossica per alte dosi" possa creare il substrato biologico per una successiva maggiore sensibilità anche cancerogena a dosi molto più basse»*.¹⁷

Per quanto ampiamente documentato e illustrato in tema di mancato e inaffidabile monitoraggio, rispettivamente del 1,2-DCE e del CVM, la stima fatta dai Consulenti tecnici delle Difese degli Imputati circa il *"livello di esposizione a CVM cui è stato sottoposto il Signor Battaglia"*, così come quella fatta dagli stessi per gli altri lavoratori addetti presso il Petrolchimico alle produzioni e lavorazioni di DCE/CVM/PVC, risulta essere inattendibile.

Per non dire del fatto che per valutare compiutamente i livelli di esposizione ai diversi fattori tossici e nocivi presenti in un dato ambiente di lavoro, nel nostro caso presso i reparti di produzione e lavorazione di DCE/CVM/PVC, e dei loro conseguenti riflessi sulla salute e l'integrità psico-fisica degli addetti, tali fattori vanno non solo tutti determinati, quali-quantitativamente, congiuntamente ai rispettivi tempi di esposizione nell'arco delle otto ore lavorative, ma essi vanno collocati e valutati *anche* nell'ambito concreto della organizzazione del lavoro data (ritmi, carichi e ripetitività del lavoro, orario di lavoro a turni e notturno, stress, fatica fisica e mentale, etc.); quindi bisognerà tener conto *anche* dello sforzo fisico cui il soggetto è sottoposto nello svolgimento della sua mansione lavorativa. Per esempio, come è subito a tutti comprensibile, l'intensità del lavoro e la fatica fisica che deve compiere un operaio addetto all'insacco del PVC in polvere¹⁸ sono decisamente maggiori rispetto a quelle richieste a un impiegato che opera sedentariamente. Questa maggiore fatica si traduce, come è altrettanto comprensibile,

¹⁷ Si veda la sezione II, par. 1. Della relazione tecnica del C.T.P. Dr. Gianni Tognoni, depositata il 7 luglio 1999.

¹⁸ Per esempio, dal *"Manuale Operativo"* del Reparto CV14-CV16 si rileva che gli operai addetti all'insacco erano sottoposti ad un carico di lavoro (sforzo e ritmi) molto elevato, imposto dalla macchina: *"La capacità di insaccamento della bilancia è di 100 sacchi/ora, impiegando normalmente 13 secondi per riempire un sacco e considerando un totale di 20 secondi compresi i tempi morti."* (sic!).

in una maggiore ventilazione polmonare nell'unità di tempo da parte dell'insaccatore rispetto all'impiegato, per restare all'esempio.

Questo fatto è estremamente importante ai fini di una valutazione dell'esposizione a uno o più agenti tossici e nocivi durante il lavoro. Infatti, in "*La Medicina del Lavoro*" (CLEUP - Padova, luglio 1972), a cura dell'Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università di Padova (Prof. E. Gaffuri), a pag. 205 si legge: "*... Esiste una relazione lineare tra il lavoro meccanico prodotto e il volume di ossigeno consumato nell'unità di tempo. Poiché l'apporto di ossigeno al muscolo è il prodotto dell'attività dei due sistemi servitori dei muscoli (respiratorio e circolatorio), il comportamento di questi due sistemi presenta una relazione lineare entro certi limiti, con il consumo di ossigeno*".

Da questa relazione, per restare all'esempio, risulta che, rispetto a un lavoro sedentario, un lavoro a impegno medio-alto quale è certamente quello dell'insaccatore nel nostro caso, comporta l'introduzione di una quantità d'aria nei polmoni almeno due o tre volte superiore.

Questo fatto rileva marcatamente ai fini dell'esposizione ai diversi agenti tossici e nocivi, quali per esempio, le polveri di PVC e i vapori di CVM. Infatti, se l'insaccatore e l'impiegato di cui sopra operassero nel medesimo ambiente di lavoro e fossero esposti alle medesime concentrazioni dei due tossici, al termine della giornata lavorativa nei polmoni dell'insaccatore sarebbero finiti quantità assolute di PVC in polvere e di CVM di due o tre volte maggiori rispetto a quelle respirate dall'impiegato.

Altro esempio, e discorso analogo vale per gli operai e gli impiegati addetti alla produzione di CVM per cracking del 1,2-DCE (es. gli addetti ai reparti CV11 e CV22) o per gli addetti alla produzione di 1,2-DCE (reparto CV23).

7. Generalità sulla polimerizzazione del cloruro di vinile (CVM) a polivinilcloruro (PVC) caratteristiche, usi dei PVC e alcuni dati economici

Premessa

La polimerizzazione del Cloruro di Vinile (CVM) a Polivinilcloruro (PVC) fu ottenuta in laboratorio per la prima volta nel 1872 da E. Baumann, utilizzando luce ultravioletta (UV). Nel 1912 I.I. Ostromislensky ne chiarì il meccanismo, ma fu tra il 1930 ed il 1960 che nella letteratura scientifica comparvero migliaia di lavori e centinaia di brevetti su questa tematica.

La produzione industriale iniziò in Germania nel 1927, ed essa crebbe rapidamente durante la seconda guerra mondiale, quando il PVC plastificato sostituì la gomma che scarseggiava.

Il PVC viene ottenuto per polimerizzazione del CVM con diverse tecniche industriali:

- in *sospensione*
- in *massa*
- in *emulsione*
- in *microsospensione*
- in *soluzione*

Inoltre, il Cloruro di Vinile può essere copolimerizzato con diversi monomeri; commercialmente, il più importante copolimero è quello ottenuto con l'Acetato di Vinile.

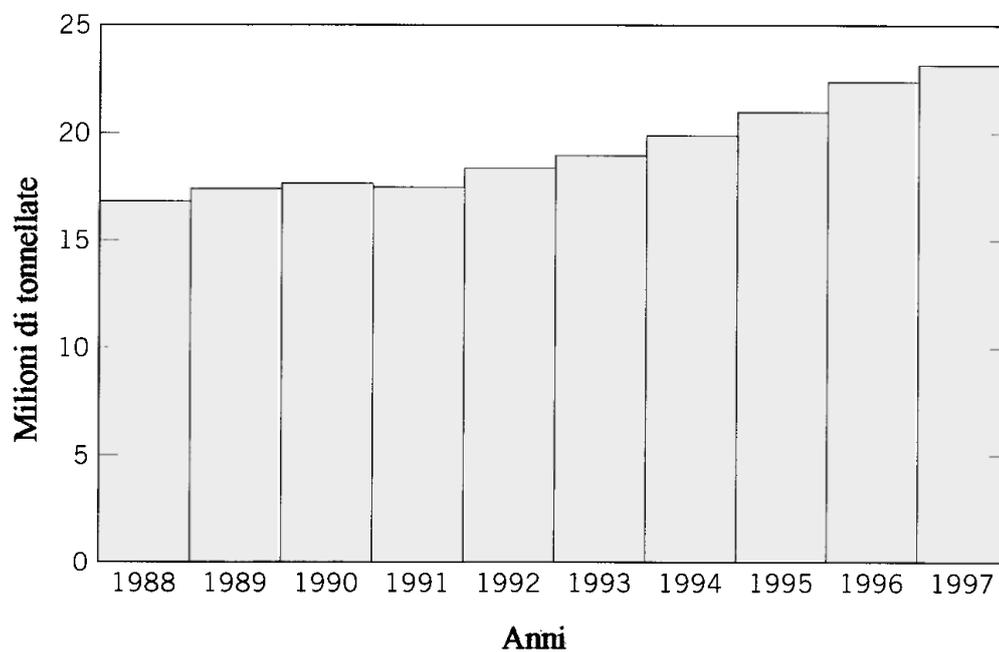
Attualmente la produzione mondiale di PVC è stimata in circa 25 milioni di tonnellate annue, di cui circa l'80 % è prodotto attraverso la polimerizzazione in sospensione, il 12 % con le tecniche in emulsione, microsospensione e soluzione, l'8% con quella in massa.

Nelle figure 7.1, 7.2, 7.3 si presentano rispettivamente, l'andamento della domanda mondiale di PVC nel decennio 1988-1997, la domanda pro-capite di PVC nelle diverse aree geografiche, l'andamento del prezzo del PVC dal 1989 al 1996.

A loro volta le tabelle 7.1 e 7.2 mostrano l'andamento negli USA della produzione e dei prezzi del Cloruro di Vinile Monomero dal 1955 al 1996 e la capacità produttiva degli impianti installati nelle diverse aree geografiche del pianeta.

Al di là delle forti riserve e della contrarietà di questi CTP per le produzioni di sostanze tossiche, mutagene e cancerogene che determinano pesanti impatti sanitari e ambientali, dalle anzidette figure e tabelle si rileva chiaramente che i PVC/CVM non costituiscono un settore produttivo asfittico, anzi.

Fermi i diritti alla salute, alla sicurezza, all'ambiente salubre costituzionalmente tutelati, le scelte delle Società che hanno progettato, costruito e gestito gli impianti “*a ciclo aperto*” della filiera produttiva DCE/CVM/PVC a Porto Marghera se possibile sono ancor più sconcertanti e gravi per la salute e la vita dei lavoratori e delle popolazioni a rischio.

Figura 7.1 Produzione mondiale dei PVC

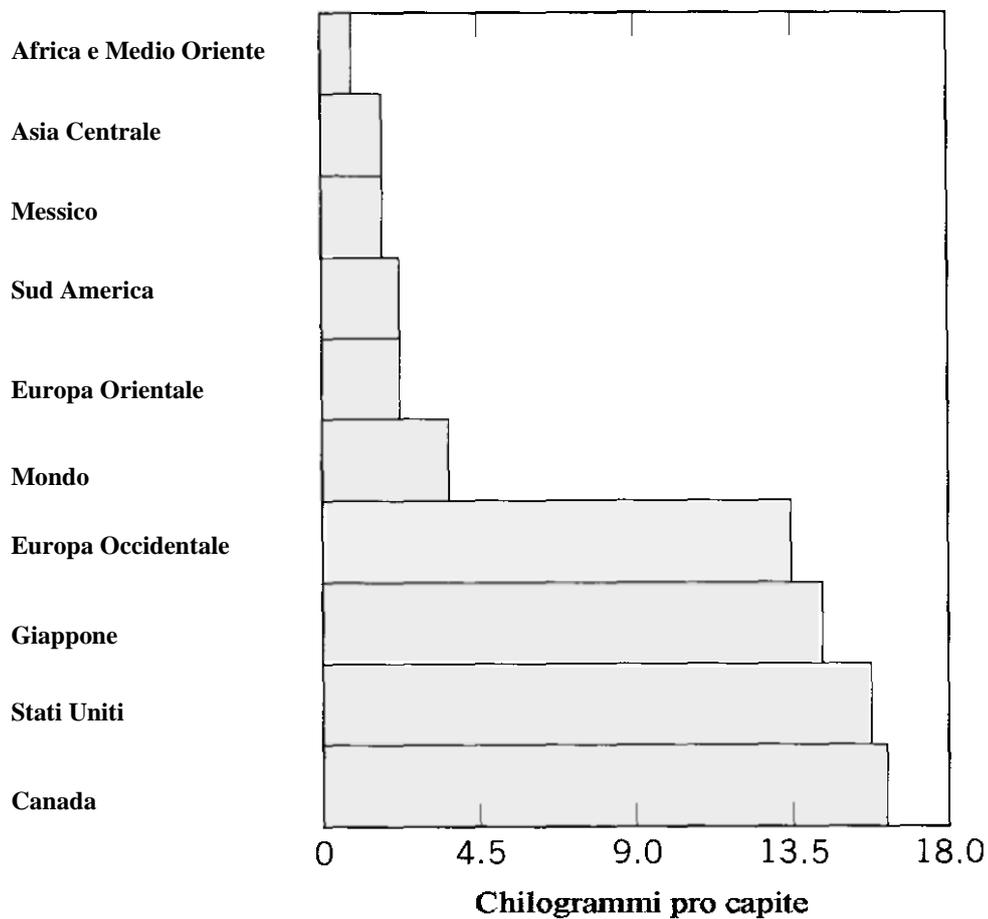
Fonti:

Mod. Plast, 7 (1), 70-78, 1996;

L. Liu and R. Roman, personal communication, The Geon Co., Avon Lake, Ohio, 1996;

1994 World Vinyls Anayisis, CMAI, Chemical Market Associates Inc., Huston, Texas, 1995.

Figura 7.2 Domanda pro-capite di PVC nelle diverse aree geografiche

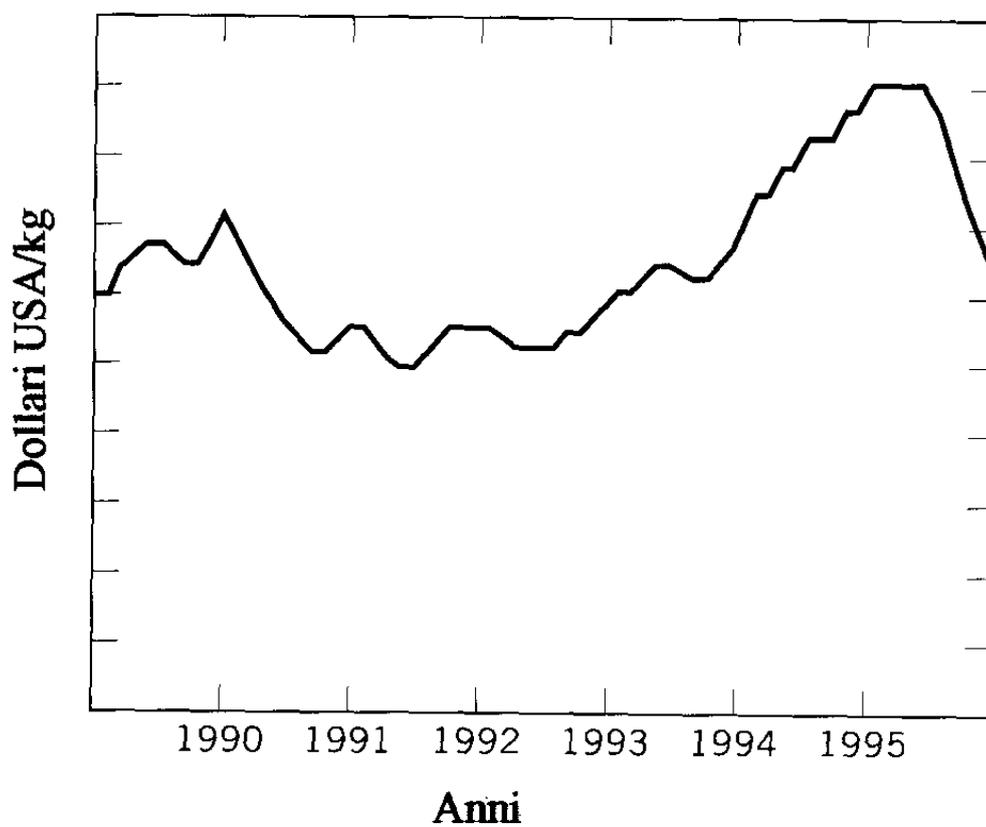


Fonti:

Mod. Plast, 7 (1), 70-78, 1996;

L. Liu and R. Roman, personal communication, The Geon Co., Avon Lake, Ohio, 1996;

1994 World Vinyls Analysis, CMAI, Chemical Market Associates Inc., Huston, Texas, 1995.

Figura 7.3 Andamento del prezzo del PVC dal 1989 al 1996

Fonti:

L. Liu and R. Roman, personal communication, The Geon Co., Avon Lake, Ohio, 1996;

1994 World Vinyls Analysis, CMAI, Chemical Market Associates Inc., Huston, Texas, 1995.

TABELLA 7.1 - Produzione e prezzo del Cloruro di Vinile negli U.S.A.

<i>Anno</i>	<i>Produzione (tonnellate)</i>	<i>Prezzo (cents/kg)</i>
1955	240.000	22,0
1960	470.000	26,0
1965	907.000	18,0
1970	1.833.000	11,0
1975	1.903.000	24,0
1980	2.933.000	49,0
1985	3.527.000	36,5
1990	4.678.000	43,3
1991	5.031.000	32,6
1992	5.374.000	30,3
1993	5.496.000	36,7
1994	6.020.000	46,5
1995	6.316.000	52,0
1996	6.487.000	44,0

Fonti per i diversi periodi:

◆ 1955-1980: *Chemical Economics Handbook*, Marketing Research Report, Vinyl Chloride Monomer (VCM), SRI International, Menlo Park, Calif. Oct. 1990.

◆ 1985 : *1988 World Vinyls Analysis*, Chemical Market Associates, Inc., Houston, Tex., Oct. 1988;

◆ 1990-1994 : *1995 World Vinyls Analysis*, Chemical Market Associates, Inc., Houston, Tex., Jan. 1996;

◆ 1995-1996: *1996/97 World Vinyls Analysis*, Chemical Market Associates, Inc., Houston, Tex., Jan. 1997.

TABELLA 7.2

Cloruro di Vinile: capacità produttiva installata nelle diverse aree geografiche.
(Dati riferiti al gennaio 1997)

<i>Area geografica/Paese</i>	<i>Capacità produttiva (tonnellate/anno)</i>
<i>Nord America</i>	
Canada	374.000
Messico	270.000
Stati Uniti	6.741.000
Totale	7.385.000
<i>Europa</i>	
<i>Europa dell'Ovest</i>	
Belgio	1.010.000
Francia	1.205.000
Germania	1.710.000
Italia	620.000
Olanda	520.000
Norvegia	470.000
Spagna	399.000
Svezia	115.000
Regno Unito	360.000
Totale	6.409.000
<i>Europa dell'Est</i>	
Comunità degli Stati Indipendenti (ex URSS)	1.085.000
Repubblica Ceca e Slovacchia	217.000
ex Jugoslavia	260.000
Ungheria	185.000
Polonia	325.000
Romania	270.000
Totale	2.342.000
<i>Sud America</i>	
Argentina	160.000
Brasile	540.000
Venezuela	180.000
Totale	880.000

(segue)

Tabella 7.2 segue

Asia

Estremo oriente

Cina	1.356.000
India	610.000
Indonesia	150.000
Giappone	2.965.000
Corea del Nord	24.000
Corea del Sud	755.000
Pakistan	5.000
Filippine	10.000
Taiwan	1.030.000
Tailandia	240.000
Totale	7.145.000

Medio Oriente

Iran	213.000
Israele	110.000
Arabia Saudita	360.000
Turchia	179.000
Totale	862.000

Africa

Algeria	40.000
Egitto	100.000
Libia	62.000
Marocco	38.000
Sud Africa	165.000
Totale	405.000

Australia 36.000

***Totale Mondiale* 25.464.000**

Fonte: 1996/97 World Vinyls Analysis, Chemical Market Associates, Inc., Houston, Tex., Jan. 1997.

In riferimento al Cloruro di vinile monomero, si ricorda che inizialmente questo monomero veniva ottenuto per sintesi dell'Acetilene con Acido cloridrico (al Petrolchimico di Porto Marghera fino al 1985 si è prodotto CVM *anche* con questo processo), successivamente da Etilene e HCl oppure da Etilene e Cloro (Cl₂). Proprio per questo, molte società produttrici di Soda sono divenute produttrici di CVM e PVC. Infatti, l'industria del CVM/PVC assorbe circa il 35-40 % della produzione mondiale di Cloro.

7.1 Cenni sulla polimerizzazione in sospensione del Cloruro di vinile (CVM)

7.1.1 Generalità

Presso il Petrolchimico di Porto Marghera fino al 1989/90 venivano realizzati i processi di polimerizzazione del CVM in emulsione e in sospensione, successivamente e tuttora si attua solo il processo in sospensione sul quale focalizzeremo queste note.

La tecnica della polimerizzazione in emulsione era adottata presso gli impianti del Reparto CV6 (v. Capitolo 10).

Si precisa che la problematica relativa alle caratteristiche dimensionali e micromorfologiche delle polveri del polimero tal quale (resina) e di quelle ottenute dalla sua mescola/lavorazione con i vari additivi, per comodità espositiva viene affrontata nel successivo Capitolo 8.

Di seguito si illustra una sintesi del processo di polimerizzazione in sospensione del CVM.

Nella *polimerizzazione in sospensione* gocce di CVM allo stato liquido (il processo avviene in autoclave) vengono disperse in acqua, sotto pressione (la P_{vap} del monomero è dell'ordine di 10 atmosfere alla temperatura di polimerizzazione), sotto agitazione, in presenza di adatti *iniziatori radicalici* (es. perossidi di benzoile e di laurile, alcuni alchilpercarbonati azocomposti) e agenti sospendenti come, per esempio, l'alcool polivinilico, la metilcellulosa e la gelatina. (Si tratta di colloidii protettori solubili in acqua con affinità sia per la fase acquosa che per quella organica. Si dispongono all'interfaccia delle due fasi, stabilizzando le particelle del monomero nel sistema bifasico impedendone l'agglomerazione e abbassando la tensione superficiale. Nella polimerizzazione si utilizzano due tipi di sospendenti quelli *primari* e quelli *secondari*. La funzione principale dei *primi* è quella di "*controllare*" la dimensione delle particelle, mentre quella dei *secondi* - es. l'Acido solfonico e i prodotti di condensazione dell'Ossido di etilene - è finalizzata al "*controllo*" della loro micromorfologia ovvero della loro porosità. Altri parametri che influiscono marcatamente sulle dimensioni delle particelle sono la velocità di agitazione e la geometria interna del reattore, la quantità di sospendenti e le modalità della loro aggiunta durante la reazione).

Un iniziatore radicalico oleosolubile attiva la reazione che è di tipo esotermico (all'inizio della reazione bisogna fornire calore al sistema, ma poi il vero problema è quello di asportare il calore di reazione come vedremo oltre).

Lo "*slurry*" (la torbida) ottenuto alla fine contiene particelle di polimero assai porose e a diversa distribuzione granulometrica.

La qualità del polimero ottenuto, il rendimento del processo e le sue variabili (temperatura, flusso di calore, ecc.), sono legate tra di loro da una molteplicità di parametri interdipendenti, connessi alle caratteristiche molecolari, strutturali e morfologiche del polimero che, a loro volta, influenzano le successive lavorazioni e trasformazioni della *resina* in semilavorati e prodotti finiti.

Le fasi del processo che seguono la polimerizzazione (degasaggio, strippaggio, centrifugazione, essiccamento, vagliatura) , consentono di ottenere la resina secca,

dalla quale, dopo appropriate additivazioni di stabilizzanti al calore e alla luce, di plastificanti, lubrificanti, cariche, coloranti, ecc., si ricaveranno (attraverso i processi di trasformazione della matrice polimerica: *estrusione*, *stampaggio per iniezione* o *per soffiatura*, *stampaggio rotazionale* e, nel caso del PVC ottenuto per polimerizzazione in emulsione, *la spalmatura*, altre tecniche) i semilavorati e i manufatti plastici.

Nel seguito si affrontano temi specifici relativi al processo di polimerizzazione, alle caratteristiche, applicazioni e tecniche di lavorazione dei PVC.

L'intento è quello di attirare l'attenzione sul fatto che i PVC ottenuti per polimerizzazione in sospensione (e per analogia quelli ottenuti con gli altri processi) costituiscono una vasta gamma di prodotti e non un solo prodotto. In altri termini, bisogna tener conto, ai fini dell'esposizione lavorativa degli addetti, delle caratteristiche chimiche, fisiche e tossicologiche dei polimeri (resine) e dei prodotti finali, i polivinilcloruri (PVC) ottenuti dopo la miscelazione (attraverso le lavorazioni con "*Blender*" e in "*Banbury-Calandra*") delle resine con i molteplici additivi (vedi i capitoli 8. e 13.).

7.1.2 La polimerizzazione radicalica del Cloruro di vinile (CVM) a Policloruro di vinile (PVC)

Si tratta di un tipico esempio di reazione a catena.

Al riguardo, ci si limita ad alcuni accenni sui processi a catena che sono costituiti da una serie di reazioni che hanno come punto di partenza la costituzione di una specie chimica ad alta reattività (*reazione di inizio*) e come punto finale lo spegnimento della specie reattiva (*reazione di terminazione*), fra questi due stadi si ha un gran numero di reazioni simili fra loro in cui il sito reattivo si sposta ogni volta su atomi diversi (*reazione di propagazione*).

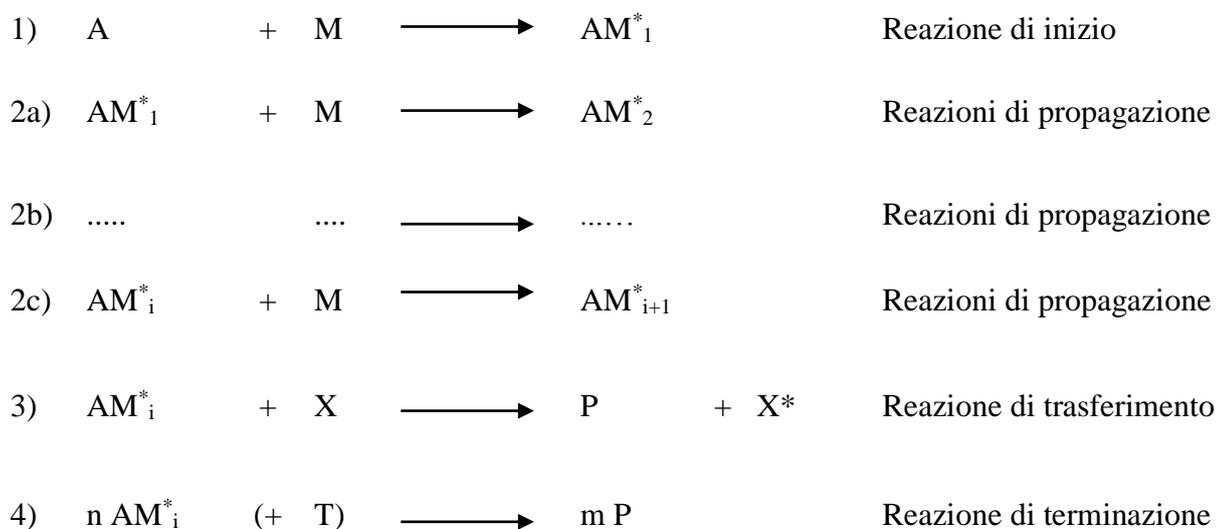
Nelle reazioni a catena della chimica inorganica ed organica (es. sintesi dell'acido cloridrico, clorurazione degli alcani, etc.) il numero di molecole che si formano in ciascuna catena cinetica è assai grande, mentre nelle polimerizzazioni a catena per ciascun atto di inizio si forma un'unica macromolecola o un numero limitato di macromolecole (in determinate condizioni si ha addirittura la formazione di una frazione di macromolecola).

Durante la *reazione di propagazione* le molecole di monomero si addizionano una per una ad un centro attivo: di conseguenza il centro attivo rimane sempre incorporato nella stessa molecola (*catena crescente*), la cui massa molecolare aumenta in modo rapido.

In diverse reazioni a catena è presente un'altra reazione, di entità quantitativamente modesta, ma con effetti rilevanti sulle caratteristiche finali del prodotto: *la reazione di trasferimento di catena* (per esempio, per l'ottenimento di un PVC a basso peso molecolare si utilizzano nel processo di polimerizzazione degli agenti trasferitori di catena). Infatti, questa reazione provoca l'arresto della crescita della macromolecola ma non della catena cinetica e contemporaneamente il centro attivo migra sull'agente di trasferimento, *il trasferitore di catena*, dando origine ad una seconda

macromolecola. Di seguito si presenta uno schema generale delle polimerizzazioni a catena.

Schema generale di una polimerizzazione a catena



A = Generatore di centri attivi; M = Monomero; AM^{*}_i = Centro attivo; X = Trasferitore di catena; T = eventuale agente di terminazione; P = Polimero inerte; NB: i coefficienti stechiometrici m ed n possono essere uguali o diversi.

Per quanto concerne la realtà del Petrolchimico di Porto Marghera, si segnala che la polimerizzazione radicalica, *in sospensione*, del Cloruro di vinile, generalmente viene condotta in un range di temperature fra 50° e 75°C; si ricordano le seguenti caratteristiche:

- a) il CVM è un gas che, in forma liquefatta, presenta una tensione di vapore, di 8-14 atmosfere.
- b) Il polimero (PVC) ottenuto è parzialmente cristallino, ed è sotto forma di "resina", polvere di bassa densità ed elevata porosità, in funzione delle sue successive trasformazioni e applicazioni finali.
- c) La polimerizzazione determina una notevole contrazione del volume:
V_{sp} (CVM) ≈ 1,2 ml/g V_{sp} (PVC) ≈ 0,72 ml/g.
- d) Nel PVC si scioglie circa il 30% in peso del Cloruro di vinile monomero (CVM): fin dall'inizio si ha la formazione di due fasi, una *concentrata* ed una *diluita*.
La "solvatazione" con il CVM abbassa la temperatura di transizione vetrosa (T_g: circa - 70° C) del polimero amorfo molto al di sotto della temperatura di polimerizzazione. Viceversa, *la solubilità del PVC nel CVM è estremamente bassa*.
- e) La cinetica di polimerizzazione non può essere condotta fino alla conversione totale del monomero: *il CVM non reagito viene recuperato e riciclato attraverso il successivo processo di degasaggio*.

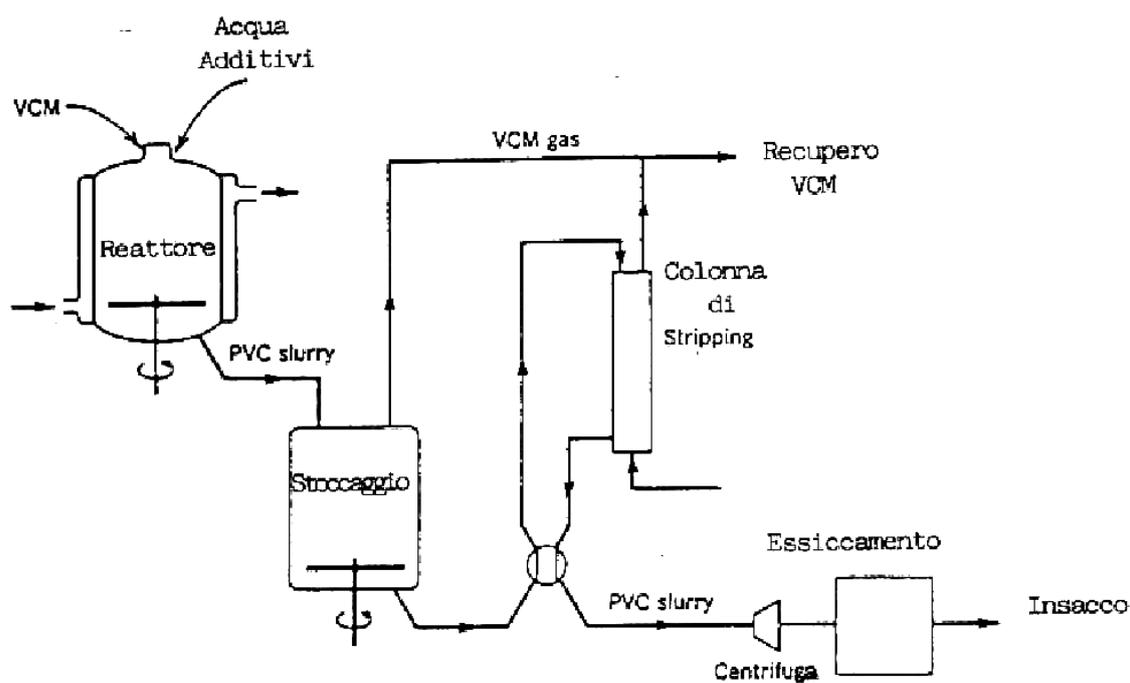
- f) Il processo finale di "*strippaggio*", se spinto a fondo, consente di ottenere una "*resina*" con un contenuto di CVM residuo dell'ordine di 1ppm, o meno. (Negli impianti CV24/25 tale contenuto varia da 1-3 ppm per impieghi del polimero più restrittivi¹ e di 10 ppm o inferiore a 10 ppm per altri usi²).

Nella Figura 7.4 che segue, si riporta uno schema semplificato del processo di polimerizzazione in sospensione del CVM a PVC.

¹ I valori di 1-3 ppm di monomero residuo nel polimero PVC sono riportati in alcuni bollettini di analisi effettuate dall'Azienda e prodotti dalla Difesa degli Imputati Enichem (Avv. Pulitanò) nel corso dell'udienza del 21 settembre 1999. Il D.M. 17 febbraio 1981 stabilisce un limite massimo di 1 milligrammo/kilogrammo di CVM nei contenitori destinati a venire a contatto con le acque per uso alimentare. Questo limite era già stato fissato tre anni prima dalla Direttiva 78/142/CEE.

² Sul punto si veda quanto detto al paragrafo 7.1.4.

Figura 7.4
Schema di un impianto di polimerizzazione in sospensione del CVM a PVC



Fonte: G. Pezzin, 1991

7.1.3. *L'asporto del calore di reazione costituisce un fattore limitante della capacità del reattore di polimerizzazione*

La polimerizzazione del CVM richiede un continuo asporto di calore dalla massa di reazione.

Il calore scambiabile dalla camicia del reattore dipende sia dal tipo del materiale impiegato per la sua costruzione, che dal trattamento della sua superficie interna.

Questi due fattori, insieme alle caratteristiche dei fluidi determinano il coefficiente globale di scambio termico, per esempio:

- Reattore in acciaio: $K = 250 \div 500 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$
- Reattore vetrificato: $K = 200 \div 250 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$

Le aziende per ridurre i costi fissi, quelli variabili e di investimento, hanno installato reattori di grosse dimensioni ($100 \div 120 \text{ m}^3$), questo ha però determinato una forte riduzione del rapporto "*superficie/calore di scambio*", per questo motivo lo smaltimento del calore di reazione diviene un fattore critico.

La potenzialità specifica dei reattori è, quindi, influenzata dal sistema di raffreddamento e cioè dalla disponibilità di gruppi frigoriferi e da fattori ambientali (la temperatura dell'acqua). *Pertanto, tale potenzialità ha come fattore limitante l'asporto del calore di reazione.*

Lo smaltimento di tale calore, dipende pertanto dai fattori cui abbiamo accennato e, in particolare, dal tipo di materiale impiegato per la costruzione dei reattori e dalla finitura della superficie interna degli stessi.

La soluzione generalmente adottata per lo smaltimento del calore di reazione è rappresentata dalla camicia di raffreddamento esterna a circolazione forzata. Al riguardo, va segnalato anche il diffuso ricorso a "*candele*" immerse nella massa di reazione percorse da acqua di raffreddamento, che può essere la medesima che circola nella camicia esterna del reattore oppure quella derivante da un circuito autonomo; l'importante è che la temperatura venga mantenuta sufficientemente bassa per evitare lo sporcamento delle stesse "*candele*" con le ovvie conseguenze sullo scambio termico e sulle qualità del prodotto.

L'uso di queste "*candele*", come è facilmente intuibile, influenza grandemente *anche* la fluidodinamica del sistema.

In genere, come mezzo di raffreddamento supplementare, si utilizza acqua refrigerata a $5 \div 10 \text{ }^\circ\text{C}$; questo consente pure di ridurre la viscosità della massa di reazione.

In questi ultimi anni, alcune aziende hanno installato reattori con una capacità fino a 200 m^3 (es. la Chemische Werke Huls, ha installato un reattore del diametro di 5,5 m e un'altezza di 10 m con una capacità di circa 200 m^3), dotati o non dotati di condensatore a ricadere.

La scelta del trattamento delle superfici interne (vetrificate o in acciaio inox lucidate) è possibile solo fino a determinate capacità, dati i notevoli problemi che pone la smaltatura delle superfici dei grandi reattori. Per questi ultimi, generalmente si opta

per superfici di acciaio inox lucidate. Ancora, i reattori di grosse capacità implicano notevoli altezze, con i relativi problemi di agitazione della massa di reazione.

L'uso di agitatori ad *asse passante* è controindicato per i notevoli problemi meccanici insiti in una simile scelta (asse troppo lungo e di notevole diametro, ecc.).

Per questo si ricorre all'installazione dell'agitatore sul fondo del reattore, dato che richiede un albero corto e un diametro inferiore rispetto a quello che sarebbe necessario per la soluzione con *asse passante*, nonché all'installazione del motore sotto il fondo del reattore.

Quest'ultima soluzione determina, a sua volta, problemi relativi alla omogeneità di miscelazione della massa di reazione, con i conseguenti gradienti di temperatura nei diversi punti di "smiscelazione" della stessa.

Questi ultimi fenomeni, a loro volta, determinano una certa criticità per il mantenimento della sicurezza del reattore e del processo. In proposito, è fondamentale impedire sia improvvisi aumenti di temperatura, che di pressione.

Per inibire (e controllare) la *reazione radicalica* si possono iniettare inibitori (es. idrochinoni), dal fondo e dal cielo del reattore, per diminuire rapidamente la velocità di polimerizzazione; ovviamente il reattore deve essere corredato di appropriata strumentazione e di idonei sistemi di prevenzione e sicurezza, nonché di un sistema autonomo di erogazione dell'energia elettrica e delle altre utilities (es. acqua, azoto, aria compressa, etc.) per fronteggiare le situazioni di emergenza che si possono venire a determinare nel ciclo di lavorazione.

7.1.4 Degasaggio e strippaggio del cloruro di vinile

Al termine della polimerizzazione il monomero che non ha reagito deve essere rimosso dalle particelle di PVC in modo da ridurre sia le emissioni in atmosfera durante l'essiccamento che il CVM residuo nel polimero.

Questo processo è essenzialmente caratterizzato da tre fasi:

- a) diffusione interna alle particelle di PVC (si rammenta che il monomero è solubile nel PVC per circa il 25 ÷ 30%, ma non viceversa);
- b) diffusione dalla particella alla fase acquosa ;
- c) diffusione dalla fase acquosa alla fase gas.

La fase lenta è rappresentata dalla diffusione del CVM dalla fase solida.

Su scala industriale la rimozione del CVM dallo "*slurry*" si realizza in due fasi:

- la prima *discontinua*, è rappresentata dal degasaggio;
- la seconda *continua*, è costituita dallo strippaggio.

Il degasaggio si può effettuare sia in autoclave che in un apposito serbatoio (detto "*flash tank*"), in quest'ultimo caso la sospensione polimerica ("*slurry*") deve essere trasferita dal reattore a tale serbatoio.

In merito alla cinetica di polimerizzazione, va ricordato che quando nell'autoclave la pressione comincia a diminuire, significa che nel sistema è stata consumata la fase monomerica liquida, dato che il CVM si è tutto disciolto nella fase solida ovvero nelle particelle di PVC, fino a una concentrazione in peso di circa il 30%.

Per quanto concerne il Petrolchimico di Porto Marghera³, "A seconda delle caratteristiche desiderate per il polimero, esso può essere lasciato reagire fino ad una determinata conversione, equivalente a 8÷15% di monomero residuo, a cui corrisponde una pressione ben precisa.

Raggiunta tale pressione incomincia la fase di degasaggio.

L'autoclave viene collegata ad una sezione di recupero, dove il monomero liberatosi viene liquefatto, ricompresso e riutilizzato.

Il degasaggio ha termine quando la pressione raggiunge valori prossimi a 1,5 ÷ 2,0 atm. La concentrazione di CVM nella resina è allora di circa 30.000 ppm (3%), e lo slurry viene pompato alla sezione di strippaggio.

Attualmente (1990/91, ndr) per ottimizzare i tempi del ciclo, il degasaggio è effettuato all'esterno dell'autoclave in un serbatoio a parte.

Quando la pressione all'interno dell'autoclave (leggi reattore, ndr) raggiunge il valore desiderato, si scarica e lo slurry viene trasferito in un flash tank. La portata è controllata automaticamente in funzione della pressione raggiunta all'interno del serbatoio di degasaggio. Quando la pressione raggiunge 1,5 ÷ 2,0 atm lo slurry può essere trasferito alla sezione di strippaggio in continuo.

La sezione di strippaggio è una colonna a piatti, in cui la resina, in corrente di vapore, passa da circa 30.000 ppm a meno di 10 ppm di CVM, nelle seguenti condizioni operative:

- pressione: 0,8÷1,2 bar
- temperatura: 95÷105 °C
- tempo di residenza: qualche minuto.

Il tempo di residenza è una variabile molto importante. Infatti il PVC è un materiale termolabile e non può permanere per lunghi periodi ad elevate temperature onde evitare pigmentazione della resina e incrostazioni all'interno della colonna. Perciò si deve trovare un compromesso tra temperatura e tempo di permanenza per ottenere il valore più basso di CVM residuo senza compromettere la qualità della resina"⁴ (Il neretto è nostro, ndr).

Queste colonne, a seconda dei know-how e dei brevetti, possono essere di concezione leggermente diversa, per esempio: a piatti forati con o senza "downcomers", oppure a corpi di riempimento.

"Nella resina prodotta, il contenuto di CVM è inferiore a 10 ppm per molti usi finali, ma inferiore a 1 ppm per gli imballaggi alimentari."⁵ (Il neretto è nostro, ndr)

³ Carlo Ciotti ha firmato la relazione riportata nella nota che segue, a nome di European Vinyls Corporation (Italia) spa, Via dell'Elettricità, 41, 30175 Porto Marghera (VE).

⁴ Giovanni Pezzin, Carlo Ciotti. Polimerizzazione in sospensione: Polivinilcloruro, pag. 323, in Atti del Convegno Scuola su Processi Industriali di Polimerizzazione, Gargnano (BS) 9 – 14 giugno 1991, editore Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle macromolecole.

⁵ Ibidem, pag. 333.

Si ricorda che nel 1997 il consumo globale italiano delle materie plastiche è stato di circa 6,4 milioni di tonnellate e, che, il settore dell'imballaggio ne ha assorbito circa il 44,5% del totale (circa 2,85 milioni di tonnellate), di questo circa il 16% è costituito da PVC (456.000 tonnellate; nello stesso anno il consumo italiano di PVC è stato pari a circa 940.000 tonnellate).

Il sub-comparto degli imballaggi per alimenti assorbe circa un decimo del totale delle materie plastiche del settore imballaggio. Alla luce di quanto precede e sulla base delle informazioni assunte sul campo, si può stimare che oltre l'85 ÷ 90% della produzione di PVC realizzata presso il Petrolchimico di Porto Marghera, è destinata ad usi finali **diversi** dagli imballaggi per alimenti.

I dati relativi al contenuto (la quantità) di monomero residuo (CVM) nelle resine (PVC) prodotte al Petrolchimico di Porto Marghera sono stati oggetto di controversia durante il controesame di questi CTP da parte di alcuni difensori degli imputati all'udienza del 21 settembre 1999; qui si ribadisce quanto da noi esposto in quella sede, ossia che il contenuto di monomero residuo nei PVC prodotti al Petrolchimico, per utilizzi diversi da quelli destinati ai contenitori per alimenti, è di 10 o inferiore a 10 ppm. Questa nostra valutazione poggia sulle fonti e sui fatti che seguono:

a) *“Nella resina prodotta il contenuto di CVM è inferiore a 10 ppm per molti usi finali ...”*, come scrivono G.Pezzin e C. Ciotti ⁶.

b) Nel Manuale Operativo del Reparto CV14-CV16 sono inserite le schede della *“Montedison Divisione Petrolchimica. Unità: Porto Marghera Rep. CV14-16-24; Brindisi: P18/A-B”* concernenti le *“Specifiche prodotti finiti. SP PV 6150, foglio 1 di 2”* dove per i PVC *“Sicron 548”* e *“Sicron 540”* sono riportati come *“Limite standard”* il valore di (cento) *“100 ppm max”* per il *“Cloruro di vinile monomero residuo”*. Sempre in questo Manuale Operativo CV14-CV16, sono inserite le schede delle *“Specifiche Prodotti Finiti”* della *“Montedison Divisione Petrolchimica”* dei PVC commercializzati con i marchi: *“Sicron 248”*; *“Sicron 540V”*; *“Sicron 575”*; *“Sicron 822 e 822D”*; *“Sicron 830”*; le schede di tutti questi PVC **non** riportano né la voce né il limite standard per il cloruro di vinile monomero residuo nelle rispettive *“Specifiche prodotti finiti”*.

Merita segnalare che le due schede che riportano tale voce con il limite massimo di 100 ppm per il monomero residuo nel PVC, sono state aggiornate l'ultima volta nel 1976, mentre il *“Manuale Operativo”* è quello relativo a un reparto (CV14-CV16) che ha continuato a funzionare e produrre fino al 1986.

c) Presso il Petrolchimico di Porto Marghera, l'analizzatore per la determinazione del CVM residuo nel PVC è stato acquistato **solo** nel 1986 (commessa 1148 del luglio 1986). Sul punto, uno dei consulenti tecnici delle Difese, il Prof. Italo Pasquon, così commentava: *“...l'apparecchio in questione l'analizzatore serviva solo ad analizzare il CVM che era ancora contenuto nel PVC. Però questo dato era essenziale per varie ragioni: senz'altro è per verificare la qualità dei PVC (...) anche per realizzare e promuovere eventuali interventi nei reparti di produzione qualora la concentrazione del CVM residuo nel PVC fosse stata elevata ...”*⁷

⁶ Ibidem.

⁷ Audizione del Consulente Tecnico prof. Italo Pasquon, Verbale dell'udienza 6 ottobre 1999, pag. 24.

In altri termini, fino al 1986 i laboratori analisi del Petrolchimico non disponevano di un apparecchio per l'analisi del CVM residuo del polimero, per controllare le produzioni di PVC. Inoltre, nel “*Manuale Operativo*” del reparto CV14-CV16, i cui impianti hanno continuato a produrre fino al 1986, le uniche schede relative alle “*Specifiche Prodotti Finiti*” che prendono in considerazione il contenuto di monomero residuo (CVM) nella resina (PVC), riportano un valore “*Limite Standard*” di “*100 ppm max*”. (Le schede in questione vengono riportate in Allegato 11)

Ancora in dette schede, ivi comprese quelle dei “*Sicron 540*” e “*Sicron 548*”, che riportano il “*Limite Standard*” di “*100 ppm max*” per il “*Cloruro di vinile monomero residuo*”, nelle nove voci contemplate per definire ossia per apporre la “*Siglatura Resina Fuori Norma*” **non** viene riportata la voce relativa al contenuto di CVM residuo nella resina PVC!

Insomma, da queste schede risulta che anche valori elevati di monomero residuo nelle resine PVC non sono un fattore per mettere la “*Resina Fuori Norma*”.

Ponendo mente allo stato degli impianti (leggi la loro obsolescenza) e alla loro carente gestione per usare un eufemismo, nonché al fatto che dal 1986 ad oggi non sono stati effettuati interventi rilevanti sulla sezione impiantistica adibita allo “*strippaggio*” dello “*slurry*” (torbida di polimero in PVC in sospensione), alla luce di quanto esposto ai paragrafi a), b), c), il valore di 10 ppm di monomero residuo (CVM) nel polimero (PVC) destinato ad usi diversi da quello dei contenitori per alimenti, prodotto al Petrolchimico di Porto Marghera, viene considerato fondato da questi relatori.

7.2 Le resine ottenute attraverso altre tecniche di polimerizzazione

I PVC si producono oltre che con il processo in sospensione, anche con altre tecniche come accennato in premessa; di seguito, limitatamente ad alcune variabili della reazione di polimerizzazione, nonché della copolimerizzazione, riportiamo una loro sintesi.

7.2.1 Polimerizzazione in massa

La polimerizzazione in massa o polimerizzazione in “*bulk*” del CVM a dare PVC è solitamente difficile.

A conversioni alte la miscela diventa estremamente viscosa, impedisce l’agitazione e il raffreddamento, genera temperature di polimerizzazione elevate e una vasta distribuzione del peso molecolare.⁸ Il processo a due stadi solitamente usato per questa tecnica di polimerizzazione è stato messo a punto da Saint Gobain (Francia). Il primo stadio del processo, che porta alla formazione del grano per la successiva polimerizzazione nel secondo stadio, viene condotto in un prepolimerizzatore con agitatore a pala piatta e porta ad una conversione del 7-10%. Il numero di grani rimane costante in questa fase.

Nel secondo stadio si usa un grande serbatoio orizzontale e vengono aggiunti altro monomero e iniziatore. Questo serbatoio è dotato di una pala agitatore che si muove lentamente lungo le pareti. La reazione avviene in fase liquida e si trasforma in polvere ad una conversione di circa il 25%. Il calore viene rimosso 30% dalla camicia, 60% da un condensatore e 10% dal raffreddamento dell’albero dell’agitatore. Il monomero che non ha reagito viene allontanato con tecniche appropriate. Il processo di polimerizzazione in massa, quantunque risparmi energia di essiccamento, rimane un processo minore rispetto al processo in sospensione.

7.2.2 Polimerizzazione in emulsione

La polimerizzazione in emulsione avviene nelle *micelle* di sapone (emulsionante), dove una piccola quantità di monomero si dissolve nelle stesse. L’iniziatore è solubile in acqua. La polimerizzazione avviene quando il radicale entra nella micella rigonfia di monomero. Viene aggiunto altro monomero per diffusione attraverso la fase acquosa. Le note interazioni radicale-radicali portano alla fine della crescita delle micelle. Una teoria sulla polimerizzazione in emulsione postula che la velocità è proporzionale al numero di particelle N . N dipende per 0.6 dalla concentrazione del sapone S e per lo 0.4 dalla concentrazione dell’iniziatore I ; il numero medio di radicali per particella è 0.5.⁹

Tuttavia, la cinetica della emulsione del PVC non segue questa teoria. I valori dimostrano un comportamento simile a quello della polimerizzazione di massa. N dipende da S ma le relazioni variano con il tipo di emulsionante. La velocità sembra essere indipendente da N . Il numero medio di radicali per particella è basso, da

⁸ C. E. SchildKnecht, ed., *Polymer Processes*, Interscience Publishers, Inc. New York, 1956, Chapt. 2.

⁹ W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **16**, 952, 1948.

0,0005 a 0,1.¹⁰ L'elevata solubilità del Cloruro di Vinile in acqua, 0,6% in peso, provoca una forte deviazione dal comportamento previsto per l'emulsione. Inoltre, l'insolubilità del PVC nel suo monomero influisce sulla conversione.

Emulsioni con particelle fino a 0,2µm di diametro vengono vendute in forma liquida per vernici a base acquosa, inchiostri da stampa, e 'finishes' per carta e tessuti. Altri tipi di emulsione con una distribuzione dei diametri delle particelle incentrata sulla classe di diametro 0,3 µm ed essiccate mediante *spray-drying* o coagulazione, vengono usate nelle resine *plastisol*. I *plastisol* sono delle dispersioni di PVC in un plastificante: il PVC costituisce la *fase dispersa*, mentre il plastificante costituisce la *fase continua*; il calore favorisce una veloce diffusione del plastificante nelle particelle di PVC.

7.2.3 Polimerizzazione in microsospensione

Se la polimerizzazione in emulsione usa un iniziatore solubile in acqua, la polimerizzazione in microsospensione usa un iniziatore solubile nel monomero. Il monomero viene omogeneizzato in acqua con emulsionanti e agenti di sospensione per controllare la dimensione delle particelle. Resine con una distribuzione dei diametri delle particelle di 0,3 –1 µm vengono usate per produrre *plastisol* per pavimentazione, sigillanti, barriere, ecc.. Questi *plastisol* possono anche essere dispersioni di PVC in un plastificante liquido e vulcanizzati con il calore. Il riscaldamento permette al plastificante di diffondersi uniformemente nelle particelle di PVC; a temperature più alte, le particelle di plastificante "fondono". Miscele di resine in microsospensione con un'ampia distribuzione dei diametri delle particelle vengono usate come 'extenders' per impastare le resine nei *plastisol*.

7.2.4 Polimerizzazione in soluzione

Nella polimerizzazione in soluzione, si usa spesso un solvente del monomero per ottenere copolimeri molto uniformi. Le velocità di polimerizzazione sono normalmente più lente di quelle in sospensione o in emulsione. Per esempio, il Cloruro di vinile, l'Acetato di vinile e alcuni acidi maleici vengono polimerizzati in un solvente in cui il risultante polimero è insolubile. Questo porta ad un copolimero uniforme, privo di agenti di sospensione, usato nelle vernici in soluzione.¹¹

7.2.5 Copolimerizzazione

Il Cloruro di Vinile può essere copolimerizzato con una serie di monomeri. Il Vinilacetato è il suo comonomero commerciale più importante: è usato per ridurre la cristallinità, che aiuta la "fusione" e consente di operare a temperature più basse. I copolimeri sono usati nelle pavimentazioni e nei rivestimenti. Questo copolimero talvolta contiene Acido maleico o Alcool vinilico (idrolizzato dal Polivinilacetato) per migliorare l'adesione dei rivestimenti ad altri materiali, compreso i metalli. copolimeri con Cloruro di vinilidene sono usati come film barriera e rivestimenti. copolimeri del Cloruro di Vinile con maleati o fumarati sono usati per aumentare la

¹⁰ J. Ugelstad, P. C. Mork, P. Dahl and R. Rangues, *J. Polym. Sci.*, **C27**, 49, 1969.

¹¹ H. A. Savetnick, *Polyvinyl Chloride*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1969, p. 47.

temperature di ‘*heat deflection*’. Copolimeri del Cloruro di Vinile con esteri acrilici in forma di lattice sono usati come *film formers* nelle vernici, leganti nei non tessuti, adesivi e rivestimenti. Copolimeri con olefine migliorano la stabilità termica e il ‘*melt flow*’, ma con qualche perdita nella temperatura di “*heat deflection*”.¹²

7.3 I Plastisoli, una tipica applicazione delle resine ottenute con la polimerizzazione in emulsione del Cloruro di Vinile

Le resine di PVC ottenute con processo di polimerizzazione in emulsione sono costituite da una popolazione di grani o granuli, con dimensioni dell’ordine di alcune decine di micron (analogo fenomeno morfologico si riscontra per le polveri di PVC ottenute con il processo di polimerizzazione in sospensione).

Erroneamente, a volte, taluni scambiano le dimensioni dei grani di PVC per i valori dei diametri delle classi di particelle costituenti una data popolazione del polimero in polvere.

Va infatti sottolineato che i grani della polvere di PVC sono formati da aggregati irregolari originati dall’essiccamento del lattice e dalla successiva macinazione della resina ottenuta.

Va pure sottolineato che i grani di polvere di PVC sono *friabili* e rigenerano con facilità (per esempio quando sono dispersi in acqua o in un plastificante) le particelle primarie che presentano diametri $< 1\mu\text{m}$ che formavano il lattice.

Le resine di PVC ottenute attraverso il processo di polimerizzazione in emulsione, presentano caratteristiche utili per la preparazione dei cosiddetti “*plastisol*”; si tratta di dispersioni di PVC (*fase dispersa*) nel plastificante (*fase continua*).

Infatti, i grani di PVC si disperdono nel plastificante suddividendosi e dando origine a gran parte delle particelle primarie ottenute dal processo di polimerizzazione in emulsione.

Il *plastisol* è costituito da una pasta più o meno fluida, le cui proprietà dipendono dal rapporto delle fasi, dalla distribuzione dei diametri delle particelle primarie del lattice, dalla quantità di grani non disgregati dal plastificante, nonché dalle caratteristiche chimico-fisiche del plastificante utilizzato.

I plastificanti maggiormente utilizzati sono esteri di alcoli C₄ - C₁₆ come gli ftalati, adipati, azelati e sebacati, trimellitati, fosfati, citrati, plastificanti polimerici. Inoltre, nella formulazione delle paste, oltre al plastificante e al PVC, si impiegano additivi, e precisamente:

- ***stabilizzanti termici*** (si tratta degli stessi composti usati nel PVC ottenuto con processo di polimerizzazione in emulsione);
- ***stabilizzanti alla luce*** (per applicazioni outdoor);
- ***cariche minerali*** (carbonato di calcio, caolini, silicati, questi prodotti vengono additivati con il duplice obiettivo di esaltare le proprietà meccaniche della matrice polimerica e di ridurre i costi del formulato);
- ***agenti espandenti*** (esempio la diazocarbonamide) per applicazioni espanse;

¹² Ibidem, pp. 24-27.

- **regolatori di viscosità e diluenti** come le acque ragie, il polietilenglicole mono laurato, gli alchilfenoli, le paraffine a basso peso molecolare.

Dato che lo strato di emulsionanti che ricoprono la superficie delle particelle previene l'assorbimento del plastificante a temperatura ambiente, i plastisol vengono usati allo stato fluido e quindi si prestano agli impieghi dove è necessario applicare strati sottili ed omogenei di materiale da trattare termicamente perché raggiunga le sue proprietà finali.

L'impiego più comune è quello della spalmatura per l'ottenimento di manufatti come finte pelli, pavimenti e carte da parati coprendo supporti diversi (carta, metallo, fibre di vetro) e, con un idoneo plastisol, il feltro.

Per la produzione di pelli sintetiche, il plastisol viene spalmato sopra un supporto di carta siliconata, poi messo in una "stufa" dove, per effetto delle alte temperature, avviene il "processo di fusione", mentre nel caso dei manufatti espansi si verifica la decomposizione dell'agente espandente. Nel processo di "gelificazione" e di "fusione" del plastisol si verifica il cambiamento – all'aumentare della temperatura – della morfologia e delle proprietà meccaniche.

All'inizio, la viscosità del plastisol diminuisce, successivamente, dopo i 50° C, aumenta progressivamente dato che la fase liquida viene assorbita dalle particelle. Con il progredire del processo, spariscono i confini tra le particelle (nel senso che le stesse perdono la loro individualità morfologica) e le catene polimeriche cominciano a reticolare determinando il miglioramento delle proprietà meccaniche della matrice plastica.

Da ultimo avviene la parziale fusione dei cristalliti con l'eventuale formazione di una fase omogenea a livello molecolare tra polimero e plastificante.

A seconda delle caratteristiche finali del manufatto, il processo viene ripetuto più volte applicando, ogni volta, uno strato di plastisol con differenti proprietà per formare i composti multistrato desiderati.

Le spalmatrici industriali, generalmente, sono costituite da due o quattro "teste di spalmatura" poste in serie, ognuna dotata di una "stufa" e di un altro sistema (es. rulli gelificatori) per "gelificare" il plastisol.

Al termine la carta che funge da supporto viene staccata per essere riutilizzata e il prodotto finito viene avvolto separatamente.

7.4 I polimeri amorfi: polivinilcloruro (PVC)

I PVC vengono utilizzati in una vastissima gamma di applicazioni.

- Il PVC non plastificato ha una rigidità e una bassa velocità di scorrimento tipiche di un polimero amorfo ed è un materiale intrinsecamente duro.
- Il PVC è mescolabile con plastificanti a basso peso molecolare e con altri polimeri con esso compatibili per fornire compound flessibili con caratteristiche di tipo elastomerico. Questa caratteristica peculiare è collegata alla polarità della molecola del polimero e alla presenza nella massa polimerica di *cross-linking* fisici dovuti alla cristallinità.

- Il PVC, come già ricordato, è scarsamente solubile nel suo monomero (CVM) e quindi durante la sua reazione si separa come fase concentrata dando origine nelle polimerizzazioni sia in *massa* che in *sospensione* a polveri con *grani porosi*.
- Il grado di porosità favorisce l'intima miscelazione con gli additivi, l'assorbimento rapido ed omogeneo dei plastificanti con il mantenimento da parte delle polveri di secchezza e scorrevolezza.
- L'importanza di questa caratteristica è ben evidenziata da un confronto con polveri ottenute attraverso la polimerizzazione in sospensione di monomeri buoni solventi del loro polimero come lo stirene ed il metilmetacrilato che sono costituite da grani compatti e vetrosi privi di morfologia porosa interna che ne limitano l'uso.
- Il PVC per essere trasformato in articoli finiti *anche* non plastificati deve essere mescolato con additivi, quali *stabilizzanti, lubrificanti, cariche, aiutanti di processo, modificanti antiurto*, che ne influenzano le proprietà fisiche e meccaniche. In particolare gli stabilizzanti termici rivestono una considerevole importanza perché il PVC alle alte temperature, proprie dei processi di trasformazione, degrada dando luogo a colorazione, sviluppo di acido cloridrico (HCl) e decadimento delle caratteristiche fisico-meccaniche.

7.4.1 - I principali settori applicativi dei PVC

Le proprietà dei PVC possono essere facilmente modificate con formulazioni ad hoc; inoltre, il PVC può essere processato e convertito in prodotti di diversa natura con le tecniche standard di trasformazione quali l'estrusione, lo stampaggio a iniezione, la calandratura, la termoformatura. In tabella 7.3 si riportano alcuni esempi di manufatti impiegati nei principali settori applicativi.

TABELLA 7.3 – Settori applicativi e tipi di manufatti in PVC

Settore applicativo	Tipo di manufatto PVC non plastificato	Tipo di manufatto PVC plastificato
<i>Costruzioni ed edilizia</i>	Tubi di scolo, profilati, infissi, grondaie, canalette, raccordi, scatole di distribuzione elettrica, tombini, persiane e tapparelle	Rivestimenti per tetti, teloni, foglie per impermeabilizzazioni, pavimenti, cavi, carta da parati, guarnizioni
<i>Imballaggi</i>	Bottiglie, blister, film rigidi, foglie termoformabili, angolari per pallet	Film estensibili, nastri, guarnizioni
<i>Auto</i>	Schienali di sedile, pannelli per porte, cruscotti, paraurti, piccoli componenti	Guarnizioni, cavi, tappeti, paraspruzzi
<i>Altri</i>	Profilati per cartotecnica, gabbie per animali, giocattoli, carte di credito, monofili per scope, arredi e mobili da giardino e urbani	Tubi flessibili per agricoltura e giardinaggio, soles per scarpe, scarpe, finte pelli, cartelli per segnaletica, giocattoli

7.4.2 - Principali tipologie di prodotto

La polimerizzazione del CVM porta alla formazione di molecole polimeriche di diversa configurazione data la libera rotazione attorno al legame carbonio-carbonio di ciascuna unità monomerica crescente sulla catena. Il segmento polimerico è *sindiotattico* quando gli atomi di cloro adiacenti sono dalla parte opposta della catena, quando disposta in conformazione zig-zag planare, *isotattico* quando sono dalla stessa parte e *atattico* quando la catena contiene entrambe i tipi *ma con distribuzione casuale*.

La *tatticità* del polimero determina l'abilità delle catene polimeriche all'impaccamento e quindi il grado di cristallinità.

La configurazione di una catena polimerica viene determinata nel corso della reazione di propagazione che per addizioni stereo specifiche può essere trattata con due costanti di velocità: la costante di velocità per la propagazione isotattica, k_{is} , e quella per la propagazione sindiotattica, k_{si} .

Dalla teoria cinetica:

$$k_{si}/k_{is} = \exp [-(E_{si} - E_{is}^*)/RT] \quad (a)$$

dove E_{si}^* ed E_{is}^* sono rispettivamente le energie di attivazione per la reazione di propagazione *sindiotattica* e per quella *isotattica*.

Per il PVC l'energia di attivazione per la propagazione *sindiotattica* è più bassa della energia di attivazione per la propagazione *isotattica*.

Dall'equazione (a) deriva quindi che più bassa è la temperatura di polimerizzazione, più alto diventa il rapporto k_{si}/k_{is} , e quindi la configurazione *sindiotattica* è favorita alle basse temperature.

La cristallinità del PVC è generalmente attribuita alle sequenze *sindiotattiche* e la cristallinità aumenta all'aumentare della *sindiotatticità* delle catene polimeriche.

In Tabella 7.4 sono riportati i valori di *sindiotatticità* al variare della temperatura di polimerizzazione e i corrispondenti valori di cristallinità¹³.

¹³ *Particulate Nature of PVC*. Edited by G. Butters. Applied Science Publishers, London, 1982.

TABELLA 7.4

Effetto della temperatura di polimerizzazione sulla sindiotatticità e cristallinità del PVC

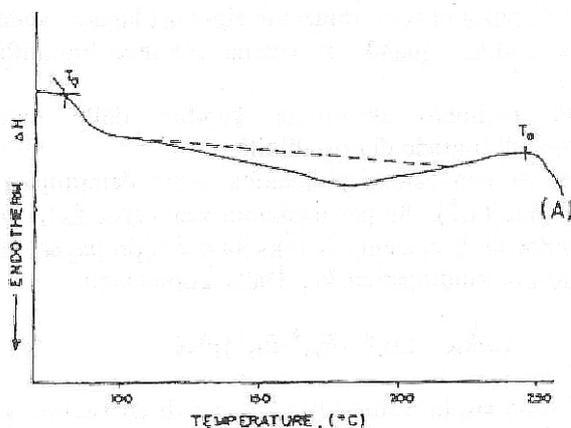
Temperatura di polimerizzazione (°C)	Sindiotatticità (%)	Cristallinità (%)
90	53	6-7,0
50	56	-
25	57	12,5
0	60	15,0
-30	64	25,0
-40	65	-
-50	66	-
-76	68	30,0

Il PVC ha un ampio intervallo di temperatura di fusione.

Le curve caratteristiche DSC (vedi figura 7.5) indicano i fenomeni di fusione tra 120 e 205° C.

Figura 7.5

Termogramma che illustra i fenomeni di fusione di una resina di PVC nell'intervallo di temperature da 120 a 205°C



T_g = temperatura di transizione vetrosa
T₀ = temperatura di ossidazione

Questi fenomeni di “*fusione*” stanno a dimostrare che i cristalliti sono di dimensioni diverse e relativamente imperfetti.

I cristalliti fungono da punti di congiunzione della fase amorfa per dare un “*reticolo*” termoreversibile. Data la presenza di queste zone ordinate che agiscono da *cross-linking* fisici il PVC, al contrario di altri polimeri amorfi quali il polistirene e il polimetilmetacrilato può essere, come già sottolineato, plastificato e pur avendo relativamente bassi pesi molecolari (M_n 30.000-80.000) presenta buone proprietà meccaniche e una relativamente alta viscosità del fuso.

Un'ampia discussione sulla cristallinità del PVC è presentata nel lavoro di Hobson e Windle corredato di molteplici riferimenti bibliografici¹⁴.

7.5 Pesì molecolari dei PVC

Il PVC viene commercializzato in una vasta gamma di pesi molecolari.

Nella pratica industriale, come indice di peso molecolare viene generalmente indicato il valore k , valore ottenuto da misure di viscosità in soluzione.

$$\log (\text{visc. rel}) = \frac{75k^2 \times 10^{-6}}{1+1,5kc \times 10^{-3}} + k \times 10^{-3} c$$

dove c è la concentrazione della soluzione di PVC in cicloesano espresso in grammi su 100 millilitri.

¹⁴ R. J. Hobson, A.H. Windle, *Polymer*, **34**, 3582, 1993.

Ad alti valori di **k** corrispondono alti pesi molecolari.

La Tabella 7.5 mostra la correlazione tra il peso molecolare medio numerico e il valore **k** di polimeri a diverso peso molecolare¹⁵.

TABELLA 7.5
Correlazione tra peso molecolare e valore k

Valore k (1)	Valore k (2)	Peso molecolare (3)
53,9	54,0	36.000
55,0	55,0	-
56,1	57,0	40.000
57,2	58,0	-
58,3	59,0	-
59,5	60,0	45.000
60,6	61,0	-
61,9	62,0	50.000
62,9	63,0	-
64,0	64,0	-
65,2	65,0	55.000
66,3	66,0	-
67,4	67,0	-
68,5	68,0	60.000
69,7	69,0	-
70,5	70,0	64.000
71,2	70,5	-
72,2	71,0	-
73,0	72,0	70.000
74,0	73,0	-
74,5	74,0	73.000
77,5	-	80.000
78,5	-	82.000

Legenda:

1. = 0,5 g in 100 ml di cicloesano a 25 °C (ASTM D1243-66)
2. = 1,0 g in 100 ml di cicloesano a 25 °C (ISO 174 – 1974)
3. = Peso molecolare medio numerico approssimato (M_n)

Il valore **k** del PVC dipende solo dalla temperatura di polimerizzazione (in assenza di additivi regolatori di catena) e aumenta al diminuire della temperatura come si può notare nella Figura 7.6 dove è riportato l'andamento del peso molecolare, espresso come valore **k** e come peso molecolare medio numerico, in funzione della temperatura di polimerizzazione¹⁶.

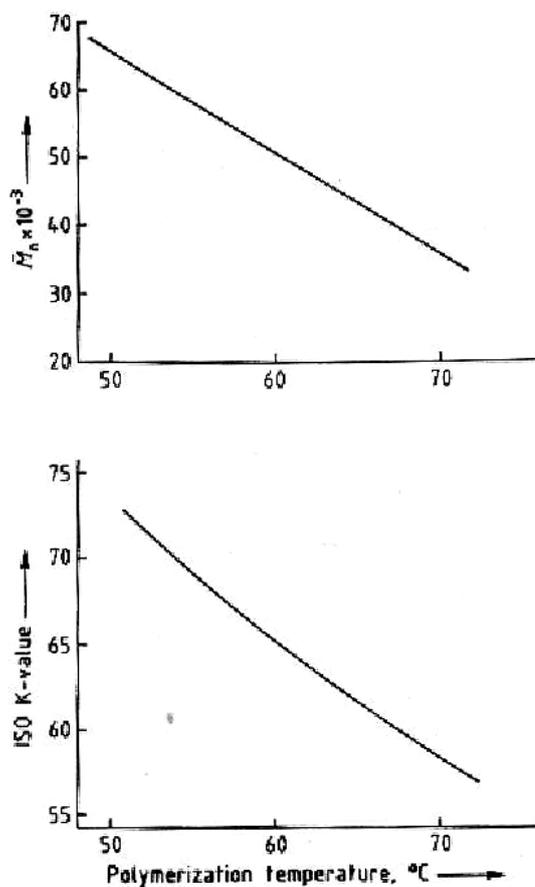
¹⁵ Particulate Nature of PVC. Edited by G. Butters. Applied Science Publishers, London, 1982.

¹⁶ M. W. Allsopp, G. Vianello, Poly(Vinyl Chloride) in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, W. C. H. Publishers Inc., 1992.

La spiegazione viene dal fatto che nella polimerizzazione del cloruro di vinile è la reazione di trasferimento di catena al monomero l'atto determinante la lunghezza della catena del polimero (grado di polimerizzazione DP).

Figura 7.6

Effetti della temperatura di polimerizzazione sul peso molecolare e sul valore k



$$DP = \frac{\text{velocità di propagazione}}{\text{velocità di trasferimento di catena}} = \frac{k_p}{k_{tr}}$$

Dato che le costanti di velocità dipendono solo dalla temperatura, il peso molecolare del PVC è controllato dalla temperatura di reazione. Polimeri con valori k particolarmente bassi vengono prodotti generalmente in presenza di agenti trasferitori di catena.

I polimeri di PVC di più largo consumo hanno valori k compresi tra 50 e 80.

Nonostante l'intervallo dei pesi molecolari sia relativamente ristretto, la natura polare delle catene di PVC consente di ottenere prodotti che in fase di lavorazione hanno viscosità del fuso sensibilmente diverse^{17 18} e ciò anche a causa del diverso grado di cristallinità.

Le proprietà meccaniche aumentano all'aumentare del peso molecolare e così, quando possibile viene utilizzato il polimero con il più alto peso molecolare.

Polimeri con basso valore k (k_{50}) sono di relativa facile processabilità e vengono trasformati per esempio con stampaggio a iniezione, ma le proprietà meccaniche dei prodotti sono piuttosto scadenti. Polimeri con valore k compreso tra 65 e 70 possono essere usati sia in formulazioni per compound rigidi sia per plastificati.

PVC con valori k superiori a 70 vengono normalmente usati solo per prodotti plastificati.

7.6 Difetti strutturali

Le reazioni secondarie durante la polimerizzazione determinano delle imperfezioni strutturali nella catena polimerica del PVC.

Durante la reazione di polimerizzazione i parametri che influenzano principalmente la formazione di difetti di catena sono la *temperatura di reazione* e la *conversione*¹⁹.

Questi difetti rappresentano a loro volta i siti potenziali per l'inizio delle reazioni di decomposizione termica e fotochimica della matrice polimerica e sono responsabili della relativa bassa stabilità termica dei PVC (termolabilità).

7.7 La forma fisica del polimero: la morfologia dei grani di PVC ottenuti con il processo in sospensione

Il basso grado di solubilità del PVC nel suo monomero consente l'ottenimento di polveri con grani porosi e con morfologia interna ed esterna dipendenti dalle condizioni e dalla ricetta di polimerizzazione.

Nella micrografia di Figura 8.7 riportata nel capitolo successivo, si può osservare che il grano di polvere è costituito da un aggregato di sub-grani ognuno dei quali a sua volta ha una struttura particellare interna come si può vedere nella micrografia di Figura 8.9. riportata nello stesso capitolo 8.

¹⁷ E. A. Collins and A. P. Metzger, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 57, 1979.

¹⁸ G. Schonkens, *PVC Processing 2*, PRI, London, 1983.

¹⁹ T. Y. Xie, A. E. Hamielec, P. E. Wood and D. R. Woods, *Polymer*, **32**, 537, 1991.

Il controllo della morfologia del PVC è uno dei parametri fondamentali per il controllo della qualità della resina.

Per un dato peso molecolare le caratteristiche dei grani che hanno una grande influenza sul comportamento della resina in fase di processo sono: la dimensione, la distribuzione granulometrica e la densità apparente. La densità apparente dipende dalla forma dei grani²⁰, dalla distribuzione granulometrica e soprattutto dalla loro porosità²¹. Nella Tabella 7.6 che segue si riportano i valori di correlazione tra porosità e densità apparente delle polveri di PVC.

TABELLA 7.6

Correlazione tra porosità e densità apparente delle polveri di PVC

Porosità (cm ³ g ⁻¹)	Densità apparente (g cm ⁻³)
0,08	0,60
0,24	0,50
0,30	0,46
0,38	0,40

7.8 Metodi di modifica delle proprietà reologiche e di lavorazione dei PVC in sospensione e loro effetto sulle caratteristiche finali

I PVC possono essere trasformati per dare materiali con determinate caratteristiche finali e in particolare con definite proprietà meccaniche con la sola aggiunta di additivi alla loro matrice polimerica.

Nella Tabella 7.7 che segue si riportano alcuni additivi usati nella trasformazione dei PVC²².

Di seguito si illustrano sinteticamente le proprietà che vengono conferite ai PVC dagli additivi riportati nella Tabella 7.7.

²⁰ P. R. Schwaegerle, *J. Vinyl Tech*, **7**, 16, 1985.

²¹ D. G. Kendall, G. C. Maitland in K. H. Reichert, W. Geissler (eds.), *Polymer Reaction Engineering, Influence of Reaction Engineering Polymer Properties*, Hanser Publishers, Munchen 1983.

²² *Plastics Additives Handbook*, Edited by R. Gachter and H. Muller, Hanser Publishers, Munchen, 1985.

TABELLA 7.7 Additivi utilizzati nelle diverse trasformazioni dei PVC

Tipo di additivo	Natura chimica
<i>Stabilizzanti termici</i>	Sali di piombo (Solfato, Fosfito, Ftalato, Stearato) Saponi di calcio/zinco, bario/cadmio, bario/zinco Composti dello stagno (Mercapturi, Carbossilati)
<i>Stabilizzanti alla luce</i>	Benzofenoli, Benzotriazoli
<i>Antiossidanti</i>	Fenoli stericamente ingombranti, Ammine aromatiche, Fosfiti
<i>Lubrificanti esterni</i>	Paraffine liquide e solide, Cere polietileniche
<i>Lubrificanti interni</i>	Alcoli grassi, Acidi grassi, Esteri grassi, Saponi, Esteri di acidi dicarbossilici
<i>Aiutanti di processo</i>	Acrilati, Metacrilati
<i>Modificanti antiurto</i>	MBS, ABS, CPE, EVA, Poliacrilati
<i>Cariche</i>	Carbonato di calcio e magnesio, Caolini, Silicati
<i>Pastificanti</i>	Ftalati, Fosfati, Trimellitati, Poliesteri, Paraffine clorurate, Esteri degli acidi Adipico, Azelaico e Sebacico ESBO
<i>Ritardanti di fiamma e abbattitori di fumi</i>	Fosfati, Idrossido di alluminio, Sesquiossido di antimonio, Paraffine clorurate, Borato di zinco
<i>Agenti espandenti</i>	Azocomposti, Bicarbonato di sodio

Stabilizzanti termici

Questi prodotti sono necessari nei processi di trasformazione dei PVC a elevate temperature.

I PVC sono materiali plastici termolabili, intrinsecamente instabili, quando sono sottoposti al calore nei siti delle imperfezioni strutturali presenti lungo le catene polimeriche, si inizia la reazione di deidroclorurazione autocatalitica che porta alla formazione di polieni coniugati che danno origine ai molteplici colori, da giallo chiaro a marrone, che i PVC mostrano nelle fasi iniziali del processo di degradazione.

Il processo degradativo può proseguire con rotture di catena e crosslinking che determinano la caduta delle caratteristiche intrinseche (meccaniche, reologiche, di resistenza chimica).

Gli stabilizzanti termici sono tanto più efficaci quanto più riescono a impedire la degradazione dei PVC durante i processi di trasformazione.

I meccanismi di azione di questi composti sono diversi: dalla neutralizzazione dell'acido cloridrico (HCl) utilizzando, per esempio, sali di piombo, alla sostituzione dei cloro labili con reazioni di sostituzione nucleofila (utilizzando, ad esempio, saponi di Ca/Zn e Ba/Cd, composti dello stagno) alla reazione con i siti di insaturazione, ad esempio con i mercaptani^{23 24}.

Nella definizione di un sistema stabilizzante non basta valutare solo gli effetti termostabilizzanti, ma anche altri fattori come la formulazione globale della matrice polivinilica, l'influenza della composizione sulla processabilità dei PVC, il tipo di processo di trasformazione da adottare, le caratteristiche finali del prodotto (es. trasparenza) e le sue applicazioni (es. per imballaggi di uso alimentare).

Stabilizzanti alla luce

La luce e l'Ossigeno provocano sui PVC, attraverso reazioni di degradazione, lo sviluppo di HCl, la colorazione del materiale, il decadimento delle sue proprietà meccaniche (es. con fenomeni di infragilimento della matrice plastica). In particolare, l'assorbimento della luce avviene principalmente a livello dei siti di insaturazione della catena polimerica.

Per questo per applicazioni “*outdoor*” come, per esempio, gli infissi, i PVC devono essere addizionati di appropriati stabilizzanti alla luce in grado di interferire positivamente ovvero di bloccare i processi chimici e fisici di degradazione determinati dall'esposizione alla luce del materiale.

Lubrificanti

Si tratta di additivi di processo e la loro principale funzione consiste nel ridurre gli sforzi cui il PVC è sottoposto nelle apparecchiature durante la trasformazione (pressa a iniezione, estrusori, ecc.).

I lubrificanti si possono suddividere in *interni* ed *esterni* a seconda della loro azione e dei loro effetti sul materiale.

I lubrificanti esterni sono abbastanza incompatibili con il PVC e questo consente a questi additivi di agire all'interfaccia tra le unità di flusso del PVC e la superficie del metallo riducendo i fenomeni di adesione e di frizione. In altri termini, il movimento della massa attraverso l'apparecchiatura e la macchina viene facilitato e si evitano così le deposizioni di “*pellicole*” di PVC sulle superfici metalliche calde.

In particolare, nel processo di trasformazione della resina in polvere in una massa compatta e omogenea (processo di “*gelificazione*” o “*fusione*” più avanti descritto) questi lubrificanti riducono l'attrito fra le particelle (“*frizione*”) rallentando lo sviluppo di calore e inibendo la “*gelificazione*”.

²³ E.D. Owen, Degradation and Stabilisation of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, Munchen, 1985.

²⁴ L. I. Nass, C. S. Heiberger (ed.), Encyclopedia of PVC, 2nd ed., vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1986.

I lubrificanti interni presentano un maggior grado di compatibilità con il PVC; svolgono una funzione di riduzione degli attriti (della “*frizione*”) fra i grani e tra le macromolecole durante il processo abbassando la viscosità del fuso e lo sviluppo di calore. (Questi prodotti di frequente abbassano anche la temperatura di transizione vetrosa, quella di rammollimento e la temperatura di flessione a caldo del compound).

Aiutanti di processo

Sono polimeri amorfi compatibili con il PVC che vengono introdotti nella formulazione dei PVC rigidi per facilitare il processo di “ *fusione*” e omogeneizzazione²⁵.

Questi additivi aumentano la velocità di fusione (ad eccezione degli aiutanti di processo con proprietà lubrificanti), migliorano la forza e la estensibilità del fuso e aumentano la viscosità di quest’ultimo.

Questi prodotti, al livello usuale di additivazione nelle formulazioni di PVC, generalmente non influenzano significativamente le caratteristiche finali della matrice polivinilica.

Modificanti antiurto

I PVC rigidi, non plastificati, sono materiali duri e , per diverse loro applicazioni (es. tubi, bottiglie, profilati, lastre), necessitano di una maggiore resistenza all'urto.

Questi additivi vengono usualmente addizionati ai PVC, per conferire una maggiore resistenza all'impatto a temperatura ambiente e alle basse temperature.

Si tratta di materiali gommosi che formano una fase dispersa nella matrice di PVC²⁶; essi hanno la funzione di assorbire energia e di limitare lo sviluppo e la propagazione delle linee di frattura nella matrice polimerica.

Plastificanti

Questi additivi conferiscono flessibilità (gradi diversi a seconda della loro presenza quali-quantitativa in una data formulazione) al PVC, un materiale rigido e fragile.

A seconda dell'applicazione cui è destinato un certo tipo di PVC si adotta il plastificante appropriato: per esempio ***gli ftalati*** si usano per applicazioni generali (la lunghezza della catena e il grado di ramificazione influenzano le proprietà di “*gelificazione*”, la volatilità e la resistenza all'estrazione); ***i trimellitati*** sono usati nelle applicazioni che comportano alte temperature di esercizio; ***i fosfati*** si aggiungono come antifiamma; gli esteri di diacidi per conferire adatte proprietà per le basse temperature.

Come è facilmente intuibile il plastificante influenza marcatamente alcune proprietà del PVC: la “*morbidezza*” (softness) di un prodotto - di solito misurata come durezza - dipende dalle quantità e dal tipo di plastificante (nonché dalla temperatura); altre proprietà come il carico a rottura e l'allungamento a rottura sono anch'esse influenzate dal tipo e dalla quantità del plastificante additivato alla matrice polimerica.

²⁵ H. Parker and D.L. Dunkelberger, *J. Vinyl Tech.*, **15**, 62 (1993).

²⁶ J.F. Agassant and P. Avenas, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B14**, 345, 1977.

7.9 La fusione (“gelificazione”)

Le polveri di PVC solo quando sono intimamente mescolate con gli additivi possono “fondere” (termine improprio usato correntemente) a dare i prodotti finiti.

Va segnalato che il meccanismo che converte il grano originale in una massa omogenea e compatta (il fuso) dipende dalla pressione, dalla temperatura e dagli sforzi di taglio su cui ogni elemento di volume è sottoposto durante il processo.

Per il processo di “gelificazione”, altro termine improprio usato frequentemente, il passaggio da polvere a massa uniforme si può avere attraverso due modalità:

a) *Compattazione, densificazione, elongazione e fusione.*

Le alte temperature e i bassi sforzi di taglio favoriscono questo meccanismo. Infatti, i grani di PVC in queste condizioni perdono la loro struttura sotto l’azione della pressione e della temperatura. Quando si è ottenuta una massa omogenea, gli sforzi di taglio possono essere trasferiti e il materiale può acquisire un flusso laminare che favorisce la dispersione degli additivi. Questi fenomeni sono caratteristici di processi di trasformazione come la calandratura, l’estrusione e lo stampaggio a compressione.

b) *Comminution (rottura dei grani).*

Il meccanismo di rottura dei grani di PVC è favorito dalle basse temperature e dagli alti sforzi di taglio. I grani di PVC vengono ridotti a piccoli agglomerati e a particelle primarie dall’azione degli sforzi di taglio con la rapida dispersione degli additivi e la successiva “fusione”; questa lavorazione viene effettuata e seguita con il mescolatore da laboratorio (es. Banbury). I fenomeni morfologici del processo che porta alla trasformazione di una polvere di PVC additivata in un compound ben gelificato, sono altrettanto importanti di quelli molecolari e strutturali cui si è accennato a proposito della cristallinità. Va pure ricordato che le temperature coinvolte nei processi di trasformazione dei PVC sono comprese nell’intervallo di fusione dei cristalliti presenti nella matrice amorfa e quindi determinano il livello di cristallinità originaria residua così come il grado di interazione (reticolazione e ricristallizzazione in fase di raffreddamento) che si ha tra le molecole; conseguentemente nei compound di PVC è presente una struttura a “reticolo” polimerico formatasi attraverso aggregazioni fisiche, essenzialmente di tipo disordinato, ma con zone di ordine localizzato.

7.10 Tecnologie di trasformazione

7.10.1 Il polivinilcloruro non plastificato

I PVC non plastificati sono materiali duri e tenaci dai quali con opportune formulazioni si possono ottenere prodotti con caratteristiche di resistenza agli agenti atmosferici. Queste caratteristiche consentono di utilizzare questi PVC per la produzione di tubi e profilati per finestre. Inoltre, questi PVC si trovano in commercio anche mescolati con additivi per produrre contenitori, bottiglie, film, fogli, etc.

Le principali fasi di trasformazione del PVC in articoli finiti è descritta di seguito.

7.10.1.1 – Miscelazione

Come già detto i PVC per sopportare i processi di trasformazione per l'ottenimento di prodotti, semilavorati e manufatti con le caratteristiche finali desiderate, devono essere miscelati con appropriati additivi. Uno dei metodi più usati per tali operazioni consiste nell'utilizzare i miscelatori ad alta velocità (es. tipo Vortex) dove al materiale viene fornita sufficiente energia per riscaldarlo a circa 120 °C. Con il processo in questione si realizza una intima e completa miscelazione (alcune volte, questo processo provoca anche fenomeni di adesione e di assorbimento di additivi alla superficie delle particelle di polimero; fenomeni generalmente contenuti che non influenzano significativamente le caratteristiche del prodotto).

La polvere che si ottiene attraverso questo processo è scorrevole e secca (*dry blend*) e può avere due utilizzazioni:

- essere direttamente utilizzata, attraverso appropriati processi di trasformazione, per l'ottenimento di manufatti;
- essere destinata alla produzione dei granuli (*compounding*), a loro volta da trasformare successivamente in manufatti.

Generalmente il materiale per la trasformazione del PVC non plastificato è, appunto, il *dry blend* dato che questo offre notevoli vantaggi, come:

- riduzione del costo globale del prodotto;
- inferiori costi iniziali di investimento;
- riduzione degli stress termici subiti dal materiale.

7.10.1.2 - Processo di estrusione da polveri secche

Uno degli impieghi più massicci del PVC rigido avviene nella produzione di tubi e profili per finestre (circa il 30% dei PVC viene usato nella produzione di tubi).

Dalla gamma di questi PVC non plastificati si producono tubi per diverse applicazioni, ad esempio: tubi a pressione per acqua potabile (un uso controindicato a parere di questi CTP²⁷), per irrigazione, per trasporto di gas, per scarichi domestici, per fognature, per scarico di acqua piovana, condotti per cavi, etc..

²⁷ Ad esempio recentemente (1999) l'EPA (Environmental Protection Agency) Regione 7 ha accertato che in alcuni acquedotti realizzati con tubi in PVC tra il 1969 ed il 1970, esiste una contaminazione della acque da CVM dovuto al passaggio di CVM dal tubo all'acqua. La contaminazione può essere pericolosa per la popolazione e l'EPA ha allertato le società che gestiscono gli acquedotti.

Le formulazioni per tubi sono decisamente semplici; infatti, generalmente, oltre al polimero, contengono come stabilizzanti dei composti dello stagno o sali di piombo, lubrificanti e carbonato di calcio.

Le resine utilizzate per la produzione di tubi e profilati per finestre presentano un valore k compreso fra $k65$ e $k68$ e una densità apparente alta ($0,55 - 0,60 \text{ g/cm}^3$). Va sottolineato che per la produzione di questi manufatti il sistema lubrificante riveste grande importanza, sia per il comportamento reologico della miscela nel processo di trasformazione sia per ottimizzare le caratteristiche finali del manufatto (tubi e profilati). Il buon bilanciamento dei lubrificanti nella formulazione del materiale permette alte velocità di produzione, completa “gelificazione” (ovvero buone proprietà meccaniche, quali la resistenza allo scoppio per tubi a pressione e resistenza all’urto) e buon comportamento reologico nella macchina durante il processo di trasformazione.

A loro volta, per restare agli esempi produttivi citati, le formulazioni per profilati finestra devono rispondere a requisiti tecnici quali la buona processabilità alle alte velocità di produzione, alta resistenza all’impatto del manufatto e buona resistenza agli agenti atmosferici. Generalmente, come additivi per l’ottenimento di questi manufatti si usano sali di piombo, biossido di titanio, aiutanti di processo, lubrificanti e modificanti antiurto di tipo acrilico. La tecnologia di trasformazione maggiormente usata per la produzione di tubi e profilati per finestre è quella dell’estrusione con estrusori biviti controrotanti. Va, infatti, sottolineato che l’uso di viti controrotanti favorisce il trasporto del *dry blend* lungo le viti e consente di avere alte portate a basse velocità rotazionali riducendo così gli sforzi per un materiale sensibile quale è il PVC. Gli estrusori bivate possono essere di due tipi, a viti coniche e a viti parallele (queste ultime sono le più usate per il loro costo inferiore; le viti coniche si usano per ridurre gli sforzi lungo l’asse delle viti).

Merita accennare che per avere elevate portate servono estrusori con diametro delle viti maggiore di 90-95 mm; di lunghezza sufficiente per raggiungere un appropriato equilibrio tra la componente calore trasferita al materiale dal corpo stesso riscaldato e la componente dovuta al lavoro generato dall’attrito tra il materiale e le viti.

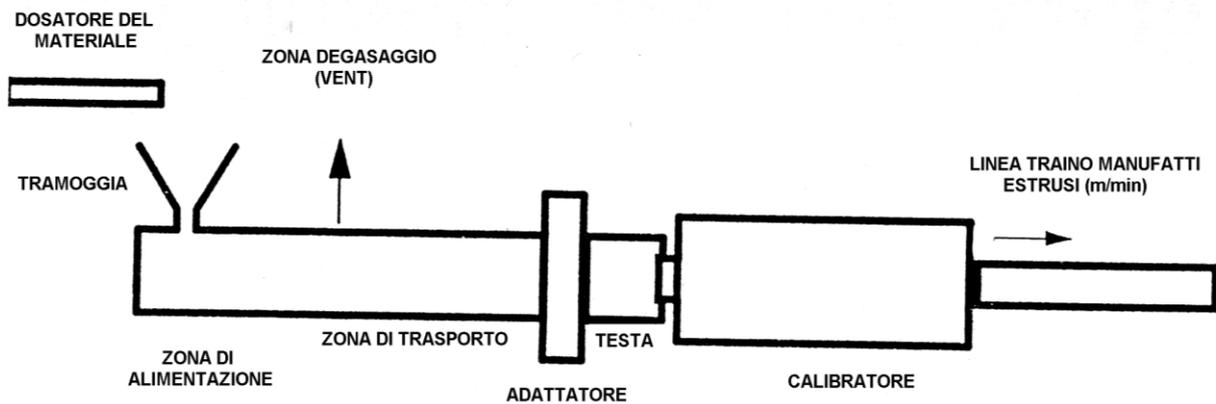
Nella Figura 7.7 si mostra lo schema di un estrusore, lo stesso si può suddividere in zone, e precisamente:

- a) *Zona di alimentazione*, dove inizia il trasporto della resina in polvere già additivata. La quantità di materiale trasportato dipende dal grado di riempimento degli spazi vuoti tra le eliche: se il riempimento è totale si parla di estrusione a viti piene, viceversa, si parla di viti parzialmente coperte. (L’estrusione di tubi e profilati per finestre si attua a viti piene utilizzando resine in polvere con alta densità apparente).
- b) *Zona di degasaggio* (Vent), in questo stadio l’aria, l’umidità e le sostanze volatili vengono allontanate sottovuoto (la massa è ancora parzialmente sotto forma di polveri).
- c) *Zona di trasporto*, qui la massa fusa viene spinta verso la testa dell’estrusore vincendo la contro-pressione dovuta al restringimento della sezione attraverso cui fluisce il materiale fuso. In questa zona viene completata l’omogeneizzazione degli additivi nel polimero fuso nonché la “gelificazione” del materiale.

- d) *Testa*, dove la matrice polimerica fusa viene modellata secondo la forma desiderata. (Da alcuni anni sono state introdotte sul mercato teste complesse, con esse si possono estrarre tubi a due o tre strati con uno strato di materiale espanso o di materiale recuperato e riciclato. Inoltre, per i profilati si possono usare teste a doppio o a multielemento).

Da ultimo, la massa fusa in uscita dall'estrusore viene raffreddata rimodellata nella forma richiesta passando attraverso un breve tratto cilindrico sotto vuoto e, nel caso dei tubi, da una serie di vasche di acqua o passando in una serie di calibratori sottovuoto nei casi dei profilati per finestre. Ovviamente, il materiale deve essere ben raffreddato per evitare che subisca distorsioni durante il traino.

Figura 7.7 - Schema di estrusore



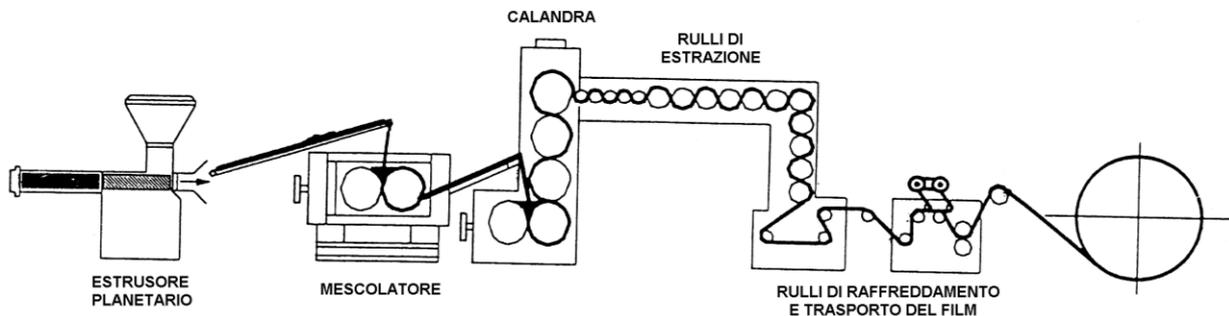
7.10.1.3 – Calandratura per l'ottenimento di film e fogli

Questo processo di trasformazione necessita di elevati costi di investimento iniziale, ma presenta notevoli vantaggi per il produttore come, per esempio, la notevole velocità di produzione, le prolungate marce produttive e un buon controllo dello spessore dei manufatti ottenuti (film e fogli di PVC).

Nella Figura 7.8 che segue si presenta uno schema semplificato di una linea di calandratura così costituita:

- *unità di compounding* (nel nostro caso un estrusore planetario e un mescolatore a cilindri) che alimenta la calandra con una massa omogenea e ben “gelificata”;
- *calandra* costituita nel nostro caso da cinque cilindri che ruotano a velocità e a frizione controllate (va segnalato che il materiale fuso genera tra i cilindri forze notevoli che dipendono dalla reologia del fuso, dalla temperatura del fuso, dal diametro e dalla velocità dei cilindri e dalla distanza fra gli stessi. Come è facilmente comprensibile, queste forze comportano uno spostamento dell'asse dei cilindri nonché una loro flessione, per questo vanno adottati opportuni accorgimenti per ottenere uno spessore uniforme del film;
- *rulli di estrazione*, di raffreddamento e trasporto del film. (Il prodotto finito viene avvolto in bobine o tagliato in fogli).

Figura 7.8 – Schema semplificato di una linea di calandratura



A seconda dell'uso finale dei film e dei fogli di PVC, bisogna adottare appropriate formulazioni in grado di esaltare le caratteristiche del prodotto come la trasparenza, la lucentezza, la termoformabilità, la stampabilità, la resistenza meccanica, etc.

Per esempio, le migliori proprietà di termoformatura si ottengono con formulazioni a base di copolimeri di Acetato di vinile (AVM) che danno luogo a film con migliori caratteristiche di estensibilità.

Generalmente i polimeri utilizzati nei processi di calandratura presentano un valore k compreso fra 57 e 65.

Nei processi di calandratura si utilizzano formulazioni complesse che consentono di ottenere prodotti con caratteristiche ad ampio spettro.

In particolare, si usano PVC ottenuti attraverso la polimerizzazione in emulsione per evitare l'adesione del materiale sui cilindri e per aumentare la velocità di "gelificazione", i composti dello stagno come stabilizzanti, i modificanti antiurto per fogli trasparenti, il biossido di titanio per le applicazioni opache, gli aiutanti di processo e i lubrificanti.

7.10.2 – Il polivinilcloruro plastificato

Si tratta dei PVC plastificati che, a seconda delle esigenze applicative, possono presentare gradi diversi di flessibilità comprese quelle tipiche degli elastomeri (gomme).

Come già detto la presenza del o dei plastificanti facilita la fusione delle mescole e riduce la viscosità del fuso consentendo così di operare a temperature di processo relativamente basse. (Ovviamente le proprietà finali dei prodotti dipendono in modo determinante dalla quantità e qualità del plastificante additivato).

Le principali fasi del processo di trasformazione sono illustrate di seguito.

7.10.2.1 – Miscelazione

Questa fase della lavorazione ovvero la miscelazione della polvere porosa di PVC con il plastificante liquido e gli altri additivi (stabilizzanti, lubrificanti, cariche), rappresenta un passaggio fondamentale per l'ottenimento di un buon manufatto di PVC plastificato.

La preparazione di dry blend per materiali plastificati viene effettuata con miscelatori ad alta velocità cui abbiamo fatto cenno a proposito dei PVC non plastificati.

Il plastificante liquido entra velocemente negli spazi vuoti (simili a "vacuoli") delle particelle di polimero per azione capillare con successiva diffusione nella regione amorfa rigonfiandole. A temperatura al di sotto della temperatura di fusione dei cristalliti, la quantità di plastificante assorbita è limitata dai cross linking tra i cristalliti. Nonostante che il plastificante riempia completamente le particelle porose, lo stesso non penetra nella matrice di PVC e non provoca rigonfiamento fino a circa una temperatura di 75 °C, e cioè appena al di sotto della temperatura di transizione vetrosa (t_g). Una volta raggiunta la t_g inizia il processo di rigonfiamento delle particelle che aumenta gradatamente con l'aumentare della temperatura; in particolare la velocità di rigonfiamento aumenta notevolmente intorno ai 110 °C (a circa 120 °C

si ha la transizione gel – sol. Inoltre, va segnalato che la durata del processo è fortemente dipendente dalla temperatura).

710.2.2. Granulazione (Compounding)

La prima fase della trasformazione di un dry blend plastificato è rappresentata dalla granulazione (compounding).

Il processo deve assicurare un buon grado di dispersione (omogeneizzazione) di tutti i componenti della miscela allo stato fuso con il minor apporto di energia termomeccanica e il minor tempo di residenza del materiale nell'apparecchiatura, al fine di ridurre al minimo lo stress termico del materiale e quindi la sua degradazione.

Per la produzione di compound si possono utilizzare apparecchiature del tipo “*Bus – Kneader*”, il mescolatore “*Banbury*” o gli estrusori bivate con viti, generalmente, a diversa geometria date le differenti caratteristiche morfologiche di questo dry blend (densità apparente intorno a 0,5 g/cm³) e la bassa viscosità della miscela allo stato fuso²⁸.

Va sottolineato che durante la granulazione oltre all'omogeneizzazione avviene anche il degasaggio e la conversione del materiale in una forma adatta alla trasformazione finale (in genere il processo di estrusione e lo stampaggio ad iniezione).

7.10.2.3. – Estrusione dei granuli per l'isolamento dei cavi

In questa sede ci si limita a richiamare una delle applicazioni più diffuse del PVC plastificato, e precisamente l'isolamento dei cavi per il trasporto di energia elettrica.

Per questo settore applicativo sono richieste formulazioni di PVC plastificato che conferiscano buone caratteristiche alla “*guaina*” che isola il conduttore, ovvero che conferisca una buona resistenza all'isolamento (alta resistività di volume), buona resistenza meccanica, buona resistenza all'abrasione, buona resistenza agli agenti chimici ed atmosferici, buona flessibilità alle basse temperature e resistenza al fuoco (in questi campi il PVC viene utilizzato a temperature di esercizio fino a circa 100 °C).

Per temperature di esercizio fino a 65 - 70 °C si additivano come plastificanti della formulazione esteri ftalici di alcoli con catena da C₈ a C₁₀, mentre per temperature superiori si usano gli ftalati con catena fino a 13 atomi di carbonio, nonché trimellitati e plastificanti polimerici. (La produzione di “*guaine*” per cavi necessita altresì di formulazioni contenenti come additivi le cariche minerali, i ritardanti di fiamma, i coloranti, i sali stabilizzanti. Per questi motivi la fase di compounding è critica, soprattutto per la “*guaina*” isolante che verrà a contatto diretto con il filo conduttore). Isolanti e guaine vengono prodotti attraverso estrusori convenzionali, partendo dai granuli di PVC. Il cavo all'uscita dell'estrusore può essere raffreddato con acqua, a pioggia o nebulizzata, e/o aria; successivamente le caratteristiche dell'isolante e del cavo vengono controllate attraverso appropriati test.

²⁸ W.V.Titow, PVC Technology, IV Edition, Elsevier Applied Science Publishers, London 1984.

7.11 Nota finale

Lo scopo di queste note è quello di dare un orizzonte informativo relativamente ad alcuni dati produttivi ed economici (vedi Premessa) sui PVC e CVM, nonché sulle tecniche di polimerizzazione, sulle caratteristiche dei PVC, sulle tecniche per la loro trasformazione e sui loro usi finali.

Riteniamo infatti che le informazioni qui illustrate possano essere utili per la comprensione delle condizioni di lavoro e delle molteplici esposizioni agli agenti tossico nocivi presenti negli ambienti di lavoro ove si svolgevano e si svolgono le lavorazioni di trasformazione/produzione della gamma di PVC presso il Petrolchimico di Porto Marghera nei diversi reparti di cui si tratterà nei capitoli successivi.

In altre parole, si è inteso sottolineare che l'esposizione ed i relativi effetti sulla salute degli addetti alla filiera produttiva in questione, non riguarda solamente le sostanze coinvolte nella produzione del 1,2-Dicloroetano, del Cloruro di vinile e del Polivinilcloruro, ma interessa molti altri composti chimici tossici e cancerogeni.

Con l'illustrazione qui fatta si è voluto offrire una griglia informativa generale sui molteplici aspetti della problematica affrontati in questa sede, per favorire la lettura dei diversi argomenti in riferimento alla filiera produttiva del DCE/CVM/PVC di Porto Marghera e ai suoi pesanti e negativi impatti sanitari e ambientali.

8. Le polveri di PVC, le loro caratteristiche granulometriche, morfologiche e compositive e i rischi relativi per i lavoratori esposti

8.1 Generalità

Le polveri costituiscono un inquinante complesso ed insidioso, sia perché determinati tipi di polvere possono, in particolari concentrazioni ed in concomitanza di altri fattori, dar luogo a vere e proprie miscele esplosive, sia soprattutto per i danni diretti sulla salute umana e particolarmente per chi opera in presenza di polveri.

Le polveri sono costituite da particelle microscopiche in sospensione nell'aria, di grandezza variabile da alcune centinaia di micron a 0,1 micron. Esse sono originate e disperse nell'aria, per quanto qui interessa, da molteplici processi industriali nonché in particolare da processi meccanici come la frantumazione, il trasporto, l'esplosione e l'abrasione.

Vanno distinte dai fumi che comprendono particelle più fini, generalmente di diametro inferiore a 0,1 micron, formatesi e disperse nell'aria a seguito di reazioni chimiche, come, per esempio, quelle di degradazione termica che danno origine alla emissione di fumi durante le lavorazioni a caldo di matrici plastiche come i PVC ed altri materiali; la combustione e la condensazione di vapori metallici.

Le polveri si distinguono poi dalle nebbie che sono costituite da particelle liquide prodotte dalla condensazione di vapori e dalla nebulizzazione di liquidi.

Le polveri, i fumi e le nebbie costituiscono un sistema molto complesso che va sotto il nome aerosol.

L'origine degli aerosol è molto varia: dai processi erosivi della crosta terrestre, dalla superficie dei mari (polveri saline stimate in due miliardi di tonnellate annue), dalle attività vulcaniche, da processi industriali e in particolare da quelli di combustione, domestica e industriale, dall'attività biologica (pollini, batteri), da esplosioni atomiche, da scarichi autoveicolari (negli USA si hanno giornalmente emissioni di circa 300 mila tonnellate di sostanze inquinanti).

Negli ambienti di lavoro le polveri volatili costituiscono un serio problema per la salute dei lavoratori: esse hanno sull'organismo effetti nocivi molteplici, che variano in base alle loro proprietà fisiche, morfologiche, chimiche, biologiche, infettanti, allergizzanti.

Per comodità di trattazione esamineremo separatamente gli aspetti più significativi della tossi-nocività delle polveri, e cioè:

- la composizione chimica, che determina gli effetti tossici;
- la concentrazione nell'aria, che ha una influenza diretta sulla esposizione dei lavoratori;
- la granulometria, che influenza il movimento della polvere nell'ambiente e la possibilità di penetrare nel sistema respiratorio;
- tenendo però sempre presente che tali effetti sono sempre tutti contemporaneamente presenti e che essi possono dare luogo a effetti sinergici sull'organismo umano.

8.2 Gli impianti con le maggiori fonti di emissioni di polveri nell'ambiente di lavoro, della filiera produttiva CVM/PVC

Esaminiamo i fattori anzidetti riferendoci in particolare a quegli impianti di produzione dei PVC (Tabella 8.1) dove il problema delle polveri tossico-nocive presenta i maggiori impatti sanitari e ambientali.

TABELLA 8.1

Impianti con le maggiori fonti di emissioni di polveri nell'ambiente di lavoro, della filiera produttiva CVM/PVC del Petrolchimico di Porto Marghera

<i>Reparto</i>	<i>Lavorazione</i>	<i>Periodo di attività</i>	<i>Produzione (tonn./anno)</i>
CV 6	Polimerizzazione in emulsione, essiccamento e insacco delle polveri di PVC	(1956-1990)	30.000 (a,b)
CV 5/15	Produzione di granuli di PVC (compound) (resina Sicron), rigidi e plastificati, da polimerizzazione in emulsione e sospensione	(1953-1990)	100.000 (a)
CV 14/16	Polimerizzazione in sospensione, essiccamento e insacco; impianto recupero polveri «velo» di PVC	(1957-1987/88)	120.000 (b)
LS2	2° laboratorio tecnologico sperimentale del centro ricerca e sviluppo		
CV 24/25	Polimerizzazione in sospensione; essiccamento; invio a magazzino e ad altri impianti di trasformazione, con autosilos e trasporto pneumatico; insaccamento	(1971- attivo)	circa 165.000 (b)
CER/PVC	Impianto pilota		

Fonti:

- (a) Relazione generale Tecneco del 25.5.1974.
- (b) Documento in atti nel presente procedimento penale – “Documenti sui controlli” (Allegato 6 alla Nota prodotta dall’Avv. Stella ed altri nell’interesse del Dr. Smai, ing. Pisani, ing. Presotto e ing. Burrai).

Ricordiamo che negli impianti di polimerizzazione le materie prime impiegate sono CVM monomero allo stato liquido e additivi liquidi o in polvere e che il prodotto finito è costituito da una gamma di PVC sotto forma di polveri e granuli, confezionati

in sacchi, trasferiti allo stato sfuso nei carri cisterna o attraverso sistemi pneumatici in pressione.

Dei processi di polimerizzazione del CVM si è detto nel precedente capitolo 7. Qui ci si limita a ricordare che le polveri di PVC presentano una granulometria con una distribuzione dei diametri delle particelle variabile a seconda dei processi (sospensione, emulsione, massa) e delle formulazioni adottate.

Le polveri ottenute dal processo in emulsione presentano diametri delle particelle generalmente inferiori rispetto a quelle ottenute attraverso il processo di sospensione. E' comunque pacifico che la vagliatura con vibrovagli delle polveri ottenute attraverso il processo di polimerizzazione in sospensione, dà origine a rilevanti emissioni negli ambienti di lavoro di particelle con diametri inferiori a 10 micron, a 5 micron, a 3 micron.

Sul punto si vedano di seguito le figure da 8.1 a 8.6. (Si ricorda che le analisi ambientali in questione sono state effettuate dalla società Montedison negli ambienti di lavoro dei reparti CV24, CV14 e CV6, rispettivamente il 17 maggio 1979, 4 settembre 1979 e 25 giugno 1979).

Le figure 8.1, 8.3 e 8.5 mostrano popolazioni di particelle con una distribuzione dei diametri spostata a sinistra sull'asse delle ascisse, ovvero con classi dimensionali inferiori a 9,2 micron, ben rappresentate. Le figure 8.2, 8.4 e 8.6, a loro volta, evidenziano il valore del parametro D50 per ognuna delle tre distribuzioni granulometriche; questo parametro indica che il 50% della popolazione delle particelle presenta per le tre distribuzioni, rispettivamente diametri $\leq 2,65 \mu\text{m}$; $\leq 4,40 \mu\text{m}$ e $\leq 5,60 \mu\text{m}$.

Nei «*compound*» prodotti nel reparto CV5/15, al PVC in sospensione e fino al 1990 anche a quello in emulsione, vengono aggiunti, in speciali miscelatori (blenders, vedi Figura 13.2 nel capitolo 13), vari additivi di lavorazione (stabilizzanti, scivolanti, pigmenti, plastificanti, coloranti, riempitivi) che conferiscono particolari caratteristiche tecniche al prodotto.

Figura 8.1 - Reparto CV24

Classificazione granulometrica percento ponderale (% p.) delle polveri di PVC (classi in μm). Prelievi effettuati con classificatore "Andersen", "Zona Vagli - Ambiente". Determinazione analitica del 17 maggio 1979

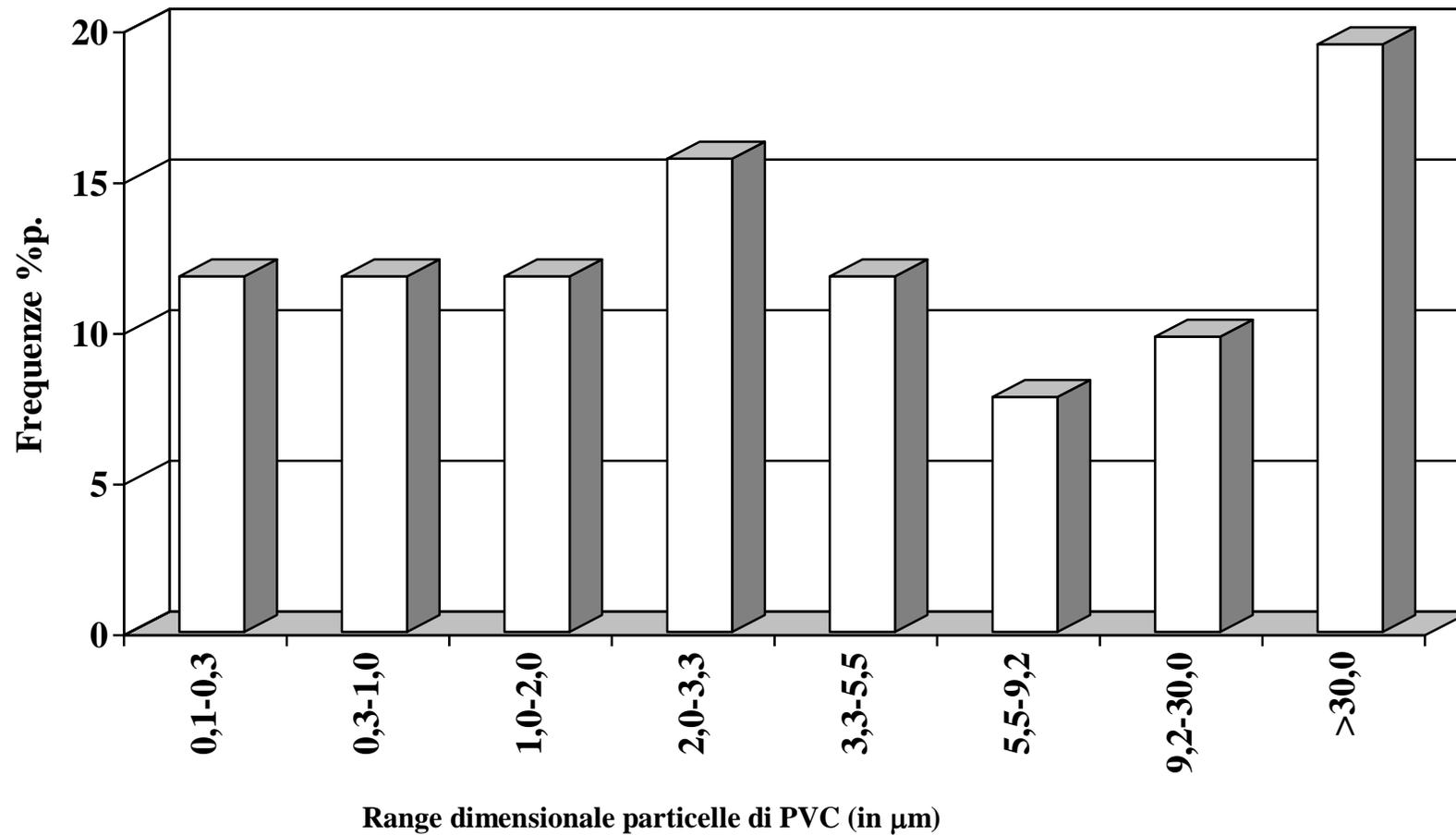
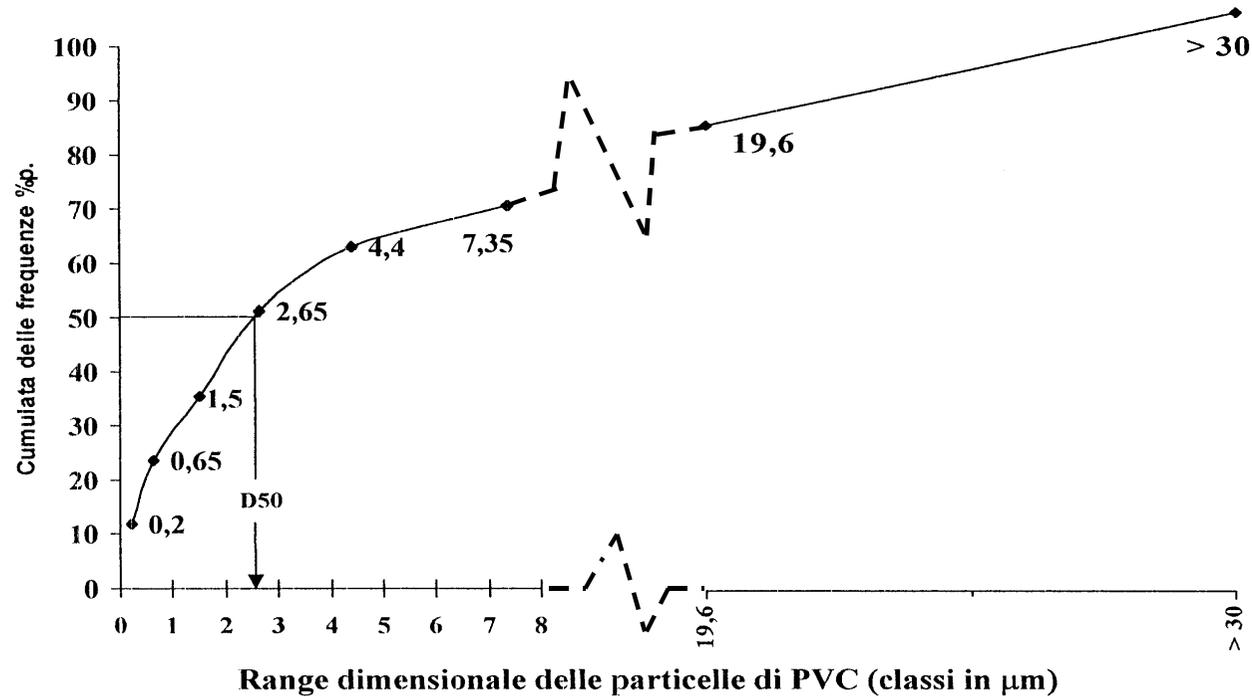


Figura 8.2 - Reparto CV24

Classificazione granulometrica percento ponderale (%p.) delle polveri di PVC (classi in μm). Prelievi effettuati con classificatore "Andersen" , "Zona Vagli - Ambiente" .
Determinazione analitica del 17 maggio 1979



0,2 = 0,1 \div 0,3 ; 0,65 = 0,30 \div 1,00 ; 1,5 = 1,0 \div 2,0 ; 2,65 = 2,00 \div 3,30 ; 4,4 = 3,3 \div 5,5 ; 7,35 = 5,50 \div 9,20 ; 19,6 = 9,2 \div 30

Figura 8.3 - Reparto CV14

Classificazione granulometrica percento ponderale (%p.) delle polveri di PVC (classi in μm). Prelievi effettuati con classificatore "Andersen", "al centro della zona sottovagli". Determinazione analitica del 4 settembre 1979

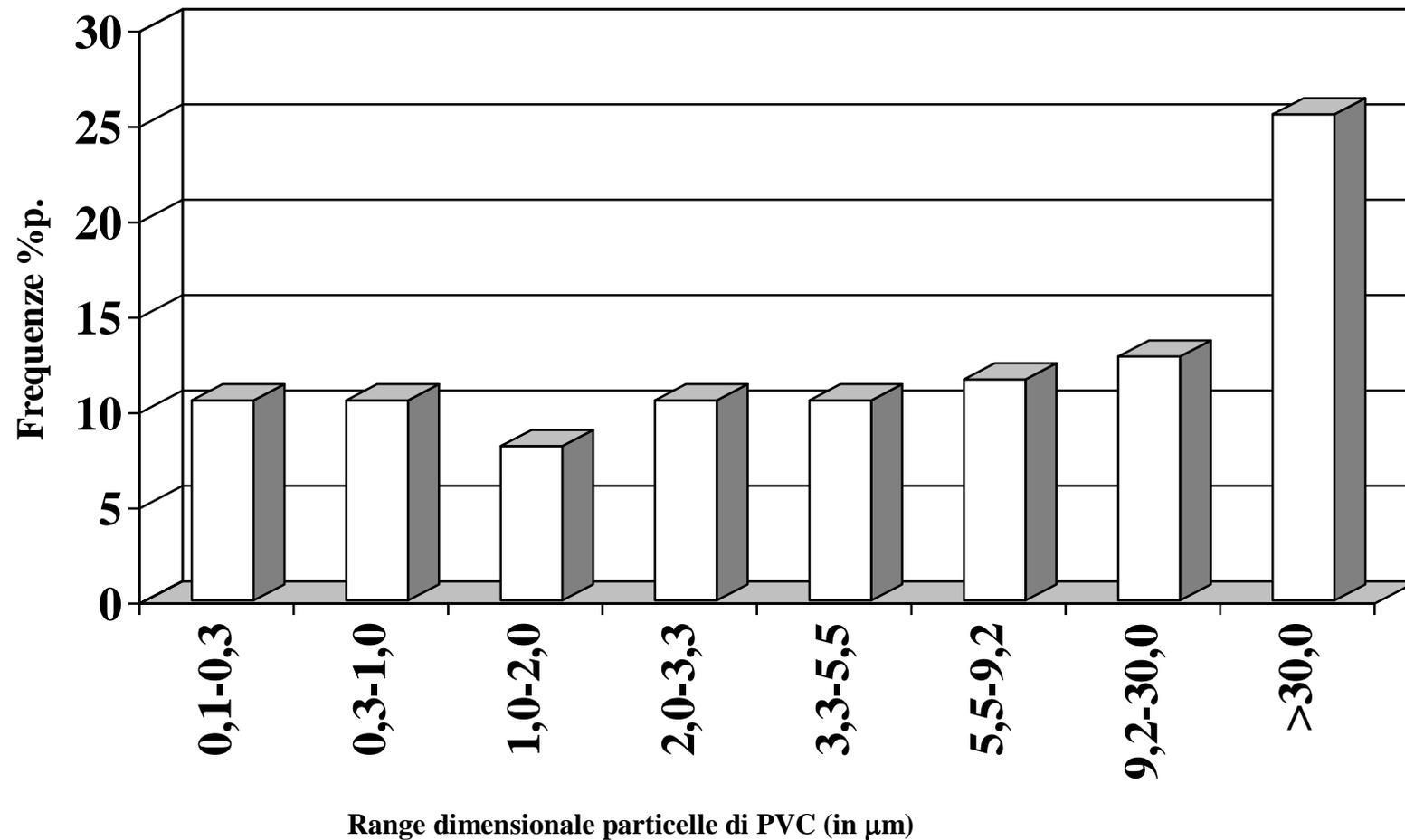
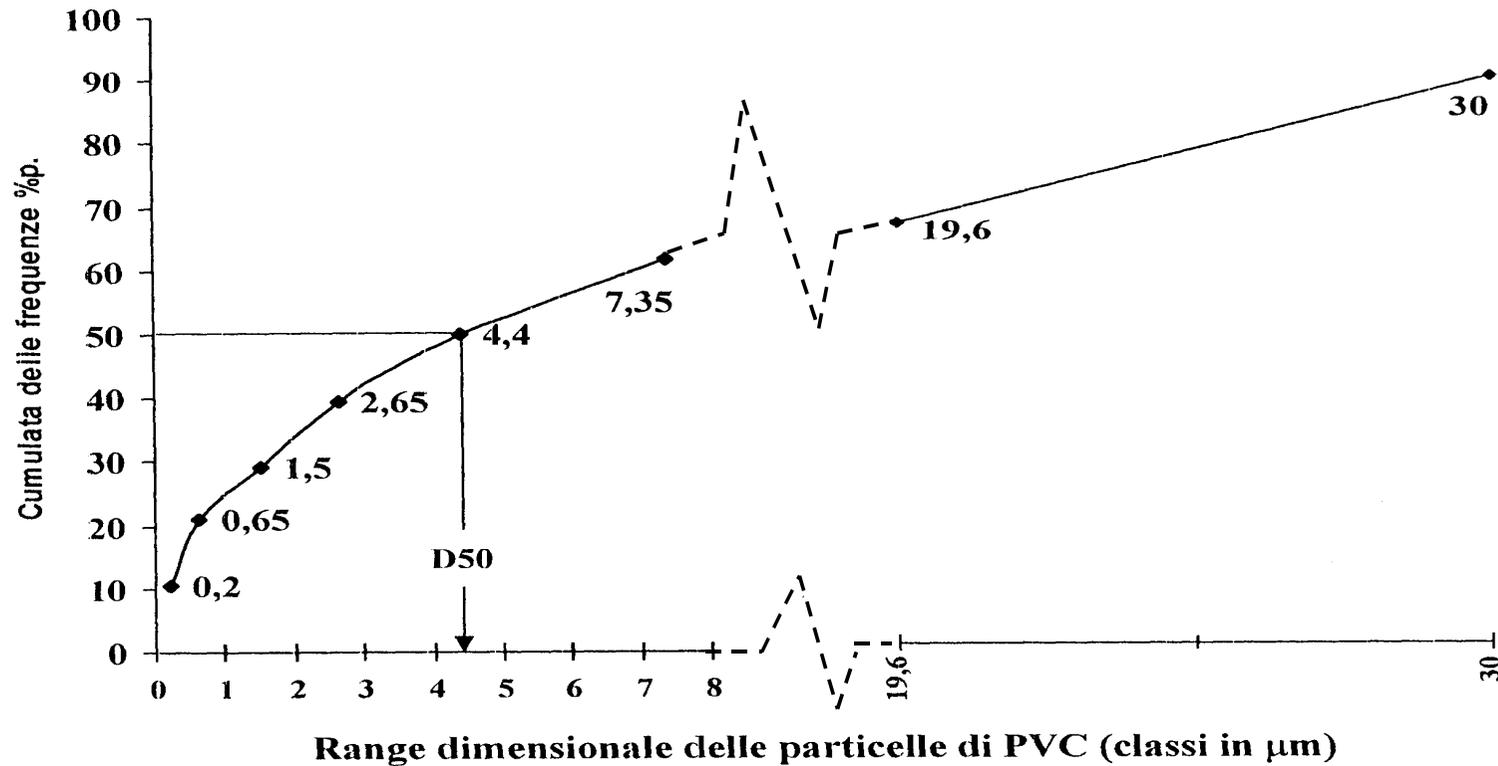


Figura 8.4 - Reparto CV14

Classificazione granulometrica per cento ponderale (%p.) delle polveri di PVC (classi in μm). Prelievi effettuati con classificatore "Andersen", "Al centro della zona sottovagli". Determinazione analitica del 4 settembre 1979



0,2 = 0,1 \div 0,3 ; 0,65 = 0,30 \div 1,00 ; 1,5 = 1,0 \div 2,0 ; 2,65 = 2,00 \div 3,30 ; 4,4 = 3,3 \div 5,5 ; 7,35 = 5,50 \div 9,20 ; 19,6 = 9,2 \div 3

Figura 8.5 - Reparto CV6

Classificazione granulometrica percento ponderale (%p.) delle polveri di PVC (classi in μm). Prelievi effettuati con classificatore "Andersen", "Zona insaccamento". Determinazione analitica del 25 giugno 1979

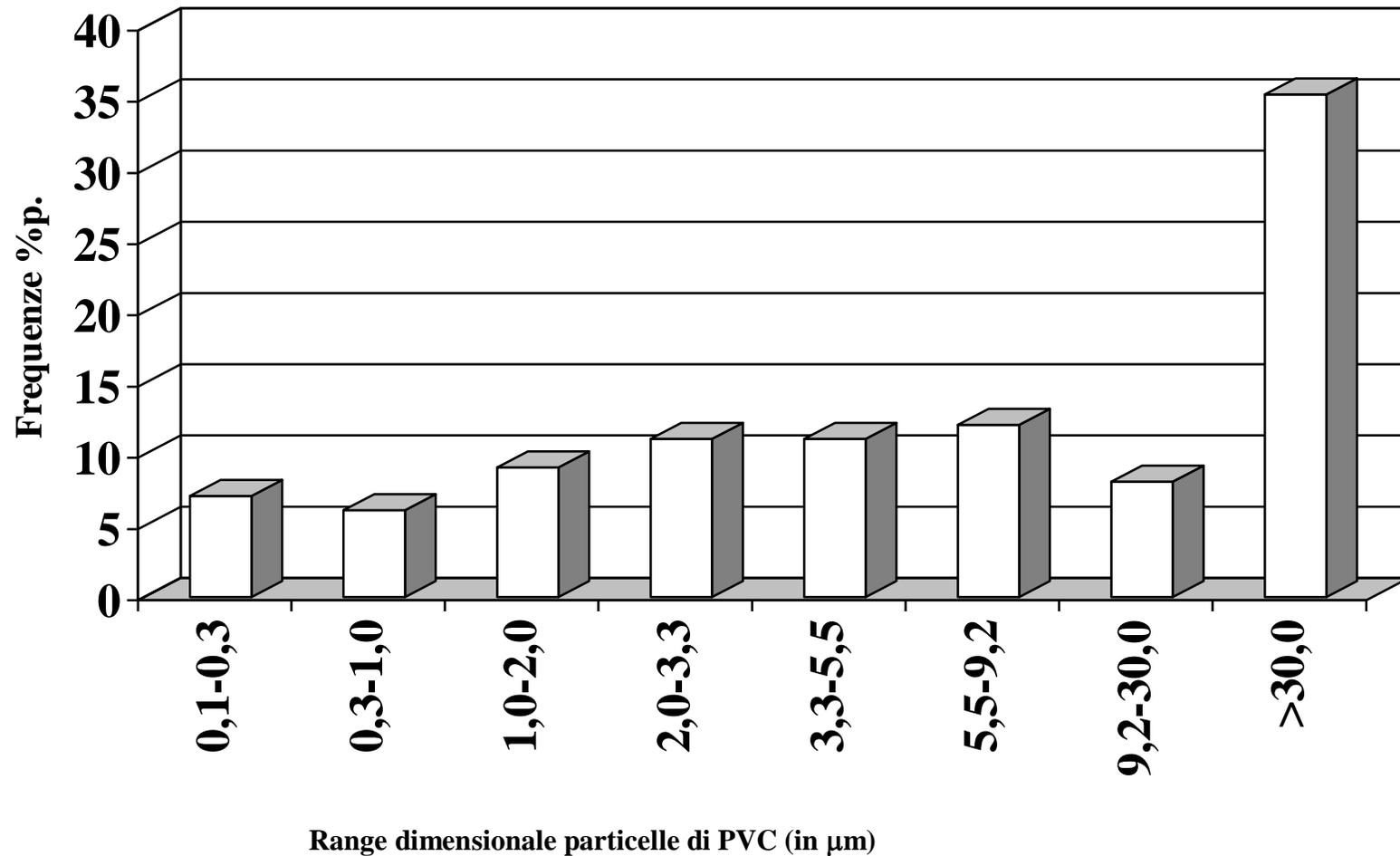
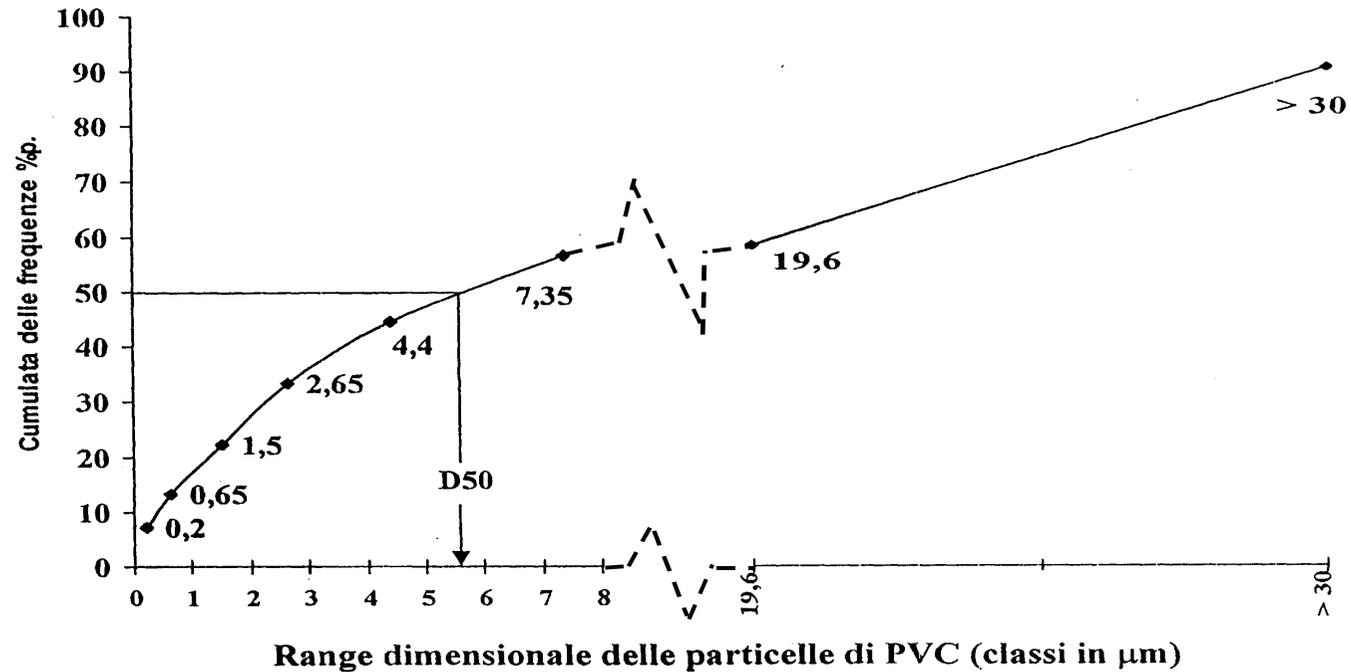


Figura 8.6 - Reparto CV6

Classificazione granulometrica percento ponderale (%p.) delle polveri di PVC (classi in μm). Prelievi effettuati con classificatore "Andersen", "Zona insaccamento". Determinazione analitica del 25 giugno 1979



0,2 = 0,1 +0,3 ; 0,65 = 0,30 +1,00 ; 1,5 = 1,0 +2,0 ; 2,65 = 2,00 +3,30 ; 4,4 = 3,3 + 5,5 ; 7,35 = 5,50 +9,20 ; 19,6 = 9,2 +30

8.3 Granulometria

Come è noto tutte le polveri sono in generale dannose per l'uomo ma particolarmente lo sono quelle con particelle più fini, con dimensioni comprese tra 0,5 e 10 micron circa, in quanto possono raggiungere gli alveoli polmonari e difficilmente riescono ad essere eliminate dai sistemi di difesa dell'organismo.

Le polveri più grossolane che si depositano lungo i bronchi *«vengono eliminate attraverso una depurazione bronchiale, legata al gioco delle ciglia vibratili, le quali, estendendosi dalle prime grandi vie respiratorie al bronchiolo terminale, tra loro raggruppate come un tappeto, spingono continuamente verso l'esterno una pellicola liquida»* che trascina con se le impurità» (omissis)

«La depurazione alveolare è invece lenta mancando le ciglia vibratili ed una secrezione di muco abbondante: l'elemento essenziale di depurazione è la cellula alveolare libera o macrofaga, che diviene una cellula da polvere quando essa ha fagocitato» (omissis).

*«Le cellule macrofage si trovano costantemente sul tappeto ciliato bronchiale, però la loro eliminazione è limitata e piuttosto lenta. Una volta che le polveri entrano nel parenchima polmonare la sola via di eliminazione è la via linfatica, che purtroppo è alquanto limitata a livello polmonare».*¹

Varie soglie sono state di volta in volta proposte dagli igienisti per una valutazione del rischio in funzione della granulometria delle polveri, ma deve essere chiaro che tra tali soglie non esiste una separazione netta.

Le polveri appartenenti a classi granulometriche fino a 15-20 micron di diametro sono considerate *«inalabili»*. Le polveri *«respirabili»* sono invece rappresentate da quella frazione che dopo essere stata inalata può raggiungere la parte non ciliata del polmone ed ha la possibilità di depositarsi.

Le polveri respirabili comportano un danno maggiore, ma deve essere chiaro che anche le polveri più grossolane sono nocive:

*«Non si deve ignorare il fatto che le polveri con granulometria maggiore di 5 micron, le quali si depositano preferenzialmente sulla mucosa delle vie aeree, possono esercitare sulla mucosa stessa una azione irritante e possono quindi costituire un fattore eziologico dei processi bronchitici»*²

*«... un eccesso di polverosità può determinare un sovraccarico polmonare ad azione meccanica, disturbatrice dei poteri di depurazione, di predisposizione alle forme bronchitiche, di sensibilizzazione, di azione tossica da assorbimento e per giunta anche oncogena».*³

¹ C. Melino, Lineamenti di Igiene del Lavoro, ed. Universo, Roma, 1992, cap.23 Le polveri industriali, pag. 412.

² E. Sartorelli, Trattato di Medicina del Lavoro, Ed. Piccin, Padova, 1981, pag. 675.

³ C. Melino, op. cit. , pag. 419.

«... se è presente una sostanza di particolare azione tossicologica, la sua azione comincia non appena viene in contatto con le mucose nasali ...»⁴

Per quanto riguarda i reparti in esame, la dimensione dei granuli del PVC in polvere che costituiscono il prodotto finito commerciale dipende, come già detto, dal tipo di polimerizzazione (in emulsione E, in sospensione S) e dal tipo di essiccamento.

I polimeri in emulsione (E-PVC) si presentano come particelle di 0,1 - 2 micron. Grandezza e forma dei granuli del prodotto finito dipendono dal modo in cui è condotto l'essiccamento, ottenendosi polveri, scaglie, polvere a sfere cave con granulometria di 15, 25, 60 e più micron.

I polimeri in sospensione (S-PVC) presentano popolazione con grani (da non confondere con le particelle primarie o coi loro agglomerati di cui diremo oltre) con classi granulometriche prevalenti tra i 50 ed i 150 micron. Come già detto, generalmente le polveri dei polimeri ottenuti per processo in emulsione hanno una granulometria più fine che non i polimeri in sospensione.

Secondo i Consulenti della Difesa *«la granulometria media delle particelle del PVC in sospensione (...) prodotto anche a Marghera è di circa 140 micron e non è mai inferiore ai 20 micron; il PVC in emulsione è composto da particelle inferiore ai 10 micron ...»⁵*

La tesi della Difesa è che la polvere esistente nei reparti di polimerizzazione del Petrolchimico è poco nociva perché costituita da particelle di grosse dimensioni.

Al Petrolchimico attualmente viene attuata solo polimerizzazione in sospensione, ma fino al 1989/90, al reparto CV6, si effettuava la polimerizzazione in emulsione.

Va chiarito anche che la granulometria delle particelle aerodisperse non coincide con la granulometria del prodotto industriale.

Un grano o granulo di PVC di dimensioni pari a 50 o a 100-150 micron, prodotto con la tecnica della sospensione, non è una massa compatta ed inscindibile, ma è costituito da un aggregato di sub-grani, ognuno dei quali, a sua volta, non è formato da un'unica struttura micromorfologica, ma da agglomerati di particelle (primarie) di 3-5 o 10 micron di diametro. Le particelle primarie hanno diametri di circa 1 micron e, a loro volta, sono costituite da microstrutture polimeriche ancora più piccole dette *domini* con diametri di circa 0,1-0,2 micron e *microdomini* con diametri di 0,01 micron. Inoltre, il grano è rivestito da una pellicola (*skin*) dello spessore di circa 0,5-5 micron che, esternamente, è costituita da strati di piccole particelle di PVC (con diametri di 0,1-0,5 micron) che si sono depositate sulla membrana originaria durante la polimerizzazione⁶.

⁴ L.Pozzoli, La Medicina del Lavoro, 1978, 75:1, pp. 33-40.

⁵ Audizione del Prof. Vito Foà, verbale di udienza del 17.11.98.

⁶ Come è già stato detto nella polimerizzazione in sospensione, le gocce di monomero Cloruro di Vinile sono disperse in acqua per agitazione all'interno dell'autoclave. In questa fase si forma una membrana sottile (dello spessore di circa 0,01- 0,02 µm) all'interfaccia acqua/monomero dovuta a disperdenti come l'Alcool Polivinilico o la Metilcellulosa. Nella reazione di polimerizzazione, particelle di PVC si depositano sulla membrana sia dal lato del monomero che da quello dell'acqua, formando appunto una pellicola (*Skin*) dello spessore di 0,5-5 µm. In

In altri termini, il grano rappresenta una struttura morfologica che è costruita, a sua volta, da più sub-strutture. Le figure 8.7, 8.8 e 8.9 mostrano rispettivamente particolari micromorfologici: di un grano di PVC prodotto con il processo in sospensione; della pellicola che ricopre il grano con le piccolissime particelle di PVC “*precipitate*” su di essa; della sezione del grano che mostra una microstruttura ad “*alveoli*” irregolari con al loro interno particelle primarie. (Le micrografie hanno lo scopo di evidenziare a livello qualitativo i diversi eventi micromorfologici).

particolare, particelle primarie del diametro di 1 μm si depositano sulla membrana dal lato del monomero (v. la sezione di grano presentata nella fig. 8.9), mentre particelle di polimero del diametro di circa 0,1-0,2 μm si depositano sulla membrana dal lato dell'acqua (v. fig. 8.8 che mostra una zona di pellicola che ricopre il grano di PVC).

Figura 8.7
Micrografia ottenuta al microscopio elettronico a scansione (SEM): particolare di un grano di PVC prodotto col processo in sospensione

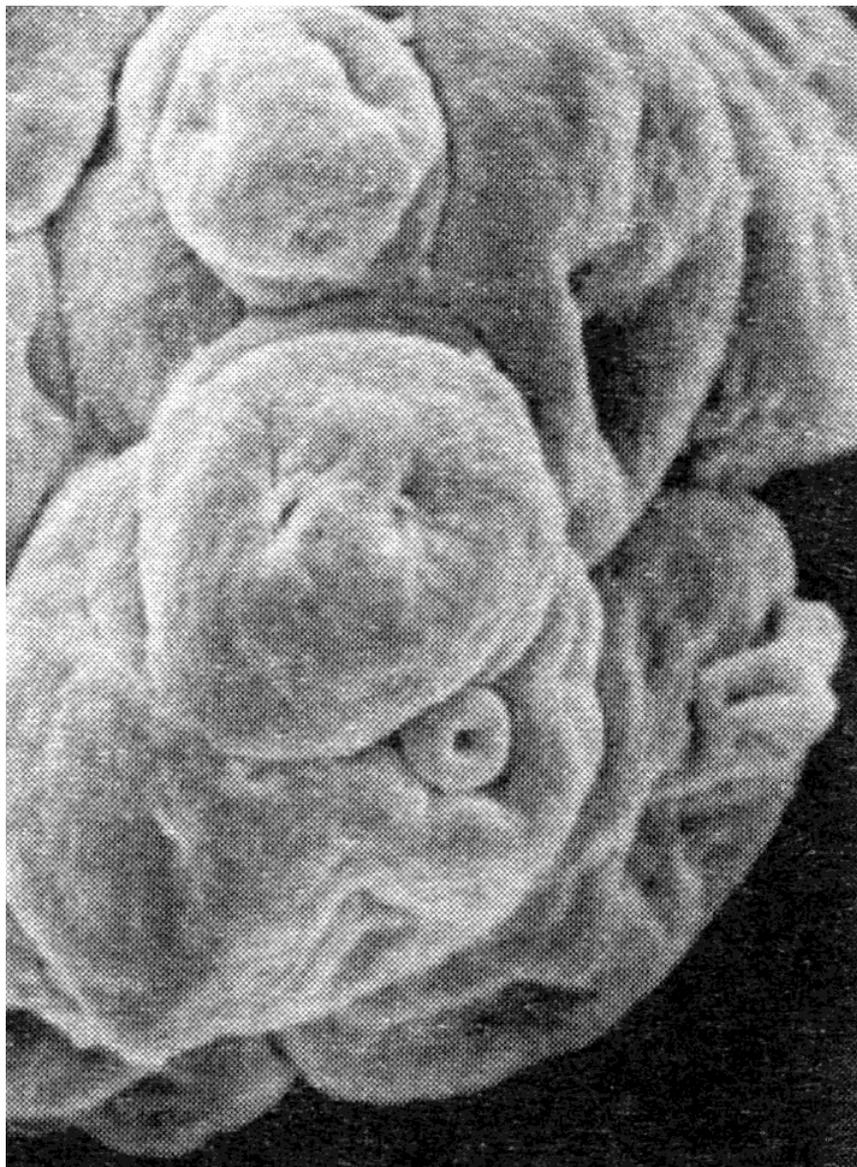


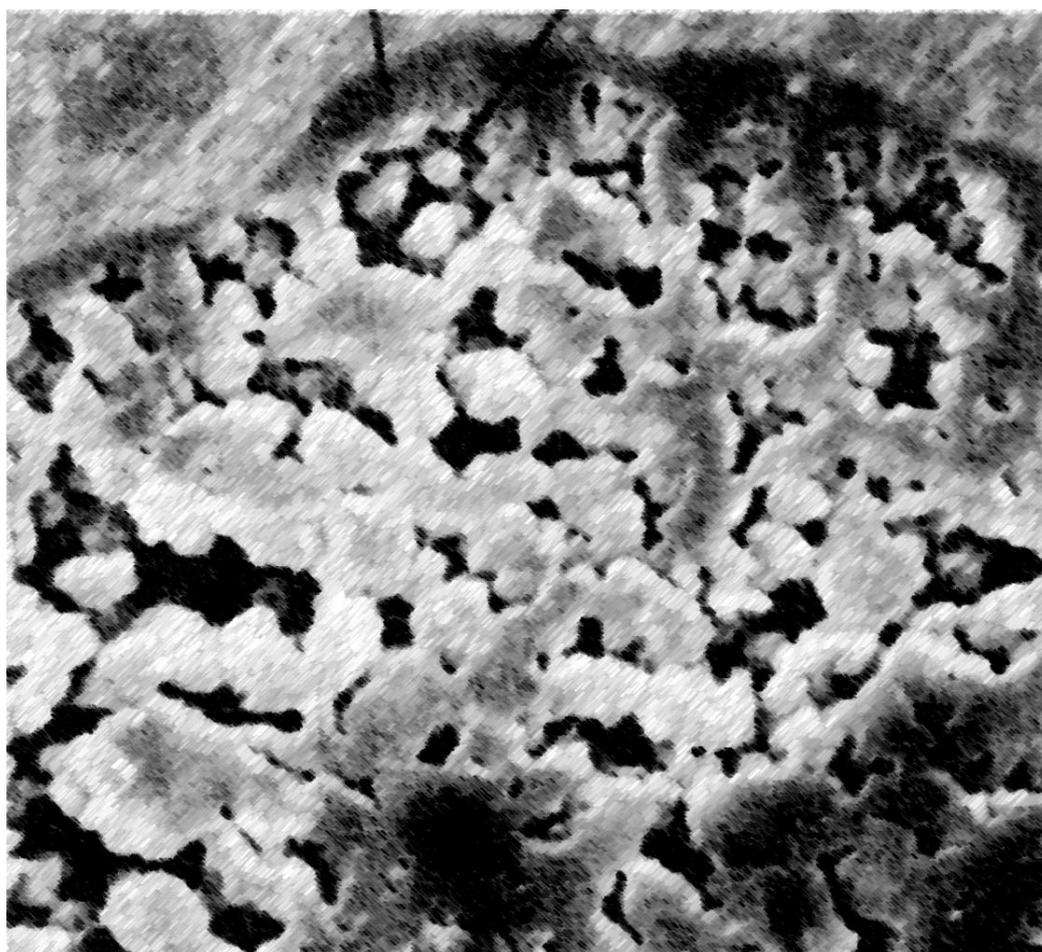
Figura 8.8

Micrografia ottenuta al microscopio elettronico a scansione (SEM): particolare della pellicola che ricopre un grano di PVC prodotto col processo in sospensione



Figura 8.9

Micrografia ottenuta al microscopio elettronico a scansione (SEM): particolare della sezione di un grano di PVC prodotto col processo in sospensione



In proposito i tecnici usano una specifica terminologia morfologica:

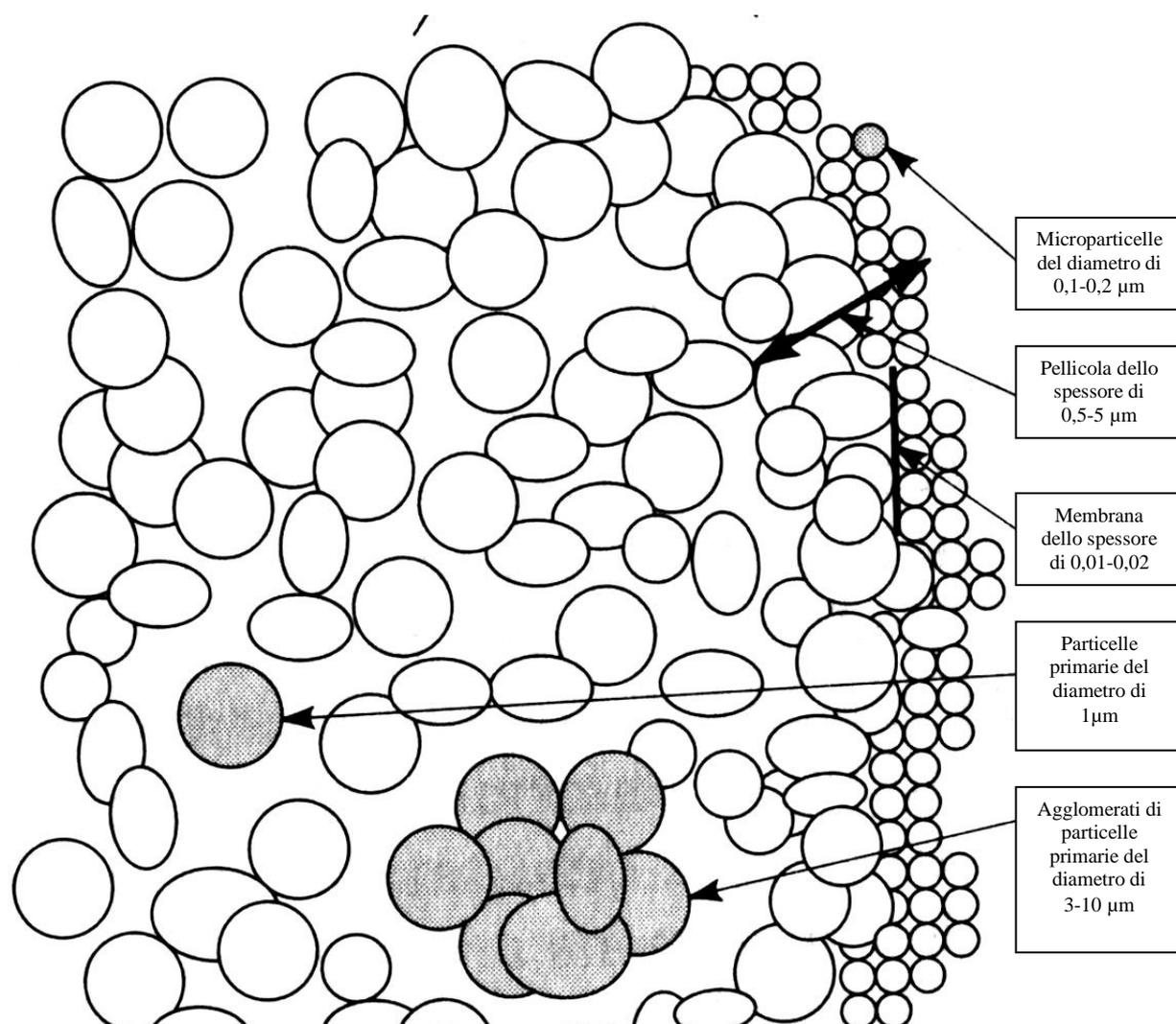
- *granulo o grano*, con diametri prevalenti di 50-100 micron;
- *sottogranulo o sub-grano*, o gocciolina polimerizzata, con diametro da 30 a 50 micron, composto da più agglomerati di particelle;
- *agglomerato di particelle*, con un diametro complessivo di circa 5 micron;
- *particelle primarie* con diametro di circa 0,6-1 micron, che si formano attraverso fenomeni di coalescenza di due o più domini;
- *domini* con diametro di circa 0,1-0,2 micron. Si tratta di strutture fondamentali, formatesi a basse conversioni (<2%) e visibili, dopo la lavorazione termomeccanica del polimero, quando le particelle di grandi dimensioni subiscono la distruzione attraverso il cosiddetto processo di gelificazione (compattazione, densificazione, fusione);
- *microdomini*, con diametri inferiori a 0,01-0,02 micron, rappresentano le più piccole strutture identificate e contengono approssimativamente 50 macromolecole.¹

Nella Figura 8.10 si mostra un modello della morfologia di grano o granulo di PVC.

¹ M.W.Allsopp, «Morfology of PVC» in: Manufacture and processing of PVC, R.H.Burgess, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1982

Figura 8.10

Schema della micromorfologia di un grano di PVC prodotto col processo in sospensione



A seguito delle lavorazioni meccaniche (essiccamento, macinazione, setacciatura, trasporto pneumatico, trasporto a letto fluido, insaccamento, ...) il prodotto subisce azioni fisiche violente; le particelle sottoposte ad urti si «*frammentano*» in altre più piccole. Dopo che si disperdono nell'aria a seguito dei processi lavorativi, le particelle più grossolane e pesanti tendono a sedimentare «*rapidamente*»; le particelle più fini restano in sospensione nell'aria per tempi lunghissimi (si veda il successivo paragrafo 8.5).

Le caratteristiche granulometriche delle polveri disperse nell'aria sono quindi ben diverse dalle caratteristiche dei prodotti industriali o delle polveri sedimentate.

Questo è un fenomeno ben noto in igiene industriale; per questa ragione non si possono considerare i campioni di polvere sedimentata come rappresentativi della polvere aerodispersa.

La differenza è confermata dalle misurazioni di polvere aerodispersa fatte da Montedison con un classificatore granulometrico Andersen (determinazioni analitiche del 17 maggio, 4 settembre 1979 e 25 giugno 1979 ai reparti CV24, CV14, CV6). I risultati di tali misure sono presentati nei grafici delle figure da 8.1 a 8.6. Tali rilevazioni mostrano che effettivamente nell'aria vi sono polveri più fini rispetto alla granulometria media dei prodotti industriali finiti; e precisamente:

- nel *reparto CV 24* (S-PVC) oltre il 70 % in peso della polvere aerodispersa è composta da particelle di diametro inferiore ai 9,2 micron,
- nel *reparto CV 14* (S-PVC) oltre il 60 % in peso della polvere aerodispersa è composta da particelle di diametro inferiore ai 9,2 micron,
- nel *reparto CV6* (E-PVC) oltre il 50% in peso della polvere aerodispersa è composto da particelle di diametro inferiore a 9,2 micron.

La presenza di polveri molto fini nei reparti di essiccamento, mescolatura e insacco è confermata da altre fonti: «*uno studio di Mastrangelo e al. (1979), ha descritto 20 casi di pneumoconiosi insorti in soggetti esposti a polveri di PVC presso il Petrolchimico di Marghera. Nel 60% dei campioni di polvere dei reparti di essiccamento, mescolatura e insacco le concentrazioni di polveri di PVC superavano il TLV (Threshold Limit Value) corrispondente a 10 mg/mc* (si tratta di un clamoroso errore; questo è il limite delle polveri inerti, ma le polveri di PVC, come verrà illustrato nel successivo paragrafo, non sono inerti, ndr) *di polvere totale; le particelle di diametro fra 1 e 5 micron costituivano dal 4,5 % al 30,5 % in peso della polvere totale. In un altro impianto di PVC, ubicato in Sardegna, Frongia et al. (1974) stimano nell'area di insacco una polverosità media di 10.000 pp/cm³, con granulometria di circa 1 micron. Jones et al. (1988) stimano che gli addetti all'insacco e all'essiccamento siano esposti a livelli di polveri tra 0,38 e 2,88 mg/mc*». ¹

Per la valutazione del rischio dovuto alla polverosità ambientale esistono vari metodi e criteri.

«*La massa totale di polvere esprime il grado di inquinamento ambientale comprendente sia la quantità o dose ponderale di polvere che si deposita nelle prime vie aeree sia la parte inalabile*».

¹ R.Piratusu, E.Chellini, F.carnevale, M. De Santis, C.Bracci, P.Comba - Rapporto ISTISAN 22/97.

«Tale valore ha grande importanza igienica in quanto rappresenta da un lato l'entità di sovraccarico delle prime vie bronchiali, che con il prolungarsi del tempo di esposizione è causa di broncopneumopatie croniche specifiche, e dall'altro permette di valutare indirettamente l'entità del rischio in un reparto a seconda del grado di polverosità» (omissis)².

Il campionamento e la misurazione della massa totale non presentano particolari difficoltà, per cui questo è un metodo molto usato.

«Come limite di soglia per una polvere contenente fino all'1 % di quarzo³ l'ACGIH considera di 10 mg/m³; oltre tale valore devono essere presi provvedimenti immediati e sarà opportuna una revisione e verifica dell'impianto»⁴

Questo metodo non tiene conto della granulometria delle polveri e quindi dell'effetto determinato dalla loro capacità di penetrare e depositarsi in tratti particolari delle vie respiratorie; si tratta comunque di un parametro cautelativo che concorre a definire le caratteristiche di una data esposizione.

Per tenere conto dei meccanismi sopradetti sono state tracciate ai fini igienico - industriali (dal British Medical Resource Council, dalla ISO 1983, dall'ACGIH 1985) delle curve standard di respirabilità percentuale (cioè percentuale di polvere che raggiunge gli alveoli polmonari) in funzione della granulometria.

L'ACGIH sta riesaminando varie sostanze presenti negli ambienti di lavoro sotto forma di polveri con l'obiettivo di definire per ogni sostanza la frazione dimensionale più strettamente associata con gli effetti sulla salute e la concentrazione in peso, per tale frazione dimensionale, che dovrebbe costituire il TLV.

Il TLV selettivo della dimensione delle particelle viene espresso sotto tre forme differenti:

- TLV per la massa delle Particelle Inspirabili, per le sostanze dannose quando si depositano in qualsiasi tratto delle vie respiratorie;
- TLV per la Massa delle Particelle Toraciche, per le sostanze dannose quando si depositano in qualsiasi tratto delle vie respiratorie e della regione a scambio gassoso;
- TLV per la Massa delle Particelle Respirabili, per le sostanze dannose quando si depositano nella regione di scambio gassoso.⁵

Non va taciuto che si tratta di una metodologia valutativa che presenta molte controindicazioni sul piano scientifico. Per restare alle polveri di PVC ci limitiamo a ricordare alcuni fattori:

- per le particelle che inglobano sostanze cancerogene e mutagene come il CVM presente nelle polveri di polimero tal quali nonché altri agenti cancerogeni presenti nelle particelle delle «*miscele blender*» (esempio coloranti, cadmio, piombo e loro sali, plastificanti, altri), l'unico TLV scientificamente valido è quello corrispondente al valore zero (= esposizione nulla per gli addetti agli agenti cancerogeni);

2 C. Melino, op. cit., pag. 417.

3 Per le polveri cosiddette «NOCP» ovvero classificate come prive di una tossicità specifica, si veda il successivo paragrafo 8.4.

4 C. Melino, op. cit., pag. 417.

5 Giornale degli Igienisti Industriali, supplemento al vol.21 n.1 gennaio 1996, Valori limite di soglia di esposizione, ACGIH 1995/96.

- la micromorfologia interna e superficiale delle particelle di cui si discorre (ovvero il loro grado di porosità), influisce notevolmente sul grado di migrazione - dall'interno verso l'esterno - delle sostanze in esse inglobate (nel caso delle polveri di PVC: il CVM, i plastificanti e gli altri additivi presenti in un dato formulato produttivo). In altri termini, a parità di diametro si possono avere particelle con una diversa micromorfologia interna, ovvero con un diversa superficie specifica e quindi una diversa porosità che determina gradi diversi di migrazione (dall'interno della particella alla sua superficie) delle sostanze tossico nocive inglobate.
- Il diverso grado di affinità tra la matrice polimerica costituente le particelle e le sostanze in esse inglobate, nonché i parametri fisici (temperatura e pressioni) di processo e ambientali, sono ulteriori fattori che influiscono sul grado di migrazione specifica dall'interno verso l'esterno delle sostanze inglobate.
- Come è intuibile, i fattori prima richiamati a loro volta influiscono sul passaggio delle sostanze tossico-nocive alle diverse superfici di contatto peculiari delle vie del sistema respiratorio e tutto questo anche in funzione della superficie specifica sviluppata dalle particelle in funzione dei loro diametri (si ricorda che le particelle di PVC non presentano una superficie liscia ma viceversa presentano gradi diversi di discontinuità superficiale).

Per inciso, il fenomeno della migrazione del CVM dalle particelle di polimero nelle quali è inglobato e del conseguente inquinamento dell'ambiente di lavoro è ben noto agli addetti all'insaccamento e ai magazzini del Petrolchimico di Porto Marghera, in termini di macroscopica perdita di peso del prodotto insaccato.

Nella Figura 8.11, collocata al termine del capitolo, sono riportate le tre curve che definiscono le tre frazioni di massa di particelle inspirabili, toraciche e respirabili secondo la proposta ACGIH.

Nelle seguenti figure 8.12, 8.13, 8.14 sono riportati i grafici già presentati precedentemente, nei quali è evidenziata, con colore scuro, la frazione di polveri respirabili (secondo la curva ACGIH) rispetto al totale delle polveri prelevate nei tre campionamenti ai reparti CV24, CV14 e CV6.

Si vede come al reparto CV 24 circa il 53 % in peso delle polveri aerodisperse rientri nella frazione respirabile, mentre al reparto CV 14 tale frazione è di circa il 42 % ed al reparto CV6 di circa il 36 %.

Figura 8.12
Frazione respirabile delle polveri aerodisperse di PVC nel reparto CV24

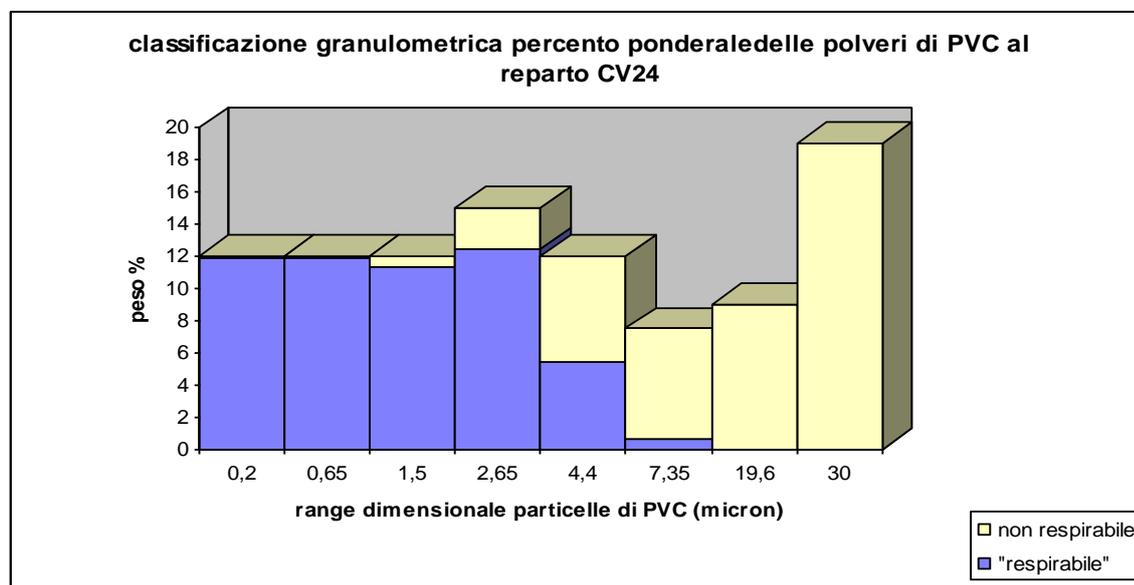
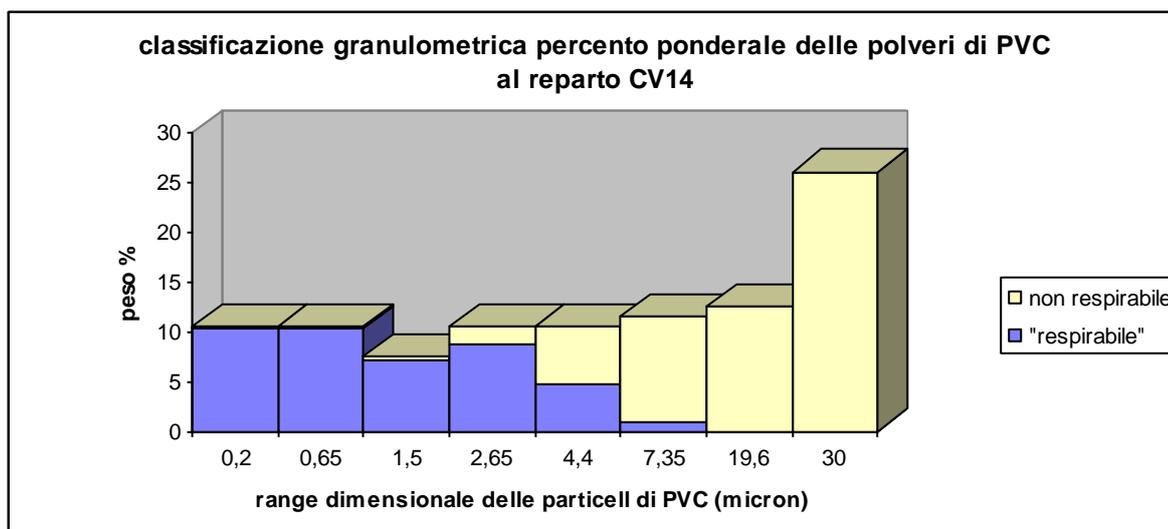
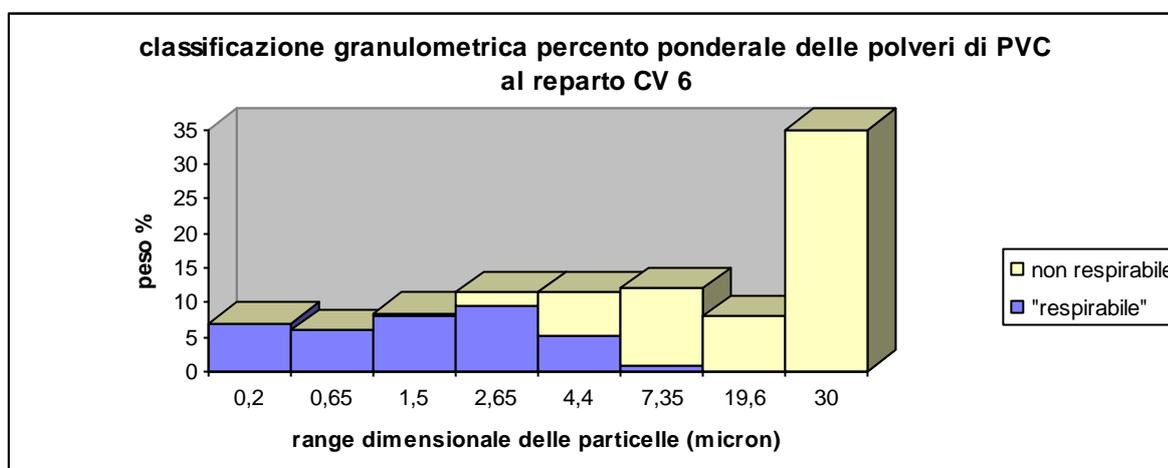


Figura 8.13**Frazione respirabile delle polveri aerodisperse di PVC nel reparto CV14****Figura 8.14****Frazione respirabile delle polveri aerodisperse di PVC nel reparto CV6**

8.4 Composizione chimica delle polveri

Come noto, nessuna polvere è «*inerte*»; tutte le polveri se respirate hanno un effetto nocivo; gli igienisti industriali hanno sostituito il termine polveri «*inerti*» usato negli anni '70, prima con il termine «*polveri fastidiose*» e poi con «*particelle non altrimenti classificate* (PNOC) ».

Se poi le polveri contengono sostanze chimiche, oltre all'azione patogena sul sistema respiratorio, hanno altri effetti tossici che dipendono dalla quantità e qualità delle sostanze contenute.

Il prodotto finito proveniente dai reparti **CV6, CV14/16, CV 24/25** è composto da PVC in forma di polvere, senza additivi, con le sole impurità dovute alla lavorazione e cioè con residui di CVM, DCE, emulsionanti, sospendenti, catalizzatori.

Tra questi residui quello più importante agli effetti dei danni alla salute è il CVM .

Le prime polimerizzazioni portano a resine PVC contenenti sino a 2000 ppm in peso di CVM ¹.

Nella monografia n.7 dello IARC (1974) si riporta che il PVC ha contenuti di CVM compresi fra 200 e 400 ppm in peso.

La presenza di CVM monomero libero comporta rischi non solo per i lavoratori ma anche per la salute degli utilizzatori e della popolazione in generale. Il CVM infatti migra dal prodotto finito alle sostanze con cui viene in contatto e con l'ambiente, contaminandoli.

Ad esempio recentemente (1999) l'EPA (Environmental Protection Agency) Regione 7 ha accertato che in alcuni acquedotti realizzati con tubi in PVC tra il 1969 ed il 1970, esiste una contaminazione della acque da CVM dovuto al passaggio di CVM dal tubo all'acqua. La contaminazione può essere pericolosa per la popolazione e l'EPA ha allertato le società che gestiscono gli acquedotti.

Il problema è particolarmente grave per gli imballaggi per sostanze alimentari.

Nelle «*specifiche*» delle resine prodotte a Porto Marghera il CVM residuo nel polimero è fissato ad un valore massimo di 100 ppm. Queste specifiche fanno giustizia delle dichiarazioni tranquillizzanti dei Consulenti Tecnici dei Difensori degli Imputati che, in più occasioni hanno fornito valori inferiori per il CVM residuo nel polimero, in relazione ai diversi periodi produttivi considerati. Infatti queste specifiche di prodotto sono contenute nel Manuale Operativo del Reparto CV14/16, dal quale risulta che l'ultima società che ha aggiornato tale manuale - ovvero che ha inserito ulteriori pagine nello stesso - è la società Montepolimeri che ha iniziato ad operare, al Petrolchimico come in altri stabilimenti Montedison, dal 1981 in poi. Pertanto, per i PVC prodotti a Porto Marghera, quanto meno per quelli prodotti presso gli impianti CV14/16, il valore di riferimento per il CVM residuo nel polimero

¹ R.N.Wheeler, *Environmental Health Perspec.*, **41** (1981) 123-128.

è quello riportato nelle schede delle specifiche di prodotto suddette; schede riportate come Allegato 11.

Al riguardo, va sottolineato che nel 1978, a livello comunitario e solo agli inizi degli anni '80 in Italia, sono stati stabiliti limiti per il CVM negli imballaggi per alimenti ².

Attualmente «*Nella resina prodotta, il contenuto di CVM è inferiore a 10 ppm per molti usi finali, ma inferiore a 1 ppm per gli imballaggi alimentari.*» ³

Non sappiamo nell'impianto di Porto Marghera quale sia la percentuale di produzione di PVC per imballaggi alimentari. Si ricorda che nel 1997 il consumo italiano di PVC è stato di circa 940.000 tonnellate, delle quali circa 46.000 destinate agli imballaggi per alimenti. Si può stimare che oltre il 90% della produzione di Porto Marghera sia destinata ad usi diversi dagli imballaggi per alimenti.

In conclusione si stima che fino ai primi anni '70 il residuo di CVM presente nelle polveri del prodotto finito fosse dell'ordine delle migliaia e centinaia di ppm.

Attualmente, al Petrolchimico di Porto Marghera, dai bollettini delle analisi effettuate dall'azienda⁴, che si producono come Allegato 12, il CVM residuo risulta essere compreso tra 1 e 3 ppm e, per la maggior parte delle resine, pari o minore di 10 ppm (sul punto si veda quanto esposto al precedente capitolo 7.1.4) .

Le polveri di PVC non possono quindi certamente essere considerate «*inerti*».

Oltre al CVM sono sicuramente state presenti e sono presenti, non sappiamo in che quantità, tracce delle altre sostanze impiegate nella produzione quali, il DCE, cancerogeno ed il mercurio, tossico, usato come catalizzatore nella produzione di CVM ottenuto a suo tempo per sintesi dell'acetilene presso il reparto CV10.

I compounds prodotti al reparto CV 5/15, oltre a queste impurità non volute, contengono degli additivi aggiunti appositamente al PVC, in percentuali elevate, per dargli particolari caratteristiche di resistenza meccanica, flessibilità, durezza, resistenza alla luce, resistenza elettrica, eccetera.

Secondo i dati della letteratura ^{5 6 7} i blends o compounds, a seconda delle caratteristiche tecniche che si vogliono dare agli articoli finiti, possono contenere,

2 Il DM 17.02.81 stabilisce un limite massimo di 1 mg/kg di CVM nei contenitori destinati a venire in contatto con le acque per alimentazione. Questo limite era già stato fissato tre anni prima dalla Direttiva 78/142/CEE.

3 G.Pezzin, C.Ciotti, Polimerizzazione in sospensione: Polivinilcloruro, Atti del Convegno Scuola su Processi Industriali di Polimerizzazione, Gargnano (BS), 9-14 giugno 1991, p.333.

4 Si tratta di bollettini di analisi prodotti dalle Difese degli Imputati/Enichem nel corso dell'udienza del 21 settembre 1999.

5 D.C.Miles, J.H.Briston, "Polymer Technology", Chemical Publishing Co. Inc., N.Y. 1979, capitolo 10, pp. 262-268.

6 F. Audiso, L.Pezzi, Un'esperienza di individuazione dei cancerogeni professionali nel comparto materie plastiche, Società Nazionale Operatori per la Prevenzione, Impatto Plastica, Milano, 6 febbraio 1987.

7 H.Saechtling, «Manuale delle materie plastiche» 3^a edizione, ed. Tecniche Nuove, pagg. 27-38 e pagg. 200-221.

oltre ai residui dei prodotti di sintesi di cui abbiamo precedentemente trattato, i seguenti additivi:

- **Stabilizzanti termici:**
 - composti inorganici e organici del piombo, in percentuale tra il 2 e l'8 % sulla matrice plastica di PVC;
 - miscele di composti del cadmio, bario, calcio e zinco, con una quantità di cadmio fino al 2 - 3 %;
 - composti organici dello stagno dal 1 al 3 %;
- **Stabilizzanti alla luce:** benzofenoli, benzotriazoli;
- **Antiossidanti:** fenoli, ammine aromatiche, fosfiti;
- **Lubrificanti:** paraffine, cere polietileniche;
- **Lubrificanti interni:** alcoli grassi, acidi grassi, esteri grassi, saponi, esteri di acidi dicarbossilici;
- **Aiutanti di processo:** acrilati, metacrilati;
- **Modificanti antiurto:** MBS, ABS, CPE, poliacrilati;
- **Cariche:** caolino, silicati, carbonati di calcio e magnesio;
- **Plastificanti:** ftalati (DOP), fosfati, trimellitati, poliesteri, paraffine clorate, esteri degli acidi adipico, zelaico e sebacico, alifatici bicarbonici, prodotti epossidici; i plastificanti possono essere aggiunti in quantità fino al 70 % della resina;
- **Ritardanti di fiamma:** fosfati, idrossido di alluminio, sesquiossido di antimonio, paraffine clorate, borato di zinco;
- **Coloranti.**

Molti di questi prodotti sono notoriamente tossici, mutageni e teratogeni, cancerogeni, come risulta dalle schede riportate nel capitolo 17 della presente relazione.

In particolare, la nocività del cadmio è tale che all'inizio degli anni '80 è stato vietato come stabilizzante in numerosi prodotti fabbricati con PVC (tubazioni, rivestimenti, articoli scolastici, tessuti) ed è stata vietata l'immissione sul mercato di prodotti fabbricati con PVC se stabilizzati con cadmio in quantità superiore allo 0,01 % in massa del polimero.⁸

Per quanto concerne la colorazione delle matrici di PVC va precisato che la stessa si effettua con coloranti organici e con pigmenti.

Merita segnalare che, nella famiglia dei coloranti organici utilizzati per la colorazione dei PVC:

- *“i colori diazoici, derivati da basi benzidiniche, chiamati pigmenti benzidinici, trovano applicazione per tutte le materie plastiche in generale”*⁹ (ivi compreso il PVC, ndr).

⁸ Decreto del Presidente della Repubblica 10 settembre 1982, n. 904. Attuazione della direttiva (CEE) n. 76/769 relativa alla immissione sul mercato ed all'uso di talune sostanze e preparati pericolosi.

⁹ G.M.Reiner, *“Pigmenti organici nella colorazione delle resine sintetiche”*, in *Materie Plastiche*, nov. 1957, pp. 923-926.

Citiamo ad esempio:

- fra i gialli benzidina: “giallo benzidina HG”; “giallo silotermo G-GR-R” che sono valutati come solidi alla luce ed “applicabili eccellenti” per la resistenza al calore;
- fra gli aranci benzidina: “arancio termosolido G”; “arancio silotermo G e D”; “arancio permanente G”; valutati con buona solidità alla luce e “applicabili molto buoni” per la resistenza al calore.

Va sottolineato che questi coloranti presentano una marcata tossicità oncogena (primariamente inducono il cancro della vescica) in quanto contengono nella loro molecola, il loro precursore, la benzidina, che è uno dei più conclamati cancerogeni. Infatti, la benzidina è classificata nel gruppo 1 dalla IARC come sostanza con “evidenza di cancerogenicità per l'uomo”^{10 11 12}.

Per quanto concerne i pigmenti va segnalato che gli stessi contengono metalli estremamente tossici; segnaliamo per esempio quelli a base di cadmio, ossidi di ferro, manganese, rame, piombo, molibdeno, titanio, cromo.

Da ultimo ricordiamo che nella colorazione dei PVC si utilizza anche nerofumo.

La presenza di alcuni di questi additivi nei compounds prodotti al CV5/15 è confermata da fonti aziendali:

- un dry blend contiene in media il 3,5 % di stabilizzante (di cui 70% piombo e 30% bario) (AdI impianto LS2 N. 6799 prot. 732346 del 19.6.73);
- dalle misurazioni delle polveri disperse nell'aria degli ambienti di lavoro nelle sale blenders del reparto CV5/15 risulta che, a seconda delle fasi di lavoro, piombo e cadmio sono presenti in quantità altissime (bollettini delle analisi ambientali citati nella relazione di sintesi dei Consulenti Tecnici del Pubblico Ministero ingegneri Giuseppe Nano e Paolo Rabitti, depositata nel luglio 1999, pag. 82 e seguenti, riportati nella successiva tabella 8.3);
- le polveri delle aspirazioni cappe blenders al reparto CV 5 hanno una percentuale di piombo del 2,6 - 3 % (relazione generale Tecneco del 25.5.1974, vol. V pagg. 163 - 168);
- nell'aria aspirata sulle calandre del reparto CV 5 i plastificanti sono in quantità variabile tra il 14 % ed il 113 % rispetto al peso del PVC (relazione generale Tecneco del 25.5.1974 vol.V pagg. 165-168);

¹⁰ OMS, IARC, “Monografie sulla valutazione dei rischi cancerogeni per l'uomo - valutazioni complessive di cancerogenicità”. Aggiornamento delle monografie IARC vol. 1-42 supplemento 7. Edizione italiana 1989, a cura di F. Carnevale, ed. EDS, Roma 1989, pagg. 127-130.

¹¹ Circa la tossicità della benzidina e dei suoi sali (numero CAS 92-87-5), va segnalato che il D.LGS. 25.1.1992, n.77. - “Attuazione della Direttiva 88/364/CEE in materia di protezione dei lavoratori contro i rischi di esposizione ad agenti chimici, fisici e biologici durante il lavoro” all'art. 1 recita fra l'altro “Il presente decreto prescrive misure per la tutela della salute dei lavoratori contro i rischi di esposizione durante il lavoro ai seguenti agenti chimici: (omissis)

c) benzidina e suoi sali (numero CAS 92-87-5) ... ” (omissis)

2. “le disposizioni di cui al comma 1 (quello precedente, ndr) si applicano alle attività alle quali sono addetti lavoratori subordinati o ad essi equiparati ai sensi dell'art. 3 del DPR 303/56”.

¹² La benzidina (sinonimo di 4,4 diaminobifenile) è la prima sostanza elencata nel gruppo I “ammine aromatiche che... hanno dimostrato attività cancerogena e che ... vanno trattate come tali dal punto di vista delle misure prevenzionali e protettive” dell'allegato 1 della Circolare del Ministero del Lavoro del 12.6.1979 n. 46.

- dalle schede informazioni di sicurezza dei formulati di PVC inserite nel manuale operativo del reparto CV5/15 (es. scheda 25 bis/pol luglio 1979; scheda 75/pol maggio 1987) risulta che in vari PVC sono contenuti Zinco, Piombo, ftalati e Sesquiossido di Antimonio.

Nella relazione Tecneco sopra citata vi sono altri dati significativi riguardanti la contaminazione da polveri:

- pag. V 169: « *Il reparto CV5/15 presenta uno strato di polvere permanente, anche se trascurabile rispetto al volume di prodotto che circola giornalmente*» (per cogliere il significato del termine «*trascurabile*» bisogna avere presente che la produzione giornaliera è di circa 300 tonn!);
- pagg. V 164-165: i camini del reparto CV5 (19 camini nel raggio di una ventina di metri) emettono in atmosfera più di 0,18 Kg/giorno di particelle piombo, 8,7 - 10,2 Kg/giorno di polveri PVC e 0,47-3,90 Kg/giorno di plastificanti;
- pagg. V 166-167: il reparto CV15 emette in atmosfera 21,9 -101,7 Kg/giorno di polveri di PVC e 2,6 Kg/giorno di Pb;
- pagg. V 177-178: dai camini del reparto CV6 vengono emessi oltre 875 Kg/giorno di polveri di PVC e 2462 Kg/giorno di CVM;
- pag. V 181: il reparto CV6 «*è ubicato nel vecchio petrolchimico e risente della eccessiva concentrazione soprattutto per quanto concerne l'ambiente di lavoro e l'igiene relativa. ... Per migliorare l'ambiente di lavoro tutte le finestre sono state rese apribili*» (sic);
- pagg. V 185-187: il reparto CV 14/16 emette oltre 1274 Kg/giorno di CVM e 546 Kg/h di polveri di PVC;
- pag. V 188: nella sala pesatura additivi «*.. a detta del caporeparto il sistema di aspirazione non funziona...*»;
- pag. V 189: «*... nonostante la filtrazione l'aria trascina quantità discrete di polvere che sono ben visibili sul tetto*»; «*... nell'ambiente c'è polvere...*»;
- pag. V 195-197 : il reparto CV 24/25 emette dai camini delle linee di essiccamento, dagli sfiati dei silos e degli autosilos oltre 1868 Kg/giorno di polveri di PVC e 3730 Kg/giorno di CVM. Su questi sfiati, ancora nel 1974, non esistono sistemi di abbattimento;
- pag. V 198: diversamente dal reparto CV14/16, il CV 24/25 è costruito all'aperto ed i problemi igienici sono meno gravi.

Le quantità emesse si riferiscono solo ad alcune delle emissioni; per altre emissioni, che sono la maggior parte, non vi sono dati; le quantità totali sono sicuramente molto maggiori di quelle sopra riportate. Inoltre gli inquinanti citati sono solo i principali.

I reparti sono a poca distanza gli uni dagli altri:

- il reparto CV6 è contiguo al reparto CV8 (vedi figura 10.3 nel capitolo 10) e dista poche decine di metri dal reparto dal reparto CV11/10 che produceva DCE e CVM e dal reparto CV5/15;

- il reparto CV5/CV15 si trova a pochi metri dai reparti CV6 e CV8 e a poche decine di metri dal reparto CV11/CV10;
- il reparto CV14/16 era ubicato a 6-10 metri dal reparto CV11/CV10.

Le emissioni di un reparto contaminano pertanto anche i reparti vicini; gli addetti sono quindi esposti sia agli agenti tossico-nocivi emessi negli ambienti di lavoro dagli impianti sui quali operano, sia a quelli provenienti dagli impianti limitrofi.

Altre informazioni significative sono contenute nelle richieste di investimento e nelle relazioni tecniche allegate:

- impianto LS2, relazione tecnica allegata alla AdI N.6799 prot.732346 del 19.6.73 : *« .. si è verificato quanto previsto, che cioè senza un adeguato impianto di aspirazione (cappe), la polverosità che si sviluppa è tale da recare sicuramente pregiudizio alla salute degli operatori. Infatti essendo il quantitativo medio di d.b. (dry blend ndr) prodotto variabile da 100-300 Kg. e le perdite essendo pari al 3% (vedi lavorazione discontinua), il quantitativo di polvere nell'ambiente può oscillare da 3 a 9 Kg/die. Poiché un dry blend contiene in media il 3% di stabilizzante (sali di Pb, di Ba/Cd), la presenza di sali tossici nell'ambiente di lavoro potrebbe aggirarsi da 90 a 270 gr./die».*
- Reparto CV15 (RdA 721138 del 22.5.72, riportata nella C.T. ing. Maccari del 11.6.99): *«Attualmente gli scarichi delle cappe dei blenders non sono muniti di impianto di abbattimento polveri. Ciò determina una ricaduta delle polveri sul reparto (si tratta di polveri contenenti sali di piombo) ed in particolare in sala blenders. La concentrazione di sali di Pb all'interno del reparto, dove lavorano 230 persone è molto superiore ai limiti ammessi dalla legge 615 (0,01 - 0,05 mg/mc) ».*
- Al CV5/15 (RdA N. 731924 del 13.6.73) parte delle resine, almeno 8000 tonn/anno, viene caricata nelle macchine operatrici manualmente, mediante trasporto, taglio e rovesciamento dei sacchi a perdere. La lavorazione è a circuito aperto. La lavorazione è giudicata «inadeguata» sotto il profilo ambientale per il rumore (da 85 a oltre 90 dBA), per il calore (temperature di 50 °C), e per le polveri. Gli additivi, tra cui il piombo, vengono pesati e caricati a mano.
- Reparto CV6 (RdA 313409 del 28.6.73). Depolverizzazione zona insaccaggio CV6. Giustificazione investimento: *«migliorare le condizioni tecnico ambientali (abbassare il tenore di polvere di CPV presenti nell'ambiente ad un valore accettabile)».*
- Reparto CV25 (RdA 741194 del 24.4.74). Abbattimento polveri PVC. Giustificazione investimento: *«abbattimento e recupero polveri disperse dai silos di stoccaggio» .«Lo scarico all'aria del trasporto pneumatico di alimentazione ai sili trascina PVC che attualmente si disperde all'aria nella zona circostante...».*

A causa della loro composizione le polveri di PVC nell'aria dei reparti in esame, in particolare del CV5/15 e dell'impianto pilota dove vengono lavorati i compounds, non possono essere certo essere considerate "inerti".

Esercitano anzi molteplici effetti, pneumoconioeni, tossici, cancerogeni, irritanti, la cui sinergia non è stata ancora studiata.

E' da notarsi anche, come si è visto al paragrafo precedente ed in particolare alle Figure 8.7 e 8.10, che le particelle di PVC, essendo costituite da agglomerati di particelle più piccole ed avendo una forma irregolare, hanno una superficie specifica esterna maggiore di quella che avrebbe una particella sferica di uguale diametro. Ciò aumenta la superficie di contatto tra la particella ed i fluidi all'interno dell'organismo e facilita la cessione delle sostanze tossiche contenute nelle particelle, anche in relazione ai fattori che determinano la migrazione specifica dall'interno verso l'esterno delle sostanze tossiche e cancerogene (CVM) in esse inglobate, di cui si è detto al paragrafo precedente.

Una valutazione corretta della tossicità-nocività delle polveri da PVC dovrebbe quindi tenere conto di tutti questi fattori.

Prendiamo ora in esame i bollettini delle analisi fatte dall'azienda negli anni 1974-1985 presso i reparti CV5/CV15 e citati nella Relazione di sintesi dei periti del PM ingegneri G. Nano P. Rabitti (pag. 82 e segg.) e, per una prima indicativa valutazione dei rischi, facciamo riferimento ai criteri stabiliti dall'ACGIH.

Notiamo anzitutto che nei rilievi aziendali sono state prese in esame solo alcune delle sostanze presenti: polveri cosiddette «*inerti*», piombo, cadmio, DOP, CVM; tutti gli altri additivi ed impurità sono ignorati; la situazione reale degli ambienti di lavoro è quindi sicuramente peggiore di quanto non appaia dai bollettini in esame.

I valori limiti di soglia stabiliti dall'ACGIH per le «*particelle non altrimenti classificate (PNOC)*» e per le sostanze chimiche sopra citate sono riportati nella Tabella 8.2.

TABELLA 8.2

Valori limiti di soglia stabiliti dall'ACGIH per le «particelle non altrimenti classificate» e per alcune sostanze chimiche che appaiono nei bollettini aziendali negli anni 1974 -'85.

<i>Sostanza</i>	<i>TWA ACGIH 1978 (mg/m³)</i>	<i>TWA ACGIH 1995 (mg/m³)</i>
PNOc	10 (c)	10 (c)
Piombo	0,15	0,05 (a) (b)
Cadmio	0,05	0,01 (a) (b) (c)
Bario	0,5	
DOP		5 (a)

- (a) Definito da altre fonti cancerogeno umano, sospetto o confermato.
 (b) Cancerogeno per l'animale.
 (c) Polvere particelle inalabili (totali).

Come è noto i valori TLV «non costituiscono una netta demarcazione tra livello di sicurezza e livello di pericolo» ma costituiscono degli indicatori utili per la valutazione del rischio e la programmazione degli interventi di bonifica. Che il rispetto dei limiti TLV non sia una garanzia sufficiente per la salute è dimostrato anche dal fatto che molti valori TLV sono mutati nel corso degli anni; i casi del CVM e del cadmio (il primo ridotto di 500 volte dall'OSHA nel 1974 ed il secondo di 5 volte nel giro di due decenni) costituiscono due esempi evidenti.

Secondo l'ACGIH ¹³: «Quando due o più sostanze nocive che agiscono sullo stesso sistema dell'organismo sono presenti contemporaneamente, bisogna prendere in attenta considerazione gli effetti combinati piuttosto che quelli dei singoli componenti. In mancanza di una dimostrazione contraria gli effetti delle diverse sostanze nocive debbono essere considerati come additivi»

Nella Tabella 8.3 riportiamo i valori di inquinamento ambientale riportati nei bollettini di analisi dell'azienda già citati, integrandoli con il calcolo del fattore di superamento R del limite TLV calcolato per le miscele, come previsto dall'ACGIH.

Il fattore di superamento è definito come:

$$R = C_1/T_1 + C_2/T_2 + \dots$$

¹³ Giornale degli Igienisti Industriali, supplemento al vol.21 n.1 gennaio 1996, Valori limite di soglia di esposizione, ACGIH 1995/96.

Dove:

C_1 = concentrazione della sostanza in esame rilevata nell'aria;

T_1 = valore limite corrispondente.

Se il valore di R supera l'unità allora il limite per la miscela deve considerarsi superato.

Dalla Tabella 8.3 si può rilevare che in numerose posizioni di lavoro i limiti sono superati di decine, centinaia ed anche migliaia di volte!

Si può obiettare che alcune misure non si riferiscono all'esposizione giornaliera di otto ore ma ad operazioni che possono avere durata limitata a 10 - 20 minuti, e quindi vanno considerati dei Valori limiti di soglia per breve tempo di esposizione (STEL).

«Per la grande maggioranza delle sostanze aventi un TWA, non sono disponibili conoscenze tossicologiche sufficienti per giustificare uno STEL. Ciononostante, è bene tenere sotto controllo le escursioni al di sopra del TWA anche nei casi in cui la media ponderata delle otto ore risulta entro limiti raccomandati». Omissis...

«Le escursioni per esposizione di breve durata possono superare un valore pari a tre volte il TLV-TWA per non più di 30 minuti complessivi durante al giornata lavorative e, in nessun caso, un valore pari a 5 volte il TLV-TWA, sempre nel presupposto che il TLV-TWA non venga superato». ¹⁴

Pur facendo in generale riserva sui valori dei TLV-TWA e dei MAC (proposti dalle diverse agenzie internazionali) per la loro più o meno grave carenza in termini di attendibilità scientifica ¹⁵, va sottolineato che i valori limiti proposti dall'ACGIH sono tra i meno cautelativi per la salute degli esposti, ciò nonostante, la Tabella 8.3 evidenzia in modo chiarissimo che il valore TLV è superato ben più di 5 volte!

Situazioni di questo tipo non avrebbero mai dovuto essere poste in essere e, comunque, richiedevano immediati interventi di bonifica, cosa che la tecnologia dell'epoca consentiva senza alcuna difficoltà (si veda il paragrafo 8.6).

I bollettini già citati, riportati in Tabella 8.3, evidenziano invece, dal 1977 al 1985, sugli stessi impianti, un aumento della polverosità anziché una diminuzione!

¹⁴ Giornale degli Igienisti Industriali, supplemento al vol.21 n.1 gennaio 1996, Valori limite di soglia di esposizione, ACGIH 1995/96.

¹⁵ R. Guariniello, "I TLV delle sostanze chimiche nella Giurisprudenza della Corte di Cassazione", La Medicina del Lavoro, 1, 3-8, 1982; F. Carnevale, G. Moriani, "Teoria, pratica e prospettive dei MAC", Medicina dei Lavoratori, Anno X - N. 3-4, Maggio-Agosto 1983; B. Castleman, G. E. Ziem, "Corporate Influence on Threshold Limit Values", Am. J. Of Ind. Medicine, 13: 531-559, 1988 dei TLV; G.E. Ziem, B. Castleman, "Threshold Limit Values: Historical Perspectives and Current Practice", J. Of Occ. Medicine, 31 N.11/November 1989.

8.5 Granulometria e velocità di sedimentazione

Le particelle di polvere sospese nell'aria tendono a cadere ed a sedimentare per via del proprio peso. Dal punto di vista igienico ciò è positivo perché se le particelle si depositano l'aria resta più pulita. La velocità di caduta dipende dalle dimensioni della particella, dalla forma, dalla densità; si può calcolare che nel caso di particelle «sferiche» di PVC le velocità di caduta sono quelle riportate nella Tabella 8.4:

TABELLA 8.4

Velocità di caduta delle particelle di PVC al variare dei loro diametri

<i>Diametro della particella (micron)</i>	<i>Velocità di caduta (mm/sec)</i>	<i>Tempo impiegato per cadere di 1 m.</i>
100	115	9 secondi
10	1,5	11 minuti
4,4 (vedi reparto CV 14)	0,3	55 minuti
2,6 (vedi reparto CV 24)	0,1	2 ore e mezza
1	0,015	18 ore e mezza
0,1	0,00015	1852 ore

In realtà le velocità di caduta sono minori essendo le particelle di forma irregolare ed essendo quindi maggiore l'attrito con l'aria. La tabella è stata calcolata per particelle di PVC di densità pari a $0,5 \text{ kg./dm}^3$. Per densità maggiori la velocità aumenta leggermente.

Per particelle di diametro inferiore a 0,1 micron, prevalgono, rispetto alla forza di gravità, le forze dovute al moto browniano ed alla attrazione elettrostatica e le leggi precedenti non sono più applicabili.

Se, per ipotesi, l'aria di un ambiente di lavoro fosse perfettamente ferma e la produzione di polvere si fermasse, nell'arco di una giornata tutta la polvere in sospensione nell'aria - o almeno quella con granulometria maggiore di circa un micron - sedimenterebbe e l'aria resterebbe pulita.

Ciò è assolutamente impossibile nella realtà: in un ambiente di lavoro industriale vi sono sempre moti convettivi dovuti alla presenza di fonti di calore, correnti d'aria dovute alla presenza di aperture verso l'esterno, correnti d'aria dovute ai movimenti delle persone, dei mezzi e degli impianti. La velocità di tali correnti d'aria varia da alcuni centimetri a parecchie decine di centimetri al secondo ed è maggiore della velocità di sedimentazione.

Ciò significa che negli ambienti di lavoro industriali solo la polvere molto grossolana tende a depositarsi mentre la polvere «respirabile», con granulometria inferiore a circa 10 micron, la più nociva, resta praticamente sempre in sospensione nell'aria.

Una volta che la polvere si è dispersa nell'aria l'unico modo di ridurla consiste nel ventilare gli ambienti di lavoro, favorendo cioè, con mezzi meccanici o naturali, il ricambio dell'aria inquinata con aria pulita proveniente dall'esterno.

Si noti che con la **ventilazione generale** non si ottiene l'eliminazione della polvere dall'ambiente di lavoro, ma solamente la sua diluizione.

Esistono invece sistemi più corretti per la bonifica degli ambienti di lavoro, che vengono citati brevemente nel paragrafo seguente.

8.6 Sistemi di prevenzione

Gli interventi di prevenzione che consentono di eliminare la nocività da polveri dagli ambienti di lavoro sono vari e numerosi.

Vi sono innanzitutto interventi tecnici che consentono di eliminare la formazione di polvere all'origine, prima cioè che questa si disperda nell'ambiente.

Citiamo ad esempio:

- la eliminazione dal ciclo produttivo delle sostanze più nocive o la loro sostituzione con altre non nocive o comunque meno nocive;
- la sostituzione di alcuni prodotti in forma di polvere (ad esempio gli additivi) con altri in forma liquida o di pasta;
- la effettuazione delle operazioni di carico e scarico con sistemi a ciclo chiuso (ad esempio con trasporto meccanico o pneumatico) anziché a mano, trasportando, scaricando, tagliando, rovesciando sacchi o manipolando recipienti aperti;
- la eliminazione delle operazioni di pesatura a mano, a ciclo aperto, impiegando sistemi di pesatura meccanizzata (contatori volumetrici, dosimetri, celle gravimetriche);
- la effettuazione delle operazioni manuali sotto sistemi di aspirazione localizzata; in pratica installazione di cappe aspiranti a geometria appropriata e collocate molto vicino al punto di lavorazione, in grado di catturare le polveri prima che si disperdano ed investano il lavoratore;
- la verifica della tenuta di tutti gli impianti per evitare la fuoriuscita di polvere (attraverso idonei interventi di manutenzione preventiva, conservativa, programmata);
- il mantenimento degli impianti in depressione per evitare che in caso di perdite nella tenuta si abbia una fuoriuscita del prodotto; la utilizzazione di sistemi di trasporto pneumatico in depressione anziché in pressione (come quelli erroneamente adottati sugli impianti PVC del Petrolchimico di Porto Marghera);
- l'abbattimento degli inquinanti prima di emettere gli scarichi in atmosfera, per evitare che gli inquinanti rientrino negli ambienti di lavoro (oltre che per evitare la contaminazione dell'ambiente esterno).

Vi sono poi misure di tipo organizzativo:

- la regolare manutenzione degli impianti;
- la rigorosa pulizia dell'ambiente, aspirando ad esempio le polveri depositate con aspiratori industriali onde evitare che possano risollevarsi;

- la separazione degli ambienti in modo che le polveri provenienti da una lavorazione non contaminino altri ambienti;
- il non esporre alle polveri i lavoratori addetti alle operazioni sugli impianti: ad esempio con l'adozione di sale quadri isolate, interventi di manutenzione ad impianti completamente fermi e bonificati;
- la informazione, formazione, consultazione dei lavoratori e la loro partecipazione per affermare la sicurezza, la salute, l'ambiente salubre all'interno e all'esterno della fabbrica;
- l'adozione di istruzioni e procedure chiare e a disposizione di ciascun addetto di un dato ciclo produttivo;

Ed infine, come ultima possibilità, l'utilizzo dei mezzi di protezione personale che devono comunque essere idonei per le diverse situazioni lavorative che si vengono a determinare compreso le emergenze e che devono essere custoditi in un luogo idoneo e sempre accessibile ai potenziali utilizzatori nonché mantenuti costantemente in efficienza come prescrivono, fra gli altri, gli artt. 377 e 387 del DPR 547/55.

Tutti questi sistemi di prevenzione e protezione da molto tempo fanno parte delle norme di buona tecnica di igiene industriale. Il più noto manuale sui sistemi di aspirazione localizzata (ACGIH – «*Industrial Ventilation, a manual of recommended practice*») risale al 1951; nel 1976 era giunto alla quattordicesima edizione. Nella Figura 8.15 viene riportato, a puro titolo d'esempio, lo schema di un sistema di aspirazione localizzata impiegato per il riempimento dei sacchi, tratto da questo Manuale. Nella Figura 8.16 si riporta, per paragone, lo schema del sistema di aspirazione realizzato nel 1982 a presidio della zona di insacco della 1° e 2° linea del Reparto CV6 (Comunicazione interna 4709.03 datata 18.8.1982, agli atti); chiunque può notare che il sistema adottato è assai meno efficace, al fine della captazione delle polveri che si sviluppano durante il riempimento e chiusura del sacco, di quello indicato dalla ACGIH: infatti, le cappette di aspirazione sono poste lateralmente alla fonte invece di avvolgerla.

Al di là di questo confronto esemplificativo, resta fermo il fatto che le conoscenze tecnologiche e la disponibilità di apparecchiature sul mercato consentono da molti decenni di realizzare sistemi di insaccamento e di captazione delle polveri che non espongono gli addetti né diretti né indiretti.

Si ricorda infine che sistemi di prevenzione contro la dispersione delle polveri negli ambienti di lavoro sono stati resi obbligatori dalla legislazione italiana sulla igiene del lavoro già dal 1956. Citiamo alcune delle prescrizioni:

- Art. 21 del DPR 303/56: «*Nei lavori che danno luogo normalmente alla formazione di polveri di qualunque specie, il datore di lavoro è tenuto ad adottare i provvedimenti atti ad impedirne o a ridurne, per quanto è possibile, lo sviluppo e la diffusione nell'ambiente di lavoro ...*».
- «*Ove non sia possibile sostituire il materiale polveroso, si devono adottare procedimenti lavorativi in apparecchi chiusi ovvero muniti di aspirazione e di raccolta delle polveri, atti ad impedirne la dispersione. L'aspirazione deve essere*

effettuata per quanto possibile, immediatamente vicino al luogo di produzione delle polveri».

- Art. 4 del DPR 547/55 e art. 4 del DPR 303/56: *«i datori di lavoro devono rendere edotti i lavoratori dei rischi specifici cui sono esposti».*
- Art. 19 del DPR 303/56: *«il datore di lavoro è tenuto ad effettuare ogni qualvolta è possibile in luoghi separati le lavorazioni pericolose o insalubri allo scopo di non esporvi senza necessità i lavoratori addetti ad altre lavorazioni».*

Da alcuni documenti aziendali risulta che tali sistemi erano inapplicati:

- Documento Montecatini Edison n.25/75 del 9.7.75, a seguito di un sopralluogo al magazzino PVC: *«il personale, sia operante a quota zero, all'apertura dei sacchi, sia operante sopra l'autosilos, allo svuotamento dei sacchi, non fa sufficientemente uso dei mezzi protettivi delle vie respiratorie, che invece si renderebbero necessari data la non indifferente concentrazione di polveri da PVC in sospensione nell'aria». «Nel caso non sia possibile l'installazione di un adeguato impianto di recupero delle polveri presenti in sospensione nell'aria, si ravvede la necessità di rendere indispensabile l'uso al personale di mezzi personali di protezione....» .*
- Relazione TECNECO già citata, pag. V 181: *«... per migliorare l'ambiente di lavoro sono state rese apribili tutte le finestre»* si tratta dell'intervento più economico ma meno efficace; pag. V 191: *« ... è stata migliorata la ventilazione mediante apertura di finestre...» .*
- Manuale operativo CV15 - Cambi produzione - posiz. 1.2. Operatore bambury: *«rimuovere il materiale all'interno della taglierina con leggero getto d'aria»;* operatore trasferimento granulo: *«aprire il ciclone D504 ... pulendo all'interno con un leggero getto d'aria», «pulire le valvole stellari con un leggero getto d'aria».*

TABELLA 8.3
Concentrazione delle polveri in ambiente di lavoro delle sale Blender

Bollettino 49/207-02 del 31.1.74 reparto CV5 (concentrazioni in mg/mc)

<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R ('78)</i>	<i>R ('95)</i>	<i>note</i>
14/10/73	blender 3			4,2		28	84	durante caricamento blender
25/10/73				4,26		28	85	durata prove 20'
08/10/73	blender 17			20,3		135	406	caricamento materie prime
				3,67		24	73	
				3,9		26	78	

Bollettino 461/203-02 del 21.10.77 reparto CV5 (concentrazioni in mg/mc)

<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R ('78)</i>	<i>R ('95)</i>	<i>note</i>
30/08/77	blender 2	17,6	1,8					durata prove 20'
		6,9	0,7					caricamento materie prime
		7,4	0,7					
		9,4	0,9					
01/09/77	blender 3	17,8	1,8					
		10,0	1,0					
		13,5	1,4					
		16,5	1,7					

Note.

La colonna **R polv.** Indica di quante volte viene superato il limite TWA ACGIH per le polveri PNOC.

Le colonne **R ('78)** e **R ('95)** indicano rispettivamente di quante volte vengono superati i limiti TWA ACGIH stabiliti negli anni 1978 e 1995 per la miscela Piombo Cadmio.

Bollettino 461/203-02 del 21.10.77 reparto CV15 (concentrazioni in mg/mc)

<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R('78)</i>	<i>R('95)</i>	<i>note</i>
13/06/77	blender 11	24,7	2,5	2,87		19	57	durata prove 20'
07/07/77			0,0	0,35		2	7	caricamento materie prime
30/08/77			0,0	0,4		3	8	
30/08/77		13,2	1,3	2,12		14	42	
13/06/77	blender 12	12,5	1,3			0	0	
01/06/77		29,0	2,9	3		20	60	
05/06/77			0,0	0,27		2	5	
04/07/77	blender 14	25,0	2,5	0,22		1	4	
07/07/77			0,0	5,5		37	110	
05/07/77	blender 15	14,2	1,4	7,1		47	142	
08/07/77		18,9	1,9	2,76		18	55	
11/07/77			0,0	0,74		5	15	
01/07/77	blender 16	42,5	4,3	2,15		14	43	
04/07/77		10,7	1,1	0,82		5	16	
11/07/77			0,0	0,36		2	7	
08/07/77	blender 18	25,5	2,6	0,36		2	7	
11/07/77			0,0	0,68		5	14	

Bollettino 512/381 del 16/11/83 reparto CV15 concentrazioni in mg/mc

<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R('78)</i>	<i>R('95)</i>	<i>note</i>
13/09/83	blender 11	105,9	10,6	6,93		46	139	posto operatore, durata prove 10'
		281,5	28,2	10,33	0,78	84	285	caricamento materie prime
		208,7	20,9	15	0,24	105	324	"scarsa ventilazione della cappa"
09/09/83	blender 12	131,0	13,1	26,99		180	540	
		40,7	4,1	8,33		56	167	
		94,9	9,5	20,25		135	405	
12/09/83	blender 13		0,0	0,46		3	9	
		29,4	2,9	3,43		23	69	
		191,3	19,1	30,43		203	609	
13/09/83	blender 17	39,7	4,0	1,76		12	35	posto operatore, durata prove 10'
16/09/83		17,1	1,7	0,61		4	12	caricamento materie prime
20/09/83			0,0	1,07		7	21	condizioni "normali"
20/09/83	blender 18	84,0	8,4			0	0	
?/9/83	blender 21	17,7	1,8		0,66	13	66	
16/09/83		11,6	1,2		0,58	12	58	
20/09/83		21,3	2,1		1,26	25	126	

Bollettino 512/381 del 16/11/83 reparto CV5 concentrazioni in mg/mc

<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R('78)</i>	<i>R('95)</i>	<i>note</i>
?/10/83	blender 3	35,4	3,5	14,5		97	290	caricamento materie prime
05/10/83		51,7	5,2	19,2		128	384	"scarsa aspirazione della cappa"
05/10/83		251,7	25,2	60,38		403	1208	

Bollettino 26/381 del 18/1/85 reparto CV 15 concentrazioni in mg/mc								
<i>data</i>	<i>impianto /linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R('78)</i>	<i>R('95)</i>	<i>note</i>
05/11/84	blender 11	198,6	19,9	24,3		162	486	caricamento materie prime
06/11/84		27,7	2,8	5,38		36	108	posto operatore
13/11/84		125,5	12,6	17,2		115	344	condizioni normali
06/11/84	blender 12	106,0	10,6	6,28		42	126	"scarsa aspirazione della cappa"
		546,8	54,7	83,9		559	1678	
08/11/84		116,9	11,7	19,35		129	387	
06/11/84	blender 13		0,0			0	0	
		155,0	15,5	35,98		240	720	
08/11/84		332,6	33,3	51,7		345	1034	
12/11/84	blender 14	33,7	3,4	1,49	0,16	13	46	
		38,5	3,9	0,85	0,15	9	32	
13/11/84		14,7	1,5	2,83	0,11	21	68	
08/11/84	blender 15		0,0	0,61		4	12	
12/11/84		14,9	1,5	3,33	0,097	24	76	
14/11/84		26,3	2,6	5,29	1,38	63	244	
20/11/84	blender 17	78,3	7,8	0,32		2	6	
		26,9	2,7	8,72	0,068	59	181	
22/11/84		13,6	1,4	5,84		39	117	
14/11/84	blender 18	143,3	14,3	1,94	0,106	15	49	
		124,4	12,4	4,67		31	93	
15/11/84		126,6	12,7	4,08		27	82	
14/11/84	blender 20	16,9	1,7	1,57		10	31	
15/11/84		99,5	10,0	23,9		159	478	
22/11/84			0,0	2,93		20	59	
19/11/84	blender 21	249,3	24,9	76,8		512	1536	
		36,8	3,7	3,45		23	69	
20/11/84		87,3	8,7	7,59		51	152	
09/11/84	blender 22	30,4	3,0	18,68		125	374	
20/11/84		10,5	1,1	0,31		2	6	
22/11/84		60,0	6,0	21,93	0,14	149	453	

Bollettino 26/381 del 18/1/85 reparto CV 5 concentrazioni in mg/mc								
<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R('78)</i>	<i>R('95)</i>	<i>note</i>
29/11/84	blender 3	184,9	18,5		20,28	406	2028	
		59,6			6,73	135	673	condizioni normali
		7,7			0,57	11	57	"scarsa spirazione dalla cappa"

Bollettino 42/381 del 22.1.86 reparto CV15 (concentrazioni in mg/mc)								
<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R('78)</i>	<i>R('95)</i>	<i>"durata dei prelievi in ambiente = 6 ore sorgente = 10 '</i>
20/11/85	blender. 1.11	57,5	5,8	15,34		102	307	a fianco operatore, caricamento mat.
26/11/85			0,0	0,75		5	15	condizioni normali
20/11/85	blender 1.12	57,6	5,8	15,75		105	315	
		33,0	3,3	4,36		29	87	
		38,3	3,8	9,05		60	181	media su 4 risultati
19/11/85	blender 1.13		0,0	0,26	0,2	6	25	a fianco operatore, caricamento mat.
22/11/85		276,2	27,6	26,73		178	535	
12/11/85	blender 1.14		0,0	1,9		13	38	
25/11/85			0,0	0,97		6	19	
19/11/85	blender 1.15	67,2	6,7	2,8	0,1	21	66	
28/11/85		10,6	1,1	15,6	0,18	108	330	
		61,1	6,1	8,04	0,126	56	173	media 6 risultati
26/11/85	blender 1.16	25,0	2,5		0,26	5	26	a fianco operatore, caricamento mat.
		29,0	2,9		1,56	31	156	
21/11/85	blender 1.18	11,2	1,1		0,3	6	30	media 6 risultati
			0,0	11,2		75	224	media 4 risultati
21/11/85	blender 1.20	6,5	0,7	0,13		1	3	a fianco operatore, caricamento mat.
		239,8	24,0	117,2		781	2344	
21/11/85	blender 1.21	18,0	1,8	0,054		0	1	
		205,8	20,6	101,5		677	2030	
21/11/85	blender 1.22	110,2	11,0	47,56		317	951	media 5 risultati

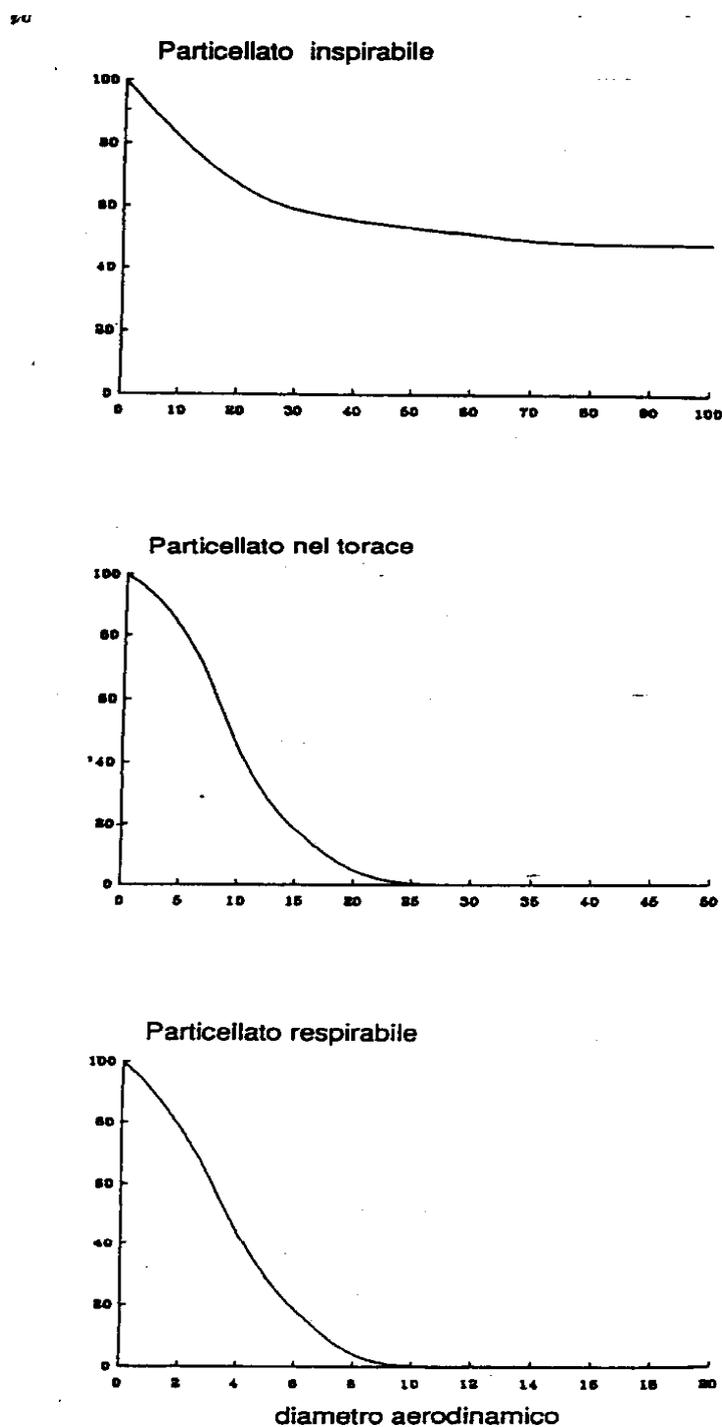
Bollettino 42/381 del 22.1.86 reparto CV5 (concentrazioni in mg/mc)								
<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R('78)</i>	<i>R('95)</i>	<i>note</i>
18/12/85	bl. linea 3	71,2	7,1	31,35		209	627	durante carica materie prime
		116,7	11,7	21,46		143	429	
23/12/85	I^ sala p.operat.		0,0	0,83	0,12	8	29	durante le pesate
			0,0	1,24		8	25	
23/12/85	II^ sala p. operat.		0,0		0,18	4	18	
			0,0	0,27	0,06	3	11	
	CV15 carica mat.prime							
06/12/85	blender 1.11	200,0	20,0	91		607	1820	campionamenti personali durata 4' e 8'
		100,0	10,0	29		193	580	
06/12/85	blender 1.12	26,7	2,7	4,27		28	85	campionamenti personali durata 3' e 5'
		24,0	2,4	2,56		17	51	
06/12/95	blender 1.13	13,4	1,3	8,8		59	176	campionamenti personali durata 3' e 11'
		90,9	9,1	3,63		24	73	
16/12/85	blender 1.14	176,7	17,7	70,67	1,2	495	1533	campionamenti personali durata 12' 4 9'
		31,2	3,1	6,67	1,84	81	317	
		82,9	8,3	27,07	0,39	188	580	
06/12/85	blender 1.15	44,0	4,4	16,8		112	336	campionamenti personali durata 10' e 13'
		43,0	4,3	16,3		109	326	
06/12/85	blender 1.16	228,5	22,9	92,57	3,154	680	2167	campionamenti personali durata 7' e 4'
		60,0	6,0	26		173	520	
09/12/85	blender 1.17	170,0	17,0	77	0,24	518	1564	campionamenti personali durata 4' e 4'
		30,0	3,0	0,4		3	8	
09/12/85	blender 1.18	50,0	5,0	8,7		58	174	campionamenti personali durata 4' e 5'
		376,0	37,6	57,6	28,48	954	4000	
		125,2	12,5	36,92	31,96	885	3934	media su 8 prove
18/12/85	blender 1.20	290,0	29,0	197	0,148	1316	3955	campionamenti personali durata 4'
09/12/85	blender 1.21	56,0	5,6	14,8	0,616	111	358	campionamenti personali durata 5'
09/12/85	blender 1.22	200,0	20,0	77,34	0,121	518	1559	campionamenti personali durata 3' e 6'
		246,0	24,6	8,87	18,9	437	2067	

Bollettino 42/381 del 22.1.86 reparto CV5 (concentrazioni in mg/mc)

<i>data</i>	<i>impianto/linea</i>	<i>polveri</i>	<i>R polv.</i>	<i>piombo</i>	<i>cadmio</i>	<i>R('78)</i>	<i>R('95)</i>	<i>note</i>
18/12/85	blender 3	140,0	14,0	104	0,11	696	2091	campionamenti personali durata 4' e 4'
		120,0	12,0	58	0,42	395	1202	
		175,4	17,5	76,67	3,386	579	1872	media su 6 prove (1.20,21,22 CV15,3CV5)
	sala pesate							
24/12/85	cappa unica	15,8	1,6	6,11		41	122	campionamenti personali durata 142'
23/12/85	cappa sinistra		0,0		0,39	8	39	campionamenti personali durata 146'
		10,1	1,0	3,11	0,197	25	82	media su 2 prove durante pesata mat. prime

Figura 8.11

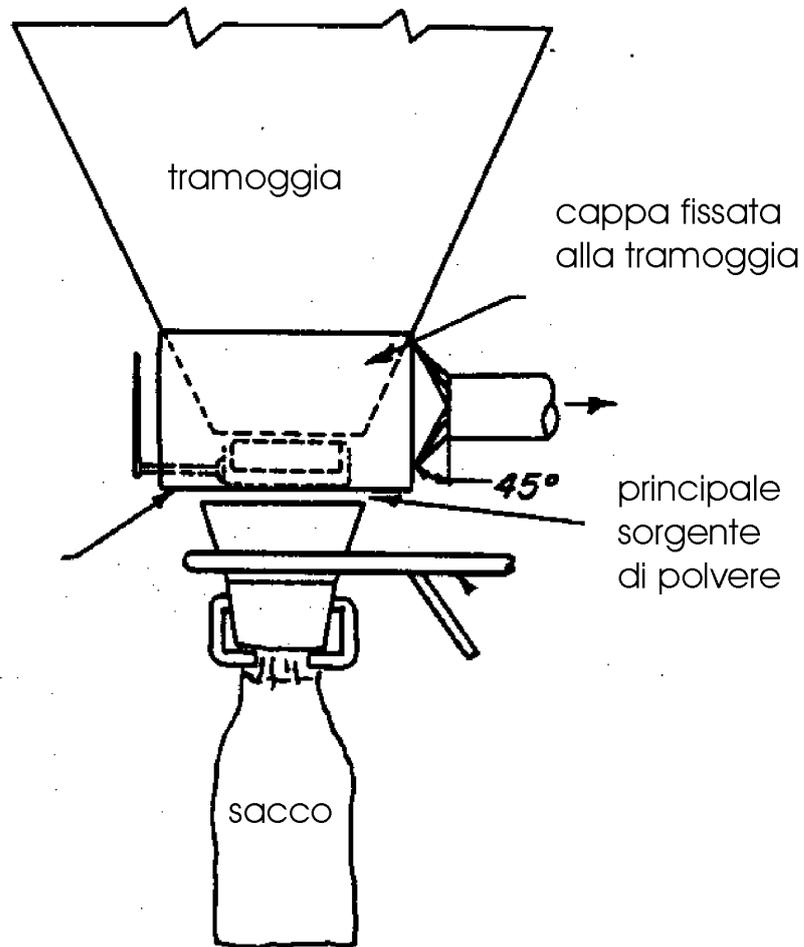
Le curve che definiscono le tre frazioni di massa di particelle inspirabili, toraciche e respirabili secondo la proposta ACGIH.



Nota.

Sull'asse delle ordinate sono riportati i valori in percento, mentre sull'asse delle ascisse sono riportati i diametri in micron.

Figura 8.15
Schema di dispositivo di aspirazione localizzata per zona insacco



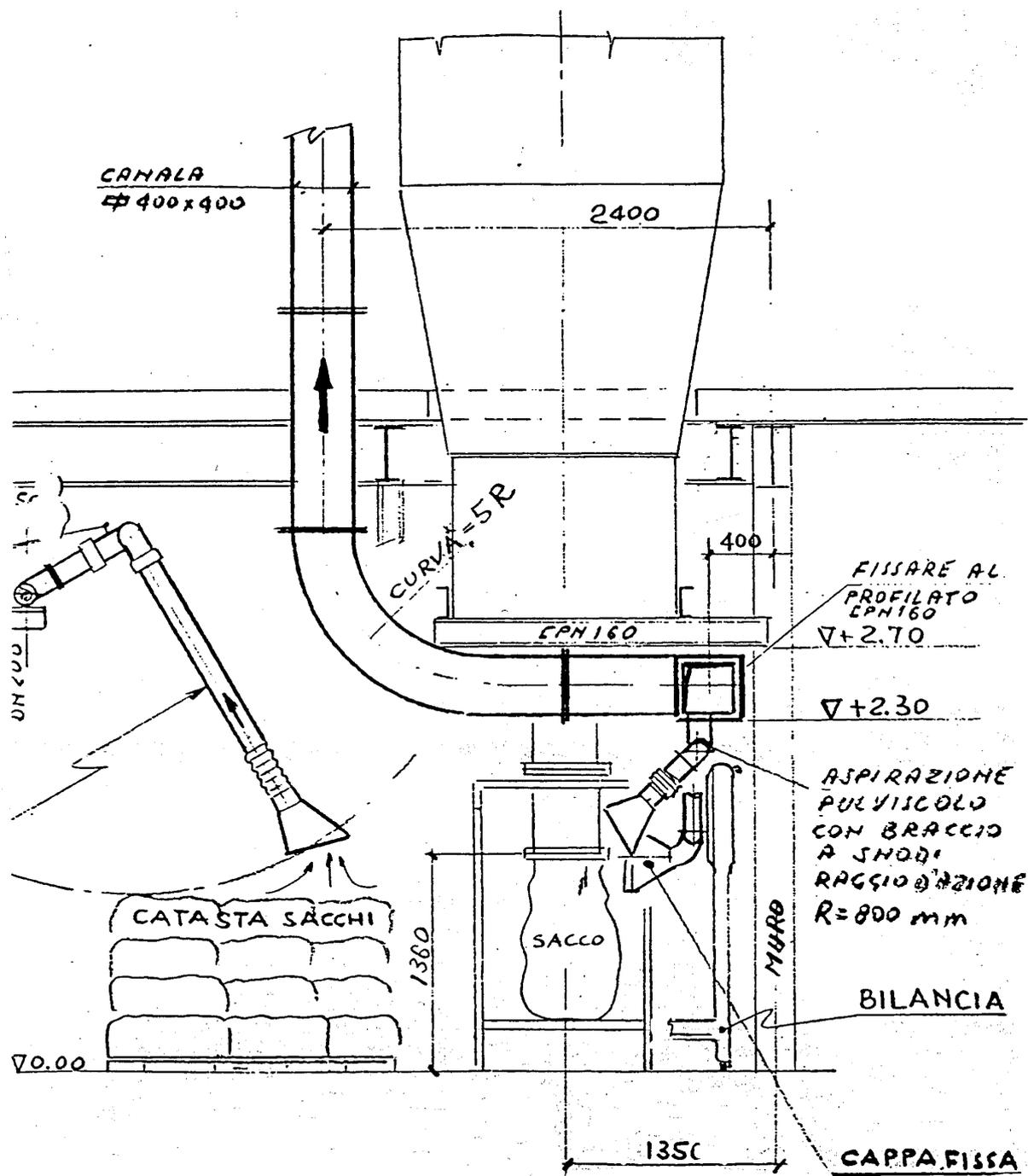
AMERICAN CONFERENCE OF
GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS

BAG FILLING

DATE 1-64 VS-301

Figura 8.16

Schema dei dispositivi di aspirazione localizzata installati nel 1982 al reparto CV6 - Linee 1° e 2°



9. I processi di polimerizzazione in sospensione del CVM realizzati presso gli impianti CV14 e CV16 (caratteristiche degli impianti, schemi di processo, inquinamenti degli ambienti di lavoro, mansioni a più elevato rischio cui sono stati esposti gli addetti, eventi gravi). Recupero delle polveri di PVC attraverso l'impianto installato nel reparto CV14/CV16.

Le generalità relative al processo di polimerizzazione in sospensione del CVM a dare PVC sono già state illustrate al capitolo 7.

Qui ci si limita ad una sintetica descrizione del reparto, con particolare riferimento alle autoclavi di polimerizzazione e all'impianto adibito alla (ri)setacciatura delle polveri di PVC fuori norma e comunque di recupero; alle mansioni lavorative effettuate durante le fasi della polimerizzazione e collegate, nonché a quelle a più elevato rischio e inquinamento cui sono stati esposti gli addetti, e a quelle collegate all'accadimento di eventi gravi presso gli impianti CV14/CV16.

Nella Figura 9.1 si presenta lo schema a blocchi delle principali fasi di questo processo di polimerizzazione, mentre queste ultime sono descritte nelle Schede 9.1.A, 9.1.B, 9.1.C, 9.1.D, 9.1.E, 9.1.F.

Figura 9.1
REPARTI CV14 E CV16
Polimerizzazione del CVM in sospensione
SCHEMA A BLOCCHI



Scheda 9.1.A

Reparto CV14-CV16: sintesi delle fasi del processo di polimerizzazione del CVM a PVC

Fase 1.

L'acqua demineralizzata proveniente dal reparto SA9 viene refrigerata a 3 - 5°C passando in due serbatoi verticali posti in serie (vedi Fig.9.2), nei quali è alloggiato un serpentino in acciaio inossidabile; all'interno del primo serpentino circola trielina di ritorno dal Reparto TS ad una temperatura da -12°C a -17°C, mentre nel secondo circola trielina da -22°C a -25°C. Un sistema di termoregolazione consente di mantenere l'acqua alla temperatura utile per il processo (3 - 5°C).

Scheda 9.1.B

Reparto CV14-CV16: sintesi delle fasi del processo di polimerizzazione del CVM a PVC

Fase 2.

Sugli impianti CV16 si producono omopolimeri ottenuti solo dal CVM, mentre sugli impianti CV14, limitatamente a 6 autoclavi, si producono anche copolimeri a base di cloruro di vinile e acetato di vinile.

La polimerizzazione è prodotta in autoclavi smaltate, incamiciate e dotate di agitatore e di due frangiflutto.

Il ciclo è discontinuo. Nell'autoclave si caricano:

- acqua demineralizzata**
- sospendenti (primario e secondario)**
- catalizzatore (es. Perossido di Laurile)**
- eventuali altri additivi**
- monomero (o monomeri)**

All'inizio della reazione di polimerizzazione bisogna fornire calore alla massa, mentre dopo l'innesco della reazione, che è fortemente esotermica, bisogna smaltire il calore prodotto attraverso l'acqua che circola nella camicia dell'autoclave.

Nella fase finale della reazione, quando il calore prodotto non è più asportabile mediante la sola circolazione dell'acqua in camicia, si inietta direttamente all'interno dell'autoclave, acqua demineralizzata a 3 – 5°C (V. Fase 1.). Il bagno di reazione è mantenuto alla temperatura di processo con un sistema di termoregolazione per tutta la durata della polimerizzazione (dalla carica del CVM all'inizio del degasaggio). A seconda dei tipi di “Sicron” da produrre la temperatura varia da 45 a 70°C.

Scheda 9.1.C

Reparto CV14-CV16: sintesi delle fasi del processo di polimerizzazione del CVM a PVC

Fase 3.

Il termine della reazione di polimerizzazione è caratterizzato da un picco di pressione e temperatura nell'autoclave, seguiti da una caduta dei loro valori.

Quando la pressione ha raggiunto le 5 – 6 Ate (a seconda del tipo di “*Sicron*”) si effettua il degasaggio del CVM residuo al gasometro.

Il CVM viene inviato ad un impianto di recupero e successivamente ricaricato in autoclave (circa il 20% del totale) assieme al CVM fresco.

La sospensione di PVC in acqua (al 25-30% di solidi), a degasaggio ultimato, viene scaricata e inviata ai serbatoi ebanitati muniti di agitatore per la miscelazione (delle diverse polimerizzazioni in sospensione) e lo stoccaggio.

N.B.

Il circuito dell'intero impianto di compressione e liquefazione del CVM è dotato di un sistema di pulizia con solvente (Cicloesanone).

La pulizia viene effettuata periodicamente e la stessa si rende necessaria per eliminare le croste di polimero che si formano lungo il circuito.

Scheda 9.1.D

Reparto CV14-CV16: sintesi delle fasi del processo di polimerizzazione del CVM a PVC

Fase 4.

Lo strippaggio della torbida (“*slurry*”) si effettua in apposite colonne di “*stripping*” del Cloruro di vinile monomero dal polimero in sospensione, all’uscita delle quali la torbida viene inviata alla centrifugazione e all’essiccamento; questo dal 1978 (Le colonne hanno una dimensione di circa due metri di diametro e 20 metri di altezza).

Fino al 1978, data in cui vengono inserite nel processo le colonne di “*stripping*”, la miscela di 4-5 cariche veniva inviata direttamente alla centrifugazione.

Quest’ultima si attua per separare la maggior quantità di acqua che viene raccolta in una vasca di neutralizzazione, mentre il polimero con una umidità di circa il 25-35% viene mandato alla sezione di essiccamento.

Scheda 9.1.E

Reparto CV14-CV16: sintesi delle fasi del processo di polimerizzazione del CVM a PVC

Fase 5.

L'essiccamento del polimero avviene in due stadi:

- *il primo*, dove l'umidità viene ridotta al 2-7%, avviene in un collettore del diametro di 900 mm in equicorrente con aria preriscaldata con vapore;
- *il secondo*, dove l'umidità finale viene portata a valori medi di 0,07-0,20%, avviene in un tamburo rotante, munito di palette, sempre con aria preriscaldata con vapore a 18 Ate.

Il sistema di regolazione della temperatura è basato sul controllo in uscita da ambedue gli stadi.

Il polimero essiccato viene setacciato con vibrovagli e quindi inviato ai magazzini di stoccaggio tramite autosilos oppure trasferito direttamente ai reparti utilizzatori (CV5 e CV15) per mezzo di trasporti pneumatici. Una aliquota della produzione, circa 30 ton/die, viene insaccata presso il Reparto e successivamente inviata a magazzino.

Il prodotto scartato dalla setacciatura, viene inviato al magazzino di reparto dove viene risetacciato nuovamente in un apposito impianto (v. Fig.9.3) e quindi rimesso in ciclo, previa diluizione con il prodotto nei serbatoi di miscelazione. *“Il sopravvelo viene recuperato assieme agli scarti e alla spazzatura di reparto, setacciando il tutto ed inviando il materiale allo stoccaggio come PVC di seconda scelta”.*

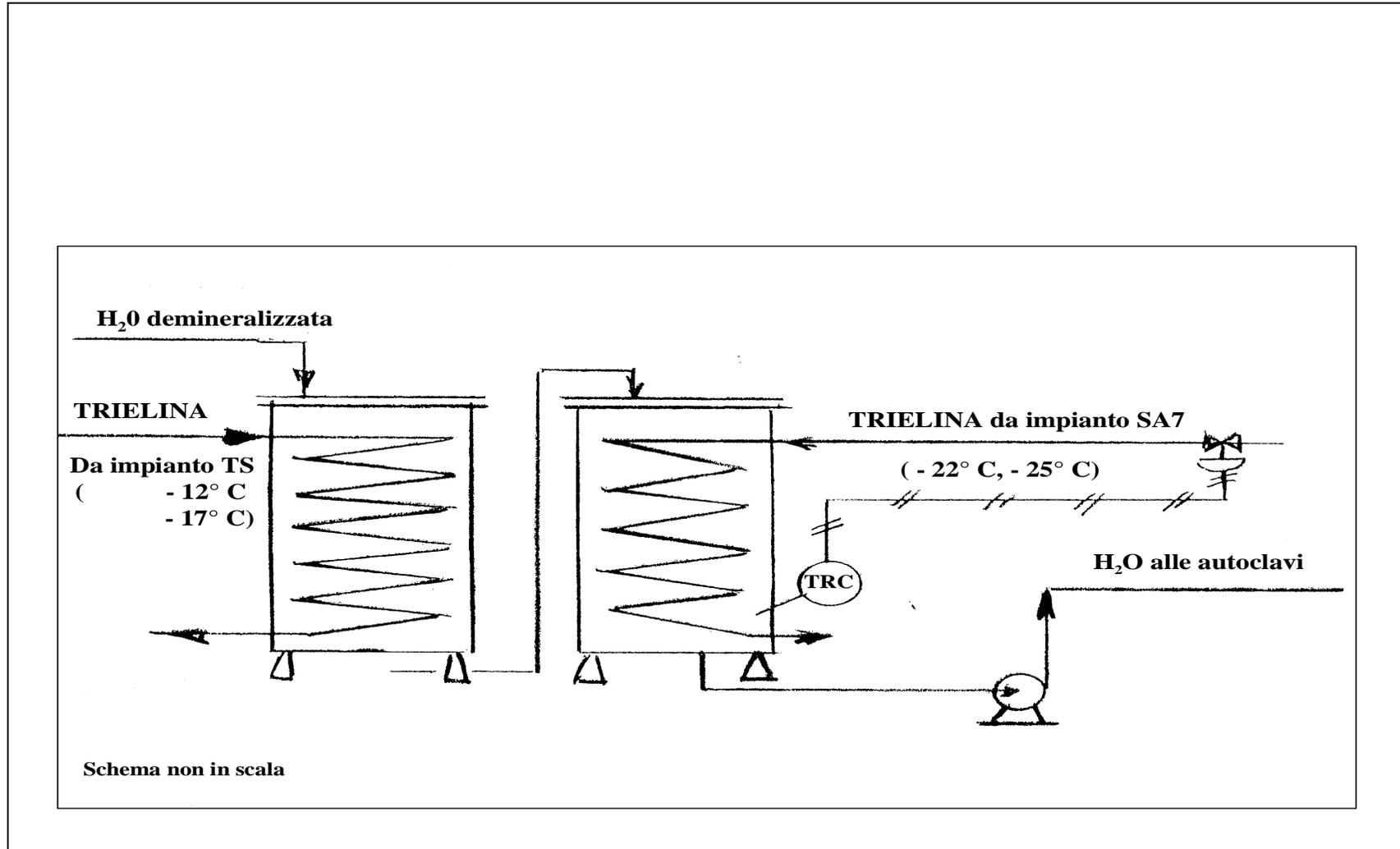
Scheda 9.1.F

Reparto CV14-CV16: sintesi delle fasi del processo di polimerizzazione del CVM a PVC

Fase 6.

Le acque madri separate durante la centrifugazione della torbida, sono acide (pH 3). La loro neutralizzazione viene attuata aggiungendo soda caustica in soluzione per portare il pH a un valore di circa 8, cioè lievemente alcalino.

Le acque madri neutralizzate vengono quindi inviate all'impianto di flocculazione presso il Reparto CV24, previo passaggio nella vasca di *“polmonazione e miscelazione”* esistente presso il Reparto CV6.

Figura 9.2**Impianto CV14 per la produzione di PVC in sospensione.****Serbatoi di raffreddamento (con trielina) dell'acqua demineralizzata per le autoclavi di polimerizzazione**

9.1 Le autoclavi di polimerizzazione

Nel reparto CV14/16 erano installate 34 autoclavi, rispettivamente:

- presso gli impianti CV14: n° 10 autoclavi di volume 15 mc ciascuna e n° 4 del volume di 17 mc;
- presso gli impianti CV16/1: n° 6 autoclavi di volume 15 mc ciascuna e n° 4 del volume di 25 mc;
- presso gli impianti CV16/2: n° 10 autoclavi da 15 mc ciascuna.

Ponendo mente che le autoclavi installate sono 34, che il tempo medio di polimerizzazione oscilla tra le 8 e le 10 ore, che il lavoro nel reparto si svolge su tre turni di 8 ore ciascuno, si possono stimare in circa 80÷100 polimerizzazioni giornaliere, ovvero in 27÷34 polimerizzazioni per turno lavorativo.

In ogni turno, i lavoratori addetti dovranno effettuare un numero equivalente di operazioni di carico delle materie prime (monomero e additivi), di degasaggio e di scarico del polimero in sospensione (torbida), di filtrazione etc.

Come è noto, si tratta di fasi lavorative critiche, caratterizzate da emissioni più o meno marcate di CVM nell'ambiente di lavoro e nell'ambiente esterno.

Il lavoratore, durante le fasi della polimerizzazione e quelle ad esse collegate, effettua delle operazioni routinarie che di seguito vengono richiamate con il duplice intento: 1) dare uno spaccato dell'attività lavorativa svolta; 2) consentire di apprezzare meglio le operazioni più significative sotto il profilo dell'igiene ambientale, ovvero quelle a maggior rischio per la salute degli addetti (e non solo per essi). Tali operazioni si possono così sintetizzare:

a) Chiusura della valvola di fondo dell'autoclave:

dopo aver controllato che non ci siano croste di polimero staccate, depositate sul fondo dell'autoclave, l'operatore chiude la valvola Saunders a valle del filtro di scarico.

b) Carico nell'autoclave dell'acqua e del sospendente primario:

l'operazione si esegue con il boccaporto chiuso e fissato con quattro morsetti, mentre è aperta la linea del vuoto di servizio.

c) Carico di sospendenti vari:

eseguita l'operazione di cui al paragrafo precedente si apre il boccaporto e, mantenendo l'autoclave in depressione, si caricano gli additivi precedentemente pesati (sospendente secondario, catalizzatore, ecc.).

d) Esecuzione vuoto di processo:

prima di procedere al carico del CVM, è necessario procedere allo spurgo dell'aria all'interno dell'autoclave (vuoto di processo) operazione che viene eseguita con un eiettore a vapore. Si richiude pertanto definitivamente il boccaporto, *ponendo particolare cura alla sistemazione della guarnizione in gomma*, e si esegue il vuoto fino al livello richiesto dalla formulazione (diverso per i vari tipi di Sicron).

e) Carica del CVM:

la quantità di CVM da caricare viene impostata sul programmatore che agisce su una valvola pneumatica di blocco.

L'operatore, dopo aver caricato i primi 500 litri, chiude il rubinetto manuale sull'autoclave e si reca a controllare la tenuta della valvola di fondo, attraverso la valvola Saunders a valle del filtro di scarico.

f) Reazione:

l'inizio della reazione viene fatto coincidere con l'apertura della valvola pneumatica di carico del CVM. La fine, con l'apertura della valvola di degasaggio.

Il tempo che intercorre fra queste due operazioni viene definito "*tempo di polimerizzazione ... a seconda dei tipi di Sicron dura da un minimo di 6 ore, ad un massimo di 13 ore ...*".

g) Degasaggio e strippaggio:

l'indicazione che la reazione si sta esaurendo, si manifesta attraverso la caduta della pressione nell'autoclave. Quando questa è scesa a 6 ate, si apre la valvola di degasaggio, riscaldando contemporaneamente l'autoclave per favorire l'estrazione del CVM.

Il degasaggio avviene direttamente a gasometro fino al valore di 0,5 Ate, quindi prosegue attraverso un compressore ad anello liquido che permette di raggiungere una depressione di 400 mm di Hg. Nel momento in cui all'interno dell'autoclave inizia la fase di depressione viene insufflato vapore a 5 ate per "*striappare*" la maggior quantità possibile di CVM dal prodotto.

L'insufflazione di vapore continua fino a quando la temperatura del "*bagno*" ha raggiunto il valore prefissato di (70-90 °C) a seconda del tipo di polimero.

h) Scarico della sospensione polimerica ("*slurry*" o *torbida*):

è necessario attendere che la temperatura della massa sia scesa al valore stabilito (che è di 60 °C per gli omopolimeri; mentre i copolimeri vengono scaricati subito facendoli passare attraverso un refrigerante a pioggia), quindi si provvede ad aprire la valvola di fondo dell'autoclave e ad avviare la pompa di scarico della torbida.

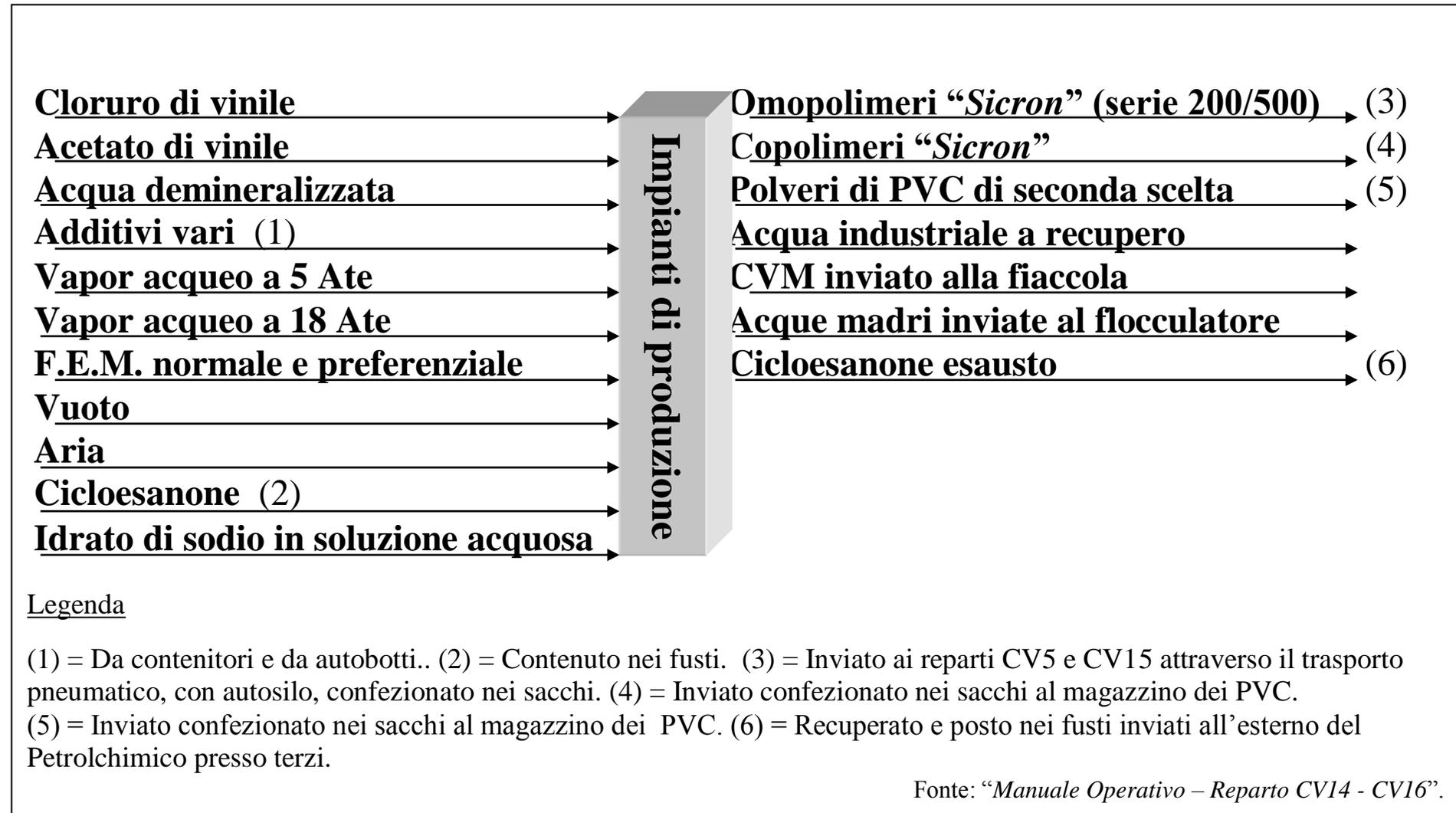
"A scarico ultimato, *mantenendo l'autoclave sotto vuoto* con l'eiettore a vapore, si apre il boccaporto e si sciacqua tutto l'interno dell'autoclave".

i) Lavaggio dell'autoclave con acqua:

prima di procedere al carico dell'autoclave per la successiva polimerizzazione, si procede alla pulizia interna dell'autoclave.

Una visione di insieme delle produzioni e lavorazioni attuate presso il reparto CV14-CV16 è data dallo schema di flusso riportato nella Scheda 9.2 che segue.

Scheda 9.2 . – Schema di flusso del Reparto CV14 – CV16



9.2 Impianto di risetacciatura delle polveri di PVC fuori norma e di recupero

Nella Figura 9.3 si presenta uno schema semplificato di questo impianto.

Il suo funzionamento era causa di relevantissime emissioni di polveri di PVC nell'ambiente di lavoro le quali, visto che l'impianto era privo di qualsiasi dispositivo di aspirazione e cattura delle polveri sviluppate dalle varie apparecchiature o fasi lavorative, hanno esposto pesantemente i lavoratori addetti.

In estrema sintesi, i lavoratori addetti a questo impianto effettuavano le seguenti operazioni:

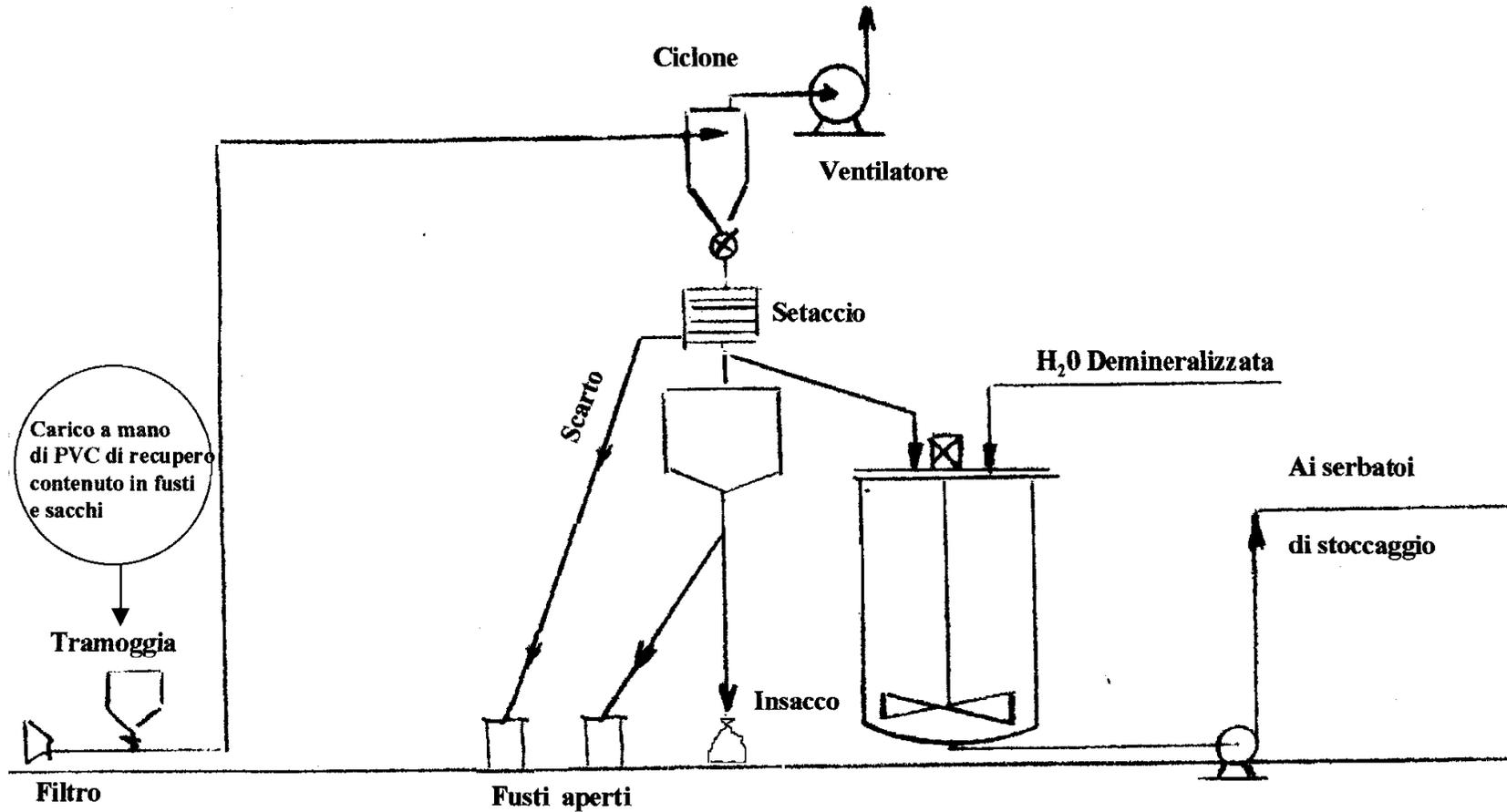
- carico manuale delle polveri di PVC, fra cui il "velo" costituito da polveri molto fini, contenute in fusti e sacchi del peso variabile fra 50 e 70 kg, mediante versamento nella tramoggia dalla cui imboccatura - priva di qualunque dispositivo di aspirazione - le polveri si sviluppavano liberamente in ambiente di lavoro;
- insacco manuale delle polveri in uscita dal vibrovaglio, privo di qualunque dispositivo di aspirazione delle polveri (in prossimità del luogo di caduta in fusti aperti di una frazione di polveri da risetacciare e delle polveri di sopravvaglio-scarto);
- carico delle polveri da risetacciare dai fusti nella tramoggia iniziale di carico dell'impianto;
- movimentazione manuale dei sacchi di PVC (prodotto di seconda scelta) e dei fusti contenenti le polveri fuori specifica (prodotto di scarto) dal reparto ai magazzini di deposito.

Inoltre la stessa permanenza nel reparto per le operazioni di controllo delle apparecchiature (setaccio, serbatoio agitato di risospensione delle polveri in acqua demineralizzata, pompe, ciclone, ventilatore, etc.), esponeva i lavoratori alla elevata polverosità ambientale che ricopriva totalmente la loro persona.

L'impolveramento, del tutto noto alla direzione aziendale, era di tale entità che ai lavoratori era riconosciuta mezz'ora giornaliera di permesso retribuito per effettuare la doccia, prima di uscire dallo stabilimento alla fine del proprio turno lavorativo. Questa informazione è stata fornita direttamente a questi consulenti dal capo reparto CV14/CV16 sig. Dino Corò.

È appena il caso di ricordare che le norme sull'igiene del lavoro in vigore all'epoca dei fatti sono qui palesemente violate. In particolare - fermi gli obblighi del datore di lavoro di cui all'art. 2087 del C.C. richiamati nel capitolo 1 della presente relazione - il d.P.R. 303/1956, nell'art. 21 "*Difesa contro le polveri*" recita: "*Nei lavori che danno luogo normalmente alla formazione di polvere di qualunque specie, il datore di lavoro è tenuto ad adottare i provvedimenti atti ad impedirne o a ridurne, per quanto è possibile, lo sviluppo e la diffusione nell'ambiente di lavoro. Le misure da adottare a tal fine devono tenere conto della natura delle polveri e della loro concentrazione nella atmosfera. Ove non sia possibile sostituire il materiale di lavoro polveroso, si devono adottare procedimenti lavorativi in apparecchi chiusi ovvero muniti di sistemi di aspirazione e di raccolta delle polveri, atti ad impedirne la dispersione. L'aspirazione deve essere effettuata, per quanto è possibile, immediatamente vicino al luogo di produzione delle polveri.*"

**Figura 9.3 - Impianto CV14 per la produzione di PVC in sospensione.
Schema dell'impiantino di recupero delle polveri "velo" di PVC**



Schema non in scala

9.3 Alcuni esempi di eventi gravi accaduti e di gestione aberrante della produzione presso il reparto CV14-CV16

Fra i molteplici “*incidenti anomali*” accaduti su questi impianti, e fra i numerosi esempi di aberrante gestione documentati agli atti, ricordiamo per tutti i fatti che seguono.

Questi eventi, fra l’altro, mettono ancor più in evidenza il fatto che gli impianti della filiera produttiva del 1,2-DCE/CVM/PVC installati presso il Petrolchimico di Porto Marghera, non solo sono stati progettati, realizzati ed eserciti a “*ciclo aperto*”, ma anche in violazione delle più elementari norme di buona tecnica e di sicurezza di cui abbiamo già detto e documentato nei precedenti capitoli (v. in particolare Cap.2).

- ◆ Il 26 aprile 1972 si verificava una rilevante emissione di cloruro di vinile monomero presso la sala autoclavi CV14.

L’evento era causato dalla “*Rottura della guardia idraulica dell’autoclave 140/13 per sovrappressione e conseguente fuga di monomero nell’ambiente*” di lavoro e, da qui, in quello esterno al reparto.

Nella relazione in atti relativa a questo grave evento si legge: <<*L’esercizio era costretto a mantenere aperto lo sfiato attraverso il vetro rotto della guardia idraulica dell’autoclave 140/13 per evitare che la pressione nell’autoclave 140/9 raggiungesse valori pericolosi per la resistenza meccanica dell’autoclave stessa. Il Servizio Antincendio...constatava che l’esercizio stava provvedendo alle manovre del caso e ad abbattere i vapori (di CVM, n.d.r.) con acqua*>>.

Risulta in modo evidente che i lavoratori addetti hanno operato, loro malgrado, per un lungo tempo in un ambiente di lavoro fortemente e continuamente inquinato dalla anzidetta forte emissione di CVM e che tale modo di operare era, purtroppo, considerato idoneo dall’azienda. Sul punto è appena il caso di ricordare che la stessa azienda dal 1970 finanziava l’Istituto di Oncologia dell’Università degli Studi di Bologna, diretto dal Prof. Cesare Maltoni, per effettuare studi sperimentali sulla cancerogenesi del CVM. In altra parole, mentre la Montedison con finanziamenti ad hoc ampliava le sue conoscenze sulla cancerogenesi e in più generale sulle patologie da CVM, in fabbrica tutto continuava come e peggio di prima.

- ◆ Il 13 dicembre 1972, si verificava l’esplosione di un serbatoio adibito allo stoccaggio della torbida (“*slurry*”) di PVC in sospensione .

Nella documentazione in atti relativa a questo evento si legge testualmente:

<<*Esplosione all’interno del serbatoio 201/6 con conseguente proiezione verso l’alto del coperchio (peso 4-5 tonnellate). Il serbatoio riceve la torbida proveniente dalle autoclavi di polimerizzazione (processo in sospensione) formata da una sospensione in acqua di polvere di PVC con tracce di CVM*>>.

Dall’indagine condotta all’interno dell’azienda il gravissimo evento viene così descritto: <<*Durante l’operazione di trasferimento della torbida dal serbatoio all’impianto di essiccamento l’atmosfera compresa fra il coperchio e la superficie del liquido si è continuamente arricchita di cloruro di vinile monomero...Da tenere presente che il limite di esplosività del CVM è compreso tra 4 e 22%*

volume. L'innescò dell'esplosione...si può ritenere sia stato per surriscaldamento o da scintille per frizione del supporto inferiore dell'albero dell'agitatore che si trova in corrispondenza della faccia interna del coperchio del serbatoio>>.

Va sottolineato che l'esplosione del serbatoio 201/6 si è verificata appena erano state ultimate una serie di operazioni di pulizia sulla linea che trasferisce la torbida dal serbatoio alla centrifuga (operazioni durante le quali l'agitatore del serbatoio era rimasto sempre in marcia), le stesse erano terminate alle ore 21, mentre l'esplosione avveniva alle ore 21.05.

Fortunatamente il lavoratore addetto si era appena allontanato e altri compagni suoi di lavoro non si trovavano nell'area di ricaduta del pesante coperchio del serbatoio in questione.

Questo gravissimo evento ovviamente determinava anche un notevole rilascio di CVM nell'ambiente.

- ◆ Il 20 giugno 1973, nella relazione tecnica annessa alla RDA 732170 del 20 giugno 1973, relativa alla commessa per la *“Installazione due gruppi compressori ad anello liquido”* presso il reparto CV14, si legge: *“L'attuale sistema di recupero CVM è insufficiente per fare fronte alle esigenze del dosaggio dei reparti CV14-CV16/1-CV16/2-CV6; si perdono 1000 tonnellate/anno di PVC in sospensione e 600 tonnellate/anno di PVC in emulsione, inoltre tale situazione verrà aggravata con l'aumento della capacità produttiva del reparto CV6”*.
- ◆ Il 5 febbraio 1974, dalla relazione tecnica connessa con la RDA 741078 relativa al reparto CV6, ed avente ad oggetto lo spurgo delle apparecchiature con azoto, nella giustificazione dell'investimento si legge: *“Riduzione della fuoriuscita di CVM gas nei casi di interventi di manutenzione o di drenaggio dell'acqua dai serbatoi di raccolta del CVM di recupero (operazione di routine)”*. Inoltre, si legge pure: *“La modifica permetterà di spostare lo scarico, e quindi la fuoriuscita di CVM, dalla sala autoclavi all'esterno del fabbricato, in attesa di soluzione definitiva”* (sic!) A riprova che presso il Petrolchimico di Porto Marghera ci troviamo in presenza di una più generale gestione aberrante degli impianti e dell'organizzazione del lavoro, si sottolinea che esisteva analoga situazione e richiesta di intervento per i reparti CV14-CV16 (vedi Commessa 4073/09 del 28 maggio 1974, ADI/RDA 47040 del 15 gennaio 1974, relativa allo spurgo autoclavi).

Abbiamo voluto richiamare e commentare fatti relativamente lontani nel tempo per demistificare una tesi che traspare da ripetute affermazioni espresse nel corso del dibattito in aula dai Difensori degli imputati e dai loro Consulenti, e che cioè tali fatti siano giustificati e giustificabili come se le conoscenze del tempo sulla buona tecnica e le norme di legge in vigore non consentissero o richiedessero soluzioni diverse da quelle adottate dalle Società nella costruzione e nella conduzione degli impianti.

Come si è detto, nulla di più errato.

9.4 Alcune fasi lavorative particolarmente pericolose e inquinanti

Le fasi lavorative di seguito illustrate sono di tipo discontinuo e svolte dai lavoratori con una frequenza più o meno accentuata. Si tratta di undici tipologie di lavoro codificate nelle “*Schede lavori*” riportate nella sezione “L” del Manuale Operativo del Reparto CV14-CV16.

Queste schede sono state curate dal geom. Frizzotti del Servizio di Protezione Ambientale Sicurezza Montedison (PAS/CPV) e sono datate ottobre/agosto/luglio 1978; inoltre, al termine di ogni scheda viene riportata la seguente dicitura: “*Emissione a cura di ESE e PAS/PSA/Prevenzione Infortuni*”.

Si attira l’attenzione su queste “*Schede lavori*” non per sterile formalismo, ma perché questo Manuale Operativo, così come quello di altri impianti della filiera produttiva 1,2-DCE/CVM/PVC del Petrolchimico di Porto Marghera, è frequentemente carente di date, numerazione delle pagine, nominativi e/o firme dei curatori della documentazione in esso contenuta. Ciò rende difficilmente riscontrabile l’eventuale asportazione o sostituzione di pagine del “*Manuale Operativo*”. Al riguardo, appare di un certo interesse descrivere, in estrema sintesi, la struttura del Manuale Operativo del Reparto CV14-16:

a) Il “Manuale” in questione inizia con un testo di sette pagine numerate da 1 a 7, su carta Montepolimeri, dal titolo: “*Descrizione dell’impianto – Delle Operazioni e delle apparecchiature*”, senza data e altra indicazione.

Segue un altro testo di due pagine numerate 1 e 2, redatto su carta Montepolimeri, dal titolo: “*Descrizione e discussione delle variabili operative fondamentali*”, senza data e indicazione degli autori. Queste due pagine sono seguite, a loro volta, da altrettante pagine di testo su carta Montepolimeri non numerate, non datate, non firmate, prive di ogni altro riferimento e intitolate rispettivamente:

- “*Integrazione dell’impianto nel ciclo produttivo dello stabilimento*”;
- “*Provenienza e destinazione delle materie prime e dei prodotti finiti*”.

b) Quanto precede è seguito da una pagina, su carta non intestata, così redatta: “MANUALI OPERATIVI DEL GRUPPO CPV. REPARTO CV14-16

Raccoglitore n. 1 – DIR Ing. Sellan (*)

Raccoglitore n. 2 – TEG Ing. Gaiba

Raccoglitore n. 3 - Capo Gruppo CPV Dott. Motta

Raccoglitore n. 4 - Capo reparto p.i. Barina (**)

Raccoglitore n. 5 – Assistenti di Turno

Raccoglitore n. 6 – STG/CPV

Raccoglitore n. 7 – Sala quadri autoclavi CV14

Raccoglitore n. 8 – Sala quadri essiccamento

Raccoglitore n. 9 – Sala quadri autoclavi CV16/1

Raccoglitore n. 10 – Box Compressorista

(*) Il cognome è cancellato con un tratto di penna e sostituito, sempre a penna, con Fedato.

(**) Il cognome è cancellato con un tratto di penna e sostituito, sempre a penna, con Ing. Zanon.

Segue un indice, su carta non intestata, che riporta i titoli delle sezioni del Manuale Operativo contraddistinte con le lettere da “A” a “S” (quest’ultimo titolo è in forma manoscritta).

Nella maggior parte dei casi, le sezioni da “A” a “S” di tali “**Manuali Operativi – Gruppo CPV. Reparto CV14-16**”, non riportano la numerazione delle pagine, la data, la funzione che ha emesso il documento, il nome o la firma del o dei curatori dei testi. Per non dire del fatto che la sezione del Manuale Operativo contraddistinta con la lettera “G” contiene solo un foglio non intestato dal titolo: “**Procedure per situazioni anomale – Scarichi in torcia**”. In altre parole, tutta la documentazione di questa sezione risulta asportata.

Anche per questo, ai fini del presente procedimento, risulta di particolare interesse la sezione del Manuale Operativo contraddistinta con la lettera “L”, relativa alle “**Schede lavori**” del reparto CV14-16. Infatti, queste “**Schede lavori**” risultano datate e curate dal citato geometra sig. Frizzotti del servizio PAS/CPV di Porto Marghera, nonché emesse “**a cura di ESE e PAS/PSA/Protezione Infortuni**”.

Ognuna delle undici “**Schede lavori**” riporta in alto le diciture: “**Montedison S.p.A. – DIMP Porto Marghera**”, a sinistra; “**Scheda lavori**”, al centro; “**Scheda n. /14-16. Edizione luglio/agosto/ottobre 1978**”, a destra.

Queste “**Schede lavori**” evidenziano attività lavorative estremamente pericolose e inquinanti per gli addetti. Le stesse non possono in alcun modo essere ignorate ai fini della corretta valutazione dell’esposizione dei lavoratori agli agenti tossico-nocivi presenti nell’ambiente di lavoro. In proposito, si riportano di seguito i passi salienti di ognuna delle undici schede.

“**Scheda lavori n. 1/CV14-16. Edizione: Agosto 1978**”

Apparecchiatura :

Autoclave n. 140 da 15 mc	1	2	3	4	5	6	7	} fabbricato CV14
	8	9	10	11	12	13	14	
Autoclave n. 140 da 15 mc	1	2	3	4	5	6		fabbricato CV16/1
Autoclave n. 140 da 25 mc	7	8	9	10				fabbricato CV16/1
Autoclave n. 140 da 15 mc	11	12	13	14	15			} fabbricato CV16/2
	16	17	18	19	20			

Descrizione lavoro : - Pulizia interna
- Manutenzione

Mezzi di protezione: Corpetto con fune di trattenuta, casco da ciclista, visiera, elettroventilatore con manica, respiratore DAC/7 e carrello BC.16.000.

Mezzi di lavoro: Scala in legno, chiavi, mazze in materiale antiscintilla (legno, alluminio o piombo), raschietti in legno o PVC, n. 10 dischi ciechi con cartello **non rimuovere**, scalpello in ferro”.

Omissis (...)

“2. – Esecuzione lavori

- Introdurre (nell'autoclave, ndr) una scala in legno, appoggiandola alle pale dell'agitatore, con una corda fissata ad un punto esterno fisso e legata alla parte superiore del montante.
- L'operatore, dopo aver indossato il casco da ciclista, la visiera, il corpetto salvagente con fune di trattenuta ed aver assicurato il capocorda ad un punto fisso esterno, toglie momentaneamente la ventilazione ed entra nell'autoclave.
- L'aiutante esterno rimette la ventilazione mantenendola per tutta la durata delle operazioni e impugnando la fune, alla quale è fissato l'operatore interno, la mantiene leggermente in tensione controllando dal passo d'uomo l'operatore interno.
- Sia l'operatore interno che esterno devono tenere a portata di mano l'apparecchiatura di isolamento (DAC70 e carrello BC 16.000).
- L'operatore non potrà rimanere all'interno dell'autoclave ininterrottamente per oltre 1 ora (in altre parole, è possibile operare più volte all'interno dell'autoclave durante il proprio turno di lavoro per tempi uguali o inferiori a 1 ora, ndr).
- Visto il capo Turno ...”.

“3. – Ripristino apparecchiatura per l'esercizio

- Controllare che all'interno dell'autoclave non siano rimasti oggetti estranei.
- Togliere i dischi ciechi inseriti durante la fase preparatoria ...” ecc. ecc.

“Scheda lavori n. 2/CV14. Edizione: luglio 1978

Apparecchiatura :

Colonne di strippaggio	<input type="checkbox"/>	C – 40	<input type="checkbox"/>	C – 50
	<input type="checkbox"/>	C – 60	<input type="checkbox"/>	C - 70

Descrizione del lavoro: - Manutenzione
- Pulizia interna

Persone impiegate: n. 2 (1 all'interno e 1 all'esterno)

Mezzi di protezione:

- Cintura sicurezza e braca con fune di trattenuta.
- Visiera – Casco ciclista.
- Guanti in cuoio.
- Elettroventilatore carrellato.
- Maschera antigas con filtro V.O.

Mezzi di lavoro: Raschietti antiscintilla”.

Omissis (...)

“2. Esecuzione lavori

- ◆ Aprire passo d'uomo della colonna.
- ◆ Aerare all'interno della colonna a mezzo ventilatore carrellato.
- ◆ Interrompere la ventilazione solo per il periodo necessario all'esecuzione dell'analisi ambientale all'interno della colonna. Tale controllo dovrà essere eseguito dal Capo Turno.
- ◆ L'operatore, dopo aver indossato il casco da ciclista con visiera, il corpetto di salvataggio con fune di trattenuta ed aver assicurato il capo corda della fune ad un punto fisso esterno, toglie momentaneamente la ventilazione ed entra nella colonna (alta circa 20 metri, del diametro di circa 2 metri, ndr).
- ◆ L'aiutante esterno rimette la ventilazione mantenendola per tutta la durata delle operazioni ed impugnando la fune, alla quale è fissato l'operatore interno, la mantiene leggermente in tensione e rimane alla costante sorveglianza a vista dell'operatore interno per tutta la durata dei lavori.
- ◆ L'operatore non potrà rimanere all'interno della colonna ininterrottamente per oltre 1 ora.
- ◆ Visto il Capo Turno ...”

“3. Ripristino apparecchiatura per l'esercizio

- ◆ L'operatore interno, dopo aver controllato che all'interno non siano rimasti oggetti estranei, esce dalla colonna.
- ◆ Chiudere il passo/i d'uomo della colonna.
- ◆ Togliere i dischi ciechi inseriti durante la fase preparatoria ...”

“Scheda lavori n. 3/14-16. Edizione: Agosto 1978

Apparecchiatura: Essiccatoi rotativi 2° stadio: 254/1 – 254/2 – 254/3 – 254/4.

Descrizione del lavoro: Pulizia interna.

Persone impiegate: n. 3 (n. 1-2 all'interno e n. 1 all'esterno).

Mezzi di protezione: Stivali in gomma, elmetto, tuta impermeabile.

Mezzi di lavoro: Scope, raschietti in alluminio o PVC, manichette per acqua”.

Omissis (...)

“Esecuzione lavori

- L’operatore entra nell’essiccatore dopo aver indossato i tronchetti in gomma (leggi stivali, ndr) e la tuta impermeabile.
- L’aiutante dovrà rimanere alla costante sorveglianza a vista dell’operatore interno per tutta la durata dei lavori.

▪ **Iniziare il lavaggio**

- L’operatore esce dall’essiccatore.
- Girare l’essiccatore di 180° quindi l’operatore interno riprende i lavori di pulizia dall’inizio.
- Ultimata la pulizia interna l’operatore esce dopo aver controllato che all’interno non siano rimasti oggetti estranei (...).

3. Ripristino apparecchiature per l’esercizio ...” ecc. ecc

“Scheda lavori n. 4/CV14-16. Edizione: Ottobre 1975

Apparecchiatura: Serbatoio (orizzontale, ndr) recupero del cloruro di vinile monomero n. pos. 157.

Descrizione del lavoro: - Pulizia interna
- Manutenzione

Persone impiegate: n° 2 (1 all’interno e 1 all’esterno)

Mezzi di protezione: cintura di sicurezza a braga con fune, visiera, DAC70 e carrello BC1600, elettroventilatore, casco da ciclista, guanti.

Mezzi di lavoro: Esterno: chiavi antiscintilla, solventi per ruggine.

Interno: Scala in legno, mazza in bronzo, raschietti antiscintilla”.

Omissis (...)

“3. Esecuzione lavori

a) Pulizia

Omissis (...)

- Piazzare all'interno del serbatoio la presa portatile del cromatografo portatile, per tutta la durata dei lavori.
- Accertarsi che l'elettroventilatore carrellato sia in marcia.
- L'operatore incaricato della pulizia interna, dopo aver indossato: cintura di sicurezza a braga con fune di trattenuta e il respiratore DAC/70 alimentato dal gruppo BC 16.000 entra nel serbatoio ed effettua la pulizia.
- Un aiutante esterno dovrà rimanere alla costante sorveglianza a vista dell'operatore interno per tutta la durata dei lavori.
- L'operatore non deve rimanere all'interno del serbatoio per periodi superiori alla ½ ora”

Omissis (....)

b) Ispezione

- ◆ L'operatore addetto all'ispezione entra nel serbatoio osservando scrupolosamente le stesse modalità prescritte per la **a) Pulizia ...**”.

“Scheda lavori n. 5/CV14-16. Edizione: Agosto 1978

Apparecchiatura: Serbatoi sospensione n. 201/1; 201/2; 201/3; 201/4; 201/5; 201/6, 201/7; 201/8; 201/9; 201/10; 201/11; 201/12; 201/13; 201/14; 201/15; 201/16.

Descrizione del lavoro: - Ispezione
 - Pulizia interna
 - Manutenzione

Persone impiegate: n. 2 persone (una all'interno e una all'esterno).

Mezzi di protezione: Braga di sicurezza con fune, casco da ciclista con visiera, respiratore DAC70 alimentato da carrello BC16.000, guanti, elettroventilatore.

Mezzi di lavoro: Piano di lavoro, paranco, scala a corda, lampada A.D. a 24 V, attrezzi vari” non meglio specificati ... Omissis

2. Determinazione condizioni di abitabilità ...”

Omissis (...)

“3. Esecuzione lavori ...” idem ai serbatoi di cui alla Scheda lavori n. 4/CV14-16.

“Scheda lavori n. 6/CV14-16. Edizione: Agosto 1978

Apparecchiatura: Filtri aria SPYG n. 402, 1° Stadio linee essiccamento: n° 4, 5, 6, 7. (Uno schema semplificato dei filtri è riportato nella Figura 9.4 che segue. Ndr)

Descrizione del lavoro: - Pulizia pannelli
- Manutenzione

Manovre preparatorie: durata 1 ora.

Esecuzione lavori: durata 2 giorni.

Persone impiegate: n. 3 (n. 1 all'interno e n. 2 all'esterno).

Mezzi di protezione: guanti in tela e in gomma, DAC70.

Mezzi di lavoro: scopa, spazzole, chiavi.

Periodicità: variabile” (si legga frequente, ndr).

Omissis (...)

“2. Esecuzione lavori – Omissis (...)

a) Estrazione pannelli filtranti

- Porre il coperchio di protezione sopra la canale ...
- L'operatore entra nella camera del filtro e smonta i pannelli filtranti ...

Omissis (...)

b) Pulizia pannelli girevoli

Omissis (...)

- riempire la vaschetta con trielina (circa 250 litri, ndr) e lasciare girare il filtro per circa 6 ore e provvedere alla pulizia dei pannelli girevoli con le apposite spazzole
- scaricare la trielina (durante la pulizia usare il DAC 70) ...”.

“Scheda lavori n. 7/CV14-16. Edizione: agosto 1978

Apparecchiatura: 1° stadio essiccamento linea n. 4

Descrizione dell'operazione: pulizia flash

Periodicità: variabile

Persone impiegate: n° 2 (1 all'interno e 1 all'esterno)

Mezzi di protezione: Casco per ciclisti con visiera - Mascherina antipolvere (leggi in carta monouso, ndr)".

Mezzi di lavoro: Raschietti – Lampada 24 V.

(Omissis)

2. Esecuzione lavori:

- L'operatore, dopo aver indossato il casco da ciclista con visiera e mascherina antipolvere, entra nel flash.
- L'aiutante, posto all'esterno, dovrà rimanere alla costante sorveglianza a vista dell'operatore interno per tutta la durata dei lavori.
- L'operatore interno dovrà essere sostituito da un altro operatore dopo 30 minuti di lavoro (ma potrà essere adibito più volte allo stesso lavoro nel turno di 8 ore, ndr).
- Ultimata la pulizia, l'operatore interno esce dopo aver controllato che all'interno non siano rimasti oggetti estranei.

(...)

Ripristino apparecchiatura:”etc, etc

“Scheda lavori n. 8/CV14-16. Edizione: Ottobre 1978

Apparecchiatura: serbatoio recupero cloruro di vinile monomero n. pos. 157/1

Descrizione del lavoro: pulizia interna
manutenzione

Persone impiegate: n° 2 (1 all'interno, 1 all'esterno)".

Le modalità di lavoro per la pulizia di questo serbatoio sono identiche a quelle descritte nella **“Scheda lavori n. 4/CV16-14”**.

“Scheda lavori n. 9/CV14-16. Edizione: Agosto 1978

Apparecchiatura: Filtro aria SPYG n. 251, 2° stadio linee essiccamento: n° 4, 5, 6, 7.

Persone impiegate: 3 (n. 1 o 2 all'interno e 1 all'esterno).

Le modalità e i mezzi di lavoro sono identici a quelli descritti nella “**Scheda n. 6 CV14-16**”.

“**Scheda lavori n. 10/CV14-16**.Edizione: agosto 1978

Apparecchiatura: Serbatoi refrigerazione acqua n° 294 e n° 296

Descrizione del lavoro: manutenzione – riparazione serpentini trielina.

Persone impiegate: n° 3 (1 all'interno e 2 all'esterno)

Mezzi di protezione: Cintura di sicurezza a braga con fune, visiera, Casco da ciclista, Guanti in gomma, Elettroventilatore carrellato, maschera antigas con filtro per vapori organici.

Mezzi di lavoro: chiavi, lampada 24 V, scala di corda, attrezzi da coibentatori.

(Omissis)

3. Esecuzione lavori:

....

- L'operatore addetto ai lavori di riparazione e scollegamento, si accerta che l'elettroventilatore sia in marcia e che mandi regolarmente aria al serbatoio, indossa la cintura di sicurezza con fune di ritenuta, il casco di protezione (da ciclista, ndr) ed entra nel serbatoio
- Un secondo operatore assisterà dall'esterno l'operatore interno
- A lavori ultimati, l'operatore interno esce dopo aver controllato che nel serbatoio non siano rimasti oggetti estranei.
- Pressare con aria compressa i serpentini riparati al fine di verificarne la tenuta....

4. Ripristino apparecchiatura per l'esercizio:”etc, etc

“**Scheda lavori n. 11/CV14-16**.Edizione: agosto 1978

Apparecchiatura: Strumentazione in Cabina analizzatore CVM

Descrizione del lavoro:

- Sostituzione filtri
- Taratura
- Manutenzione

(Omissis)

Mezzi di protezione: maschera antigas con filtro per CVM, guanti.

Mezzi di lavoro: attrezzi antiscintilla.

(Omissis)

2. Esecuzione lavori:

- Agire sempre in coppia o in contatto telefonico o visivo
- Accedere alla Cabina per l'esecuzione dei lavori previsti.

3. Termine lavori: Firma dell'esecutore lavori ad operazione compiuta".

Quest'ultima scheda è stata richiamata soprattutto per evidenziare un fatto: *solo* nell'agosto 1978 vengono definite dalla Società le procedure, seppure generiche e carenti, per effettuare i lavori sulla "*Strumentazione in cabina analizzatore CVM*".

In altri termini, una strumentazione installata per monitorare l'ambiente di lavoro contaminato dal CVM necessitava da subito di procedure operative più rigorose e quindi contestuali a tale installazione.

Circa i contenuti delle altre 10 schede, va sottolineato che:

- con la scheda 1/CV14-16 la Società nell'agosto 1978, per la prima volta, stabilisce le modalità – aberranti ed intrinsecamente tossiche per l'operatore – per effettuare la pulizia interna delle autoclavi di polimerizzazione;
- le schede 2-4-5-8-10/CV14-16 evidenziano come i lavoratori addetti ai reparti di produzione PVC (e CVM) vengono mandati dalla Società ad operare *non solo* all'interno delle autoclavi *ma anche* all'interno delle colonne di strippaggio del CVM, dei serbatoi di recupero CVM e di stoccaggio della torbida (sospensione del polimero PVC). Va precisato altresì che i lavori previsti nella scheda n. 10, espongono gli addetti in modo particolare ai vapori di trielina;
- le schede 3-6-7-9/CV14-16 documentano a loro volta come i lavoratori vengano mandati dalla Società ad operare all'interno di apparecchiature che li espongono non solo a gas tossici come il CVM ma anche a notevoli quantità di polvere di PVC (leggi la pulizia dei filtri e degli essiccatoi) e di altri tossici come, per esempio, la trielina durante la pulizia dei filtri tipo "SPYG".

Queste schede fanno inoltre giustizia delle avventate affermazioni dei Consulenti Tecnici e dei Difensori degli Imputati che, contro ogni evidenza dei fatti, hanno più volte affermato che i lavoratori, dopo il 1974, non entravano più nelle autoclavi di polimerizzazione per effettuare la pulizia interna delle stesse. È vero il contrario. Infatti, con le suddette schede dell'agosto 1978 la società Montedison SpA stabilisce le modalità *per attuare negli anni successivi* la pulizia interna delle autoclavi nonché quelle per effettuare le operazioni di pulizia e di manutenzione all'interno delle altre apparecchiature prima citate, fortemente contaminate sia dal CVM che dalle polveri di PVC e da altri tossici.

Si tratta di mansioni lavorative discontinue, ma frequenti, che espongono gli addetti – in modo acuto – a elevate concentrazioni degli agenti tossici e cancerogeni presenti nell’ambiente delle apparecchiature in questione. Per non dire dei livelli estremamente precari e insicuri nei quali i lavori vengono fatti svolgere dalla Società. Valgano per tutti questi due esempi:

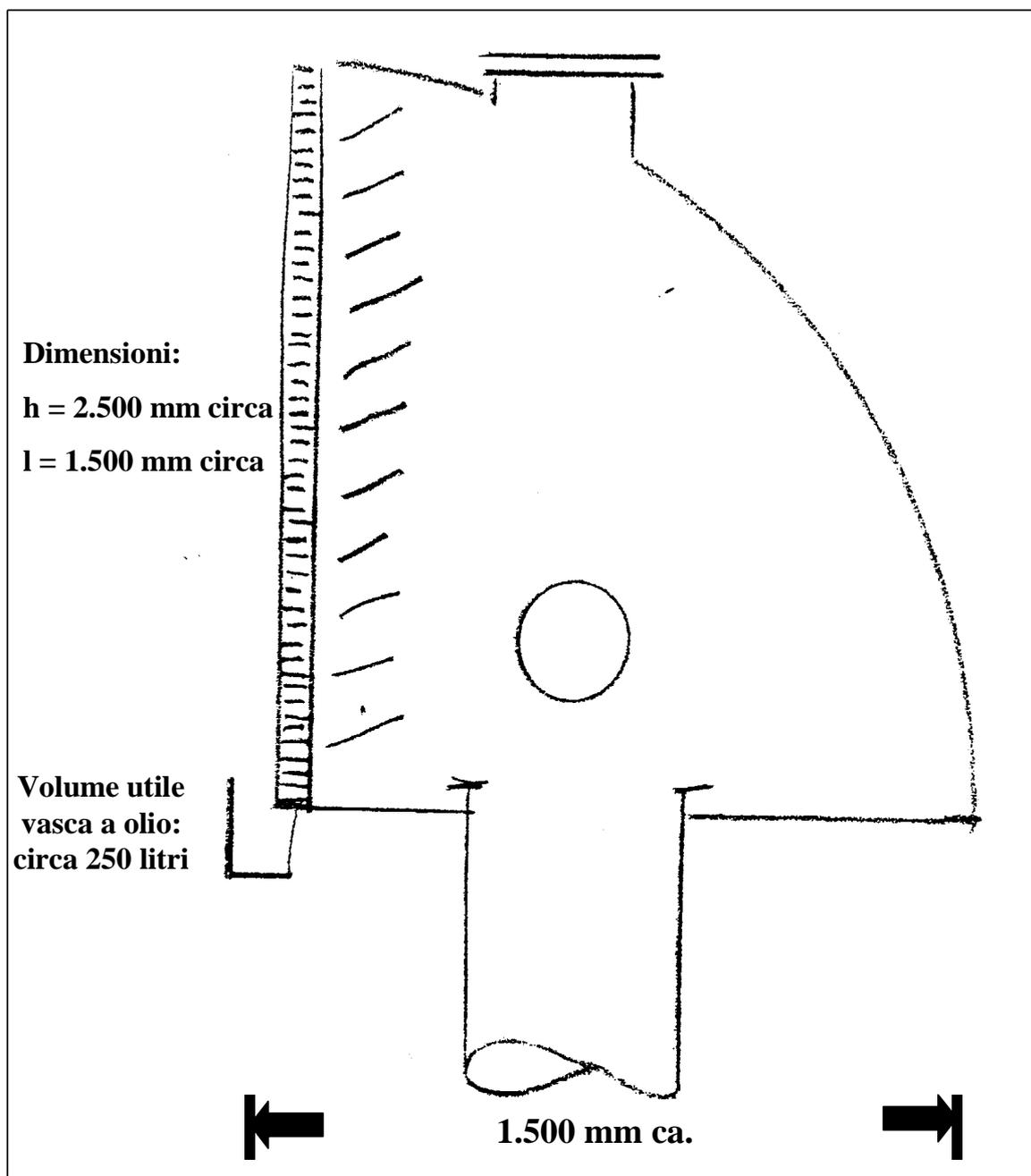
- “.... *introdurre nell’autoclave una scala in legno, appoggiandola alle pale dell’agitatore....* ” Per consentire al lavoratore l’ingresso nell’autoclave;
- “.... *L’operatore ... entra nel serbatoio*” con una “*scala di corda*” per effettuare i “*lavori di riparazione ...*”.

Va da sé, lo si ripete: una corretta valutazione dell’esposizione lavorativa degli addetti della filiera produttiva DCE/CVM/PVC non può prescindere ovvero ignorare le reali esposizioni dei lavoratori agli agenti tossici e cancerogeni (leggi in questi casi CVM, Polveri di PVC, Trielina, altri) presenti in modo massivo all’interno delle apparecchiature nelle quali vengono mandati ad operare.

Da ultimo, un’attenzione particolare merita la problematica relativa all’ingresso dei lavoratori all’interno delle autoclavi di polimerizzazione per effettuarne la pulizia; non sarà mai sottolineato a sufficienza quanto abbiamo prima documentato, ovvero la data (agosto 1978) nella quale la Società stabilisce le modalità per l’effettuazione di un lavoro così gravoso e intrinsecamente tossico per la salute degli addetti. Lavoro, come vedremo oltre, che è continuato sicuramente fino al 1989 e, con frequenza ridotta, anche dopo tale data.

Postilla.

Questi CTP segnalano di aver acquisito sul campo che, presso il reparto CV14/CV16 veniva prodotto, fra l’altro, un copolimero (Sicron 822) a base di Cloruro di vinile e Acetato di vinile, nella cui formulazione era prevista l’aggiunta di Trielina in quantità pari a circa il 2% in peso rispetto ai monomeri. Questa lavorazione, a detta dei lavoratori, comportava una rilevante esposizione anche a vapori di Trielina.

Figura 9.4**Impianto CV14 per la produzione di PVC in sospensione.****Filtri aria SPTG (filtrazione con tapparella metallica scorrevole e temporizzata con passaggio su vasca ad olio)**

Schema non in scala

10. I processi di polimerizzazione del CVM in emulsione realizzati presso gli impianti CV6 (schema di processo, caratteristiche degli impianti e fonti inquinanti degli ambienti di lavoro, mansioni ad elevato rischio cui sono stati esposti gli addetti, eventi gravi).

Il reparto CV6 è costituito dall'impianto di produzione del PVC con la tecnologia "in emulsione" su Know out della società Monsanto.

L'impianto è stato avviato nel 1956 ed è stato dismesso nel 1990.

Anche per questo impianto valgono le considerazioni, già riportate per gli altri reparti del Petrolchimico, circa la contiguità dei diversi reparti e quindi la esposizione degli addetti ad agenti tossici provenienti sia dal proprio reparto che da quelli vicini; si veda in proposito la Figura 10.3 (tratta dal citato Rapporto Tecneco del 1974 agli atti), in cui è riportata la planimetria della zona occupata dal reparto CV6 che evidenzia la compresenza dei reparti CV2, CV3, CV5/CV15, CV7, CV8.

La collocazione in pianta delle apparecchiature nella sala autoclavi è riportata nella Figura 10.4, mentre la sezione di essiccamento è riportata nella Figura 10.5; le figure sono tratte dal Manuale Operativo del reparto.

Nella Figura 10.1 è riportato lo schema a blocchi dell'impianto, mentre nella Figura 10.2 è riportato lo schema di flusso; entrambi i documenti sono agli atti, forniti dalle Difese degli Imputati.

Con riferimento allo schema di flusso, ma tenendo presente che in esso, pur essendo datate 1983, mancano alcuni elementi impiantistici importanti, quali i filtri sulla linea degli sfiati e sulla linea di scarico del lattice, le pompe da vuoto, i mulini di macinazione dei grumi etc., illustriamo brevemente le fasi operative.

1. Preparazione e carico dei reagenti nelle autoclavi

Si inizia con la preparazione dei reagenti e la loro alimentazione nelle autoclavi: si inizia con gli additivi (es. bisolfito, bicarbonato, etc.) che sono caricati manualmente dal boccaporto dell'autoclave; chiuso il boccaporto, si alimenta l'acqua demineralizzata (in quantità circa uguale a quella del CVM) che proviene dalla linea delle condense di stabilimento alla temperatura di circa 60°C, e si avvia l'agitatore.

Quindi si aggiunge (non per tutte le formulazioni) il "germe", costituito da una emulsione di PVC le cui particelle fungono da iniziatore della polimerizzazione, proveniente da un apposito serbatoio.

A questo punto, per allontanare l'ossigeno contenuto nell'aria, si flussa l'autoclave con azoto che asporta l'aria e viene estratto tramite la linea del vuoto (eiettori).

Successivamente si carica una prima quantità (circa il 20% del totale) di monomero CVM (stoccato allo stato liquido in pressione nei serbatoi sferici SR103 e SR104, di capacità 1000 mc ciascuno, e nel serbatoio SR292, di capacità 2000 mc, posti nel parco serbatoi PSO); da questo momento il reattore, per effetto della tensione di vapore del CVM, è un pressione.

Quindi si inizia l'alimentazione a portata predeterminata del catalizzatore (perossido organico) preparato in un apposito serbatoio, il quale avvia la reazione di polimerizzazione

2. Reazione, degasaggio, strippaggio e scarico del prodotto nei serbatoi di stoccaggio

La reazione si svolge alla pressione di circa 8 atmosfere (ate); il calore di reazione viene asportato tramite un liquido refrigerante che fluisce nella “camicia” esterna dell’autoclave e nel condensatore di testa. Dopo circa un’ora l’intera quantità di CVM alimentata è polimerizzata e si avvia l’alimentazione a portata definita dalla parte rimanente del CVM (80%) e dell’emulsionante, precedentemente preparato in apposito dissolutore.

La reazione si completa in circa tre ore, e la fine reazione si manifesta con un brusco innalzamento della temperatura e della pressione. *“Questo momento è critico rispetto alla possibilità di sfondamento delle valvole di sicurezza (VS) o alla necessità di sfiatare a gasometro o nella stessa fiaccola (attraverso il by-pass delle VS) alcune centinaia di kg di CVM in pochi secondi” (...)* *“Le valvole di sicurezza sulle autoclavi e sulle altre apparecchiature in pressione di CVM sfiatano direttamente in torcia spenta”*¹.

Il problema della criticità delle valvole di sicurezza è dovuto all’utilizzo di valvole “a contrappeso” che facilmente di starano, e rimangono aperte invece di richiudersi una volta cessata la sovrappressione causa dell’apertura, invece di quelle del tipo “a molla”. Tale problema è rimasto a lungo inevaso, ed risulta affrontato solo nel 1986². Al termine della reazione nella massa, che si presenta come un “lattice”, si alimenta lo stabilizzante finale (stearato di sodio), preparato in apposito serbatoio, e si procede all’estrazione del monomero non reagito (circa il 3%) mediante “degasaggio” cioè aprendo una valvola che lascia sfiatare i vapori verso i compressori “Bosco” i quali lo inviano al “gasometro” del reparto CV14 da cui viene riciclato ai reattori; per favorire la degasazione del CVM si avvia anche il riscaldamento del reattore. In queste operazioni è presente un rischio di esplosione specifico, dovuto al fatto che il CVM, a contatto con l’ossigeno anche in modeste quantità (presente nel reattore a causa dell’ingresso di aria durante l’alimentazione delle materie prime e per infiltrazione durante la messa sotto vuoto dell’autoclave), forma composti assai instabili come i perossidi che possono esplodere. È chiaro che, nel sistema di recupero e riciclo del CVM la concentrazione di perossidi tende man mano ad aumentare, ed è per controllare questo pericolo che negli impianti moderni si installano dispositivi di misura continua e automatica del tenore di ossigeno (non è disponibile un rilevatore di perossidi e pertanto si controlla la presenza del loro precursore).

I compressori “Bosco” sono apparecchiature a rischio, sia perché possono essere causa di innesco di esplosione, sia perché sono fonte di perdite di monomero in ambiente.

¹ Quaderni FULC 4 “Rischi e danni da cloruro di vinile”; Atti del Convegno nazionale della FULC – CRD della Regione Emilia Romagna – Regione Toscana. Roma, 7-8 luglio 1977. Pagg. 27-30.

² Commessa 1139.09, con RAC della Enichem Polimeri del 20.3.1986, in cui si dichiara il seguente scopo: *“Il lavoro consiste nella sostituzione delle attuali valvole a contrappeso con valvole a molla con inserimento di un sistema di intercettazione rapida a valle della stessa e di un disco di rottura. La modifica permette di ridurre notevolmente l’emissione di CVM gas nell’ambiente durante la sostituzione delle valvole di sicurezza dovuta a contropressioni nel collettore di torcia che possono rompere la tenuta che si effettua attualmente a tampone d’acqua.”*

Inoltre, durante il degasaggio, che dura mediamente 1,5 ore se tutto va bene ma può prolungarsi di molto se sono in corso degasaggi di altre autoclavi (le linee di raccolta degli sfiati convogliati ai compressori Bosco erano due e ciascuna serviva per 4 autoclavi), nel lattice si genera una intensa ebollizione (si immagini il fenomeno che si presenta durante l'apertura di una bottiglia di bibita gassata o, meglio, di una pentola a pressione domestica in cui sia contenuto un liquido denso e viscoso) con formazione di schiume le quali tendono a fuoriuscire dalle tubazioni di sfiato, fino a raggiungere i condensatori e i filtri posti a protezione dei compressori, e le tubazioni di scarico e i filtri del lattice. Per ridurre questo pericolo, che porta all'occlusione e blocco delle linee e delle apparecchiature, si è intervenuti installando serbatoi di separazione delle schiume, che vengono poi recuperate nel serbatoio di stoccaggio del lattice, e aggiungendo nell'autoclave un prodotto antischiuma. Ciò nonostante, come si dirà poi, le occlusioni si presentano frequentemente e il problema permane ancora negli anni '80³. Si ricorda che le operazioni di pulizia per rimuovere le occlusioni richiedevano l'apertura delle apparecchiature sature di CVM, e comportavano rilevanti emissioni di CVM in ambiente (pari almeno allo 0,5% del CVM alimentato) con elevatissime esposizioni degli addetti.

Va detto inoltre che di per sé il lattice, per le sue caratteristiche chimico-fisiche, tende ad intasare le tubazioni in particolare del condensatore e ciò richiede frequenti interventi di pulizia con solvente (Cicloesanone), fatto circolare in linea ogni 3 cicli di reazione, e con operazioni manuali che comportano lo sversamento dei residui sui pavimenti e nella rete fognaria con relativa diffusione di CVM e di Cicloesanone in ambiente⁴.

Nel lattice, dopo il degasaggio, rimane ancora presente una notevole quantità di CVM residuo (11.000 - 15.000 ppm – dati Montedison 1976⁵.) che si libera in ambiente dagli sfiati dei serbatoi di stoccaggio del lattice e dalle successive apparecchiature; inoltre, nel lattice sono presenti “*lumps*”, grumi dovuti alla coagulazione del lattice (fenomeno peculiare della polimerizzazione in emulsione), di dimensioni varie. Quando la coagulazione si estende all'intera massa di reazione (il fenomeno può avvenire direttamente nel reattore o nei serbatoi di stoccaggio del lattice), le apparecchiature devono essere svuotate manualmente e in taluni casi la coagulazione portava all'indurimento della massa a tal punto che si doveva intervenire entrando nel

³ Documenti allegati alla Commessa 1132.09 del 24.12.1981 ed in particolare il modulo ADI in cui si trova, come giustificazione dell'investimento: “*Evitare l'intasamento delle linee (dovuto alla attuale complessità delle linee stesse con curve non idonee) ed i costi per la loro pulizia.*”

⁴ Documenti allegati alla Commessa 4074.09 aperta il 29.5.1974 ed in particolare la relazione tecnica sulla “Modifica proposta: Nuovo circuito cicloesanone.” Fra i cui obiettivi si trova “Eliminare le attuali interferenze del circuito del C.E. (Cicloesanone, ndr) con gli altri collettori che servono le autoclavi in modo che non si formino sacche di C.E. che attualmente devono essere spurgate nella fogna a cielo aperto che passa sotto la sala autoclavi (esalando vapori di C.E.). Inoltre la complessità dell'attuale circuito ed il suo collegamento con 8 autoclavi su cui operano 8 operatori diversi, rende possibili errori di manovra che portano a fuoriuscita di C.E. e ciò nonostante rigide prescrizioni di esercizio che prevedono la firma degli operatori ad ogni manovra eseguita.” A questo proposito, si citano gli episodi di rilascio di cicloesanone con intossicazione dei lavoratori avvenuti nel febbraio 1973 (e che ha motivato l'intervento in oggetto) e nel novembre 1983, che dimostra che l'intervento non è stato risolutivo. Si noti altresì come il cosiddetto “errore umano” spesso citato come causa degli incidenti, sia sempre dovuto in realtà a carenze impiantistiche o procedurali.

⁵ Documenti allegati alla Commessa 3556.09 del 6.9.1979 ed in particolare la memoria tecnica redatta da ing. Dell'Antone e p.i. Rossetti n° 106/357 del 30 marzo 1976.

reattore con scalpelli. Il fenomeno della coagulazione si presentava con notevole frequenza, pari al 10% dei casi, come testimoniano i documenti delle commesse agli atti forniti dai Difensori degli Imputati⁶.

La sospensione viene successivamente trasferita, previo raffreddamento del lattice alla temperatura di scarico (50°C per il tipo 700 e 60°C per il tipo 730), con pompa e con pressione di azoto, dalle autoclavi nei serbatoi agitati di stoccaggio. Dopo lo scarico, che durava mediamente 1 ora, l'autoclave rimaneva satura di vapori di CVM e sporca di lattice e per bonificarla veniva lavata e risciacquata con acqua; gli sfiati venivano aspirati con eiettori a vapore ed espulsi (carichi di CVM) all'atmosfera a livello del suolo; solo in un secondo tempo essi sono stati avviati ad un camino, realizzato dopo proteste e scioperi dei lavoratori che venivano esposti direttamente ai vapori di CVM emessi dagli eiettori senza alcun abbattimento. È da notare che l'immissione dal camino spostava il problema dell'inquinamento verso l'ambiente esterno al reparto e allo stabilimento.

Come si può vedere dallo schema, i serbatoi sono dotati di coperchio non a tenuta e quindi danno luogo a diffusione di vapori di CVM in ambiente.

Per trattenere i coaguli, sulla linea di trasferimento sono installati (non riportati negli schemi) dei filtri, i quali dovevano essere frequentemente aperti e puliti, con grave contaminazione ambientale ed esposizione degli addetti (concentrazioni di CVM comprese fra 200 e 900 ppm fino al 1975⁷).

Per diminuire la durata dell'operazione di trasferimento con relativa pulizia dei filtri, furono successivamente installati dei mulini, in sostituzione dei filtri, abbreviando i tempi di scarico a mezzora (con incremento del 5% nella capacità produttiva dell'impianto) ed evitando l'avvio in discarica dei lumps (corrispondenti a 1000 kg/giorno di PVC secco).

Per asportare dal lattice e recuperare il CVM residuo, si è poi inserita una nuova fase denominata “*strippaggio*”, brutta italianizzazione del termine inglese “*stripping*”. Tale operazione si eseguiva tramite immissione nella torbida di vapore diretto, con o senza riscaldamento della massa, e mettendo il reattore sottovuoto; gli effetti, in termini di concentrazione finale di CVM che residuava nel lattice, dipendevano dalla temperatura e dal grado di vuoto che si potevano utilizzare.

Anche durante lo strippaggio con vapore si formavano notevoli quantità di schiume, che creavano problemi analoghi a quelli precedentemente descritti.

Questa fase di strippaggio fu inizialmente eseguita direttamente nei reattori di polimerizzazione, con casi frequenti di fuoriuscita di schiuma in ambiente tramite il boccaporto tenuto aperto per impedire il formarsi di sovrappressioni interne; ma ciò richiedeva tempo e rallentava il ritmo produttivo. Per ovviare a questa perdita di produzione, furono successivamente installati appositi serbatoi in cui veniva scaricato

⁶ Promemoria 102/357 del 03.07.75 redatta da ing. Dell'Antone, p.i. Rossetti e p.i. Guaraldo avente per oggetto la “Definizione del consumo specifico del CVM al reparto CV6”, nelle cui conclusioni si trova “È da tener presente che delle 26 cariche polimerizzate durante la prova 3 sono coagulate nei serbatoi di stoccaggio prima dell'essiccamento.”

⁷ Documenti allegati alla Commessa 4074.09 aperta il 29.5.1974 ed in particolare la relazione tecnica sulla “Modifica proposta: Nuova sistemazione scarico autoclavi e stoccaggio lattici” e dallo stralcio dal “BASIC DESIGN PER L'AMPLIAMENTO REPARTO CV6”.

il lattice dai reattori ed in cui si eseguiva lo strippaggio, mentre nei reattori si poteva iniziare un nuovo ciclo produttivo.

Alla fine degli '70 lo strippaggio si eseguiva nei reattori, e la necessità di non allungare i tempi di lavorazione, imponeva di non spingere questa operazione fino al suo compimento. Non potendo operare a temperatura elevata, a causa della delicatezza del polimero che avrebbe potuto perdere in qualità, o con elevato grado di vuoto, a causa di carenze impiantistiche, il tenore di CVM residuo nelle emulsioni prodotte ed inviate alla successiva fase di essiccamento permaneva assai elevato e in media permaneva al di sopra delle 2000 ppm (obiettivo prefissato nel 1976 ma non raggiunto ancora nel 1980⁸.) con il 10% dei casi superiori alle 4.000 ppm.

Vale il caso di citare, per evidenziare ancora una volta come Montedison, nonostante fosse nota da tempo la pericolosità del CVM, non si prefiggesse l'obiettivo di raggiungere il massimo livello di tutela dei lavoratori e dell'ambiente ma solo quello reso obbligatorio da norme vincolanti di mercato, alcuni stralci dal citato Promemoria n° 106/357 allegato alla documentazione della Commessa 3556.09 del 6.9.79. La Commessa dichiarava come obiettivi *“Garantire, mediante un'adeguata ed efficace operazione di strippaggio, il livello minimo ottenibile di CVM residuo nel lattice già in autoclave.”*

La reale interpretazione del *“livello minimo ottenibile”* è chiarita nel Promemoria che, negli obiettivi dello studio, recita:

«A - Nell'attesa di una normativa, valida per il territorio italiano, sull'entità degli scarichi gassosi di CVM nell'aria, si è voluto verificare la possibilità di diminuire, con uno strippaggio statico, il contenuto di CVM nelle emulsioni di PVC al di sotto dei limiti fissati dalle norme americane “EPA” (Environmental Protection Agency, l'Agenzia degli USA che stabilisce fra l'altro gli standards di prestazione ambientale per le industrie; ndr).

Il limite fissato dalle norme EPA è di 0,04% di CVM nella resina prodotta il che significa dover essiccare i lattici con un contenuto di CVM ≤ 400 ppm riferite al secco.

Il raggiungimento di tale obiettivo ci permette anche di migliorare le condizioni ambientali del reparto, in quanto si riduce di conseguenza l'inquinamento da CVM in caso di spanti di lattice.

B – Ottimizzare il tempo necessario per lo strippaggio e valutare la conseguente potenzialità del reparto.

N.B.

Questo Promemoria fa riferimento alle Norme EPA prima che queste distinguessero tra le emissioni di CVM provenienti da impianti di polimerizzazione in sospensione ed emissioni provenienti da impianti di polimerizzazione in dispersione (emulsione; ndr). Questo perché le prove sono state avviate e quasi ultimate prima della revisione delle Norme EPA che fissano ora un limite per la dispersione pari a 0,2% di CVM sulla resina prodotta come max. sfciato all'aria consentito. (...) Tale Promemoria ci

⁸ Documenti allegati alla Commessa 3556.09 del 6.9.1979 ed in particolare le memorie tecniche redatte da ing. Dell'Antone e p.i. Rossetti n° 106/357 del 30 marzo 1976, n° 110/357 del 10 giugno 1976 e le memorie di p.i. Rossetti n° 2/357 del 10 maggio 1979, n° 8/80/357 del 30 settembre 1980, n° 1/81/357 del 2 gennaio 1981

consente comunque di valutare completamente tutte le implicazioni impiantistiche nel caso in cui anche per la dispersione il limite sia di 0,04% CVM. »

Nelle valutazioni conclusive, si afferma:

«Le prove hanno dimostrato la possibilità di raggiungere livelli ≤ 400 ppm di CVM residuo nei lattici con uno strippaggio statico a patto di separare gli sfiati dei condensatori dalle linee di strippaggio.

Con tale procedura però il livello produttivo scende a 19.900 Tonn/anno contro le 26.700 Tonn. attuali con una perdita di 6.800 Ton. che corrisponde alla potenzialità di 3 delle nostre attuali autoclavi e che non si recuperano né con un raffreddamento esterno (+ 1550 Tonn) né raddoppiando le linee di strippaggio (+ 1300 Tonn.).»

Nel successivo promemoria del 10 giugno 1976 risulta abbandonato l'obiettivo di ottenere lattici con CVM residuo di 400 ppm; evidentemente il mantenimento della massima produttività dell'impianto ha prevalso su tutti i "buoni propositi" enunciati a proposito della tutela dei lavoratori.

Gli studi continuano, con l'obiettivo dei 2000 ppm, il quale non è, come detto, ancora raggiunto nel 1980.

3. Essiccamento del lattice

Questa fase viene eseguita negli atomizzatori/essiccatori ad aria calda "Spray Dryer". L'aria calda in uscita dagli essiccatori, contenente l'umidità e il CVM residuo che ha estratto dalla resina, viene espulsa in ambiente previo passaggio in filtri che trattengono e recuperano le particelle di polimero.

Queste emissioni immettono in atmosfera quantità elevatissime di CVM. Tali quantità, sulla base dei documenti Montedison citati, ammontavano a circa 600 ton/anno (fino al 1974 e comunque a quando il lattice aveva un contenuto di CVM non reagito pari a 30.000 ppm), 250 ton/anno (fino a quando il lattice aveva un contenuto di CVM di 13.000 ppm) e successivamente a 40 ton/anno (ancora nel 1980 e comunque fino a quando il tenore di CVM nel lattice rimaneva attorno a 2000 ppm).

Lo scarico all'aria degli essiccatori, che avveniva da camini alti 11 metri dal suolo, dava origine ad una rilevante ricaduta di CVM nell'ambiente lavorativo degli addetti all'esercizio e manutenzione. Il problema era ancora aperto nel 1979/80 quando, dietro proteste dei lavoratori, la azienda proponeva per il camino della 1° linea essiccamento di "innalzare tale camino di circa 6 metri per diluire la ricaduta e, soprattutto, per evitare la ricaduta inquinante in zona presidiata."⁹ Nessun commento.

Dall'esame delle documentazioni fornite dalle Difese degli Imputati, relativamente alle commesse sulle modifiche inerenti questa sezione impiantistica ma estendibili a tutto l'impianto e all'insieme dei reparti oggetto del presente Procedimento, rileviamo che se non tutti, la gran parte degli interventi esibiti come volti al miglioramento ambientale sono in realtà attribuibili o giustificati da esigenze di aumento di produttività o riduzioni di perdite di prodotto. Per tutti valga il caso della

⁹ Relazione Tecnica anonima manoscritta prodotta dalle Difese in allegato alla Commessa 4709.03 aperta il 28.11.1980.

Commessa 1512.09 del 1975/76 riguardante *“l’acquisto di un atomizzatore di scorta”*. Tale intervento ha come obiettivi dichiarati: *“L’acquisto di un atomizzatore F200 di scorta alla 2° e 3° linea di essiccamento consente di recuperare produzione sia nel caso di manutenzione di uno dei due atomizzatori in marcia sia nel caso della pulizia periodica degli stessi.”* Nessuna motivazione dal punto di vista ambientale ma solo economica; infatti, a fronte di un investimento di 35 milioni di lire, si ha un ritorno economico di 32 milioni annui.

Dopo l’essiccazione il polimero conteneva ancora centinaia di ppm di CVM residuo.

4. Macinazione

Le particelle di polimero essiccato vengono trasferite con trasporto pneumatico ai mulini di macinazione e poi inviate all’insacco.

I mulini non sono dotati di dispositivi di aspirazione e pertanto sono fonte di dispersione di polveri in ambiente di lavoro con pesante esposizione degli addetti.

5. Insaccamento

Dai mulini le polveri sono trasferite con trasporto pneumatico alla macchina di insaccamento manuale. Anche tale macchina e la postazione di lavoro sono prive di dispositivi di aspirazione e abbattimento delle polveri. Solo nel 1982 risulta eseguito l’intervento di installazione di una insacatrice automatica e di captazione delle polveri (commessa 4716.03, aperta il 31.12.1980 e chiusa il 02.02.1982)

Per quanto riguarda infine i casi di incidenti gravi che hanno comportato fuoriuscita di CVM o di Cicloesanone in ambiente, anche con intossicazione degli addetti al reparto, oltre a quanto precedentemente citato, si rimanda al verbale della audizione e alla memoria presentata dal Consulente Tecnico Ing. Maccari, agli atti.

FIGURA 10.1

Reparto CV6 – Schema a blocchi dell'impianto di polimerizzazione in emulsione

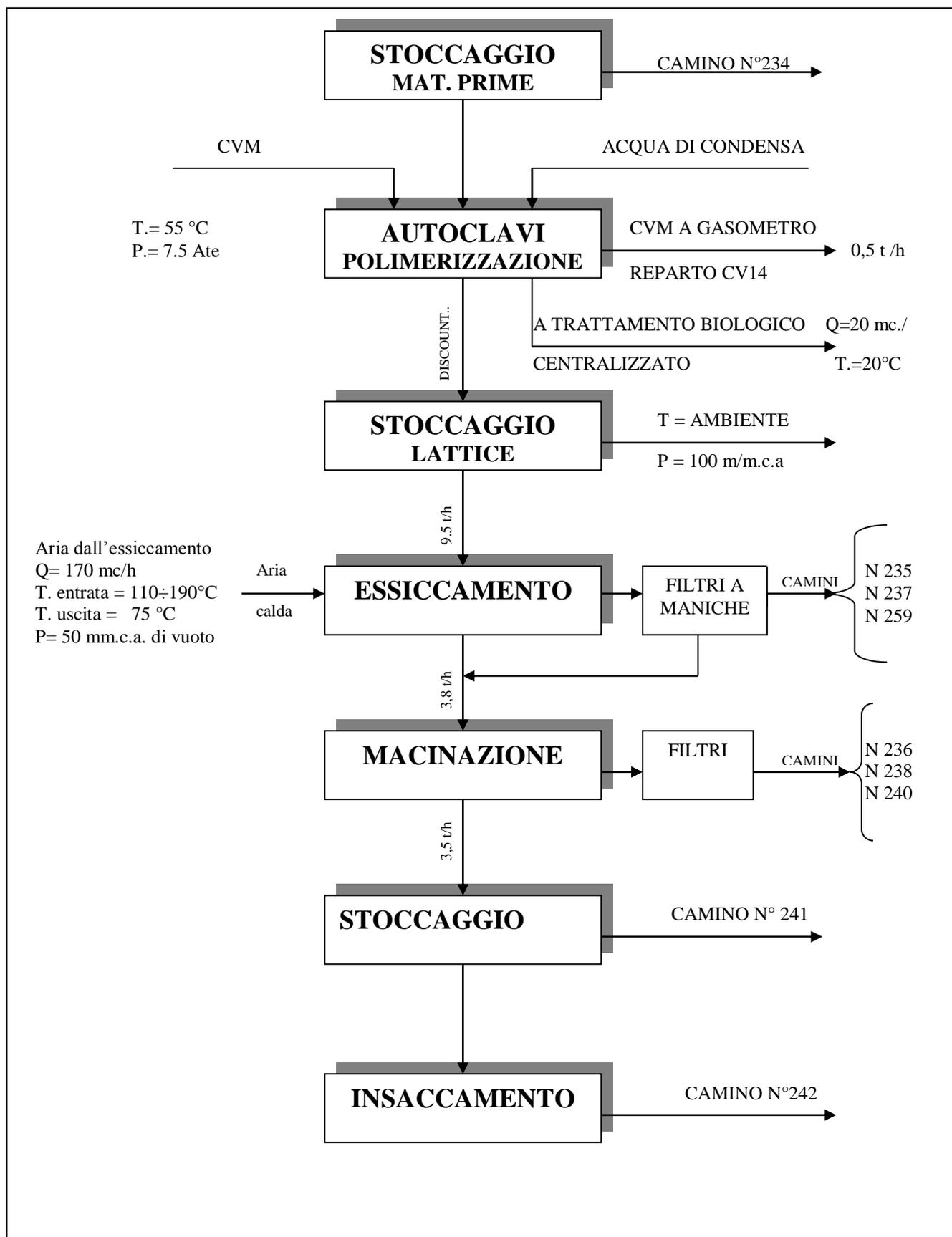


Figura 10.2
 Reparto CV6 - Schema di flusso dell'impianto di polimerizzazione in emulsione

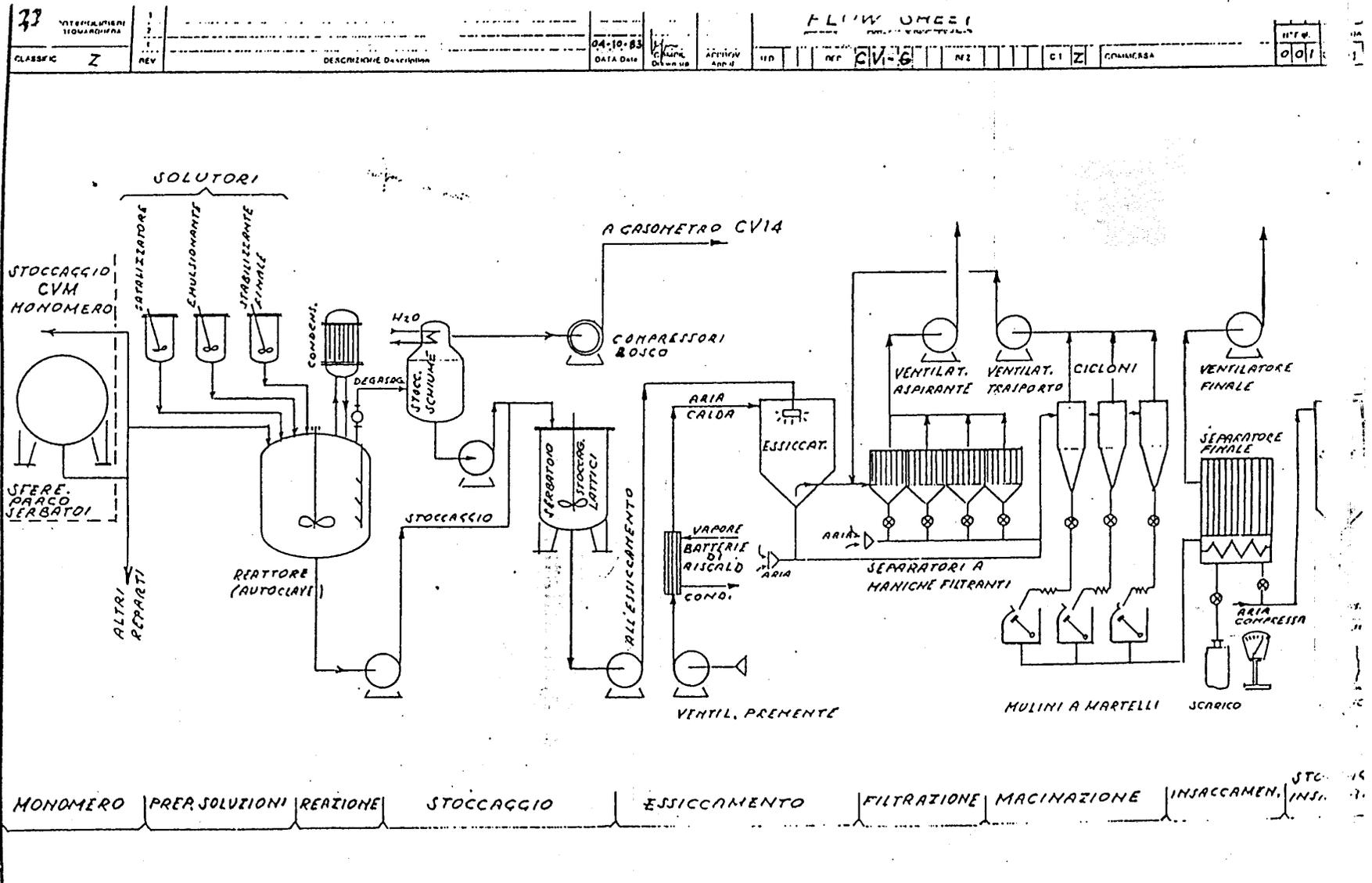


Figura 10.3
Planimetria della zona del Petrolchimico in cui è collocato il Reparto CV6

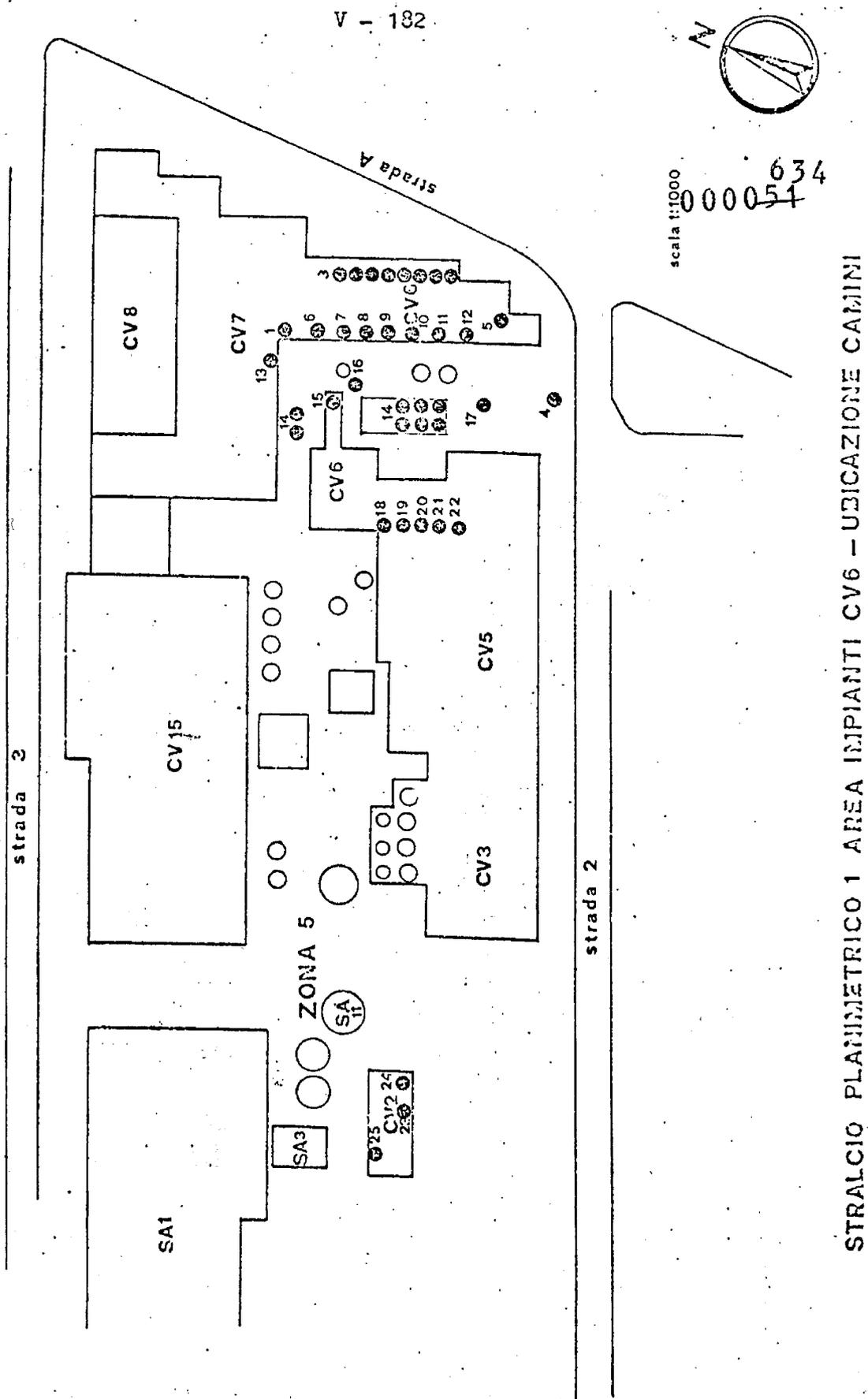


Figura 10.4
Planimetria Reparto CV6 – sala autoclavi

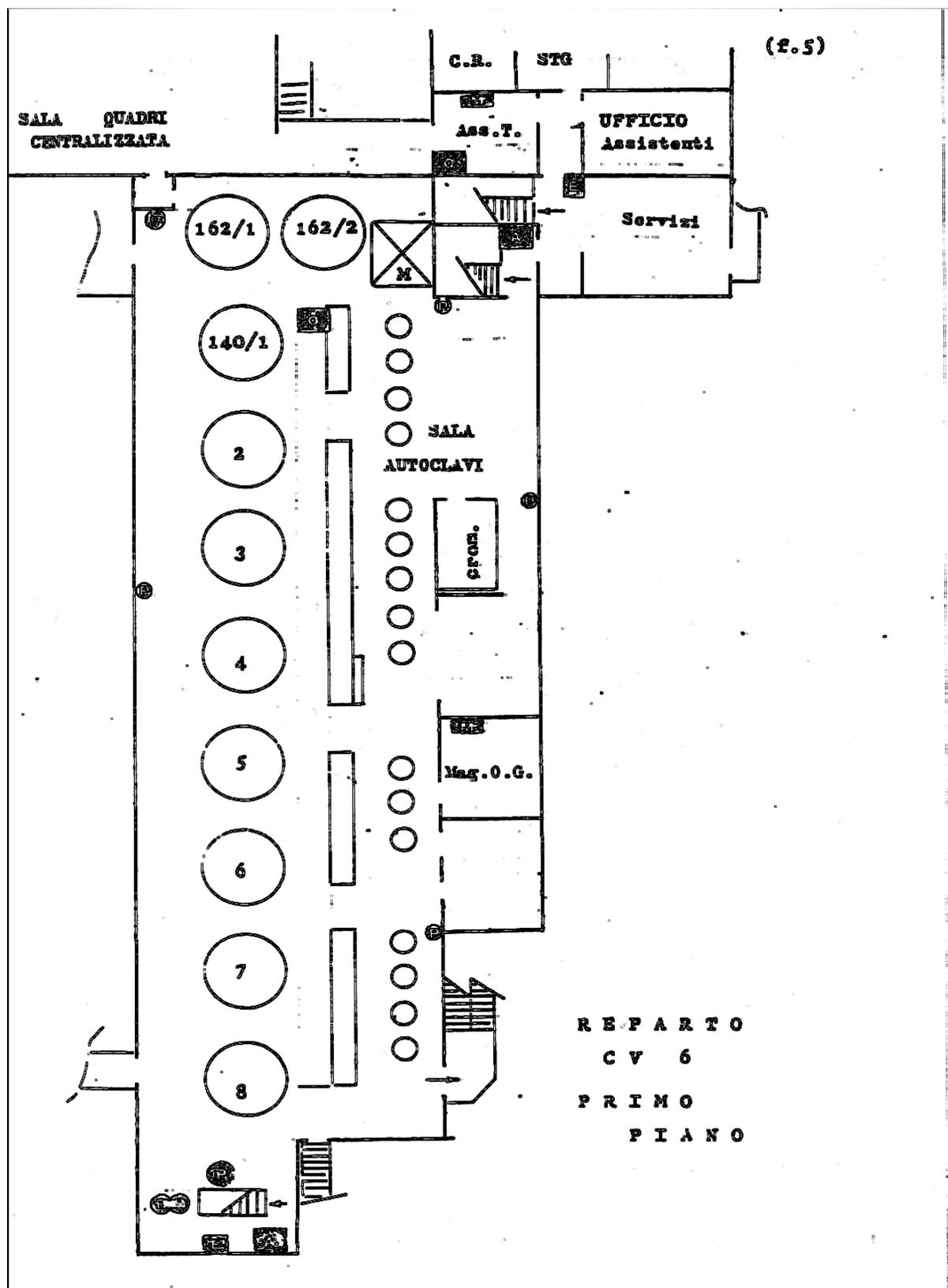
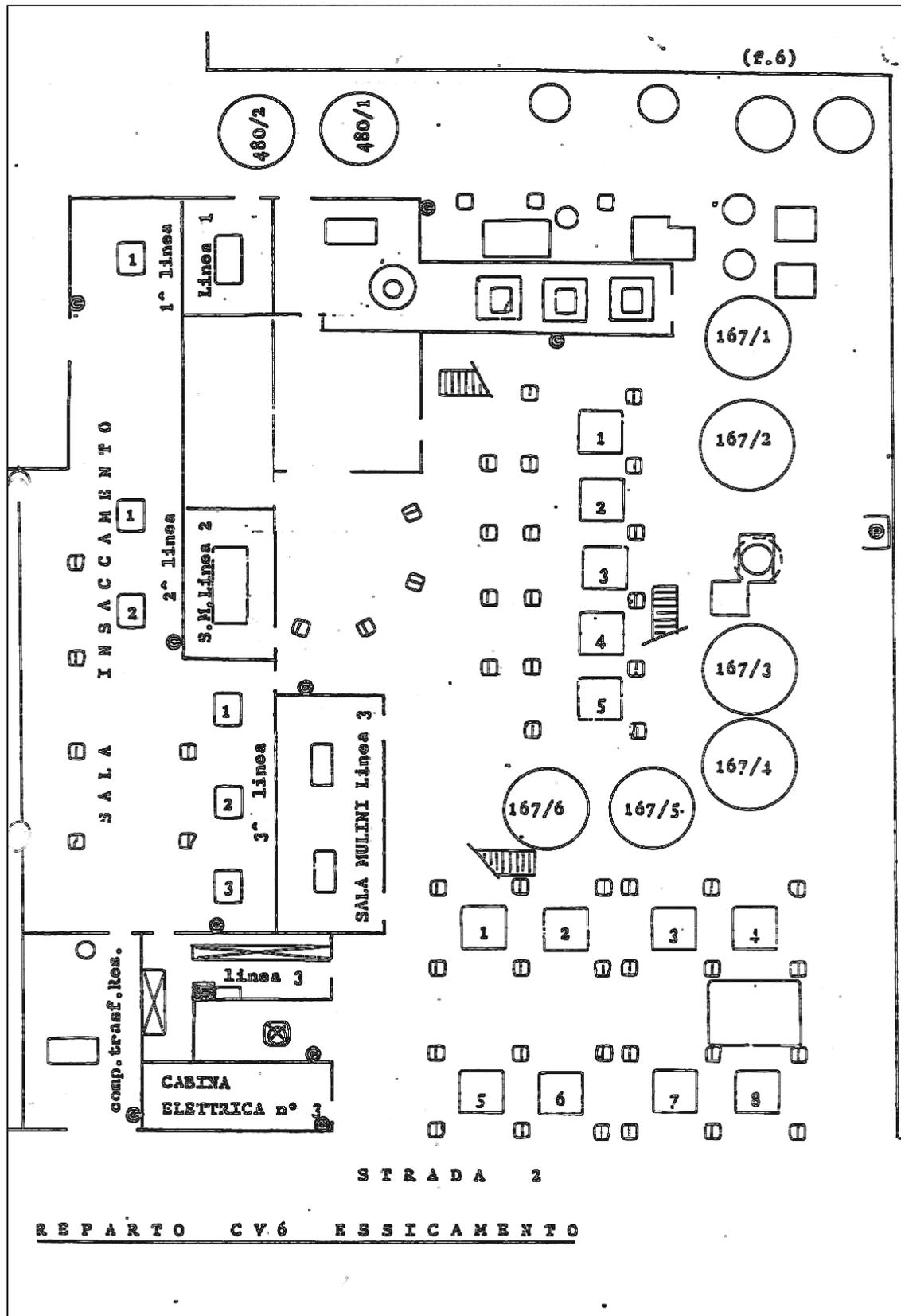


Figura 10.5
Planimetria Reparto CV6 - sezione essiccamento



11. Produzione del Cloruro di benzile e del Cloruro di benzale presso il reparto BC1 (schema di processo, inquinanti dell'ambiente di lavoro ed esposizione degli addetti e loro mansioni a più elevato rischio).

11.1 Caratteristiche, usi e processo produttivo

Caratteristiche chimico fisiche e pericolosità

Sono riportate in una specifica scheda nel successivo capitolo 17.

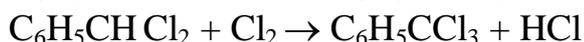
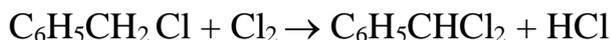
Usi

Il Cloruro di benzile (Clorometilbenzene) è usato principalmente per produrre plastificanti (es. benzil butil ftalato), alcool benzilico e acido fenilacetico via cianuro di benzile (utilizzato per la produzione della penicillina sintetica). Esso costituisce anche il punto di partenza per la preparazione del Cloruro di Benzale (Diclorometilbenzene) e del Benzene tricloruro (Triclorometilbenzene).

Il Cloruro di benzale è utilizzato esclusivamente per la produzione della Benzaldeide.

Processo produttivo

Il Cloruro di Benzile, così come il Cloruro di Benzale e il Benzotricloruro, è prodotto a partire dal Toluene per sostituzione con atomi di Cloro gli atomi di Idrogeno del gruppo metilico.



La reazione, di tipo radicalico, si sviluppa nelle fasi classiche di iniziazione, propagazione e terminazione.

L'iniziazione si ottiene tramite uno dei seguenti metodi (i metodi 1 e 2 possono integrarsi);

1. irraggiamento con luce ultravioletti del flusso di cloro, additivato di acido cloridrico in corrente di azoto
2. elevata temperatura (100-200 °C)
3. aggiunta di agenti formatori di radicali quali 2,2'-azobis(isobutirronitrile), perossido di benzoile o esafeniletano; tali agenti si consumano col procedere della reazione e quindi devono essere aggiunti ripetutamente.

La reazione è altamente esotermica (96-105 kJ/mole di cloro)

La reazione, crescendo il rapporto molare dei reagenti moli di cloro/moli di toluene, porta a crescenti gradi di clorurazione del gruppo metilico laterale.

Desiderando produrre il solo Cloruro di benzile si può utilizzare un processo in continuo in fase vapore, a temperatura di 125°C (in cui il Toluene è allo stato di vapore e il Benzil cloruro è liquido) e provvedendo a separare e rimuovere rapidamente il BC formato, evitando che la sua permanenza nel reattore porti alla sua ulteriore clorurazione. Questo processo comporta elevati rischi di esplosione (la

temperatura di accensione del toluene è 185°, molto vicina alla temperatura di reazione, e l'intervallo di esplosività delle miscele cloro-toluene e cloro-BC sono rispettivamente di 4-50% e 6-60% in volume).

Particolare attenzione va prestata nella scelta dei materiali costituenti le apparecchiature di processo e di stoccaggio del BC, in quanto il contatto con metalli pesanti (es. ferro degli acciai anche inossidabili) comporta reazioni di condensazione Friedel-Crafts, con formazione di vapori di acido cloridrico. Possono essere usati vetro, ceramica, metalli smaltati o vetrificati, rivestimenti in piombo, nichel puro, polimeri stabili (polietilene, Teflon).

Il BC commercializzato viene normalmente additivato di stabilizzanti che neutralizzano il HCl e/o formano complessi con ioni di metalli pesanti (es. N,N-dimetilbenzilammina, N,N-dietilbenzilammina, piridina e alchilpiridine, chinolina, ammine primarie o secondarie o terziarie, fosfine, lattami, urea, nitroalcani).

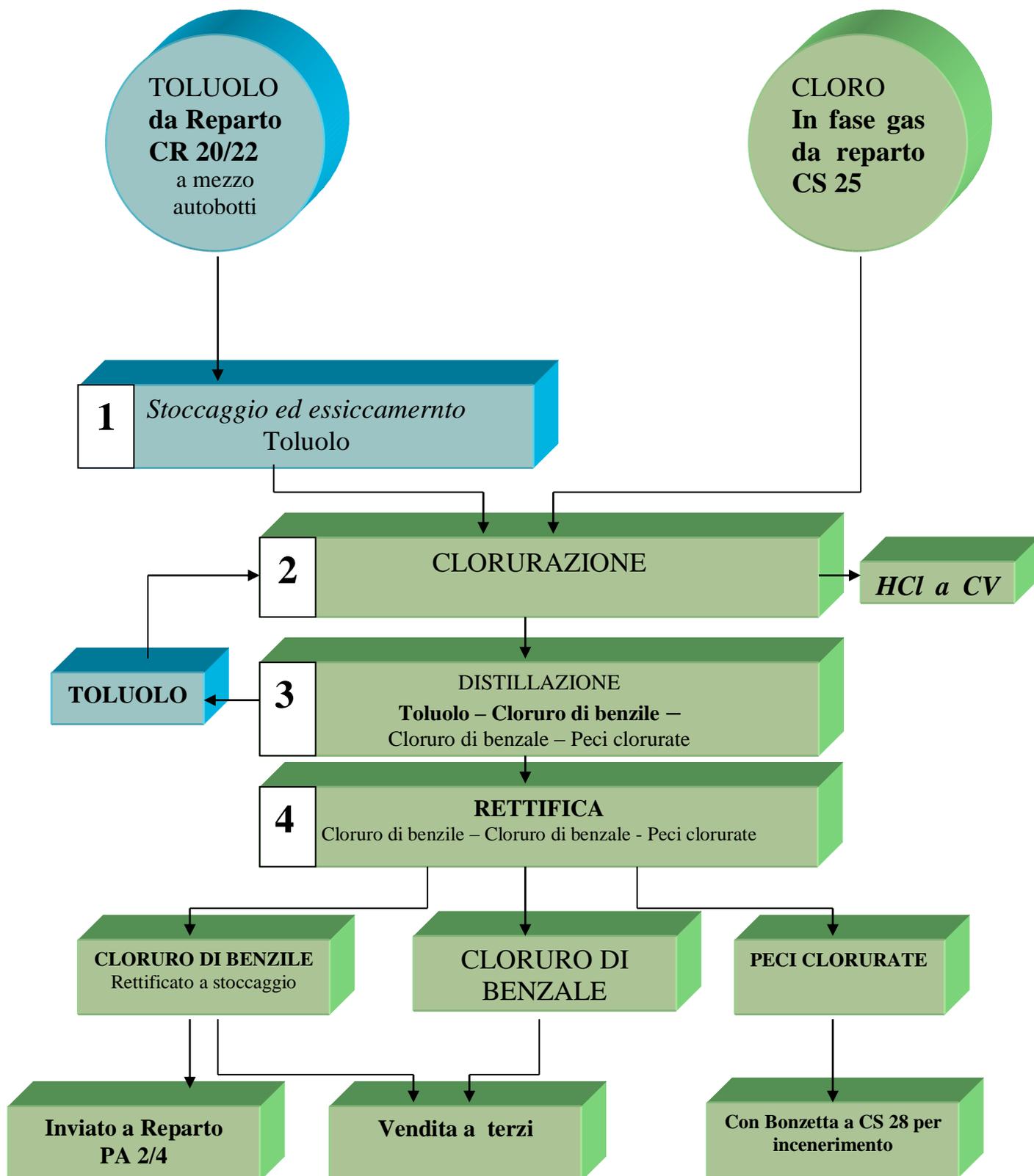
11.2 Schema del ciclo produttivo

Nella figura 11.1 che segue si presenta lo schema del ciclo per la produzione del cloruro di benzile nel reparto BC1, che è stato in marcia fino al 1998, per complessivi 41 anni, presso il Petrolchimico di Porto Marghera.

Inoltre, nelle schede che seguono (Schede 11.1.A, 11.1.B, 11.1.C) si riportano le fasi salienti del ciclo produttivo in questione realizzato presso gli impianti BC1.

Figura 11.1 - Reparto BC1

SCHEMA PRODUTTIVO DEL CLORURO DI BENZILE



Scheda 11.1.A

Impianto BC1: sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 1.

Il Toluolo a mezzo di autobotti viene portato dal Reparto CR 20/22 al Reparto BC1; qui viene stoccato nel serbatoio D100 da 50 m³. Successivamente con la pompa G130 viene inviato nella colonna di distillazione azeotropica C104/5 per essere essiccato e quindi stoccato nel serbatoio D106 del Toluolo secco.

Fase 2.

Tramite una pompa (G103/1-2) il Toluolo essiccato viene inviato nel primo cloruratore (R112), in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica di cloro (gassoso). La clorurazione avviene in continuo in due stadi attraverso tre cloruratori: R112 (primo stadio) e R113-R113/1 (secondo stadio). Il Toluolo viene alimentato al primo cloruratore R112, mentre il cloro viene inviato in tutti e tre i cloruratori. La reazione di clorurazione è di tipo fotochimico e avviene con l'ausilio di lampade ad alta frequenza, sotto i 4.000 Å (azzurri, violetti), alla temperatura di 80° C e alla pressione di 300 mm di acqua. La miscela liquida in uscita dal secondo stadio di clorurazione è costituita da circa 65% di Toluolo, 33% di Cloruro di Benzile e 2% di Cloruro di Benzale. Il sottoprodotto della clorurazione è l'HCl, che viene estratto come gas da ciascuno dei tre cloruratori e inviato al CV 23, previa separazione dei vapori di Toluolo e di Cloruro di Benzile da esso trascinati tramite i condensatori raffreddati a trielina (E114, E150). Il condensato in uscita da E 114 viene inviato ai cloruratori, mentre quello in uscita da E150 viene mandato al serbatoio Toluolo secco D106.

Scheda 11.1.B

Impianto BC1: sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 3.

Nella colonna C120 da 18 piatti con serpentini sul fondo si effettua in continuo la distillazione sottovuoto della massa clorurata uscente dai cloruratori.

In questa colonna si recupera il Toluolo non reagito e le impurezze con punto di ebollizione inferiore a quello del Cloruro di Benzile - BC (179 °C).

Dalla testa si separa il Toluolo contenente circa il 2% di BC; dopo la condensazione dei suoi vapori il Toluolo viene inviato nel serbatoio di stoccaggio del secco D106 per essere riutilizzato nella successiva clorurazione.

Dal fondo si recupera il BC (95%) e i composti altobollenti (5%) che vengono scaricati in un serbatoio e successivamente inviati alle colonne di distillazione C129/1-2 per la rettifica.

La colonna C120 è tenuta alla pressione di 200 mm Hg residui mediante una pompa da vuoto ad anello liquido; la temperatura di testa è di circa 85 °C e quella di fondo è di circa 145 °C.

Scheda 11.1.C

Impianto BC1: sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 4.

Nelle colonne di distillazione sottovuoto (100 mm Hg) C129/1-2 da 30 piatti con serpentini sul fondo si effettua in continuo la rettifica del BC grezzo per allontanare le impurezze a più elevato punto di ebollizione.

Dalla testa si separa BC puro (99,5%) mentre dal fondo si separano i composti altobollenti.

Il BC viene stoccato nei serbatoi adibiti al consumo di stabilimento (reparto PA2/4) e per la vendita a terzi, mentre gli altobollenti sono stoccati in un apposito serbatoio per essere successivamente inviati alla separazione dei costituenti nella colonna sottovuoto (100 mm Hg) C200.

Nella C200, a riempimento, si recupera, agendo in successione a temperature diverse, il BC grezzo (60 %), il Cloruro di Benzale grezzo e le peci clorurate.

Il BC grezzo viene stoccato nel serbatoio D135/3; il Cloruro di Benzale grezzo nel serbatoio D134/3, per essere successivamente purificati.

Le peci clorurate sono inviate, tramite bonzetta, al reparto CS28 per essere incenerite.

11.3 Impianto BC1 del Petrolchimico di Portomarghera. Apparecchiature e operazioni critiche per gli operatori e l'ambiente

Rampa di carico

Serbatoi del Cloruro di Benzile

Il BC destinato alla vendita è stoccato in serbatoi posti ai limiti del reparto BC1:

<i>Sigla</i>	<i>Capacità</i>	<i>Materiale</i>
D134/5	20 m ³	PVDF
D134/6	50 m ³	PVDF/VTR
D134/7	50 m ³	Acciaio al carbonio rivestito di Piombo
D134/8	50 m ³	Acciaio al carbonio rivestito di Piombo

Tutte le spedizioni sono effettuate presso la rampa di carico esistente presso il reparto BC1. Si precisa che, su richiesta dei clienti, si provvede alla stabilizzazione del BC direttamente durante il carico nelle autobotti o nei fusti, con aggiunte manuali di:

- Ossido di cicloesanone;
- Dimetilformammide;
- Caprolattame.

La necessità di aggiungere lo stabilizzante comporta l'esposizione dell'addetto ai vapori di BC.

I serbatoi sono dotati di inertizzazione con azoto a flusso continuo di portata media 0,5 Nm³/h che viene emesso da un tubo di sfiato libero all'aria. Tale flusso è saturo di vapori di BC (concentrazione 6.000 ppm a 20 °C) e comporta una emissione totale annua di BC dai 4 serbatoi pari a 550 kg.

Inoltre, ogni volta che i serbatoi vengono riempiti, dallo sfiato si libera in atmosfera un volume equivalente di azoto saturo di vapori di BC. Stante la produzione annua di BC, pari a circa 7.000 tonnellate, si genera una emissione annua pari a 950 kg, portando la emissione annua totale dai serbatoi a 1500 kg.

Serbatoi di reparto

Serbatoi di reparto del Toluolo

Il Toluolo viene acquisito dal Parco serbatoi Sud del Petrolchimico e portato in reparto a mezzo autobotte.

I serbatoi del Toluene, fresco e o essiccato sono il D100 e il D106.

Tali serbatoi non sono inertizzati (con conseguente rischio di incendio ed esplosione) ma anch'essi hanno lo sfiato di polmonazione libero in aria.

Da tali sfiati, durante il riempimento, si liberano in ambiente circa 600 kg/anno di vapori di toluene, direttamente nell'area di reparto.

Serbatoi di reparto del Cloruro di Benzile

Dai serbatoi D134/1 e D134/2, privi di inertizzazione ma dotati di sfiato libero in ambiente, si liberano annualmente circa 550 Kg di BC direttamente l'area di reparto.

Analogo discorso vale per i serbatoi destinati al Cloruro di Benzale puro o in miscela con altobollenti: D134/3, D134/4, D135/3, D118.

Prelievo campioni prodotti intermedi e finiti

<i>Sostanza</i>	<i>Analisi</i>	<i>Periodicità del prelievo</i>	<i>Note</i>
Toluene	umidità	Uno ogni turno	D 106
BC grezzo	densità	Due per ciascun reattore ogni turno	Uscita reattori 112, 113, 113/1
BC puro	titolo	Due al giorno	Serbatoi D134/1-2-5-6-7-8
Cloruro di benzale	titolo	Uno al giorno	Serbatoio D134/3
HCl gas	impurezze	Uno al giorno	Linea reparto CV23
Acque clorate	sostanze clorate	Uno al giorno	Reparto CS30
Frazioni 1°, 2° e 3°	densità	Uno per ogni distillazione discontinua	Uscita da C200

Il prelievo richiede lo spurgo del prodotto contenuto nella linea di prelievo e la raccolta in provetta di una data quantità di liquido; esso comporta sempre l'esposizione dell'addetto alle sostanze campionate ed inoltre il pericolo di essere investito da un getto di liquido a causa di anomale manovre.

12. Produzione del terpolimero PPB presso gli impianti CV8 (schema di processo, contaminanti ambientali ed esposizione degli addetti, mansioni a più elevato rischio per gli stessi).

In questo reparto fino al 1989 si è prodotto un terpolimero, il PPB, a base di Vinilacetato - Anidride maleica – Monoestere 2-etil-esilico dell'Acido maleico.

Il PPB è un *sospendente primario* della polimerizzazione in sospensione del CVM a PVC; al Petrolchimico di Porto Marghera si utilizza(va) in particolare per la produzione dei PVC della serie dei “*Sicron 500*”.

Nel processo di polimerizzazione il PPB facilita la dispersione in acqua del CVM e “*stabilizza*” le particelle di monomero disperse, impedendone una rapida coalescenza.

Il PPB esplica nel sistema sospendente questa azione di stabilizzazione delle particelle di monomero dato che i suoi gruppi idrofili e lipofili fanno sì che il terpolimero si disponga all'interfaccia tra l'acqua e il CVM. Ciò determina da una parte un abbassamento della tensione interfacciale, facilitando la dispersione del CVM in acqua e dall'altra stabilizza appunto le particelle di monomero disperse.

Nel Reparto CV8 erano installate le seguenti apparecchiature:

- N° 3 serbatoi (D13, D12, D11), per lo stoccaggio delle materie prime costituite da Acetone, Alcool 2-etilesilico, anidride maleica fusa. (Il serbatoio D11 era riscaldato e coibentato in modo da mantenere a 80°C, e cioè allo stato fuso, l'Anidride maleica che fonde a 53°C).
- N° 2 autoclavi (D2A e D2B), per la preparazione del monoestere e della miscela monomerica. L'autoclave D2A, del volume utile di 1.500 litri, è dotata di un agitatore ad elica tripala e di un frangiflutto. Il sistema di riscaldamento è del tipo a serpentino a semitubo saldato. A sua volta, l'autoclave D2B, tipo Pfaudler, è smaltata ed ha una capacità di 4.700 litri. Il sistema di riscaldamento è del tipo a camicia piana con intercapedine. L'autoclave è dotata di agitatore tripala tipo Pfaudler e di un frangiflutto a due braccia anch'essi smaltati.
- N° 16 pannelli di polimerizzazione a doppia camera. Nel Manuale Operativo del Reparto CV8, al capitolo “*1. Sezione dell'impianto*”, paragrafo “*1.1 Descrizione generale dell'impianto*”, viene riportato (corretto a penna) che il numero dei pannelli è di 16, mentre, 33 pagine dopo, si ritrova nello stesso Manuale il medesimo capitolo dove, in forma dattiloscritta, si riporta che il numero dei pannelli è di 30. Le pagine dei due testi sono prive di numerazione ed entrambi sono redatti su carta Montepolimeri.
- N° 5 vasche di termostatazione dei pannelli di polimerizzazione.
- N° 1 paranco elettrico per la movimentazione dei pannelli.
- N° 1 mulino per frantumare le lastre di PPB.

- N° 1 trasporto pneumatico per l'invio della polvere, ottenuta dalla macinazione del PPB, ai silos di stoccaggio.
- N° 2 silos di stoccaggio della polvere di PPB.
- N° 2 cicloni per la separazione della polvere di PPB dall'aria di trasporto.
- N° 1 filtro a maniche per il trattamento del polverino dell'aria di trasporto.

Nel reparto erano inoltre installati un piccolo serbatoio di servizio, pompe ecc.

Il metodo usato per la preparazione dei PPB prevede la copolimerizzazione dei tre monomeri in presenza del 7 % p. di acetone.

La produzione del PPB si articola in quattro fasi principali :

- 1) – la preparazione dell'Estere 2-etil-esil-maleico;
- 2) – la preparazione della miscela monomerica;
- 3) – la polimerizzazione;
- 4) – la macinazione del PPB e lo stoccaggio delle polveri ottenute.

La capacità produttiva era di circa 80 tonn/anno, questa come è facilmente comprensibile è condizionata dal numero di pannelli di polimerizzazione disponibili (nel nostro caso 16 o 30) e dal tempo di ogni ciclo di polimerizzazione. Le materie prime (Acetone, Alcool 2 etilesilico e Anidride maleica fusa) arrivavano con autobotti presso il reparto CV8 e le prime tre venivano scaricate nei serbatoi del reparto mentre l'Acetato di vinile giungeva tramite tubazione dal reparto di produzione AC12.

Nella Figura 12.1 si presenta lo schema a blocchi mentre nelle schede 12.1.A, 12.1.B, 12.1.C, 12.1.D, si illustrano le principali fasi del processo produttivo.

Figura 12.1 - REPARTO CV8
Produzione del Terpolimero PPB
SCHEMA A BLOCCHI



Scheda 12.1.A**Impianto CV8 : sintesi delle fasi del processo produttivo*****Fase 1.***

Esterificazione dell'Alcool 2-etil-esilico con Anidride maleica in quantità stechiometrica a 80° C.

I due componenti sono caricati nell'autoclave (D2A o D2B) tramite pompa dai rispettivi serbatoi di stoccaggio e lasciati in reazione per circa 4 ore alla temperatura di 80 ° C.

Il prodotto finito, l'estere, viene raffreddato e stoccato nel serbatoio D1B.

Scheda 12.1.B**Impianto CV8 : sintesi delle fasi del processo produttivo*****Fase 2.*****Preparazione della miscela monomerica.**

Nell'autoclave (D2A o D2B) secondo la formulazione si caricano:

- **l'Acetato di vinile monomero (proveniente dal Reparto AC12);**
- **l'Anidride maleica dal serbatoio di stoccaggio (D11);**
- **l'Estere 2-etil-esilico-maleico dal serbatoio di stoccaggio (D1B)**

N.B.

Dall'autoclave viene previamente allontanato l'Ossigeno facendo il vuoto e ripristinando i volumi con Azoto, quindi si carica l'Acetone dal serbatoio di stoccaggio (D13) e i catalizzatori della reazione [Perossido di benzoile e Bis(4-terz.butil-cicloesil)perossidicarbonato, commercializzato con il marchio Perkadox Y 16].

La miscela viene quindi omogeneizzata, per 5 minuti primi a temperatura ambiente.

Scheda 12.1.C**Impianto CV8 : sintesi delle fasi del processo produttivo*****Fase 3.******Polimerizzazione***

La miscela monomerica omogeneizzata (v. Fase 2) viene caricata, tramite pressione di Azoto, nei sacchi di polietilene contenuti nei pannelli di polimerizzazione a loro volta predisposti in una delle cinque vasche di termostatazione (D4A – D4B – D4C –D5 – D6), dove circola acqua industriale riscaldata secondo le temperature e i tempi prefissati.

Il ciclo di polimerizzazione dura dalle 64 alle 72 ore a seconda dei tipi di formulazione.

Ultimata la polimerizzazione i pannelli vengono aperti e scaricati manualmente; le lastre “vetrose” di PPB vengono quindi liberate dal sacco di polietilene e predisposte per la macinazione.

Scheda 12.1.D

Impianto CV8 : sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 4.

La macinazione delle “lastre” di PPB e lo stoccaggio delle polveri ottenute.

Le lastre di PPB vengono frantumate manualmente con delle mazze di legno, al fine di ottenere pezzi grossolani da macinare nell’apposito mulino di reparto (P4).

Le polveri di PPB così ottenute vengono inviate nei silos di stoccaggio (D8A e D8B), muniti di cicloni separatori, tramite un sistema di trasporto pneumatico; quindi poste in riciclo per 24 ore, sempre a mezzo del trasporto pneumatico dal fondo del silo, allo scopo di omogeneizzarle.

Successivamente il prodotto viene infustato manualmente dal fondo del silo a mezzo serranda manuale e portato nei reparti di utilizzo CV14 – CV16 – CV24. *“Il polverino trattenuto nel filtro P26 è scaricato periodicamente in fusti tramite stellare T26”.* (Dal Manuale Operativo Reparto CV8 *“Blocco 4: Macinazione e Stoccaggio”*, pagina non numerata e testo redatto su carta Montepolimeri).

Le polveri di PPB sono caratterizzate dalla presenza di una rilevante frazione di particelle con una distribuzione granulometrica spostata a destra, verso i diametri maggiori (fino a 1-2 mm) e da una frazione di polverino con piccole particelle, la più nociva per i lavoratori esposti.

12.1 Operazioni che espongono maggiormente gli addetti alla produzione di PPB

Le sostanze che si impiegano nella produzione del terpolimero PPB sono:

- ∪ Anidride Maleica allo stato fuso
- ∪ Acetato di Vinile
- ∪ Acetone
- ∪ Alcool 2-etil-esilico
- ∪ Perossido di benzoile
- ∪ Bis (4-ter.butil-cicloesil) perossidicarbonato (Perkadox Y 16)

Le caratteristiche chimico-fisiche e le proprietà di pericolosità delle sostanze sono riportate al cap. 17.

Le operazioni svolte durante il processo produttivo del PPB sono caratterizzate da un elevato tasso di manualità, una caratteristica che, nell'ambiente di lavoro di un impianto chimico, non può che acuire il grado di esposizione degli addetti agli agenti tossico-nocivi.

Di seguito si descrivono sinteticamente tali operazioni riprendendole dal Manuale Operativo del Reparto CV8 (i testi sono redatti su carta Montepolimeri, ma le pagine non sono né numerate né firmate).

a) *Ricevimento delle materie prime:*

- ∪ Acetone: *“Collegare l'apposito flessibile all'aspirazione della pompa G/11 e allo scarico dell'autocisterna. Verificare che la valvola di fondo del (serbatoio, ndr) D13 e la valvola in mandata della pompa G/11 siano chiuse. Aprire le seguenti valvole:
Omissis (...)
Terminato lo scarico richiudere le valvole succitate e fermare la pompa G/11. “*
- ∪ Alcool 2-etil-esilico: *“Collegare con l'apposito flessibile l'aspirazione della pompa G/10 con lo scarico dell'autocisterna,
Omissis (...)
Terminato lo scarico richiudere le valvole succitate e fermare la pompa G/10.”*
- ∪ Anidride Maleica: *“... Collegare il flessibile allo scarico dell'autocisterna e all'aspirazione della pompa in servizio. Chiudere il rubinetto di fondo del serbatoio D11 ed aprire l'aspirazione della pompa e lo scarico dell'autocisterna. Terminato lo*

scarico chiudere la valvola di aspirazione e aprire immediatamente il rubinetto di fondo del serbatoio D11. Dalla linea di aspirazione a scarico ultimato va prelevato un campione di Anidride Maleica (fusa, ndr) da inviare al Laboratorio di Analisi”.

b) Produzione del Monoestere

Terminate le operazioni preparatorie dell'autoclave D2/A o D2/B, a secondo delle formulazioni si effettua la predeterminazione dell'alcool 2-etil-esilico e dell'Anidride Maleica da caricare nella stessa autoclave, quindi il lavoratore addetto deve:

<< Aprire le valvole a monte, a valle del contatore e sul cielo dell'autoclave della linea di carico dell'alcool 2-etil-esilico.

Omissis (...)

- *A fine carico richiudere le valvole e fermare la pompa.*
- *Mettere in marcia l'agitatore dell'autoclave.*
- *Aprire le valvole sulla linea (riscaldata, ndr) di carico dell'anidride maleica e dare il consenso di avvio al contatore. Il contatore NON è provvisto di blocco automatico, pertanto la chiusura delle valvole deve essere effettuata tempestivamente al raggiungimento della quantità di Anidride Maleica predeterminata.*
- *Aprire le valvole di ingresso acqua industriale nel miscelatore.*
- *Aprire le valvole manuali sulla tubazione del vapore al miscelatore-preriscaldatore.*

Omissis

- *Lasciare la massa in agitazione per 4 ore, mantenendo la temperatura a 80 ° C.*

(...)

Raffreddata la massa (a 35°C, ndr), predisporre le valvole lungo la linea di scarico a serbatoio di stoccaggio D1/B aprendo per ultimi la valvola e il rubinetto di fondo dell'autoclave utilizzato dopo avere collegato il flessibile alle aspirazioni della pompa G1 di trasferimento.

- *Mettere in marcia la pompa G1. >>*

c) Produzione della miscela monomerica

L'autoclavista dopo aver effettuato le operazioni preparatore sull'autoclave D2/A o D2/B e aver predisposto la temperatura (con “*il set del TRC*”) della stessa a 30°C, effettua le operazioni di carico dei diversi componenti della miscela.

<< 2.1. Carico AVM (Acetato di Vinile Monomero, ndr)

- *Il carico AVM avviene tramite una tubazione che arriva direttamente dal rep. AC12; bisogna pertanto mettersi in contatto telefonico con l'assistente di quel reparto per poter effettuare il trasferimento dell'AVM dal reparto AC12.*

Omissis

- *Aprire le valvole a monte e a valle del contatore e sul cielo dell'autoclave della linea carico AVM.*

Omissis

- *A fine carico richiudere le valvole aperte sulla linea di carico AVM.*
- *Mettere in marcia l'agitatore.*
- *Comunicare telefonicamente al rep. AC12 la fine dell'operazione e la quantità caricata.*
- *Prelevare un campione di AVM dal fondo dell'autoclave ed inviarlo al laboratorio di controllo per la determinazione dell'umidità (...)*
- *Ricevuto un dato di analisi positivo (0,1 %, ndr), si procede al carico delle altre materie prime.*

2.2. Carico Monoestere

- *Assicurarsi che siano chiuse la valvola del tronchetto in aspirazione alla pompa G1 e la valvola di riciclo in serbatoio D1/B.*
- *Aprire le valvole di aspirazione dal (serbatoio, ndr) D1/B e mandata a (l'autoclave, ndr) D2/A o D2/B della pompa G1; aprire la valvola di fondo del serbatoio D1/B.*

Omissis

- *Aprire la valvola della linea di carico monoestere sul cielo dell'autoclave.*

Omissis

- *A fine carico fermare la pompa e richiudere tutte le valvole precedentemente aperte per il carico.*

2.3. Carico Acetone >>

Il carico di questa sostanza si effettua in modo analogo alle precedenti, al termine del carico il lavoratore deve << fermare la pompa e chiudere le valvole dianzi aperte per il carico >>.

<< 2.4 Carico Anidride Maleica

- *Assicurarsi che la temperatura della massa sia maggiore di 20° C. (si ricorda che l'Anidride Maleica fonde a 53° C, ndr).*

Omissis

- *Aprire la valvola a monte del contatore e sul cielo dell'autoclave della linea di carico anidride maleica (fusa, ndr).*
- *Dare il consenso di avvio carico al contatore. Il contatore **non** è provvisto di blocco automatico; pertanto la chiusura delle valvole deve essere effettuata tempestivamente al raggiungimento della quantità predeterminata.*
- *A carico ultimato, richiudere le valvole aperte per il carico >>.*

<< 2.5 Spurghi con Azoto (anche in questo caso il lavoratore effettua manualmente le operazioni di apertura e chiusura valvole, ecc., ndr) >>.

<<2.6 Carico Catalizzatori >>

Prima del carico dei catalizzatori il lavoratore deve effettuare una serie di operazioni manuali, compresa quella relativa all'inserimento di << una flangia cieca sull'ingresso del vapore al miscelatore-preriscaldatore >>.

Omissis(...)

<<

- *Versare i catalizzatori (Perossido di benzoile e Perkadox Y 16, ndr) precedentemente pesati secondo la formulazione nella tramoggia posta sopra l'autoclave.*
- *Aprire la valvola di comunicazione tramoggia-autoclave. In tal modo i catalizzatori cadono in autoclave aiutati dal vuoto.*
- *Lavare la tramoggia con pochi litri di acetone.*
- *Chiudere la valvola di comunicazione tramoggia-autoclave.*

Omissis

- *Aprire la valvola dell'Azoto e portare la pressione in autoclave a 0,3-0,4 ate >>.*

<< 2.7 Spurgo

La miscela monomerica è pronta per essere alimentata ai pannelli di polimerizzazione>>.

d) Polimerizzazione

Il carico dei pannelli con la miscela monomerica è preceduto da una serie di operazioni manuali effettuate dal lavoratore addetto come, per esempio, “*infilare nelle due camere del pannello i sacconi di polietilene*” e “*fermare con l'apposito nastro adesivo la parte superiore del sacco all'intelaiatura del pannello*”.

<< 2.0 Carico pannelli con miscela monomerica

Omissis

- *Collegare il flessibile al fondo autoclave D2/A o D2/B.*
- *Aprire i rubinetti di fondo autoclave e dosare visivamente la quantità di miscela monomerica su ogni piatto.*
- *Finita la miscela monomerica e controllato che l'autoclave sia vuota, si collega il flessibile e lo si lava con acqua.*
- *Si richiudono i rubinetti di fondo dell'autoclave e il rubinetto dell'azoto scollegando il flessibile.*
- *Si ferma l'agitatore.*
- *Si ricoprono le vasche con appositi teli in polietilene.*

3.0 Polimerizzazione >>

La reazione di polimerizzazione avviene nei pannelli a doppia camera, posti in apposite vasche termostatate con circolazione di acqua, alla temperatura prefissata di processo.

<< 4.0 Apertura pannello

Terminata la fase di polimerizzazione si raffredda l'acqua e, una volta che questa ha raggiunto la temperatura di 40° C circa, si deve:

- *togliere i teli di copertura della vasca;*
- *alzare il pannello, con il carroponete, sopra la vasca e attendere la fuoriuscita dell'acqua dall'intelaiatura, quindi trasferirlo sul banco di apertura morsetti;*
- *togliere i morsetti e trasferirlo sul banco di apertura P6;*
- *staccare dal pannello le lastre di copolimero (il PPB, ndr)>>.*

Omissis

<<

e) **Macinazione e stoccaggio** >> PPB.

Omissis

<< 1.0 Macinazione lastre di copolimero

- *Togliere dalle lastre di copolimero il sacco di polietilene.*
- *Rompere con mazzetta di legno le lastre sino a una pezzatura tale da passare attraverso la bocca di alimentazione del mulino P4.*

Omissis

(...)

- *Immettere nel mulino P4 i pezzi di copolimero, facendo attenzione a non superare i 50 ampères di assorbimento del motore >>.*

Omissis

(...)

<< 1.0 Infustaggio prodotto macinato

Omissis

(...)

- *Predisporre la bilancia per la pesatura prodotto macinato sotto lo scarico silo.*
- *Alimentare, con serranda a mano, la confezione di contenimento composta da un sacco di polietilene e un fusto di legno, fino a raggiungere i kg 60 di prodotto netto per fusto.*
- *Ogni 5 fusti (300 kg) si preleva un campione (per il controllo di laboratorio, ndr)>>.*

Omissis

(...)

<< **N.B.** : *Ogni fusto deve portare due etichette con scritto il numero della miscela, la sigla del reparto di produzione ed il tipo di prodotto. Le due etichette vanno applicate sul coperchio e sul fusto >>.*

Nel riprendere, fra le operazioni routinarie, quelle che richiedevano una maggiore manualità da parte dei lavoratori del Reparto CV8, ci siamo soffermati anche su dettagli quasi insignificanti, come l'applicazione delle etichette ai fusti, con l'intento di evidenziare ancor più la assenza colpevole di indicazioni in tema di sicurezza, igiene del lavoro e tutela della salute degli addetti. In altri termini, l'Azienda mentre cura in senso strettamente produttivo ogni dettaglio (ma non le condizioni di lavoro degli addetti !) e le apparecchiature (esempio : "... *attenzione a non superare i 50 ampères di assorbimento del motore*" del mulino durante la macinazione del PPB), non informa colpevolmente i lavoratori dei rischi cui sono esposti e come prevenirli

violando, per l'ennesima volta, l'art. 4 del D.P.R. n. 547 del 1955 e l'art. 4 del D.P.R. n. 303 del 1956). Eppure nel medesimo “*Manuale Operativo*” si possono leggere - sempre su pagine Montepolimeri non numerate, non firmate e prive di altre indicazioni - le “*anomalie di marcia cui l'impianto può essere soggetto*”, e precisamente:

<<

a) *Innesco reazione miscela monomerica in autoclave dopo il carico dei catalizzatori.*

b) *Surriscaldamento della miscela monoestere nella prima fase di reazione.*

c) *Scoppio dei sacchi di contenimento dei pannelli in fase di polimerizzazione*>>.

Anomalie che causano una pesante esposizione degli addetti agli agenti tossico-nocivi nonché inquinamento ambientale. Infatti nello stesso “*Manuale Operativo*” si legge che questi eventi danno luogo:

◆ Nel caso a), i fenomeni di “*brusco aumento della temperatura del bagno e della pressione in autoclave*” determinano le seguenti “*conseguenze*”:

- *Possibile apertura della valvola di sicurezza.*
- *Indurimento veloce della miscela monomerica.*
- *Possibile blocco dell'agitatore.*
- *Fuoriuscita di gas nocivi (non meglio definiti, ndr).*
- *Intasamento della linea di carico piatti.”*

“*Le manovre di emergenza vengono eseguite da due operatori : Assistente o suo sostituto*” e “*Primo operatore. Gli operatori non interessati alle operazioni abbandonano la zona di preparazione miscele e muniti di mezzi protettivi individuali (non meglio precisati, ndr) si tengono a disposizione del reparto .*”

Data la contiguità dei reparti, che risulta chiaramente nella figura 12.2, “*l'assistente informa immediatamente il caporeparto (...) del reparto CV6 dell'emergenza in atto*”. (La stessa cosa dovrebbe valere quando le “*anomalie di marcia*” si verificano al reparto CV6, ndr).

È pacifico che gli addetti a questi due reparti, oltre ad essere esposti agli agenti tossico-nocivi peculiari dei rispettivi cicli produttivi, sono anche esposti agli agenti tossico-nocivi emessi nell'ambiente dall'impianto contiguo. Si tratta di una situazione molto frequente per i lavoratori del Petrolchimico di Porto Marghera, che interessa in modo particolare gli addetti alla filiera produttiva 1,2-DCE/CVM/PVC. Pertanto, la corretta valutazione dell'esposizione lavorativa di questi addetti non può prescindere - come erroneamente hanno fatto i Consulenti Tecnici dei Difensori degli Imputati - dalla completa valutazione delle esposizioni plurime quali-quantitative cui sono oggetto questi lavoratori nello svolgimento delle loro mansioni.

Omissis

(...)

“Se l’aumento di temperatura continua, immettere acqua in autoclave tramite flessibile attraverso la tramoggia di carico catalizzatori ed aprendo la valvola sottostante, sempre con l’autoclave in depressione. A reazione bloccata, aprire il boccaporto dell’autoclave” e “caricare in autoclave circa 150 kg di soda caustica in scaglie”, mantenendo l’agitatore in marcia e il bagno a 70° C, fino allo scioglimento del polimero.

“Il contenuto dell’autoclave viene scaricato in una bonzetta e inviato al reparto trattamento acque”. Una soluzione inaccettabile e in violazione delle leggi di tutela delle acque dall’inquinamento (Legge “Merli”, n. 319/’76).

- ◆ Nel caso b), i fenomeni di “Aumento veloce della temperatura del bagno” provocano la “Formazione di acido maleico”, che è “scarsamente solubile nell’ambiente di reazione” , quindi, precipita “sotto forma di piccoli aghi che intorbidiscono la massa”, causando “un aumento dell’acidità libera del PPB”.
- ◆ Nel caso c), lo “Scoppio dei sacchi” provoca “l’inquinamento dell’acqua della vasca” dove sono termostati i pannelli di polimerizzazione , con “l’emissione di vapori tossici ...”.

Le “anomalie di marcia” dell’impianto CV8 qui sintetizzate, evidenziano chiaramente una marcata criticità nella conduzione del processo di produzione del terpolimero PPB. Tale grado di criticità viene ancor più esaltato dai seguenti fatti:

- gli impianti sono stati progettati, realizzati e gestiti a ”ciclo aperto”;
- su detti impianti manca la più elementare strumentazione; per esempio: i catalizzatori in polvere sono pesati e aggiunti manualmente nella tramoggia posta sopra l’autoclave; gli operatori versano a mano “litri di acetone” nella tramoggia anzidetta; il contatore per il carico nell’autoclave dell’Anidride Maleica fusa “non è provvisto di blocco automatico”; ecc. ecc.;
- tutte le fasi del processo produttivo richiedono una molteplicità di interventi manuali da parte dei lavoratori addetti che, inevitabilmente, non possono che rendere ancora più critica la conduzione del processo produttivo (per esempio: errata quantità di catalizzatori aggiunti, elevata temperatura di processo per assente e/o carente strumentazione di regolazione e controllo della temperatura e degli altri parametri di processo; fermata della pompa di riciclo dell’acqua nelle vasche termostate e mancato intervento del blocco sulla linea del vapore, per carente e inappropriata strumentazione; idem nel caso di staratura degli strumenti di controllo della temperatura del bagno all’interno dell’autoclave, ecc.).

Pertanto, la peculiare criticità del processo produttivo del PPB, congiuntamente alla sua realizzazione in impianti a *ciclo aperto*, non automatizzati e privi della necessaria strumentazione, con i conseguenti interventi manuali da parte degli addetti, determinano un elevato grado di esposizione di questi ultimi agli agenti tossico-nocivi nonché un pesante impatto ambientale.

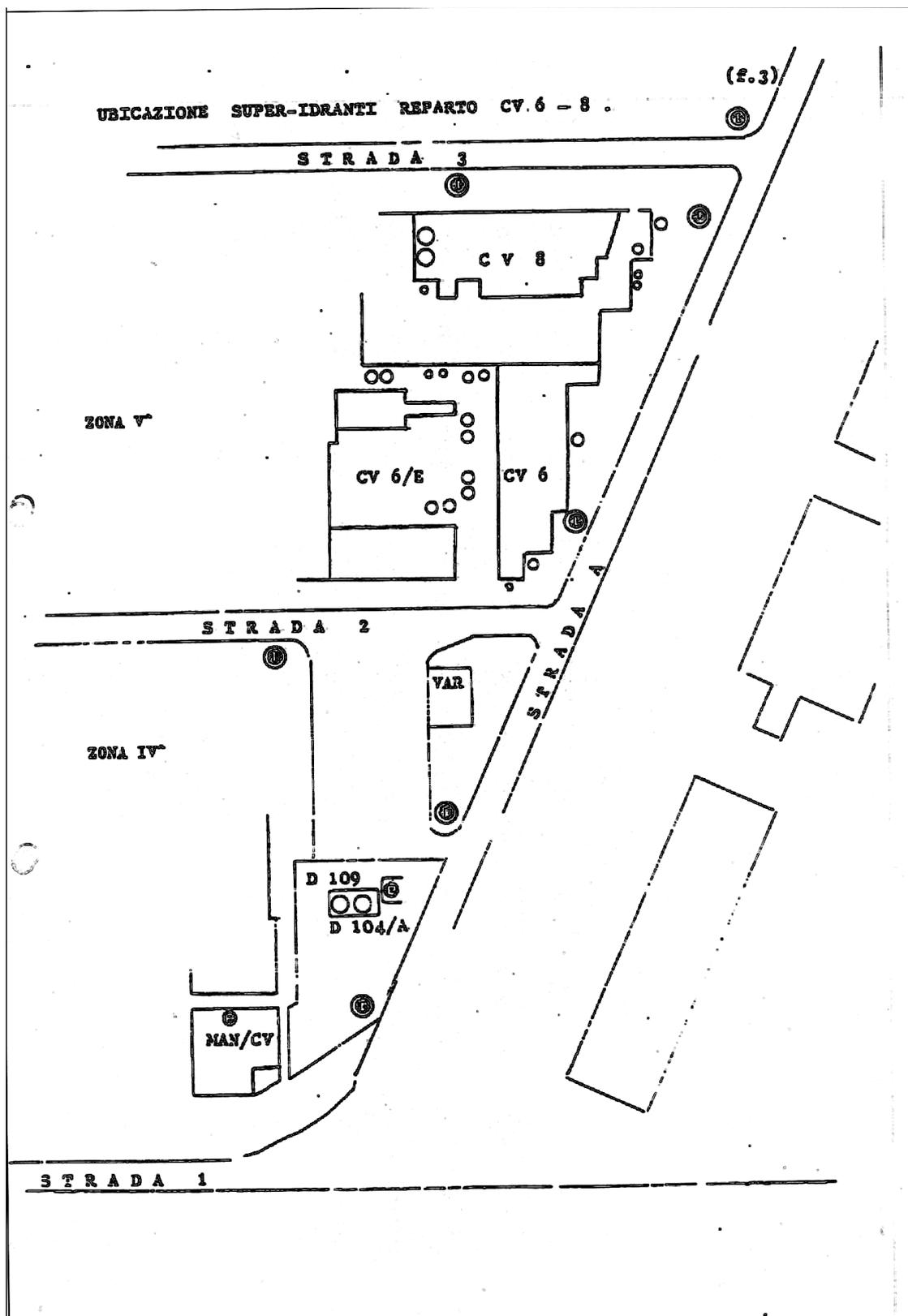
Valga per tutte la “*anomalia di marcia*” causata dall’aumento della temperatura in autoclave che richiede – come riportato nel Manuale Operativo del reparto CV8 – di immettere nella stessa acqua attraverso la tramoggia di carico catalizzatori posta sul cielo dell’autoclave usando un flessibile. Per non dire delle successive operazioni che devono svolgere gli addetti come l’apertura del boccaporto dell’autoclave, il carico nella stessa di 150 kg di Soda caustica in scaglie mantenendo l’agitatore in marcia e la temperatura della massa a 70 °C, fino allo scioglimento del polimero, per poi scaricare il tutto in una “*bonzetta*”. Si tratta chiaramente di operazioni che implicano un pesante inquinamento degli ambienti di lavoro e degli addetti che in essi operano. Pertanto, lo si ripete, data la contiguità dei due reparti, tale inquinamento espone, seppure con gradi diversi, anche gli addetti del reparto CV6; e viceversa, quando le emissioni tossico-nocive provengono da quest’ultimo reparto.

Situazioni analoghe, ovvero di esposizione dei lavoratori agli agenti tossico-nocivi emessi dalle diverse sorgenti degli impianti sui quali operano e degli impianti a questi limitrofi, sono state evidenziate dagli U.P.G. (Guardia di Finanza) del Pubblico Ministero nel documento (Allegato 13) il cui contenuto è condiviso da questi C.T.P..

Figura 12.2

Planimetria dei reparti CV8 e CV6

(Fonte: Manuale operativo dei reparti CV8 e CV6)



13. Produzione delle diverse formulazioni di PVC presso gli impianti CV15 (schemi di lavorazione, inquinanti dell'ambiente di lavoro ed esposizione degli addetti, mansioni a più elevato rischio, eventi gravi).

Per la produzione di PVC Compounds e dei premiscelati, si utilizza il polimero ottenuto attraverso il processo di polimerizzazione in sospensione.

La capacità produttiva del reparto CV15 è di 34.000 ton/anno di granulo di PVC plastificato e di 7.000 ton/anno di premiscelati per il fabbisogno interno e per il reparto Sicron 1.

I granuli prodotti trovano principalmente impiego nei manufatti per edilizia e per l'agricoltura. La loro produzione viene realizzata su due linee Banbury (L1/17 e L1/18) che hanno una potenzialità di 100 ton/die complessive.

La produzione dei premiscelati viene effettuata su due linee di miscelazione (L13 e L14).

Nell'ambito del Petrolchimico il reparto CV15 (e il CV5) è inserito a valle dei reparti CV24-25 e PA2.

La produzione dei granuli di PVC può essere suddivisa nelle seguenti fasi:

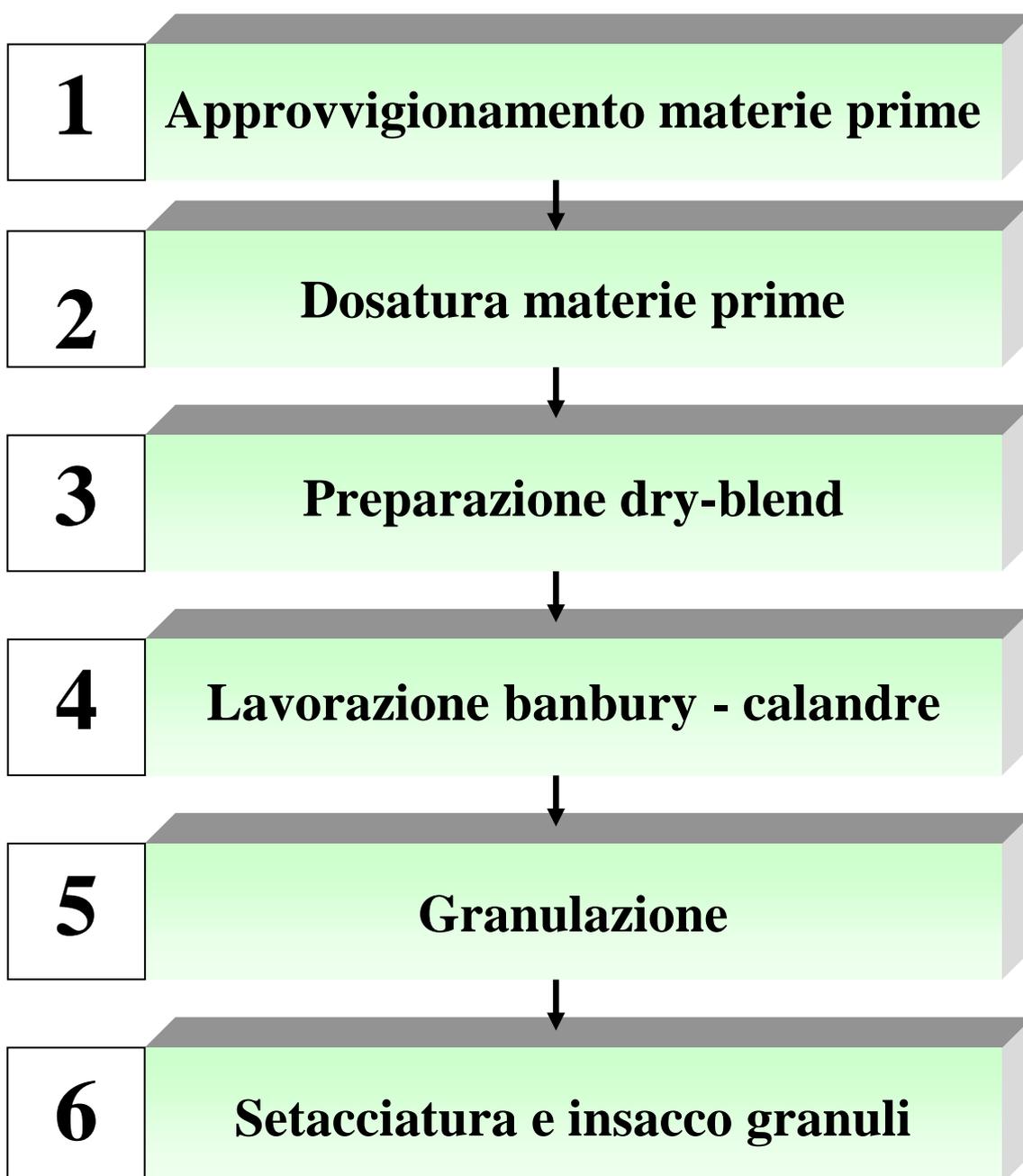
- 1) Approvvigionamento materie prime
- 2) Dosatura materie prime
- 3) Preparazione Dry-Blend
- 4) Lavorazione Banbury-Calandre
- 5) Granulazione
- 6) Setacciatura e insacco granuli

Nella figura 13.1 che segue, si presenta lo schema a blocchi del ciclo produttivo, mentre nelle schede 13.1.A, 13.1.B, 13.1.C, 13.1.D, 13.1.E si illustrano sinteticamente le fasi delle lavorazioni svolte presso il reparto CV15.

Inoltre, le figure 13.2 e 13.3 presentano, rispettivamente, lo schema di un mescolatore (Blender) e lo schema di una tipica linea Banbury (Linee L1/17 e L1/18) installata presso il reparto in questione.

Figura 13.1

REPARTO CV15
Produzione di PVC in granuli



Scheda 13.1.A

Reparto CV15: Sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 1.

Approvvigionamento materie prime.

Le materie prime per la produzione del compound sono:

- **Resina (da polimerizzazione in sospensione)**
- **Premiscelati**
- **Carbonato di calcio**
- **Sicol**
- **Plastificanti**
- **Stabilizzanti**
- **Coloranti**
- **Altri additivi**

La resina in sospensione, prodotta nei reparti CV14-CV16 e CV24, viene trasferita, dal magazzino CV7 ai sili di stoccaggio del reparto, tramite autocisterne.

Il reparto è dotato di una stazione di scarico costituita da due compressori e da una cabina con quadro sinottico che visualizza le operazioni in corso.

In particolare:

- **i carbonati vengono scaricati da autocisterne o ferrocisterne ai sili di reparto mediante linee di trasporto pneumatico in pressione;**
- **i premiscelati di autoproduzione vengono confezionati in cisternette di polietilene e da queste scaricati nei sili delle diverse linee produttive;**
- **i Sicol, prodotti presso il reparto PA2, vengono inviati ai serbatoi di stoccaggio del CV15 tramite tubazioni;**
- **i plastificanti, acquistati all'esterno, arrivano in fusti e, all'occorrenza, vengono scaricati e miscelati con i Sicol secondo i rapporti di formulazione;**
- **i coloranti arrivano in reparto in sacchi e/o fusti dal Magazzino 5;**
- **gli altri additivi vengono forniti al CV15 dal relativo magazzino.**

Scheda 13.1.B

Reparto CV15: Sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 2.

Dosatura materie prime.

Il dosaggio del polimero (resina), del carbonato e dei premiscelati dai sili di reparto alle diverse linee produttive avviene con dispositivi di dosaggio automatico di cui sono dotate le linee. La carica completa viene raccolta in una tramoggia polmone che alimenta i blender (tre per ogni linea).

I coloranti per la preparazione del Dry Blend, vengono dosati in contenitori in una apposita sala tramite pesatura manuale, secondo le ricette formulative. I contenitori vengono quindi posti su scaffali e da qui sono prelevati per l'alimentazione nella tramoggia di carico delle linee.

Il Sicol e le miscele di Sicol-plastificante, provenienti dai serbatoi di reparto tramite una linea fissa (dotata di pompa a riciclo continuo nel serbatoio stesso), vengono dosati alle linee produttive tramite un “bilico-dosatore” (uno per linea produttiva).

Scheda 13.1.C

Reparto CV15: Sintesi delle fasi del processo produttivo

Fase 3.

Preparazione Dry Blend.

Questa fase consiste nella omogeneizzazione delle materie prime in un mescolatore (Blender – vedi figura 13.2) costituito da una vasca munita di un agitatore interno e da una camicia di raffreddamento e riscaldamento.

Per ogni tipo di prodotto si adotta una specifica preparazione, che prevede le modalità di caricamento delle materie prime e le diverse temperature di lavorazione da adottare.

Il Dry Blend così preparato viene successivamente inviato alle fasi di gelificazione e granulazione della linea Banbury-Calandre.

Scheda 13.1.D

Reparto CV15: Sintesi delle fasi del processo produttivo

Fasi 4. e 5.

Lavorazione Banbury-Calandre-Granulatore

La linea Banbury è costituita dal mescoltore Banbury, da due calandre, dalla vasca di raffreddamento e dal granulatore della matrice plastica.

Il Banbury è una macchina a funzionamento discontinuo, formato da una camera contenente due rotori e chiusa inferiormente da un portello per lo scarico del materiale e da un “*coperchio*” superiore che scorre per l’introduzione del materiale e successivamente comprime il materiale nella camera di lavoro.

Il materiale introdotto nella camera viene fuso per frizione dei rotori alla temperatura voluta. Inoltre, variando la pressione esercitata dal “*coperchio*”, si può variare il tempo occorrente per raggiungere la temperatura prefissata.

Terminato il riscaldamento, la massa fusa (oltre il punto di rammollimento) viene scaricata sulle calandre; la prima serve per omogeneizzare la massa, mentre la seconda, oltre a conferire una ulteriore omogeneizzazione, forma il nastro che, dopo essere passato nella vasca di raffreddamento, viene inviato al granulatore che trasforma il nastro in granuli.

Scheda 13.1.E**Reparto CV15: Sintesi delle fasi del processo produttivo*****Fase 6.*****Setacciatura e insacco dei granuli.**

I granuli prodotti dal granulatore vengono trasferiti, con trasporto pneumatico, ai setacci per eliminare gli “*sfridi*” che si formano nel taglio del nastro ottenuto dopo calandratura.

Il prodotto setacciato viene quindi caricato sulle autocisterne e trasferito al magazzino PVC per l’insacco.

Figura 13.2 - Miscelatore per polveri (Blender)

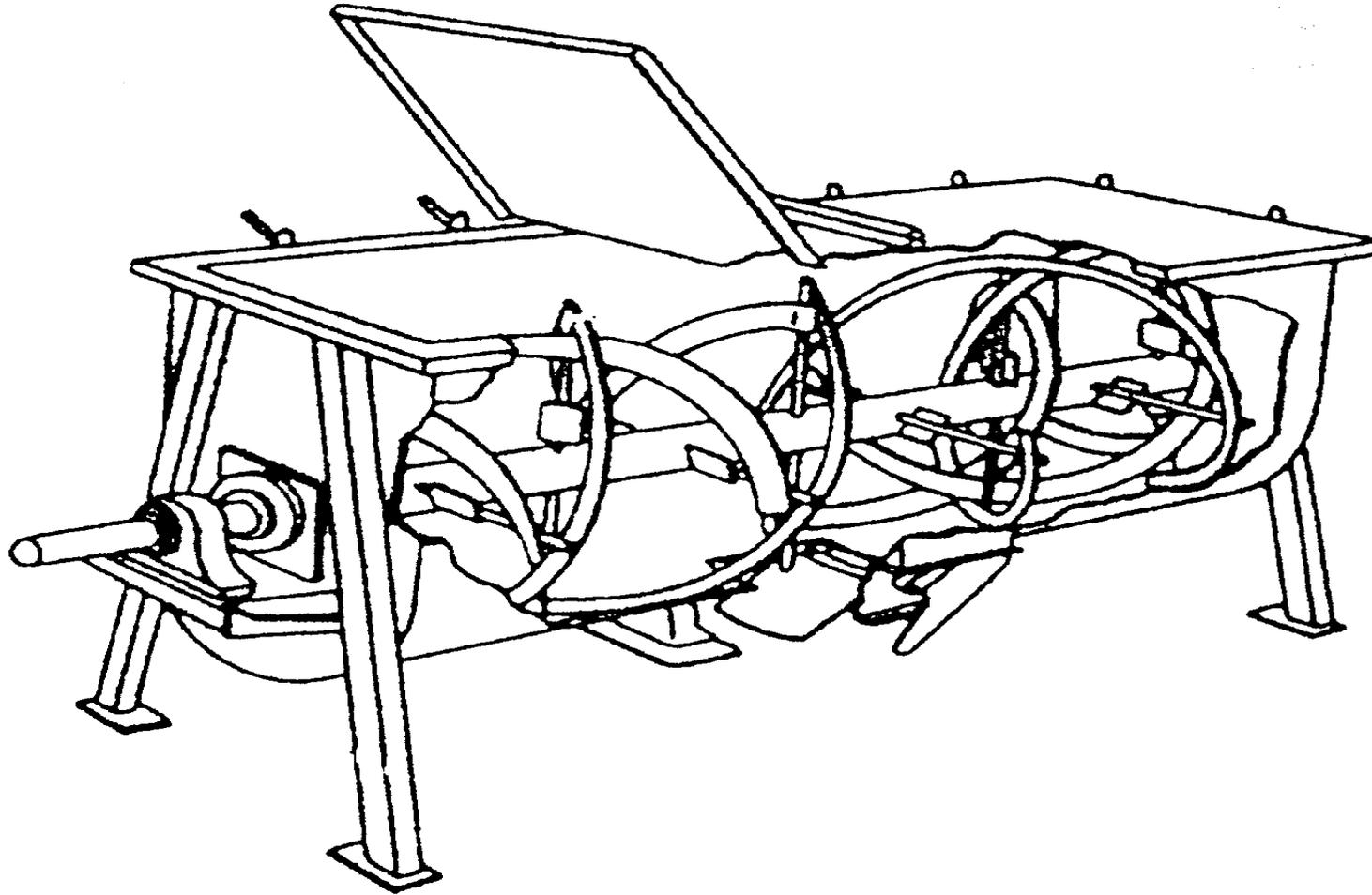
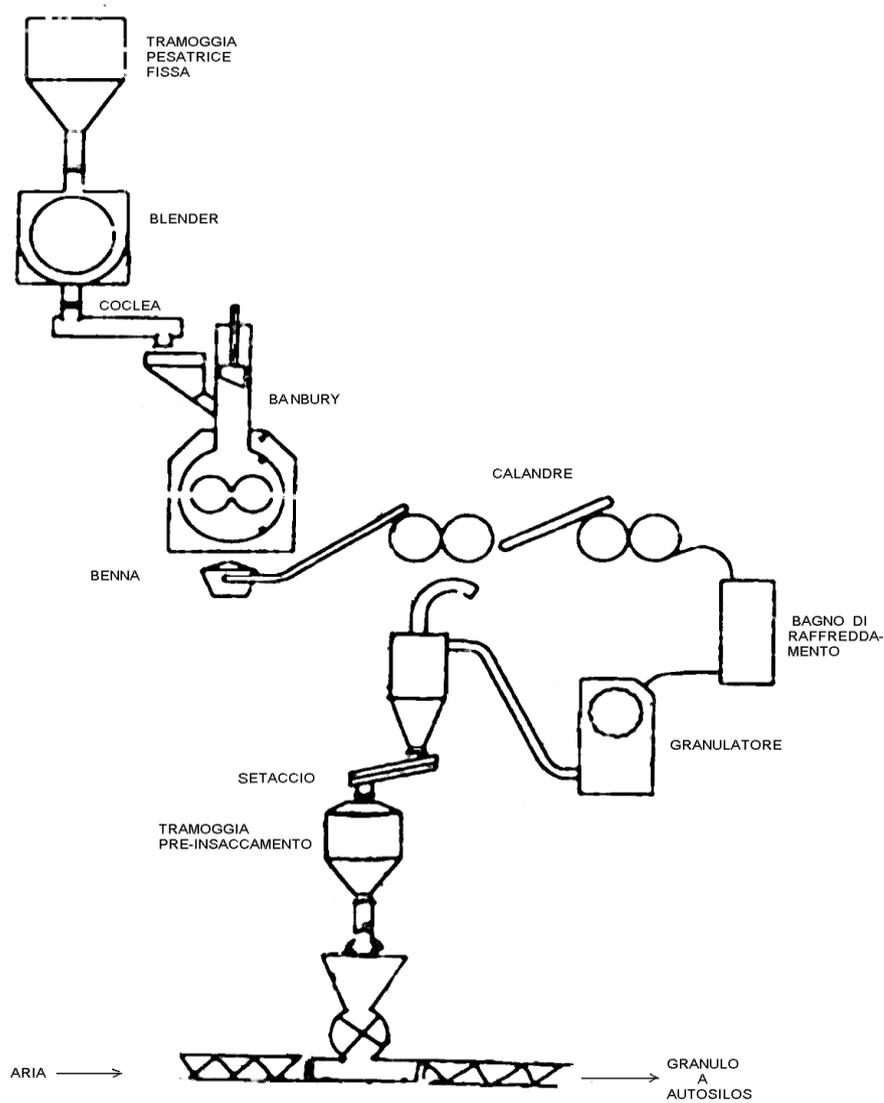


Figura 13.3
Reparto CV15. Schema tipico di una linea “Banbury” -
Linee 1/17-18



13.1 Alcune fonti di emissione di contaminanti ambientali diversi dalle polveri

Della enorme contaminazione delle polveri nell'ambiente di lavoro del reparto CV15 si è detto al capitolo 8. Di seguito si riportano le fonti di emissioni dei "Sicol" (plastificanti prodotti presso il reparto PA2) utilizzati nel processo produttivo di questo reparto, nonché i principali prodotti che si formano a causa della degradazione termica del PVC durante le lavorazioni a caldo.

13.1.1 Fonti di emissione dei Sicol

Queste fonti sono costituite dai serbatoi di reparto per lo stoccaggio dei plastificanti Sicol, e precisamente:

<i>Sigla del serbatoio</i>	<i>Capacità del serbatoio (m³)</i>
D 202/1	50
D 202/2	50
D 202/3	50
D 202/4	50
D 202/5	50
D 202/6	50
D 601	18
D 708/1	50
D 708/2	50

Si tratta di serbatoi cilindrici verticali con sfiato diretto all'aria. Da tali sfiati si emette in atmosfera, durante le operazioni di riempimento, aria satura di plastificanti.

I tipi di plastificante di maggiore impiego sono:

<i>Tipo</i>	<i>Sigla del Sicol</i>	<i>Nome chimico</i>
P 100	Sicol 150	DOP; DEHP, Di-2-etilesilftalato
P 101	Sicol 160	BBP; Benzilbutilftalato
P 103	Sicol 184	DIDP; Di-isodecilftalato
P 804	Sicol 804	Miscela di P100 (60%) e P103 (40%)

I plastificanti P100 e P804 giungono, tramite tubazioni, direttamente dal reparto PA2 (il P100 sempre con tubazioni anche dal Parco serbatoi), mentre gli altri tipi giungono al reparto CV15 a mezzo autocisterne o in fusti.

Per inciso, l'impiantistica della linea di trasferimento dei plastificanti dal reparto PA2 al Parco serbatoi e da questo al reparto CV15 non è realizzata secondo le norme di sicurezza e di buona tecnica. Per esempio, il collettore che dal Parco serbatoi serve per inviare il plastificante P100 al reparto CV15 è anche collegato, tramite una derivazione, al reparto PA2 ed è utilizzato da quest'ultimo reparto per i trasferimenti

dello stesso prodotto al Parco serbatoi. Risultato: durante i trasferimenti del prodotto dal reparto PA2 al Parco serbatoi il collettore va in pressione fino alla valvola di intercettazione sul “*pettine*” di distribuzione al reparto CV15. Pertanto gli addetti al reparto PA2, prima di eseguire il trasferimento al Parco serbatoi, devono assicurarsi presso il reparto CV15 che la valvola sia chiusa, per evitare che il Sicol riempia accidentalmente anche i serbatoi del reparto e possa traboccare dai dispositivi di troppo pieno.

Le ulteriori e più rilevanti fasi di emissione di Sicol in ambiente di lavoro sono la preparazione e miscelazione delle cariche nei Blender (tre per linea), ove prevalentemente si utilizzano i Sicol P100, P101, P103 e P804, nonché il dosaggio dei suddetti Sicol attraverso il cosiddetto “*bilico-dosatore*” (uno per linea).

Comunque, come risulta evidente dalla figura 13.3, tutte le apparecchiature non sono a tenuta e quindi da ognuna di esse vengono emessi, in relazione alla temperatura di processo e alla volatilità dei vari Sicol, vapori nell’ambiente di lavoro.

13.1.2 I principali composti della degradazione termica dei PVC

Come illustrato sopra, le lavorazioni che si svolgono nel reparto CV15 sono eseguite a caldo, con temperature che portano e mantengono il polimero allo stato fuso. In tali condizioni dal materiale si sviluppano vapori contenenti, oltre al CVM e alle sostanze di degradazione termica della catena polimerica, anche i plastificanti e altri additivi di formulazione e alle sostanze generate dalla loro degradazione.

Fra queste, a seconda delle condizioni e della temperatura raggiunta, in letteratura sono riportate le seguenti¹:

- Acido cloridrico
- Acroleina
- Alchilbenzeni (Toluene, Xilene)
- Anidride ftalica
- Benzene
- CVM
- Cloro
- Cloroetilene
- Clorometilbenzene
- Dicloroetano
- Diossolani
- Idrocarburi paraffinici e olefinici
- Mercaptoesteri (degli stabilizzanti)
- Plastificanti (Diottilftalato)

¹ S.H. Patel, M. Xanthos, “Volatile Emissions During Thermoplastics Processing – A review”, *Advances in Polymer Technology*, vol. **14**, N° 1, 67-77 (1995).

14. Caratteristiche dell'impianto pilota CER/PVC del Petrolchimico (schema dell'impianto e sue apparecchiature, operazioni critiche per gli addetti, eventi gravi)

L'impianto pilota in questione, collocato nell'area "ex PA3", fu realizzato da Montedison nel 1957 (rinnovato e ristrutturato nel 1963) e successivamente gestito da EVC fino alla sua chiusura avvenuta nel 1996 a seguito di ordinanza provinciale.

Riportiamo sinteticamente la descrizione dell'impianto pilota così come risulta nel Manuale Operativo. Si noti che l'operatività di questo impianto è stata procedurata solo nel 1990 (in verità la prima edizione del manuale operativo porta la data dell'aprile 1992 e non vi si fa riferimento ad alcuna versione precedente, ma alcuni fogli interni sono datati ottobre 1990). È legittima la domanda su come fosse gestito l'Impianto prima che venisse procedurato nel Manuale Operativo; è da ritenere che, senza procedure scritte, il rischio derivante da operazioni sperimentali, eseguite su apparecchiature e con modalità operative che potevano cambiare frequentemente per assecondare i vari progetti di ricerca e sviluppo, fosse ancora più elevato.

Si tratta di un documento "*strettamente riservato e pertanto non può essere reso noto*", come dice espressamente l'estensore, S. Grappiola, nella sua Prefazione.

L'impianto pilota ha il compito di sviluppare processi, tecnologie e formulazioni atte al miglioramento delle caratteristiche finali dei PVC.

Vi si eseguono cicli produttivi analoghi a quelli svolti su scala industriale, su quantità ridotte ma con rischi analoghi. Anzi, come tutti gli impianti di ricerca e sviluppo, lo "Impianto Pilota" presenta un maggior rischio in quanto richiede l'esecuzione di un maggior numero di operazioni manuali; in particolare, come si illustrerà in seguito, alcune operazioni ad elevato rischio di esposizione quali le famigerate pulizie dei reattori e delle apparecchiature in generale, sono da eseguirsi alla fine di ogni ciclo di lavorazione per evitare fenomeni di contaminazione di una partita con i residui di quella precedente.

Definizione dei termini:

- a) Slurry o torbida: prodotto polimerizzato sotto forma di polvere di PVC dispersa in acqua.
- b) Lattice: prodotto polimerizzato sotto forma di polvere di PVC in emulsione acquosa.
- c) Batch o carica: quantità di slurry o di lattice ottenuta in un ciclo di polimerizzazione di una singola autoclave.
- d) Ricetta o formulazione: specifica quantità di materie prime e additivi, con indicati i parametri di processo e le caratteristiche ottimali dei processi di polimerizzazione in sospensione (PVC / S) e in emulsione (PVC / E) del CVM a PVC.

A. Descrizione dell'impianto

L'impianto pilota CER / PVC dispone delle seguenti apparecchiature:

- N. 7 autoclavi di polimerizzazione di diverse capacità, smaltate o in acciaio inossidabile.
- N. 2 serbatoi di stoccaggio del prodotto, del volume di 5 mc.
- N. 1 apparecchiatura sperimentale per effettuare lo strippaggio del CVM dai lattici di PVC / E.
- N. 1 serbatoio da 10 mc di stoccaggio delle acque di condensa.
- N. 2 serbatoi da 500 litri per lo stoccaggio delle acque di condensa.
- N. 2 centrifughe a panier.
- N. 1 sistema di essiccamento a letto fluido per PVC / S.
- N. 3 sistemi di essiccamento per PVC / E.
- N. 3 mulini per la macinazione lumps PVC / E.
- N. 1 mulino SEPTU per la macinazione di PVC, di compound e di scraps.
- N. 2 serbatoi da 500 litri per lo stoccaggio di lattici PVC / E.
- N. 1 serbatoio per lo stoccaggio di lattici.

L'impianto pilota dispone inoltre di:

- Una sezione di compressione e trasferimento del CVM.
- Un impianto frigorifero per il raffreddamento dell'acqua che circola nella camicia delle autoclavi.
- Serbatoi e dissolutori vari per lo stoccaggio e la preparazione delle materie prime.
- Un gruppo di recupero degli effluenti gassosi da inviare al gasometro del reparto CV24.

La reazione di polimerizzazione viene condotta e controllata in automatico da un calcolatore di processo, per le cinque autoclavi R030, R99, R1000, R701, R702; viene condotta e controllata in semiautomatico per le rimanenti autoclavi R010 e R060.

Nel reparto è installato un cromatografo che analizza il CVM ambiente nei diversi punti dell'impianto, tramite una rete di aspirazione.

B. Descrizione del processo

1. *Reazione di polimerizzazione in sospensione e in emulsione*

La reazione di polimerizzazione in sospensione (Figura 14.2), può essere così descritta:

- Carica dell'autoclave con acqua, CVM liquido e additivi (uno o più sospendenti; uno o più iniziatori di polimerizzazione a radicali liberi).
- La massa contenuta in autoclave viene vigorosamente agitata per ottenere una sospensione di goccioline di CVM in fase acquosa.
- Il sistema viene quindi riscaldato fino alla temperatura di polimerizzazione prestabilita per una data formulazione.
- La temperatura di polimerizzazione influisce e controlla il peso molecolare del polimero.
- Al procedere della polimerizzazione il cloruro di vinile viene convertito e forma uno slurry costituito da particelle di PVC in acqua.

- Quando con la cinetica di polimerizzazione si è raggiunto il grado di conversione prefissato, il CVM non reagito viene degasato e strippato mandando il CVM al gasometro.
- Parte del contenuto dell'autoclave viene campionato, centrifugato e successivamente essiccato, la parte restante viene avviata allo smaltimento.
- Campioni di PVC rappresentativi della sperimentazione effettuata, vengono mandati ai laboratori per la caratterizzazione.

La reazione di polimerizzazione in emulsione (Figura 14.1) si può suddividere nelle seguenti fasi:

- Il CVM in fase liquida viene emulsionato in fase acquosa con l'aggiunta di emulsionanti e di un catalizzatore solubile in acqua. Il grado di polimerizzazione dipende dalla quantità e dalla qualità dell'attivatore, dall'emulsionante usato e dalla temperatura di processo.
- Il processo è discontinuo; dopo la carica dell'autoclave con acqua, CVM in fase liquida, gli emulsionanti ed il catalizzatore sotto continua agitazione, il sistema viene riscaldato alla temperatura di reazione prestabilita.
- Raggiunto il grado di conversione prefissato (segnalato da un repentino aumento di temperatura e di pressione), si degasa e si strippa dalla massa il CVM non reagito con l'invio dello stesso al gasometro.
- Da ultimo, il lattice viene stoccato in un serbatoio per poi essere essiccato e macinato.
- Campioni di polvere di PVC rappresentativi di una data sperimentazione vengono mandati per la caratterizzazione ai laboratori.

Cloruro di vinile monomero

Il CVM viene spillato dalle sfere di stoccaggio e portato, tramite serbatoi carrellati, in impianto pilota ove viene stoccato in due serbatoi fissi. Il quantitativo di formulazione viene caricato in autoclave, per pesata con bilico.

Il monomero che non ha reagito viene recuperato a gasometro del reparto CV24.

Sospendenti ed emulsionanti

Questi additivi sono usati ad hoc nei processi di polimerizzazione in sospensione e in emulsione e influiscono sulle caratteristiche granulometriche e morfologiche delle particelle di PVC in polvere.

Sono stoccati in serbatoi e da questi caricati in autoclavi previa pesatura.

Alcuni arrivano direttamente come soluzione, mentre per altri bisogna provvedere alla soluzione in appositi dissolutori, dotati di camicia.

Avviamento, marcia e arresto delle autoclavi

Le autoclavi R030, R99, R1000, R701 e R702 (figura 14.3) sono dotate di strumentazione che consente il loro funzionamento secondo tre distinte procedure.

- a) In manuale, tramite la tradizionale strumentazione a quadro, ovvero con la conduzione di tutte le fasi della reazione dall'operatore.

- b) In semiautomatico, ovvero tramite un programmatore che, in base a consensi del campo, stabilisce il procedere delle fasi di lavorazione, fermo che il controllo delle variabili di processo è affidato alla strumentazione tradizionale.
- c) In automatico, tramite calcolatore di processo che controlla le variabili, gestisce completamente il passaggio della lavorazione da una fase all'altra e fornisce dati e indicazioni di carattere operativo gestionale.
- d) La strumentazione delle autoclavi R010 e R060 (figura 14.4), prive di calcolatore di processo, consente solo una procedura semiautomatica o manuale delle medesime.

La polimerizzazione in emulsione viene condotta principalmente nell'autoclave R30.

N.B. Per tutte e tre le procedure sono previste numerose operazioni manuali; alcune operazioni inoltre, quali il carico degli additivi/emulsionanti/catalizzatori, prevedono l'apertura del boccaporto e l'esposizione degli addetti:

Degasaggio, strippaggio, scarico, lavaggio reattore

Queste operazioni sono svolte tramite azionamento manuale di valvole ed elettrocomandi.

Manualmente, prima dello scarico, si preleva il campione di slurry; sempre manualmente si esegue il lavaggio del reattore, dopo ogni batch, previa apertura del boccaporto e con l'uso di lancia con acqua in pressione.

Per i lattici di polimero in sospensione lo strippaggio viene eseguito direttamente nei reattori, mentre per il polimero in emulsione questa operazione viene eseguita in una apposita colonna C801, in cui avviene anche la successiva concentrazione del lattice.

2. Centrifugazione ed essiccamento PVC sospensione

Lo slurry di PVC sospensione presenta generalmente un secco del 30% circa.

Lo slurry viene centrifugato in una centrifuga discontinua a pannello filtrante.

Il prodotto centrifugato contiene circa il 20% di acqua. Si procede quindi a lavare il polimero facendo passare acqua di condensa all'interno della centrifuga.

Il prodotto centrifugato viene raccolto in un'apposita tramoggia e inviato all'essiccamento.

N.B.

- La centrifuga è collegata alla linea degli sfiati, allo scopo di eliminare CVM che si libera nel corso della centrifugazione.
- Le operazioni prevedono il carico manuale del polimero umido e lo scarico manuale del polimero centrifugato, nonché la pulizia manuale della centrifuga.

3. Essiccamento e macinazione del PVC emulsione

L'essiccamento viene svolto in due apparecchiature di essiccamento a spruzzo: NIRO ATOMIZER e BOWEN.

L'atomizzatore NIRO tratta lattice convenzionale, in cui le particelle non devono avere diametro superiore a 0,4 mm.

L'essiccatore BOWEN viene impiegato quando si richiedano particolari trattamenti per lattici coalescenti, con un contenuto di solidi variabile tra 36 e 42%, le cui particelle hanno dimensioni variabili da 1 a 10 micron. Il prodotto essiccato si presenta sotto forma di polvere molto fine.

Durante l'essiccamento la resina tende ad agglomerare, formando particelle grossolane e perciò essa deve essere sottoposta a macinazione.

La macinazione viene svolta in tre diverse apparecchiature: mulino ALPINE, mulino a martelli, mulino classificatore MIKROPUL.

L'alimentazione e lo scarico del prodotto sono manuali (l'apparecchiatura consente di macinare solo piccole partite di 10 kg ciascuna). Sempre manualmente si procede, dopo ogni partita di prodotto per evitare contaminazioni, alla pulizia della macchina (con un aspiratore industriale) e allo smontaggio e pulizia delle maniche filtranti; tali maniche contengono le frazioni di polvere più fine e questa operazione espone l'operatore a forte contaminazione.

C. Situazioni di emergenza. Casi anomali

Le situazioni di emergenza possono essere causate da eventi accaduti in reparti esterni o nel reparto impianto pilota.

Nel Manuale Operativo, fogli M, N e I, sono riportate le norme per reagire all'emergenza.

Si riporta qui, estensivamente, la lunga serie di operazioni che gli assistenti di turno (operatori "A" e "B") devono compiere in caso di segnale di emergenza esterna (fogli M/1÷M/7), premettendo che il tempo a disposizione degli operatori, determinato dalla capacità delle bombole dell'autorespiratore, è di 30 minuti massimo.

I sottoscritti Consulenti non sanno se mai queste procedure siano mai state concretamente applicate e si siano dimostrate applicabili, ma esprimono forti dubbi in proposito.

«Operatore "A":

1. *Indossa l'autoprotettore n° 211 posto in corridoio al 1° piano n° 613 in sala quadri. Entra in sala autoclavi, entra in sala quadri e:*

2. *agendo sul microprocessore master mette in raffreddamento e degasaggio i reattori R1000, R30, R99, R701, R702 ed invia il degasato a gasometro del reparto CV24 con inserimento del by-pass diretto. Le operazioni da compiere sono le seguenti:*

- *azione su TRC 101, TIC 102, PIC 101, TRC 902, TIC 906, PIC 902, TRC 302, TIC 306, PIC 302 e fermata della pompa FG331 di alimentazione, TRC 701, TIC 7001, PIC 708/2, TRC 707, TIC 703, PIC 701/2 e fermata della pompa FG 704 di alimentazione.*
- *apertura di XV 910, XV 729, XV 310, XV 916, XV 323 valvole motorizzate.*
- *Da microprocessore si fa eseguire la fase "EMERGE" della sequenza "INVGAS" e si verifica la chiusura delle valvole motorizzate XV 3, XV 7, XV 8, XV 1 e apertura XV 4, XV 5, XV 6, XV 2 dell'impianto di invio a gasometro CV24, con compressore FP 23 fermo.»*

Esce dalla sala quadri e:

3. *Degasa R 1000: valvola V 16 aperta.*
4. *Agendo a quadro mette in raffreddamento le camice dei reattori 010 e 160 e degasa le autoclavi aprendo le valvole V 15.*
5. *Chiude la valvola di carico CVM a reattore 010,*
6. *Chiude la valvola di carico CVM a reattore 060.*
7. *Chiude la valvola di carico CVM al serbatoio D 300, chiude la valvola dell'azoto, chiude la valvola di carico CVM al reattore 030.*
8. *Aprire la valvola dell'acqua di emergenza al condensatore E 314 del reattore 030 e lo scarico dell'acqua di emergenza alla camicia.*
9. *Aprire lo scarico dell'acqua di emergenza alla camicia del reattore R99.*
10. *Chiude la valvola di carico del CVM al reattore R99, chiude la valvola dell'azoto, chiude la valvola di carico del CVM al serbatoio del CVM D 900.*
11. *Aprire lo scarico dell'acqua di emergenza alle camicie R 701, R 702 ed E 85 e degasa R 701 e R 702 aprendo le valvole V 22 e VS 1.*
12. *Agendo a quadro mette in raffreddamento la colonna C 801 e ferma l'abbatitore di schiuma D/EK.*

Scende a piano terra e:

13. *Ferma i motori della pompa FG 801 (alim.) e FG 802 (preriscaldatore E 85), FG 803 (estrazione strippato), F 804 (condensato).*
14. *Aprire lo scarico dell'acqua di emergenza alla camicia dell'autoclave R 1000 al piano rialzato.*

Esce dalla porta SUD e:

- 13 *Si unisce all'operatore "B" ed insieme abbandonano il reparto.*

Operatore "B"

1. *Indossa l'autoprotettore n° 137 posto in corridoio 1° piano.*

Attraversa la sala autoclavi, scende al piano terra, esce dalla porta NORD, entra in sala essiccamento e:

2. *Ferma i motori dei mulini PULVERIZING (martelli) e ALPINE (pioli) e toglie la FEM a ACM 3.*
3. *Ferma i ventilatori, chiude la valvola del vapore e di alimentazione dell'impianto BOWEN.*
4. *Ferma il riscaldamento dell'essiccatore B 020, chiude la valvola dell'aria agli spruzzatori, ferma le alimentazioni.*
5. *Interrompe le alimentazioni e pone gli indici degli strumenti in posizione zero, chiude la valvola dell'aria della spazzola rotante di B 050.*
6. *Sale attraverso la scala fino al cielo della camera di essiccamento NIRO e porta a zero il numero di giri dell'atomizzatore.*
7. *Ferma i ventilatori di aspirazione degli impianti NIRO-B020 e il motore dell'atomizzatore dell'impianto NIRO agendo sui pulsanti 023, 059 e 053.*
8. *Toglie al FEM ad essiccatore a letto fluido B 400.*
9. *Ferma i timer delle maniche filtranti e rotocelle e toglie FEM a mulino SEPTU. Mette in raffreddamento l'essiccatore B 400 agendo su TIC 400.*

Esce dalla porta SUD e:

10. Raggiunge la piazzola di stoccaggio CVM e chiude la valvola del CVM dei serbatoi carrellati n° 3 e n° 4.

Rientra in zona Impianto Pilota, entra in sala centrifughe e:

11. Ferma le centrifughe

12. Toglie il vapore alle stufe n° 2 e toglie FEM alla stufa n° 1 e n° 2.

Esce dalla sala centrifughe e:

13. Si unisce all'operatore "A" ed insieme abbandonano il reparto.»

Come unica causa di emergenza interna, nel manuale si cita (Fogli n° I/1 e I/2) il caso di «Fuga di gas CVM in sala autoclavi», con la seguente presentazione:

«Descrizione Il caso preso come riferimento, **anche se ritenuto abbia una possibilità remota di accadimento** (sottolineatura nostra, ndr), consiste nel rilascio di CVM gas a causa della rottura di guarnizioni boccaporto Autoclavi, rottura tubazioni, perdita da guarnizioni su tubazioni, pompe e tenute meccaniche.

Conseguenze: La fuoriuscita di CVM provoca un inquinamento atmosferico nella zona, con pericolo di incendio e/o esplosione.»

Come abbiamo riportato nei capitoli precedenti, l'evento di perdita di CVM da tenute, qui considerata come "possibilità remota", era invece una normale realtà quotidiana nei reparti di polimerizzazione. E questo era ampiamente noto all'Azienda e agli estensori del Manuale Operativo.

Da notare infine il fatto che, fra le conseguenze, si cita solo il rischio di incendio/esplosione e non quello di esposizione grave a CVM. Evidentemente questo era considerato il "rischio del mestiere" e non meritevole di menzione.

Figura 14.1
Schema di impianto pilota – produzione PVC in emulsione

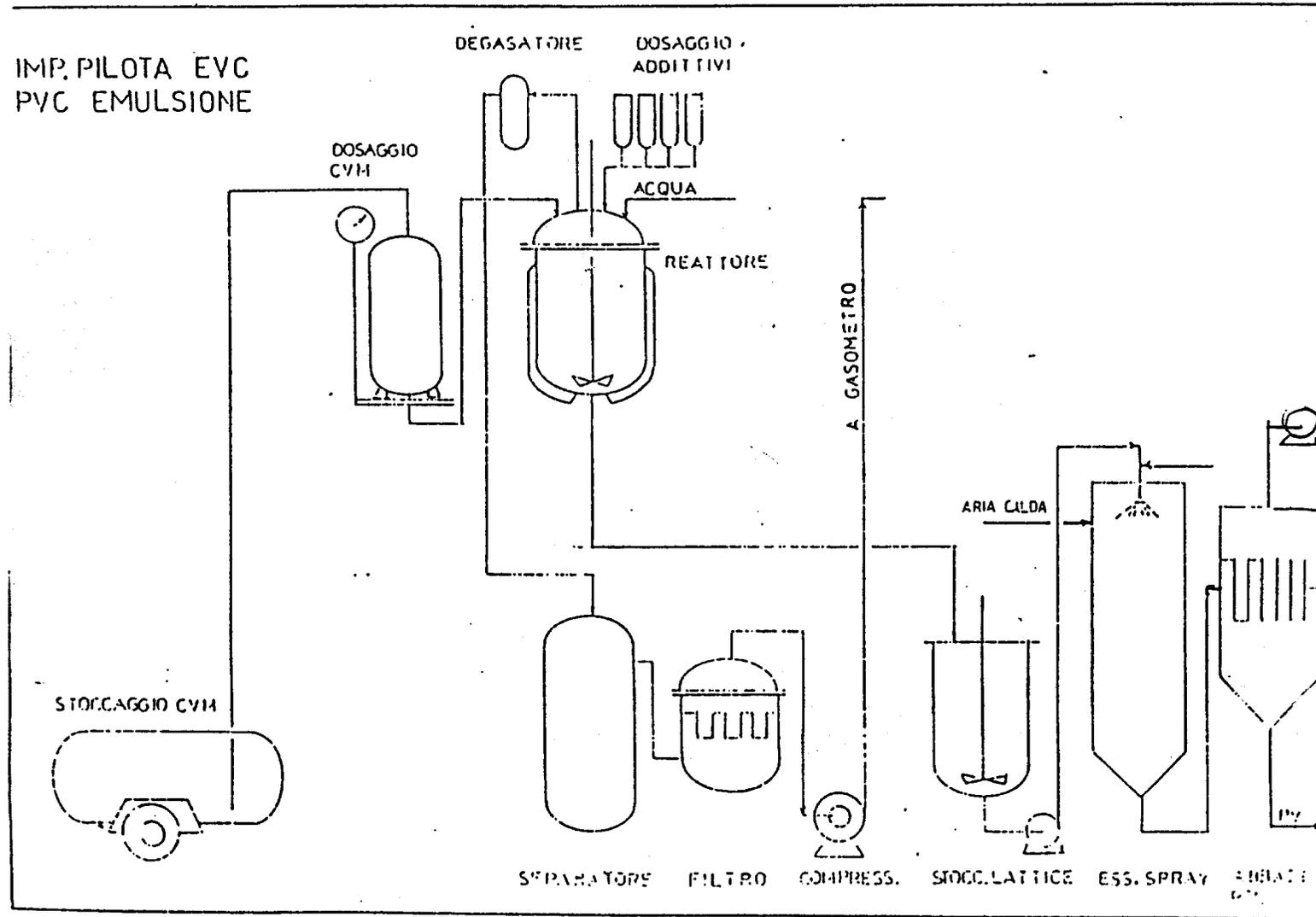


Figura 14.2
Schema di impianto pilota – produzione PVC in sospensione

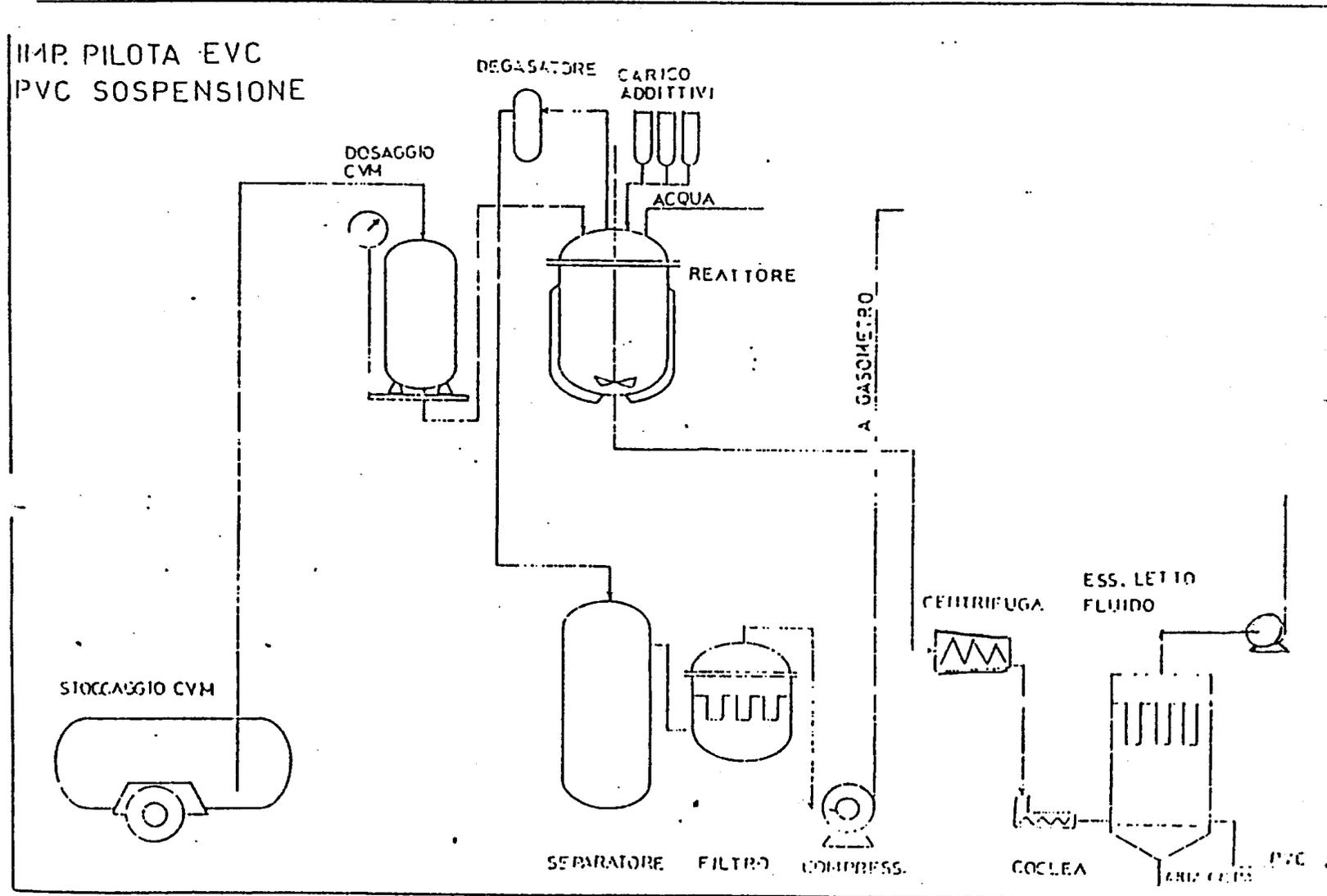


Figura 14.3
Schema di reattore "automatizzato" di polimerizzazione in sospensione

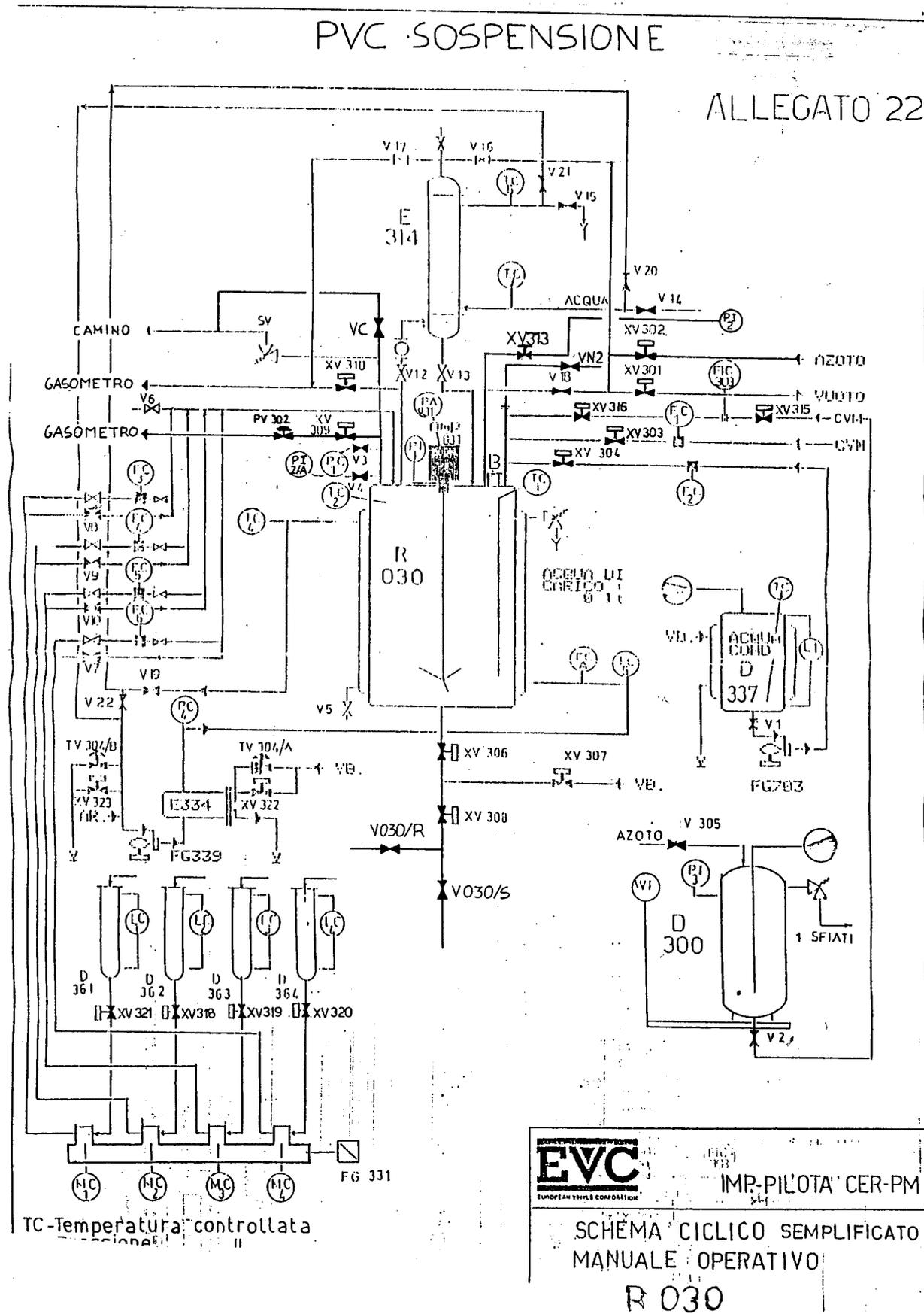
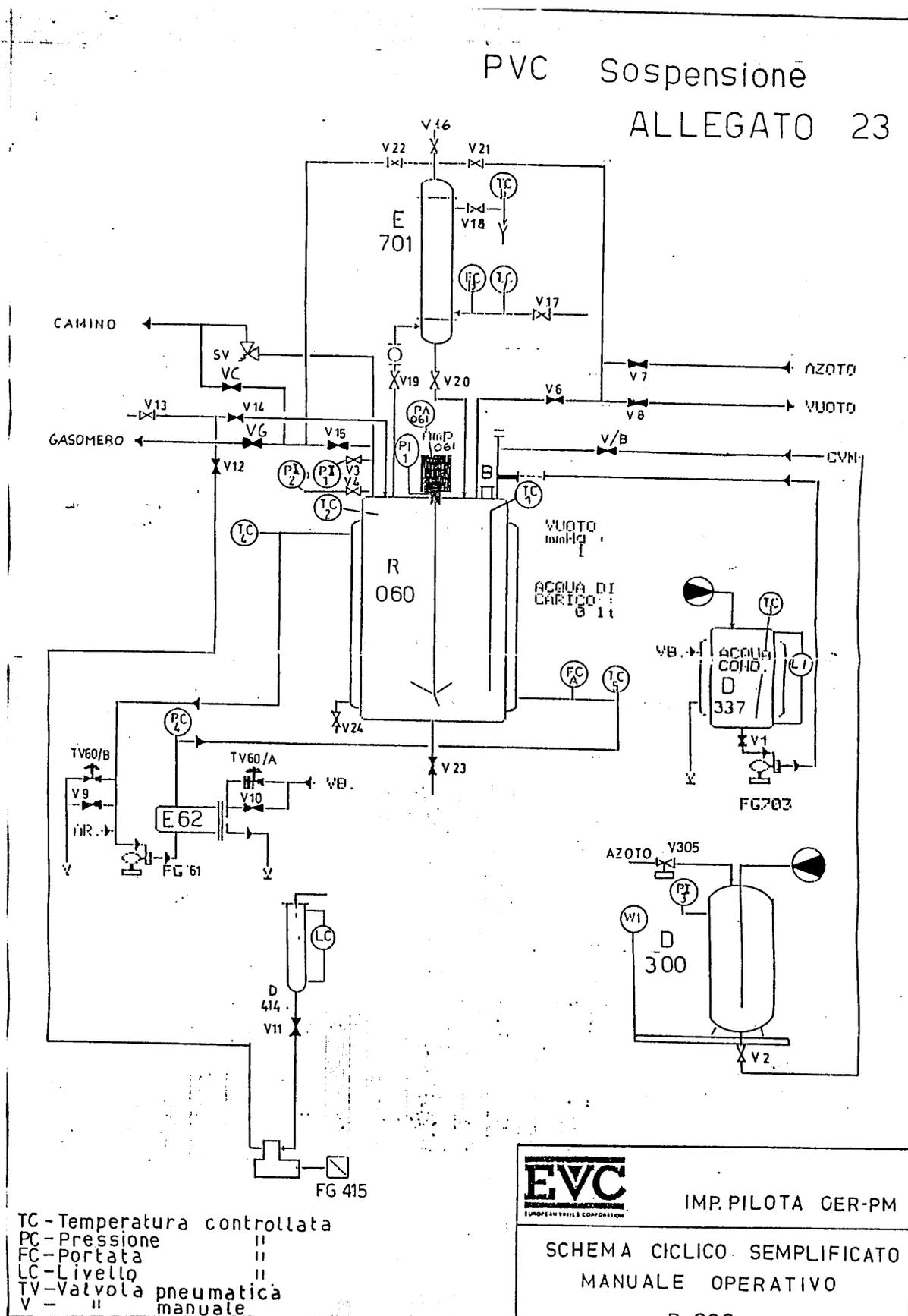


Figura 14.4

Schema di reattore "manuale" di polimerizzazione in sospensione



15. Caratteristiche dell'impianto pilota e di produzione della fibra vinilica presso la società Montefibre (schema del processo, inquinanti ambientali cui erano esposti gli addetti, operazioni a più elevato rischio, eventi gravi)

15.1 Impianto Pilota

Nel complesso degli impianti del Petrolchimico è presente anche un reparto detto "impianto pilota", in carico a Montefibre, attivo fino al 1977 dopo di che l'attività è stata chiusa contemporaneamente a quella di produzione del polimero vinilico nei reparti VT di cui si dirà in seguito.

Negli edifici del cosiddetto impianto pilota, le cui piante sono riportate nella figura 15.1, erano presenti impianti in scala pilota per la produzione sperimentale di polimeri PVC e di fibre (viniliche e acriliche) ad uso tessile. I prodotti sperimentali venivano inoltre sottoposti a test di collaudo per la possibile messa in produzione industriale.

Nel reparto venivano svolti studi e sviluppi sperimentali sia sui prodotti (in normale produzione e nuovi sperimentali) che sulle apparecchiature adatte alla loro produzione.

Conseguentemente vi si svolgevano lavorazioni con procedure e apparecchiature in costante cambiamento, e le modifiche venivano anche attuate con impianti in marcia.

Le dotazioni e le modalità operative erano spesso rudimentali e, come si illustrerà in seguito, gli addetti lavoravano in condizioni ancora più pericolose di quelle tipiche degli impianti di scala industriale.

L'impianto pilota era costituito da:

- un fabbricato principale, su tre piani, comprendente un impianto di produzione di polimeri acrilici (PAN Poliacrilonitrile a partire da ACN Acrilonitrile), le linee di preparazione - filatura - trattamento finale delle fibre acriliche e viniliche, i laboratori e gli uffici;
- un fabbricato secondario, a torre su quattro piani e collegato con passerella al primo piano del fabbricato principale, contenente l'impianto di produzione del polimero PVC: tre reattori raffreddati con ammoniaca in camicia, i relativi serbatoi esterni fuoriterra (CVM, NH₃ anidra), le apparecchiature di centrifugazione - essiccamento - macinazione - sili di stoccaggio del polimero;
- un'area per lo stoccaggio delle materie prime e semilavorati liquidi per la produzione delle fibre viniliche (bagno di coagulo esausto, Cicloesanone, Alcool etilico) e l'impianto di distillazione del bagno di coagulo esausto.

Pur occupandoci dei soli impianti di produzione e lavorazione del polimero vinilico, non sfuggirà al Tribunale che i lavoratori qui addetti erano evidentemente esposti anche agli inquinanti che si sviluppavano dagli impianti relativi al polimero acrilico

ed in particolare all'Acrilonitrile, altra sostanza cancerogena, mutagena e teratogena e, nel caso di filatura ad umido, anche al solvente Dimetilformammide.

Glossario per la comprensione del ciclo produttivo e delle diciture riportate nella pianta del Reparto “*Impianto Pilota*”:

Slurry: è la miscela di polveri di PVC in solvente cicloesano che serve alla formazione del DOPE;

DOPE: miscela di slurry e additivi che viene alimentata alla linea di filatura;

Bava: filamento di polimero allo stato pastoso che esce dalla filiera di filatura;

Tow: nastro di filamenti dopo la stiratura;

Bollitura: operazione di riscaldamento della miscela stabilizzante e colorante;

Bagno di coagulo: liquido in cui vengono immerse le bave per raffreddarle e indurirle in filamenti; per le fibre viniliche il bagno è formato da acqua, cicloesano, alcool etilico denaturato, ed è mantenuto a 50°C;

Dowtherm: olio termico sintetico, utilizzato per il riscaldamento della macchina di filatura, composto da una miscela di Bifenili e Terfenili;

Anilazione: trattamento di stabilizzazione termica della fibra;

LEAFIL: il nome commerciale del filato in fibra acrilica prodotta da Montefibre;

VINIL A; *VINIL B*: contenuti nei serbatoi di reparto.

Nel reparto si svolgeva, su piccola scala, lo stesso ciclo produttivo industriale per la produzione e filatura delle fibre in PVC, che comprendeva le seguenti fasi:

1. Produzione di PVC tramite polimerizzazione in sospensione, separazione del polimero con centrifugazione, essiccamento, macinazione;
 2. Preparazione, in serbatoi refrigerati, della miscela “slurry” di polimero PVC in solvente cicloesano
 3. Dosaggio e preparazione della miscela di stabilizzanti (“*bollitura*” in Cicloesano a 100 °C), antistatiche, coloranti e del bagno di coagulo;
 4. Formazione del DOPE, tramite riscaldamento a 140°C della miscela di slurry, additivata di soluzioni stabilizzanti e coloranti (ossido di zinco, Biossido di titanio), e suo stoccaggio in serbatoio termostato di reparto;
1. Alimentazione del DOPE alla linea di filatura: il DOPE viene pompato ad alta pressione nella filiera di estrusione riscaldata (140 °C), da cui escono i fili (bave) che, riuniti in nastro, vengono immersi nel bagno di coagulo (50°C) ove le bave si solidificano per cessione del solvente al bagno e raffreddamento; successivamente il nastro viene stirato per aumentare l'orientamento delle catene polimeriche lungo l'asse del filo; il nastro di filamenti (tow) passa in una vasca di lavaggio ad acqua, in una vasca contenente una soluzione di antistatico e correttore di colore, in una

vasca contenente un colorante; infine viene essiccato passando su cilindri riscaldati (140-150°C) e avvolto in bobine;

2. Stabilizzazione termica del tow (trattamento delle bobine in autoclave a vapore diretto);
3. Taglio del Tow, con taglierina, in fiocchi e loro confezionamento in scatole;
4. Pulizia delle apparecchiature (filtri DOPE a 140°C – più volte per turno di lavoro-, filtri slurry – due volte per turno-, filiere, vasche, serbatoi, pompe, rulli, etc.) e dei pavimenti, raccolta dei residui di DOPE e dei bagni di coagulo in fusti; manutenzione delle macchine;
5. Laboratorio analisi, con prelievo di campioni di CVM e di altre materie prime, intermedi e prodotti contenenti CVM e altre sostanze tossiche.

L'ambiente di lavoro era caratterizzato dalle seguenti criticità, ricavate dagli scriventi sulla base delle descrizioni fornite da lavoratori addetti al reparto ed in particolare dal sig. Pietro Guerrin.

A. Produzione del polimero.

Il fabbricato era una torre senza ascensori e senza montacarichi di quattro piani ciascuno alto 2,7 metri (si richiama qui l'obbligo stabilito dal D.P.R. 303/1956 che l'altezza dei locali di lavoro sia almeno di 3 metri) e di superficie modesta (90 m²) e con insufficienti spazi di lavoro e di passaggio; le superfici delle scale e della zona reattori erano in grigliato e gli spanti contenenti CVM "*piovevano*" dall'alto fino al piano terra ove ristagnavano fino allo indurimento per evaporazione del CVM in ambiente; come si vede nella figura, le vie di fuga dal terzo piano in cui si eseguiva il carico e il controllo dei reattori era una sola e quindi, se fosse accaduto un incendio o un rilascio tossico nei piani inferiori il lavoratore non avrebbe avuto scampo.

Mentre il CVM, stoccato nei serbatoi esterni, veniva alimentato nei reattori tramite linee in pressione, gli altri reagenti venivano portati a mano al terzo piano (fino al secondo piano si utilizzava il montacarichi collocato nel vicino fabbricato A) in comuni damigiane di vetro (come quelle per il vino) salendo lungo la scaletta interna in grigliato (l'eventuale caduta e rottura della damigiana avrebbe fatto piovere il liquido fino al piano terra).

Le damigiane delle varie sostanze (Cumene perossido; Mercaptano, Idrochinone, Metanolo, Sodio metallico in Metanolo, Piridina, Boro trietile, Soda caustica in Metanolo, etc.) venivano collocate nella saletta "*pompette*" su un tavolo (inizialmente si utilizzavano sostegni di fortuna) e quindi alla bocca di ciascuna damigiana veniva applicato un tappo in gomma con due tubicini in plastica che venivano collegati l'uno con una linea che mandava aria in pressione (il livello di pressione era controllato da una guardia idraulica ad acqua, ma un errore accidentale o un intasamento dei tubi avrebbe potuto fare esplodere la damigiana che non è fatta per operare in pressione) e l'altro a un "*pipettone*" graduato in vetro da 1 o 2 litri in cui, per effetto della pressione creata nella damigiana, si trasferiva la sostanza; per avviare e interrompere

il riempimento del pipettone si usava una pinza stringi-tubo tipo laboratorio. Il pipettone, a sua volta, era collegato con il reattore in cui la sostanza doveva essere alimentata per mezzo di pompette dosatrici.

Si potevano avere collegate al reattore fino a 4 o 5 damigiane, e l'operatore doveva controllare l'alimentazione di ciascuna sostanza osservando la velocità di abbassamento del livello del liquido nel pipettone.

Stante la pericolosità di questo sistema rudimentale che generava frequenti spandimenti ed esposizione dei lavoratori, a seguito delle proteste degli operatori, fu realizzata una cabina in cui collocare le damigiane e i pipettoni; in modo da poter eseguire dall'esterno le letture dei pipettoni attraverso le superfici vetrate. Tuttavia i vetri, in plastica, si sporcavano e opacizzavano e inoltre la necessità di continue regolazioni delle pompette, di sostituzione delle damigiane, di pulizia e sostituzione delle tubazioni intasate etc. costringeva di fatto a tenere sempre aperta la porta della cabina ed eseguire le letture dall'interno.

I lavoratori addetti alla sala pompette operavano a mani nude, in quanto con i guanti in dotazione non era possibile eseguire le delicate operazioni richieste dalla procedura. L'intenso e nauseante odore dei mercaptani e del cumene perossido provocava nausea e vomito, e rimaneva impregnato nei vestiti e sulla pelle per giorni.

Gli interventi di manutenzione sulle apparecchiature di polimerizzazione erano frequenti e comportavano sversamenti e rilasci di CVM in ambiente e una forte esposizione degli addetti; i liquidi rilasciati stazionavano sul pavimento fino alla completa evaporazione del CVM e la parte solida veniva avviata alla fogna con getti d'acqua.

Fra le operazioni più pericolose vi erano la pulizia delle autoclavi, che si eseguiva entrando nel recipiente (diametro 2,5 m e altezza 2 m) attraverso il passo d'uomo (diametro 60 cm) posto sul cielo e scendendo sul fondo con una scaletta di corda, togliendo le incrostazioni con un raschietto. L'addetto era assicurato alla cintura di sicurezza con una fune tenuta da un lavoratore posto all'esterno dell'autoclave che doveva prestare assistenza e soccorso in caso di malore o incidente. La dotazione di protezione del lavoratore addetto alla pulizia, che avrebbe dovuto proteggerlo contro l'esposizione al CVM liquido e vapore, era costituita da una tuta (non impermeabile), guanti di cuoio (non impermeabili), mascherina antipolvere (e non per i vapori di CVM). A seguito di un grave infortunio con intossicazione di due lavoratori, l'addetto alla pulizia veniva fatto entrare nell'autoclave munito di un boccaglio con un tubo attraverso il quale un collega dall'esterno gli inviava aria, tramite un ventilatore azionato a mano, prelevata nello stesso ambiente di lavoro. L'operatore usciva dall'autoclave completamente imbiancato e si ripuliva spolverandosi con un getto di aria compressa che risolleleva e diffonde la polvere in tutto il locale.

Altre operazioni a rischio erano lo smontaggio e rimontaggio delle testate degli essiccatori del CVM otturate per formazione di ghiaccio, smontaggio e pulizia delle tubazioni intasate di scarico delle autoclavi di polimerizzazione, intervento sui compressori del vuoto, il prelievo di campioni dalle autoclavi in fase di reazione e dai serbatoi del CVM.

Un particolare rischio era presente durante la manutenzione del circuito di raffreddamento delle autoclavi, contenente ammoniaca anidra: prima di eseguire lo smontaggio di un componente si doveva sfiatare in ambiente l'ammoniaca residua contenuta nella camicia.

Per la separazione del polimero solido dalla massa di reazione si utilizzava una centrifuga collocata in un piccolo locale (20 m²) posto al secondo piano e privo di impianti di ventilazione. Le centrifughe erano aperte e senza dispositivi di aspirazione localizzata che potessero asportare dal locale i vapori di CVM che si sviluppavano. Gli spanti essiccavano sul pavimento e si trasformavano in polvere che imbiancavano il locale nel quale erano anche contenuti gli armadietti con i vestiti degli addetti. In questo locale i lavoratori non indossavano maschere.

L'essiccamento avveniva in essiccatori posti in altro locale dello stesso piano, che emettevano in ambiente esterno i vapori di CVM senza alcun trattamento.

B. Filatura

Il fabbricato A era stracolmo di apparecchiature e con esigui spazi di passaggio; non esistevano impianti di ventilazione che potessero garantire un adeguato ricambio d'aria, specie nel periodo invernale in cui si dovevano tenere chiusi i portoni.

Nella "Sala Polimeri", in cui si stoccava il polimero e si trovavano le tramogge di alimentazione delle cariche, non vi erano dispositivi di aspirazione e gli operatori si impolveravano come mugnai, spolverandosi poi con l'uso di getto d'aria compressa; inoltre nel locale attiguo si trovava la mensa del reparto e spesso, nel periodo estivo, si teneva aperta la porta di comunicazione per consentire un minimo di ventilazione.

La pesatura degli additivi in polvere (coloranti, stabilizzanti, antistatici, etc.) veniva eseguita su tavoli privi di aspirazioni localizzate e senza alcuna precauzione contro il contatto e l'inalazione delle polveri.

La fase di "bollitura" per la preparazione della miscela di stabilizzante avveniva a temperatura superiore a 100 °C in recipiente senza chiusura ermetica collocato nel reparto filatura su un fornello; i vapori di cicloesanone si sviluppavano direttamente in ambiente di lavoro. Analoga situazione si presentava durante la preparazione dei coloranti per la produzione di fibra tinta in pasta.

Il controllo di livello nei serbatoi del DOPE (riscaldati a 140 °C) veniva eseguito visivamente aprendo un obloio nel serbatoio e trattenendo il respiro e socchiudendo gli occhi per evitare l'intossicazione.

Lo smontaggio e la pulizia dei filtri posti sul fondo del serbatoio dello slurry, che avveniva a fine carica ogni 3-4 ore, comportava lo svuotamento delle tubazioni e lo spandimento sul pavimento della miscela di polimero in cicloesanone.

La pulizia periodica dei filtri del DOPE, contenenti la soluzione a 140 °C di PVC sciolto in cicloesanone, si eseguiva estraendo i filtri ancora caldi (per evitare la solidificazione del polimero) e trasportandoli fumanti all'esterno del reparto. Tale

operazione comportava lo spandimento sul pavimento di diversi litri di DOPE (anche 10 litri) che rimanevano a fumare fino a che tutto il solvente fosse evaporato in ambiente di lavoro. Residui di DOPE e di resina rimanevano sul pavimento e nei cunicoli. Questa operazione veniva svolta dall'addetto privo di maschera e trattenendo il respiro per evitare l'intossicazione.

15.2 Impianti Montefibre di produzione industriale di fibre viniliche

La produzione di fibre viniliche su scala industriale veniva svolta negli impianti dei reparti VT2, VT5, VT7, VT7/R, VT8, VT9, VT11, VT12, VT13.

Questi reparti furono avviati nel 1959 e sono stati fermati nel maggio 1977.

I dati che sono riportati di seguito sono tratti dalla documentazione Montefibre agli atti redatta dalla "Task Force" coordinata dal Dr. Guermani:

1. "Relazione preliminare sulla fibra vinilica Montefibre"; 31.03.1976.
2. "Fibra Vinilica. Ampliamento Impianto di Porto Marghera"; Ottobre 1976.
3. "Fibra vinilica. Situazione impianto di Porto Marghera al momento della fermata, in termini di potenzialità – igiene ambientale – ecologia e gestione." Luglio 1977.
4. "Nota su stato avanzamento studi STEC su processo fibra vinilica al 31/5/77"; Settembre 1977.

Nel 1975, a seguito della restrizioni all'esposizione dei lavoratori e alle emissioni di CVM in ambiente che erano state adottate a livello internazionale e si temeva venissero presto applicate anche in Italia, fu avviata una verifica dello stato impiantistico/ambientale e delle prospettive di aumento ulteriore della produzione.

Fra il 1975 e il 1977 gli impianti sono stati oggetto di un forte incremento produttivo (vedi Tabella 15.1), passando da circa 3.000 a circa 5.000 ton/anno di fiocco. In particolare il reparto di Polimerizzazione ha aumentato la produzione del 50% senza aumentare il numero delle autoclavi.

A fronte di tale intervento di potenziamento produttivo, che necessariamente aumentava l'impatto ambientale, gli interventi eseguiti sul fronte ambientale sono ben riassunti in questo brano tratto dal doc. 1, pagg.125-127:

«Si sono tralasciati solo quegli interventi (esempio: abbattimento scarichi CVM nell'ambiente esterno) che richiedevano tempi lunghi per la progettazione ed esecuzione dei lavori e forti investimenti...» (omissis) «Quindi i principali interventi hanno avuto come obiettivo prioritario il miglioramento dell'igiene ambientale del reparto e solo trascurabilmente quello di ridurre gli scarichi di CVM nell'ambiente esterno dell'impianto».

L'Azienda, a fronte dei costi degli interventi che risultavano necessari per ridurre l'esposizione degli addetti e le emissioni ambientali a livelli compatibili con la normativa, senza peraltro ottenere un consistente incremento di produzione, prese nel 1977 la decisione di fermare gli impianti.

TABELLA 15.1

Situazione produttiva al 1975/1977 negli impianti Montefibre di Porto Marghera.

<i>Reparto</i>	<i>Attività svolta</i>	<i>Potenzialità (ton/anno)</i>	
		1975	1977
VT 2	Produzione PVC per polimerizzazione del monomero in sospensione, su tre linee	2.900	4.470
VT 5	Recupero solvente (Cicloesanone)	10.000	10.000
VT 7	Preparazione DOPE	5.200	5.360
VT 7/R	Recupero DOPE e cascami		
VT 8	Filatura	5.000	5.200
VT 9	Ricrettatura	4.150	4.680
VT 11	Taglio	4.500	5.000
VT 12	Magazzino stoccaggio	6.400	6.400
VT 13	Preparazione miscele madri; prototipo; officina	5.200	5.770
AT 14	Tintura fibra		

Sulla base dei dati raccolti dalla “*task force*” di valutazione, ci è stato possibile determinare l’entità degli enormi rilasci di inquinanti in ambiente che scaturivano da questi impianti.

1. Emissioni in atmosfera

Reparto VT 2 – Polimerizzazione

La grave situazione è così rappresentata:¹

«*Il processo di polimerizzazione ha una resa di circa il 90% e pertanto si hanno le seguenti perdite medie complessive di CVM:*

perdite medie di CVM

- *2 reattori in marcia discontinua (potenzialità attuale) 40 kg/h*
- *2 reattori in marcia continua (potenzialità dal maggio 1976) 45 kg/h*

Le più elevate perdite medie di CVM con marcia continua di reattori sono dovute unicamente alle maggiori ore di attività dell’impianto.

.....(omissis).....

Il reparto VT 2 scarica quindi all’atmosfera circa 950 kg/giorno di monomero che rappresenta in assoluto una quantità notevole anche se relativamente modesta rispetto agli scarichi nell’atmosfera di tutti gli impianti CVM di Porto Marghera del Gruppo Montedison (circa 15 ton/die).»

¹ Documento 1 1976, pagg145-146.

L'emissione annua di CVM da questo reparto ammontava a circa 300.000 kg/anno.

Reparto VT 5 – Recupero solventi

Emissione di circa 1,4 kg/h di Cicloesanone ogni 100 kg di fibra prodotta, pari a circa 60.000 Kg/anno.

Reparto VT 7 – Preparazione DOPE e VT 7/R – Recupero DOPE

Emissione di circa 1,5 kg/die di Cicloesanone, pari a 450 kg/anno.

Reparto VT 8 – Filatura

Emissione di Cicloesanone per circa 30 kg/h, di cui 20 kg/h da scarichi discontinui, per un totale annuo di 240.000 kg/anno;

Emissione di Alcool etilico e Alcool metilico per circa 7 kg/h, di cui 6 kg/h da scarichi discontinui, per un totale annuo di 56.000 kg/anno.

Complessivamente le emissioni in atmosfera dello stabilimento Montefibre ammontavano a queste spaventose quantità:

CVM:	300.000 kg/anno 1976	
Cicloesanone ² :	800.000 kg/anno 1976	250.000 kg/anno 1977
Alcool etilico e Alcool metilico ³ :	250.000 kg/anno 1976	130.000 kg/anno 1977

2. Scarichi in acqua

Gli effluenti liquidi dell'insieme degli impianti VT risultavano *“fuori norma per BOD₅-COD, solidi sospesi ed estratto etereo a causa principalmente della presenza di Alcool metilico e Cicloesanone...”*⁴.

Complessivamente dagli impianti si scaricavano 50 m³/h di reflui idrici; dal solo reparto VT 5 venivano scaricati in acqua dall'eiettore P4 e dal fondo colonna C1 e C1 bis, nel 1976, circa 1,5 kg/h di Cicloesanone, pari a 11.000 kg/anno.

3. Concentrazione di CVM nel PVC polimero

Dai documenti⁵ risulta che nel 1976 si verificavano le seguenti concentrazioni di monomero libero nel polimero:

Polimero umido (es. Reparto VT 2 -zona filtro lattice): 1000 ppm di CVM;

Polimero secco: 100 ppm di CVM (reparto VT 2) e 45 ppm (Reparto VT 7).

A seguito dell'applicazione di un migliore degasaggio sottovuoto, nel 1977 il tenore di monomero si è notevolmente abbassato, passando ai seguenti valori comunque ancora elevati:

Polimero umido: 5-15 ppm di CVM;

Polimero secco: 5-20 ppm di CVM.

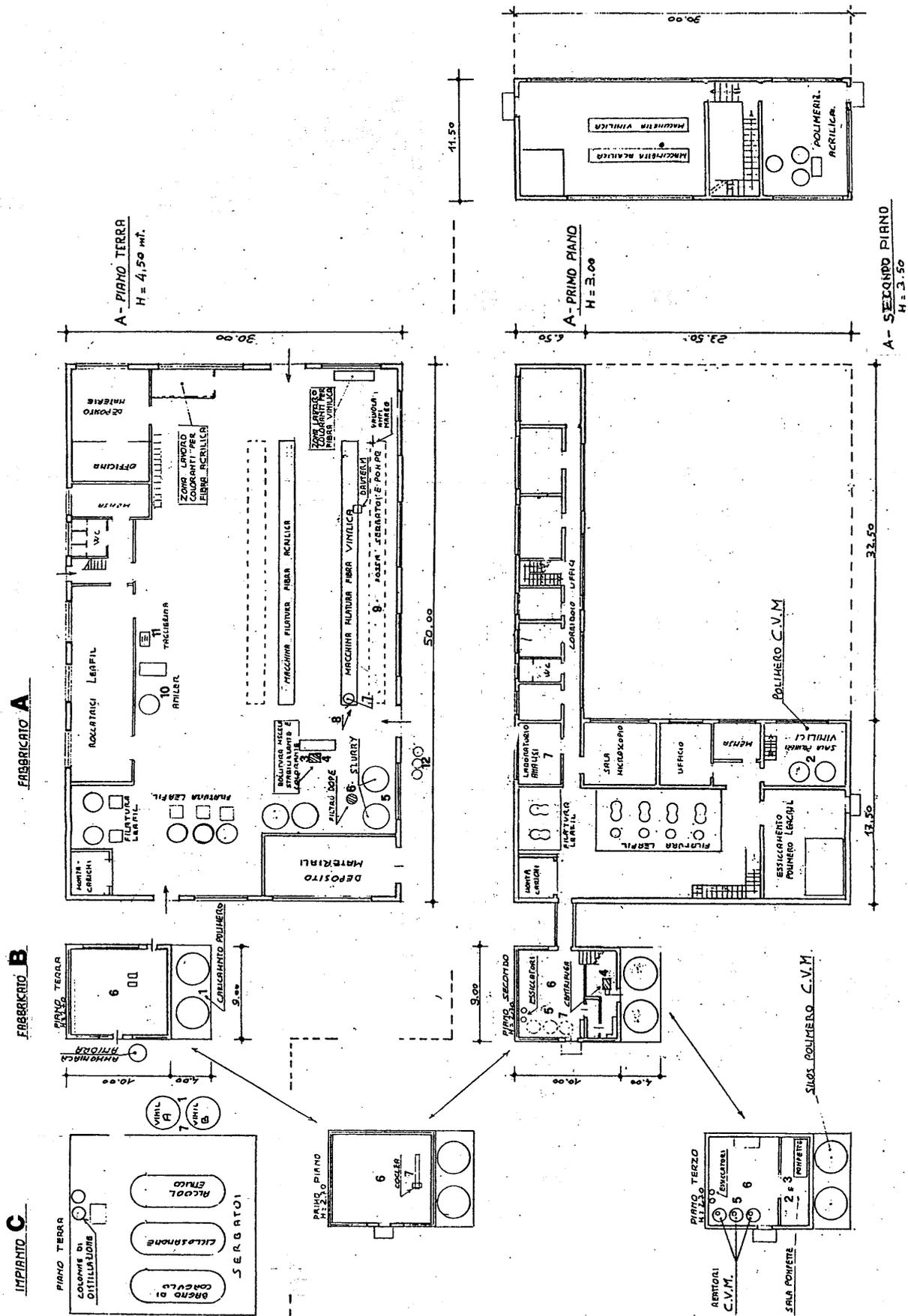
² Documento 3, pagg. 18-19.

³ Ibidem.

⁴ Ibidem pag. 20.

⁵ Documento 4 pagg. 3-4; documento 3 pag. 21.

Figura 15.1
Pianta del reparto "Impianto Pilota" Montefibre



16. La mancata informazione sui rischi lavorativi specifici e su come prevenirli. La carente gestione e la mancata manutenzione degli impianti. L'inattendibilità, ai fini della tutela della salute, dei limiti di esposizione agli agenti cancerogeni. Il monitoraggio della contaminazione ambientale nei luoghi di lavoro e l'inattendibilità dei sistemi di monitoraggio adottati al Petrolchimico di Porto Marghera.

16.1 La mancata informazione sui rischi lavorativi specifici e su come prevenirli

Circa la violazione di questi obblighi da parte del datore di lavoro ha già detto il P.M. nella formulazione del capo di imputazione nel quale chiede il rinvio a giudizio degli imputati di questo procedimento penale.

A queste parti civili preme attirare l'attenzione su queste violazioni di legge (ex art. 4 dei d.P.R. 547/1955 e d.P.R. 303/1956) nei confronti dei lavoratori dipendenti da Montedison/Enichem/Enimont/Montefibre e società ad esse collegate operanti presso il polo chimico di Porto Marghera, nonché nei confronti dei lavoratori operanti al Petrolchimico alle formali dipendenze delle imprese appaltatrici, adibiti all'insacco del Polivinilcloruro -PVC (e dei lavoratori "autonomi" ex art. 5 del d.P.R. 547/1955); questo consente di meglio porre in luce il contesto e le responsabilità di chi scientemente ha operato per non informare i lavoratori esponendoli, loro malgrado, a rischi gravissimi per la loro salute e per la loro vita.

Il Dott. Eugenio Cefis, all'epoca presidente della società Montedison, con lettera del 19 agosto 1975 in atti (Allegato 4), informava il Presidente del Consiglio della Regione Veneto che la Società, fin dal 1970, aveva finanziato le ricerche sugli effetti oncogeni del cloruro di vinile monomero presso l'Istituto di Oncologia dell'Università degli Studi di Bologna diretto dal Prof. Maltoni. Effetti oncogeni peraltro già accertati negli anni '60 dal Prof. P.L. Viola responsabile dei servizi sanitari della società Solvay di Rosignano (LI) - come riferisce anche il Prof. Maltoni in un suo articolo agli atti (Allegato 5), pubblicato nel 1991 dalla rivista Medicina del Lavoro - e resi noti nel decimo congresso internazionale sul cancro svoltosi nel maggio 1970 ad Houston (Texas - USA).

Dal rapporto fatto predisporre dallo stesso Dott. Cefis (documento in atti - Il Cloruro di vinile, RM:LC, 26 agosto 1975, Allegato 4) per il Presidente del Consiglio Regionale del Veneto, risulta che la società Montedison conosceva le risultanze di studi risalenti al 1949 - 1950, relativi alla disfunzione epatica rilevata negli operai addetti alla lavorazione del PVC, e quelle degli anni 1960-1965 in riferimento ai "casi di acroosteolisi riscontrati soprattutto fra gli addetti alla pulitura delle autoclavi (ove avveniva la polimerizzazione del Cloruro di vinile monomero, ndr) richiamando l'attenzione dei tecnici e degli scienziati" (questa patologia era ben nota e segnalata fin dal 1960 da Wilson et. al. come riportato nel diffuso manuale

Toxicology di Casarett e Doull, Mac Millan USA 1975 - pag. 607, ndr), nonché quelle relative alle indagini svolte nel 1970 dal Prof. Maltoni che avevano evidenziato “*un aumento di atipie delle cellule dell’epitelio respiratorio tra lavoratori esposti a CVM*”¹.

Eppure nulla fu detto dall’Azienda, dal suo Presidente, dai suoi massimi dirigenti e in particolare dalla direzione del Petrolchimico circa i rischi neoplastici e i rischi non neoplastici derivanti dall’esposizione al CVM/PVC e nessun significativo intervento fu attuato per ridurre tali rischi e men che meno furono messi in atto appropriati sistemi preventivi per eliminare alla fonte i rischi insiti nella filiera produttiva DCE/CVM/PVC.

Non si pensi a forzature. Non è altrimenti spiegabile il fatto che la società Montedison, per quanto interessa il presente procedimento (relativo agli impianti per la produzione di DCE/CVM/PVC eserciti presso il Petrolchimico di Porto Marghera), non è neppure in grado di rispettare il limite di 50 ppm di CVM nell’aria (es. nel citato rapporto Montedison a pag. 0.16 si legge: “*determinate operazioni nella zona eventualmente oltre il limite - di 50 ppm, ndr - vanno effettuate con gli indumenti protettivi*”) quando, il 4 ottobre 1974, negli Stati Uniti d’America il Federal Register pubblica la deliberazione dell’OSHA che stabilisce a partire dal 1° gennaio 1975 che negli impianti di produzione del PVC è ammessa una “*concentrazione media ponderale (TWA) di 1 ppm nell’arco delle otto ore lavorative*” per non dire dei lavoratori della filiera produttiva DCE/CVM/PVC del Polo chimico di Porto Marghera esposti, loro malgrado, negli ambienti di lavoro a concentrazioni di Cloruro di vinile dell’ordine di decine di migliaia, migliaia e centinaia di ppm, come hanno evidenziato nel corso delle loro audizioni e nelle loro relazioni tecniche sia i Consulenti Tecnici del P.M. ingg. G. Nano e P. Rabitti, che i Consulenti Tecnici dell’Avvocato dello Stato Prof. G.C. Nardelli e ing. Maccari nonché questi CTP.

Tale deliberazione OSHA (Occupational Safety and Health Agency) fu confermata dalla Corte Suprema degli USA che respinse una impugnazione promossa dalla “*Society of the Plastic Industry*”, ed il limite di 1 ppm fu immediatamente recepito dallo Stato Svedese, attraverso i suoi competenti organi.

Ci si è soffermati su questi episodi di mancata informazione ai lavoratori circa i rischi specifici cui, loro malgrado, erano esposti, e sulle misure più idonee per prevenirli, per calare questi gravi comportamenti omissivi da parte dei vertici della società nella realtà del gruppo Montedison e nello specifico del Petrolchimico di cui diremo oltre.

Tanto più gravi appaiono tali comportamenti in quanto i responsabili possedevano appieno e da molti anni le conoscenze sulla gravità dei rischi cui stavano sottoponendo i propri dipendenti e tutti i lavoratori e le lavoratrici delle aziende utilizzatrici del PVC da loro prodotto, nonché le persone che vivevano in prossimità degli insediamenti.

La mancata informazione non è peraltro accidentale, ma frutto di precisa scelta operata dai vertici societari, al fine di non innescare la legittima preoccupazione ed azione dei lavoratori per la salvaguardia della propria salute e dell’ambiente. Ne è un chiaro segno il verbale in atti della riunione avvenuta a Milano il 30 giugno 1975

¹ Maltoni C. ed altri: “La cancerogenesi ambientale e professionale: nuove prospettive alla luce della cancerogenesi del Cloruro di vinile”. Gli Ospedali Della Vita, 1974, I:7.

(Allegato 1), avente ad oggetto: “*Problematica del CVM*” e che vedeva la partecipazione, fra gli altri, dell’ing. Calvi, del Prof. Bartalini, dell’ing. Mozzana e del Dr. Palumbo, quest’ultimo responsabile del gruppo di lavoro “A” che aveva il compito di “*sviluppare le azioni di approccio con le organizzazioni sindacali e le autorità coinvolte*”. Proprio nella parte di verbale relativa a quest’ultimo gruppo di lavoro si legge della ravvisata necessità “*di arrivare al più presto a introdurre negli stabilimenti una nuova specifica normativa*“ nella gestione degli impianti CVM/PVC, “*nel quadro di un diverso rapporto tra le parti*”; in proposito “*RELA/SIND (relazioni sindacali del gruppo Montedison, ndr) ritiene inopportuno e rischioso assumere spontanee iniziative nei confronti delle organizzazioni sindacali per concordare il MAC del CVM*”. Merita riportare testualmente le ragioni di questa opposizione che, risulterà evidente, non hanno nulla a che vedere con le proprietà tossiche e cancerogene di CVM/PVC:

“- *Alla vigilia di una contrattazione collettiva nazionale che prevede, secondo le indicazioni del seminario di Ariccia e dei dibattiti assembleari dei lavoratori, tra i punti di discussione proprio l’abbassamento dei valori dei MAC, una mossa di negoziazione anticipatrice e specifica per il CVM non può che sortire effetti controproducenti.*

- *Vi è poi da aggiungere che, al momento, il rapporto sindacale risulta particolarmente teso per la difficoltà delle parti a gestire temi delicati quali quelli della fermata degli impianti produttivi e la sistemazione del relativo personale, della chiusura di fabbriche etc. per cui l’argomento dell’ambiente di lavoro potrebbe offrire motivo di pretestuose contestazioni.*”

(....)

“- *Comunque RELA/SIND non ha mancato di cogliere ogni utile occasione per rimuovere posizioni massimalistiche sporadicamente venutesi a determinare (a Villadossola veniva richiesto MAC = 0 ppm) nonché ad interessare la controparte su impegni economici e tecnici della società per ridurre i livelli di esposizione al rischio lavorativo, per rendere efficiente i sistemi di monitoraggio e per controllare costantemente lo stato di salute dei lavoratori.*

Per quanto sopra esposto la divisione (DIPE/Montedison, ndr) fa notare che in questo modo le Unità rimangono costrette - come infatti sta avvenendo - ad una gestione dei reparti secondo la vecchia normativa, con il rischio inoltre ad essere esposti ad eventuali iniziative della controparte.

DIPE pertanto ritiene che la questione debba essere ripresa al più presto in sede adeguata.”

Da quanto precede si evince che, al luglio 1975, data di stesura del citato verbale, “*la situazione è rimasta immutata*” - sono le parole della Società - e la “*gestione dei reparti*” avviene “*secondo la vecchia normativa*”, ovvero con l’elevata esposizione dei lavoratori al (DCE)/CVM/PVC riscontrata nei primi anni ‘70.

16.2 La carente gestione e la mancata manutenzione degli impianti

Per capire inoltre l’inattendibilità degli affermati impegni economici e tecnici della Società “*per ridurre i livelli di esposizione al rischio lavorativo, per rendere*

efficiente il sistema di monitoraggio e per controllare costantemente lo stato di salute dei lavoratori” , si legga la parte del citato verbale (Allegato 1) relativa al gruppo di lavoro “E” (responsabile l’ing. Mozzana) – di cui in parte abbiamo già detto al capitolo 1 e che qui merita di essere ripreso più compiutamente - concernente la realizzazione degli interventi risanatori sugli impianti esistenti, e precisamente: “...Novità emersa recentemente è che i costi previsti da TCM per i nuovi impianti sono così elevati da rendere opportuno un totale riesame del problema, facendo ritornare di attualità quelle alternative che sei mesi fa sembravano non valide a confronto della costruzione delle nuove unità. E cioè:

- risanare definitivamente le sezioni più affidabili degli impianti vecchi in modo da garantire $TWA = 1$ ppm in tutti i reparti senza installazione di capacità sostitutiva e conseguente riduzione della capacità produttiva.
- risanare gli impianti vecchi e sostituzione delle sezioni meno affidabili con nuove capacità produttive che riducano la perdita di capacità del caso precedente.

Sono state fatte tre alternative a), b), c) sottoriportate e che hanno in comune:

- una spesa per una serie di modifiche in corso o già approvate per un totale di circa 12 MML (per portare il TWA fino a 10 ppm);
- una spesa ulteriore di risanamento per circa 7,2 MML (per portare il TWA da 10 a 1 ppm);
- una spesa ulteriore per impianti CVM monomero, per impianti emulsione e per i reflui (circa 8 MML);
- la necessità di una verifica se il $TWA = 1$ ppm è raggiungibile: a tale scopo si stanno conducendo delle prove che termineranno in agosto (1975, ndr).

A) La prima alternativa non prevede capacità aggiuntiva in sostituzione delle sezioni fermate (CV 14/16 per 50 kton/anno - e P 18A per 20 kton/anno) e quindi capacità ridotta da 398 a 326 kton/anno.

B) Nella seconda alternativa si fermano le stesse sezioni di cui sopra e si spendono 2,4 MML per una autoclave da 65 m³ a Brindisi ed una sperimentale da 100 m³ a Porto Marghera. La capacità produttiva viene ridotta da 398 a 338 kton/anno.

C) La terza alternativa prevede una possibilità proiettata nel futuro. Si fermano sia il CV 14/16 di Porto Marghera che il P 18A di Brindisi, sostituendoli con una autoclave a Brindisi e con un impianto di 100 kton/anno a Porto Marghera, da costruire con K.H. Shin-Etsu (resta però da vedere se esso sia esercibile nella realtà sociale di Porto Marghera). La capacità globale è ancora di 338 kton/anno e la spesa di circa 26 MML.

Si concorda sulla maggiore validità della seconda alternativa (quella da 2,4 MML, che prevede la tenuta in marcia degli esistenti impianti obsoleti per ottenere la medesima capacità produttiva, ndr), per cui saranno subito ordinate le autoclavi: la continuità dei lavori sarà assicurata con uno stanziamento di 2 MML per il quale verrà immediatamente formalizzata una RDA (richiesta di autorizzazione, ndr) specificando le motivazioni precise (azione RT/LAI/PIA) ”.

È appena il caso di osservare che la Società ha scelto la “seconda alternativa” per mere ragioni economiche: **continuare a produrre 338.000 ton/anno con gli impianti vecchi ma con una spesa di circa un decimo rispetto a quella richiesta**

per produrre la stessa quantità di prodotto attraverso l'installazione di nuovi impianti. Ancora, la scelta fatta e resa immediatamente esecutiva nella citata riunione del 30 giugno 1975, è nettamente in contrasto con la precedente scelta fatta dallo stesso gruppo dirigente nel gennaio dello stesso anno in cui prevedeva di fermare gli impianti CV 14/16 di Porto Marghera e P 18A di Brindisi, sostituendoli, per ragioni di igiene del lavoro e ambientali, con una nuova autoclave a Brindisi e un nuovo impianto a Porto Marghera.

Circa la asserita necessità di prove di verifica della possibilità di raggiungere il TWA di 1 ppm, di cui si parla nel suesposto verbale, la sua strumentalità risulta da due fattori: *il primo* è dato dal fatto che le prove avrebbero dovuto concludersi nell'agosto del 1975 mentre la decisione di adottare la soluzione impiantistica "*seconda alternativa*" è stata resa immediatamente operativa nella stessa riunione del 30 giugno 1975; *il secondo* fattore è costituito dal fatto che, oltre che negli USA, in Svezia il TWA di 1 ppm è stato reso operativo già alla fine del 1974.

Dal verbale in questione si può ricavare con certezza che alla data della sua stesura (30 luglio 1975) la realizzazione degli interventi risanatori sugli impianti esistenti era ancora allo stadio di "*totale riesame del problema*", ovvero solo da questa data inizia l'iter di studio e progettazione degli interventi di cui alla citata "*seconda alternativa*" per la cui realizzazione dovevano ancora plausibilmente trascorrere i tempi lunghi richiesti dall'espletamento delle fasi di progetto esecutivo, ordine e consegna dei materiali, montaggio e collaudo, per di più da eseguirsi mantenendo in attività gli impianti soggetti all'intervento e riducendo pertanto le operazioni ai soli periodi di fermata annuale normalmente previsti per gli interventi manutentivi.

Ci si è soffermati sulla mancata informazione ai lavoratori circa i gravissimi rischi ai quali, loro malgrado, sono stati - inconsapevolmente - esposti scientemente dall'azienda, sui mancati interventi per ridurre ed eliminare il rischio, collocando una serie di comportamenti e di decisioni dei massimi vertici Montedison, ivi compreso il suo Presidente, almeno dal 1970 alla metà del 1975, al fine di evidenziare che a quest'ultima data nessun significativo intervento ai fini preventivi era stato realizzato dalla Società. In proposito, si attira l'attenzione sul fatto che anche l'esiguo stanziamento di 2,4 miliardi di Lire previsto per realizzare la cosiddetta "*seconda alternativa*" è stato destinato principalmente per l'installazione di due autoclavi, una da 65 m³ presso lo stabilimento di Brindisi e una da 100 m³ al Petrolchimico di Porto Marghera, e **non** per effettuare interventi significativi di risanamento sugli impianti esistenti di DCE/CVM/PVC presso quest'ultimo polo chimico.

Di più, abbiamo visto precedentemente che anche gli interventi relativi alla - sciagurata per la salute e per l'ambiente - "*seconda alternativa*" vengono presi in considerazione solo a partire dall'estate 1975, richiedendo per la loro realizzazione tempi significativamente lunghi che comunque ci portano all'anno successivo.

Si segnala qui come, a differenza delle scelte operate dalla dirigenza Montedison che decideva di non attuare nemmeno la chiusura della parte obsoleta e fortemente inquinante dei propri impianti, nello stesso arco di tempo la società concorrente Solvay, che eserciva dal 1953 a Rosignano (LI) impianti di produzione del CVM analoghi a quelli Montedison, decideva che i rischi e i danni per la salute dei lavoratori e dell'ambiente derivanti dalla produzione di CVM non potevano essere

eliminati che con la chiusura degli impianti, avvenuta nel 1978. Tali impianti non furono mai più riattivati per l'opposizione della popolazione che, ben cosciente dei pericoli per la salute e per l'ambiente connessi con la produzione e l'utilizzo del CVM, alla richiesta della Solvay presentata nel 1988 per l'installazione di un nuovo impianto per la produzione di CVM/PVC, si espresse negativamente attraverso un referendum popolare indetto localmente. Analoga scelta di chiusura dei propri impianti di Troisdorf, che producevano 60.000 ton/anno di PVC, veniva fatta nel 1975, nell'allora Germania Federale, dalla società Dinamit Nobel che *“giudica troppo elevati gli oneri finanziari occorrenti per le modificazioni da apportare agli impianti onde poter garantire il rispetto delle nuove disposizioni legislative tedesche sull'antiinquinamento che sono entrate in vigore in data 1 gennaio 1976”*.²

Viceversa, nella realtà produttiva esaminata, caratterizzata da una generale obsolescenza degli impianti e, in particolare, di quelli della filiera produttiva DCE/CVM/PVC come abbiamo più volte evidenziato nei precedenti capitoli, le società che hanno gestito e che gestiscono tali impianti, come già detto, hanno rifiutato entrambe le scelte corrette (costruzione di nuovi impianti e/o chiusura degli impianti obsoleti e fortemente inquinanti) adottando le seguenti scelte aberranti (già richiamate al capitolo 1):

- il mantenimento in esercizio dei vecchi impianti contestualmente alla drastica riduzione del loro costo di esercizio attraverso una riduzione degli interventi manutentivi;
- la mancata installazione degli indispensabili sistemi di prevenzione, controllo, sicurezza, depurazione, allarme ed emergenza sugli impianti;
- il mancato rispetto delle leggi anti-infortunistiche e di tutela della salute degli addetti nonché di protezione ambientale;
- il mantenimento in funzione dei vecchi impianti con standard di sicurezza e ambientali molto meno protettivi di quelli dei nuovi impianti disponibili sul mercato, ovvero il mancato rispetto delle norme di buona tecnica e delle leggi che impongono al datore l'adozione - *permanente* - delle migliori soluzioni tecnico-scientifiche per eliminare ogni rischio lavorativo per gli addetti, per la popolazione a rischio e per l'ambiente.

A questo punto attiriamo l'attenzione dei Giudici di questo Tribunale su un documento della società Montedison (DIMP/PRO/MAN) avente ad oggetto: *“NOTA SULLA FORMULAZIONE DEL BUDGET DI MANUTENZIONE PER GLI ANNI 1978-1980”* recante la data 1° giugno 1977, il quale, al suo punto 1.2, rimanda ai *«punti 3 e 4 della “nota” allegata alla c.i. (comunicazione interna, ndr) DIMP-DIPE/TDR in data 10.6.1976»*.

Il contenuto di questo documento meriterebbe di per sé una memoria. In questa sede ci limitiamo ad evidenziare alcuni dei suoi passi ed in particolare: *“...1.2 Il Responsabile di MAN (manutenzione, ndr), per parte sua, e giusto lo spirito della “nota suddetta” svilupperà un esame critico della manutenzione richiesta e accenderà una discussione ogni qualvolta non concordi sulla quantità o sui criteri”*.

² *La medicina del lavoro*, vol. 67, n° 2, p. 202, 1976.

Queste “*quantità*” e questi “*criteri*” per l’esecuzione delle manutenzioni sono ben esplicitati al punto 2.2 del medesimo documento laddove si afferma:

“Nel 1977 e negli anni precedenti si sono avute campagne per il risparmio, azioni di squeezing (spremitura, ndr) dei costi, imposizioni di plafond (soglie massime, ndr), etc..”

La Direzione è stata estremamente esplicita in proposito: le iniziative tendenti alle riduzioni dei costi non possono e non devono avere un carattere saltuario o temporaneo.

L’obiettivo primario e costante di tutta la Divisione è la competitività.

Per la manutenzione esso si traduce in un trend energicamente decrescente dei costi e delle perdite di produzione.

(...)

È necessario cambiare completamente l’ottica e porsi sul piano di chi, rinunciando realisticamente ad attendere un prossimo ritorno di tempi facili, di fronte alla necessità di far quadrare il bilancio, imposta i propri programmi sul rigido criterio di spendere solo quando è assolutamente e comprovatamente indispensabile.”

Quest’ultimo “*rigido criterio*” è a sua volta sviluppato e chiarito nei successivi punti del documento in questione. Al punto 2.3 si legge:

“2.3 È piuttosto diffuso il criterio di effettuare certi lavori di manutenzione, ed in particolare le grandi fermate, secondo una frequenza di interventi stabilitasi nel tempo oppure con criteri precauzionali (“giacché si ferma facciamo anche questi lavori altrimenti si corrono dei rischi”).

Questi sistemi possono dare una maggiore tranquillità, ma sicuramente incidono sui costi e sulle perdite di produzione”.

Circa la ostilità contro i “*criteri precauzionali*” che trasuda da questo documento, valga per tutti la presente affermazione: “*2.4 ...bisogna correre dei ragionevoli rischi: non ha senso infatti affrontare oggi perdite di produzione e costi sicuri per evitare conseguenze possibili in futuro...*”

(...)

“Questa nuova impostazione nell’affrontare la manutenzione deve essere implementata da subito perché non vi è ragione di non applicarla anche a quanto rimane del 1977 oltre che ai prossimi budget”.

(...)

“2.6 Ma soprattutto i responsabili di produzione e manutenzione devono cambiare mentalità nel senso di sentirsi inseriti in un grande complesso.

Ognuno di noi paga un premio ad una Società Assicuratrice per cautelarsi dai rischi derivanti dall’uso dell’automobile che, considerati nell’ambito individuale, possono essere gravissimi.

Nell’insieme di una comunità peraltro, gli assicuratori prosperano perchè la somma dei danni è sempre inferiore alla somma dei premi pagati dagli individui.

Analogamente rischi di affidabilità che potrebbero essere giudicati non accettabili se considerati nell’ambito di un singolo impianto, diventano accettabili se sono frutto di una mentalità estesa ad un intero Stabilimento o ad una Divisione (insieme di più stabilimenti del gruppo Montedison, ndr).

È questo un punto da non sottovalutare e può essere la ragione di sensibili benefici economici nella misura in cui sia realmente applicato”.

(...)

“3.1 ...Produzione, Manutenzione e soprattutto l’Ingegneria (fra gli altri, si collocano in quest’ultimo settore gli impegni facenti capo all’ing. Mozzana di cui abbiamo detto sopra a proposito del verbale in atti redatto il 30 luglio 1975 e relativo ad una riunione svoltasi in Milano il 30 giugno dello stesso anno fra altissimi dirigenti Montedison e fra essi l’ing. Calvi imputato in questo procedimento penale, ndr) devono farsi promotori dall’interno di questa opera di distruzione dei dogmi (i predetti criteri precauzionali, ndr) che in certi casi ci è stata imposta da circostanze esterne.

L’obiettivo è non mantenere e, dovendo assicurare la capacità produttiva oggi e domani, se non si può farne a meno, mantenere il più raramente possibile.”

Riportiamo il documento per esteso in Allegato 14 alla presente relazione. Allo stato, ogni ulteriore commento su questo documento appare superfluo e lasciamo ai Giudici di questo Tribunale ogni valutazione in merito.

Ci preme osservare che la pratica applicazione di questi comandi impartiti dall’alta direzione Montedison l’hanno subito sperimentata sulla propria pelle i lavoratori del Petrolchimico di Brindisi a seguito dell’esplosione dell’impianto di cracking avvenuta l’8 dicembre 1977 che provocò la morte di tre operai e il ferimento di altri 52 lavoratori. Esplosione accaduta proprio in fase di avvio degli impianti dopo un frettoloso intervento di manutenzione. Su questi gravissimi fatti, che si configurano come veri e propri omicidi, si produce in Allegato 15 la rassegna stampa del 9 dicembre 1977.

Non diversi sono i comportamenti dei vertici della Società in materia di messa in sicurezza e bonifica degli impianti DCE/CVM/PVC. Questa problematica è stata più volte evidenziata da questi CTP e, in parte, posta in luce dai C.T. del PM ingg. G. Nano e P. Rabitti nelle loro relazioni tecniche del luglio 1999 e, fra le altre, quelle del 11 marzo e 21 giugno 1996 (documenti in atti), laddove in particolare sono individuati gli interventi che la Società afferma di aver effettuato ma dei quali in gran parte non è stata in grado di documentare la effettiva *“chiusura di commessa”* e la relativa *“verifica dei risultati”*.

Un esempio emblematico di questo comportamento aziendale si riferisce agli asseriti interventi di modifica impiantistica sulle autoclavi di polimerizzazione del CVM, ai fini della eliminazione della fase manuale di pulizia interna che costituisce una delle principali fonti di esposizione dei lavoratori al cancerogeno.

Si tratta delle commesse:

1. n. 0882-09, aperta da Montedison nel dicembre 1974 e ufficialmente chiusa nel giugno 1976;
2. n. 4062-09 aperta da Montedison nel settembre 1973 e mai chiusa;
3. n. 7109-09 aperta da EVC nel novembre 1988 e chiusa il 30 marzo 1992.

Il primo intervento, relativo al reparto CV6, è risultato, alla verifica finale, un investimento *“non valido”* per l’inefficacia del sistema di lavaggio sperimentato (documento in atti, in allegato alla citata relazione del 1996 dei Consulenti Tecnici del PM).

Il secondo intervento, relativo ai reparti CV14/16/24, manca sia del documento di chiusura di commessa che del verbale di verifica dei risultati; invero risulta un verbale di situazione al novembre 1976, dal quale emerge una situazione disastrosa: “2.1.2. Rep. CV14 e CV16. Sono frequenti gli inconvenienti ai lavatori e alle pompe”. ... “2.1.2.1. Lavatori... I Lavatori sono stati progettati e costruiti dalla Polytechniques con materiali leggeri e con criteri di economia e pertanto alcuni pezzi sono stati sostituiti fin dall’inizio ... per di più le norme usate nella costruzione sono americane ... e pertanto, onde evitare l’onere notevole dell’acquisto in USA delle parti di ricambio, la manutenzione modifica continuamente alcuni particolari meccanici ... 2.1.2.3. Pompe. ... Elenchiamo brevemente tutti gli inconvenienti via via lamentati sulle pompe di fornitura Peroni, commentando solamente l’ultimo, poiché è tuttora origine di continui fuori esercizio delle pompe. Le ultime valvole fornite da Peroni si rompono sulla superficie di tenuta, così come le ultime molle. ...2.1.2 Reparto CV 24. ... Il secondo lavatore (di tipo diverso cioè <telescopico>) è stato solamente provato con manovra a mezzo paranco: è tuttora sospesa la costruzione del carrello speciale dato l’alto costo e la incerta praticità.” (documento in atti, in allegato alla citata relazione del 1996 dei Consulenti Tecnici del PM).

Il terzo intervento risulta chiuso solo nel 1992, ben **17 anni dopo** il periodo in cui, secondo i C.T. degli imputati, i sistemi di lavaggio automatico in ciclo chiuso dei reattori avrebbero dovuto essere già operativi. (documento in atti, in allegato alla suddetta relazione del 1996 dei Consulenti Tecnici del PM). Fra le ragioni che nel documento venivano addotte a giustificazione dell’apertura della commessa, si può leggere: “... Con l’inizio del trattamento antisporcante previsto per il gennaio 1989, verranno ridotti gli interventi in cavità per la pulizia interna.” Queste risultanze documentali testimoniano che, **ancora nel 1989 i lavoratori erano costretti ad entrare nelle autoclavi per effettuare le operazioni di pulizia e solo successivamente a questa ultima data tali interventi sono stati “ridotti”**.

Sul punto, va pure sottolineato che solo nell’agosto 1978 l’Azienda ha predisposto le modalità – aberranti e letteralmente tossiche per la salute e sicurezza dei lavoratori – per effettuare la pulizia interna delle autoclavi di polimerizzazione del CVM a PVC, nonché quelle per la pulizia di altre apparecchiature fortemente inquinate da CVM, polveri di PVC, Trielina e altri tossici (Colonne di Stripping, Serbatoi di stoccaggio del CVM e della torbida del polimero in sospensione, Essiccatoi del polimero PVC, Filtri e altri componenti e apparecchiature degli impianti della filiera produttiva in gestione). In proposito, si veda quanto illustrato al capitolo 9.4 di questa relazione.

Risultano pertanto completamente infondate le affermazioni fatte nel corso delle loro audizioni e nelle loro relazioni dai Consulenti Tecnici degli Imputati e dai loro Difensori, secondo le quali dal 1974 i lavoratori non sarebbero più entrati nelle autoclavi di polimerizzazione per effettuare la loro pulizia. Inoltre, non sarà mai sottolineato a sufficienza il fatto che i lavoratori della filiera produttiva DCE/CVM/PVC da decenni entrano in altre apparecchiature come sopraddetto fortemente inquinate e inquinanti per effettuare lavori di pulizia e di manutenzione senza che a tutt’oggi, sia i consulenti Tecnici che i Difensori degli Imputati abbiano detto alcunché su tali lavori così fortemente pericolosi per la salute degli addetti. La

gravissima problematica è sempre stata da Loro semplicemente ignorata, verrebbe da dire “*occultata*”.

16.3 L’inattendibilità, ai fini della tutela della salute, dei limiti di esposizione agli agenti cancerogeni

Se si può, in una certa misura, condividere quanto sta scritto sui contratti nazionali di lavoro a proposito dei TLV, e cioè che “*I TLV, valore limite soglia (...) vengono forniti come linee guida per agevolare il controllo dei rischi per la salute. (...) Queste non sono state sviluppate come standard avente valore legale e la ACGIH (Associazione degli Igienisti Industriali USA, ndr) non appoggia un loro uso in tal senso. (...) Non è ammesso che singole persone o organizzazioni impongano un proprio punto di vista su cosa i TLV (...) sono o su come debbono essere applicati, ovvero attribuiscono valore normativo di standard ai TLV*” , non è assolutamente accettabile sul piano sociale e valido sul piano scientifico stabilire dei valori limite per gli agenti cancerogeni nell’ambiente di lavoro nel caso che ci riguarda. Inoltre, sempre per quanto concerne i TLV, a tacere della puntuale denuncia svolta da Castelman e Ziem circa l’azione di condizionamento svolta dalle multinazionali chimiche al fine di un mantenimento di alti valori limite TLV ai danni della salute degli esposti³.

Infatti, per quanto concerne gli agenti cancerogeni, va sottolineato, anche in questa sede, che nell’ambiente di lavoro - come altrove - non sono ammissibili limiti soglia di esposizione, dato che la relazione dose-risposta, generalmente strutturata secondo il modello multistadio, è lineare senza soglia e pertanto gli agenti cancerogeni vanno sostituiti od usati in condizioni tali che di essi non vi sia emissione nell’ambiente (si veda anche il D.Lgs. 626/94, art. 64, comma c).

“Si deve dire che per un cancerogeno di nota identità c’è un solo MAC (leggi livello di esposizione, ndr) scientificamente accettabile ed è quello zero: il cancerogeno deve semplicemente scomparire dall’ambiente e restare negli impianti purché questi siano costruiti in modo da escludere ogni contatto tra l’agente e l’uomo, entro e fuori la fabbrica.

E ciò per vari ordini di motivi:

1. Un agente cancerogeno è o può essere mutageno (come è il caso del Cloruro di vinile e del Dicloroetano, ndr) e come tale avere un effetto che dipende dalla dose e non dalla concentrazione. Talvolta nei lavori di medicina occupazionale questi termini vengono usati con qualche impropria scambiabilità. Qui basti sottolineare che data la premessa - cui sono interni il concetto di sezione d’urto molecolare e dose efficace elementare - qualsiasi dose cumulativa che di questa sia multipla è una dose di rischio indipendentemente dal volume e dal tempo in cui è diluita.

Ciò che cambia è soltanto la probabilità associata al rischio che è comunque maggiore di zero e tende ad uno col crescere della dose, per qualsiasi concentrazione non nulla;

³ Castelman B.I. & Ziem G.E. - Corporate influence on Threshold Limit Values. - Am. J. Ind. Med. 1988, 13:531 - 539.

2. *Quanto precede è tanto vero che una cancerogenesi chimica o fisica può essere l'effetto di un'unica dose completamente metabolizzata ed escreta;*

3. *È largamente inesplorato tutto il versante delle interazioni in questo come in altri settori: l'effetto della somma può non essere uguale alla somma degli effetti, quando variino la qualità e la quantità di agenti oncogeni, le sedi e i modi di contatto, etcetera. Allora, la non additività può essere semplicemente moltiplicativa e un rischio stimato irrilevante diventare altissimo.*

Confermando, quindi, quanto già detto, l'organizzazione della prevenzione di un noto cancerogeno è l'azzeramento del suo MAC"

(Giulio A. Maccacaro, Per una medicina da rinnovare, pagg. 314-315, Feltrinelli Editore 1979).

Si tratta di nozioni e valutazioni scientifiche pacificamente condivise dai ricercatori del settore (oncologi, tossicologi, medici del lavoro, farmacologi, biochimici, genetisti, altri).

Per esempio, questa posizione è stata esplicitata, in epoca certamente non sospetta, anche nel corso di una riunione tenutasi il 17 aprile 1974, presso l'Istituto Superiore di Sanità -ISS, avente ad oggetto proprio il Cloruro di vinile; riunione alla quale partecipavano per l'ISS il direttore Prof. *Pocchiari* e i Professori *Gatti* (farmacologo) e *Careri* (genetista), nonché i Professori:

- ◇ *Bartalini*, direttore del Servizio Sanitario della società Montedison;
- ◇ *Viola*, del Servizio Sanitario della società Solvay;
- ◇ *Maltoni* (direttore) e *Peretti*, dell'Istituto di Oncologia di Bologna;
- ◇ *Spinazzola*, dell'Istituto di Medicina del Lavoro di Cagliari;
- ◇ *Santi*, direttore dell'Istituto di Cancerogenesi Ambientale di Genova
- ◇ *Garattini*, direttore dell'Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" di Milano;
- ◇ *Montesano*, dell'Agenzia Internazionale per le Ricerche sul Cancro di Lione - IARC;
- ◇ *Saracci*, del Laboratorio di Fisiologia Clinica del CNR di Pisa;
- ◇ *Loprieno*, del Laboratorio di Mutagenesi e Differenziamento del CNR di Pisa;
- ◇ *Ricciardi*, direttore generale dell'Ispettorato del Lavoro del Ministero del Lavoro e della Previdenza Sociale.

Nel corso di questa riunione scientifica, dopo che il Prof. Peretti aveva illustrato le risultanze dei suoi studi sulla diagnostica degli angiosarcomi, *"si sviluppa la discussione sulla necessità di operare degli interventi preventivi, piuttosto che impegnarsi in una ricerca terapeutica e di considerare la necessità di un MAC ZERO* (la maiuscola è nostra, e tale necessità va letta come esposizione nulla al CVM, ndr) *date le caratteristiche cancerogene della sostanza. Su questo aspetto tutti gli intervenuti, biologi e medici, si dichiarano d'accordo, mentre vengono prospettate delle difficoltà da parte degli esponenti dell'industria, i quali sottolineano che non è esclusa anche la cessazione della produzione."* (Dalla "Documentazione No 6" concernente la "Riunione del 17.4.74 all'Istituto Superiore di Sanità sul cloruro di vinile" - Laboratorio di Mutagenesi e Differenziamento - CNR Pisa, in Allegato 16).

È appena il caso di osservare che, sia l'ISS al suo vertice che autorevoli personalità scientifiche operanti nella ricerca Oncologica, Genetica, Farmacologica, Biochimica e di Medicina del Lavoro unitamente ai responsabili dei servizi sanitari dei due principali produttori italiani di CVM/PVC avevano ben presente che era indispensabile evitare qualsiasi esposizione dei lavoratori al cancerogeno, tanto è vero che ritenevano necessario - ai fini preventivi - stabilire un livello di esposizione uguale a zero (MAC ZERO). Portano pertanto una gravissima responsabilità coloro che hanno esposto, per decenni, i lavoratori (e la popolazione limitrofa agli impianti) al CVM per concentrazioni non solo superiori allo zero, ma anche superiori al TWA di 1 ppm nello otto ore lavorative come stabilito nel 1974 dall'OSHA, ai 50 ppm stabiliti sempre nel 1974 dal Ministero del Lavoro, nonché ai 3 ppm di cui al d.P.R. n. 962 del 1982.

Da quanto sopra illustrato, emerge anche che il condizionamento dei gruppi industriali sugli organismi e le autorità preposte alla tutela della salute delle lavoratrici e dei lavoratori e alla protezione dell'ambiente è stato pesante e nefasto per la salute e la vita. Non è altrimenti spiegabile il fatto che le autorità preposte hanno totalmente ignorato l'esplicita posizione della comunità scientifica per l'adozione ai fini preventivi del MAC ZERO, fissando nel tempo livelli di esposizione a questo cancerogeno decisamente pericolose per la salute e la vita degli addetti e delle popolazioni a rischio.

Ancora, nel citato manuale Toxicology di Casarett e Doull - 1975, a proposito della carcinogenesi chimica, al capitolo "*Carcinogenesis*" curato da J.H. Weissburger si afferma la "*tolleranza zero*" ovvero l'esposizione nulla per l'uomo agli agenti cancerogeni, come dallo stesso ricercatore illustrato a pag. 353 nella sezione "*Conseguenze farmacologiche e tossicologiche della carcinogenesi: dose-risposta e tolleranza zero*".

Ancora più di recente, sul numero di settembre 1997 di "*Chemical Engineering*", a pag. 25, si mette in evidenza che in Germania "*non sono ammessi valori limite di concentrazione sul posto di lavoro - MAK (Maximum Arbeitsplatz Konzentration, l'equivalente dei MAC/TLV) - per le sostanze cancerogene*".

Non vanno poi taciute le valutazioni e le posizioni assunte al riguardo da Agenzie ed Enti internazionali e nazionali che di seguito sintetizziamo.

- L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS, 1987; 1993) assume esplicitamente il principio di assenza di soglia per i cancerogeni nelle Linee Guida per la Qualità dell'Aria per l'Europa. Infatti, per i cancerogeni è presentato il principio di assenza di soglia, che nelle conclusioni relative ad ogni singola sostanza appartenente a questa categoria è sintetizzato dalla frase "*Nessun livello sicuro può essere indicato*"; questo accade in particolare per il CVM (OMS, 1987). Nella revisione di queste Linee Guida, in corso di elaborazione e di stampa, questo principio è stato ribadito.
- *«I cancerogeni genotossici inducono il cancro in conseguenza di un'azione diretta delle sostanze stesse, o di un loro metabolita, con il DNA. Da quanto è conosciuto sulla genotossicità, è generalmente assunto che non può essere identificata una soglia per i cancerogeni genotossici (ovvero, non è possibile definire un "livello senza effetto") e l'esposizione umana anche a livelli*

molto bassi a queste sostanze può presentare un rischio di induzione di tumori.» (Unione Europea, 1998 – Documenti di guida tecnica per la valutazione del rischio per le “Nuove Sostanze Notificate” e per le “Sostanze Esistenti”).

- L’USEPA e la FDA statunitensi, come noto, assumono il principio di assenza di soglie per i cancerogeni.
- In Italia, la Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN), dopo aver descritto l’approccio per la valutazione del rischio per le sostanze tossiche con una soglia, specifica che *«Quando esistono elementi sufficienti per ritenere verosimile che l’esposizione dell’uomo ad una sostanza possa provocare lo sviluppo di tumori o danni genetici trasmissibili, non sono applicabili fattori di sicurezza»* (CCTN, 1990).

16.4 Il monitoraggio della contaminazione ambientale nei luoghi di lavoro e l’inattendibilità dei sistemi di monitoraggio adottati al Petrolchimico di Porto Marghera

Sul punto va subito detto che le critiche formulate dai Consulenti Tecnici del PM, ingg. G. Nano e P. Rabitti e dal Prof. G.C. Nardelli Consulente Tecnico delle Parti Civili difese dall’Avvocato dello Stato, al sistema di monitoraggio in continuo per il rilevamento del CVM negli ambienti di lavoro del Petrolchimico di Porto Marghera sono tecnicamente ineccepibili e pienamente condivise da questi Consulenti di Parte Civile.

Per comodità espositiva riportiamo di seguito le principali osservazioni circa l’inadeguatezza di tale sistema di monitoraggio e conseguentemente l’inadeguatezza dello stesso a stimare l’esposizione degli addetti al cancerogeno.

Nel seguito si farà riferimento alle Relazioni di consulenza dei Consulenti Tecnici del PM ingg. G. Nano, P. Rabitti ed altri, dal 16 ottobre 1995 al 15 febbraio 1997. (Si precisa che le critiche, le osservazioni e le valutazioni riportate in queste Relazioni sono state ribadite dagli stessi Consulenti Tecnici del PM anche nel presente procedimento nelle loro audizioni e relazioni tecniche).

Relazione del 16 ottobre 1995.

“Fino agli inizi del 1975 il controllo dei livelli di concentrazione nei reparti veniva effettuato mediante campionamento dell’aria nei reparti e successiva analisi gascromatografica (GC).

A partire dal 1975 sono state installate le prime reti di monitoraggio automatico per cui i controlli venivano effettuati prevalentemente tramite la rete nei reparti che ne erano già dotati e manualmente negli altri reparti.

I dati che abbiamo potuto analizzare fino ad ora sono quasi tutti riferiti alla linea di monitoraggio e, comunque, raccolti in modo sistematico in date non antecedenti al mese di aprile 1974. Gli unici bollettini di analisi relativi al 1973 e 1974 (allegato 4) evidenziano livelli di concentrazione ambientale molto elevate durante le operazioni di scarico dell’autoclave, durante le operazioni manutentive e dovute agli sfiati dell’autoclave.”

(...)

“Prima di esaminare i dati in nostro possesso è necessaria una precisazione: le misure effettuate in ambiente in modo manuale ed ancor più quelle rilevate con la linea automatica non sono adeguate a stimare correttamente l’esposizione degli addetti, a questo scopo infatti andrebbero usati sistemi di campionamento personale; tale tecnica era sicuramente nota all’azienda, tanto da essere riportata in allegato ad una relazione tecnica del 1978 (allegato 8)”.

A ulteriore riprova della validità del rilievo sollevato dai consulenti del PM, si segnala che, in altro stabilimento del gruppo Montedison e della stessa Divisione DIPE cui faceva capo il Petrolchimico di Porto Marghera, cioè nello stabilimento di Castellanza, sin dall’inizio degli anni ‘70 le rilevazioni di igiene ambientale relative ai contaminanti negli ambienti di lavoro venivano effettuate con campionatori personali oltre che con quelli fissi. A titolo di esempio in Allegato 17 si producono le comunicazioni interne relative alle *“Misure di igiene ambientale presso il reparto resine fenoliche”* del 21 e 22 gennaio 1972.

“Le linee di campionamento per il monitoraggio delle diverse zone sono costituite da un certo numero di terminali di campionamento (attualmente sono circa 6) che si raccordano, attraverso tronchi, ad un unico punto dove il Gas Cromatografo esegue l’analisi in automatico; ogni Gas Cromatografo serve diverse linee, in genere 10, per cui ogni zona viene controllata con un intervallo di tempo pari a $(2 \times n)$ minuti dove 2 è il tempo di analisi richiesto e n è il numero delle linee collegate (per 10 linee l’intervallo risulta di 20 minuti).”

(...)

“Prendendo ad esempio il reparto CV6 si vede che il valore medio rilevato (da Aprile 1974 a Febbraio 1975) risulta compreso tra 14,78 ppm e 29 ppm, mentre nel mese di Marzo 1975 (primo mese di monitoraggio con linea automatica) il valore scende a 5,27. Un tale deciso miglioramento, a meno di radicali interventi impiantistici, deve essere attribuito all’introduzione del nuovo sistema di campionamento.”

Interventi impiantistici, che sicuramente non sono stati attuati, come abbiamo illustrato nei capitoli precedenti e da ultimo nel capitolo 16.2, e ciò è documentalmente rilevabile; infatti, per esempio, al 30 luglio 1975 - sono i dirigenti della società Montedison che lo affermano - la realizzazione degli interventi risanatori sugli impianti esistenti era ancora allo stadio di *“totale riesame del problema”* (in proposito, si veda il verbale 30 luglio 1975, relativo al gruppo di lavoro “E”, responsabile l’ing. Mozzana, in Allegato 1). In altre parole, questa è la prova del nove della corretta valutazione che hanno dato i Consulenti Tecnici del PM, ingg. G. Nano e P. Rabitti, circa l’inaffidabilità del sistema automatico di monitoraggio introdotto nel marzo 1975 per rilevare l’esposizione degli addetti al cancerogeno in questione.

(...)

“Dai dati riportati in allegato 9 devono essere evidenziati: l’alto numero di superamenti del valore di concentrazione ambientale pari a 50 ppm e il valore medio relativo ad un controllo di 13 giorni al piano terra in prossimità delle pompe di scarico delle autoclavi.”

(...)

“Come precedentemente detto la diminuzione del valore di concentrazione riscontrato in Marzo (1975, ndr) è probabilmente da mettere in relazione al funzionamento delle linee di campionamento per una serie di motivi.

La miscela che arriva al Gas Cromatografo dipende infatti dal valore della concentrazione nei singoli punti di campionamento, dalla portata e dalla lunghezza dei singoli tronchi della linea che trasferiscono il campione al Gas Cromatografo e dalle infiltrazioni attraverso i raccordi dei tronchi.

Nella migliore delle ipotesi il valore misurato dal Gas Cromatografo in questo modo è un valore medio di reparto. Poiché i punti di campionamento possono distare tra di loro alcune decine di metri (per es. nel reparto CV 24-25 le distanze sono comprese fra 50 e 90 metri nella linea 8, fra 20 e 60 metri nella linea 7 e raggiungono i 200 metri nella campanella più distante, ndr) si potrebbe verificare che, per una linea a 6 terminali di campionamento, in uno specifico punto vi sia una concentrazione di 30 ppm e in tutti gli altri una concentrazione prossima allo 0; in questo caso la concentrazione misurata al Gas Cromatografo sarà di circa 5 ppm, la stessa cioè che si misurerebbe se in tutti e 6 i punti di campionamento ci fosse una concentrazione di 5 ppm. A chiunque risulta evidente il limite di un tale modo di misurare; viene, cioè, persa l'informazione relativa alla variabilità spaziale della concentrazione e non permette di evidenziare i punti di maggior rischio.”

Inoltre, non va taciuto che la mancata rilevazione dei punti a maggior rischio, ovvero a maggior esposizione al CVM, comporta anche la non attivazione dei segnali di preallarme e allarme per gli addetti i quali permangono sul luogo di lavoro privi dei mezzi di protezione individuale e di qualunque difesa dal cancerogeno.

(...)

“Se i tronchi della linea non sono bilanciati o vi sono infiltrazioni, l'aria presente in un punto partecipa in modo preferenziale alla composizione della miscela e il valore misurato non può essere considerato rappresentativo neppure del valore medio dell'area.

Le principali cause di malfunzionamento avrebbero potuto essere superate se, per ogni linea, fosse stato collegato un solo terminale, come a suo tempo richiesto dalle organizzazioni sindacali (allegato 13).

La valutazione dell'esposizione degli addetti viene fatta tenendo conto del valore misurato nell'area e del tempo di permanenza nelle varie aree; poiché le aree sono piuttosto ampie e poiché gli addetti possono trovarsi in prossimità di zone a più elevata concentrazione (ad esempio per interventi sulle perdite) l'esposizione calcolata sottovaluta la reale esposizione.

Poiché i Gas Cromatografi utilizzati non misurano i valori di concentrazione superiori a quello di allarme (30 ppm o 25 ppm), nel sistema di calcolo delle esposizioni tali valori (non noti, ma sicuramente superiori al limite di allarme) non vengono conteggiati; a giustificazione di tale procedura si afferma che in caso di allarme gli addetti devono indossare i mezzi di protezione e quindi non risultano esposti.

Questa procedura è un'ulteriore causa di sottovalutazione dell'esposizione personale; infatti, per le considerazioni svolte, in uno o più punti può essere superata la concentrazione di allarme senza che ciò venga rilevato dal Gas

Cromatografo. Anche in caso di superamento del limite di allarme, poiché la misura viene fatta ogni 20 minuti, gli addetti potrebbero restare esposti a tale concentrazione per un tempo variabile tra 0 e 20 minuti (si veda anche la testimonianza riportata in allegato 3 da dove si evince che il tempo di esposizione può anche essere superiore ai 20').”

(...)

“A proposito delle linee automatiche bisogna evidenziare i numerosi guasti, i mancati interventi manutentivi, i problemi di elaborazione dei dati e l'obsolescenza delle macchine riscontrabili nei documenti interni e sui registri giornalieri (allegato 15) che hanno provocato il mancato funzionamento delle linee per interi periodi o l'inattendibilità dei dati rilevati.”

Che il sistema di rilevazione automatica del CVM nell'ambiente di lavoro adottato presso il Petrolchimico di Porto Marghera non consenta né di rilevare le punte di concentrazione del CVM nell'ambiente di lavoro né di stimare le relative esposizioni ponderate nell'arco dell'attività lavorativa giornaliera (otto ore), è un fatto ben focalizzato dai consulenti tecnici del PM nei punti sopra riportati. Qui ci interessa evidenziare ulteriori aspetti della problematica e precisamente:

- ⇒ferme le carenze dei campionamenti dell'aria effettuati nei reparti prima dell'introduzione del sistema automatico (marzo 1975), si deve dire che con il sistema, che per comodità chiameremo “*manuale*”, per ammissione della stessa Montedison (vedasi i bollettini di analisi relativi agli anni 1973 e 1974 citati dai CT del PM in allegato 4 della loro relazione alla quale abbiamo fatto riferimento all'inizio), venivano almeno rilevati i livelli di concentrazione ambientale relativi ad alcune delle fasi di lavorazione a più alta esposizione come, per esempio, lo scarico dell'emulsione acquosa di PVC (lattice) dall'autoclave, gli sfiati dell'autoclave, alcune operazioni manutentive.
- ⇒Con l'adozione del sistema di campionamento automatico questi livelli non vengono più rilevati e “*scompaiono*” quindi gli alti livelli di concentrazione di CVM cui i lavoratori risultavano esposti durante l'esecuzione di numerose altre fasi operative quali la filtrazione del lattice, la pulizia dell'autoclave etc.
- ⇒Questa “*scomparsa*” è inoltre esaltata dalla decisione della dirigenza Montedison di fissare in 25 ppm il livello di concentrazione di CVM al di sopra del quale i valori rilevati dal sistema sono esclusi dal calcolo della esposizione, come si dirà più avanti. Sul punto, diciamo subito che si condividono anche le critiche rigorose formulate dal Prof. G.C. Nardelli sia nel corso della sua audizione che nella relazione tecnica depositata.

Per quanto attiene alla rispondenza alla legge del sistema di monitoraggio in questione, ferme le nostre riserve circa la inadeguatezza del d.P.R. n. 962/1982 ai fini della tutela della salute delle lavoratrici e dei lavoratori esposti al CVM anche per quanto già da noi esposto al precedente capitolo 16.3, conveniamo sulla corretta interpretazione che di tale decreto danno i Consulenti Tecnici del PM laddove richiamano l'art. 3 del decreto ai fini della salvaguardia della salute dei lavoratori “*Il datore di lavoro deve adottare appropriate misure tecniche e organizzative al fine di ridurre ai valori più bassi le concentrazioni di cloruro di vinile monomero cui i lavoratori sono esposti.*”, e l'art. 5 per quanto riguarda l'identificazione tempestiva

dei punti di fuga "Per registrare aumenti della concentrazione di cloruro di vinile monomero deve essere previsto un sistema di controllo che consenta di rilevare tali aumenti nei punti in cui essi possono prodursi.", e, in allegato I a tale decreto, dove vengono definiti i criteri di scelta dei punti di rilevamento, "Le misure della concentrazione del CVM delle zone di lavoro devono essere effettuate scegliendo i punti di campionamento in modo che i risultati ottenuti siano il più possibile rappresentativi del livello di esposizione al CVM dei lavoratori occupati nelle zone di lavoro.". Più avanti si afferma che "É necessario verificare la significatività dei punti di rilevamento confrontando i valori di zona con quelli ottenuti da dispositivi individuali di campionamento e analisi (...). In caso di mancata rappresentatività dei valori all'interno di una zona agli effetti del controllo (...) si considerano soltanto i dati relativi al punto più critico di rilevamento".

Punti critici, lo ribadiamo, che non vengono rilevati dal sistema automatico adottato al Petrolchimico di Porto Marghera per la contaminazione da CVM.

Per quanto precede, è errato affermare, come fanno i consulenti tecnici (Prof. G. Galli, Prof. F.P. Foraboschi, Ing. F. Messineo) degli imputati (A. Burrai, L. Necci, L. Pisani, C. Presotto, A. Sernia, F. Smai, F. Zerbo), "che, pertanto, il sistema di rilevamento installato nei reparti in questione rispondeva pienamente a questa esigenza" (pag. 7 della relazione depositata presso la Cancelleria del G.I.P. il 5/6 settembre 1997) ovvero al rispetto di quanto disposto dal citato d.P.R. 962/82. Si tratta di affermazioni sostanzialmente ribadite anche in questo procedimento dai Consulenti Tecnici degli Imputati e in particolare dai Proff. Foraboschi e Galli nonché dal Prof. Belluco.

Che i Consulenti Tecnici anzidetti errino lo afferma peraltro la stessa Montedison nel documento in atti (di DIMP/TEG/PVC AB/om n. 71 datato 13 dicembre 1978 avente ad oggetto "Bozza di applicazione normativa CEE" a firma Alceste Burri e avente come destinatari vari dirigenti Montedison fra i quali l'ing. Viviani allora responsabile "sicurezza" del gruppo, Allegato 18) laddove si afferma a proposito del "campionamento individuale" la necessità del "**ricorso ai <personal monitors> che permette di verificare che i risultati del sistema automatico di rilevazione siano rappresentativi dell'effettiva esposizione dei vari operatori di reparto.**" Inoltre, in altro documento Montedison agli atti (sempre a firma Burri della Divisione DIMP/PRO/PPR AB/ar del 25/6/1980, Allegato 19), dal titolo "CVM NEGLI AMBIENTI DI LAVORO", al paragrafo "VERIFICA CON PERSONAL" si legge: "**La verifica con <personal> della significatività del collocamento prese gascromatografiche è un obbligo di norma e quindi inevitabile.**

È stato concordato pertanto con le Funzioni di stabilimento (Produzione, PAS e CGQ) che ad ogni sistemazione impianto segua la verifica con <Personal>, almeno nelle zone di polimerizzazione e per un tempo significativo."

Non v'è dubbio che gli anzidetti consulenti tecnici G. Galli, F.P. Foraboschi, F. Messineo sono in errore laddove affermano nella loro relazione (pag. 7) che "il sistema di rilevamento installato nei reparti in questione rispondeva pienamente a questa esigenza" anche se è paradossale che la smentita provenga dalla stessa Montedison.

Circa la correttezza e la necessità nonché l'obbligo di verificare “*con personal*” il posizionamento delle prese gascromatografiche e l'esposizione degli addetti, va anche evidenziato una proprietà intrinseca del cloruro di vinile monomero ovvero dato che “*il cloruro di vinile ha un odore ad alta concentrazione, esso non è di alcun aiuto nel prevenire una esposizione eccessiva.*” (Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd rev. ed., vol 2B Toxicology, pag. 3542). Il problema della soglia olfattiva nell'aria ambiente è stato oggetto di controversia da parte del Prof. Pasquon nel corso della sua audizione del 21 settembre 1999. Pertanto il tema necessita della seguente ulteriore precisazione.

Il prof. Italo Pasquon, a proposito della soglia olfattiva umana per il CVM afferma: « ... *in quest'aula io ho sentito varie affermazioni, concentrazioni, soglia olfattiva del CVM, io ho sentito 40.000.* »

OMISSIS

Il Chemical Abstract del 1973, Volume 79 al numero 699892 riporta (...) quanto indicato in questo lucido.

La concentrazione percepibile in aria di CVM per i lavoratori non addetti è di 10 ppm, per i lavoratori addetti è di 20 ppm, quindi siamo ben lontani dai 4 mila o 5 mila. Il 60 % dei lavoratori addetti percepisce l'odore a 500 ppm, il 100 % a concentrazioni di almeno 1.000 ppm ».

Il professor Pasquon si è però dimenticato di citare fonti ben più autorevoli e note a livello scientifico, che pongono tale soglia a livelli ben più elevati, che si riportano nella tabella 16.1 che segue.

TABELLA 16.1

La soglia olfattiva umana al Cloruro di Vinile Monomero nell'aria ambiente

Autore	Pubblicazione	Soglia olfattiva per l'uomo (Concentrazione del CVM nell'aria ambiente in ppm)
P.L. Viola	“La malattia da cloruro di vinile” in La Medicina del Lavoro, volume 65, n. 3 – 4, 1974, pp. 81 – 99	5.000
L. Rousselin e M. Faicy	“Le nez, les produits chimiques et la sécurité”, INRS, Cahiers de Notes Documentaires, n. 124, 3° trimestre 1986, pp. 331-344	3.000
D. Henschler	“Toxikologisch-Arbeitmedezinenische Begeündung von MAK-verte”, Verlag Chemie	25.000
F.A. Patty	“Industrial hygiene and Toxicology”, Volume 8, Interscience publishers, 1967	4.000

In altri termini, la sensibilità olfattiva non è di alcun aiuto al lavoratore esposto ai fini di avvertire l'esposizione al CVM che sta subendo, di qui una ragione in più della necessità di eseguire il monitoraggio sia con i campionatori personali che con appropriati sistemi di rilevamento in continuo, con linee "monoterminale".

Circa l'inadeguatezza del sistema automatico di monitoraggio del CVM adottato presso il Petrolchimico di Porto Marghera, costituito da linee di campionamento multiterminali, denunciata dai Consulenti Tecnici del PM, essa non solo è fondata per le elementari ragioni tecniche già esposte ma è anche rilevabile documentalmente nella comunicazione interna Montedison del 7 giugno 1979 avente ad oggetto: "Terminali linee gascromatografi" a firma dott. Capodaglio (Allegato 20), che fra l'altro recita "...L'obiezione di considerare valori medi e quindi dotati di minore variabilità anziché valori singoli, potrebbe essere controbattuta affermando che l'allarme potrebbe essere posto a 30 (ppm, ndr) diviso n, dove n indica il numero delle prese campione per stream, garantendo così che nessuna posizione ha superato il limite delle 30 ppm prescritto dalla normativa..." Anche da questo documento Montedison emerge in modo incontrovertibile che il sistema automatico di rilevamento del CVM negli ambienti di lavoro presso il Petrolchimico di Porto Marghera era ed è incapace di rilevare le effettive concentrazioni di CVM nei singoli punti dell'impianto e nelle diverse fasi di lavorazione svolte nel turno di lavoro dagli addetti. Inoltre dallo stesso documento, che con altre parole ha evidenziato <l'effetto diluizione> del contaminante intrinsecamente generato dal sistema di rilevamento multiterminale, risulta chiaramente che la decisione di procedere nell'installazione di tale sistema è stata effettuata scientemente per ragioni che nulla hanno a che spartire con la tecnica e la scienza. Che dire poi della affermazione in chiusura del documento "...che in ogni modo, attorno ad un punto, è sempre preferibile rilevare il possibile che il nulla." Insomma, sembra di capire che il relatore del documento suggerisca ai dirigenti aziendali di rispondere, alle rappresentanze sindacali che chiedevano l'installazione di "linee mono stream" (monoterminale) come corretto metodo per il monitoraggio, con la <scientifica> giustificazione che è <meglio rilevare qualcosa che niente>.

In riferimento allo "effetto diluizione" che viene intrinsecamente attuato dal sistema di rilevazione automatica in questione rispetto alle effettive concentrazioni di CVM presenti nell'ambiente di lavoro, lo stesso fenomeno è stato documentato sperimentalmente dai Consulenti Tecnici del PM nel corso dei sopralluoghi effettuati il 20 giugno e il 17 luglio 1996 presso gli impianti di polimerizzazione CV 24/25.

Sul punto, nel dare qui per richiamata la relazione 30 agosto 1996 dei C.T. del PM V. Cocheo, F. Merli, G. Nano, P. Rabitti, G. Todaro, evidenziamo graficamente quanto riscontrato dai C.T., e cioè che il sistema automatico di rilevamento del CVM installato presso il Petrolchimico è completamente inaffidabile (vedi figure 16.1 e 16.2).

Queste figure, fra l'altro, dimostrano che il sistema di rilevazione automatica in questione non consente neppure di praticare l'ipotesi suddetta del dott. Capodaglio, e cioè di dividere la soglia di allarme per il numero dei terminali di campionamento. Infatti i C.T. del PM nelle loro rilevazioni hanno dimostrato che, a causa

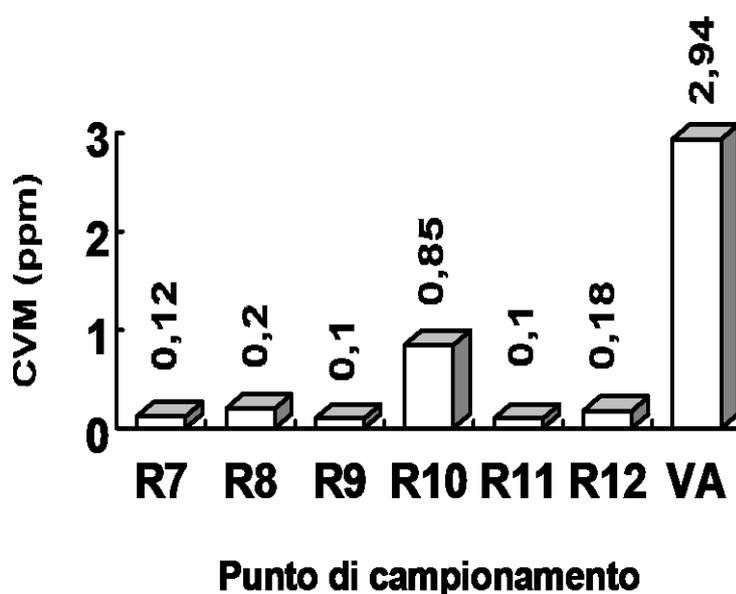
dell'inaffidabilità del sistema, alimentando una concentrazione a titolo noto di CVM in uno qualsiasi dei terminali, il sistema non riesce a leggere il giusto valore medio (pari alla concentrazione attesa di 1/6 di quella alimentata, ove 6 è il numero di terminali attivi collegati al sistema), ma valori generalmente assai inferiori.

Fra le prove effettuate dai C.T. del PM vi è stata anche quella *“di alimentare il terminale 10 (portata precedentemente misurata: 1,2 l/m) chiudendo tutti gli altri, con CVM contenuto in due bombole con concentrazioni rispettivamente di 15,3 ppm in azoto (bombola n. 44990 SIAD RF13,174 del 24.5.94) e 14,7 ppm in aria (bombola n. 19875 SIAD RF 21.359). Prima di effettuare le misure, è stata nuovamente misurata la portata (1,5 l/m) cheè risultata sostanzialmente uguale alla sommatoria delle portate misurate nei vari terminali della linea (1,6 l/m)” (...)* *“la concentrazione di CVM misurata è risultata circa il 40% di quella alimentata” (rispettivamente 6,25 ppm e 5,72 ppm invece degli alimentati 15,3 ppm e 14,7 ppm)*

A riprova che il difetto non risiedeva nell'apparecchiatura gascromatografica, ma nel sistema di campionamento plurilinea e multiterminale, i C.T. del PM hanno provveduto ad alimentare direttamente al gascromatografo (escludendo tutta la linea di campionamento a valle dello strumento) una concentrazione di CVM a titolo noto (14,7 ppm) ottenendo in questo caso dallo strumento la lettura prossima al valore alimentato (15.5 ppm).

Le figure 16.1 e 16.2 che seguono illustrano in modo incontrovertibile che i dati rilevati dal sistema sono errati e sottostimano grandemente l'esposizione degli addetti.

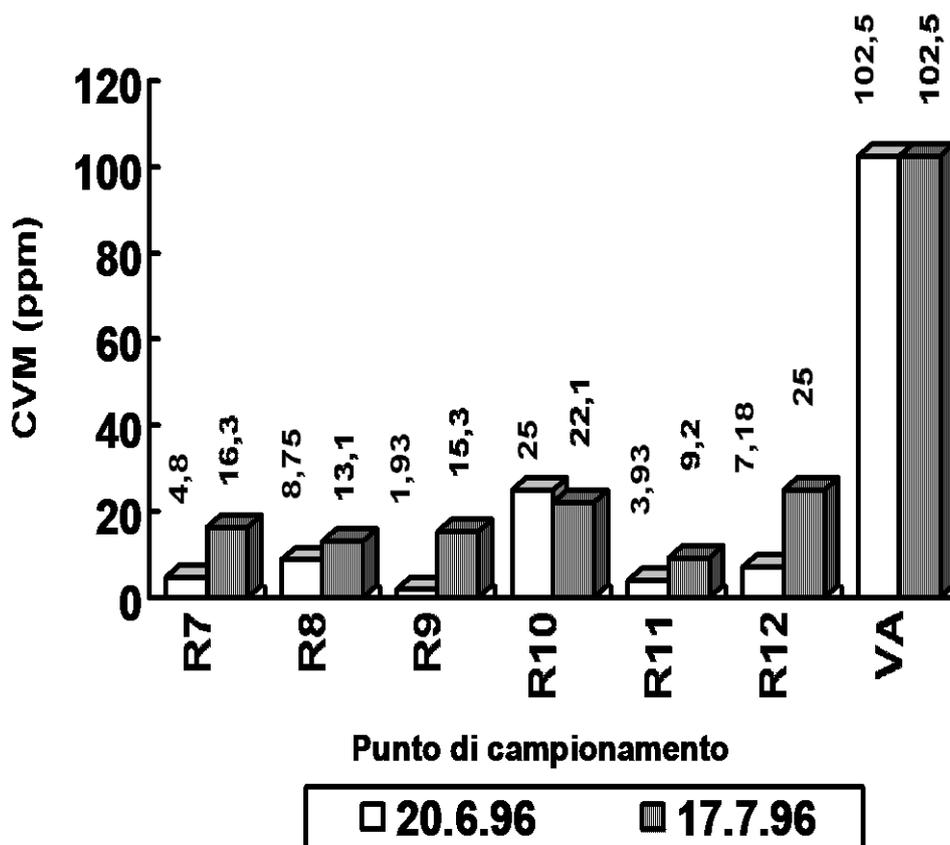
Figura 16.1
Concentrazioni di CVM misurate dal sistema alimentando ogni punto di campionamento della linea 7 con 2,94 ppm di CVM



Note.

1. I valori presentati in Fig. 16.1 sono tratti dalla Tab. 2 della relazione 30 agosto 1996 dei C.T. del PM.
2. VA = valore di concentrazione del CVM alimentato, uno dopo l'altro, in ogni punto terminale di campionamento della linea 7.
3. R7 ÷ R12 = valori della concentrazione rilevata in ognuno dei sei punti terminali della linea 7 dal sistema di monitoraggio automatico in questione.
4. I valori di 0,1 ppm indicati nei punti R9 e R11 sono da leggersi < 0,1 ppm.
5. **Risulta evidente che i valori riscontrati dal sistema sono, in ogni punto di campionamento, di gran lunga inferiori alla concentrazione di 2,94 ppm alimentata in ognuno di essi.**

Figura 16.2
Concentrazioni di CVM misurate dal sistema alimentando ogni punto di campionamento della linea 7 con 102,5 ppm di CVM.
(Sperimentazioni del 20 giugno e 17 luglio 1996)



Note.

1. I valori presentati in Fig. 16.2 sono tratti dalle Tab. 3 e 7 della relazione 30 agosto 1996 dei C.T. del PM.
2. VA = valore di concentrazione del CVM alimentato, uno dopo l'altro, in ogni punto terminale di campionamento della linea 7.
3. R7 ÷ R12 = valori della concentrazione rilevata rilevata in ognuno dei sei punti terminali della linea 7 dal sistema di monitoraggio automatico in questione.
4. I valori di 25 ppm indicati per i punti R10 e R12 sono da leggersi >25 ppm; il sistema non misura e quindi non registra i valori superiori a 25 ppm.
5. **Risulta evidente che i valori riscontrati dal sistema sono, in ogni punto di campionamento, di gran lunga inferiori alla concentrazione di 102,5 ppm alimentata in ognuno di essi.**

Per quanto evidenziato anche nelle suddette figure 16.1 e 16.2, sono da considerare inattendibili i valori riportati nei grafici di Fig. 1, 2, 3 e 4 (pagg. 4, 5, 6 e 7) e nei grafici riportati nelle pagine da 17 a 20 della relazione depositata il 5/6 settembre 1997 dei Prof. G. Galli, Prof. F.P. Foraboschi e Ing. F. Messineo, Consulenti Tecnici degli Imputati A. Burrai e altri, nonché i valori riportati nei grafici di pag. 48 e 50 della relazione 5 settembre 1997 di Prof. F.P. Foraboschi e Ing. F. Messineo, Consulenti Tecnici degli imputati F. Zerbo e altri (Documenti in atti).

Ancora circa la non validità del suddetto sistema di rilevamento automatico, si vuole segnalare che, a fronte dell'insistenza riscontrabile nelle relazioni dei Consulenti Tecnici degli Imputati nel sostenere l'adeguatezza dei sistemi con linee multiterminali adottati nel 1975 da Montedison (e mantenuti da Enichem, da Enimont e da ultimo da EVC), una smentita viene dalla stessa EVC che, nello stabilimento di Porto Marghera attualmente ha in corso la sostituzione di tale sistema con altro caratterizzato da linee "monostream" (monoterminale) collegate ad uno spettrometro di massa, come risulta dal documento EVC agli atti (allegato 6 alla relazione 30 agosto 1996 dei CT del PM). Sul punto, per non generare equivoci, diciamo subito che condividiamo le osservazioni fatte dagli stessi Consulenti Tecnici del PM, nella suddetta relazione del 30 agosto 1996, circa il "nuovo sistema di monitoraggio" ovvero: *"Il nuovo sistema che verrà installato, che utilizza uno spettrometro di massa, èpiù sensibile e selettivo di quello attuale. La maggiore sensibilità e selettività dello spettrometro di massa rispetto al gascromatografo non migliora la sicurezza degli addetti, mentre il passaggio dalle linee pluriterminale a linee monoterminale consente di valutare l'effettiva esposizione in ogni singola zona di lavoro"* (monitorata, ndr).

Inoltre i Consulenti Tecnici del PM rilevano giustamente che *"Il campionamento monoterminale poteva essere realizzato anche con il sistema gascromatografico"* consentendo un corretto monitoraggio dell'esposizione degli addetti, al di là e ben prima della benvenuta adozione di uno strumento analitico più raffinato quale lo spettrometro di massa. Ancora, gli anzidetti Consulenti fanno opportunamente rilevare che nella relazione in questione inviata dalla EVC, *"non viene specificato nulla sulla registrazione dei dati più elevati di 25 ppm che attualmente vengono tagliati. Da un punto di vista del rischio e della sua gestione (a nostro parere il rischio non va gestito ma eliminato!, ndr), è più importante la registrazione di valori alti che la sensibilità sui bassi valori; attribuire ad una misura il valore di 0,1 invece di 0,05 oppure 0,0 cambia di poco la valutazione dell'esposizione quando il limite è di 3 come media annua"*.

Alla inattendibilità dei dati rilevati con il sistema automatico adottato da Montedison, dimostrata documentalmente e per le ragioni suesposte (sistema di rilevamento con linee multiterminale), contribuisce inoltre un'ulteriore fattore dovuto al sistema applicato al Petrolchimico per il trattamento dei dati e per il calcolo dei valori di esposizione. Ci riferiamo a quanto rilevato dai Consulenti Tecnici del PM nella relazione degli ingg. G. Nano e P. Rabitti del 21 giugno 1996, e cioè che *"Il sistema di calcolo delle esposizioni viene effettuato imputando manualmente i dati registrati dal gascromatografo senza cioè un'acquisizione diretta da parte del calcolatore (questo a tutt'oggi) cosa che rende il sistema vulnerabile agli errori di imputazione e*

di dimenticanza (ivi compresa la possibile selezione dei dati, ndr).” Sul punto, si veda anche la relazione dei C.T. del PM V. Cocheo e altri del 30 agosto 1996, laddove si dice “I risultati delle misure registrati su materiale cartaceo, vengono trasferiti al S.I.A. dell’Enichem SpA, dove vengono inseriti manualmente in un elaboratore per il calcolo dell’esposizione degli addetti.”

Inoltre aggiungiamo alcuni elementi importanti che, a nostro avviso, non sono stati sufficientemente focalizzati dai Consulenti Tecnici del PM e che attengono all’intrinseca incapacità del sistema di monitoraggio di rilevare le concentrazioni del cancerogeno nell’ambiente di lavoro e di determinare le corrispondenti esposizioni dei lavoratori relativamente a:

- i periodi intercorrenti tra le letture della concentrazione del CVM nella zona di lavoro, che il sistema di monitoraggio esegue solo ogni 20 minuti;
- i periodi necessari ai singoli lavoratori, in relazione alla specifica posizione di lavoro, per reperire i dispositivi di protezione individuale (normalmente collocati al di fuori delle zone di lavoro del reparto, presso un luogo sicuramente non interessato dalla contaminazione) che sono indispensabili per eseguire la ricerca della causa delle fughe del cancerogeno (da una moltitudine di possibili fonti in impianti ubicati su una vasta area, di alcuni ettari, e su diversi piani, con strutture alte fino a 40 metri), operazione prescritta dalle procedure operative a seguito della segnalazione del superamento delle concentrazioni di preallarme e di allarme.

Infatti, il sistema di monitoraggio automatico non registra i valori della concentrazione raggiunta in caso di superamento del livello di allarme (25 ppm). Tale concentrazione potrebbe raggiungere altissimi livelli e non essere nemmeno avvertita dai lavoratori stante la alta soglia di rilevabilità olfattiva del CVM (5000 ppm, secondo P.L. Viola in “La malattia da cloruro di vinile”, relazione presentata al XXXV Congresso Nazionale della Società Italiana di Medicina del Lavoro, Pisa, 2 novembre 1972).

Le possibili alte esposizioni, per periodi fino a 20 minuti nonché per il tempo necessario a proteggersi con i dispositivi personali, non vengono assolutamente rilevate dal sistema di monitoraggio in questione e pertanto neppure queste vengono conteggiate per il calcolo della effettiva esposizione al CVM degli addetti. È presumibile che questo sia stato uno dei principali motivi dell’opposizione dei dirigenti delle società coinvolte nel presente procedimento penale all’adozione dei campionatori personali che, invece, avrebbero evidenziato l’effettiva esposizione dei lavoratori e inevitabilmente avrebbero dimostrato l’inattendibilità del sistema di monitoraggio automatico adottato presso il Petrolchimico.

Risultano pertanto incomprensibili le conclusioni dei Proff. G. Galli e F.P. Foraboschi e ing. F. Messineo, C.T. degli Imputati laddove affermano (pag. 16 di 21) che i C.T. del PM hanno “*riconosciuto ... nella relazione del 15.2.1997 ... che le linee pluriterminali forniscono «un campione medio di tutta un’area».*” Come già detto, si tratta di conclusioni ribadite dagli stessi Proff. Foraboschi e Galli nel presente procedimento.

È vero il contrario. Infatti, sul punto, i C.T. del PM, nelle conclusioni della relazione 15.2.1997, scrivono: “*Ricordiamo che nella precedente perizia era stato messo in evidenza come le linee pluriterminale siano in grado di dare un valore medio di area*

solo se le portate di tutti i terminali sono bilanciate (cosa che non si verifica, come è stato ampiamente documentato nella relazione 30 agosto 1996 degli stessi CT, ndr)”. Infatti i C.T. del PM, nelle medesime conclusioni, sottolineano - giustamente - che ciò potrebbe “avvenire solo per le linee dotate di flussimetri di regolazione sul singolo terminale (sale autoclavi, linee 7 e 8) mentre per le altre linee il valore fornito non è rappresentativo dell’area, dipendendo dalla portata dei singoli terminali”. Conclusioni anch’esse ribadite nel presente procedimento dai Consulenti Tecnici del PM.

È quindi priva di ogni fondamento tecnico - scientifico l’affermazione dei suddetti C.T. degli Imputati che, contro ogni evidenza dei fatti, nelle loro conclusioni sostengono: *“il sistema è quindi idoneo a fornire il valore di esposizione media dei lavoratori.”*

Per valutare correttamente l’esposizione degli addetti, lo ribadiamo con i C.T. del PM, *“che il sistema per la valutazione debba essere il campionamento personale, sistema previsto anche dalla legislazione sul CVM”*.

Il mancato monitoraggio del 1,2-DCE negli ambienti di lavoro non consente di disporre dei valori delle concentrazioni – elevati – cui sono stati esposti nel tempo e tuttora gli addetti, diretti e indiretti, agli impianti della filiera produttiva DCE/CVM/PVC.

In altri termini, questa grave inadempienza delle suddette Società ci priva della possibilità di stabilire la qualità e la quantità delle esposizioni degli addetti (ivi compresi i dipendenti delle imprese appaltatrici che hanno operato ed operano sugli impianti di tale filiera): **qualità** comunque costituita da agenti tossici, mutageni e cancerogeni e **quantità** costituita dall’esposizione dei lavoratori ad elevate concentrazioni dei due cancerogeni 1,2-DCE e CVM. Per non dire dei possibili effetti additivi e sinergici estremamente negativi per la salute dei lavoratori esposti a questi tossici.

La gravità di questi fatti in tema di mancato monitoraggio del cancerogeno 1,2-DCE si va *“a sommare”* a quella già esposta relativa alla intrinseca incapacità del sistema di monitoraggio del CVM, esistente presso il Petrolchimico di Porto Marghera, di rilevare le reali ed elevate concentrazioni del cancerogeno.

Fermo quanto già esposto al capitolo 16.3 e cioè la necessità di eliminare qualsiasi esposizione ad agenti cancerogeni per tutelare la salute (livello di esposizione uguale a zero, l’unico scientificamente valido), nel caso di specie va pure sottolineato che, secondo il Contratto Collettivo Nazionale di Lavoro per l’industria chimica⁴, bisogna adottare per il calcolo del TLV la formula relativa all’esposizione a miscele di componenti che *“hanno effetti tossicologici simili”*, come è il caso dell’1,2-DCE e del CVM: per esempio entrambi sono composti organici clorurati con proprietà mutagene, cancerogene, epatotossiche e neurotossiche. In particolare, la formula prevista per il calcolo del TLV, pur con i suoi molti limiti, tiene conto degli *“effetti additivi”* derivanti da tale esposizione. Sul punto, per brevità, si dà qui per ritrascritto quanto abbiamo esposto sulla medesima problematica al capitolo 6.5.

⁴ Si veda la pagina 283 del CCNL, ed. Fratelli Spada spa/FULC, Roma, 1994,

Da ultimo, ci preme sottolineare che l’Azienda non solo non ha effettuato il dovuto e corretto monitoraggio delle esposizioni agli agenti tossico nocivi cui erano esposti gli addetti a partire dagli anni ’70 quando la problematica della cancerogenesi del CVM è divenuta di dominio pubblico, ma anche precedentemente non rispettava neppure i blandi limiti allora in vigore.

Ferma l’inattendibilità dei valori limite di esposizione per le sostanze cancerogene di cui abbiamo già detto, facciamo riferimento al fatto che anche quando il MAC per il Cloruro di vinile indicato dalla ACGIH era pari a 500 ppm (= 1300 mg/m³) ed era contrassegnato con la lettera C, ovvero si trattava di un valore limite assoluto che “*rappresenta una soglia ben definita che non deve essere mai superata*”⁵, la Montedison SpA non solo esponeva i lavoratori a concentrazioni superiori al MAC ma addirittura scriveva nella propria scheda (vedi Allegato 21) concernente “*Dati fondamentali per l’igiene industriale e la sicurezza*” del Cloruro di vinile monomero⁶, che concentrazioni di **6.000 – 16.000 ppm di CVM** erano da considerarsi come “*Concentrazioni tollerabili per brevi esposizioni*”. In altre parole si vuole evidenziare che, nonostante fosse stato fissato per il CVM un limite Ceiling di 500 ppm, che non doveva mai essere superato nemmeno per brevi periodi, l’Azienda considerava tollerabili livelli di esposizione anche di **32 volte superiori**.

Di più, sempre in quel periodo, la Montecatini Edison SpA, con lettera 1 giugno 1967 (Allegato 22), comunicava al sig. Corò p.ch. Dino, responsabile del reparto CV14-CV16, che “*Le indagini per l’esame obiettivo delle condizioni ambientali del Suo reparto hanno accertato che non esistono i presupposti per la corresponsione a Suo favore dell’indennità in oggetto (Si tratta della “indennità di gravosità o di nocività – art. 14-24, par. b, parte comune CCNL 27.11.1966”, ndr) finora dal Lei goduta.*”

In altri termini, questa comunicazione della Direzione aziendale, tranquillizzante circa la “*non nocività*” esistente nel reparto CV14-CV16, se possibile, è ancor più grave poiché il sig. Corò, come responsabile del reparto, era la persona che doveva trasferire ai lavoratori che operavano alle sue dipendenze le conoscenze sui rischi e sulle misure da adottare per prevenirli.

Ancora, il citato CCNL del 1969, al suo articolo 23, recita: “*1) Non sono ammesse le lavorazioni nelle quali la concentrazione di vapore, polveri, sostanze tossiche, nocive o pericolose, superi i limiti massimi (MAC) stabiliti dalle tabelle della American Conference of Governmental Industrial Hygienists secondo i criteri di applicazione indicati nelle tabelle stesse.*”.

Non v’è dubbio che tali limiti MAC sono stati superati reiteratamente negli ambienti di lavoro degli impianti della filiera produttiva DCE/CVM/PVC, come abbiamo qui e precedentemente documentato.

⁵ Ibidem, pag. 103 e pag. 115 .

⁶ Scheda Montedison n. 58 – 6 novembre 1967, seconda edizione.

17. Sostanze utilizzate e prodotte nei processi produttivi analizzati, loro proprietà chimico-fisiche, tossicologiche e loro classificazione secondo le normative comunitarie, delle agenzie internazionali e delle leggi nazionali.

Nel seguito riportiamo le schede con le proprietà chimico-fisiche e di pericolosità delle principali sostanze presenti negli impianti DCE-CVM-PVC.

I dati qui riportati sono tratti dalle fonti bibliografiche più autorevoli e utilizzate quali:

K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983;

Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials – 8° Ed. 1994

Patty's Industrial Hygiene and Toxicology – 3° ed. 1981

Inoltre, per quanto attiene la classificazione di pericolosità, si è fatto riferimento alla più recente normativa comunitaria sulle sostanze pericolose e precisamente al D.M. 28 aprile 1997 (S.O. alla G.U. n. 192 del 19.8.1997), D.M. 1.9.1998, D.M. 7.7.1999 e alla Direttiva 98/98/CE (G.U. 2° serie speciale n. 15 del 22.2.1999).

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del CVM

In condizioni normali di temperatura e pressione il Cloruro di vinile è un gas incolore, altamente infiammabile, più pesante dell'aria. Viene conservato ed utilizzato allo stato liquido in pressione, additivato con stabilizzanti per prevenirne la polimerizzazione.

Il 95% del CVM è utilizzato per la produzione di polimeri polivinilici (PVC e copolimeri). La parte rimanente è usata per produrre solventi clorurati, quasi esclusivamente 1,1,1 Tricloroetano - Metilcloroformio (Xn - Nocivo, N - pericoloso per l'ambiente).

È stato utilizzato anche come solvente di estrazione nella chimica farmaceutica, come liquido refrigerante e come propellente nelle bombolette spray. Nel 1974 è stato vietato l'uso di CVM come propellente.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il CVM è classificato nella classe A1/3, "Sostanze ritenute cancerogene e/o mutagene e/o teratogene", con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 5 mg/Nm³.

Nome chimico	Cloruro di vinile monomero - CVM
CAS RN	75-01-4
N° CEE EINECS	200-831-0
N° CEE indice classificazione	602-023-00-7
Formula chimica:	CH₂=CH-Cl
Caratteri organolettici	Gas incolore, di odore dolciastro, lieve e piacevole anche ad alte concentrazioni
Peso molecolare:	62,5
Punto di fusione:	- 153,7 °C
Punto di ebollizione:	- 13,9 °C
Peso specifico del liquido:	0,91 a 15/4°C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	2,15
Tensione di vapore:	1,7 atm a 0 °C; 3,5 atm a 25 °C;
Punto di infiammabilità (oc):	- 78 °C
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	4 – 20% v/v (40.000 – 200.000 ppm)

Solubilità in acqua:	0,11 % (1.100 ppm) a 25 °C
Soglia di rilevabilità olfattiva¹:	26-52 mg/m³ ²; 4.000 ppm (debole odore)³; 5.000 ppm⁴; 25.000 ppm⁵
Classificazione di pericolo:	F+ (Estremamente infiammabile) T (Tossico) Cancerogeno di categoria 1
Frase di rischio	R12 - Estremamente infiammabile R45 - Può provocare il cancro
Rischi di incendio:	Molto pericoloso se esposto a calore, fiamme, sostanze ossidanti. Incendi di grandi quantità sono praticamente inestinguibili.
Rischi di esplosione:	Severi se, allo stato gassoso in aria, è sottoposto a calore o fiamma. Inoltre, formando perossidi a contatto con l'aria, può decomporsi esplosivamente.
Rischi rilevanti:	Molto pericoloso; se riscaldato fino alla decomposizione emette fumi altamente tossici di fosgene (COCl₂), HCl, PCDD/PCDF.
Altri rischi	Mutageno e teratogeno sperimentale

¹ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

² Hori M., Y. Kobayashi, and Y. Ota. "Vinyl chloride monomer odor concentration", *Plast. Ind. News*, **18**, 164-168, 1972.

³ Patty Frank A., "Industrial Hygiene and Toxicology", Vol. 2, Interscience Publishers, 1967. Nella più recente edizione (3° ed., 1981) del "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology" vol. 2B, pag. 3542, si recita: "*Benché il cloruro di vinile abbia un odore ad alte concentrazioni, esso non è di alcuna utilità nel prevenire esposizioni eccessive. La effettiva concentrazione dei vapori (in aria, ndr) che può essere rilevata non è mai stata adeguatamente determinata e varia da un individuo all'altro, dalle impurezze nel campione e probabilmente dalla durata dell'esposizione.*"

⁴ Prof. P.L. Viola, "La malattia da cloruro di vinile" in *La Medicina del Lavoro*, vol. 65, n. 3 – 4, 1974, pp. 81 – 99

⁵ Henschler, prof. Dr. D., "Toxikologisch-Arbeitsmedizinische Begründung von MAC-werte", Verlag Chemie.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del 1,2-Dicloroetano

A temperatura e pressione ambiente il 1,2-DCE è un liquido incolore, di odore piacevole e gusto dolce, infiammabile.

Accertato sperimentalmente cancerogeno anche transplacentale, teratogeno e mutageno.

Veleno mortale per ingestione, tossico per inalazione e contatto cutaneo. Forte narcotico. Severo irritante per la pelle e gli occhi e forte irritante locale.

Effetti sistemici per ingestione e inalazione: paralisi senza anestesia (normalmente blocco neuromuscolare), sonnolenza, tosse, itterizia, nausea e vomito, ipermotilità, diarrea, ulcerazione o sanguinamento dallo stomaco, degenerazione del fegato grasso, modifica del ritmo cardiaco, cianosi e coma. Può causare anche dermatiti, edema dei polmoni, effetti tossici sui reni e severi effetti corneali.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il 1,2-DCE è classificato nella classe A1/3, "Sostanze ritenute cancerogene e/o mutagene e/o teratogene", con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 5 mg/Nm³.

Nome chimico	1,2–Dicloroetano; Etilene dicloruro; 1,2-DCE
CAS RN	107-06-2
N° CEE EINECS	203-458-1
N° indice CEE classificazione	602-012-00-7
Formula chimica:	CH₂Cl - CH₂Cl
Peso molecolare:	99
Punto di fusione:	- 35,4 °C
Punto di ebollizione:	83,5 °C
Peso specifico del liquido:	1,25 a 20/4°C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	3,5
Tensione di vapore:	3,3 kPa (0°C); 5,3 kPa (10 °C); 8,5 kPa (20 °C); 13,3 kPa (30 °C) 32,0 kPa (50 °C); 93,3 kPa (80 °C) 61 mm Hg (25 °C)

Concentrazione alla saturazione	90.000 ppm (20°C); 130.000 ppm (30°C)
Punto di infiammabilità (oc):	21 °C
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	6,2÷15,6 % v/v (62000÷156000 ppm)
Solubilità in acqua:	8690 ppm a 20 °C
Azeotropo binario – punto di ebollizione:	
con 1,9 % di acqua	53,3 °C
con 11,5 % di etanolo	54,6 °C
Soglia di rilevabilità olfattiva⁶:	10 ÷ 200 ppm
Classificazione di pericolo:	F (facilmente infiammabile) T (Tossico) Cancerogeno di categoria 2
Frasi di rischio	R11 - Facilmente infiammabile R22 – Nocivo per ingestione R36/37/38 – Irritante per gli occhi, le vie respiratorie, la pelle R45 - Può provocare il cancro
Rischi di incendio:	Liquido infiammabile; rischio di incendio se esposto a calore, fiamme, agenti ossidanti.
Rischi di esplosione:	Moderatamente esplosivo allo stato di vapore, se esposto a fiamme.
Rischi rilevanti:	Molto pericoloso; reazioni violente con alluminio, ammoniaca, etc.; se riscaldato fino alla decomposizione emette fumi altamente tossici di CVM, fosgene (COCl ₂), HCl, PCDD/PCDF.
Altri rischi	Mutageno e teratogeno sperimentale

Nota: Per convertire Mpa in atmosfere, bisogna moltiplicare per 9,87; per convertire kPa in mm di Hg, bisogna moltiplicare per 7,5.

⁶ K. Verschueren, handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del Cloruro di Benzile

In condizioni normali di temperatura e pressione il Cloruro di benzile è un liquido incolore, che fuma al contatto con l'aria umida. Ha un odore pungente e irritante per gli occhi e le mucose dell'apparato respiratorio. I vapori sono più pesanti dell'aria. Viene conservato ed utilizzato allo stato liquido, additivato con stabilizzanti per prevenirne la degradazione.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il Cloruro di Benzile è classificato nella classe D/2, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 20 mg/Nm³.

Nome chimico	Cloruro di benzile; α-Clorotoluene; Benzile Cloruro; Clorometilbenzene; BC
CAS RN	100-44-7
N° CEE EINECS	202-853-6
N° CEE indice classificazione	602-037-00-3
Formula chimica:	C₆H₅CH₂Cl
Caratteri organolettici	Liquido fumante, di odore aromatico pungente e lacrimatorio
Peso molecolare:	126,6
Punto di fusione:	- 43 °C
Punto di ebollizione:	179 °C
Peso specifico del liquido:	1,1 a 18/4°C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	4,36
Tensione di vapore:	1 mm Hg a 22 °C
Concentrazione di saturazione:	6200 ppm a 20 °C; 11000 ppm a 30 °C
Punto di infiammabilità (oc):	93 °C
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	1,1 – 11% v/v (40.000 – 200.000 ppm)

<i>Punto di autoaccensione:</i>	525 °C
<i>Solubilità in acqua:</i>	50 ppm a 5 °C; 250 ppm a 39 °C
<i>Soglia di rilevabilità olfattiva:</i>	0,047 ppm
<i>Classificazione di pericolo:</i>	T (Tossico) Cancerogeno di categoria 3 (CEE) e di classe 2b (IARC)
<i>Frase di rischio</i>	R22 – Nocivo per ingestione R23 – Tossico per inalazione R37/38 - Irritante per le vie respiratorie e per la pelle R41 - Rischio di gravi lesioni oculari R40 – Possibilità di effetti irreversibili
<i>Rischi di incendio:</i>	Moderato, quando esposto a calore o a fiamma
<i>Rischi di esplosione:</i>	Moderato, quando esposto a calore o a fiamma; la decomposizione può raggiungere violenza esplosiva in presenza di metalli quali il ferro
<i>Rischi rilevanti:</i>	Pericolosità tipica dei composti organici clorurati; Reagisce con acqua o vapore formando fumi tossici e corrosivi; può reagire vigorosamente con materie ossidanti; se riscaldato fino alla decomposizione emette fumi altamente tossici di HCl, fosgene (COCl ₂), PCDD/PCDF.
<i>Altri rischi</i>	Genotossico (programma GENOTOX USEPA 1988);

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità dell'Acetilene

L'Acetilene, in condizioni normali di temperatura e pressione è un gas incolore, con odore simile all'aglio, più leggero dell'aria.

Moderatamente tossico per inalazione; narcotico ad alte concentrazioni (in miscela col 40% ed oltre di ossigeno è stato usato in anestesia). Agisce come asfissiante in quanto sposta l'ossigeno dell'aria a concentrazioni che non supportano la vita. L'acetilene commerciale, per la presenza di impurezze, può produrre sintomi prima di raggiungere le concentrazioni di asfissia.

Nella generale pratica industriale l'Acetilene non costituisce un serio rischio tossico, ma esso presenta un grave rischio di incendio ed esplosione se esposto a calore o fiamma e ad agenti ossidanti. Ad alta pressione e moderate temperature, in presenza di aria, l'Acetilene si decompone esplosivamente. In miscela con ossigeno produce detonazioni di grande potenza. Incompatibile, in quanto reagisce decomponendosi, con bronzo, sali di Rame, Cobalto in polvere, Mercurio e suoi sali, Argento e suoi sali, idruri di Rubidio Cesio e Sodio, alogeni, e ossidanti.

Nome chimico	Acetilene, Etino
CAS RN	74-86-2
N° CEE EINECS	200-816-9
N° CEE indice classificazione	601-015-00-0
Formula chimica:	CH \equiv CH
Caratteri organolettici	Gas incolore, di odore simile all'aglio
Peso molecolare:	26,4
Punto di fusione:	- 81,8 °C
Punto di ebollizione:	- 84 °C (sublima)
Peso specifico del liquido (rispetto all'acqua):	0,62 (liquefatto); 0,73 (solido a - 85°C)
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	0,91
Tensione di vapore:	40 atm a 16,8 °C
Punto di infiammabilità (oc):	- 18 °C (c.c.)
Punto di autoaccensione	
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	2,5 – 82% v/v (25.000 – 820.000 ppm)

Solubilità in acqua:	poco solubile
Soglia di rilevabilità olfattiva⁷:	240 mg/m ³ ; 1300 – 2750 mg/m ³
Classificazione di pericolo:	F+ (Estremamente infiammabile)
Frase di rischio	R5/6 – Pericolo di esplosione per riscaldamento; esplosivo a contatto o senza contatto con aria R12 - Estremamente infiammabile
Rischi di incendio:	Molto pericoloso se esposto a calore, fiamme, sostanze ossidanti. Quando è acceso, la fiamma brucia ad altissima temperatura.
Rischi di esplosione:	Severi se, allo stato gassoso in aria, è sottoposto a calore o fiamma. Esplosione anche in assenza di aria, per decomposizione spontanea.
Rischi rilevanti:	Molto pericoloso; è compreso fra le sostanze specifiche sottoposte alla normativa sui rischi di incidenti rilevanti (D.P.R. 175/1988; D. Lgs. 334/1999).

⁷ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del Cloruro di mercurio

Il Cloruro mercurico, in condizioni normali di temperatura e pressione è una polvere bianca cristallina.

È un veleno per l'uomo per ingestione (orale o polmonare) e per contatto cutaneo. Severo irritante per gli occhi e la pelle.

Effetti sistemici: ostruzione respiratoria, nausea e vomito. Produce effetti riproduttivi per ingestione, con aborto; è un teratogeno sperimentale e mutageno.

Nome chimico	Cloruro mercurico, Cloruro di mercurio, Dicloruro di mercurio, Percloruro di mercurio, Mercurio cloruro, Mercurio bicloruro, Mercurio percloruro, Sublimato corrosivo
CAS RN	7847-94-7
N° CEE EINECS	231-299-8
N° CEE indice classificazione	080-010-00-X
Formula chimica:	HgCl₂
Caratteri organolettici	Polvere bianca cristallina
Peso molecolare:	271,5
Punto di fusione:	276 °C
Punto di ebollizione:	302 °C
Peso specifico del solido (rispetto all'acqua):	5,4 a 25°C
Tensione di vapore:	1 mm Hg a 136,2 °C
Concentrazione di saturazione:	6200 ppm a 20 °C; 11000 ppm a 30 °C
Solubilità in acqua:	Moderatamente solubile in acqua fredda; limiti di saturazione: 6,2% (62.000 ppm) a 20°C, 36% a 100 °C.C

<i>Classificazione di pericolo:</i>	T+ (Molto tossico) N (Pericoloso per l'ambiente)
<i>Frase di rischio</i>	R28 – Molto tossico per ingestione R34 – Provoca ustioni (Corrosivo) R48/24/25 – Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata a contatto con la pelle e per ingestione R50/53 – Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico
<i>Rischi di incendio:</i>	no
<i>Rischi di esplosione:</i>	no
<i>Rischi rilevanti:</i>	Quando esposto a calore o a fiamma si decompone emettendo vapori di HCl e Hg.
<i>Altri rischi</i>	Mutageno e teratogeno sperimentale

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità della Trielina

La Trielina, in condizioni normali di temperatura e pressione è un liquido incolore, con caratteristico odore dolce simile al Cloroformio. Non miscibile e poco solubile in acqua, solubile in Alcool, Etere, Acetone, Tetracloruro di carbonio. È un solvente non infiammabile e per questo è stato molto usato per l'estrazione di oli e grassi alimentari e industriali, come sgrassante e smacchiatore (es. lavaggio a secco) prima che venissero accertate le sue caratteristiche cancerogene, mutagene e teratogene.

L'esposizione ai suoi vapori o l'ingestione accidentale provoca severe irritazioni agli occhi e alla pelle, sonnolenza - narcosi - anestesia, allucinazioni e percezione distorta, effetti gastrointestinali. Esposizione prolungata a moderate concentrazioni provoca mal di capo e sonnolenza. Provoca il decesso a seguito di severe esposizioni acute, a causa di fibrillazione ventricolare seguita da infarto.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) la Trielina è classificata nella classe D/2, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 20 mg/Nm³.

Nome chimico	Tricloroetilene; Trielina; 1,2,2-Tricloroetilene
CAS RN	79-01-6
N° CEE EINECS	201-167-4
N° indice CEE classificazione	602-027-00-9
Formula chimica:	CHCl = CCl₂
Peso molecolare:	131,5
Punto di fusione:	- 73/-87 °C
Punto di ebollizione:	86,7 °C
Peso specifico del liquido:	1,46 a 20/4°C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	4,53
Tensione di vapore:	20 mm Hg (0°C) 60 mm Hg (20°C) 95 mm Hg (30°C)
Concentrazione alla saturazione	415 g/m³ (20°C); 643 g/m³ (30°C);

<i>Punto di infiammabilità (oc):</i>	no
<i>Limiti di infiammabilità/esplosività in aria</i>	no
<i>Solubilità in acqua:</i>	1,1 mg/l a 25 °C
<i>Soglia di rilevabilità olfattiva⁸:</i>	100 ÷ 600 mg/m ³ in aria 0,5 ÷ 10 mg/l in acqua
<i>Classificazione di pericolo:</i>	Xn (Nocivo) Cancerogeno di categoria 3
<i>Frase di rischio</i>	R40 – Possibilità di effetti irreversibili R52/53 – Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico
<i>Rischi di incendio:</i>	Liquido non infiammabile; rischio di incendio se esposto a fiamme.
<i>Rischi di esplosione:</i>	Moderatamente esplosivo allo stato di vapore, se esposto a fiamme.
<i>Rischi rilevanti:</i>	Reazioni con alcali, epossidi coi quali forma spontaneamente gas infiammabili di dicloroacetilene. Reazioni violente con alluminio, titanio, Magnesio, etc.; se riscaldato fino alla decomposizione emette fumi altamente tossici di HCl, fosgene (COCl ₂), e anche PCDD/PCDF.
<i>Altri rischi</i>	Mutageno e teratogeno sperimentale

⁸ K. Verschueren, handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del Percloroetilene

Il Percloroetilene, in condizioni normali di temperatura e pressione è un liquido incolore, con odore simile al Cloroformio; chimicamente stabile e non idrolizzabile. È un solvente non infiammabile, usato per l'estrazione di oli e grassi alimentari e industriali, come sgrassante e smacchiatore (es. lavaggio a secco). Per la sua stabilità è usato anche come liquido di scambio termico.

È un accertato cancerogeno, mutageno, teratogeno.

Moderatamente tossico per inalazione; l'esposizione ai suoi vapori provoca severe irritazioni agli occhi e alla pelle, anestesia generale, allucinazioni e percezione distorta, coma ed effetti polmonari.

Moderatamente tossico per ingestione, con irritazione del tratto gastrointestinale. Il contatto con il liquido provoca danni agli occhi e dermatiti.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il Tetracloroetilene è classificato nella classe D/2, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 20 mg/Nm³.

Nome chimico	Tetracloroetilene; Percloroetilene; ; 1,1,2,2-Tetracloroetilene
CAS RN	127-18-4
N° CEE EINECS	204-825-9
N° indice CEE classificazione	602-028-00-4
Formula chimica:	CCl₂ = CCl₂
Peso molecolare:	165,8
Punto di fusione:	- 23 °C
Punto di ebollizione:	121 °C
Peso specifico del liquido:	1,6 a 20/4°C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	5,83
Tensione di vapore:	14 mm Hg (20°C) 24 mm Hg (30°C)
Concentrazione alla saturazione	126 g/m³ (20°C); 210 g/m³ (30°C);
Punto di infiammabilità (oc):	no

Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	no
Solubilità in acqua:	150 mg/l a 25 °C
Soglia di rilevabilità olfattiva⁹:	30 ÷ 480 mg/m ³ in aria 0,3 ÷ 5 mg/l in acqua
Classificazione di pericolo:	Xn (Nocivo) N (Pericoloso per l'ambiente) Cancerogeno di categoria 3
Frase di rischio	R40 – Possibilità di effetti irreversibili R51/53 – Tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico
Rischi di incendio:	Liquido non infiammabile.
Rischi di esplosione:	No
Rischi rilevanti:	Reazioni violente con metalli, soda caustica; se riscaldato fino alla decomposizione emette fumi altamente tossici di HCl, fosgene (COCl ₂), e anche PCDD/PCDF.
Altri rischi	Cancerogeno, Mutageno e teratogeno sperimentale. Ecopersistente, non si idrolizza.

⁹ K. Verschueren, handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità dell'Etilene

L'Etilene, in condizioni normali di temperatura e pressione è un gas incolore, di odore e gusto dolce, infiammabile.

Ha potere asfissiante in quanto sposta l'ossigeno dell'aria; fitotossico.

In alte concentrazioni causa anestesia.

Se esposto a calore o a fiamme presenta elevato pericolo di incendio e di esplosione.

È stato coinvolto in numerosi incidenti industriali rilevanti.

Nome chimico	Etilene, Acetene
CAS RN	74-85-1
N° CEE EINECS	200-815-3
N° CEE indice classificazione	601-010-00-3
Formula chimica:	CH₂=CH₂
Caratteri organolettici	Gas incolore, di odore e gusto dolciastro
Peso molecolare:	28
Punto di fusione:	- 169,4 °C
Punto di ebollizione:	- 103,9 °C
Peso specifico del liquido:	0,61 a 0°C (gas liquefatto)
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	0,98
Tensione di vapore:	> 40 atm a 20 °C
Punto di infiammabilità (oc):	- 181 °C
Temperatura di autoaccensione	490 °C =
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	2,7 – 36% v/v (27.000 – 360.000 ppm)
Solubilità in acqua:	25,6 % a 0 °C; 131 mg/l a 20 °C
Soglia di rilevabilità olfattiva¹⁰:	20 – 200 – 700 – 1400 mg/m³
Classificazione di pericolo:	F+ (Estremamente infiammabile)
Frase di rischio	R12 - Estremamente infiammabile

¹⁰ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

<i>Rischi di incendio:</i>	Molto pericoloso se esposto a calore e fiamme.
<i>Rischi di esplosione:</i>	Severi se, allo stato gassoso in aria, è sottoposto a calore o fiamma. Se emesso allo stato liquido forma nubi esplosive (BLEVE)
<i>Rischi rilevanti:</i>	Molto pericoloso; se riscaldato fino alla decomposizione emette fumi acri e irritanti. È compreso fra le sostanze specifiche sottoposte alla normativa sui rischi di incidenti rilevanti (D.P.R. 175/1988; D. Lgs. 334/1999.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità dell'Acido cloridrico

L'Acido cloridrico puro, in condizioni normali di temperatura e pressione, è un gas fumante, fortemente corrosivo e con odore pungente, non infiammabile, totalmente solubile in acqua.

Veleno per l'uomo per qualsiasi via. Mediamente tossico per inalazione e per ingestione. Corrosivo e irritante per la pelle, gli occhi e le mucose. Brevi esposizioni a 35 ppm causano irritazioni alla gola.

Mutageno, teratogeno sperimentale.

Nell'uso industriale i rischi principali sono connessi a spandimenti e rilasci ed al coinvolgimento in incendi.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) l'Acido cloridrico è classificato nella classe C/3, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 30 mg/Nm³.

Nome chimico	Acido cloridrico, cloruro di idrogeno
CAS RN	7647-01-0
N° CEE EINECS	231-595-7
N° CEE indice classificazione	017-002-00-2
Formula chimica:	HCl
Caratteri organolettici	Gas o liquido incolore, fumante, di odore pungente
Peso molecolare:	36,5
Punto di fusione:	- 114,3 °C
Punto di ebollizione:	- 84,8 °C
Peso specifico del liquido:	1,194 a -26°C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	1,639 a 0°C
Tensione di vapore:	4 atm a 18 °C
Solubilità in acqua:	100 %
Classificazione di pericolo:	T (Tossico) C (Corrosivo)

<i>Fraasi di rischio (HCl anidro e in soluzione acquosa fino al 5%)</i>	R23 – Tossico per inalazione R35 – Provoca gravi ustioni
<i>Rischi di incendio:</i>	Se esposto a calore e fiamme emette fumi tossici.
<i>Rischi di esplosione:</i>	Reazioni violente ed esplosive con numerose sostanze
<i>Rischi rilevanti:</i>	È compreso fra le sostanze specifiche sottoposte alla normativa sui rischi di incidenti rilevanti (D.P.R. 175/1988; D. Lgs. 334/1999.
<i>Altri rischi</i>	Mutageno e teratogeno sperimentale

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del Cloro

Il cloro, in condizioni normali di temperatura e pressione è un gas giallo verde, più pesante dell'aria; viene stoccato allo stato compresso liquefatto.

Altamente irritante per inalazione (3 ppm) e per contatto con la pelle, gli occhi e le mucose. Mutageno.

Effetti sistemici per inalazione: enfisema, edema o congestione cronico polmonare.

A contatto con l'umidità (dell'aria o del corpo umano) forma acido cloridrico; entrambe le sostanze causano infiammazione dei tessuti con cui vengono in contatto.

A concentrazioni di 3,5 ppm è rilevabile olfattivamente; a 15 ppm causa immediate irritazioni della gola; a 50 ppm è pericoloso mentre a 1000 ppm è mortale anche per brevi esposizioni.

È un forte ossidante e provoca incendi ed esplosioni a contatto con numerose sostanze chimiche ossidabili.

È stato coinvolto in numerosi incidenti rilevanti con gravi conseguenze per l'uomo.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il Cloro è classificato nella classe C/2, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 5 mg/Nm³.

Nome chimico	Cloro
CAS RN	7782-50-5
N° CEE EINECS	231-959-5
N° CEE indice classificazione	017-001-00-7
Formula chimica:	Cl₂
Caratteri organolettici	Gas o liquido giallo-verde, di odore caratteristico
Peso molecolare:	70,9
Punto di fusione:	- 101 °C
Punto di ebollizione:	- 34,5 °C
Peso specifico del liquido:	1,47 a 0°C (3,65 atm)
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	2,49 a 0°C
Tensione di vapore:	5,3 ate a 20 °C
Solubilità in acqua:	solubile

<i>Soglia di rilevabilità olfattiva:</i>	3,5 ppm
<i>Classificazione di pericolo:</i>	T (Tossico) N (Pericoloso per l'ambiente)
<i>Frase di rischio</i>	R23 – Tossico per inalazione R36/37/38 – irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle R50 – Altamente tossico per gli organismi acquatici
<i>Rischi di incendio:</i>	Se esposto a calore e fiamme emette fumi tossici.
<i>Rischi di esplosione:</i>	Reazioni violente ed esplosive con numerose sostanze
<i>Rischi rilevanti:</i>	È compreso fra le sostanze specifiche sottoposte alla normativa sui rischi di incidenti rilevanti (D.P.R. 175/1988; D. Lgs. 334/1999.
<i>Altri rischi</i>	Mutageno

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità dell'Ammoniaca

L'Ammoniaca anidra, in condizioni normali di temperatura e pressione è un gas, con odore estremamente pungente, infiammabile. Viene conservato allo stato compresso liquefatto.

Veleno sperimentale per inalazione. Irritante per gli occhi, le mucose e sistemico. Mutageno.

Rischio di esplosione se esposto a fiamma o coinvolto in incendio. I vapori in aria esplodono con detonazione se coinvolti in un incendio. Reazioni violente a contatto con interalogeni, 1,2-Dicloroetano, alogenuri metallici e forti ossidanti. Forma miscele esplosive sensitive con aria e idrocarburi, metalli pesanti e loro composti.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) l'Ammoniaca è classificata nella classe C/4, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 250 mg/Nm³.

Nome chimico	Ammoniaca, Ammoniaca anidra
CAS RN	7664-41-7
N° CEE EINECS	231-635-3
N° CEE indice classificazione	007-001-00-5
Formula chimica:	NH₃
Caratteri organolettici	Gas o liquido incolore, di odore estremamente pungente
Peso molecolare:	17
Punto di fusione:	- 77 °C
Punto di ebollizione:	- 33,3 °C
Peso specifico del liquido:	0,77 g/l a 0°C, 0,82 a - 79 °C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	0,6 a 0°C
Tensione di vapore:	10 atm a 25,7 °C
Solubilità in acqua:	facilmente solubile al 100 %
Soglia di rilevabilità olfattiva:	
Temperatura di autoaccensione	651 °C =
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	16 – 25% v/v

Classificazione di pericolo:	T (Tossico) N (Pericoloso per l'ambiente)
Frase di rischio	R10 - Infiammabile R23 – Tossico per inalazione R34 – Provoca ustioni R50 – Altamente tossico per gli organismi acquatici
Rischi di incendio:	Se esposto a calore e fiamme emette fumi tossici.
Rischi di esplosione:	Esplosivo se esposto a fiamme. Reazioni violente ed esplosive con numerose sostanze
Rischi rilevanti:	È compreso fra le sostanze specifiche sottoposte alla normativa sui rischi di incidenti rilevanti (D.P.R. 175/1988; D. Lgs. 334/1999.
Altri rischi	Mutageno

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del Cicloesano

Il Cicloesano , in condizioni normali di temperatura e pressione è un liquido incolore, di odore simile all'acetone. È usato come solvente del PVC.

Severo irritante per la pelle e gli occhi. Irritante e narcotico per inalazione.

Moderatamente tossico per ingestione e inalazione.

Effetti sistemici per inalazione: cambiamento del senso del gusto, irritazione della congiuntiva, effetti sul sistema respiratorio.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il cicloesano è classificato nella classe D/3, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 150 mg/Nm³.

Nome chimico	Cicloesano
CAS RN	108-94-1
N° CEE EINECS	203-631-1
N° CEE indice classificazione	606-010-00-7
Formula chimica:	C₆H₁₀O
Caratteri organolettici	Liquido incolore, di odore simile all'acetone
Peso molecolare:	98,2
Punto di fusione:	- 45 °C
Punto di ebollizione:	115,6 °C
Peso specifico del liquido:	0,95 a 20/4°C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	3,4
Tensione di vapore:	4 mm Hg a 20 °C; 10 mm Hg a 38,4 °C
Concentrazione di saturazione:	19.000 mg/m³ a 20 °C; 32.000 mg/m³ a 30 °C
Punto di infiammabilità (oc):	44 °C
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	1,1 % v/v (a 100 °C)

<i>Punto di autoaccensione:</i>	420 °C
<i>Solubilità in acqua:</i>	23.000 mg/l a 20 °C
<i>Soglia di rilevabilità olfattiva¹¹:</i>	da 0,02 a 700 mg/m³
<i>Classificazione di pericolo:</i>	Xn (Nocivo)
<i>Frase di rischio</i>	R10 – Infiammabile R20 – Nocivo per inalazione
<i>Rischi di incendio:</i>	Moderato, quando esposto a calore o a fiamma e ad agenti ossidanti
<i>Rischi di esplosione:</i>	Moderato, quando esposto a calore o a fiamma; la decomposizione può raggiungere violenza esplosiva in presenza di agenti ossidanti
<i>Rischi rilevanti:</i>	Reagisce violentemente a contatto con materie ossidanti; se riscaldato fino alla decomposizione emette fumi acri e irritanti
<i>Altri rischi</i>	Mutageno e teratogeno sperimentale

¹¹ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del Sesquiossido di antimonio

E' usato come stabilizzante nei PVC.

Cancerogeno accertato con dati sperimentali sugli effetti cancerogeni e neoplastigeni.

Velenoso per via intravenosa e sottocutanea. Moderatamente tossico per le altre vie.

Accertato sperimentalmente teratogeno e con effetti sul sistema riproduttivo.

Riportati dati di mutagenicità.

Nome chimico	Triossido di diantimonio; Sesquiossido di Antimonio;
CAS RN	1309-64-4
N° CEE EINECS	215-175-0
N° CEE indice classificazione	051-005-00-X
Formula chimica:	Sb₂ O₃
Caratteri organolettici	Cristalli bianchi
Peso molecolare:	291,50
Punto di fusione:	650 °C
Punto di ebollizione:	1550 °C
Peso specifico:	5,2
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	
Tensione di vapore:	
Concentrazione di saturazione:	
Punto di infiammabilità (oc):	
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	
Punto di autoaccensione:	
Solubilità in acqua:	poco solubile

<i>Classificazione di pericolo:</i>	Xn (Nocivo) Cancerogeno di categoria 3
<i>Frase di rischio</i>	R40 – Possibilità di effetti irreversibili
<i>Rischi di incendio:</i>	
<i>Rischi di esplosione:</i>	
<i>Rischi rilevanti:</i>	Quando riscaldato a decomposizione emette fumi tossici di antimonio.
<i>Altri rischi</i>	Cancerogeno, mutageno e teratogeno sperimentale

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del Carbonato di piombo

E' usato come stabilizzante nei PVC.

Moderatamente tossico per ingestione. Effetti sistemici sull'organismo umano per ingestione: contrazioni gastrointestinali, itterizia, cambiamenti degenerativi al cervello, convulsioni, nausea o vomito. Effetti sperimentali sulla riproduzione. Sospetto cancerogeno.

Nome chimico	Carbonato di piombo
CAS RN	598-63-0
N° CEE EINECS	
N° CEE indice classificazione	082-001-00-6
Formula chimica:	Pb CO₃
Caratteri organolettici	Polvere bianca pesante
Peso molecolare:	267,20
Punto di fusione:	
Punto di ebollizione:	
Peso specifico:	6,61
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	
Tensione di vapore:	
Concentrazione di saturazione:	
Punto di infiammabilità (oc):	
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	
Punto di autoaccensione:	
Solubilità in acqua:	non solubile

Classificazione di pericolo:	<p>T (Tossico)</p> <p>N (Pericoloso per l'ambiente)</p> <p>Tossico per il ciclo riproduttivo categoria 1</p>
Frase di rischio	<p>R20/22- Nocivo per inalazione e ingestione</p> <p>R33- Pericolo di effetti cumulativi</p> <p>R61- Può danneggiare i bambini non ancora nati</p> <p>R50/53- Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico</p> <p>R62- Possibile rischio di ridotta fertilità</p>
Rischi di incendio:	
Rischi di esplosione:	
Rischi rilevanti:	Quando riscaldato a decomposizione emette fumi tossici di piombo.
Altri rischi	Teratogeno

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità dello Stearato di bario e cadmio

Cancerogeno umano confermato. Moderatamente tossico per ingestione.

Nome chimico	Stearato di bario e cadmio
CAS RN	1191-79-3
N° CEE EINECS	
N° CEE indice classificazione	056-002-00-7 048-001-00-5
Formula chimica:	C₇₂H₁₄₀O₈BaCd
Caratteri organolettici	
Peso molecolare:	1383,86
Punto di fusione:	
Punto di ebollizione:	
Peso specifico del liquido:	
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	
Tensione di vapore:	
Concentrazione di saturazione:	
Punto di infiammabilità (oc):	
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	
Punto di autoaccensione:	
Solubilità in acqua:	
Classificazione di pericolo:	Xn (Nocivo)

	N (Pericoloso per l'ambiente)
<i>Frase di rischio</i>	R20/21/22 - Nocivo per inalazione, contatto per la pelle e per ingestione R50/53 - Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico
<i>Rischi di incendio:</i>	
<i>Rischi di esplosione:</i>	
<i>Rischi rilevanti:</i>	Quando riscaldato a decomposizione emette fumi tossici di bario e cadmio.
<i>Altri rischi</i>	

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del 1,1,2-Tricloroetano

Sospetto cancerogeno con dati sperimentali. Velenoso per ingestione, per via intravenosa e sottocutanea. Moderatamente tossico per inalazione, per contatto con la pelle e per via intraperitoneale. Effetti sperimentali sulla riproduzione. Riportati dati di mutagenicità.

Forte irritante per gli occhi e per la pelle. Ha effetti narcotici e agisce come irritante locale per occhi, naso e polmoni. Può creare danno al fegato e ai reni.

Nome chimico	1,1,2-Tricloroetano; Vinile tricloruro
CAS RN	79-00-5
N° CEE EINECS	201-166-9
N° CEE indice classificazione	602-014-00-8
Formula chimica:	C₂H₃Cl₃
Caratteri organolettici	Liquido con odore gradevole
Peso molecolare:	133,4
Punto di fusione:	- 35 °C
Punto di ebollizione:	114 °C
Peso specifico del liquido:	1,4416 a 20/24 °C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	4,63
Tensione di vapore:	19 mm a 30 °C, 40 mm a 32,5 °C
Concentrazione di saturazione:	136 g/mc a 20 °C, 225 g/mc a 30 °C
Punto di infiammabilità (oc):	
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	
Punto di autoaccensione:	

Solubilità in acqua:	4500 mg/l a 20 °C
Soglia di rilevabilità olfattiva¹²:	
Classificazione di pericolo:	Xn (Nocivo)
Frase di rischio	R20/21/22: Nocivo per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione
Rischi di incendio:	
Rischi di esplosione:	
Rischi rilevanti:	Se riscaldato fino alla decomposizione emette fumi altamente tossici di HCl, fosgene (COCl₂), e anche PCDD/PCDF.
Altri rischi	Mutageno e teratogeno sperimentale

¹² K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del Diottilftalato (DOP)

Il diottilftalato e' usato come plastificante nei PVC flessibili.

Moderatamente tossico per ingestione. Effetti sperimentali teratogeni e sulla riproduzione. Severo irritante per la pelle e gli occhi.

Nome chimico	Diottilftalato; Dietilesilftalato; DOP; DEHP; Di-2-etilesilftalato
CAS RN	117-84-0
N° CEE EINECS	
N° CEE indice classificazione	
Formula chimica:	C₂₄H₃₈O₄
Caratteri organolettici	Liquido leggermente colorato
Peso molecolare:	390,62
Punto di fusione:	- 55 °C
Punto di ebollizione:	385 °C
Peso specifico del liquido:	0,99 a 20 /20 °C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	13,45
Tensione di vapore:	1,2 mm. a 200 °C
Concentrazione di saturazione:	
Punto di infiammabilità (oc):	
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	
Punto di autoaccensione:	
Solubilità in acqua:	0,285 mg/l a 24 °C

Soglia di rilevabilità olfattiva¹³:	
Classificazione di pericolo:	
Frase di rischio	
Rischi di incendio:	Quando riscaldato a decomposizione emette fumi acri e irritanti.
Rischi di esplosione:	
Rischi rilevanti:	
Altri rischi	Mutageno e teratogeno

¹³ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del 1,1-Dicloroetano

E' impiegato come intermedio nella produzione di cloruro di vinile e solventi clorurati, svernicianti, sgrassanti per metalli, pitture.

Moderatamente tossico per ingestione. Accertato sperimentalmente teratogeno. Sospetto cancerogeno su dati sperimentali. Riportati danni al fegato in animali da esperimento..

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il 1,1-Dicloroetano è classificato nella classe D/3, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 150 mg/Nm³ .

Nome chimico	1,1-Dicloroetano; Etilidene cloruro; Etilidene dicloruro
CAS RN	75-34-3
N° CEE EINECS	200-863-5
N° CEE indice classificazione	602-011-00-1
Formula chimica:	CH₃-CHCl₂
Caratteri organolettici	Liquido incolore, con odore simile al cloroformio, dolciastro
Peso molecolare:	98,96
Punto di fusione:	- 97,7 °C
Punto di ebollizione:	57,3 °C
Peso specifico del liquido:	1,174 a 20/4 °C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	3,44
Tensione di vapore:	70 mm. a 0 °C, 230 mm. a 25 °C
Concentrazione di saturazione:	986 g/mc a 20 °C; 1406 g/mc a 30 °C
Punto di infiammabilità (oc):	22 °F (TOC)
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	

<i>Punto di autoaccensione:</i>	856 °F
<i>Solubilità in acqua:</i>	5500 mg/l a 20 °C
<i>Soglia di rilevabilità olfattiva¹⁴:</i>	da 120 ppm a 200 ppm
<i>Classificazione di pericolo:</i>	F (Facilmente infiammabile) Xn (Nocivo)
<i>Frase di rischio</i>	R11- Facilmente infiammabile R22- Nocivo per ingestione R36/37- Irritante per gli occhi e le vie respiratorie R52/53- Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente
<i>Rischi di incendio:</i>	Elevato pericolo di incendio se esposto al calore o a fiamme; può reagire energicamente con materiali ossidanti.
<i>Rischi di esplosione:</i>	Moderato pericolo di esplosione se esposto al calore o a fiamme.
<i>Rischi rilevanti:</i>	Quando riscaldato a decomposizione emette fumi altamente tossici di HCl, fosgene e anche PCDD/PCDF.
<i>Altri rischi</i>	Teratogeno

¹⁴ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del 1,3-Butadiene

E' usato principalmente nelle gomme stirene – butadiene e come intermedio nelle resine

Cancerogeno accertato con dati sperimentali sugli effetti cancerogeni e neoplastigenici. Accertato sperimentalmente teratogeno. Riportati dati di mutagenicità.

L'inalazione ad alte concentrazioni può causare incoscienza e morte. Effetti sistemici per inalazione: tosse, allucinazioni, percezione distorta, cambiamenti nel campo visivo ed altre effetti specifici sulla vista.

I vapori possono irritare gli occhi e le mucose. Se a contatto diretto della pelle o dei vestiti può causare bruciature o congelamento (dovuto alla rapida evaporazione).

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il 1,3-Butadiene è classificato nella classe A1/3, "Sostanze ritenute cancerogene e/o mutagene e/o teratogene", con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 5 mg/Nm³.

Nome chimico	1,3-Butadiene; Viniletilene
CAS RN	106-99-0
N° CEE EINECS	203-450-8
N° CEE indice classificazione	601-013-00-X
Formula chimica:	C₄H₆
Caratteri organolettici	Gas incolore, con odore aromatico
Peso molecolare:	54,1
Punto di fusione:	- 113 °C
Punto di ebollizione:	- 4,5 °C
Peso specifico del liquido:	0,6211 a 20 °C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	1,87
Tensione di vapore:	1840 mm. a 21 °C
Concentrazione di saturazione:	

Punto di infiammabilità (oc):	- 105 °F
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	2,0 % - 11,5 %
Punto di autoaccensione:	788 °F
Solubilità in acqua:	735 mg/l a 20 °C
Soglia di rilevabilità olfattiva¹⁵:	da 0,4 a 1,2 mg/mc
Classificazione di pericolo:	F+ (Altamente infiammabile) T (Tossico) Cancerogeno categoria 2
Frase di rischio	R45 - Può provocare il cancro R12- Estremamente infiammabile
Rischi di incendio:	Pericolo di incendio se esposto al calore, fiamme o forti ossidanti.
Rischi di esplosione:	A seguito di esposizioni all'aria può creare perossidi esplosivi sensibili al calore, agli urti ed al riscaldamento sopra i 27 °C. Può decomporsi in forma esplosiva se riscaldato sopra 200 °C.
Rischi rilevanti:	Quando riscaldato a decomposizione emette fumi acri .
Altri rischi	Mutageno, teratogeno, cancerogeno.

¹⁵ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità del 1,1-Dicloroetilene

Sospetto carcinogeno con dati sperimentali sugli effetti carcinogeni, neoplastigenici, tumorigeni, e teratogeni.

Velenoso per inalazione, ingestione e via intravenosa. Moderatamente tossico per via sottocutanea. Effetti sistemici sull'organismo umano per inalazione: anestesia generale, cambiamenti al fegato e rene. Sperimentati effetti sulla riproduzione. Riportati dati di mutazioni.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) il 1,1-Dicloroetilene è classificato nella classe D/2, con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 20 mg/Nm³.

Nome chimico	1,1 - Dicloroetilene; Cloruro di vinilidene
CAS RN	75-35-4
N° CEE EINECS	200-864-0
N° CEE indice classificazione	602-025-00-8
Formula chimica:	C₂H₂Cl₂
Caratteri organolettici	Liquido incolore, volatile, di odore dolce, simile al cloroformio
Peso molecolare:	96,94
Punto di fusione:	- 122,5 °C
Punto di ebollizione:	31,6 °C
Peso specifico del liquido:	1,213 a 20/4 °C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	3,25
Tensione di vapore:	500 mm. a 20 °C; 591 mm. a 25 °C; 720 mm. a 30 °C
Concentrazione di saturazione:	2640 g/mc a 20 °C; 3675 g/mc a 30 °C
Punto di infiammabilità (oc):	
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	

<i>Punto di autoaccensione:</i>	
<i>Solubilità in acqua:</i>	
<i>Soglia di rilevabilità olfattiva¹⁶:</i>	500 – 2000 ppm
<i>Classificazione di pericolo:</i>	F+ (Estremamente infiammabile) Xn (Nocivo)
<i>Frase di rischio</i>	R12 - Estremamente infiammabile R20 - Nocivo per inalazione R40- Possibilità di effetti irreversibili
<i>Rischi di incendio:</i>	Pericolo di incendio molto elevato quando esposto al calore o alla fiamma.
<i>Rischi di esplosione:</i>	Moderatamente esplosivo in forma di gas, quando esposto al calore o alla fiamma. Forma perossidi dopo esposizione all'aria.
<i>Rischi rilevanti:</i>	Quando scaldato a decomposizione emette fumi altamente tossici di HCl, fosgene e anche PCDD/PCDF.
<i>Altri rischi</i>	Mutageno, teratogeno, cancerogeno

¹⁶ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

Caratteristiche chimico fisiche e fattori di pericolosità dell'Idrazina

Nell'industria è impiegata principalmente in soluzione acquosa per il trattamento (deossigenazione) delle acque delle caldaie.

L'idrazina anidra è usata come propellente per i missili.

È un cancerogeno accertato con dati sperimentali sugli effetti carcinogeni, neoplastigeni e tumorigenici.

Velenoso per ingestione, per contatto con la pelle, per via intraperitoneale e intravenosa. Moderatamente tossico per inalazione. Teratogeno sperimentale. Effetti sperimentali sulla riproduzione. Riportati dati di mutazione sull'uomo.

Potente riducente corrosivo per gli occhi, la pelle e le mucose.

Può causare sensibilizzazione della pelle come anche avvelenamento sistemico.

L'idrazina ed alcuni dei suoi derivati possono causare danni al fegato e distruzione dei globuli rossi.

Nella normativa sull'inquinamento atmosferico (D.P.R. 203/1988; D.M. 12 luglio 1990) l'Idrazina è classificata nella classe A1/3, "Sostanze ritenute cancerogene e/o mutagene e/o teratogene", con limite massimo di concentrazione nelle emissioni pari a 5 mg/Nm³.

Nome chimico	Idrazina
CAS RN	302-01-2
N° CEE EINECS	206-114-9
N° CEE indice classificazione	007-008-00-3
Formula chimica:	H₄N₂
Caratteri organolettici	Liquido oleoso incolore fumante o cristalli bianchi; odore ammoniacale
Peso molecolare:	32,06
Punto di fusione:	1,4 °C
Punto di ebollizione:	113,5 °C
Peso specifico del liquido:	1,1011 a 15 °C
Densità relativa dei vapori (rispetto all'aria):	1,1
Tensione di vapore:	71 mm. di Hg a 56 °C

Concentrazione di saturazione:	28 g/m ³ a 20 °C; 42 g/m ³ a 30 °C
Punto di infiammabilità (oc):	
Limiti di infiammabilità/esplosività in aria	4,7 % - 100 %
Punto di autoaccensione:	74 °F a contatto con ferro ruggine 270 °F a contatto con ferro nero 313 °F a contatto con acciaio inox 518 °F a contatto con vetro
Solubilità in acqua:	100 %
Soglia di rilevabilità olfattiva¹⁷:	3-4 ppm
Classificazione di pericolo:	T (Tossico) N (Pericoloso per l'ambiente) Cancerogeno di categoria 2
Frase di rischio	R10 - Infiammabile R23/24/25- Tossico per inalazione, contatto per la pelle e ingestione R34 - provoca gravi ustioni R43 - Può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle R45 - Può provocare il cancro R50/53 - Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico
Rischi di incendio:	Liquido infiammabile. Pericolo di incendio molto elevato quando esposto al calore, alla fiamma o ad ossidanti

¹⁷ K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". 2° Ed. Van Nostrand Reinhold 1983.

<i>Rischi di esplosione:</i>	Grave rischio di esplosione quando esposto al calore o alla fiamma o ad agenti ossidanti. E' un potente esplosivo. E' molto sensibile e non deve essere utilizzato senza istruzioni piene e complete da parte del produttore, per la manipolazione, stoccaggio e smaltimento.
<i>Rischi rilevanti:</i>	Pericoloso; quando scaldato a decomposizione emette fumi tossici di ossidi di azoto e ammoniaca.
<i>Altri rischi</i>	Mutageno, teratogeno, cancerogeno, allergizzante

18. Osservazioni conclusive

Per i fatti evidenziati, per la documentazione richiamata, per le risultanze focalizzate nella presente relazione tecnica, a parere ai questi CTP risultano fondati i capi di imputazione formulati dal Pubblico Ministero Dr. Felice Casson con la richiesta di rinvio a giudizio degli Imputati nel presente procedimento penale.

In particolare, nella presente relazione tecnica sono documentati i seguenti fatti:

- a) che gli impianti del Petrolchimico e della Montefibre di Porto Marghera sono obsoleti e sono stati progettati, realizzati e gestiti *a ciclo aperto* ovvero sversando negli ambienti di lavoro e in quello esterno i reflui di processo, esponendo gravemente i lavoratori agli stessi agenti tossico nocivi ivi compresi quelli mutageni e cancerogeni (in primis si leggano 1,2-DCE/CVM/PVC);
- b) che, nonostante tali impianti fossero usurati e funzionanti con una tecnologia obsoleta, le Aziende non facevano effettuare gli indispensabili ed adeguati interventi manutentivi, né di tipo preventivo né di tipo conservativo;
- c) che, nonostante tali impianti fossero nelle anzidette condizioni, le Aziende effettuavano sugli stessi rilevanti potenziamenti produttivi rispetto all'originaria capacità installata (con aumenti anche del 400% come ad esempio sugli impianti CV11 e CV10), senza effettuare investimenti adeguati per ridurre l'inquinamento degli ambienti di lavoro e gli impatti sanitari ed ambientali determinati dalle emissioni degli impianti medesimi; tanto è vero che il carico inquinante globale determinato da un impianto aumentava nel tempo invece di diminuire;
- d) che, nonostante tali impianti fossero gestiti come anzidetto, le Aziende realizzavano sugli stessi produzioni ben superiori alla capacità installata (si veda ad esempio per l'impianto CV11, la scheda 2.2 del capitolo 2);
- e) che le Aziende, nonostante tali impianti fossero tecnologicamente superati, usurati ed obsoleti, nonché del tutto ammortizzati, decidevano di non rinnovare gli impianti, aggravandone quindi ancor più i già pesanti impatti sanitari e ambientali ed in particolare i danni per la salute dei lavoratori, nonostante fossero da molto tempo note e disponibili sia le conoscenze che le soluzioni tecnologiche appropriate per realizzare cicli produttivi a impatto zero (si vedano, in particolare, le tecnologie alternative focalizzate in questa relazione ai capitoli 4.2 e 6.3);
- f) che le Aziende in questione hanno programmato di non effettuare gli interventi di manutenzione preventiva sugli impianti (capitolo 16.2 con particolare riferimento al Budget di manutenzione Montedison datato 1 giugno 1977 e riguardante il triennio 1978-1980);
- g) che le Aziende in questione hanno continuato ad ordinare ai lavoratori l'ingresso nelle autoclavi di polimerizzazione del CVM a PVC anche dopo il 1974: in particolare predisponevano per la prima volta le modalità di effettuazione di tale pulizia all'interno delle autoclavi nell'agosto 1978 e, come illustrato documentalmente, i lavoratori erano costretti ad entrare nelle

autoclavi almeno fino al 1989 e solo successivamente tali interventi estremamente tossici sono stati “ridotti” (sul punto si veda quanto esposto al capitolo 16.2);

- h) che le Aziende in questione non solo hanno costretto i lavoratori ad entrare nelle suddette autoclavi per le operazioni di pulizia, ma da sempre costringono gli stessi lavoratori ad entrare in altre apparecchiature fortemente inquinate da CVM, polveri di PVC, Trielina ed altri tossici (si tratta di colonne di stripping del CVM dal suo polimero, di serbatoi di stoccaggio del CVM e della torbida del polimero in sospensione, di essiccatoi del polimero PVC, di filtri e di altre apparecchiature fortemente contaminate da agenti tossici). Operazioni di pulizia e di manutenzione all'interno di tali apparecchiature prescritte anch'esse per la prima volta attraverso schede aziendali del luglio, agosto e ottobre 1978 (sul punto si veda quanto esposto al capitolo 9.4);
- i) che le Aziende in questione, così come i Consulenti Tecnici e i Difensori degli Imputati, a tutt'oggi nulla hanno detto nel presente procedimento penale circa tali operazioni lavorative estremamente gravose, rischiose e tossiche per la salute degli addetti;
- j) che i livelli di esposizione degli addetti agli impianti della filiera produttiva DCE/CVM/PVC, dichiarati dai Consulenti Tecnici e dai Difensori degli Imputati nel corso delle udienze e nelle loro relazioni tecniche, risultano inattendibili e sottostimano di gran lunga le reali esposizioni sopportate, sia per quanto esposto al capitolo 16.4 che negli altri capitoli laddove si è puntualmente documentata l'esposizione plurima degli stessi addetti agli agenti tossico nocivi ivi compresi quelli cancerogeni e mutageni; esposizione scientemente non monitorata dalle Aziende, valga per tutti il caso del 1,2-DCE. Inoltre, tali livelli di esposizione dichiarati dai CTP dei Difensori degli Imputati risultano fortemente inattendibili anche perché essi hanno ignorato le esposizioni cui i lavoratori venivano soggetti durante le molteplici attività discontinue, frequenti e fortemente inquinanti, come illustrato nei capitoli della relazione e sopra richiamate alla lettera h);
- k) che i lavoratori addetti agli impianti della filiera produttiva CVM/PVC, ivi compresi i lavoratori delle imprese appaltatrici, sono stati fortemente esposti sia alle polveri del polimero PVC (e al Monomero residuo in esse contenuto in forti quantità) che ai molteplici additivi con i quali le polveri di PVC venivano e vengono miscelate nelle lavorazioni Blender e Compound. Le caratteristiche chimiche, micromorfologiche e tossicologiche di tali polveri, così come le elevate esposizioni dei lavoratori alle stesse, sono state ampiamente documentate ai capitoli 8 e 9.2 della presente relazione;
- l) che i lavoratori addetti agli impianti della filiera produttiva DCE/CVM/PVC sono stati e sono esposti, nello svolgimento delle loro usuali mansioni, ad una molteplicità di agenti tossico nocivi: dai solventi (es. Cicloesanone, Trielina, Acetone, Alcoli etilico e metilico, altri) ai sottoprodotti (in particolare i composti organici clorurati costituenti le frazioni alto e bassobollenti che si sviluppano durante la produzione e la purificazione dei reagenti, e i prodotti di degradazione delle matrici di PVC durante le lavorazioni a caldo) agli additivi

dei PVC quali i metalli (Piombo, Cadmio, Antimonio, altri), i coloranti benzidinici, i plastificanti, gli stabilizzanti, gli antimuffa e antifiamma, etc.. Nel capitolo 17 di questa relazione si presentano le caratteristiche chimico fisiche e di pericolosità delle principali tipologie delle anzidette sostanze;

- m) che le Aziende in questione, dagli anni '40, erano a conoscenza delle proprietà tossiche del Cloruro di vinile, come risulta dalla lettera 19 agosto 1975 e dall'allegato documento inviati dall'allora Presidente della Società Montedison Dr. Eugenio Cefis al Presidente del Consiglio della Regione Veneto;
- n) che le Aziende in questione, mentre già dal 1970 finanziavano le ricerche sugli effetti oncogeni del Cloruro di vinile monomero presso l'Istituto di Oncologia dell'Università degli Studi di Bologna diretto dal Prof. Maltoni, si guardavano bene dall'informare i lavoratori esposti al tossico delle sue proprietà cancerogene e mutagene. Sul punto, merita sottolineare che anche nelle schede di sicurezza predisposte dalle stesse Aziende veniva ignorata la grave problematica della tossicità del CVM e dei suoi nefasti effetti sulla salute degli esposti (a riprova, a titolo di esempio, si vedano le schede 4.3 e 4.4 relative all'arrivo e alla movimentazione all'interno del Petrolchimico e allo scarico presso il reparto CV11 di ferrocisterne contenenti il Cloruro di vinile);
- o) che le Aziende in questione, non solo erano a conoscenza delle proprietà tossiche del Cloruro di vinile fin dall'inizio della sua produzione ed impiego nel Polo chimico di Porto Marghera (e nelle altre unità produttive), ma, in quanto soggetti finanziatori delle ricerche, ne hanno conosciuto, controllato, e forse anche condizionato i risultati e sicuramente hanno differito la loro diffusione ai lavoratori esposti.

Da ultimo questi CTP sottolineano di condividere la scelta del Governo Svedese che, sulla base delle risultanze del Chemicals Policy Committee, ha assunto le seguenti decisioni:

- prendendo in considerazione il principio di precauzione e le attuali limitate conoscenze sugli effetti a lungo termine sulla salute e sull'ambiente dei materiali plastici al PVC, questi debbono considerarsi estranei all'ecociclo della Società futura;
- i materiali plastici al PVC devono essere sostituiti al più presto possibile e non oltre al 2007 da materiali che siano adatti all'ambiente anche in tempi lunghi;
- di adottare, nel più breve tempo possibile, tutte le misure necessarie all'esclusione di qualsiasi nuovo uso del PVC.

Milano/Venezia, 24 ottobre 1999

Ing. Roberto Carrara

Dr. Luigi Mara

Ing. Bruno Thieme

19. Allegati.

- Allegato 1: Verbale della riunione 30 giugno 1975 tenutasi presso la sede Montedison di Milano, avente ad oggetto “*Problematica del CVM*”.
- Allegato 2: Articoli comparsi sui numeri 111-113 e 119-121 della rivista *Medicina Democratica*, riguardanti gli eventi incidentali e gli impatti sanitari e ambientali degli impianti del Petrolchimico di Porto Marghera, relativamente agli anni 1988-1998.
- Allegato 3: TECNECO - Relazione generale sullo studio del sistema di rilevamento dello stato atmosferico degli stabilimenti Montefibre e Petrolchimico Montedison di Marghera di cui alla scrittura privata Montedison P 95897/4GC del 8.1.1974. Volume V°, S. Ippolito, 25.5.1974 - Impianto produzione cloruro di vinile per sintesi - Reparto CV10.
- Allegato 4: Nota informativa 19 agosto 1975 del Dr. Eugenio Cefis, all’epoca Presidente della Società Montedison, al Presidente del Consiglio della Regione Veneto.
- Allegato 5: Articolo del Prof. Cesare Maltoni.
- Allegato 6: Estratto della Ordinanza GAB/DEC/932/99 del 22 giugno 1999 del Ministero dell’Ambiente, pubblicata sul fascicolo 122-124 della rivista *Medicina Democratica*.
- Allegato 7: Accordo stipulato nel 1982 tra le società Montedison spa e Enichem spa.
- Allegato 8: SRI – Vinyl Chloride – Report n° 5, 1965.
- Allegato 9: SRI – Vinyl Chloride – Report n° 5B, 1975.
- Allegato 10: SRI – Vinyl Chloride – Report n° 5C, 1982.
- Allegato 11: Schede relative alle “Specifiche Prodotti Finiti” PVC Sicron.
- Allegato 12: Bollettini aziendali di analisi del CVM residuo nel polimero PVC.
- Allegato 13: Documento agli atti, prodotto dagli U.P.G. del PM riguardante i reparti del Petrolchimico di Porto Marghera e i principali contaminanti emessi dagli impianti.
- Allegato 14: Documento relativo al Budget delle manutenzioni agli impianti degli stabilimenti Montedison per il triennio 1978-1980, datato 1 giugno 1977.
- Allegato 15: Rassegna stampa del 9 dicembre 1977 relativa allo scoppio dell’impianto Montedison di Cracking presso il Petrolchimico di Brindisi.
- Allegato 16: Documento relativo alla riunione 17 aprile 1974 tenuto presso l’Istituto Superiore della Sanità sulla problematica del CVM.
- Allegato 17: Misure di igiene ambientale presso il reparto resine fenoliche dello stabilimento Montedison di Castellanza (VA) del 21 e 22 gennaio 1972.
- Allegato 18: Documento Montedison DIMP/TEG/PVC AB/em n. 71 del 13.12.1978.
- Allegato 19: Documento Montedison DIMP/PRO/PPR AB/av del 25.6.1980.
- Allegato 20: Comunicazione interna Montedison del 7 giugno 1979 avente ad oggetto: “*Terminali linee gascromatografi*”.
- Allegato 21: Scheda Montedison n. 58 – 6 novembre 1967, seconda edizione.
- Allegato 22: Lettera Montecatini Edison SpA del 1 giugno 1967 inviata al sig. Dino Corò.

Allegato 1

Verbale della riunione 30 giugno 1975 tenutasi presso la
sede Montedison di Milano, avente ad oggetto
“Problematica del CVM”

Allegato 2

Articoli comparsi sui numeri 111-113 e 119-121 della rivista *Medicina Democratica*, riguardanti gli eventi incidentali e gli impatti sanitari e ambientali degli impianti del Petrolchimico di Porto Marghera, relativamente agli anni 1988-1998

Allegato 3

TECNECO

Relazione generale sullo studio del sistema di rilevamento dello stato atmosferico degli stabilimenti Montefibre e Petrolchimico Montedison di Marghera di cui alla scrittura privata Montedison P 95897/4GC del 8.1.1974.

Volume V°

S. Ippolito, 25.5.1974

Impianto produzione cloruro di vinile per sintesi - Reparto CV10

Allegato 4

Nota informativa 19 agosto 1975 del Dr. Eugenio Cefis,
all'epoca Presidente della Società Montedison, al
Presidente del Consiglio della Regione Veneto

Allegato 5

Articolo del Prof. Cesare Maltoni

Allegato 6

Estratto della Ordinanza GAB/DEC/932/99 del 22 giugno 1999 del Ministero dell'Ambiente, pubblicata sul fascicolo 122-124 della rivista *Medicina Democratica*

Allegato 7

Accordo stipulato nel 1982
tra le società Montedison spa e Enichem spa

Allegato 8

SRI – Vinyl Chloride – Report n° 5, 1965

Allegato 9

SRI – Vinyl Chloride – Report n° 5B, 1975

Allegato 10

SRI – Vinyl Chloride – Report n° 5C, 1982

Allegato 11

Schede relative alle “Specifiche Prodotti Finiti”
PVC Sicron

Allegato 12

**Bollettini aziendali di analisi del CVM residuo
nel polimero PVC**

Allegato 13

Documento agli atti, prodotto dagli U.P.G. del PM
riguardante i reparti del Petrolchimico di Porto Marghera e i
principali contaminanti emessi dagli impianti

Allegato 14

Documento relativo al Budget delle manutenzioni agli impianti degli stabilimenti Montedison per il triennio 1978-1980, datato 1 giugno 1977

Allegato 15

Rassegna stampa del 9 dicembre 1977 relativa allo scoppio
dell'impianto Montedison di Cracking presso il
Petrolchimico di Brindisi

Allegato 16

Documento relativo alla riunione 17 aprile 1974 tenuto presso l'Istituto Superiore della Sanità sulla problematica del CVM

Allegato 17

Misure di igiene ambientale presso il reparto resine
fenoliche dello stabilimento Montedison di Castellanza
(VA) del 21 e 22 gennaio 1972

Allegato 18

**Documento Montedison DIMP/TEG/PVC AB/em n. 71
del 13.12.1978**

Allegato 19

Documento Montedison DIMP/PRO/PPR AB/av
del 25.6.1980

Allegato 20

Comunicazione interna Montedison del 7 giugno 1979
avente ad oggetto: “*Terminali linee gascromatografi*”

Allegato 21

Scheda Montedison n. 58
6 novembre 1967, seconda edizione

Allegato 22

Lettera Montecatini Edison SpA del 1 giugno 1967
inviata al sig. Dino Corò