

GLI INFORTUNI MORTALI DI MOLFETTA (BA) DEL 2008. CARATTERIZZAZIONE DELLO ZOLFO

G. RIPANUCCI*, A. RIPANUCCI**

Antefatto [1]

Il 3 marzo 2008, poco dopo le ore 15:35, l'operaio A s'introduceva con l'uso di uno scafo, privo della prescritta imbracatura e di autorespiratore, all'interno di un tank container per iniziare il lavoro di pulitura interna attraverso la preliminare raccolta, con l'uso di una scopa, dei residui dello zolfo allo stato solido ancora presenti in quel tank container e risalenti al trasporto di kg 26.060 di zolfo allo stato fuso dalla raffineria di Taranto.

La raccolta dei residui di zolfo rappresentava un'attività preliminare per il completo lavaggio interno del container al fine del successivo suo utilizzo per il trasporto d'acido solforico.

L'operaio, introdottosi nel tank, respirava le esalazioni d'acido solfidrico (idrogeno solforato) liberate dallo zolfo fuso al momento del suo immagazzinamento e/o al momento dello scarico (previo riscaldamento del tank container) e, per effetto della inalazione di quei vapori, perdeva la vita. Analoga tragica sorte subivano, nell'ordine: l'operaio B (che aveva cercato di prestare soccorso all'operaio A, introducendosi a sua volta nel tank container), l'operaio C (che aveva cercato di prestare soccorso ad A e a B, introducendosi anch'egli nel tank container), l'autotrasportatore D (il quale, presente sul posto come dipendente della ditta di autotrasporti, si era del pari introdotto nel tank container per prestare soccorso ad A,B,C) e il legale rappresentante del datore di lavoro, nonché responsabile del servizio di prevenzione protezione Responsabile del Servizio di Prevenzione e Protezione, (E) sopravvenuto sul luogo di lavoro ed immediatamente introdotto nel tank container per prestare soccorso.

Hanno pertanto perso la vita 5 persone, mentre una sesta, che si era soltanto affacciata al passo d'uomo del tank container, prima che in quello s'introducessero gli altri operai, riportava lesioni all'apparato respiratorio in conseguenza della momentanea inalazione dei vapori di acido solfidrico (idrogeno solforato).

* Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Cattedra di Medicina del Lavoro.

** ECO MONITOR, Roma.

Nel contratto di compravendita dello zolfo per la determinazione del prezzo per tonnellata entrò in gioco anche il premio qualità, legato a precise specifiche dello zolfo liquido: “titolo in zolfo (su base secca) 99,5% minimo; colore giallo brillante; sostanze bituminose max 0,05%; ceneri max 0,05%; acidità (come H₂SO₄) %p max 0,05; arsenico max 1%; tellurio max 1%; selenio max 1%; cloruri max 0,002%”.

Infine, dalla documentazione esistente si legge che i 75 container, “utilizzati per il servizio di trasporto dello zolfo fuso, sono stati costruiti ad hoc nel periodo fine 2006 - metà 2007, realizzati in acciaio inossidabile AISI 304, classificati IMO 1 e sono idonei al trasporto di prodotti ADR”. In fase di progettazione dei tank container era stata assegnata specifica rilevanza all’aspetto della resistenza delle pareti interne all’aggressione dell’idrogeno solforato presente nello zolfo liquido da trasportare.

Introduzione

Nel 2011 la F.S. Logistica - Gruppo Ferrovie dello Stato - ha avuto l’incarico di bonificare nell’impianto di Santa Palomba (Pomezia) settantaquattro tank container che erano stati adibiti al trasporto dello zolfo fuso. Prima dell’intervento di bonifica, la F.S. Logistica ha ritenuto opportuna una caratterizzazione dei residui di zolfo ancora presenti all’interno dei container.

Il Gruppo Eurochimica s.r.l. di Roma ha provveduto ad asportare dall’interno dei container i 74 campioni di zolfo (uno per ogni container) che poi sono stati trasmessi ai nostri laboratori per la voluta caratterizzazione. I prelievi in ogni container (artificialmente ventilato prima e durante l’intervento) sono stati eseguiti dal contemporaneo interessamento di tre operai dotati di specifici dispositivi di protezione individuale. In dettaglio:

DPI 1° operaio (che entra dentro)

- Tuta antiacido con cappuccio
- Guanti antiacido
- Stivali in gomma
- Maschera con autorespiratore
- Cintura di sicurezza
- Casco di sicurezza

DPI 2° operaio (che assiste il 1°)

- Tuta antiacido più leggera
- Guanti antiacido
- Scarpe antinfortunistiche
- Maschera con autorespiratore

- Cintura di sicurezza agganciata al container
- Casco di sicurezza

3° Operaio (apre le bombole e assiste i due)

- Tuta in tychem
- Guanti in neoprene
- Scarpe antinfortunistiche
- Occhiali di sicurezza
- Facciale filtrante FFABEP3

Ritenuto concluso l'iter processuale, iniziato dal Tribunale di Trani - Sezione Molfetta -, con sentenza del 26 ottobre 2009, si è voluto, con il presente lavoro, divulgare le risultanze analitiche delle analisi condotte per la caratterizzazione dello zolfo dei 74 campioni trasmessi.

Metodica analitica

Il metodo di analisi prescelto è stata la microscopia elettronica a scansione abbinata con spettrometro X a dispersione di energia (SEM-EDXS) [2]. Questa metodica, infatti, permette di ottenere in tempo reale la composizione del campione sotto osservazione. L'analisi che è prodotta può essere sia dell'area che in quel momento viene ingrandita, oppure, fermando la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione (microanalisi). Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, è un intorno del punto di pochi micrometri, il SEM-EDXS è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei a scala macroscopica e microscopica, come era la gran parte dei campioni inviati.

Infatti, la loro disomogeneità macroscopica (in quantità, morfologia, granulometria e colore) dei 74 campioni trasmessi era notevole, come mostrano le foto di Figura 1.

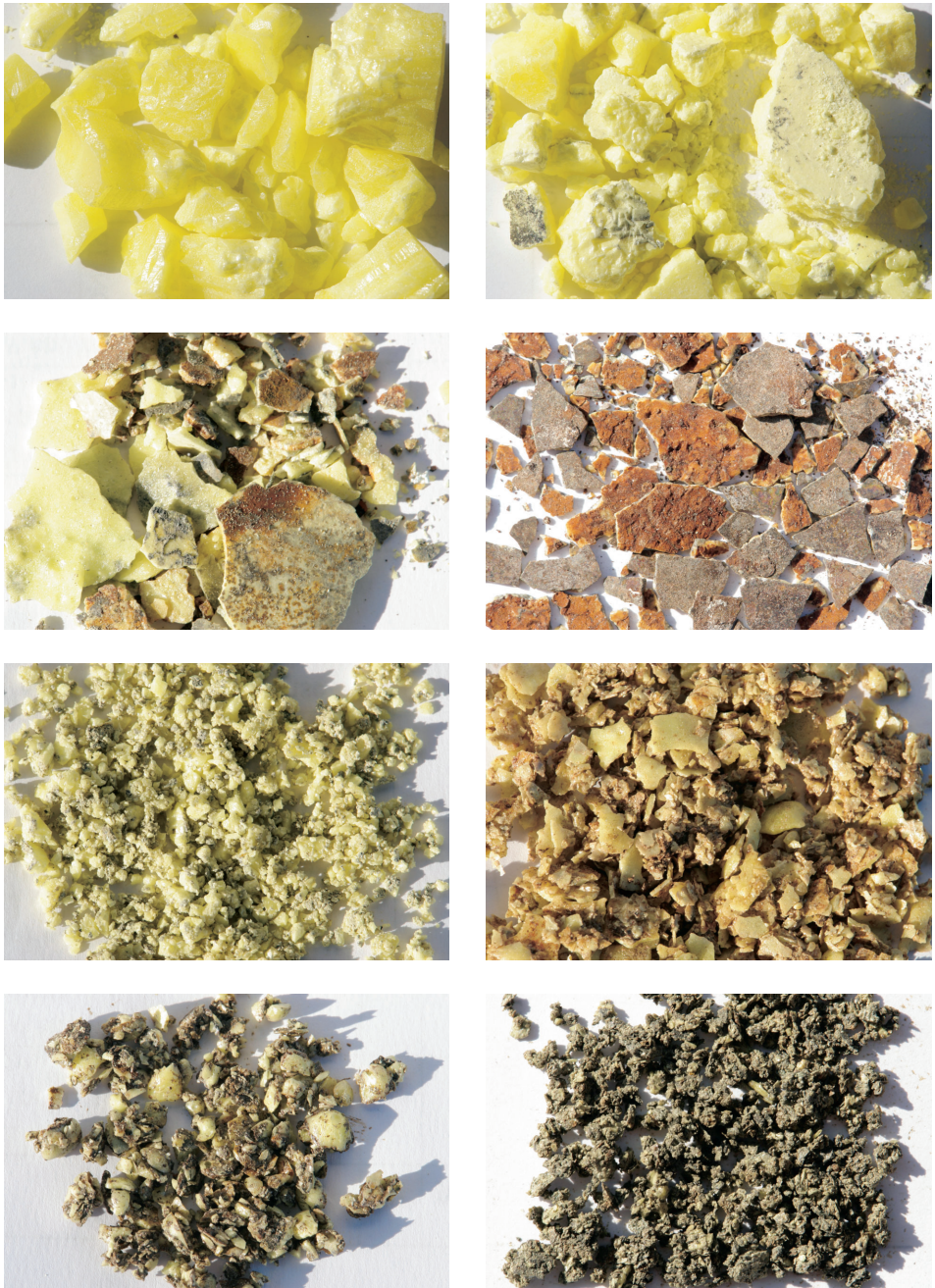


Fig. 1: Foto di alcuni dei 74 campioni di zolfo trasmessi.

D'interesse particolare sono apparse le disomogeneità riguardanti le impurità o inquinanti superficiali (incrostazioni), che sono appena evidenti e/o parziali anche nei frammenti dello stesso campione, fino a rappresentare invece la quasi totalità del campione stesso. Le analisi sono state pertanto indirizzate in modo particolare alla identificazione della natura di queste incrostazioni. Si precisa che quando se ne fornisce la composizione elementare, le percentuali dei singoli elementi identificati riguardano la sola frazione analizzata e non tutto il campione. Vista la loro disomogeneità, si è ritenuto di dover analizzare dei singoli campioni tal quali più frazioni.

Sono stati sottoposti ad analisi anche residui di combustione (ceneri) di frammenti di alcuni di quei campioni apparsi, alla prima analisi, particolarmente puri, in quanto solo con tale metodica sarebbero stati rilevati anche elementi presenti in tracce minime e ottenute informazioni per una valutazione del rispetto delle specifiche richieste per la qualità del prodotto.

Le percentuali dei singoli elementi individuati sono state ottenute direttamente dallo strumento che le presenta, quando richiesto, in forma tabellare, come nell'esempio sotto riportato.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O	2.51	1.1127	16.66	2.42	38.69
S	1.41	0.8614	12.05	1.46	13.96
Cr	0.39	1.0782	2.67	1.04	1.91
Fe	7.96	0.9406	62.40	2.86	41.51
Ni	0.73	0.8685	6.21	1.94	3.93
Totals			100.00		

Element = elemento dosato

App Conc. = concentrazione apparente

Intensity Corr. = correzione dell'intensità sulla base degli standard di riferimento in memoria

Weight% = concentrazione percentuale in peso

Weight% Sigma = deviazione standard di questa concentrazione (incertezza della misura, \pm)

Atomic% = percentuale atomica

Fig. 2: Esempio di presentazione dello strumento delle percentuali degli elementi individuati.

Risultati

Come detto, di ciascun campione sono state analizzate più frazioni, da un minimo di due ad un massimo di nove, per un totale di 310 frazioni. La Tabella 1 mostra la frequenza di ogni elemento individuato, cioè in quante delle 310 frazioni analizzate quell'elemento è risultato presente.

Tabella 1

Composizione elementare qualitativa dei campioni e numero delle frazioni nelle quali il singolo elemento è stato individuato.

n°frazioni analizzate	S	O	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Al	Ca	K	Na	Cl
310	310	196	181	137	36	2	16	7	13	4	2	4

Come si vede, lo zolfo (S) è stato individuato in tutti i campioni e in ogni frazione dello stesso campione, a conferma della dichiarata provenienza.

Solo in 10 di essi si è constatata la presenza di questo solo elemento, valutato quantitativamente dallo strumento in percentuale del 100%. In tali campioni tutti i frammenti sono di colore giallo brillante, visivamente privi di impurità.

Oltre allo zolfo, si sono spesso rilevati anche l'ossigeno ed il ferro. Solo in alcuni invece lo strumento ha indicato la presenza, in percentuali variabili, anche di elementi specifici di materiali litoidi (Si, Al, Ca, Na, Cl), in altri, elementi di litoidi insieme a quelli degli ossidi metallici e nei restanti campioni infine solo gli elementi degli ossidi metallici.

Di particolare rilevanza è apparsa la presenza degli ossidi di ferro, cromo, nichel e, in due soli campioni, di manganese. Tali presenze testimonierebbero l'avvenuta corrosione del metallo dei container cisterna da parte dell'idrogeno solforato presente nello zolfo liquido trasportato.

Nelle 310 analisi eseguite il ferro è il metallo rilevato nel maggior numero di frazioni (181), il cromo in 137, il nichel in 36, il manganese in 2.

Di marcato subordinate sono altri inquinanti dello zolfo. Nelle 310 frazioni analizzate sono stati individuati in 16 frazioni il silicio, in 7 l'alluminio, in 13 il calcio, in 4 il potassio, in 2 il sodio ed in 4 il cloro.

Particolare rilevanza va attribuita, pertanto, all'accertata presenza degli ossidi metallici. Marcatamente disomogenee sono risultate le percentuali di questi non solo in campioni di diversa provenienza, ma anche nella incrostazione di uno stesso campione.

La Tabella 2 mostra alcuni risultati d'analisi con gli elementi metallici individuati. Si specifica che i dati di tabella sono percentuali relative, calcolate detraendo

quelle dell'ossigeno e dello zolfo, elementi che in questi campioni sono sempre presenti in quantità prevalenti, ma anch'esse differenti secondo il punto d'interesse analizzato.

Tabella 2

Esempi di campioni con percentuali relative in peso degli elementi metallici (detratti lo zolfo e l'ossigeno).

Campione	Fe	Cr	Ni	Mn
A	40,95 ± 3,47	59,05 ± 3,47	—	—
	32,88 ± 2,73	67,12 ± 2,73	—	—
	45,04 ± 10,10	54,96 ± 10,10	—	—
B	61,47 ± 4,16	19,82 ± 2,87	18,71 ± 4,14	—
	60,48 ± 2,31	19,21 ± 1,65	20,31 ± 2,18	—
C	79,07 ± 2,13	—	20,93 ± 2,13	—
D	78,06 ± 2,43	13,52 ± 1,47	8,41 ± 2,31	—
	87,45 ± 2,96	3,52 ± 1,36	9,02 ± 2,75	—
	56,69 ± 3,39	43,31 ± 3,39	—	—
	86,11 ± 2,47	13,89 ± 2,47	—	—
E	75,55 ± 2,39	15,66 ± 1,62	8,78 ± 2,18	—
	73,90 ± 2,40	14,77 ± 1,57	11,32 ± 2,22	—
	66,60 ± 2,35	20,09 ± 1,69	13,31 ± 2,17	—
F	77,35 ± 3,96	—	14,73 ± 3,69	7,92 ± 2,34
	84,78 ± 1,99	15,22 ± 1,99	—	—
G	77,92 ± 2,56	14,67 ± 1,56	13,55 ± 2,23	3,85 ± 1,45
	66,81 ± 2,28	20,37 ± 1,59	12,82 ± 2,17	—

Si precisa che la variabilità del valore dell'incertezza del dato è dovuta alla maggiore o minore presenza dello zolfo nella frazione analizzata.

È evidente la disomogeneità nelle percentuali di questi elementi metallici, non solo in campioni di diversa provenienza, ma anche nello stesso campione.

Il ferro, oltre che rilevato con maggior frequenza, risulta anche essere l'elemento sempre percentualmente più importante.

Non è apparsa pertanto buona la resistenza delle pareti interne all'aggressione dell'idrogeno solforato presente nello zolfo liquido da trasportare.

Tenuto conto che con la procedura analitica adottata non sarebbero stati rilevati elementi presenti in tracce minime, sono stati sottoposti ad analisi residui di com-

bustione (ceneri) di frammenti di campioni indicati di zolfo al 100%. Si è ritenuto, infatti che con la combustione si sarebbe ottenuto un netto arricchimento di quelle sostanze minerali o metalliche eventualmente presenti anche in tracce del tutto minime. Interessanti sono i dati analitici così ottenuti.

- Il primo risultato di rilievo è che la cenere rappresenta circa lo 0,07% - 0,08% del campione (dato ottenuto per doppia pesata dei campioni, prima e dopo la combustione). Pertanto lo zolfo è puro al 99,93 - 99,92 per cento.
- Il secondo, che tale residuo è costituito in assoluta prevalenza da gesso (CaSO_4 : composizione elementare rappresentata da O, S, Ca). Lo spettro relativo è mostrato in Figura 3.

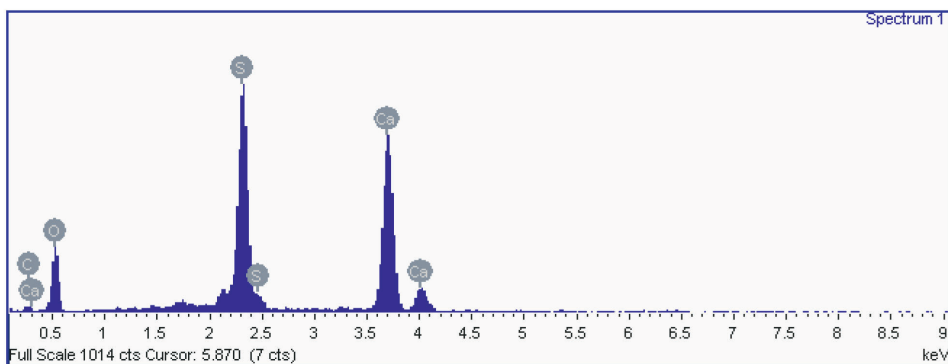


Fig. 3: *Composizione elementare di una frazione della cenere di uno dei campioni.*

- Il terzo, che nella restante parte della cenere possono essere presenti, sia pure in tracce davvero minime, forse prive d'interesse nel caso in esame, numerosi altri elementi di varia natura, come mostra, a titolo di esempio, la Figura 4 che richiama i dati forniti dall'analisi di una seconda frazione della cenere del campione di figura 1. Si specifica che lo zolfo (S) individuato dalle due analisi non è dovuto ad una incompleta combustione dei due campioni, ma alla presenza di gesso: lo zolfo non è libero, ma legato al calcio (Ca).

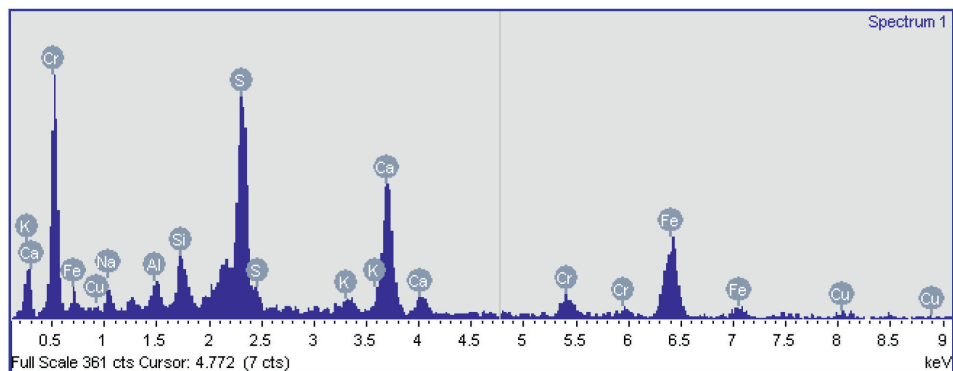


Fig. 4: *Composizione elementare di un'altra frazione della cenere del campione.*

La Tabella 3 che segue riporta la composizione elementare qualitativa delle singole frazioni analizzate.

Tabella 3

Composizione elementare qualitativa delle singole frazioni dei due campioni di cenere analizzati.

Cenere di	Frazione N°	Elementi individuati
Campione singolo	1	Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn
	2	O, Si, S, Ca
	3	O, S, Ca, Fe
	4	O, Si, S, Ca
	5	O, S, Ca
	6	O, Al, Si, S, Ca, Cr, Fe
	7	O, S, Ca
	8	O, S, Ca
	9	O, S, Si, Ca
	10	O, S, Ca
	11	O, Al, Si, K
	12	O, Al, Si, S, K, Ca, Cr, Fe
Miscela di tre campioni	1	O, Si, S, Ca, Fe
	2	O, S, Ca, Fe
	3	O, S, Ca, Fe, Ta
	4	O, S, Ca
	5	O, S, Ca, Fe
	6	O, Si, S, Ca, Fe
	7	O, S, Ca, Fe
	8	O, S, Ca
	9	O, S, Ca
	10	O, S, Ca

Come si vede, come atteso [3,4,5], prevale il gesso (O, S, Ca), ma vi sono anche, in tracce minime e presumibilmente prive d'interesse sanitario, sostanze metalliche.

Conclusioni

Le analisi hanno dimostrato che sono rispettate le specifiche dello zolfo richiamate nel contratto di compravendita per la concessione del premio qualità. Per contro, non è apparsa buona la resistenza delle pareti interne dei container all'aggressione dell'idrogeno solforato presente nello zolfo liquido da trasportare.

RIASSUNTO

Nel 2008 morirono a Molfetta (BA) cinque lavoratori per le inalazioni dei vapori di idrogeno solforato presenti all'interno di un container che aveva trasportato zolfo liquido. Nel 2011 la ditta incaricata della bonifica d'altri 74 analoghi container richiedeva una preliminare caratterizzazione dello zolfo ancora presente. Analisi in SEM-EDXS su campioni tal quali e su residui di combustione di frammenti di campioni di zolfo hanno dimostrato la buona qualità dello zolfo e una scarsa resistenza delle pareti interne dei container all'aggressione dell'idrogeno solforato.

SUMMARY

In 2008 five workers died in Molfetta (BA) owing to the inhalation of hydrogen sulfide vapors remained in a container previously used to transport liquid sulfur. On the basis of this mortal accident, in 2011 a company having in charge the cleaning of 74 other similar container, required a preliminary characterization of sulfur still present. In SEM-EDXS analysis whole sulfur samples and ash generated by the combustion of sulfur fragments showed both the good quality of sulfur and a low resistance of the internal walls of the container to the aggression of hydrogen sulphide.

BIBLIOGRAFIA

[1] TRIBUNALE DI TRANI - SEZIONE DI MOLFETTA: Giudice dr. Lorenzo Gadaleta, Sentenza del 26 October 2009, 40 p.

- [2] A. ARMIGLIATO, U. VALDRÈ: *Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*, Università degli studi di Bologna, Laboratorio di microscopia elettronica, parte 1, 1980, 410 p.
- [3] ASSOCIAZIONE AMICI DELLA MINIERA: *Tecniche di lavorazione dello zolfo*, Caltanissetta, 2011.
- [4] CALOGERO BRUNETTO: *Le miniere di zolfo*, in *Campobello, cronache di un passato presente*, pp. 69-78, 2001, Edizioni Fontana, Campobello di Licata.
- [5] SALVATORE GALLETTI: *Súrfaru e Surfarara - Zolfo e Zolfatari*, 1996, Lussografica, Caltanissetta.