

Alla cortese attenzione di Paolo Tuccitto

Report sui test di inertizzazione

Giugno 2021

TEST1 osservazioni SEM e XRD

Crocidolite

La crocidolite appare decomposta e ricristallizzata. Come si può vedere in figura 1A non sono più evidenti fasci di fibre singoli con terminazioni tendenti alla defibrillazione; si osservano più fasi, di cui una ad elevato contrasto (bianco). La figura 1B rappresenta un ingrandimento dell'immagine 1A. Qui si possono osservare una pasta di fondo vetrosa e dei cristalli dai contorni ben evidenti (probabilmente olivine e pirosseni), oltre ai cristalli ad elevata luminosità in BSE. In 1C è possibile osservare due spettri EDS, uno blu ed uno verde corrispondenti rispettivamente alla pasta di fondo e alla fase "bianca" che risulta corrispondere a ferro metallico. Queste osservazioni sono analoghe a quelle fatte per i precedenti test di inertizzazione.

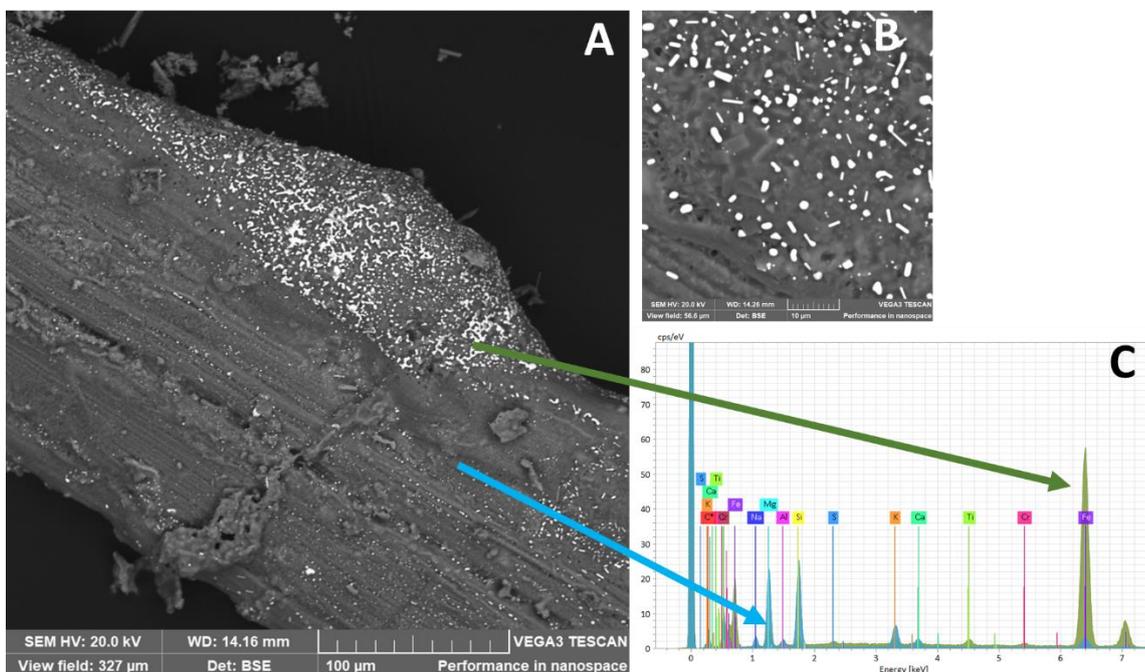


Figura 1 A) immagine SEM BSE a basso ingrandimento dove si nota la generale microstruttura di una pseudofibra di crocidolite. B) Ingrandimento della figura precedente, con pasta di fondo grigia, nella quale sono riconoscibili cristalli dalla forma regolare (probabilmente di olivina e pirosseno) e una fase ad alto contrasto (ferro metallico). C) spettri EDS: il blu è relativo alla pasta di fondo, l'altro ai cristalli bianchi.

Crisotilo

Il crisotilo presenta caratteristiche differenti e variabili.

In alcune pseudofibre è possibile osservare una trasformazione dell'abito cristallino. Un esempio è quello di figura 2: non sono più visibili le fibre singole ondulate e flessuose (tipiche del crisotilo) ma cristalli più spessi di dimensioni variabili tra 15 e 50 μm . Nell'immagine 2B è riportato un ingrandimento di 2A, che rimarca la presenza di superfici di rottura ortogonali agli assi di allungamento originari del crisotilo. Questo tipo di osservazione era stata fondamentale anche nelle indagini sui precedenti test di inertizzazione. In figura 1C viene riportato lo spettro EDS, la composizione risulta simile a quella del crisotilo (probabile analisi mista).

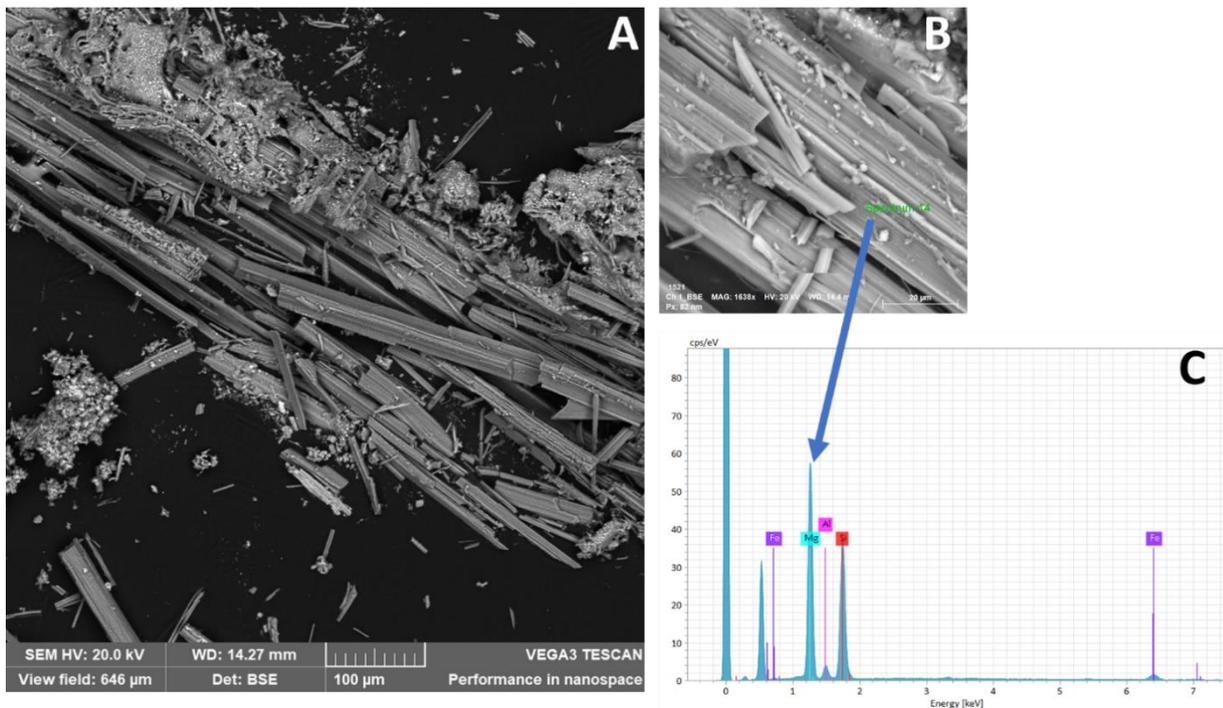


Figura 2 A) Immagine SEM BSE a basso ingrandimento di pseudofibrosi di crisotilo, si osserva una microstruttura generale rigida e non fibrosa. B) Ingrandimento di A, si osserva la terminazione netta del minerale e un contrasto non omogeneo, dovuto probabilmente alla presenza di più fasi nanocristalline. C) Spettro EDS che riporta una composizione analoga a quella del crisotilo.

In altre zone il campione presenta cristalli dall'abito nettamente più fibroso, come in figura 3. Le dimensioni delle pseudofibre sono decisamente minori rispetto all'esempio precedente (fig.2). Si evidenzia inoltre che alcune fibre hanno una morfologia decisamente ondulata e flessibile molto simile a quella del crisotilo di partenza.

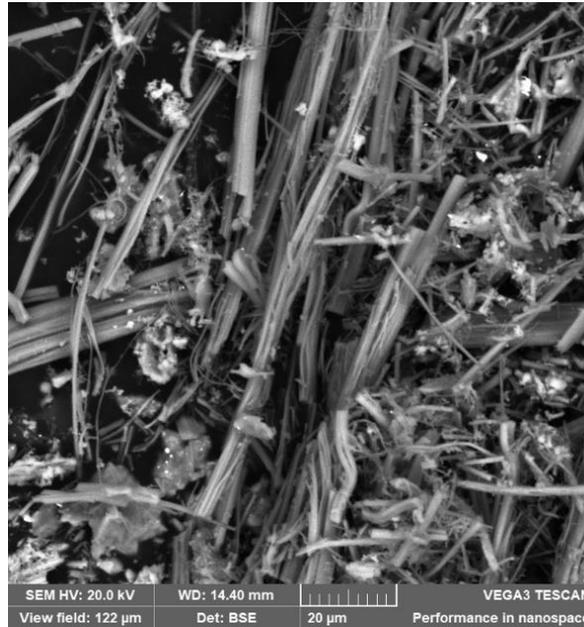


Figura 3 Altri fasci di fibra hanno un aspetto molto più ondulato, analogo all'originario crisotilo.

Per avere la certezza della completa trasformazione del crisotilo sono state selezionate delle fibre bianche (presunto originario crisotilo) dal pannello inertizzato e sottoposte ad analisi di diffrazione a raggi X. Nel diffrattogramma (figura 4) le fasi principali risultanti sono olivina di tipo forsterite Mg_2SiO_4 , quarzo SiO_2 , enstatite $Mg_2Si_2O_6$, e dolomite $CaMg(CO_3)_2$. Forsterite ed enstatite sono i minerali risultanti dalla trasformazione del crisotilo, mentre la dolomite deriva probabilmente dalla matrice cementizia campionata insieme alle fibre. Non ci sono picchi a 12° in 2θ diagnostici del crisotilo.

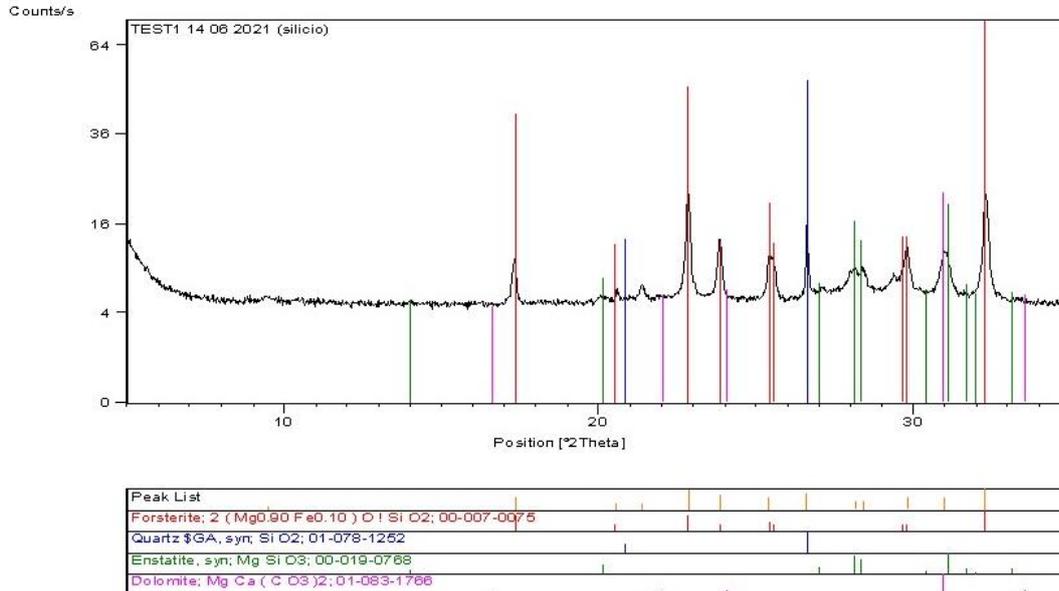


Figura 4 Diffrattogramma TEST1.

TEST1_TEM

Gli pseudomorfi fibrosi sono stati analizzati tramite TEM, retini di polvere, al fine di verificare dimensioni e abito dei prodotti della decomposizione del crisotilo. Le immagini raccolte (Fig.5) evidenziano: 1) presenza di aggregati di cristalli (fig. 5a) di dimensioni anche maggiori di 1 μm ; 2) singoli cristalli euedrali, indicati con la freccia verde in fig. 5c, che possono raggiungere anche 500nm; 3) rari pseudomorfi (freccia gialla immagine 5d) composti da nanocristalli (50nm-100nm), probabilmente olivina e pirosseno in associazione a materiale amorfo.

Non risultano fibre di crisotilo.

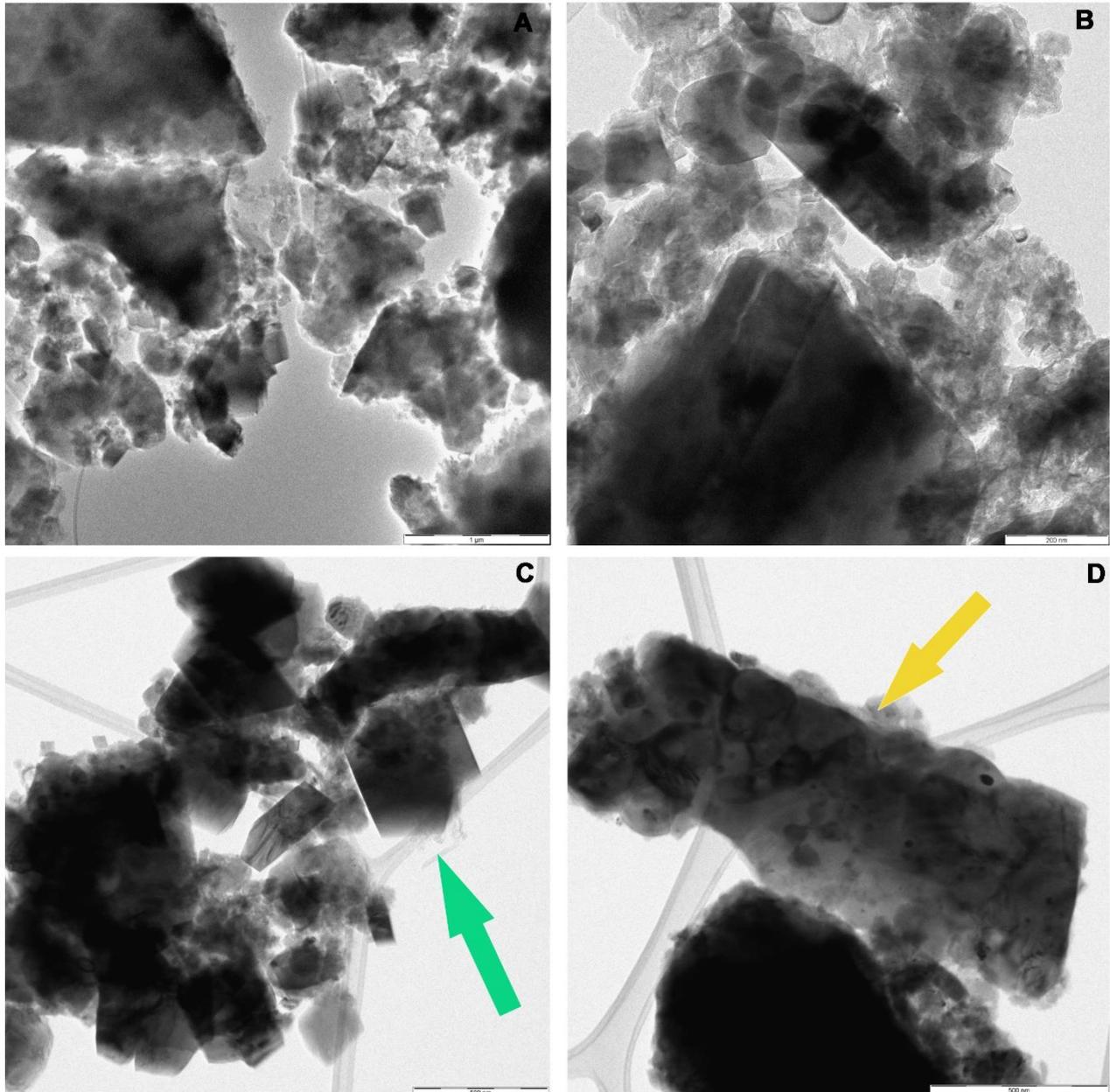


Figura 5 A) immagine a basso ingrandimento dove è possibile osservare l'aspetto generale del materiale, composto da aggregati di cristalli e materiale amorfo. B e C) dettaglio sui nanocristalli, come si nota l'abito è euedrale e le dimensioni sono variabili da 50 a 500 nm. D) pseudomorfo formato da nanocristalli di probabile olivina e pirosseno.

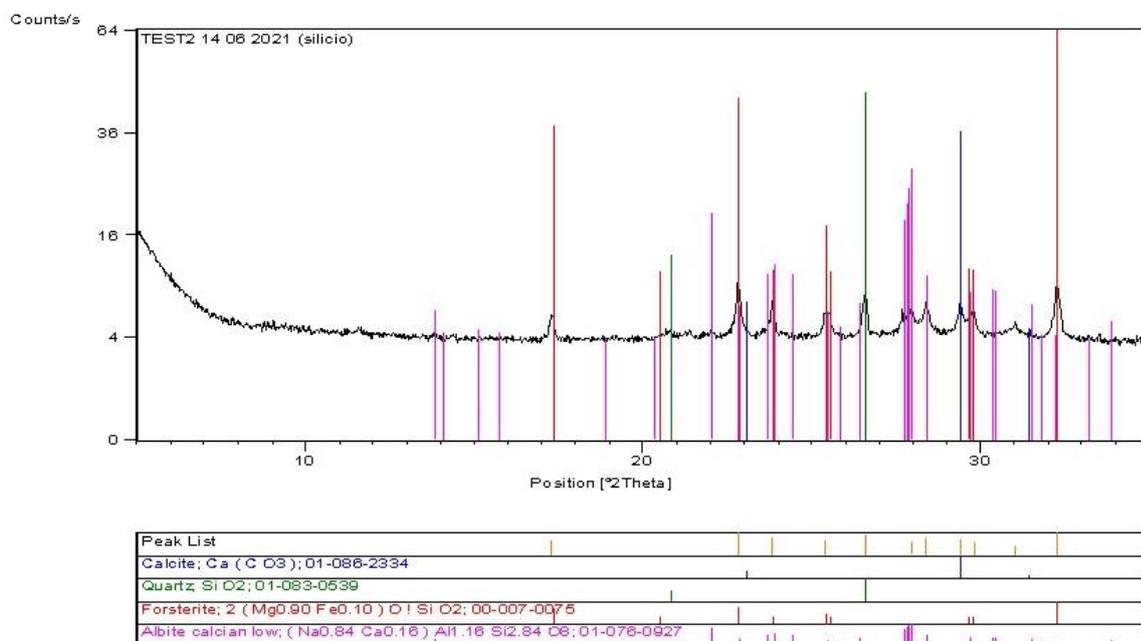
Si evidenzia che il prodotto dell'attuale processo è diverso dall'originario prodotto del brevetto Tuccitto e Grillo. Le differenze sostanziali sono da ricercarsi in: 1) dimensione dei cristalli, in questo caso decisamente maggiore; 2) presenza limitata di pseudomorfi dopo la macinazione; 3) resistenza del materiale, in questo

caso decisamente inferiore (il materiale si rompe facilmente, infatti ancora non è stato possibile realizzare una sezione sottile).

TEST2

Su questo campione non sono state acquisite immagini SEM, nonostante sia stata effettuata l'osservazione. Le pseudofibre di crisotilo hanno, in questo caso, un aspetto marcatamente fibroso (molto più rispetto alla figura 3) e apparentemente l'inertizzazione non sembrava avesse funzionato.

Per verificare la presenza di crisotilo anche in questo caso sono state campionate fibre bianche per analisi diffrattometriche. Il diffrattogramma in figura 6 mostra che l'inertizzazione ha portato, anche in questo caso, alla ricristallizzazione del crisotilo in forsterite Mg_2SiO_4 . Sono presenti altre fasi calcite $CaCO_3$, quarzo SiO_2 e albite $NaAlSi_3O_8$ (da verificare una eventuale sovrapposizione dei picchi con quelli dell'enstatite), da attribuire alla fase cementizia prelevata insieme alle fibre durante il campionamento. Si rimarca nuovamente che non ci sono picchi diagnostici del crisotilo.



Page: 1 of 1

Figura 6 Diffrattogramma TEST2

TEST2_TEM

Gli pseudomorfi fibrosi sono stati analizzati tramite TEM (retini di polvere), al fine di verificare dimensioni ed abito dei prodotti della decomposizione del crisotilo. Le immagini raccolte (Fig. 7) mostrano che il processo di inertizzazione non è stato completamente efficace. Quello che si può osservare sono: 1) aggregati di nanocristalli, di dimensioni variabili da 50 nm a 500 nm (in foto indicati dalla freccia blu) probabilmente olivina e pirosseno; 2) fibre di crisotilo (indicate con freccia rossa).

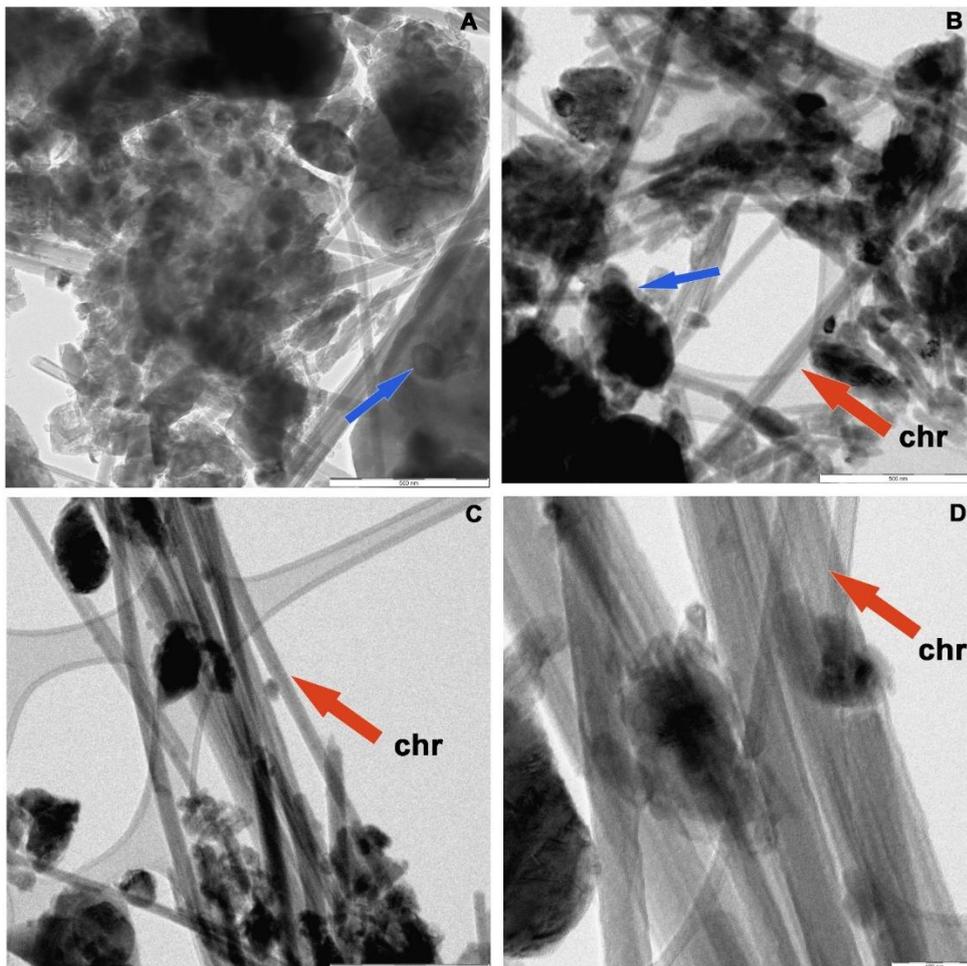


Figura 7 A) Immagine d'insieme dove è possibile osservare sia fibre di crisotilo che aggregati di nanocristalli derivanti dalla decomposizione del crisotilo. B-C-D) Dettaglio delle fibre.

Evidenziata la presenza delle fibre possiamo considerare il TEST2 **NON EFFICACE**.

Settembre 2021

Test3

Osservazioni macroscopiche

I campioni denominati, pezzo 1 e pezzo 2 appaiono molto ben compatti con due superfici, una più chiara ed una più scura.

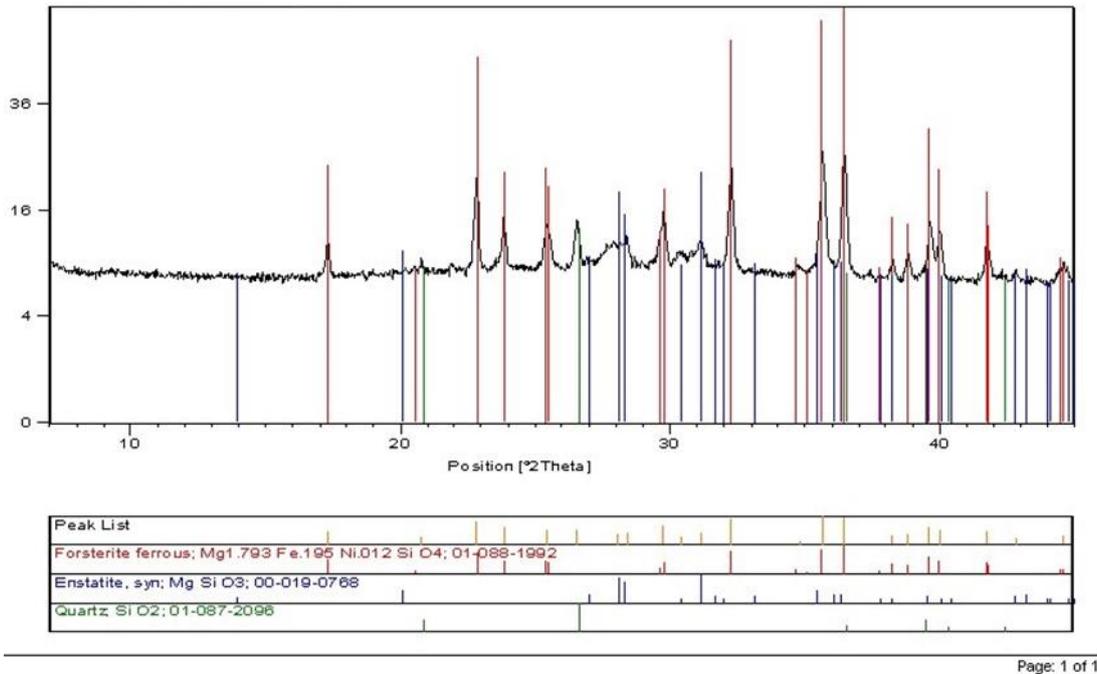
In questi campioni le ex fibre di crocidolite non sono campionabili in quanto completamente vetrificate, con il conseguente materiale vetroso permeato all'interno della matrice cementizia. Sono presenti dei "negativi", cavità con bordi vetrificati appartenenti probabilmente alle ex fibre, in maniera del tutto coerente con quanto osservato nei precedenti test.

Le originarie fibre di crisotilo sono molto difficilmente campionabili in quanto presentano estrema fragilità nel momento in cui le pinzette da laboratorio le toccano, con conseguente rottura. La forte tendenza alla fratturazione suggerisce una buona efficienza del processo di decomposizione, mostrando che il crisotilo, originariamente molto resistente da un punto di vista meccanico, ha ora un comportamento molto fragile.

Analisi XRPD

L'indagine è stata effettuata nello specifico sulle ex fibre di crisotilo, sono stati campionati dei fasci sia dalla parte superficiale del campione che sulla superficie di rottura, in modo tale da avere una buona rappresentatività del risultato.

L'analisi XRPD (fig.1) conferma l'avvenuta inertizzazione del crisotilo: le fasi principali sono forsterite Mg_2SiO_4 (olivina), enstatite $Mg_2Si_2O_6$ (pirosseno) e quarzo SiO_2 . Non ci sono picchi a 12° in 2θ diagnostici del crisotilo.



Page: 1 of 1

Fig. 1 Diffrattogramma TEST3 sulle ex fibre di crisotilo.

Analisi TEM

Gli pseudomorfi fibrosi di ex-crisotilo sono stati analizzati tramite TEM, con retini di polvere, al fine di verificare dimensioni e abito dei prodotti della decomposizione del crisotilo.

Le immagini in fig.2 evidenziano: 1) sporadici pseudofibrosi (fig. 2a) composti da cristalli di dimensioni variabili; 2) aggregati di nanocristalli di olivine e pirosseni (fig.2 b-c-d) euedrali e non, di dimensioni variabili fino a 200 μm ; 3) presenza di materiale amorfo.

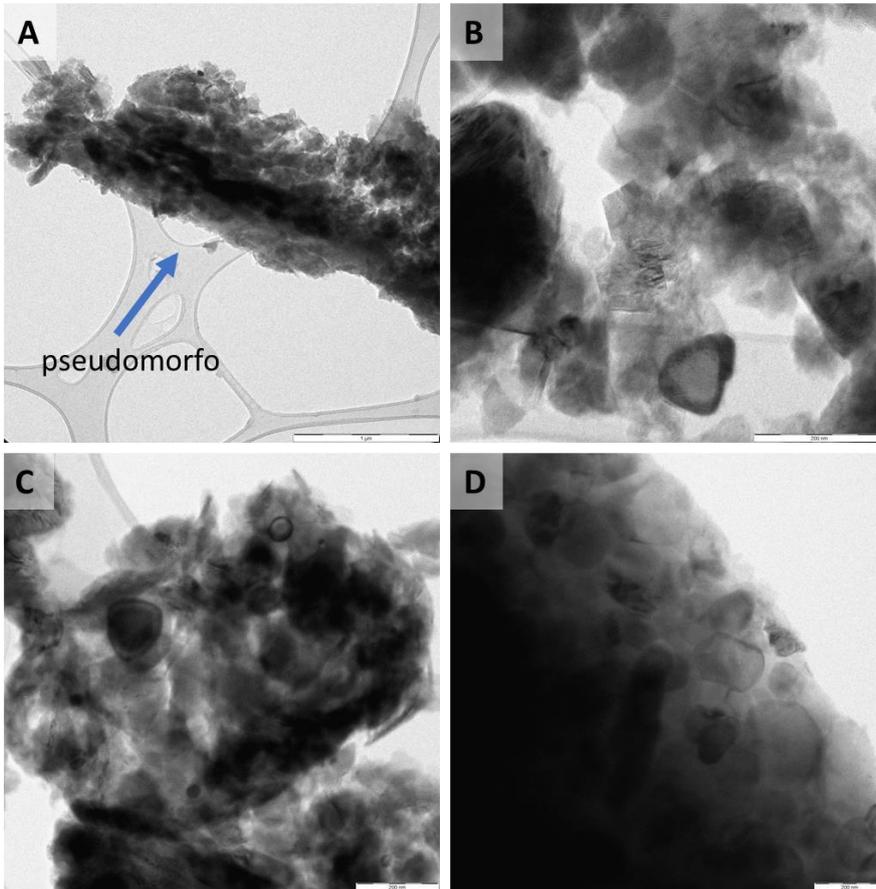


Fig. 2 A) Immagine a bassi ingrandimenti dove è possibile osservare uno pseudomorfo. B-C-D) immagini ad ingrandimenti maggiori dove è possibile osservare forma e dimensione dei cristalli.

La figura 3 raggruppa due immagini (A e B) di alta risoluzione. In fig 3A si possono osservare dei cristalli di forma leggermente allungata (20-50 μm), indicati con la freccia come probabile pirosseno e il materiale amorfo che contorna tutti i nano cristalli. In fig 3B sono indicati l'amorfo, ed un monocristallo di olivina, con relativa SAED.

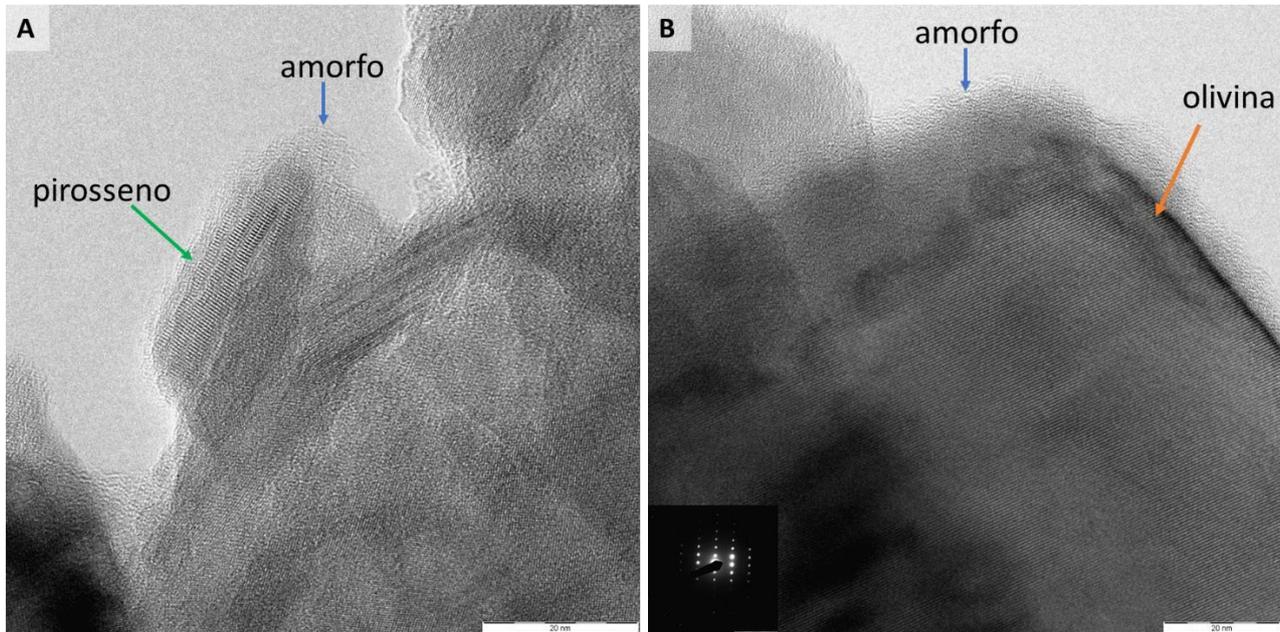


Fig. 3 Immagini TEM ad alta risoluzione di pirosseno (A) e olivina (B).

NON RISULTANO FIBRE DI CRISOTILO

Test 4, Febbraio 2022

Macroscopicamente i campioni appaiono di colore grigio chiaro con una superficie corrugata ed una liscia. Appaiono ben compatti, ma sono facilmente frantumabili.

È stato possibile campionare sia le ex fibre di crisotilo che quelle di crocidolite, da zone superficiali e da superfici fresche di rottura, in modo tale da avere una buona rappresentatività delle analisi. Entrambe le fasi sono state analizzate attraverso diffrazione X di polvere e la stessa polvere è stata successivamente utilizzata per la preparazione di retini per osservazioni a microscopia elettronica in trasmissione TEM per le ex fibre di crisotilo. Nel caso della crocidolite, invece, considerate le dimensioni dei cristalli di neoformazione, è stata sufficiente l'analisi SEM (microscopia elettronica a scansione).

Analisi XRPD

L'indagine è stata effettuata sulle ex fibre di crisotilo e crocidolite. Sono stati campionati dei fasci (bianchi e nero bluastri) di ex fibre sia dalla parte superficiale del campione che sulla superficie di rottura, in modo tale da avere una buona rappresentatività del risultato.

Pseudomorfi di Crisotilo:

L'analisi XRPD in figura 1 conferma l'avvenuta decomposizione delle fibre di crisotilo in olivina Mg_2SiO_4 , non sono evidenti picchi identificativi a 12° in 2θ . Le altre fasi rilevate, in particolare la larnite Ca_2SiO_4 , la gelhenite $Ca_2Al_2SiO_7$, la monticellite $CaMgSiO_4$ e il gesso $CaSO_4 \cdot H_2O$ sono probabilmente dovute ad una contaminazione da parte della matrice, campionata insieme alle fibre.

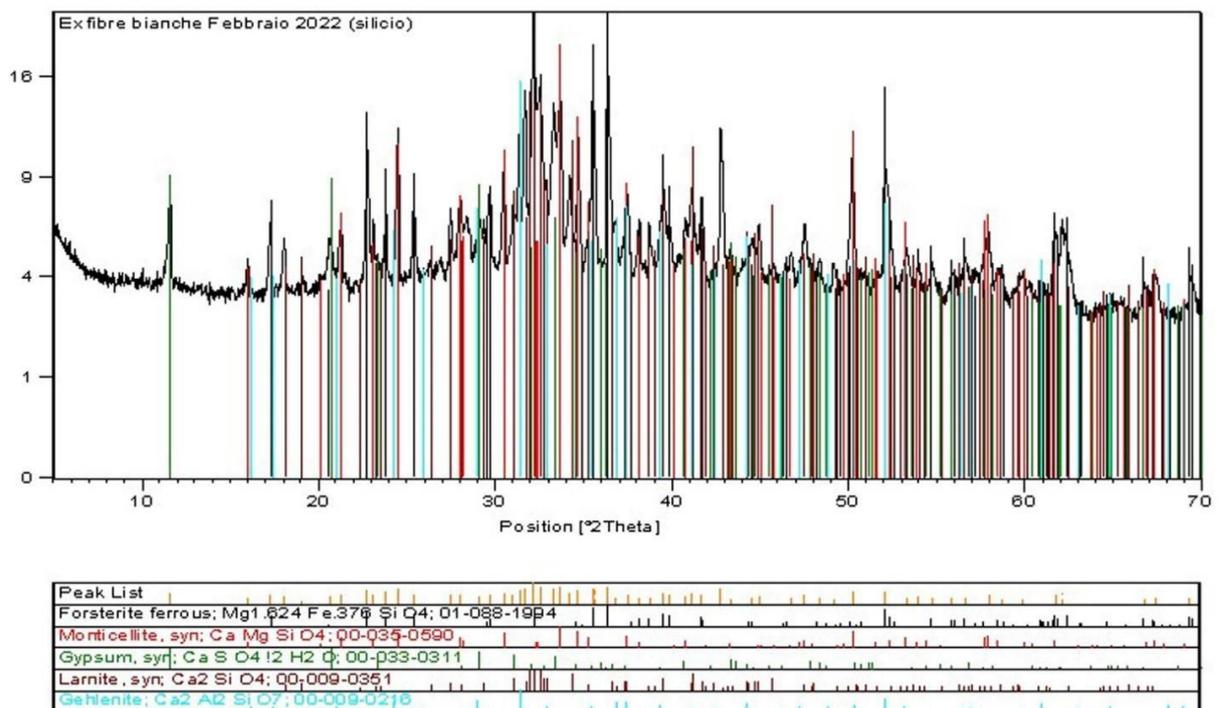


Fig. 1 Diffattogramma sulle ex fibre di crisotilo.

Pseudomorfi di Crocidolite:

L'analisi XRPD effettuata sulle ex fibre di crocidolite evidenzia assenza di picchi identificativi della crocidolite a circa 8° in 2θ . La fase mineralogica risultante dalla trasformazione dell'anfibolo è l'olivina (forsterite ferrous). Le altre fasi appartengono alla matrice di natura cementizia campionata insieme alle fibre.

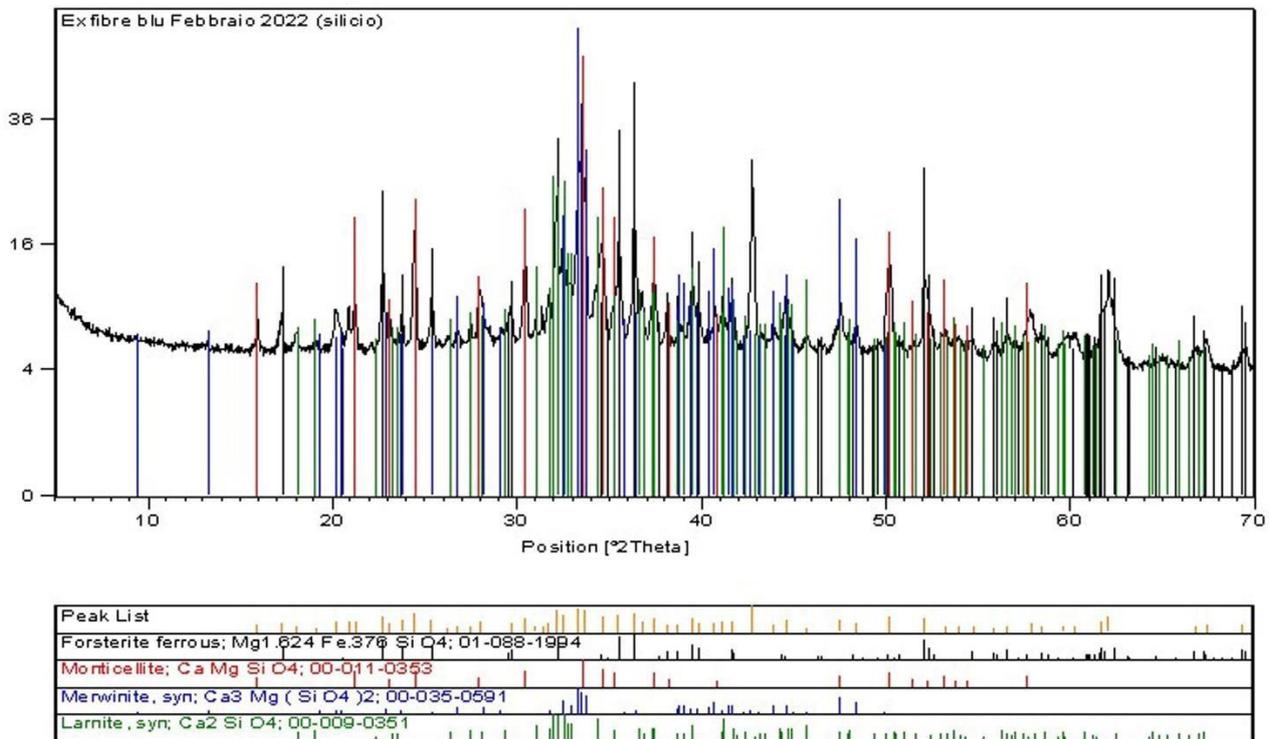


Fig. 2 Diffrattogramma sulle ex fibre di crocidolite

Analisi TEM

Gli pseudomorfi fibrosi di ex-crisotilo sono stati analizzati tramite TEM, con retini di polvere, al fine di verificare dimensioni e abito dei prodotti della decomposizione del crisotilo.

In figura 3 si osservano pseudomorfi composti da aggregati di nanocristalli euedrali di dimensioni variabili da 20 a 100 nm. Nella maggior parte dei casi, i nanocristalli corrispondono ad olivina.

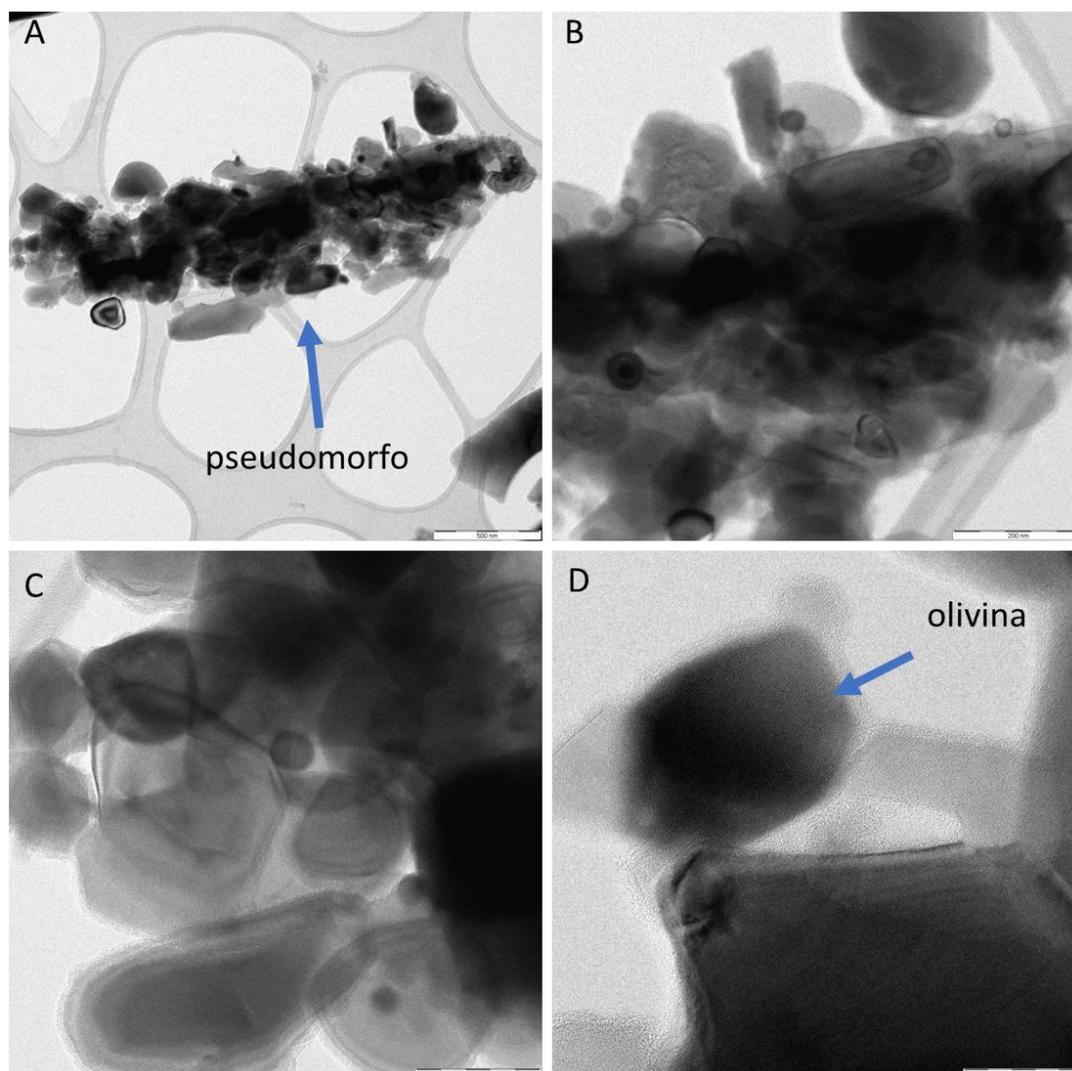


Fig. 3 A) Immagine a bassi ingrandimenti dove è possibile osservare uno pseudomorfo. B-C-) immagini ad ingrandimenti maggiori dove è possibile osservare forma e dimensione dei cristalli. D) Immagine a più alta risoluzione di un nanocristallo di olivina.

Analisi SEM

Le analisi SEM sono state effettuate su un fascio di pseudofibre di crocidolite facilmente individuabili nel campione a mano per la colorazione molto scura e apparentemente vetrificati.

In figura 4 è possibile osservare l'aspetto delle originarie fibre dopo il trattamento di inertizzazione. Morfologicamente non sono più evidenti fibre bensì una matrice vetrosa al cui interno sono identificabili dei microcristalli (fig 4 a-b).

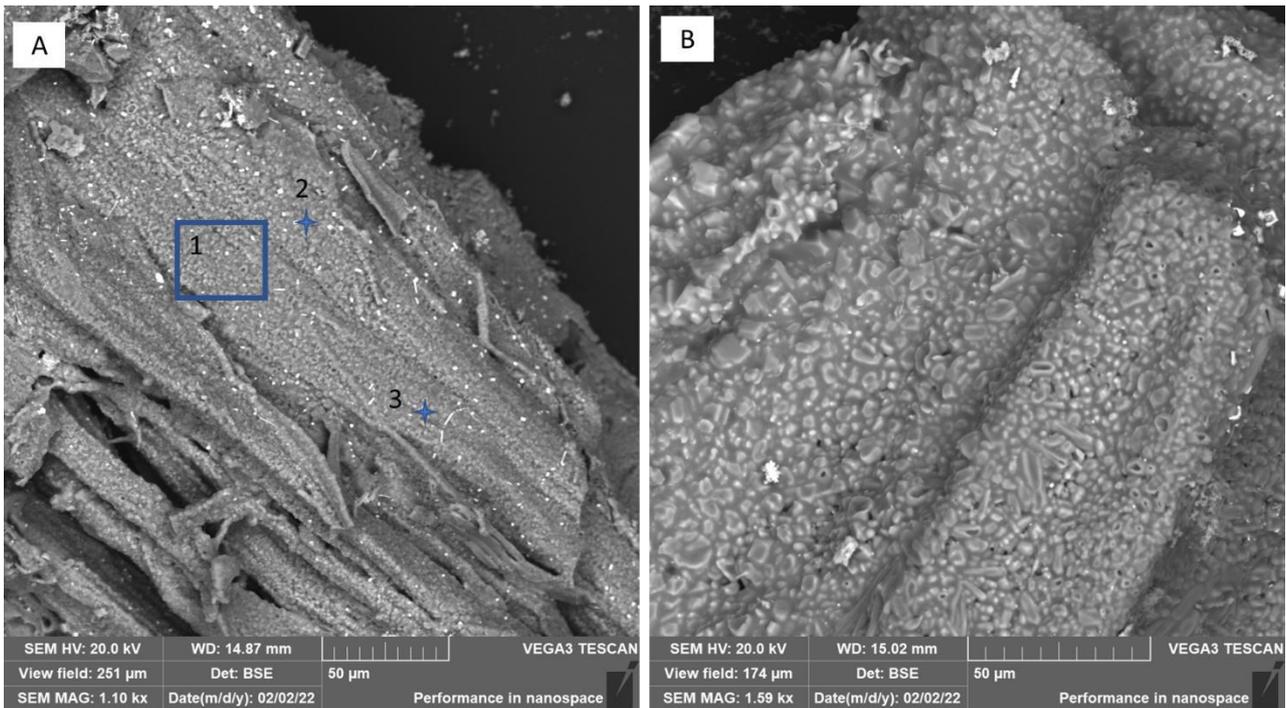


Fig. 4 A e B) Immagini SEM BSE di pseudofibra di crocidolite. In A sono messi in evidenza 2 punti ed una zona dove è stata effettuata la microanalisi EDS.

Le caratteristiche osservate (SEM+XRD e TEM+XRD) confermano la totale decomposizione delle fibre di amfibolo e di crisotilo.

NON RISULTANO PIU' PRESENTI FIBRE DI AMIANTO.

La responsabile scientifica della ricerca
Prof.ssa Cecilia Viti