



Gérard Hecquet

L'ESPLOSIONE NELLO STABILIMENTO AZF DI TOLOSA. DOPO 11 ANNI ANCORA NESSUNA SPIEGAZIONE

Nel 2001 nel deposito di nitrato ammonico dello stabilimento AZF di Tolosa si   verificata un'esplosione e, dopo un lungo processo, ad undici anni dall'incidente, non c'  ancora una spiegazione ufficiale. Nel corso delle indagini sono state avanzate diverse ipotesi chimiche, ma tutte sono risultate improbabili. Una descrizione di queste ipotesi   riportata in questa nota.

A Tolosa (Francia) il 21 settembre 2001, alle 10,17, si   verificata un'esplosione nel capannone N. 221 che conteneva nitrato di ammonio provocando 31 vittime, numerosi feriti e gravi danni [1-3]. L'esplosione   avvenuta presso il sito industriale AZF (azoto e fertilizzanti) di propriet  della Grande Paroisse, una societ  controllata da Atofina, a sua volta filiale di Total.

Nel sito industriale AZF di Tolosa si produceva ammoniaca, acido nitrico, nitrato di ammonio, urea, melammina, formaldeide, adesivi, acido isocianurico, acido triclorocianurico e dicloroisocianurato di sodio. Nello stabilimento venivano prodotti due tipi di nitrato di ammonio, nitrato di ammonio per agricoltura (NAA), nitrato di ammonio ad alta

porosit  (NAI), destinato ad essere miscelato con gasolio per produrre un esplosivo molto comune e ANFO (nitrato di ammonio e olio combustibile). Dopo l'esplosione, il processo giudiziario di primo grado ebbe luogo nel 2009. A seguito dell'istruttoria, i periti nominati dal giudice, per spiegare l'esplosione, elaborarono un'ipotesi chimica.

  stato recentemente condannato per tre anni, anche se in primo grado si era arrivati all'assoluzione, M.S. Biechlin, ex direttore dello stabilimento: nonostante il giudice avesse stabilito che l'ipotesi chimica fornita dai periti di ufficio molto probabilmente fosse stata la causa dell'esplosione, tuttavia non c'erano prove circa la presenza dei prodotti incriminati (vedi il seguito di questo lavoro).

Gemellaggio *Actualité chimique* e *La Chimica e l'Industria*

Questo lavoro è pubblicato contemporaneamente nella rivista francese *Actualité Chimique* della Società Chimica Francese. *La Chimica e l'Industria* ha commentato l'incidente di Tolosa già nel lavoro di Paolo Cardillo del 2001, **83**, 101 e nel lavoro di Mario Ghezzi del 2002, **84(2)**, 10. L'incidente di Tolosa è uno di quelli storici dell'industria chimica, come quello di Seveso e di Bhopal, ma ha avuto nei media internazionali una bassa ricaduta, perché le cause dell'incidente e quindi le responsabilità non sono ancora note. Quattro sono le ipotesi che possono essere avanzate per l'incidente: 1) l'ipotesi chimica, che è quella che hanno portato avanti finora i giudici del tribunale e della cui inconsistenza ne parla in questa nota G. Hecquet; 2) l'incidente è stato innescato dalla fuoriuscita, per una prima esplosione, di parti metalliche dell'impianto di produzione del nitrato ammonico e ricaduta all'interno del capannone di stoccaggio del prodotto provocando una seconda esplosione; 3) l'esplosione è stata causata da anomalie dei circuiti elettrici e l'innescò sarebbe stato causato da una specie di arco elettrico fra le linee elettriche ed il magazzino di stoccaggio; 4) un attentato terroristico che è un aspetto che avrebbe una ricaduta sulle regolamentazioni della sicurezza dell'industria chimica europea, ipotesi offuscata da quella chimica.

Gérard Hecquet è stato vice direttore di Ricerca di Atofina 1990-1996 e dal 1999 al 2003, distaccato come direttore del Laboratorio di Catalisi del CNRS di Lille dal 1996 al 1999. È stato consulente scientifico del gruppo Grande Paroisse/Total dal 2003 al 2006. Da 1973 al 1999 è stato docente di Ingegneria Chimica presso l'Università di Lille e dal 1976-1984 è stato responsabile della facoltà di Ingegneria Chimica. Hecquet è coinvolto nel processo dell'incidente di Tolosa come perito da parte dell'azienda Grande Paroisse dal settembre 2002.

Il processo di appello si è tenuto dal 3 novembre 2011 a metà marzo 2012. Da parte mia, ho studiato a fondo l'ipotesi chimica per GP/Total dal settembre 2002 al 31 dicembre 2006. Dopo, andato in pensione, mi sono ritirato dal caso. Non ho partecipato al primo processo, tuttavia i miei risultati sono stati ampiamente discussi. Ma in appello, due parti civili, convinti dell'impossibilità dell'ipotesi chimica, hanno richiesto la mia presenza così ho testimoniato (le diapositive della mia presentazione al ricorso sono riportate in rif. 2) ed una parte di queste testimonianze sono riportate in questa nota.

Dati sull'esplosione

Nel capannone N. 221 che è esploso erano stati immagazzinati sia nitrato d'ammonio, scartato a causa delle dimensioni che non erano conformi con le specifiche commerciali, sia i prodotti che si formavano all'inizio della produzione e che in genere non venivano mai messi in commercio (perché fuori specifica). I prodotti, prima di essere conservati in questo capannone, passavano attraverso uno stoccaggio in un box intermedio (Fig. 1).

Due fatti sono alla base della "ipotesi chimica" sviluppata dai periti del giudice:

- 1) l'ultimo sversamento nel box è avvenuto circa 25 minuti prima dell'esplosione, quando un dipendente è andato a svuotare un secchio che aveva preparato due giorni prima in un altro capannone, il N. 335, situato a circa 800 m dal capannone N. 221;

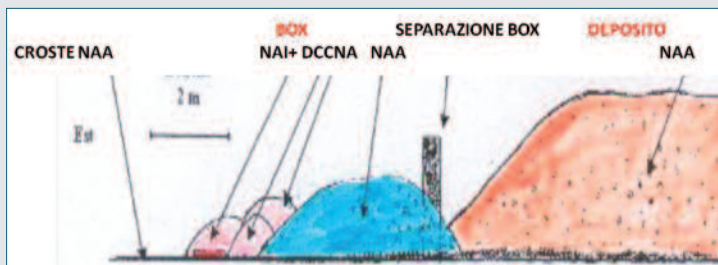


Fig. 1 - Box e deposito nel capannone 221

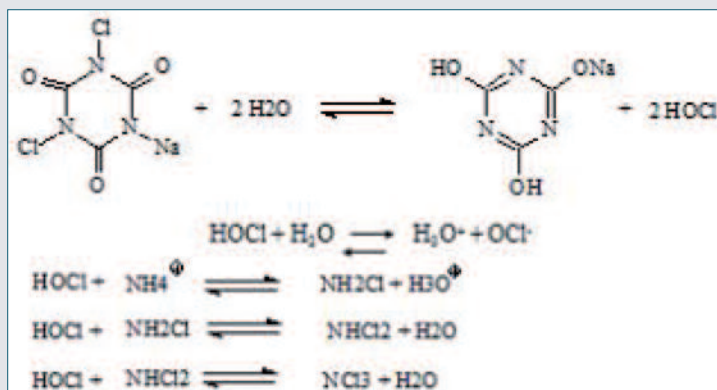


Fig. 2 - Le reazioni che portano alla formazione di NCl_3

- 2) il 2 ottobre 2001, fu scoperto nel capannone N. 335 un sacco (di 1 tonnellata) strappato, non lavato ma vuoto, che aveva contenuto dicloroisocianurato di sodio (DCCNa) ed era chiaramente visibile nel capannone e, curiosamente, non era stato notato dopo l'accurato inventario effettuato nello stesso locale nella settimana che seguì l'esplosione.

Comunque, la ricerca di DCCNa sul pavimento del capannone N. 335, condotta dai periti del giudice, è risultata negativa. Il DCCNa e l'acido triclorocianurico (ATCC) erano prodotti in una zona riservata perché era ben noto alla Grande Paroisse che il nitrato di ammonio e questi prodotti clorurati erano incompatibili.

Infatti, la messa a contatto di questi prodotti, se sono secchi, non produce nessuna reazione, diversamente, in presenza di acqua, si può formare tricloruro di azoto (NCl_3), molecola pericolosa che esplosione spontaneamente a 93°C (Fig. 2). Tutte le reazioni che portano a NCl_3 sono esotermiche e se le condizioni di reazione (inclusa la presenza di acqua) portano ad una velocità di reazione elevata, allora il calore generato è sufficiente per avviare un'esplosione spontanea. Quindi i periti del giudice hanno considerato in prima istanza il NCl_3 come responsabile per l'esplosione del capannone N. 221.



Istruttoria del tribunale e rinvii a giudizio

Nel giugno 2002, 13 persone di AZF vengono incriminate sulla base di una relazione di M. Barat, chimico e perito del giudice. Ed è in questo momento che la direzione di Atofina mi ha incaricato di analizzare il rapporto di questo perito. Ho riferito le mie considerazioni nel mese di ottobre 2002 e una parte è riportata qui di seguito.

Il perito M. Barat scrisse che aveva eseguito 74 reazioni, 30 delle quali erano risultate "positive" (vale a dire con esplosioni), ma ne descrisse 4, e di nuovo, due erano fuori tema perché erano state fatte con ATCC e non con DCCNa. Secondo M. Barat, che aveva eseguito tutte le prove con almeno il 10% di acqua nel nitrato di ammonio, era necessario che i prodotti venissero ben miscelati e che rimanessero in ambiente confinato (in recipiente chiuso). Solo una prova è risultata compatibile con il tempo stimato di 25 minuti determinato dall'arrivo del secchio dall'edificio 335: questa prova è stata descritta come "spettacolare" dagli esperti, perché l'esplosione avveniva dopo 26 secondi, e sarà presa come riferimento per costruire la loro prima versione dell'ipotesi chimica. L'esperimento è stato condotto con un prodotto prelevato dal terreno dopo l'esplosione che i periti avevano definito "nitrato impuro".

L'analisi di questo studio (secondo la relazione del perito M. Barat, noi non avevano accesso al campione) mi ha portato a fare le seguenti tre considerazioni:

- 1) il punto di fusione di questo "NA impuro" era 132 °C ossia 37 °C inferiore a quello del nitrato di ammonio;
- 2) la perdita di peso era del 32,6% a 500 °C, mentre dovrebbe essere del 100% a 300 °C;
- 3) un semplice calcolo (che non era stato fatto da M. Barat) a partire dall'analisi presentata nella relazione ha permesso di quantificare la quantità di nitrato d'ammonio pari a 0,74%!

Dopo vari interventi il giudice, ha fatto ripetere l'analisi del "nitrato di ammonio impuro": la contro-analisi ha rivelato che il campione che era stato esaminato da M. Barat non era nitrato di ammonio, ma urea.

L'ipotesi chimica

L'ipotesi avanzata dai periti è la seguente: il sacco strappato di DCCNa aveva lasciato 150-500 kg di DCCNa sul pavimento del capannone 335. Il dipendente lo avrebbe spalato in un recipiente due

giorni prima l'esplosione e versato il contenuto 25 minuti prima dell'esplosione, sul mucchio di nitrato di ammonio presente nel box del capannone 221.

È noto che il 21/09/01 il pavimento del box è stato pulito e raschiato alle 6,20 del mattino, come ogni giorno. Durante il dibattito, ho potuto affermare che in nessun caso il contenuto di acqua nel cumulo di NA poteva superare 0,5% e che a questo livello non ci poteva essere un'esplosione (le prove del TNO olandese hanno dimostrato che ci vuole più del 9% di acqua perché si verifichi un'esplosione con lo schema ipotizzato dai periti, su questo punto ci torneremo). In parallelo, il giudice ha organizzato una ricostruzione l'8 e 9 ottobre 2002: è stato dimostrato che non era possibile spalare DCCNa senza respiratore. Le incertezze erano state tali che i periti del giudice sono stati costretti a dirigersi verso un'altra ipotesi.

Nei prodotti clorurati, DCCNa, ClO-, HClO, NH₂Cl, NHCl₂, e NCl₃, il cloro è allo stato di ossidazione +1, questo li rende potenti ossidanti. Possono reagire violentemente con grassi e oli lubrificanti. Poiché, in aggiunta, il nitrato di ammonio poroso miscelato con gasolio forma un esplosivo, i periti immaginarono una reazione esplosiva tra DCCNa e nitrato di ammonio inquinato da perdite di olio o di carburanti. Essi ipotizzarono che il pavimento del capannone 221 era stato inquinato. I campioni sono stati prelevati e inviati per le analisi al laboratorio centrale della prefettura di polizia di Parigi. Gli analisti trovarono degli idrocarburi ed eseguirono uno spettro infrarosso. Il suolo fu quindi dichiarato inquinato. In realtà, questo spettro infrarosso coincideva perfettamente con quello dell'olio che la Grande Paroisse utilizzava come antiagglomerante nei concimi.

Abbiamo quindi preparato due rapporti che mostravano tutti gli errori commessi da questo laboratorio che non aveva voluto riconoscerli. Infine, il giudice ha chiesto il parere del BRGM (BRGM-Bureau de Recherches Géologiques et Minières) che ha concluso nella stessa direzione del nostro rapporto.

L'ipotesi del sandwich

A questo punto, intorno al 2005, i periti avevano finalmente capito (grazie ai rapporti dell'Istituto Semenov che erano stati chiesti dalla Grande Paroisse) che per arrivare a una produzione sufficiente di NCl₃, raggiungere i fatidici 93 °C ed avere un'esplosione di una certa intensità, dovevano essere soddisfatte contemporaneamente diverse condizioni:

- un livello di almeno il 10% di acqua nel NA; a quel livello il solido NA è circondato da una soluzione satura di nitrato di ammonio, le reazioni si sviluppano più facilmente in soluzione, mentre con i solidi si verificano alle interfacce NA solido-DCCNa solido (e sono limitate dalla diffusione);
- un'interfaccia di reazione più ampia possibile; la produzione di NCl₃ è direttamente proporzionale alla grandezza di questa interfaccia;
- un ottimo confinamento.

Siccome era impossibile immaginare che ci fosse una miscela di NA umido e DCCNa, per ottenere una grande interfaccia tra DCCNa e NA,

CHIMICA & SICUREZZA

I periti si sono orientati ad ipotizzare un ricoprimento di uno strato sottile (15 mm) di DCCNa su NA al 10,7% di acqua e per ottenere il confinamento, hanno ipotizzato che il tutto fosse stato ricoperto con uno spesso strato di NAI secco (la scelta del NAI non era banale, perché è più sensibile all'esplosione del NAA).

Con questa ipotesi, gli esperti finalmente realizzarono, un'esplosione. Per affinare le condizioni di reazione e migliorare l'idrolisi, l'esperto in detonazioni M. Bergues incise la superficie bagnata del NA; questo avrebbe potuto aumentare con successo l'interfaccia di reazione (si noti però la contraddizione con il fatto che il terreno era stato pestato dal passaggio di veicoli), lasciata in ammollo per 23 sec. prima di depositare DCCNa secco al di sopra del NA. E così nacque l'ipotesi del sandwich. I periti hanno quindi immaginato il seguente scenario: il dipendente, due giorni prima del 21 settembre, aveva preparato un secchio nel capannone 335, con una pala raccolse da terra, 1-5 kg di DCCNa proveniente dal sacco che aveva trovato sventrato, mettendoli nel secchio assieme anche a del NAI secco che avrebbe trovato sul terreno stesso. In tribunale, l'esperto M. Bergues specificerà che ha ipotizzato che il DCCNa fosse stato messo nel secchio al di sotto del NAI secco, altrimenti il DCCNa si sarebbe parzialmente idrolizzato nei 2 giorni con l'umidità dell'aria e quindi avrebbe perso la sua attività. Venticinque minuti prima dell'esplosione, il dipendente versò il contenuto del suo secchio sul pavimento del box del capannone 221.

Il DCCNa depositato sul terreno doveva venire ricoperto completamente dal NAI secco (e questo avrebbe consentito un confinamento). Quanto al pavimento del box, questo era già coperto con uno strato di NA con oltre il 10% di acqua perché, secondo i periti, il NA era umido a causa dello scirocco, noto per portare umidità, della sera precedente.

Qui vediamo una contraddizione drammatica, perché fino ad allora avevano detto e scritto che il pavimento era coperto di croste, croste che avevano trovato dopo l'esplosione. Durante il giudizio di primo grado il giudice ha rilevato che questa ipotesi era convincente, tuttavia egli aveva ordinato il rilascio degli imputati perché, per lui, la presenza di DCCNa non era stata dimostrata.

Le condizioni atmosferiche nei giorni precedenti l'esplosione sono ben note, perché l'aeroporto di Tolosa, nei pressi del sito industriale, ha fornito una dichiarazione dei dati meteorologici.

Così abbiamo messo un sacco di NAA e NAI, per due giorni in una atmosfera molto simile a quella individuata dall'aeroporto. In una prova che è stata fatta in presenza del giudice istruttore, l'umidità era ancora più elevata, perché pioveva (ricostruzione del 9 e 11 ottobre 2002). In superficie (crosta), il valore massimo di umidità è stato 1,8%. Sotto questa crosta il contenuto massimo di acqua era 0,9%. Si era dunque ben lontani dal 10,7% delle prove 23 e 24 (dei periti). Inoltre, il suolo dell'ingresso al capannone era stato raschiato ogni giorno, anche alle 06:20 del 21 settembre.

I periti quindi ipotizzarono che c'erano pozzanghere sul terreno: ma se ci fossero state, come avrebbero potuto rimanere se ogni giorno tonnellate di NA secco venivano depositate per essere trasferite al capannone? I periti non vollero mai tener conto di questi fatti sperimentali adducendo che "lo scirocco portò l'umidità necessaria per oltre il 10% di acqua nel NA".

La teoria del sandwich, di fatto, è stata considerata non valida. L'approccio dei periti è stato molto chiaro: sono riusciti, dopo diversi anni di tentativi infruttuosi a ottenere, in un esperimento, le condizioni che hanno portato a una detonazione spontanea.



Poi hanno descritto uno scenario puramente immaginario, sostenendo che tali condizioni si erano realizzate nel capannone 221. Il primo problema è che questi stadi non sono possibili. E anche se lo fossero stati, i periti avrebbero dovuto portare la prova che avevano avuto luogo.

L'ipotesi degli esperti non può essere comprovata scientificamente. Dal momento che gli esperti del giudice hanno cercato, con argomentazioni falsamente scientifiche, di screditare le contro argomentazioni, ho fatto rifare un esperimento modificando due parametri: il contenuto di acqua, che è stato fissato al 9% (con questo tenore il sistema non è ancora bifasico) e la superficie di NA che era bagnata, come lo era il pavimento del box (e quindi si conosceva la vera interfaccia di reazione). Durante la prova, la temperatura all'interfaccia è aumentata di 34 °C, mentre avrebbe dovuto avere un ΔT di 74 °C per raggiungere 93 °C, temperatura di innesco dell'esplosione del tricloruro d'azoto, NCl_3 . Questa prova ha molto turbato i periti, perché ha dimostrato l'assoluta necessità di avere un contenuto di acqua superiore al 9% nel NA.



Conclusioni

L'ipotesi chimica non ha quindi alcuna credibilità ufficiale. Va ricordato che questa ipotesi si basa più sulla fantasia, trascurando le realtà chimiche e fisiche. I soli fatti verificati sono:

- 1) la scoperta strana di un sacco vuoto e lacerato, che aveva contenuto DCCNa;
- 2) un secchio proveniente dal capannone dove è stato trovato il sacco e che viene svuotato 25 minuti prima dell'esplosione nel capannone 221;
- 3) il DCCNa con NA può produrre NCl_3 ma in condizioni molto particolari.

Mi sono accontentato di parlare qui dell'aspetto chimico dell'ipotesi accusatoria. Si potrebbe aggiungere che questa "ipotesi chimica" non spiega i molti fenomeni luminosi, elettrici, di rumori avvertiti prima dell'esplosione. Molte persone hanno sentito due esplosioni ad intervalli di 8 sec., che sono state oggetto di grande dibattito nel corso delle audizioni. Per spiegare gli effetti luminosi, i periti del giudice hanno affermato che questi erano il prodotto dell'esplosione del capannone 221. Ancora una volta hanno dovuto costruire una spiegazione molto improbabile. Nella loro prima relazione del giugno 2002 hanno spiegato che era stata la detonazione del nitrato nel capannone 221, a generare un lampo. Ma si sono resi conto che la detonazione si era verificata in una stanza ancora chiusa e che non avrebbe potuto produrre alcun lampo visibile all'esterno.

Hanno poi immaginato che i prodotti della detonazione avrebbero spontaneamente trasformato una parte del tetto del capannone 221 in polvere di alluminio micronizzata. Questa polvere si sarebbe poi infiammata, producendo un flash - come avviene nelle fotografie su lastra - di 100 metri di altezza che non è stato visto da nessuno! Le prove che sono state fatte hanno dimostrato che i prodotti dell'esplosione possono aderire e incrostarsi nell'alluminio, materiale duttile per eccellenza. In nessun caso poteva essere micronizzata.

Gli avvocati delle parti civili, difensori della ipotesi chimica, hanno concentrato i loro attacchi contro l'organizzazione interna della fabbrica, inseguendo quella che sembrava la violazione del rispetto delle procedure. La loro argomentazione di base era che c'erano carenze nell'organizzazione e quindi avrebbe dovuto essere trovata lì la causa del disastro.

Abbiamo anche visto l'avvocato per la città di Tolosa (che era parte civile), difendere il concetto di condanna sulla base di un mero sospetto di colpevolezza! Abbiamo sentito anche il giudice istruttore, in udienza pubblica, dire che ci potrebbero essere due verità: una scientifica e una giuridica.

Abbiamo pensato che eravamo tornati ai tempi in cui Galileo fu processato dal Sant'Uffizio...

In conclusione, non conosciamo la causa dell'esplosione. Molti aspetti non sono stati o sono stati male esplorati: il primo giudice Bruguière disse che la pista terroristica non era stata adeguatamente studiata. G. Guiochon ha descritto le zone grigie del lavoro dei periti del giudice (vedere la sua presentazione in rif. 4).

Molte strade sono ancora da esplorare. È interessante notare che il principale perito del giudice nei primi giorni che seguirono il disastro aveva spiegato che la detonazione è stata avviata al centro del mucchio di nitrato... e questo escludeva una trasmissione dal box!

Non sappiamo su quale ragionamento si basava questa affermazione (per escludere la pista dell'atto deliberato) e non sappiamo perché ha cambiato idea.



Bibliografia

- [1] *Actualité Chimique*, in stampa settembre 2012.
- [2] www.societechimiquedefrance.com/en/about-to-the-proces.html
- [3] I.M. Paul, G. Hecquet, J.L. Mieloszynski, *Actualité Chimique*, aprile 2004, **274**, 10.
- [4] www.societechimiquedefrance.fr/fr/au-sujet-du-proces.html