

# FLASHBACK RIVISITANDO



Fig. 1 - La posizione geografica di Bhopal, nel centro dell'India

Paolo Cardillo  
Stazione sperimentale per i Combustibili  
San Donato Milanese  
cardillo@ssc.it

## L'INCIDENTE DI BHOPAL RIVISITATO

# PER NON DIMENTICARE

**La tragedia di Bhopal è stata causata principalmente da errori, omissioni, decisioni irresponsabili o superficiali,** dalla sottovalutazione dei pericoli da una non corretta politica industriale ed altro ancora da parte dei gestori dell'impianto oltre che delle autorità indiane locali e nazionali.

In termini di perdite umane l'incidente di Bhopal (una città di oltre 900.000 abitanti, capitale dello stato di Madhya Pradesh, nel centro dell'India) verificatosi in un impianto di proprietà della Union Carbide Corporation (USA) e della Union Carbide India Ltd (India) è il più grave disastro di origine chimica della storia: per il rilascio di circa 40 t di vapori di isocianato di metile (MIC) sono morte immediatamente oltre 3.000 persone (qualche fonte cita 10.000 vittime) e ne sono rimaste intossicate più o meno gravemente altre 100.000-200.000 [1]. I residui chimici rimasti nel sito dopo il disastro hanno inquinato il suolo e le falde sotterranee, minando severamente la salute di un gran numero di persone che tuttora vivono nelle vicinanze della fabbrica abbandonata. Informazioni sull'evento sono state via via fornite dalla stampa scientifica ed è stato possibile comprendere già immediatamente dopo il disastro, almeno nelle linee generali, la causa chimica del-

l'accaduto e come questa abbia potuto comportare una siffatta catastrofe [2-9]. Su questa tragedia sono stati pubblicati centinaia di articoli e più di 30 libri [10]. Le pubblicazioni tuttavia si susseguono ancora a ritmo incalzante e molti nuovi documenti sono stati prodotti, soprattutto in occasione del 20° anniversario [11-13]. Lo spunto per una "rivisitazione" dell'incidente di Bhopal è nato proprio dalla pubblicazione di un nuovo libro "The Black Box of Bhopal" [14] scritto da un ex ricercatore della Union Carbide. Gli aspetti nuovi di questo libro riguardano la chimica delle reazioni coinvolte nell'incidente e la documentazione fornita a supporto di certe tesi. A prima vista potrebbe essere considerato un libro "di parte", un tentativo per sgravare l'Union Carbide dalle sue responsabilità (lo dice anche l'autore nella prefazione) ma sicuramente aggiunge dei fatti nuovi che forse non conoscevamo e che meritano di essere commentati e approfonditi.

## Un po' di storia

La Union Carbide ha iniziato la sua attività negli USA nel 1886 con la produzione di pile elettriche, lampade all'acetilene per l'illuminazione stradale e fari per le prime automobili; ben presto ha iniziato a fornire alle industrie petrolchimiche i gas industriali oltre a sostanze chimiche come ammoniaca e urea. Divenuta Union Carbide Corporation (UCC), era operativa in India dal 1934 e nel 1983 aveva ben 14 impianti dislocati in quel paese tramite la consociata Union Carbide India Ltd (UCIL).

La UCIL ha iniziato lo sviluppo di prodotti agricoli nel 1966 a Bombay, si è quindi trasferita nel 1968 a Bhopal (Fig. 1) dove è stato predisposto un impianto di formulazione dell'insetticida "Carbaryl", commercialmente noto come Sevin (1-naftil-N-metilcarbammato).

Data la situazione dell'agricoltura in India,

l'UCC e, di conseguenza, la UCIL avevano considerato molto promettente il mercato degli insetticidi nel paese (in questo fortemente incoraggiati dal Governo indiano) proponendosi come alleati per far nascere una "nuova" India.

A questo proposito, nell'aprile del 1962, la UCC occupò un'intera pagina pubblicitaria del *National Geographic Magazine* con il poster riportato nella Fig. 2.

Secondo Dominique Lapierre e Javier Moro, autori del bestseller mondiale "Mezzanotte e cinque a Bhopal" [15], la UCC - per il poster



Fig. 2 - Manifesto pubblicitario UCC del 1962: "Una mano per l'avvenire"

in questione - si era ispirata all'affresco della Cappella Sistina in cui Michelangelo ha raffigurato la mano di Dio che sfiora quella di Adamo per infondergli la vita (Fig. 3).

L'impianto di Bhopal (50,9% UCC e 49,1% di capitale indiano, UCIL) inaugurato nel 1979, simile pur se assai più piccolo a quello della Union Carbide a Institute (West Virginia), era dotato degli stessi dispositivi di sicurezza, anche se molti erano manuali e non automatici, soprattutto per favorire la creazione di posti di lavoro per la mano d'opera locale.

Diverse fonti indiane [5, 11, 16] o pro indiane [12] hanno però contestato ed evidenziato - dopo l'incidente - le differenze tra i due impianti, ritenendo quello di West Virginia molto più sofisticato e in grado di fronteggiare meglio eventuali emergenze.

La licenza per la produzione in loco del Sevin è arrivata nel 1975. Il processo scelto era lo stesso

dell'impianto di Institute, anche se fino al 1979 l'isocianato di metile (MIC) veniva importato dagli Stati Uniti; a Bhopal si formulava solamente il prodotto finale.

Come spesso succede, attorno alla fabbrica, con la speranza di trovare lavoro o perché i lavoratori cercano di vivere vicino al posto di lavoro, era sorta una specie di bidonville (Fig. 4), almeno inizialmente e fino al 1984, in modo illegale. Proprio nel 1984 (si era in pieno periodo di elezioni), il governo aveva autorizzato i residenti delle bidonville a continuare a vivere dove si erano già sistemati abusivamente.



Fig. 3 - La creazione di Adamo (Michelangelo, Cappella Sistina)

# FLASHBACK RIVISITANDO



Fig. 4 - L'agglomerato di baracche praticamente attaccato all'impianto chimico [2]

## L'isocianato di metile (MIC)

Nella prima pagina del manuale UCC sul MIC è scritto: l'isocianato di metile è reattivo, tossico, volatile e infiammabile [2].

Il MIC è il primo membro della famiglia degli isocianati ( $R-N=C=O$ ); queste sostanze possono subire facilmente reazioni di addizione con vari composti con atomi di idrogeno attivo. Inoltre, la presenza di due doppi legami adiacenti conferisce una notevole instabilità alla molecola.

Gli isocianati sono utilizzati soprattutto nella sintesi di poliuretani e di materie plastiche. I più importanti dal punto di vista commerciale sono soprattutto, oltre al MIC utilizzato essenzialmente nella sintesi di pesticidi (noti come carbammati), il toluene diisocianato (TDI) e il 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), utilizzati nella preparazione di poliuretani e isocianurati (polimeri).

Come il MIC anche il TDI e l'MDI sono infiammabili, reattivi e molto tossici; tuttavia sono meno volatili del MIC. Alcune delle proprietà dell'isocianato di metile sono riassunte nella Tab. 1.

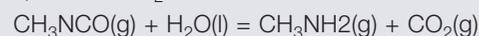
Tab. 1 - Caratteristiche chimico fisiche del MIC

Formula	$CH_3-N=C=O$
Peso molecolare	57,05
$\Delta H_f(l)$	-89,9 kJ/mol
$\Delta H_f(g)$	-57,8 kJ/mol
Temperatura di ebollizione a 760 mmHg	39,1 °C
Tensione di vapore, mmHg	348 a 20 °C
Densità del liquido a 20 °C (acqua = 1)	0,96
Densità del vapore (aria = 1)	2,0
Potere calorifico superiore	19,77 J/g
Limite di esposizione in USA (1984)	0,02 ppm
Limite inferiore di infiammabilità	5,3% vol
Limite superiore di infiammabilità	26% vol

Per confronto, il fosgene, un altro gas estremamente tossico, ha un TLV-TWA di 0,1 ppm (100 parti per miliardo).

Il MIC reagisce esotermicamente\* con l'acqua per formare metilammina e anidride carbonica. La metilammina reagisce ulteriormente con il MIC per dare l'1,3-dimetil urea **1** (con eccesso d'acqua) o l'1,3,5-trimetil biureto **2** (con eccesso di MIC), con liberazione di anidride carbonica [17]:

a) eccesso  $H_2O$

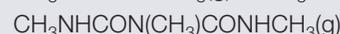
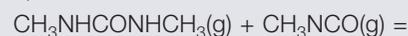


$$\Delta H_r = -72,9 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G = -107,2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r = -140,8 \text{ kJ/mol} \quad 1$$

b) eccesso MIC



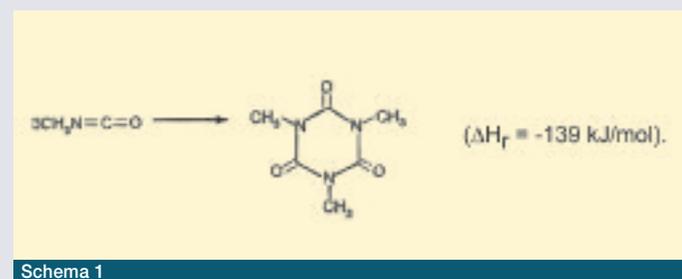
$$2 \quad \Delta H_r = -137,5 \text{ kJ/mol}$$

A temperatura ambiente la reazione di idrolisi si avvia lentamente, ma essendo esotermica, se non si smaltisce adeguatamente il calore sviluppato la temperatura aumenta con la reazione che accelera fino a far bollire vigorosamente la massa liquida. In un serbatoio chiuso la pressione può aumentare fino ad azionare la valvola di sfogo.

Possono agire come catalizzatori basi forti (NaOH, metossido di sodio), la trifenilarsina, la trifenilfosfina, i cloruri di alcuni metalli ed altri ancora. Il periodo di induzione e la cinetica della reazione variano con il catalizzatore: il periodo di induzione è di 10 min. con il metossido di sodio, di circa un'ora con il cloruro ferrico e di quattro settimane con la 4-dimetil-amminopiridina [2].

Con il MIC ci si possono attendere reazioni fuggitive anche in assenza di acqua o di altri composti reattivi: bastano tracce di catalizzatore per avviare una polimerizzazione.

Il MIC può reagire anche con se stesso, sotto una varietà di condizioni, per formare dimeri e trimeri ciclici, ma anche polimeri lineari. La ciclotrimerizzazione, con formazione di 1,3,5-trimetil-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-trione, è la polimerizzazione più comune [17] (Schema 1).



\* In letteratura non sono riportati i  $\Delta H$  delle reazioni coinvolte. Questi calori di reazione, così come quelli relativi alle reazioni che saranno esaminate nel seguito, sono stati calcolati dall'autore.

I sali metallici e le basi sono eccellenti catalizzatori della trimerizzazione. Sebbene sia noto che a bassa temperatura con gli isocianati si possano formare polimeri lineari, il MIC non polimerizza in queste condizioni [17].

Manipolazione, trasporto, contenimento e impiego del MIC sono soggetti a prescrizioni dettagliate [2], per evitare fuoriuscite, surriscaldamenti o contaminazioni suscettibili di innescare reazioni pericolose. Serbatoi e contenitori devono essere di acciaio inossidabile o vetrificati all'interno; il grado di riempimento massimo deve consentire un'adeguata espansione; le linee di trasferimento devono essere di acciaio inossidabile flessibile o di un materiale altrettanto resistente rivestito all'interno di una resina fluorocarburea. Le prescrizioni per la decontaminazione contemplano la disponibilità di acqua, carbone attivo, soda caustica, per l'intervento immediato.

Nei serbatoi e durante la movimentazione il MIC deve essere protetto con azoto secco (punto di rugiada <-40 °C). I fusti possono essere conservati all'aperto a temperatura ambiente, purché al riparo dai raggi solari. I serbatoi invece devono essere refrigerati, preferibilmente intorno a 0 °C. La scheda della UCC sul MIC mette specificamente in guardia contro il contatto con Zn, Fe, Sn e Cu che catalizzano la trimerizzazione.

## Lo stoccaggio del MIC a Bhopal

Il MIC veniva prodotto anche in Germania e in Belgio dalla Bayer e in Giappone dalla Mitsubishi che però lo facevano reagire a ciclo continuo non appena prodotto (nella quantità necessaria), senza immagazzinarlo in quantità rilevanti.

A Bhopal, il MIC non era consumato immediatamente ma era immagazzinato in tre serbatoi cilindrici orizzontali (diametro 2,5 m e lunghezza 12 m) di acciaio inossidabile 604 da 45 t (56 m<sup>3</sup>) ciascuno (E619, E610, E611). I serbatoi erano parzialmente interrati e coperti di cemento per proteggerli da impatti accidentali, da eventuali incendi e per l'isolamento termico.

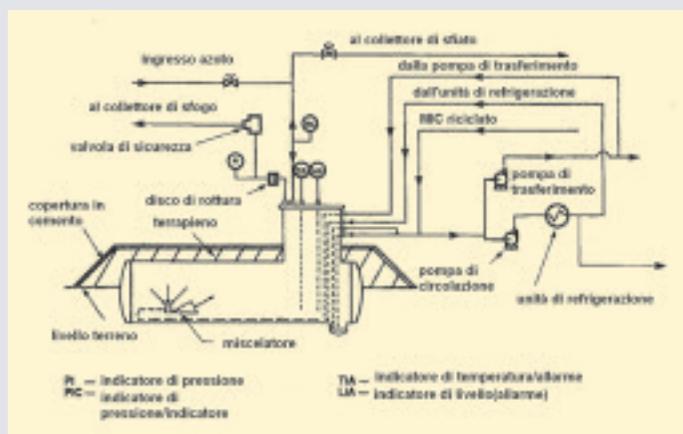


Fig. 5 - Schema dei serbatoi con i relativi dispositivi di sicurezza

Di questi, uno (E619) veniva tenuto vuoto per servire come serbatoio di alimentazione o per immagazzinare eventuale prodotto fuori specifica.

Per impedire la polimerizzazione era previsto un sistema di refrigerazione (30 t di freon) con uno scambiatore di calore attraverso il quale circolava il MIC per mantenerlo a 0 °C.

Su ogni serbatoio erano previsti [14] (Fig. 5):

- un indicatore di temperatura e relativo allarme;
- un indicatore/controllore della pressione per regolare l'ingresso di azoto o per sfiatare i vapori allo scrubber o alla torcia;
- un indicatore di livello del liquido e relativo allarme
- un sistema di sfiata della pressione munito di disco di rottura e valvola di sicurezza in serie tarato per intervenire a 2,7 bar.

Nella Fig. 6 è riportata una immagine del serbatoio E610, scattata 20 anni dopo l'incidente.

Lo scrubber (Fig. 7) per i gas di scarico era costituito da una colonna impaccata di 1,68 m di diametro in cui i gas entranti erano assorbiti da una soluzione di soda caustica. La basicità della soluzione era mantenuta aggiungendo altra soda proveniente da appositi serbatoi.

La strumentazione comprendeva un indicatore di flusso/allarme per la soda che faceva partire automaticamente una pompa in caso di flusso basso. In condizioni di emergenza lo scrubber poteva neutralizzare 4 t di MIC nei primi 30 min.

I gas che lasciavano lo scrubber erano scaricati in atmosfera attraverso un camino, alto 33 m munito di torcia (Fig. 8).

I serbatoi di Bhopal erano del tutto simili a quelli dell'impianto di Institute negli USA. La UCC aveva predisposto, per il suo impianto, un manuale di 40 pagine contenente istruzioni dettagliate sullo stoccaggio del MIC, sulle apparecchiature ausiliarie, sulla manutenzione e sulle procedure di lavaggio dei serbatoi e su altre eventuali emergenze. Il manuale era stato adottato anche dagli ingegneri di Bhopal.



Fig. 6 - Il serbatoio E610, 20 anni dopo

# FLASHBACK RIVISITANDO



Fig. 7 - Lo scrubber, 20 anni dopo

Almeno inizialmente, l'impianto di Bhopal soddisfaceva tutti gli standard di sicurezza e ambientali delle autorità indiane. Un particolare accordo tra UCC e UCIL prevedeva anche l'idonea formazione delle maestranze indiane negli Stati Uniti: tra il 1978 e il 1979 più di 40 ingegneri e operatori sono stati addestrati sull'impianto di West Virginia.

## Il processo industriale di produzione del Sevin

Inizialmente le materie prima (tra cui il MIC) erano importate dalla UCC: a Bhopal si formulava solamente il prodotto finale. La UCC aveva messo a punto il processo negli anni '60 con il primo impianto a West Virginia nel 1966.

L'impianto del MIC (che nelle previsioni doveva produrre 5.250 t/a di Sevin), messo in marcia per la prima volta il 5 febbraio 1980, includeva i seguenti stadi:

- produzione di fosgene da cloro e ossido di carbonio:  

$$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 \quad \Delta H = -110,43 \text{ kJ/mol}$$
- produzione del cloruro di metil carbamoile dal fosgene in eccesso in fase gas e dalla monometilammina, in presenza di cloroformio come solvente:  

$$\text{COCl}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{NHCOCI} + \text{HCl} \quad \Delta H = -90,41 \text{ kJ/mol}$$
- pirólisi del cloruro di metil carbamoile:  

$$\text{CH}_3\text{NHCOCI} + \text{calore} = \text{CH}_3\text{NCO} + \text{HCl} \quad \Delta H = +116,33 \text{ kJ/mol}$$
- distillazione frazionata del MIC grezzo per rimuovere il cloroformio e il metil carbamoile non reagito. Le specifiche UCC per il MIC prevedevano un contenuto massimo di cloroformio dello 0,5% ma a causa di alcune difficoltà nel gestire la colonna di distillazione era spesso più alto. Nel MIC rimaneva una piccolissima quantità di fosgene che inibiva la reazione tra il MIC e l'acqua e la polimerizzazione;

- reazione del MIC con  $\alpha$ -naftolo con formazione dell'1-naftil-N-metilcarbammato (Sevin) (Schema 2).



Schema 2

Quando la UCC ha iniziato la produzione del Sevin negli USA (1958) utilizzava però un altro processo che non prevedeva l'utilizzo del MIC: l' $\alpha$ -naftolo era fatto reagire con il fosgene per formare 1-naftilcloroformiato e acido cloridrico. L'1-naftilcloroformiato a sua volta reagiva con la metilammina a dare il carbammato.

Il passaggio della sintesi attraverso il MIC è avvenuto nel 1973 per motivi di mercato (possibilità di produrre altri carbammati) ed economici. Come sottoprodotto si ottenevano notevoli quantità di HCl che, una volta neutralizzato, produceva corrispondenti notevoli quantità di sali con costi elevati per lo smaltimento.

D'Silva, nel suo libro [14], riporta in appendice una lettera da cui si evince chiaramente che sia il Governo indiano che la UCIL hanno insistito per adottare la nuova tecnologia (con il MIC) considerata più economica e flessibile.

## Gli antefatti

Dopo la messa in marcia dell'impianto e prima della tragedia, si erano verificati almeno sei incidenti (ben documentati) con fuoriuscita di vapori tossici [11]. Alla fine del 1981 un operatore era stato mortalmente colpito da una fuga di fosgene. Due settimane più tardi altri 24 operatori furono intossicati da un'altra fuga di gas tossici. Altri incidenti si sono verificati nel febbraio 1982 (18 persone



Fig. 8 - La torre con la torcia, 20 anni dopo

furono coinvolte in una perdita di MIC) e nel febbraio del 1983 (perdita di acido cloridrico e cloroformio). Dopo questi incidenti, cominciarono a circolare poster e articoli profetici presso la comunità di Bhopal sulla pericolosità della fabbrica.

Nel 1982, un team della UCC ispezionò l'impianto di Bhopal con diverse osservazioni riguardanti la sicurezza dell'impianto:

- potenziale rilascio di materiali tossici nelle aree del MIC e del flogene e in quella dello stoccaggio, attribuibile a guasti nelle apparecchiature, problemi operativi o di manutenzione;
- mancanza di mezzi di protezione costituiti da installazioni fisse di acqua nebulizzata in diverse parti dell'impianto;
- inadeguatezze nel programma di manutenzione delle valvole di sicurezza e della strumentazione;
- problemi creati dall'alto turn over del personale e quindi mancanza di adeguata formazione (molti operatori non erano in grado di leggere le istruzioni in inglese).

A parte questi fatti che riguardavano la sicurezza dell'impianto, cominciarono a nascere preoccupazioni per l'eccessiva produzione di pesticidi (anche da parte di altri piccoli produttori, incentivati dal Governo Indiano) per cui la produzione e le vendite calarono drasticamente. Nel 1981 la produzione scese a 2.700 t/a e nel 1983 a 1.660 t/a. In aggiunta molti degli operatori più preparati lasciarono la UCIL. La UCIL cominciò a considerare la possibilità di smantellare l'impianto, trasferendo alcuni settori in Brasile e in Indonesia. Durante la seconda metà del 1984 dovevano essere prese decisioni importanti sul futuro della fabbrica dato che l'accordo di cooperazione con UCC scadeva il 1° gennaio 1985.

La produzione di MIC a Bhopal cessò il 22 ottobre 1984 quando l'ultimo lotto di MIC, fuori specifica in quanto conteneva 12-16% di cloroformio (il MIC grezzo era stato distillato a temperatura più alta del normale), fu immesso nei serbatoi E610 e E611 e non nell'E619. L'unità MIC fu chiusa e isolata dal resto dell'impianto. Le sole operazioni da condurre prima del disastro dovevano

consistere nello smaltire il MIC rimasto facendolo reagire (una t alla volta) con l' $\alpha$ -naftolo per produrre il Carbaryl da formulare per ottenere il Sevin.

Come conseguenza dell'arresto della produzione, per ridurre ulteriormente i costi, il management di UCIL trascurò di far condurre la necessaria manutenzione e riparazione delle apparecchiature ausiliarie prima che tutto il MIC fosse trasformato. Al tempo dell'incidente la struttura manageriale era interamente costituita dalla UCIL.

Nella Fig. 9 sono schematizzati i dispositivi di sicurezza, inizialmente predisposti, contro le fughe di gas e vapori dai serbatoi.

Tali dispositivi erano costituiti, come abbiamo visto, da un lavatore con soluzione di soda, da una torcia a valle di questo e da un sistema di refrigerazione. Il sistema di refrigerazione a serpentino, con fluido tipo Freon, non era in funzione da maggio (per risparmiare circa 20 \$/giorno) [11, 16]. Fuori servizio erano anche il lavatore per avaria alla pompa di circolazione, la linea del lavatore alla torcia era esclusa da novembre perché doveva essere riparata. C'era anche la possibilità di spruzzare acqua nebulizzata per abbattere, in caso di spandimenti, eventuali gas tossici ma il getto d'acqua - la notte dell'incidente - non aveva sufficiente pressione per raggiungere l'altezza (30 m) della torre da cui stava fuoriuscendo la nube di MIC.

## Il disastro

Nella serata di domenica 2 dicembre 1984, subito prima della fine del secondo turno, verso le 22,20, la pressione nel serbatoio 610 era normale (2 psi). Il cambio di turno è avvenuto alle 22,45 e tutto sembrava sotto controllo fino alle 23,30 quando fu scoperta una piccola perdita nell'area di produzione del MIC. La cosa non preoccupò eccessivamente gli operatori, in particolare il supervisore di turno che decise di occuparsi del problema dopo la pausa del tè (durata più di 30 min.). Questo è un fatto accertato [14] e confermato anche da fonte indiana [11]. Alle

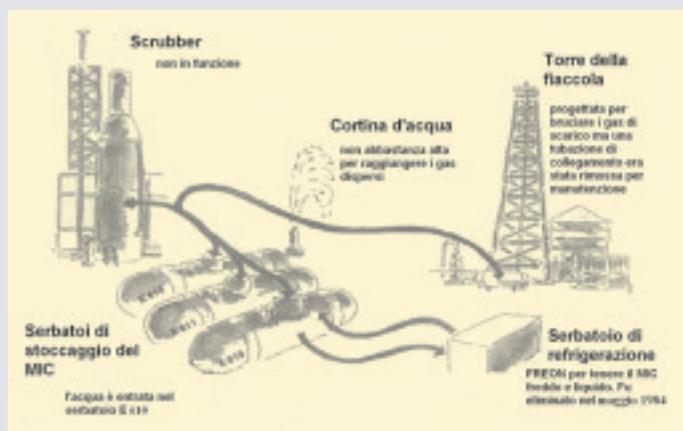


Fig. 9 - I sistemi di sicurezza previsti ma non funzionanti



Fig. 10 - L'impianto e la concentrazione di costruzioni e baracche nelle vicinanze

# FLASHBACK RIVISITANDO



Fig. 11 - L'area interessata dalla nube tossica

0,40, l'operatore della sala controllo ha notato un repentino aumento di pressione nel serbatoio 610 con l'indicatore che, in pochi minuti, è andato fuori scala, segno che il contenuto del serbatoio si stava autoriscaldando.

Alle 0,45 il fenomeno è diventato incontrollabile provocando l'apertura della valvola di sicurezza. Come risultato il contenuto del serbatoio è fuoriuscito scaricandosi all'esterno. L'impianto, come già detto, era situato in un'area densamente popolata (Fig. 10); la nube tossica si è propagata per oltre 8 km verso sud (Fig. 11).

Sulla quantità di prodotto fuoriuscito dal serbatoio (che ne poteva contenere 45 t) si trovano dati contrastanti: da 15 a 40 t. L'emissione si protrasse per 15-30 minuti.

Stranamente la sirena d'allarme della fabbrica è stata fatta suonare solamente alle 2,15, quando la nube tossica aveva già invaso strade e abitazioni.

L'ex sindaco e l'ex capo della Polizia [18] hanno testimoniato che, almeno inizialmente, il management della UC ha negato che la nube



Fig. 12 - Particolare della flangia con il dispositivo di intercettazione

tossica potesse provenire dal loro impianto in quanto fermo. Inoltre, una volta confermata la fuoriuscita di MIC, con le persone che morivano nelle strade, il Medical Officer della compagnia ha espresso l'opinione che il gas non fosse mortale ma solo irritante!

## Le indagini

Poche settimane dopo il disastro, rapporti sulle cause sono stati anticipati da giornali di grande diffusione (es. *India Today* e *New York Times*). Questi due rapporti, scritti da giornalisti che avevano intervistato il personale presente la notte dell'incidente, concludono che una piccola quantità d'acqua è entrata nel serbatoio durante il lavaggio (effettuato la notte precedente) di tubazioni tappate, in quantità sufficiente per innescare la reazione con il MIC.

La via di ingresso dell'acqua è diventata più tardi l'ipotesi del "lavaggio con acqua" e, fortemente sostenuta dai media, è stata la causa comunemente accettata [3, 5-7, 11, 16].

È stato ipotizzato che mentre l'operatore stava lavando le tubazioni intasate, senza intercettare adeguatamente la sezione della tubazione dal resto del sistema (Fig. 12), l'acqua sia entrata nel serbatoio E610. Ufficialmente ci sono state almeno cinque indagini separate per determinare le cause della tragedia: tre a cura di commissioni indiane (Singh Commission, Council of Scientific and Industrial Research CSIR [19] e Central Bureau of Investigation, CBI) e due a cura di ricercatori americani (UCC [20] e Arthur D. Little, ADL [21]). Il rapporto del CSIR è stato presentato al Parlamento Indiano nel dicembre 1985 ma non è mai stato pubblicato (avendo così una scarsa diffusione); la Singh Commission fu inspiegabilmente sciolta dopo un anno e non ha mai prodotto rapporti; il CBI deve ancora pubblicare un rapporto sulle sue conclusioni (!).

La UCC ha pubblicato le sue conclusioni [20] nel marzo 1985, mentre la ADL [21] ha presentato le sue conclusioni in occasione di un convegno a Londra nel maggio 1988.

Tre giorni dopo l'incidente sette tra chimici e ingegneri della UCC si recarono a Bhopal: avevano il compito di aiutare a smaltire il MIC rimasto presso l'impianto e di accertare le cause dell'evento. In quella occasione al team non fu permesso di ispezionare il serbatoio incidentato, di esaminare i registri dell'impianto o di parlare con gli operatori pena l'imprigionamento. Tutto il sito era sotto lo strettissimo controllo del CBI che intendeva condurre una *criminal investigation* sull'incidente, con atteggiamenti polizieschi e molto aggressivi anche nei confronti degli operatori indiani.

Questo gruppo rimase in India 24 giorni e poi continuò il suo lavoro negli USA per altri due mesi. Il gruppo ottenne sei campioni di quanto era rimasto nel serbatoio E610 (che si presentava intatto, con solo una frattura longitudinale nel rivestimento di cemento) coinvolto nell'incidente.

Per le analisi sono state impiegate una ventina di tecniche, dalla spettrometria IR alla NMR, dalla cromatografia ionica all'ICP e alla spettrografia a raggi X. Infine, si riuscirono a riprodurre le reazioni che producevano residui contenenti gli stessi componenti principali trovati nei campioni prelevati nel serbatoio n. 610. Stranamente, nonostante fossero già disponibili e ampiamente utilizzate, non si è fatto ricorso a tecniche termoanalitiche e/o calorimetriche.

## Caratterizzazione del residuo del serbatoio E610

Il 70% circa del residuo è costituito da tre sostanze cicliche 5, 6, 7. I composti 2 e 4 variavano dal 4 all'8% (Tab. 2) [14].

Le rispettive strutture dei principali componenti del residuo sono riportate nella Fig. 13.

Nella Fig. 14 è riportato un esempio di analisi gascromatografica [14]. L'analisi HPLC (Fig. 15) [14] ha confermato i dati precedenti.

Sono stati individuati, in varie proporzioni (7-10%), cloridati della mono-, di- e trimetilammina, circa l'1,5% di cloroformio e meno dello 0,1% del dimero dell'isocianato di metile e della tetrametilurea.

Il residuo conteneva anche 800-3.000 ppm di ferro, 140-400 ppm di cromo e 50-150 ppm di nichel. Questo intervallo di concentrazioni corrisponde approssimativamente al rapporto tra questi metalli nell'acciaio 304 con cui era stato costruito il serbatoio.

L'assenza di polimeri lineari nel residuo indica che la reazione non è avvenuta a bassa temperatura. La formazione di 1 e 2, sebbene in piccole quantità, conferma il ruolo dell'acqua.

La presenza di ioni cloruro suggerisce la presenza di una fonte di cloro, probabilmente cloroformio che è stato ritrovato nel residuo. Oltre al cloroformio, avrebbero potuto agire da contaminanti il fosgene, la metilammina (le materie prime utilizzate per produrre il MIC) o intermedi o sottoprodotti della sintesi come il cloruro di metilcarbamoile (MCC) e l'acido cloridrico.

La bassa concentrazione di ioni sodio (meno di 40 ppm) esclude la partecipazione di NaOH o altri sali sodici.

La contemporanea presenza, in quantità significative, di 5, 6 e 7 suggerisce una situazione più complessa.

Una sperimentazione molto accurata [14, 17] delle possibili combinazioni con i vari contaminanti ha evidenziato che l'acqua e il cloroformio sono gli ingredienti necessari per produrre i componenti principali del residuo mentre l'HCl e l'MCC non sembrano avere un ruolo significativo.

Una volta accertato il ruolo dell'acqua e del cloroformio, sono state condotte altre sperimentazioni per valutare l'effetto della variazione del rapporto MIC/acqua/cloroformio sulla composizione del residuo. La composizione del residuo del serbatoio è stata ben riprodotta riscal-

Tab. 2 - Principali composti trovati nel residuo del serbatoio E610 e loro concentrazioni (% in peso)

Struttura	Nome	%
1	1,3-dimetilurea	1-2
2	1,3,5-trimetilbiureto	4-8
3	1,1,3-trimetilurea	2-4
4	1,1,3,5-tetrametilbiureto	3-6
5	1,3,5-trimetil-1,3,5-triazina-2,4,6 (1H, 3H, 5H)-trione	40-55
6	1,3-dimetil-1,3,5-triazina-2,4,6 (1H, 3H, 5H)-trione	13-20
7	diidro-1,3,5-trimetil-1,3,5-triazina-2,4 (1H, 3H)-dione	5-7

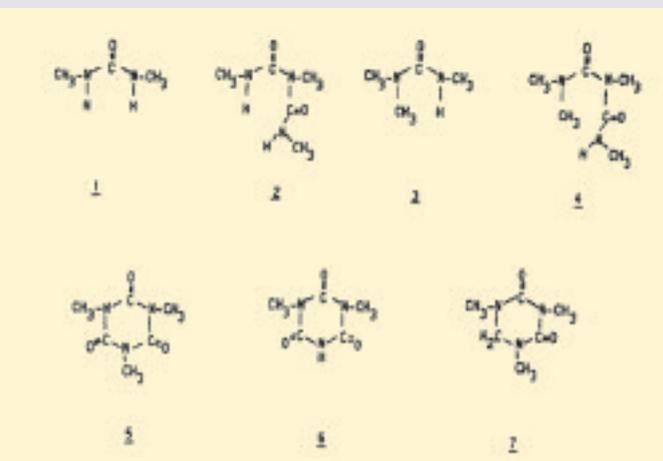


Fig. 13 - Principali componenti identificati nel residuo del serbatoio E610

dando a 225 °C miscele di MIC con 12-18% di cloroformio e 3,6-5% di acqua. Altre prove a 25 e 80 °C condotte facendo reagire il MIC con acqua, in presenza e in assenza di cloroformio, indicano che si formano solo i prodotti 1 e 2 aspettati. A 100 °C è evidenziata una significativa trimerizzazione (composto 5) mentre non si formano 6 e 7.

Prove di stabilità termica in un reattore riscaldato a 80, 120 e 225 °C e successiva analisi dei prodotti indicano che tutti i prodotti sono stabili a 80 °C per 4 ore. Il composto 4 decompone parzialmente a 120 °C e completamente a 225 °C (analogamente al 2), mentre i composti ciclici 5, 6, 7 sono stabili a queste temperature.

I risultati della sperimentazione possono essere così riassunti:

- il MIC reagisce inizialmente con l'acqua per formare 1 e 2. La quantità di 2 formato dipende dalla concentrazione di acqua;
- il cloroformio è necessario per produrre la composizione del residuo del serbatoio E610, ma non è reattivo al di sotto di 100 °C;
- una minima quantità di trimetro 5 si forma al di sotto di 100 °C;
- quando i tre componenti della miscela MIC/cloroformio/acqua in appropriati rapporti sono riscaldati a 225 °C i prodotti ciclici 5, 6, 7 si formano entro 5-15 min. e le loro concentrazioni rimangono costanti per ulteriore riscaldamento;

# FLASHBACK RIVISITANDO

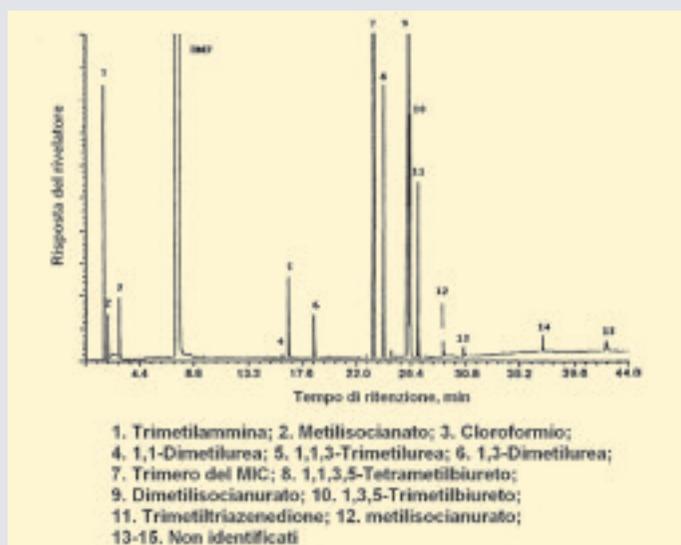


Fig. 14 - Esempio di analisi gascromatografica del residuo del serbatoio E610

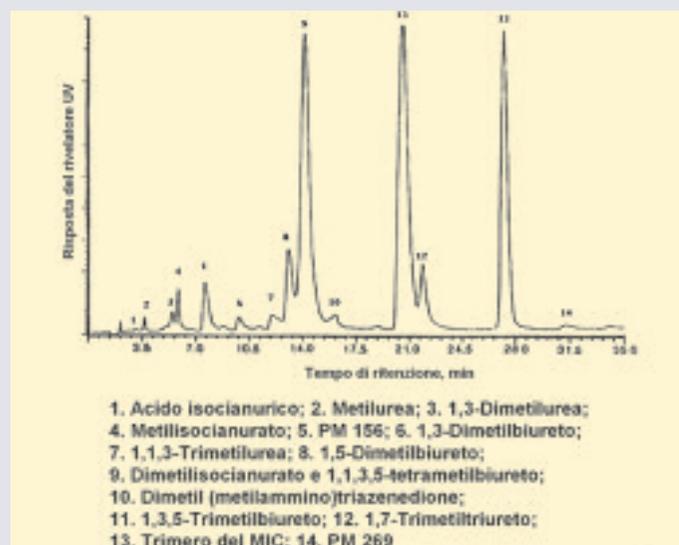


Fig. 15 - Esempio di analisi HPLC del residuo del serbatoio E610

- la formazione dei composti ciclici è esotermica (che si osserva entro 5-15 min.);
- durante il riscaldamento iniziale si forma anche il composto 3 con drastica riduzione di 1 e 2;
- i composti 2 e 4 possono ancora formarsi a 80 °C o al di sotto per riscaldamento di 1 e 3 in presenza di MIC.

Questi dati permettono di ipotizzare la seguente sequenza di reazioni alle varie temperature:

- al di sotto di 100 °C
  - $MIC + H_2O \rightarrow 1 + CO_2$  (1)
  - $MIC + 1 \rightarrow 2$  (2)
- al di sopra di 100 °C
  - $2 + CHCl_3 \rightarrow 1 + 3 + 5, 6, 7$  (3)
- reazioni con il MIC residuo
  - $MIC + 1 \rightarrow 2$  (4)
  - $MIC + 3 \rightarrow 4$  (5)

Per dimostrare la validità dell'equazione (3), una miscela 2/cloroformio (37,6/62,4) è stata riscaldata a 225 °C per 1 ora: si osserva una rapida diminuzione della concentrazione di 2, la formazione e successiva decomposizione di 1 con formazione del trimero 5 (35-40%), di 6 (16-20%) e di 7 (0,2-0,7%). Si forma anche diclorometano (5-8%).

Una miscela 1/cloroformio (20,9/73,1) riscaldata nelle stesse condizioni produce gli stessi prodotti della prova precedente anche se in diversi rapporti: 5 (5%), 6 (27,3%), 7 (1%), diclorometano (6,9%).

Un possibile meccanismo per la formazione di 6 è riportato in Fig. 16, mentre un possibile meccanismo per la formazione di 7 è riportato nella Fig. 17.

## Informazioni ottenute dall'analisi chimica

Una volta che la miscela MIC-cloroformio-acqua viene riscaldata, il MIC viene convertito immediatamente in DMU (dimetil urea) e TMB (trimetilbiureto). Entro 10 min., si formano i prodotti ciclici: il trimero del MIC, il DMI (dimetilisocianurato) e il DIONE (trimetiltriazene dione) con la concomitante diminuzione della concentrazione di DMU e TMB. Le concentrazioni dei prodotti ciclici raggiungono il massimo dopo circa 30 min., dopo di che il DIONE inizia a decomporsi.

Altri esperimenti hanno ulteriormente confermato che il residuo nel serbatoio può essere replicato riscaldando TMB e/o DMU con cloroformio.

Queste prove confermano senza dubbio che i prodotti finali sono formati dalla decomposizione di DMU e TMB. Il cloroformio ha partecipato alla reazione quando la temperatura ha raggiunto 100 °C. Solo il carbonio e l'idrogeno del cloroformio entrano nella molecola del DIONE, il cloro è trasformato in HCl che ha attaccato la superficie interna del serbatoio.

Il rapporto tra i metalli trovati nel residuo (ferro, cromo e nichel) è consistente con il rapporto degli stessi elementi nell'acciaio 304, utilizzato per la costruzione del serbatoio.

La misura della temperatura all'interno dei reattori di prova ha indicato un aumento di temperatura, che non ha superato 275 °C in corrispondenza della formazione dei prodotti ciclici. La massima temperatura raggiunta all'interno del serbatoio è stata stimata indirettamente dalla stabilità termica di alcuni prodotti presenti nel residuo. Ad alte temperature (al di sopra di 275 °C) il DMU, il TMB e il DIONE si decompongono e non sarebbero stati trovati nel residuo.

Come abbiamo già visto, la reazione di trimerizzazione è esotermica ( $\Delta H_r = -139$  kJ/mol).

## Natura dei gas rilasciati nella nube

A causa dell'emergenza e della confusione durante e dopo l'incidente non è stata determinata la natura dei prodotti gassosi della nube tossica. Questa incertezza ha portato a diverse speculazioni sulla possibilità che oltre al MIC siano stati presenti altri gas tossici. L'argomento è dibattuto ancora oggi. Il dibattito nasce dal fatto che le vittime iniziali presentavano sintomi completamente diversi secondo la loro posizione rispetto alla nube.

L'analisi del residuo, le prove di laboratorio per replicarne la composizione e il meccanismo ipotizzato forse consentono di fare un po' di chiarezza.

I prodotti iniziali della reazione del MIC con l'acqua sono sicuramente la  $\text{CO}_2$  e la metilammina, entrambi gas a T ambiente. La  $\text{CO}_2$ , stabile e non reattiva, dovrebbe essere fuoriuscita tutta mentre la maggior parte della metilammina dovrebbe aver reagito con il MIC ancora presente per formare la dimetilurea (DMU) che, a sua volta, avrebbe potuto reagire con altro MIC per formare il trimetilbiureto (TMB).

Il meccanismo postulato per la formazione dei composti ciclici richiede la presenza di ammoniaca e di acido isocianico come intermedi. Il diclorometano si forma dalla decomposizione del cloroformio.

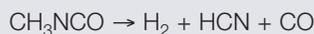
È altamente improbabile che del fosgene sia stato rilasciato nell'atmosfera, data la sua alta reattività con l'acqua e la metilammina; inoltre, dato che il MIC immagazzinato era fuori specifica per il suo alto contenuto di cloroformio (a causa della distillazione condotta a temperatura più alta del solito), il fosgene non poteva essere presente in quanto più basso bollente e sarebbe stato distillato nei lotti precedenti. Eventuali tracce di fosgene presenti avrebbero

reagito immediatamente con l'acqua per formare  $\text{HCl}$  e  $\text{CO}_2$ . Per cui, secondo D'Silva [14], la nube avrebbe dovuto essere costituita principalmente da: MIC,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ , metil-, dimetil-, trimetilammina.

La controversia principale riguarda però l'eventuale presenza di acido cianidrico nella nube di Bhopal, ipotizzata dai mass media indiani. Ad aumentare la confusione, il capo dell'Istituto di medicina legale di Bhopal, annunciò quasi immediatamente dopo il disastro che, sulla base di un certo numero di autopsie effettuate, c'erano indicazioni di avvelenamento da cianuro [22] e raccomandò l'impiego, come antidoto, del tiosolfato di sodio. Altre istituzioni e altri medici indiani si opposero all'impiego del tiosolfato.

Ci furono diversi interventi di specialisti che affermarono che i cianuri sono normalmente presenti, seppure in piccolissime quantità, nel corpo umano.

È noto dalla letteratura [23] che quando il MIC viene scaldato a  $427\text{-}548\text{ }^\circ\text{C}$  allo stato gassoso, si forma acido cianidrico:



Dai calcoli la reazione è endotermica e a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  anche termodinamicamente sfavorita (Tab. 3).

Come visto in precedenza, le prove condotte per replicare la composizione del residuo del serbatoio hanno mostrato che la temperatura non può aver superato  $275\text{ }^\circ\text{C}$ ; inoltre, in tutte le sperimentazioni condotte per replicare la composizione del residuo del serbatoio E610, l'analisi GC-MS non ha mai evidenziato la presenza di  $\text{HCN}$  [14].

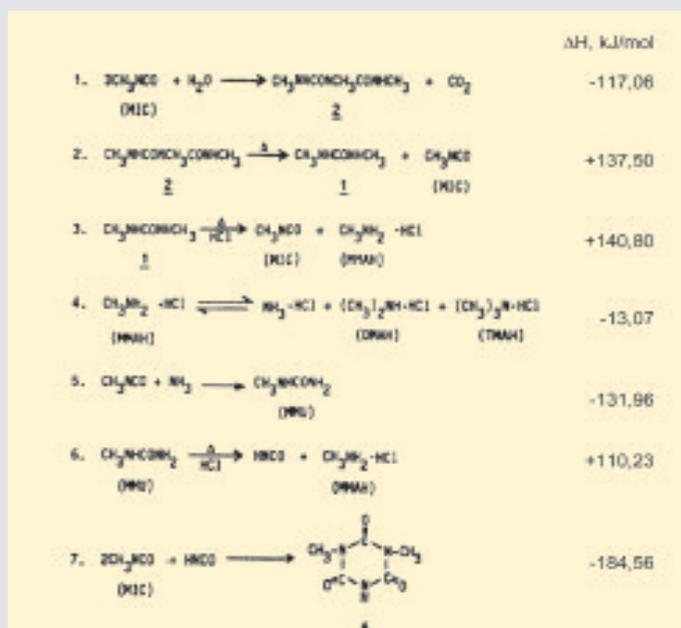


Fig. 16 - Meccanismo proposto per spiegare la formazione del prodotto 6

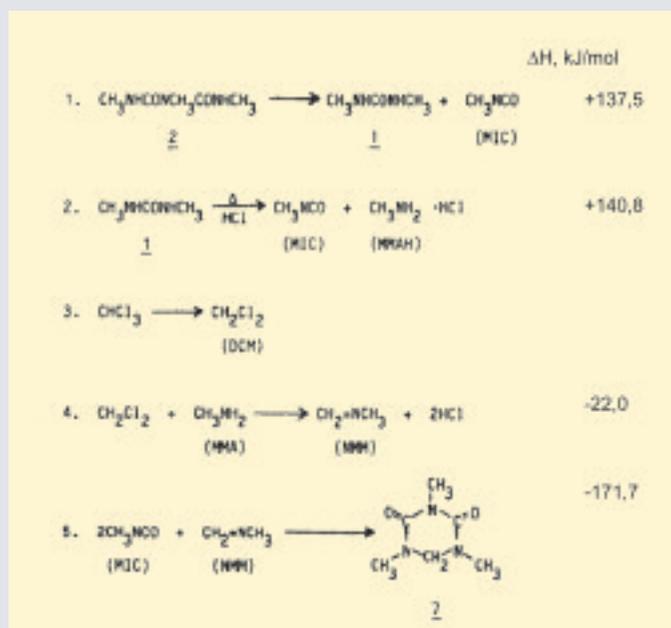


Fig. 17 - Meccanismo proposto per spiegare la formazione del prodotto 7

# FLASHBACK RIVISITANDO

Tab. 3 - Dati termodinamici della reazione di pirolisi dell'isocianato di metile

Temperatura, °C	$\Delta H$ , kJ/mol	$\Delta G$ , kJ/mol
25	+82,37	+5,16
50	+83,19	-1,34
100	+84,67	-14,53
200	+87,07	-41,43
300	+88,78	-68,77
400	+89,92	-96,34
500	+90,58	-124,09

È noto che l'HCN reagisce con il MIC per formare diversi prodotti; è anche noto che reagisce facilmente con HCl (trimerizzazione a triazene),  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$  (tutti presenti nel residuo) con formazione di sottoprodotti HCN-ammine. Nessuno di questi composti è stato evidenziato nel residuo del serbatoio o negli esperimenti di laboratorio [14].

D'Silva cita anche un articolo medico del 1910, intitolato "Death produced by chloroform" (*Chemical Abstracts*, n. 2842, 1910), in cui è riportato che l'acido cianidrico è stato ritrovato in due campioni di sangue: uno dopo la morte del paziente per esposizione al cloroformio e l'altro dopo una sincope sempre provocata dal cloroformio. Gli AA dell'articolo affermano che quando una miscela di cloroformio e ammoniaca è stata esposta in laboratorio ad un arco elettrico, si forma HCN e speculano che una simile reazione possa avvenire all'interno del corpo umano: è quindi possibile che oltre al MIC siano fuoriusciti ammoniaca e cloroformio che hanno reagito nel corpo delle vittime oppure il cloroformio inalato può aver reagito con l'ammoniaca endogena entro il corpo di alcune vittime per produrre HCN.

## Il rapporto CSIR

Un anno dopo il disastro e nove mesi dopo il rapporto del team UCC è stato presentato il rapporto del CSIR (Council of Scientific and Industrial Research) al Parlamento Indiano che però non è mai stato reso pubblico e ha avuto una scarsa diffusione. Ampii stralci sono riportati in appendice del libro di D'Silva [14].

I risultati di laboratorio sono sostanzialmente in accordo con quelli UCC, soprattutto per quanto riguarda l'assenza di acido cianidrico nelle reazioni riprodotte. Tuttavia il rapporto propende per la teoria del lavaggio con l'acqua (circa 500 kg) che è entrata attraverso valvole non a perfetta tenuta: durante lo stasamento e pulitura di una tubazione tappata da parte di un operatore, che non aveva preso le necessarie precauzioni, acqua è entrata nel sistema, percorrendo circa 150 m di tubazioni e, attraverso tutte e 4 le valvole che perdevano, sarebbe entrata nel serbatoio.

Il rapporto conclude anche che il problema è stato "probabilmente" aggravato dalla presenza di contaminanti metallici.

## Il rapporto Arthur D. Little

Gli esperti della ADL hanno rigettato la teoria del lavaggio e ritengono di aver determinato la vera causa (*virtually certain*) dell'entrata dell'acqua dopo un lungo periodo di raccolta di evidenze.

Solo dopo un anno dall'incidente, la UCC è stata autorizzata a esaminare copie dei registri di fabbrica e a parlare con gli addetti. La UCC ha intervistato quasi tutti gli addetti all'impianto, spesso dopo averli rintracciati in altri luoghi. Esaminati registri e scritture ha trovato una solida evidenza di sabotaggio da parte di un operatore "scontento" (*disgruntled*) e di occultamento delle prove.

L'ipotesi del sabotaggio è duramente contestata da parte indiana [3, 5-7], in particolare da Chouhan [16], un operatore dell'impianto MIC, in un libro che raccoglie anche le testimonianze di altri suoi colleghi (tra cui il presunto sabotatore).

I due punti controversi da cui potrebbe essere entrata l'acqua nel serbatoio sono evidenziati nello schema della Fig. 18, tratta dal rapporto ADL.

Risultò dalle testimonianze che, dalla verifica degli strumenti sul serbatoio E 610, la mattina dopo l'incidente mancava il manometro che misurava la pressione (questo fatto è cruciale perché si tratta di uno dei pochi punti ai quali si può collegare una manichetta per l'acqua). Inoltre, al posto del manometro non era stato posto il tappo cieco, come di regola durante la manutenzione ordinaria. A terra, accanto al passo d'uomo del serbatoio è stata anche trovata una manichetta dalla quale usciva acqua. Questa importante testimonianza è stata fornita dal Sovrintendente alla manutenzione che, in seguito, ha subito intimidazioni e minacce per costringerlo a ritrattare.

Contro la teoria del lavaggio è stata trovata, tra la documentazione

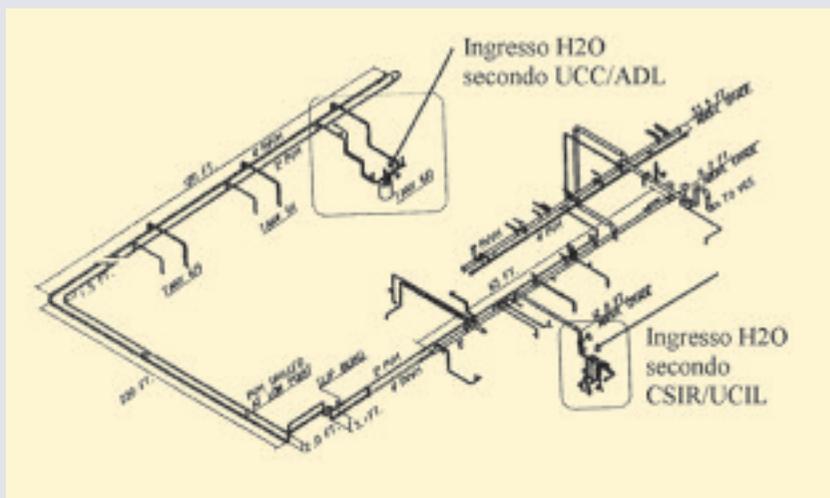


Fig. 18 - Schema dell'intrico di tubazioni collegate al serbatoio E610, con evidenziati i due punti controversi dell'ingresso dell'acqua

fornita, la prova che nel febbraio 1985 è stata condotta una simulazione da CBI e UCIL sull'impianto per verificare il passaggio dell'acqua attraverso le varie valvole dal punto del lavaggio fino al serbatoio. Fu praticato un foro nel punto più basso della tubazione per raccogliere eventuale acqua intrappolata (Fig. 20). La tubazione è risultata anidra e "no liquid came out in spite of purgino with nitrogen". Nella simulazione la pressione dell'acqua non era sufficiente per farla arrivare fino alla prima valvola posizionata al di sopra del punto di connessione. La simulazione non è riportata nel rapporto CSIR ed è stata condotta all'insaputa di UCC.

Il rapporto conclusivo sostiene che nel serbatoio n. 610 è penetrata dell'acqua (500-900 kg). La reazione esotermica tra acqua e MIC ha fatto aumentare rapidamente la temperatura nel serbatoio. Il calore ha provocato la corrosione della parete in acciaio del serbatoio, rilasciando ferro che ha catalizzato la reazione con ulteriore aumento della temperatura fino a far entrare in ebollizione il MIC con conseguente aumento della pressione e apertura della valvola di sfogo.

## Conclusioni

La situazione dell'impianto di produzione è andato deteriorandosi sempre più tanto che, al momento dell'incidente, addirittura tutti i sistemi di sicurezza erano disattivati.



Fig. 19 - Altro schema semplificato delle tubazioni, con evidenziato il punto in cui è stato praticato il foro per il prelievo di eventuale acqua residua

Gli eventi chimici che hanno prodotto i devastanti effetti citati, non sono la causa principale dell'incidente. Infatti, non c'è conoscenza chimica, anche approfondita, non c'è avanzata tecnologia industriale che possano tutelare la sicurezza di un impianto dai danni provocati dalle decisioni di politica aziendale.

La tragedia di Bhopal è stata causata principalmente da errori, omissioni, decisioni irresponsabili o superficiali, dalla sottovalutazione dei pericoli da una non corretta politica industriale ed altro ancora da parte dei gestori dell'impianto oltre che delle autorità indiane locali e nazionali.

## Bibliografia

- [1] C. Perrow, *Normal Accidents*, Princeton University Press, Princeton, 1999.
- [2] W. Worthy, *C&EN*, 1985, **63**(6), 27.
- [3] L. Everest, *Behind the Poison Cloud*, Banner Press, Chicago, 1985.
- [4] W. Lepkowski, *C&EN*, 1985, **63**(48), 18.
- [5] W. Morehouse, M. Arun Subramaniam, *The Bhopal Tragedy*, Council on International and Public Affairs, New York, 1986.
- [6] P. Shrivastava, *Bhopal. Anatomy of a Crisis*, Ballinger, Cambridge, 1987.
- [7] D. Kurzman, *A Killing Wind*, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [8] R. King, *Safety in the Process Industries*, Butterworth-Heinemann, Londra, 1990.
- [9] S. Mannan, *Lees' Loss Prevention in the Process Industries*, 3<sup>rd</sup> Ed., Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [10] S. Saraf, M. Karanjikar, *J. Loss Prev. Process Industries*, 2005, **18**, 274.
- [11] T.R. Chouhan, *Bhopal - The Inside Story*, 2<sup>nd</sup> Ed., Other India Press, Goa, India, 2004.
- [12] I. Eckerman, *The Bhopal Saga*, University Press, India, 2005.
- [13] J.P. Gupta, Special Issue on Bhopal Gas Tragedy and Its Effects on Process Safety, *J. Loss Prev. Process Industries*, 2005, **18**.
- [14] T. D'Silva, *The Black Box of Bhopal*, Trafford Publishing, Victoria, 2006.
- [15] D. Lapierre, J. Moro, *Mezzanotte e cinque a Bhopal*, Mondadori, Milano, 2001.
- [16] T.R. Chouhan, *J. Loss Prev. Process Industries*, 2005, **18**, 205.
- [17] T. D'Silva et al., *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 3781.
- [18] R.K. Bisarya, S. Puri, *J. Loss Prev. Process Industries*, 2005, **18**, 209.
- [19] Indian Council of Scientific and Industrial Research: Report on Scientific Studies on the Release Factors Related to Bhopal Toxic Gas Leakage, CSIR, December 1985.
- [20] Union Carbide Corporation, *Bhopal Methyl Isocyanate Incident Investigation Team Report*, Danbury, Connecticut, March 1985.
- [21] A.S. Kalelkar, *Investigation of Large-Magnitude Incidents: Bhopal as Case Study*, Conference on Preventing Major Chemical Accidents, The Institution of Chemical Engineers, London, May 1988.
- [22] S. Sriramachari, *J. Loss Prev. Process Industries*, 2005, **18**, 264.
- [23] P.G. Blake, S. Ijadi-Maghssoodi, *Internat. J. of Chem. Kinetics*, 1982, **14**, 945.