



# UNIVERSITÀ DI SIENA

1240

Università degli Studi di Siena

Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente

Laurea Magistrale in Geoscienze e Geologia Applicata

TECNICHE DI INERTIZZAZIONE AMIANTO E RIUTILIZZO DELL'INERTE IN VARI  
COMPARTI INDUSTRIALI

Relatore: Chiar.ma Prof. Cecilia Viti

Tesi di Laurea Magistrale di

Narcisa Mihaela Marian

Correlatore: Dott.ssa Giovanna Giorgetti

Dott.ssa Claudia Magrini

Anno Accademico 2018/2019

# INDICE

<b>1.Introduzione.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Definizione di amianto, proprietà ed usi.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Mineralogia dell'amianto .....</b>	<b>7</b>
<b>1.3 I problemi di salute e la relativa normativa .....</b>	<b>10</b>
<b>1.4 Tecniche di intervento .....</b>	<b>13</b>
<b>1.5 L'inertizzazione dei rifiuti contenenti amianto: il divario tra teoria e pratica .....</b>	<b>16</b>
<b>1.6 L'eternit: lo stato attuale in Italia .....</b>	<b>21</b>
<b>2. Risultati .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1. Informazioni sperimentali: tecniche di indagine e selezione dei campioni .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2 Caratteristiche dei pannelli di eternit pre-inertizzazione.....</b>	<b>29</b>
Descrizione macroscopica ed allo stereomicroscopio .....	29
Osservazioni SEM delle fibre in pannelli selezionati di fibrocemento .....	33
L'identificazione delle fibre tramite diffrattometria X .....	37
<b>2.3 Caratteristiche mineralogiche e microstrutturali dei pannelli inertizzati.....</b>	<b>39</b>
Descrizione macro/stereomicroscopio .....	39
Osservazioni generali sul pannello inertizzato: analisi "bulk" XRPD e SEM .....	41
L'identificazione delle pseudofibre: indagini SEM, XRD e TEM .....	50
<b>2.4 Dati preliminari sul riutilizzo del materiale inerte: primi test su materiali ceramici .....</b>	<b>56</b>
<b>3. Conclusioni .....</b>	<b>67</b>
<b>4. Bibliografia .....</b>	<b>69</b>
<b>5. Ringraziamenti .....</b>	<b>71</b>

## 1.Introduzione

La presente tesi è incentrata sul problema dei rifiuti contenenti amianto (RCA). In particolare, il lavoro si è sviluppato a partire da un recente ed innovativo processo di inertizzazione di RCA, che permette di decomporre le fibre di amianto in tempi molto rapidi. L'indagine mineralogica da me effettuata, sia sui materiali da inertizzare che su quelli trattati, ha dimostrato l'assoluta efficacia del processo di inertizzazione, con la trasformazione completa ed irreversibile delle fibre di amianto in altri minerali non tossici.

Le osservazioni mineralogiche e microstrutturali sui prodotti inerti suggeriscono inoltre la possibilità di riutilizzare tali prodotti inerti come materia "prima-seconda" in vari comparti industriali. Sperimentazioni preliminari condotte nel campo dell'industria ceramica hanno dato risultati incoraggianti e meritano di essere approfonditi in studi successivi.

In generale, il presente lavoro di tesi vuole dimostrare come le conoscenze geologiche possano vantaggiosamente contribuire alla gestione ed alla soluzione di problemi non tradizionalmente legati alle ricerche geologiche "sensu strictu", quali quello dei rifiuti, della sostenibilità ambientale, delle risorse e dell'economia circolare.

### 1.1 Definizione di amianto, proprietà ed usi

#### DEFINIZIONE

Il termine amianto o asbesto, che deriva dal greco e significa "incorruttibile", è usato per indicare un gruppo di minerali largamente impiegato per migliaia di anni grazie alle peculiari proprietà. Le fonti più antiche riguardanti l'utilizzo del materiale risalgono a circa 2500 anni a.C. in Finlandia, dove il minerale veniva sfruttato per rinforzare utensili in argilla e ceramiche. Ci sono testimonianze di utilizzo in tutti i

periodi storici fino ad arrivare al XX secolo, periodo in cui è stato utilizzato in maniera sempre più massiccia in numerose applicazioni, soprattutto quelle collegate all'isolamento termico. Durante la Seconda guerra mondiale si è assistito ad un ulteriore incremento nella domanda delle fibre di amianto per le applicazioni militari, successivamente estese a costruzioni residenziali ed industriali (Vitra, 2002). L'amianto è stato utilizzato in moltissimi settori, a partire da quello industriale ed edilizio, fino a quello tessile per la produzione di tessuti ignifughi.

Il termine "amianto" è un termine commerciale e normativo, che non corrisponde a nessuna specifica famiglia della Sistematica Mineralogica. In particolare, sono classificati e regolamentati come minerali di amianto i seguenti minerali, quando cristallizzati in abito fibroso:

- Crisotilo  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ;
- Riebeckite (termine commerciale Crocidolite)  $Na_2(Fe^{2+}_3Fe^{3+}_2) Si_8O_{22}(OH)_2$ ;
- Antofillite  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ ;
- Tremolite  $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ;
- Actinolite  $Ca_2(Mg Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ;
- Grunerite (termine commerciale Amosite)  $(Fe Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ .

E' importante sottolineare che nella definizione di amianto si fa riferimento a ben precise dimensioni delle fibre: in particolare, queste devono avere diametro inferiore a 3  $\mu m$ , lunghezza superiore a 5  $\mu m$ , ed un rapporto lunghezza/diametro superiore a 3:1. Da un punto di vista strettamente morfologico, in Mineralogia si fa una ulteriore distinzione tra minerale asbestiforme e fibroso: un minerale fibroso, se frantumato, si separa in cristalli prismatici maggiori di 1  $\mu m$  in diametro (Strohmeier et alii, 2010); viceversa, un minerale asbestiforme si separa in fibre più lunghe, sottili, parallele e molto flessibili, con proporzioni lunghezza/diametro di 3:1 al microscopio ottico o maggiore di 5:1 al microscopio elettronico (Gunter et alii, 2007).

## PROPRIETA' ED USI

Le eccezionali proprietà di resistenza termica, chimica e meccanica hanno determinato le tante e diversificate applicazioni dei minerali di amianto. Le caratteristiche maggiormente apprezzate sono state la flessibilità, la resistenza a trazione e compressione, resistenza ad abrasione, la resistenza termica, chimica, la bassa trasmissione delle onde sonore, la bassa degradazione biologica. Tutte queste proprietà, unite al basso costo ed alla estrema versatilità, hanno incentivato lo sfruttamento dei minerali amiantiferi (Strohmeier et alii, 2010) ed il loro massiccio uso in passato (Figura 1). Il crisotilo è stato quello più largamente utilizzato tra gli amianti, soprattutto in ambito industriale come cemento amianto. L'amianto ha avuto anche degli usi insoliti, come ad esempio neve artificiale nel settore cinematografico o filtri di sigarette (Figura 2).

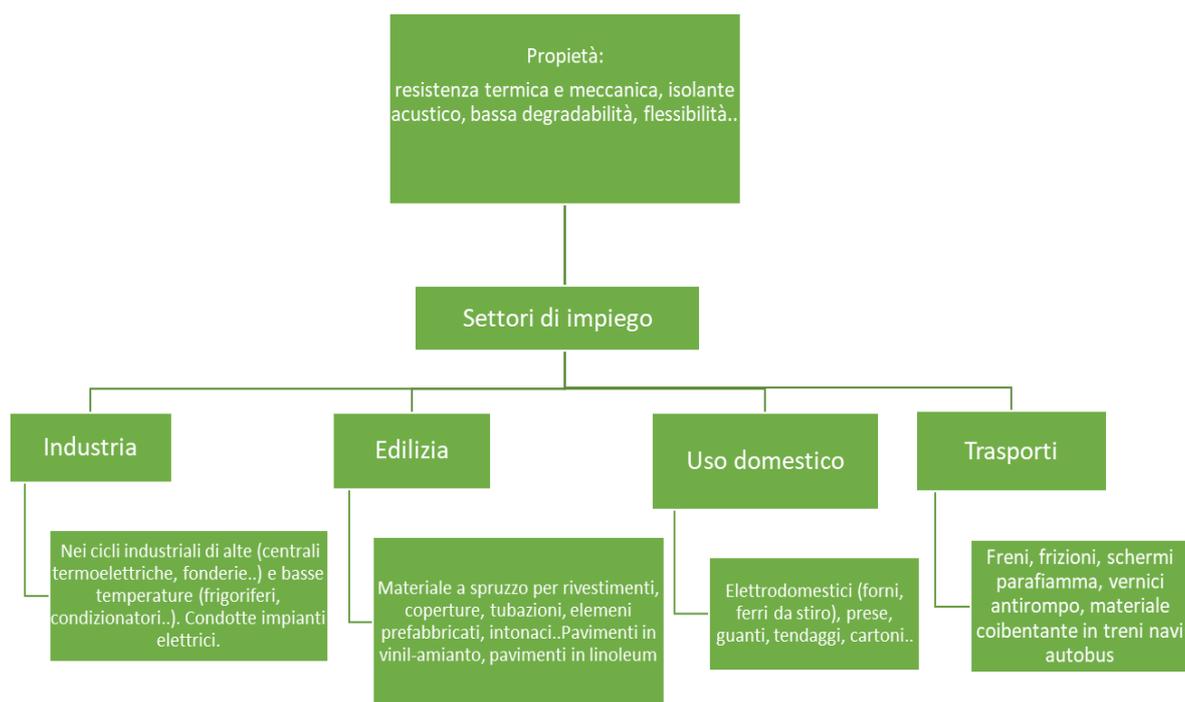


Figura 1. Diagramma a flusso che mette in relazione le proprietà dell'amianto ed alcuni degli usi in vari settori, da quello domestico a quello industriale.



Figura 2. Immagini di pubblicità degli anni in cui l'amianto era considerato un prodotto sicuro. I minerali di amianto venivano impiegato anche come neve nell'industria cinematografica oppure come componente aggiuntivo ai filtri delle sigarette

I più grandi produttori di amianto sono stati Canada ed Sud Africa per la crocidolite, Russia, Stati Uniti ed Italia per il crisotilo (Figura 3), Finlandia per l'antofillite. L'Africa è stata molto importante anche per l'estrazione dell'amosite, il cui nome deriva appunto da "Asbestos Mines of South Africa". Ad oggi non tutte le nazioni hanno riconosciuto la pericolosità dell'amianto, ed in alcune di queste l'amianto continua ad essere estratto e lavorato producendo altri manufatti.



*Figura 3. L'immagine mostra la cava di Balangero (To), il cui sito minerario si estende per oltre 300 ettari. La cava è attualmente occupata da un lago con oltre 2 milioni di m<sup>3</sup> di acqua.*

## 1.2 Mineralogia dell'amianto

I minerali classificati come amianto appartengono a due distinti gruppi di silicati: anfiboli e fillosilicati.

Il crisotilo appartiene al gruppo del serpentino, cioè un fillosilicato triottaedrico, con sovrapposizione di fogli tetraedrici T e fogli ottaedrici O. Gli strati TO sono tra loro legati da ponti di idrogeno ed hanno una distanza interplanare di  $\sim 7 \text{ \AA}$ . Il serpentino ha tre principali polimorfi: la lizardite (con strati TO planari), il crisotilo (con strati TO arrotolati; Figura 4) e l'antigorite (con strati TO corrugati). A questi si aggiungono il serpentino poligonale (anch'esso fibroso) ed il serpentino poliedrico. L'arrotolamento dei degli strati del crisotilo è dovuto ad un "misfit" dimensionale dei tetraedri e degli ottaedri, causato dalle diverse dimensioni dei cationi che occupano la struttura (Gualtieri, 2017). Questa tipica struttura è stata diffusamente osservata al microscopio elettronico a trasmissione TEM (Figura 5), dove si può osservare una la parte centrale cava e gli strati che si avvolgono su sé stessi. Il crisotilo è quello più facilmente riconoscibile all'esame visivo, grazie all'abito marcatamente fibroso (Figura 6).

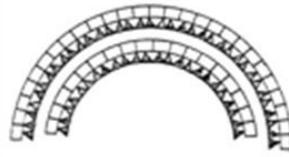
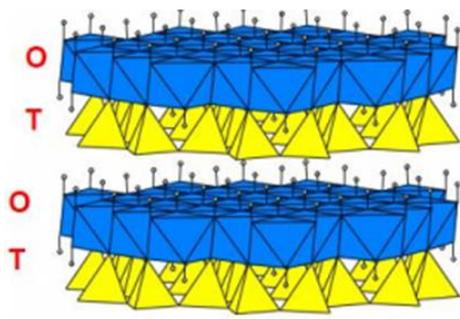


Figura 4. In figura si può vedere la struttura mineralogica del crisotilo fatta dalla sovrapposizione di ottaedri O e tetraedri T che vanno a formare dei fogli, con successivo arrotolamento degli stessi.

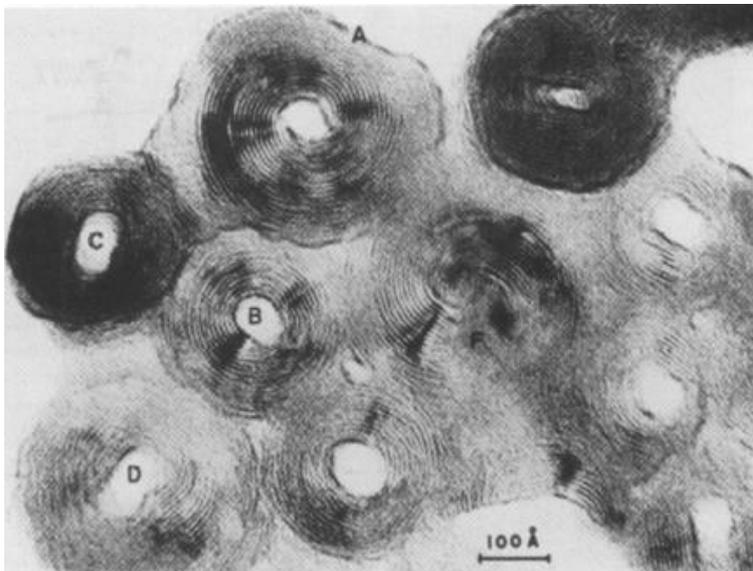


Figura 5. Immagine TEM di crisotilo fibroso; è ben osservabile la parte centrale vuota e gli strati che si arrotolano (da Strohmeier et alii, 2010)



Figura 6. Fascio di fibre di crisotilo, detto anche amianto bianco. Il campione fa parte di una vena monomineralica all'interno di una serpentinite massiva.

Nel caso degli amianti di anfibolo, l'abito fibroso è direttamente collegato alla struttura cristallina, basata su una doppia catena di tetraedri, allungata secondo l'asse c. L'asse delle fibre corrisponde appunto all'asse di allungamento delle catene tetraedriche. Le catene sono delimitate da tre siti ottaedrici M1, M2, M3 e dal sito M4 a coordinazione da 6 a 8. Si ha anche un sito A avente coordinazione da 10 a 12 (Figura 7) (Frank C et alii, 2007). La struttura risultante prende il nome di *I-beam*. Il diametro delle fibre varia da 1 micron fino a dimensioni nanometriche e la lunghezza da pochi micron a centimetri.

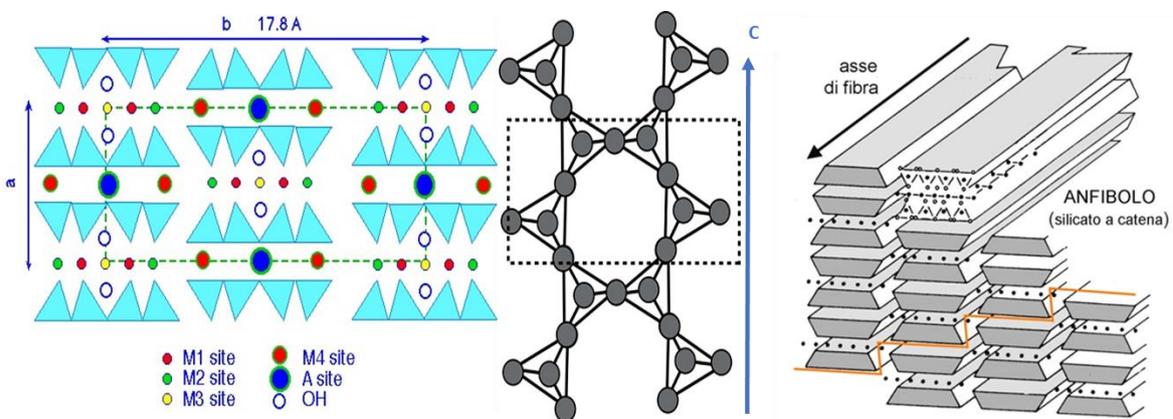


Figura 7. Schema strutturale degli anfiboli. Sono riportati, a sinistra, gli assi principali a b c e la disposizione dei tetraedri e ottaedri. A sinistra, si ha una visione della struttura su un piano perpendicolare all'asse c di allungamento delle fibre. Le altre immagini mostrano il collegamento tra le due catene ed un modello tridimensionale della struttura dell'anfibolo.

Le rocce che tipicamente ospitano i minerali di amianto sono serpentiniti ed altre rocce femiche/ultrafemiche alterate e non, dolomie metamorfosate, rocce ricche in bande di ferro metamorfosate, intrusioni alcaliniche (Frank C. et alii, 2007).

Per quanto riguarda gli anfiboli di tipo asbestiforme (soprattutto amosite e crocidolite), questi sono spesso localizzati entro bande e/o vene in rocce basiche o ultrabasiche di complessi ofiolitici, relativamente ricche in ferro. La formazione di minerali di amianto all'interno di queste rocce è dovuta alla fratturazione ed alla successiva formazione di vene, all'interno delle quali si ha cristallizzazione rapida con sviluppo di cristalli fibrosi, in orientazione perpendicolare alle pareti della vena (Frank C, et alii, 2007).

Anche crisotilo si trova tipicamente all'interno di vene, generalmente all'interno di serpentiniti di tipo massivo e/o scistoso, "rocce verdi" e ofioliti. In Italia, è particolarmente noto il caso di Balangero, dove affiora una lherzolite a spinelli e plagioclasti, con abbondanti ed ampie vene di crisotilo. In questa zona, le vene di crisotilo sono orientate secondo due sistemi differenti; un sistema a fibre lunghe di colore verde chiaro e/o marrone chiaro, in associazione con balangeroite, che precede la formazione di olivina metamorfica; sistema di vene, spessore massimo 2mm, con fibre corte in forma di stockwork (complesso di vene strutturalmente orientate che possono diventare giacimento). Le temperature di formazione vanno dai 300°C ai 400°C (D.S. O'Hanley, 1996)

### 1.3 I problemi di salute e la relativa normativa

Uno dei principali problemi in tematica amianto è legato alla salute, tanto che esistono diversi volumi dedicati a tale materiale redatti dall'IARC International Agency for Research on Cancer. La pericolosità di tale minerale deriva soprattutto dall'aerodispersione, naturale o di derivazione antropica, delle fibre nell'ambiente. L'inalazione delle fibre porta a gravi malattie come asbestosi, mesotelioma pleurico e carcinoma polmonare, tutte legate all'apparato respiratorio in quanto i primi siti di contatto delle fibre sono il plasma esterno delle cellule epiteliali e gli alveoli. Le fibre possono interagire direttamente o indirettamente con le membrane cellulari provocando modificazioni chimiche e fisiche delle membrane e attivazione di processi infiammatori (Brook et alii, 1998). Queste malattie hanno tempi di comparsa molto lunghi rispetto al momento di esposizione ("tempo di latenza"), variando dai 10 ai 40 anni.

L'asbestosi è caratterizzata da fibrosi polmonare con progressivo aggravamento dovuto all'ispessimento ed indurimento del tessuto polmonare con conseguente insufficienza respiratoria. Il tempo di comparsa va dai 12 ai 20 anni e le fibre maggiormente coinvolte sono quelle di amianto di tipo anfibolitico che hanno una persistenza maggiore all'interno del corpo rispetto al crisotilo (Brook et alii, 1998).

Il mesotelioma pleurico (Figura 8) è un tipo di cancro che colpisce la pleura, cioè la membrana che riveste i polmoni e la parte interna del torace. Il depositarsi di fibre in questa membrana provoca prima di tutto una irritazione ed infiammazione croniche dovute alla risposta del corpo all'agente esterno. Successivamente, le fibre possono interferire con il processo mitotico portando a danneggiare il mesotelio (Robinson et alii, 2005). Sebbene tutti i tipi di fibre possano portare a mesotelioma pleurico, ci sono studi ed evidenze che i tipi mineralogici più pericolosi siano tremolite, amosite e crocidolite (IARC monografia volume 100C). Il tempo di latenza va dai 20 ai 40 anni.

Il carcinoma polmonare è una delle malattie più diffuse legate all'amianto, ma che può avere molte altre concause (ad esempio, l'uso di sigarette). Questa patologia si origina da modificazioni dei tessuti epiteliali che compongono i bronchi portando ad anomalie nella loro struttura. Questo tipo di malattia può essere innescata da qualsiasi tipo di fibra, classificata come amianto. La comparsa di tale malattia avviene in genere dai 20 ai 40 anni dopo l'esposizione all'amianto ma può diminuire in concomitanza con altri fattori eziologici.

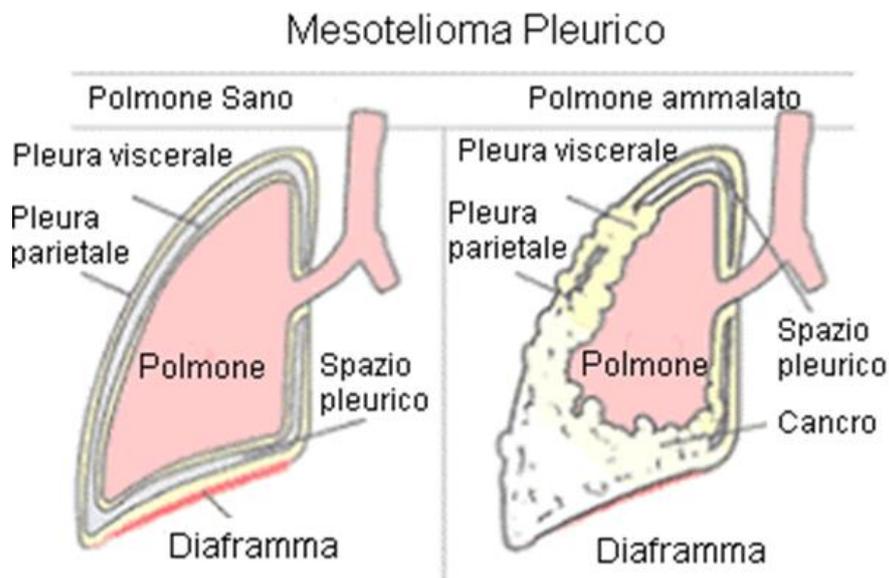


Figura 8. Immagine che mette a confronto due polmoni, uno sano ed uno con mesotelioma.

Attualmente in campo medico e biologico le ricerche si stanno concentrando su nuovi studi legati all'ingerimento di amianto. In questo caso la contaminazione è quella delle acque per circolazione in depositi naturali, siti amiantiferi o in manufatti

degradati che liberano fibre (condotti idrici). Le malattie associate a questo tipo di esposizione sono tumori al tratto gastrointestinale e le specie mineralogiche coinvolte sono crocidolite, amosite e crisotilo (IARC monografia volume 100C).

In seguito alla comprovata relazione tra esposizione ad amianto (Wagner et alii, 1960) e rischi per la salute, dagli anni 90 è stato sancito il divieto di impiego dell'amianto in tutta Europa. In Italia è la legge 27 marzo 1992 n.257 che mette al bando l'uso, l'estrazione e la lavorazione dell'amianto. Per l'attuazione della legge vengono pubblicati in seguito una serie di decreti e circolari del Ministero della Salute. Questi regolano le metodologie tecniche per la cessazione dell'impiego dell'amianto, per la valutazione del rischio, il controllo e la bonifica dei materiali contenenti amianto. In tutta la normativa è stato coinvolto anche il Ministero dell'Industria Commercio e Artigianato con i Decreti del 1997 e 1998 per specificare i criteri di omologazione dei prodotti sostitutivi dell'amianto, i nomi delle imprese per la produzione di tali materiali e la riconversione delle produzioni di amianto.

La normativa relativa alla cessazione nell'uso dell'amianto e dei materiali contenenti amianto ha un immediato impatto sull'ambiente, in particolare sollevando il problema della gestione e dello smaltimento di enormi quantità di rifiuti contenenti amianto (RCA). Anche in questo caso vengono emanati una serie di decreti e circolari, tra i quali il Decreto Ministero Ambiente 11 marzo 1998 n.141 recante le norme per lo smaltimento in discarica per i rifiuti e la catalogazione dei rifiuti pericolosi in discarica; il Decreto Ministeriale 29 luglio 2004 n. 248 relativo alla determinazione e disciplina delle attività di recupero dei prodotti e beni di amianto e contenenti amianto; il Decreto Ministeriale dell'ambiente e la tutela del territorio 18 marzo 2003 n. 101 mappatura delle zone con presenza di amianto. Per quanto riguarda l'igiene e la sicurezza sul lavoro negli anni si sono succedute molte leggi, decreti e circolari fino ad arrivare ad un Testo Unico Sicurezza del 2017.

Per unificare tutte le innumerevoli leggi emanate in materia di amianto e coordinare le amministrazioni statali e territoriali nel 2013 è entrato in vigore il Piano Nazionale

Amianto. Un quadro completo ed aggiornato della normativa vigente (italiana ed europea) è disponibile presso il sito AssoAmianto [www.assoamianto.it](http://www.assoamianto.it).

#### 1.4 Tecniche di intervento

Il Decreto 29 luglio 2004 n.248 del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio determina e disciplina le attività di recupero dei prodotti e beni di amianto e contenuti amianto e distingue due categorie di trattamento ed intervento:

- I. Trattamenti che riducono il rilascio di fibre dei rifiuti contenuti amianto, senza modificare la struttura mineralogica;
- II. Trattamenti che modificano completamente la struttura mineralogica dei minerali di amianto annullandone la pericolosità.

Appartenenti alla prima categoria ci sono tre tipi di intervento: incapsulamento, confinamento, rimozione e stoccaggio.

L'**incapsulamento** (Figura 9) è un metodo che permette di fissare e sigillare le fibre di amianto contenute nelle opere attraverso l'applicazione di prodotti specifici. La scelta dell'incapsulamento da utilizzare è importante per la buona riuscita dell'intervento e comporta un'attenta analisi delle caratteristiche dei prodotti incapsulanti. Questi devono avere composizione e caratteristiche tali affinché "bagnino" e avvolgano completamente le fibre di amianto; inoltre devono presentare elevate resistenze ad abrasione, urti e sbalzi di temperatura. Sono distinte varie tipologie di incapsulamento a seconda dell'applicazione:

1. A vista dall'esterno, effettuato su materiali di cemento amianto esposti agli agenti atmosferici che portano degrado progressivo e rilascio di fibre;
2. A vista all'interno, effettuato su materiali interni alle strutture che potrebbero avere danneggiamenti;
3. Non a vista, effettuato a supporto degli interventi di confinamento che se non associati non impediscono il rilascio di fibre;

4. Ausiliario, effettuato per evitare la dispersione di fibre nell'ambiente a supporto di rimozione e smaltimento (A05 Arreghini, 2018).



Figura 9. Personale addetto ad intervento di incapsulamento.

Ogni tipologia di incapsulamento deve seguire la norma UNI 10686:1998 che regola e specifica i requisiti ed i metodi di prova ed i criteri di accettazione dei rivestimenti incapsulanti. La tecnica di bonifica tramite incapsulamento presenta dei vantaggi e svantaggi. Alcuni dei vantaggi sono la riduzione del rilascio di fibre, tempi brevi e costi bassi, la non produzione di rifiuti pericolosi e minor rischio per gli addetti ai lavori rispetto ad altre tecniche di intervento. Allo stesso modo vanno considerati anche gli inconvenienti, tra cui la permanenza dell'amianto che potrebbe in un secondo momento richiedere operazioni di rimozione, attuazione di programmi di periodico controllo e manutenzione, necessità di ripetere l'intervento nel tempo, riduzione delle proprietà (ad esempio ignifughe) a causa della presenza dei prodotti incapsulanti.

Il **confinamento** (Figura 10) consiste nell'istallazione di una barriera a tenuta che separi l'amianto dalle varie aree dell'edificio. Se non viene associato ad un trattamento incapsulante il rilascio di fibre continua all'interno del confinamento. Il

suo vantaggio è quello di realizzare una barriera resistente agli urti. Per il fatto che l'amianto rimane in sito occorre sempre un programma di manutenzione e controllo, e la barriera contenente il confinamento deve essere sempre in ottime condizioni.



*Figura 10. Tetto in fase di confinamento. Nella parte sottostante è ancora visibile la vecchia copertura in fibro-cemento tipo Eternit.*

La **rimozione** ed il successivo **stoccaggio in discarica** elimina ogni potenziale fonte di esposizione nel sito originario di posa ed anche la necessità di attuare verifiche periodiche o specifiche cautele per le attività che si svolgono nell'edificio. Tale intervento comporta un rischio estremamente elevato per i lavoratori addetti alla rimozione, che devono seguire specifiche procedure, e produce notevoli quantitativi di rifiuti speciali, che devono essere correttamente smaltiti. In genere, inoltre, tale intervento richiede l'applicazione di un nuovo materiale, in sostituzione dell'amianto rimosso, portando quindi ad un amplificarsi dei costi. Questo tipo di intervento prevede più passaggi:

- Il primo è quello della rimozione del materiale o rifiuto contenente amianto;
- Successivamente si ha lo stoccaggio in discariche temporanee dove il rifiuto contenente amianto deve essere separato da altri tipi di rifiuti;
- Infine, si ha stoccaggio definitivo in discarica adibita (in territorio nazionale o, più frequentemente, su territorio estero).

## 1.5 L'inertizzazione dei rifiuti contenenti amianto: il divario tra teoria e pratica

Con il termine di **inertizzazione** si indica una completa distruzione della struttura cristallina dei minerali di amianto, con la trasformazione, definitiva ed irreversibile, in altri minerali non tossici o in fase amorfa. Questo tipo di intervento rientra in quelli della seconda categoria del Decreto Ministeriale 29/09/2004 n. 248 ed inoltre è l'unico che rende il materiale definitivamente non più pericoloso. L'articolo 1 di tale legge sottolinea che i trattamenti che conducono alla totale trasformazione cristallografica dell'amianto, rendono possibile il riutilizzo di questo materiale come materia prima-seconda.

Il processo di inertizzazione delle fibre di amianto nel tempo è stato oggetto di numerosi studi e brevetti. Le procedure di inertizzazione maggiormente studiate sono quelle attraverso un trattamento termico, a cui può precedere una fase iniziale in cui il materiale viene trattato chimicamente, attraverso attacco di acidi, o fisicamente, tramite frantumazione. Le alte temperature attivano processi di disidratazione, decomposizione e, successivamente, reazioni di ricristallizzazione. La criticità di questi processi è l'elevata energia richiesta per riscaldare un materiale termicamente inerte come l'amianto. Altre problematiche sono legate alla formazione di inquinanti atmosferici (ad esempio, diossine) durante la fase di riscaldamento di alcuni tipi di prodotti contenenti amianto. Il trattamento termico è suddiviso in varie categorie in base alla tecnologia utilizzata per riscaldare, alla presenza di additivi e ai processi termici successivi al riscaldamento (Liberi dall'amianto? Legambiente 2018) (Spasiano et alii, 2017):

- Trattamenti termici semplici o di vetrificazione. I materiali contenenti amianto vengono riscaldati a temperature superiori a 1000°C in modo da ottenere un materiale inerte privo di fibre. Intorno ai 700°C c'è il rilascio dell'acqua strutturale portando ad un collasso della struttura cristallina con produzione di materiale vetroso inerte. Per il riscaldamento vengono utilizzati forni elettrici e

- a metano. L'inerte vetroso prodotto è utilizzabile per costruire strade e ripristinare cave.
- Trattamenti termici con ricristallizzazione controllata. Dopo la fusione, la ricristallizzazione di nuove fasi mineralogiche viene effettuata a temperatura controllata per ottenere prodotti con buone caratteristiche meccaniche che possono essere riutilizzati in ambito edilizio e civile. Questo tipo di trattamento prende il nome di vetroceramizzazione e/o litificazione. Il processo prevede tre fasi. Durante la prima avviene la fusione a temperature comprese tra 1300°C e 1500°C; a questa segue una fase di omogeneizzazione o nucleazione del fuso a temperature più basse 700-900°C. La terza fase è quella della cristallizzazione a temperature comprese tra 750°C e 950°C. I tempi per questo processo sono molto lunghi.
  - Trattamenti termici in presenza di altri materiali inorganici o litificazione pirolitica. In questo processo si utilizza una miscela di materiali contenente amianto e argilla in modo tale da migliorare le proprietà dell'inerte. In un primo momento la miscela viene fatta essiccare a 300°C per perdere l'acqua adsorbita; in seguito avviene la combustione a 1000°C e fusione a 1300°C e conseguente vetrificazione. La vetrificazione avviene solo nelle parti esterne dei granuli a base di argilla (non fonde completamente per la bassa conducibilità termica), lasciando una buona porosità interna. La reattività dell'argilla fa sì che ci sia una integrazione di fasi silicatiche derivanti dalle fibre di amianto.
  - Trattamenti con microonde. Questo processo prevede l'aggiunta di materiali contenenti amianto a ceramica e la conversione della miscela in forsterite tramite l'utilizzo di microonde.
  - Trattamenti con ossigeno. In questo caso viene utilizzata una miscela 1:2 di ossigeno e idrogeno derivati dall'elettrolisi dell'acqua. La successiva reazione tra i due componenti si innesca spontaneamente a 570 °C e rilascia un'energia di 241.8 kJ per mole di idrogeno. Con questa tecnologia è possibile raggiungere

la temperatura di 2800 °C, permettendo la completa decomposizione delle fibre.

Uno studio specifico di trattamento termico di lastre in fibro-cemento con ricristallizzazione controllata è stato curato da Gualtieri et alii, 2007. In questo lavoro, gli autori evidenziano le principali trasformazioni mineralogiche di crisotilo, tremolite e riebeckite (crocidolite) in seguito a trattamento termico. In particolare:

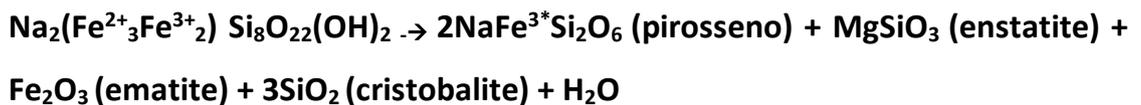
- Il crisotilo è stato portato a T variabili tra 700 e 800°C. I risultati mostrano disidratazione (perdita dell'OH di struttura), decomposizione e ricristallizzazione di silicati anidri ricchi in Mg, secondo la reazione



- La tremolite è stata portata a T tra 900 e 1000°C; anche in questo caso c'è una disidratazione e una successiva ricristallizzazione di minerali anidri secondo la reazione



- La riebeckite (crocidolite) è il minerale sottoposto alle più alte temperature 1100°C; in questo caso, la reazione osservata è



Tali studi evidenziano che il trattamento termico è assolutamente efficace nella decomposizione definitiva delle fibre di amianto, con ricristallizzazione di altri minerali non fibrosi e non tossici.

Numerosissimi sono i brevetti che propongono processi di inertizzazione dell'amianto, secondo le varie modalità sopra esposte, e solo in Italia, ce ne sono più di 35 già registrati presso L'Ufficio Italiano Brevetti e Marchi. Nonostante ciò attualmente in tutta l'Europa esiste un solo impianto operativo di inertizzazione, quello denominato INERTAM, del Gruppo Europlasma a Morcenx Francia facente parte dei trattamenti termici di tipo semplice (Figura 8). Il procedimento di

inertizzazione mediante fusione consiste nel portare i rifiuti contenenti amianto ad altissime temperature (~ 1600°C) grazie all'uso di torce al plasma, ottenendo un inerte simile al vetro. Le temperature elevate sono generate da una torcia al plasma di grande potenza. L'impianto prevede più stadi di lavorazione: preparazione del rifiuto, vetrificazione del rifiuto contenente amianto, trattamento dei fumi, sgombero e valorizzazione del materiale vetrificato (in particolare interamente riciclato come inerte per massicciate stradali).



Figura 11. Schema dei componenti principali dell'impianto al plasma di INERTAM

Sulla base di quanto riassunto sopra, appare evidente come esista un divario tra “teoria” e “pratica”, cioè tra i risultati, anche eccellenti, della ricerca scientifica e la realizzazione di un vero e proprio impianto operativo a scala industriale. Esiste un numero consistente di brevetti, nazionali ed internazionali, sussistono numerosi studi scientifici incentrati sulla inertizzazione dell’amianto, ma in Italia non ci sono impianti. La ragione è da ricercare negli aspetti economici. Affinché ci sia la completa trasformazione delle fibre di amianto bisogna tenere ad altissime temperature i rifiuti per un tempo molto prolungato, in genere dalle 15 alle 50h. Questo meccanismo comporta un importante dispendio economico, rendendo quindi il processo complessivamente poco sostenibile a scala industriale.

Da questo punto di vista, risulta molto promettente un recente brevetto (UIBM: Invenzione Industriale n°25588/’17 di Tuccitto e Grillo), i cui dettagli sono tuttora soggetti a vincolo di segretezza. L’innovazione del processo descritto nel brevetto consiste principalmente nei tempi del riscaldamento: in particolare, il processo permette di inertizzare materiali contenenti amianto quali pannelli di eternit, in 10 – 20 minuti, grazie all’impiego di una atmosfera controllata di gas nel forno. Alcuni dettagli tecnici del processo di inertizzazione sono riportati in Figura 12 e Tabella 1.

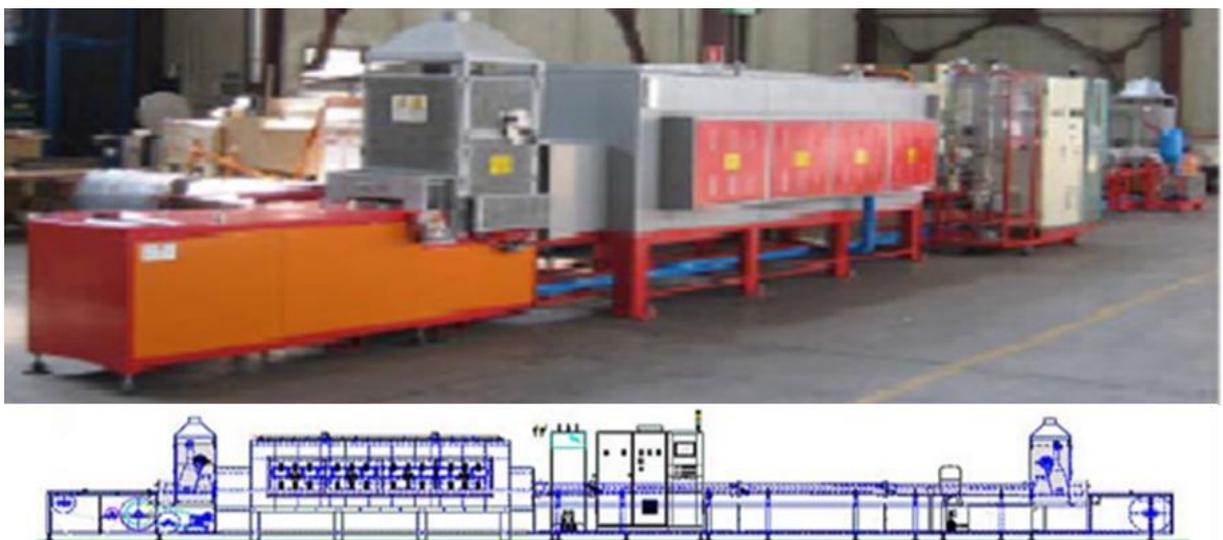


Figura 12. Schema del brevetto n°25588/’17 di Tuccitto e Grillo

Tabella 1. Dettagli tecnici del brevetto.

<b>Technical data furnace INERTIZATION LINE 130-15-100+350 GI</b>	
conveyor belt width	1.300 mm
effective height above the belt	150 mm
heating zone length	1.000+3.500 mm
working maximum temperature	1120 °C
furnace maximum temperature	1150 °C
control zones	n. 5 SCR
electric voltage	3 x 400 V 50 Hz
installed power	166 kW
consumption at maximum production	125 kW
pressure of CH <sub>4</sub>	30 – 40 mbar
consumption of CH <sub>4</sub> during production	20,0 Nm <sup>3</sup> /h
pressure of H <sub>2</sub> O	2 bar minimum
consumption of H <sub>2</sub> O during production	3,5 – 4,5 m <sup>3</sup> /h; starting T of 20°C
<b>Working conditions INERTIZATION LINE 130-15-100+350 GI</b>	
type of material to be treated	Cement-asbestos slates
size	variable
density	variable
estimated hourly production	up to 500 kg/h
speed of conveyor belt	up to 400mm/min
weight on the conveyor belt	up to 30 kg/m
thermal treatment	asbestos inertization

La riduzione drastica dei tempi di trattamento ha come effetto immediato quello di diminuire sensibilmente i costi della inertizzazione, ponendo le basi per la progettazione e la realizzazione di un primo impianto operativo in Italia.

## 1.6 L'eternit: lo stato attuale in Italia

I dati relativi alle coperture in cemento amianto derivano da un'inchiesta fatta dal Legambiente (Liberi dall'amianto?2018). Attualmente solo 15 regioni hanno approvato il Piano Regionale Amianto e nove di queste sono in ritardo con il censimento perciò i dati sono decisamente sottostimati. In tutto sono state censite 370 mila strutture per un totale di 58 milioni di m<sup>2</sup> di coperture in cemento amianto. Di queste strutture, 20.296 sono siti industriali, 50.744 sono edifici pubblici, 214.469 sono edifici privati. Il totale di copertura in cemento amianto è di 65.593. I numeri

sono decisamente in aumento rispetto alle indagini fatte precedentemente (+95% rispetto al 2015).

L'indagine individua circa 2.000 siti da collocare in classe di priorità I, ovvero a maggiore rischio su cui avviare fin da subito azioni di risanamento. Circa 13.000 siti ricadono in classe II.

Per quanto riguarda le attività di bonifica, queste vanno molto a rilento e sono solo 6.869 gli edifici pubblici e privati bonificati, cifre del tutto simili a quelle del 2015. I ritardi di bonifica determinano anche rallentamenti per lo smaltimento in discarica. Secondo i dati ISPRA 2018 nel 2015 sono state prodotte circa 369mila tonnellate di rifiuti contenenti amianto di cui 227mila tonnellate sono state smaltite in discarica mentre 145mila esportate all'estero, soprattutto in Germania. Il numero di discariche che smaltiscono rifiuti contenenti amianto (nel 2016) sono 21 ma solamente 4 sono classificate come discariche per rifiuti pericolosi e la maggior parte sono collocati al nord (Figura 13).



Figura 13. La figura mostra l'ubicazione delle discariche per lo smaltimento dei RCA su territorio nazionale.

Il costo per la gestione di questi grandi volumi di rifiuti contenenti amianto ha un importante impatto economico, sia per lo stoccaggio in discariche controllate che per il trasporto in paesi esteri. Secondo l'INAIL DIPIA 2013 (Discariche Italiane che accettano Rifiuti Contenti Amianto in Italia: analisi dei prezzi di smaltimento) il costo medio, per vari tipi di rifiuti, di smaltimento è di 220€/tonnellata (Figura 14).

In Italia dunque il problema amianto è tuttora enorme ed i siti di stoccaggio risultano essere insufficienti e non sostenibili, specialmente considerando gli elevati volumi ancora da censire e smaltire ed i costi associati.

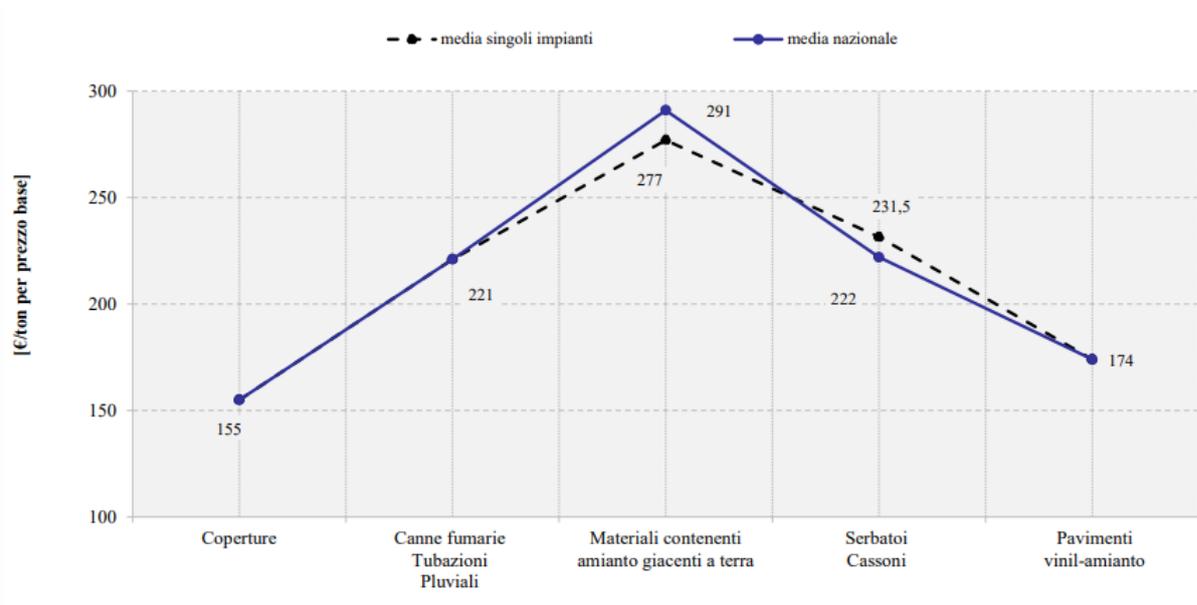


Figura 14. Grafico (Paglietti et alii, 2013) che evidenzia i costi per il trattamento delle varie tipologie di rifiuti contenuti amianto.

## 2. Risultati

### 2.1. Informazioni sperimentali: tecniche di indagine e selezione dei campioni

Le tecniche analitiche utilizzate nel presente lavoro di tesi sono:

- Stero-microscopio: questo permette la visione stereoscopica tramite luce riflessa di oggetti non necessariamente sottili, anche con spessori importanti, a differenza dei microscopi a luce trasmessa. La peculiarità di questo strumento è la visione tridimensionale, data da un'osservazione del campione con angoli diversi restituendo due immagini che permettono la visione stereoscopica. L'uso di fotocamera consente l'acquisizione di foto di dettaglio; il modello utilizzato è WILD M10 ad elevata profondità di campo per osservazione di superficie a diversi ingrandimenti dei pannelli e soprattutto sulle fibre in essi contenute con ottenimento di fotografie.
- Microscopio elettronico a scansione (SEM): l'indagine è stata condotta con un Philips XL30 ad una tensione di accelerazione 20kV. La composizione chimica qualitativa e quantitativa è ottenuta con spettrometro a dispersione di energia (EDS) EDAX-DX4. Al SEM, il campione viene "bombardato" da elettroni emessi per effetto termoionico da un filamento di tungsteno. Nel momento in cui gli elettroni colpiscono il campione, vengono emessi vari segnali tra cui BSE (elettroni retrodiffusi) e SE (secondari), fondamentali per la formazione dell'immagine, e raggi X caratteristici, che vengono utilizzati per ottenere microanalisi chimica. Gli elettroni retrodiffusi permettono di acquisire immagini in toni di grigio che variano a seconda della chimica dei minerali scansionati: se il peso atomico medio del minerale è elevato, questo apparirà con toni molto chiari. I raggi X caratteristici vengono emessi in seguito a processi di ionizzazione degli atomi presenti nel campione ed a "salti" tra gusci elettronici per ritornare all'equilibrio. I raggi X emessi hanno energie caratteristiche per ogni tipo di elemento e per ogni salto.

- Diffrazione a raggi X (XRD): questa tecnica permette di verificare univocamente l'eventuale presenza di crisotilo e crocidolite all'interno dei pannelli (sia pre che post inertizzazione) . In questo tipo di indagine non si ha variazione di energia incidente ed emessa ma una deviazione nella direzione di propagazione delle onde; per questo si misurano angoli ed intensità diffratte. L'angolo di propagazione del raggio diffratto permette di determinare le distanze interplanari  $d_{hkl}$ , sulla base della legge di Bragg  $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ . L'insieme delle distanze  $d_{hkl}$  permette di identificare qualsiasi sostanza cristallina. Lo strumento impiegato è un diffrattometro Philips X'Pert PRO PW3040 a geometria Bragg-Brentano equipaggiato di detector PW3015 X'Celerator, usando la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  alle condizioni operative di 40 kV e 30 mA.
- Microscopia elettronica a trasmissione TEM: tale indagine è stata condotta solo su un campione inertizzato, al fine di indagare meglio la trasformazione termica di crisotilo e crocidolite in altre fasi mineralogiche (cristalline o amorfe). Nel TEM, il fascio di elettroni, convogliato verso il campione da lenti condensatrici, è generato, per effetto termoionico, da un filamento di esaboruro di lantanio ( $\text{LaB}_6$ ). Lo strumento utilizzato è un JEOL 2010, operante a 200 kV, con risoluzione di 1.9 Å. il microscopio è dotato di sistema di microanalisi X a dispersione di energia EDS Oxford ISIS e di sistema semiSTEM.

Le indagini sperimentali sono state condotte in due fasi principali:

- Osservazione e selezione di campioni di fibrocemento (pannelli tipo Eternit) pre-inertizzazione. Sono stati selezionati i campioni che già all'osservazione macroscopica ed allo stereomicroscopio mostravano particolare abbondanza di fibre sia di crisotilo (bianche) che crocidolite (blu). Particolare attenzione è stata anche prestata a eventuali segni di degrado o trattamenti, quali verniciatura. I campioni selezionati (ed in particolare, le fibre in essi contenute) sono stati analizzati tramite SEM/EDS e XRD, al fine di confermare l'effettiva presenza delle fasi mineralogiche crisotilo e crocidolite..

- Analisi dei pannelli dopo il trattamento di inertizzazione. Come specificato in seguito, sono 4 i campioni selezionati per i test di inertizzazione, ma nel presente lavoro di tesi la caratterizzazione accurata di tipo mineralogico e micro/nanotessiturale è stata condotta su un solo dei pannelli inertizzati. Ulteriori indagini saranno effettuate in ricerche successive. Le tecniche di indagine utilizzate per lo studio del pannello inertizzato e delle “pseudofibre” in esso contenuto sono SEM/EDS, XRD (“bulk” e su singole pseudofibre) e TEM.

I pannelli di fibrocemento esaminati (20 in totale) Tabella 2) provengono tutti da operazioni di rimozione e bonifica in varie località della Toscana ad opera della Tecneco S.r.l., con sede a San Miniato (PI). Si tratta di un’azienda che opera su territorio regionale e talvolta nazionale ed internazionale per la rimozione e la bonifica di materiali e coperture in cemento amianto. Il costo annuo per la gestione del rifiuto da parte della Tecneco è di circa 100.000€ (200€ a tonnellata) quindi con trattamento di circa 5000 ton/annue. Una volta effettuata la rimozione il RCA (rifiuto contenente amianto), la Tecneco provvede al collocamento in siti di stoccaggio temporaneo, per poi essere trasportato in Germania.

Dei 20 campioni Tecneco da me esaminati, ne sono stati selezionati 4 (i più rappresentativi e ricchi di fibre, sia di crisotilo che di crocidolite) per il trattamento di inertizzazione. L’inertizzazione di campioni è stata effettuata presso la Scame Forni Industriali Spa con l’uso di un forno sperimentale, secondo i dettagli tecnici previsti dal brevetto UIBM Invenzione Industriale n°25588/17 di Tuccitto e Grillo. L’inertizzazione è avvenuta a temperature di circa 1100°C in atmosfera controllata per 20 minuti (dettagli in Tabella 1, in capitolo precedente).

Tabella 2. Tabella riassuntiva di tutti i campioni esaminati; sono evidenziati in rosso i campioni per il quali sono state fatte anche indagini XRD e SEM/EDS, poi utilizzati per test di inertizzazione. Il campione inertizzato indagato nel presente lavoro di tesi è Firenze Via Lulli.

Nome e Località	Fibre bianche	Fibre blu	Osservazioni macroscopiche	Osservazioni stereomicroscopio	SEM/EDS	Test inertizzazione	Diffrattometria X	TEM
R. S.Croce S/Arno (81)	X	X	X	X				
B.O Montale (PT)			X					
L. e G. (PT)	X	X	X	X				
Campione "A" Montepagani - Empoli	X	X	X	X				
Campione "B" A. San Romano	X	X	X	X				
M. B.i (Pi)			X					
Line Mec Capannori (Lu)	X	X	X	X				
M.B. e A. San Miniato (Pi)	X	X	X	X				
Gimo Perignano (Pi)		X	X	X				
B.U. S.Casciano (Fi)			X					
C.F. Marti (Pi)			X					
S.Croce S/Arno (Pi) Via S.Tommaso 150	X	X	X	X				
S.Croce S/Arno (Pi) Via del Bosco 10	X	X	X	X				
Bientina (Pi) Via M.Polo 87			X					
Lamporecchio (PT) Via La Malfa	X	X	X	X				
Firenze Via G.Lulli 3	X	X	X	X	X	X	X	X
Fucecchio Via Dante	X	X	X	X	X	X	X	
Massa Pian della Fioba	X	X	X	X	X	X	X	
Pisa Via Gamerra 12	X	X	X	X	X	X	X	
Essebiemme SRL Monramito (Lu)	X	X	X	X				

## 2.2 Caratteristiche dei pannelli di eternit pre-inertizzazione

### Descrizione macroscopica ed allo stereomicroscopio

I campioni di cemento-amianto esaminati mostrano caratteristiche macroscopiche simili. Le dimensioni, irregolari (corrispondenti a frammenti forniti dalla ditta di smaltimento), sono di circa 4 x 4 cm, con uno spessore relativamente costante di circa 1cm, corrispondente allo spessore originario dei pannelli in situ. Il colore varia sui toni del grigio e talvolta cambia drasticamente se sul pannello sono presenti segni di trattamento come verniciatura, degradazione e lavorazione delle superfici. In Figura 15 sono riportate alcune immagini relative alle diverse caratteristiche macroscopiche superficiali dei campioni di fibrocemento. In molti casi sono facilmente riconoscibili, già ad occhio nudo, sia fasci di fibre blu, sia fasci di fibre bianche. Come atteso e come anche verificato nelle analisi successive, le fibre blu corrispondono a crocidolite, mentre le fibre bianche corrispondono a crisotilo.

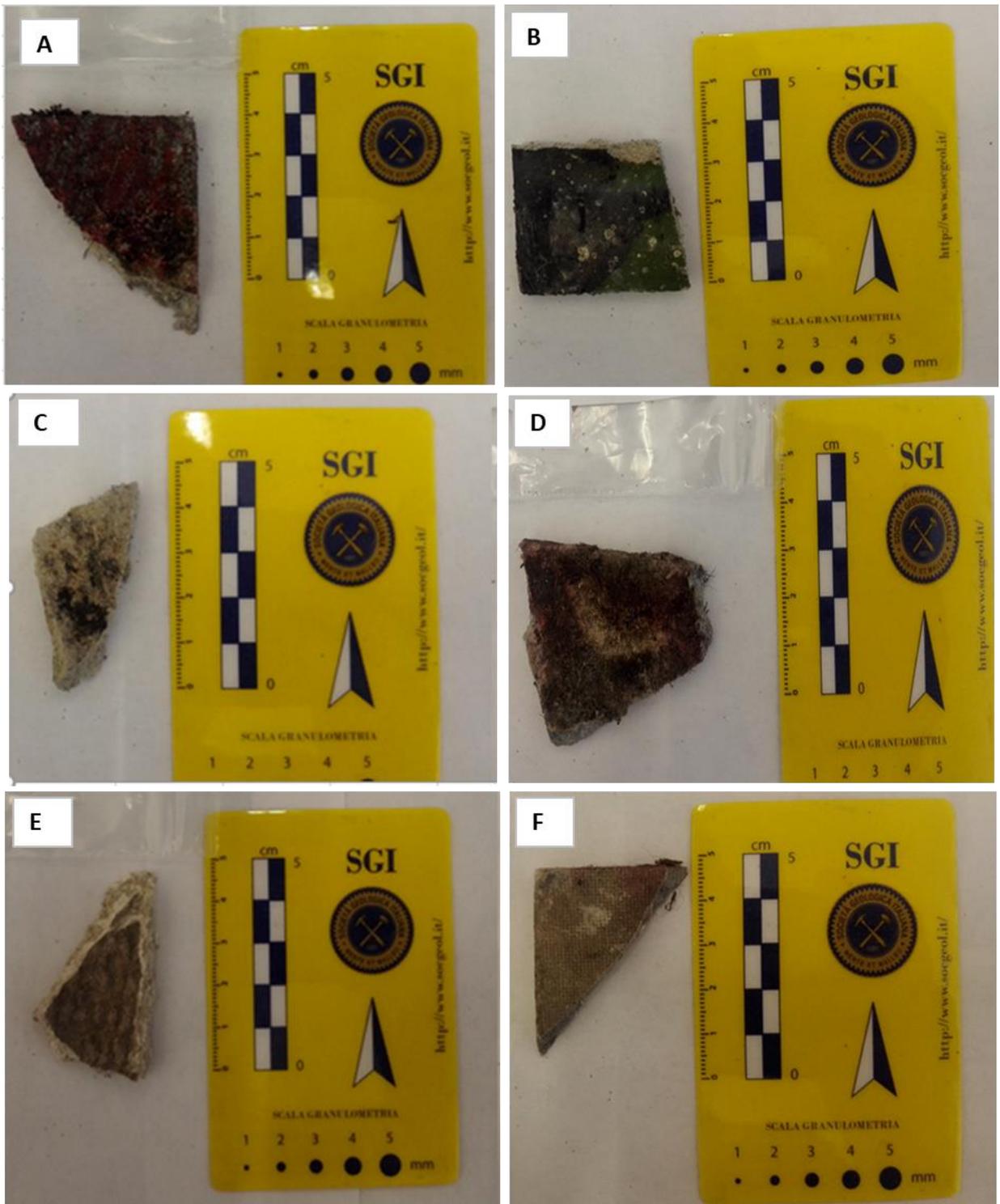
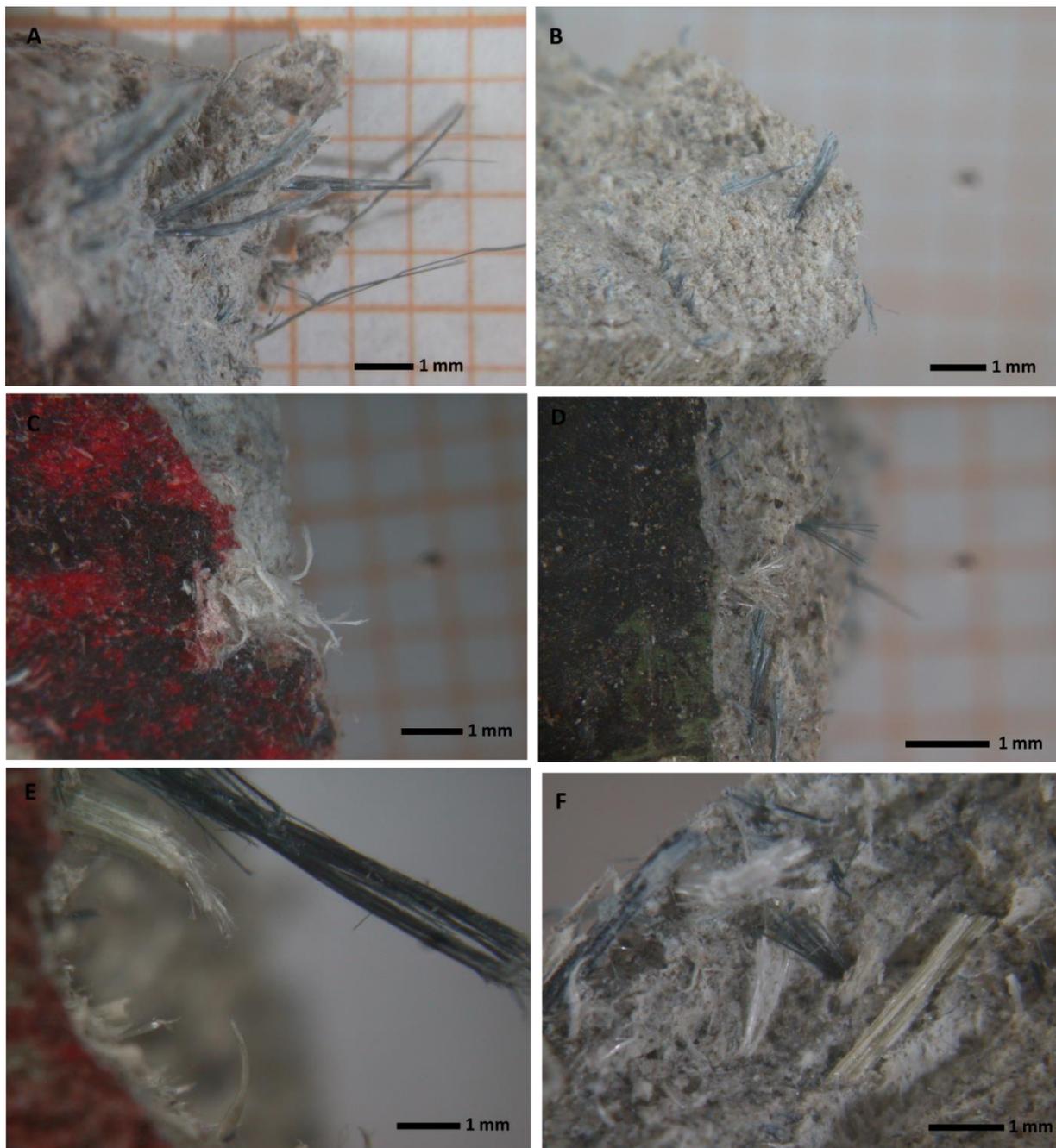


Figura 15. A e B - campioni A e B, rispettivamente "Amorini-San Romano" e "Pisa, Via Gamerra 12"; mostrano entrambi verniciatura (rossa e blu) in stato di degradazione. Nel campione A sulla superficie di rottura si individuano fibre di colore blu. C - campione, "Fucecchio Via Dante": superficie molto alterata con patine brunastre e nerastre. I ciuffi di fibre sono ben evidenti non solo nella parte di rottura del campione ma anche sulla superficie. D - campione "Gimo Perignano (PI)": degradazione superficiale rosso-bruna; probabilmente il campione è stato sottoposto precedentemente ad un trattamento di verniciatura. La presenza di fibre è massiccia sia sul taglio fresco che sulla superficie. E - campione "Rovini S. Croce S/Arno (81)": mostra segni di lavorazione come la rigatura; si osservano fibre blu che escono in corrispondenza della rottura. F - campione "Lamporecchio (PT) via Malfa": presenta lavorazione superficiale.

Allo stereomicroscopio, i pannelli mostrano una matrice cementizia fine, con presenza pervasiva di fibre, generalmente di crisotilo e crocidolite, ma in altri casi anche di fibre non riconducibili al gruppo dell'amianto (ad esempio, fibre di vetro o fibre di natura organica, sempre di colore biancastro). Fasci di fibre sono stati osservati sia sul lato di rottura dei pannelli che sulle superfici; i fasci hanno lunghezza inferiore al centimetro, con diametro variabile. Le fibre azzurre hanno lunghezza sistematicamente maggiore di quelle bianche e sono più facili da distinguere, in quanto spiccano nettamente rispetto alla matrice. Le fibre bianche di crisotilo, sebbene in percentuale più abbondanti, si confondono maggiormente con il cemento. Le immagini sotto riportate mostrano alcuni dettagli rappresentativi delle fibre allo stereomicroscopio (Figura 16).



*Figura 16. A-B immagini allo stereomicroscopio della zona di rottura dei pannelli. Sono ben osservabili fibre blu-grigio scuro a ciuffetti più o meno spessi, corrispondenti a crocidolite. Si evidenziano anche fibre bianche con lucentezza madreperlacea meno allungate, corrispondenti a crisotilo. C-D. In queste fotografie sono ben evidenti le superfici verniciate e la presenza di fibre. Il crisotilo e la crocidolite sono ben identificabili sia sul lato di rottura che sulle superfici trattate. E-F. Immagini di maggior dettaglio dei due tipi di amianto. Si osservano molto bene i ciuffi di crocidolite e crisotilo, entrambi formati da fibre parallele tra loro, facilmente disperdibili nell'ambiente.*

Dopo l'analisi macroscopica ed allo stereomicroscopio, sono stati selezionati quattro campioni, tutti caratterizzati dalla abbondante presenza sia di crocidolite che di

crisotilo. I quattro campioni selezionati sono stati analizzati in maggiore dettaglio tramite SEM ed XRD. Successivamente gli stessi sono poi stati utilizzati per i successivi test di inertizzazione.

#### Osservazioni SEM delle fibre in pannelli selezionati di fibrocemento

Le indagini al SEM sono state fatte su quattro pannelli selezionati tutti caratterizzati dalla abbondante presenza di crisotilo e crocidolite; in particolare:

- Pisa, Via Gamerra
- Firenze, Via Lulli
- Massa, Pian della Fioba
- Fucecchio, Via Dante

Utilizzando delle pinzette allo stereomicroscopio, fasci di fibre bianche e blu sono stati estratti dai 4 pannelli di fibrocemento, depositati su grafite biadesiva e successivamente metallizzati con grafite. Sono di seguito riportate le sintesi delle relative osservazioni SEM/EDS

FUCECCHIO: Le Figure 17 e 18 riportano rispettivamente le immagini in elettroni retrodiffusi (BSE) e gli spettri EDS delle fibre bianche e blu contenute nel pannello di Fucecchio, confermando la presenza di crisotilo e crocidolite.

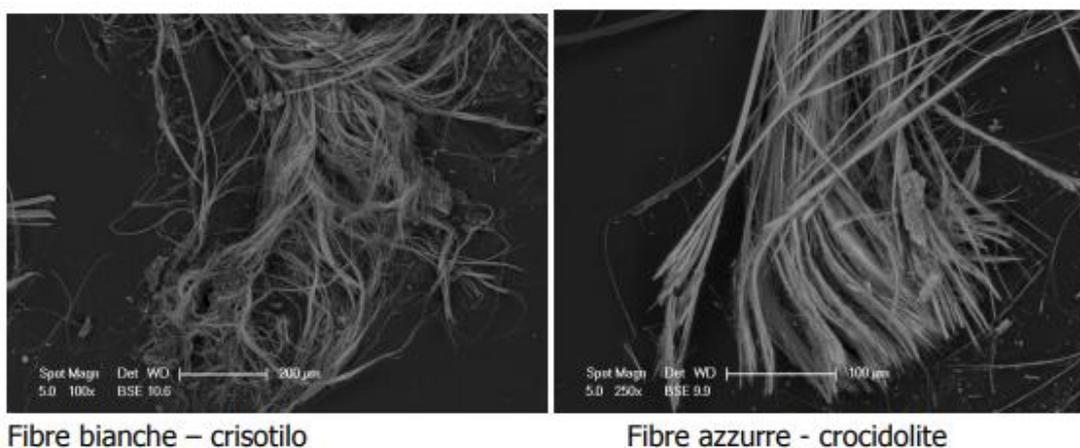


Figura 17. Le due immagini (SEM/BSE) mostrano le fibre di crisotilo e di crocidolite nel campione "Fucecchio".

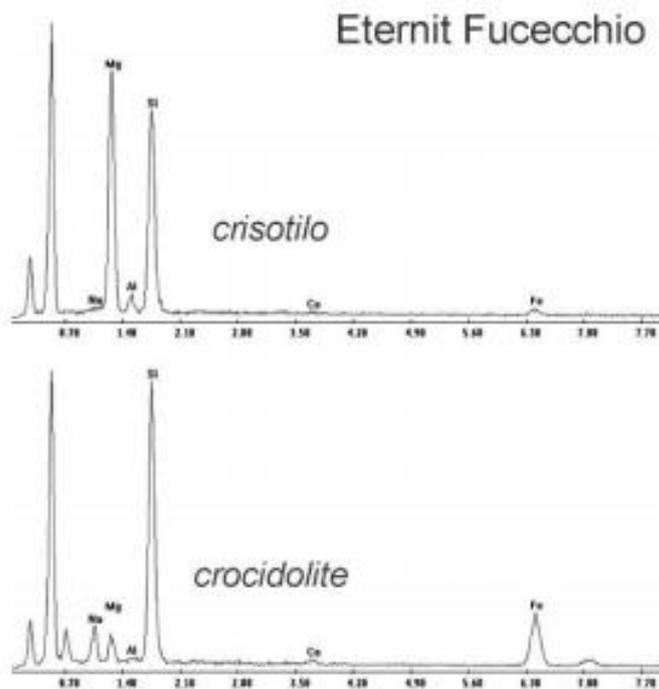
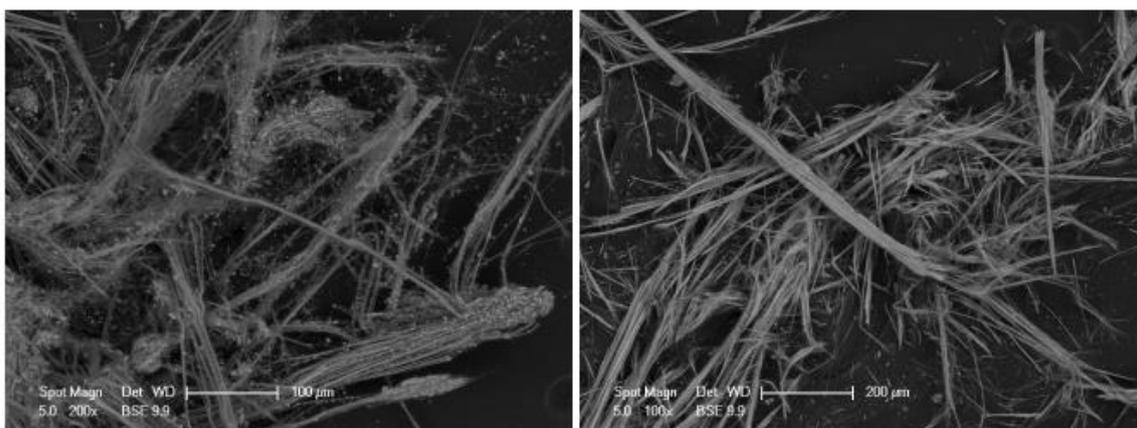


Figura 18. Spettri EDS sui due tipi di fibre. Gli spettri e le relative analisi chimiche quantitative sono consistenti con la presenza di crisotilo e crocidolite.

MASSA: la Figura 19 mostra immagini BSE rappresentative dei due tipi di fibre. In questo caso la fibra bianca, corrispondente a crisotilo è caratterizzata dalla abbondante presenza di granuli, derivanti dalla matrice cementizia. . Le fibre di crocidolite (sulla destra) mostrano un abito più rigido e “scheggioso”, ed una elevata tendenza alla sfaldatura, che risulta nella formazione di fibre con dimensioni progressivamente più piccole. I due spettri (Figura 20) confermano che le fibre bianche e blu nel campione Massa sono rispettivamente crisotilo e crocidolite.



Fibre bianche – cristotilo

Fibre azzurre - crocidolite

Figura 19. Immagini SEM BSE dei due tipi di fibre nel campione Massa.

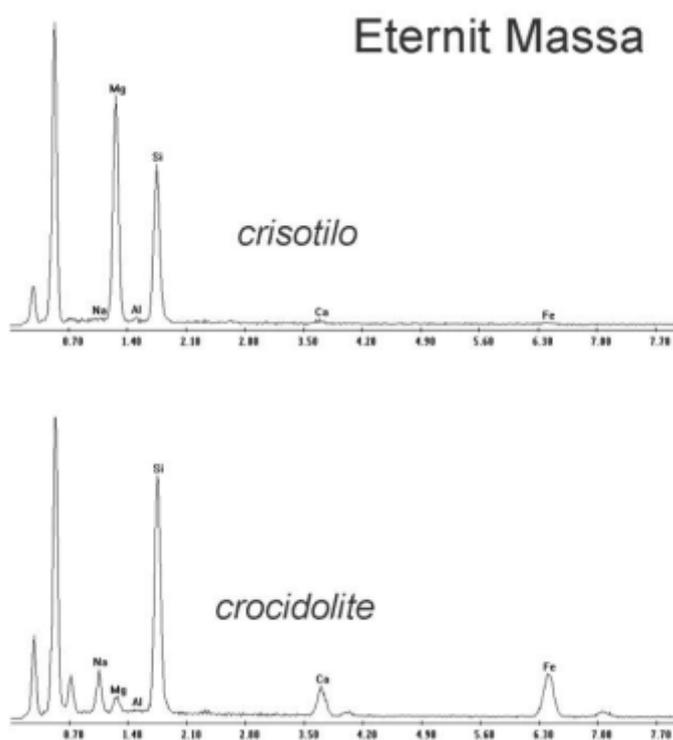


Figura 20. Spettri EDS dei due tipi di fibra, che di nuovo confermano la presenza di cristotilo e crocidolite.

FIRENZE: la Figura 21 mostra immagini BSE dei due tipi di fibre. In questo campione, come in quello di Massa, le fibre di cristotilo mostrano l'associazione con abbondante materiale granulare che deriva dalla matrice cementizia. Le fibre azzurre, di abito più lineare e di aspetto più rigido, mostrano una notevole tendenza alla separazione in fibrille, soprattutto nella parte terminale dei fasci. Gli spettri EDS (Figura 22)

confermano che si tratta di crisotilo e crocidolite (in questo caso specifico, una riebeckite particolarmente ricca in Fe).

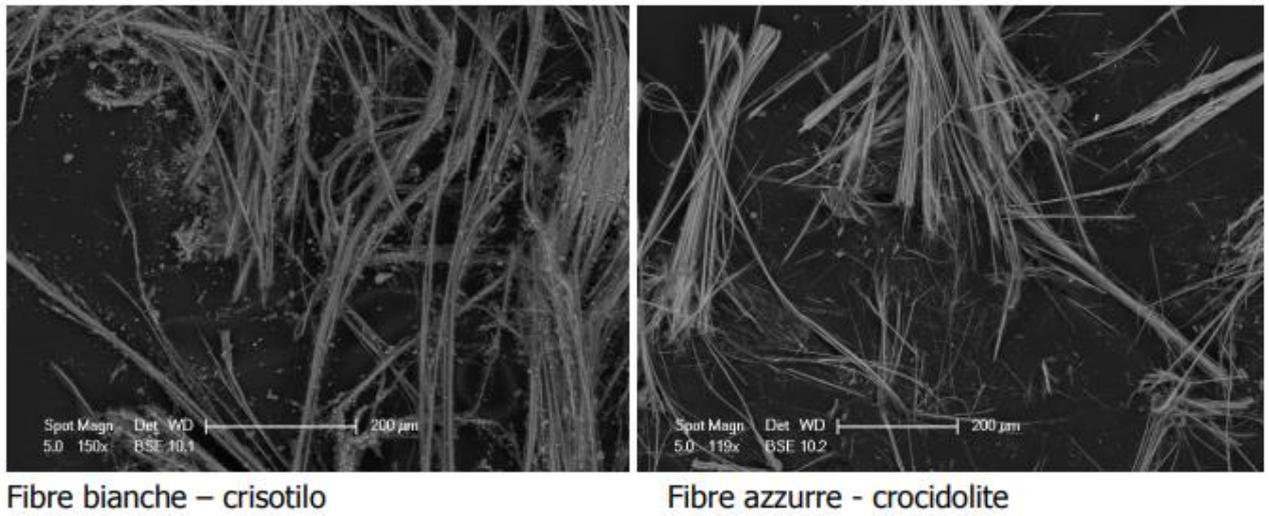


Figura 21. Immagini SEM BSE dei due tipi di fibra.

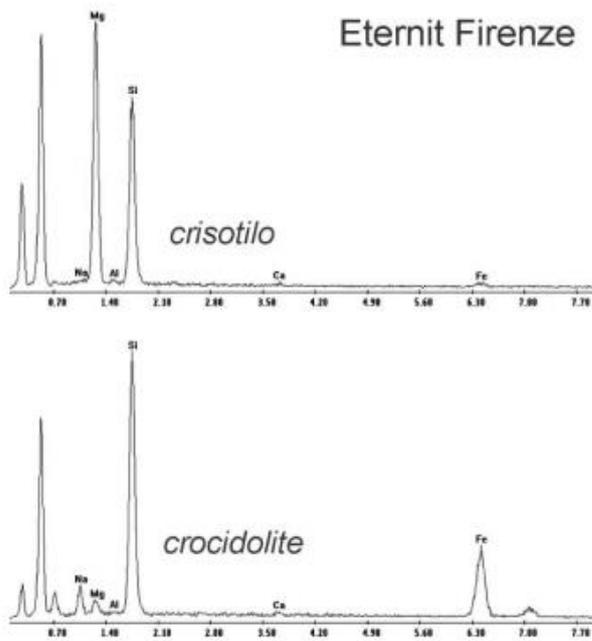
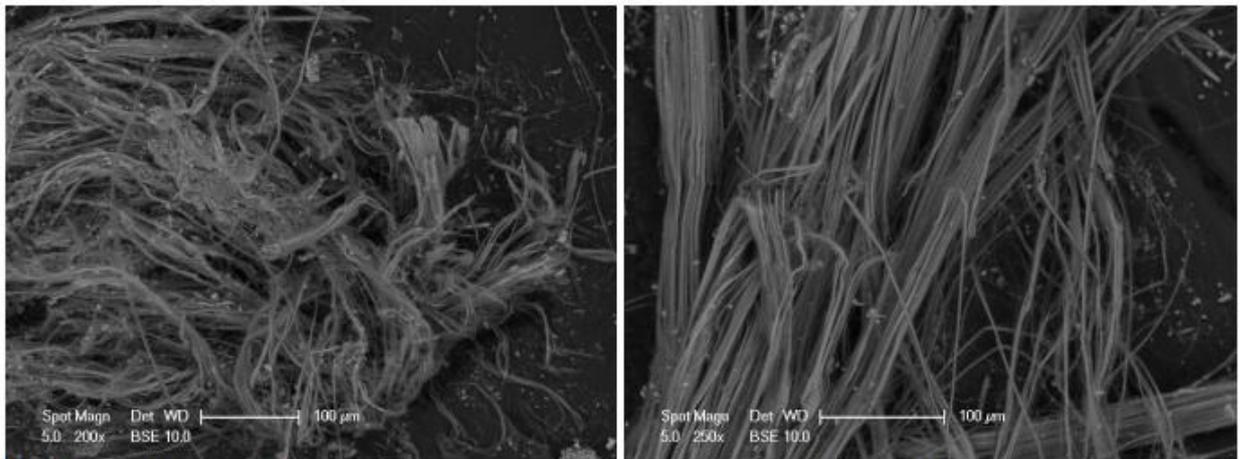


Figura 22. Spettri EDS sulle due tipologie di fibre.

PISA: la Figura 23 immagini delle fibre bianche e celesti presenti nel campione di Pisa. Quelle bianche di crisotilo appaiono molto ondulate, con maggiore flessibilità rispetto a quelle di crocidolite. Anche in questo caso gli spettri EDS (Figura 24) confermano che si tratta di crisotilo e crocidolite.



Fibre bianche – crisotilo

Fibre azzurre - crocidolite

Figura 23. Immagini SEM BSE delle fibre

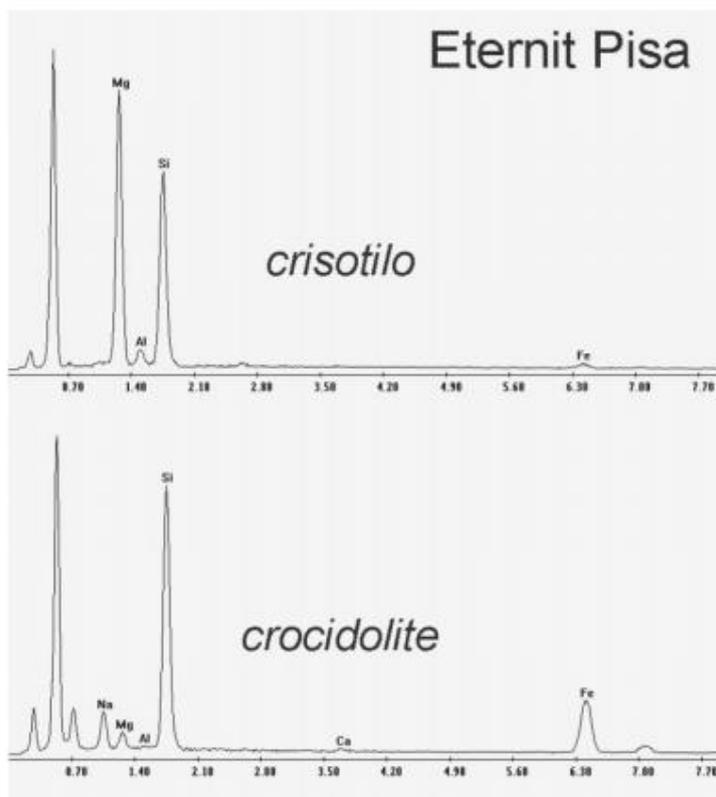


Figura 24. Spettri EDS delle due tipologie di fibre.

### L'identificazione delle fibre tramite diffrazione X

La diffrazione X è stata specificatamente effettuata sulle fibre bianche e blu prelevate dai 4 campioni selezionati. Si sottolinea come i risultati XRD siano particolarmente utili per l'identificazione di qualsiasi fase cristallina e, nel caso

specifico, per la distinzione tra i polimorfi del serpentino (che sulla base dei soli spettri EDS non potrebbero essere univocamente riconosciuti). Si riportano i due diffrattogrammi relativi al campione Firenze, Via Lulli (Figura 25 e 26). Gli XRD delle fibre prelevate dagli altri 3 campioni selezionati hanno fornito diffrattogrammi del tutto equivalenti, sempre confermando la presenza di crisotilo e crocidolite, consistentemente con i risultati SEM/EDS.

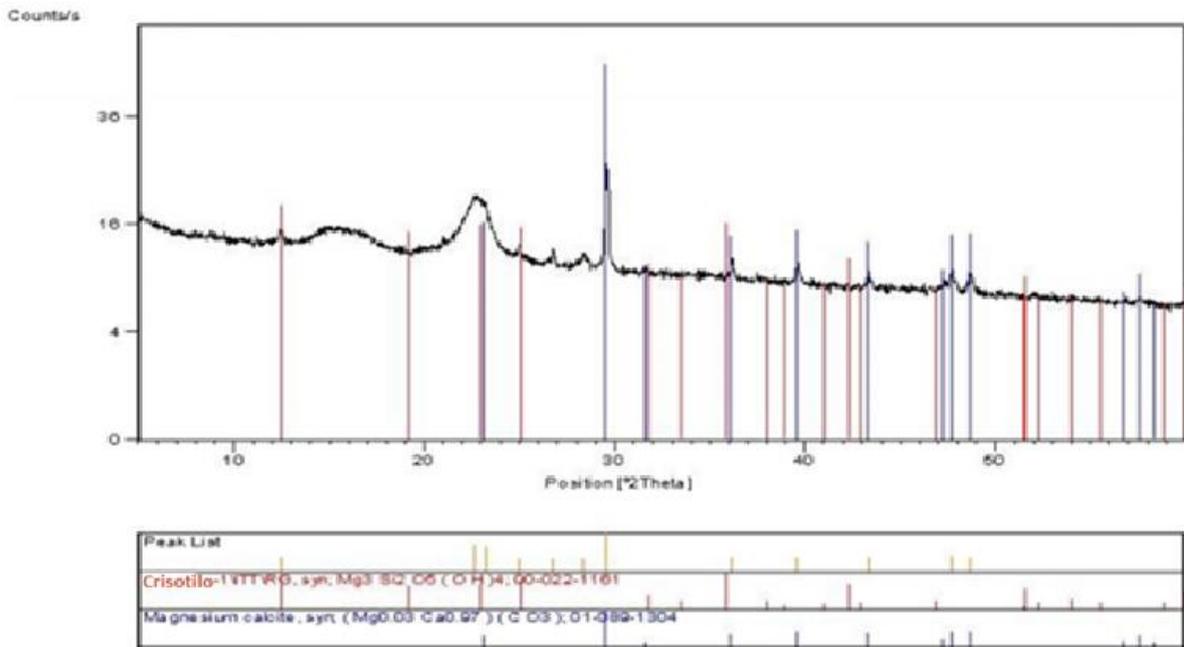


Figura 25. Diffrattogramma X effettuato su fibre bianche del campione Firenze, Via Lulli . I picchi rossi corrispondono a crisotilo; il picco a circa 12° in 2θ e corrispondente a 7 Å come distanza interplanare è quello corrispondente alla periodicità (001) del serpentino. I picchi blu sono dovuti alla calcite proveniente dalla matrice cementizia.

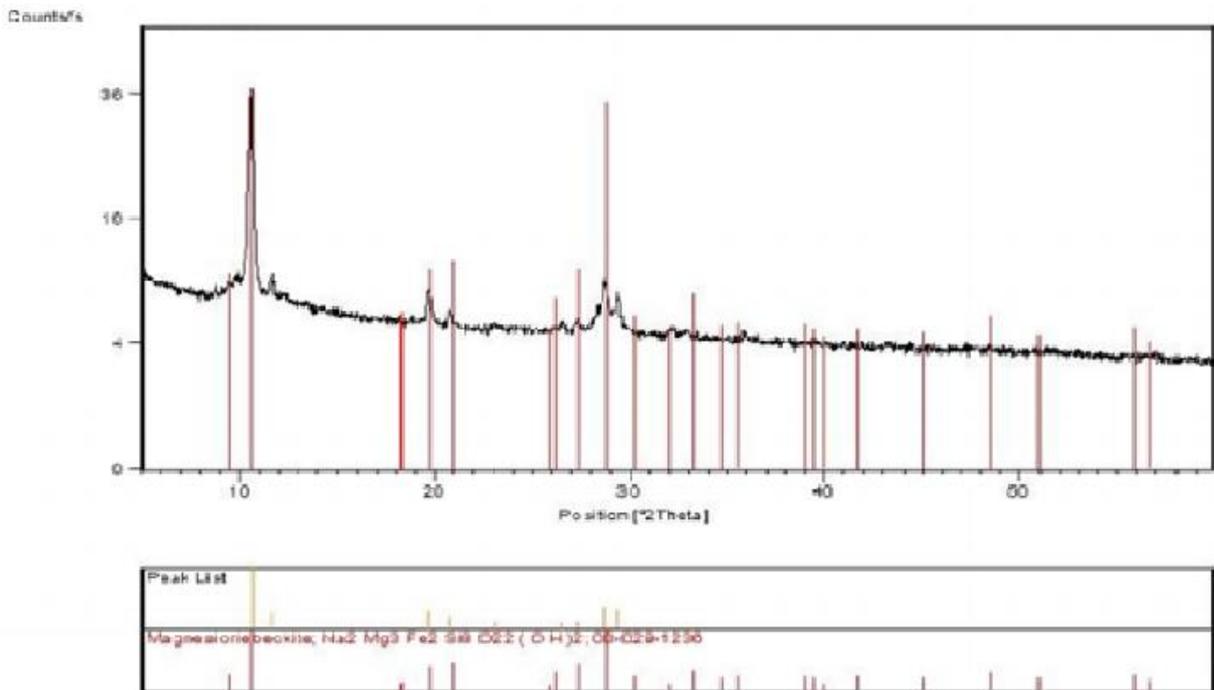


Figura 26. Diffrattogramma X sulle fibre blu del campione Firenze, Via Lulli. I picchi rossi corrispondono a quelli della Mg-riebeckite (nome mineralogico della crocidolite).

Complessivamente, le analisi SEM ed XRD effettuate sui 4 pannelli selezionati hanno confermato la presenza ubiquitaria di crisotilo e crocidolite. I 4 campioni sono stati quindi sottoposti a processo di inertizzazione. Nel paragrafo successivo è riportata una descrizione generale dei 4 campioni. Tuttavia, si specifica che solo nel caso del campione Firenze, Via Lulli è stata condotta indagine approfondita su pannello inertizzato e su prodotti della decomposizione delle fibre; studi futuri saranno dedicati alla caratterizzazione degli 3 altri campioni.

### 2.3 Caratteristiche mineralogiche e microstrutturali dei pannelli inertizzati

#### Descrizione macro/stereomicroscopio

L'inertizzazione è stata effettuata sui 4 campioni Pisa Via Gamerra, Firenze Via Lulli, Massa Pian della Fioba e Fucecchio Via Dante presso la SCAME Forni Industriali SRL

(TV). In seguito al processo di inertizzazione, i pannelli mostrano degradazione superficiale, in particolare con la comparsa di frequenti patine biancastre e materiale pulverulento di degradazione meccanica. E' probabile che tali patine biancastre siano il risultato del trattamento termico subito dalle porzioni superficiali trattate con verniciatura. Visivamente sono ancora riconoscibili apparenti fasci pseudofibrosi di colore chiaro e scuro, presumibilmente riconducibili agli originari crisotilo e crocidolite. I 4 pannelli inertizzati sono stati osservati allo stereomicroscopio: nella Figura 27 sono riportati alcuni dettagli relativi ai due tipi di fasci pseudofibrosi (di colore chiaro e scuro).

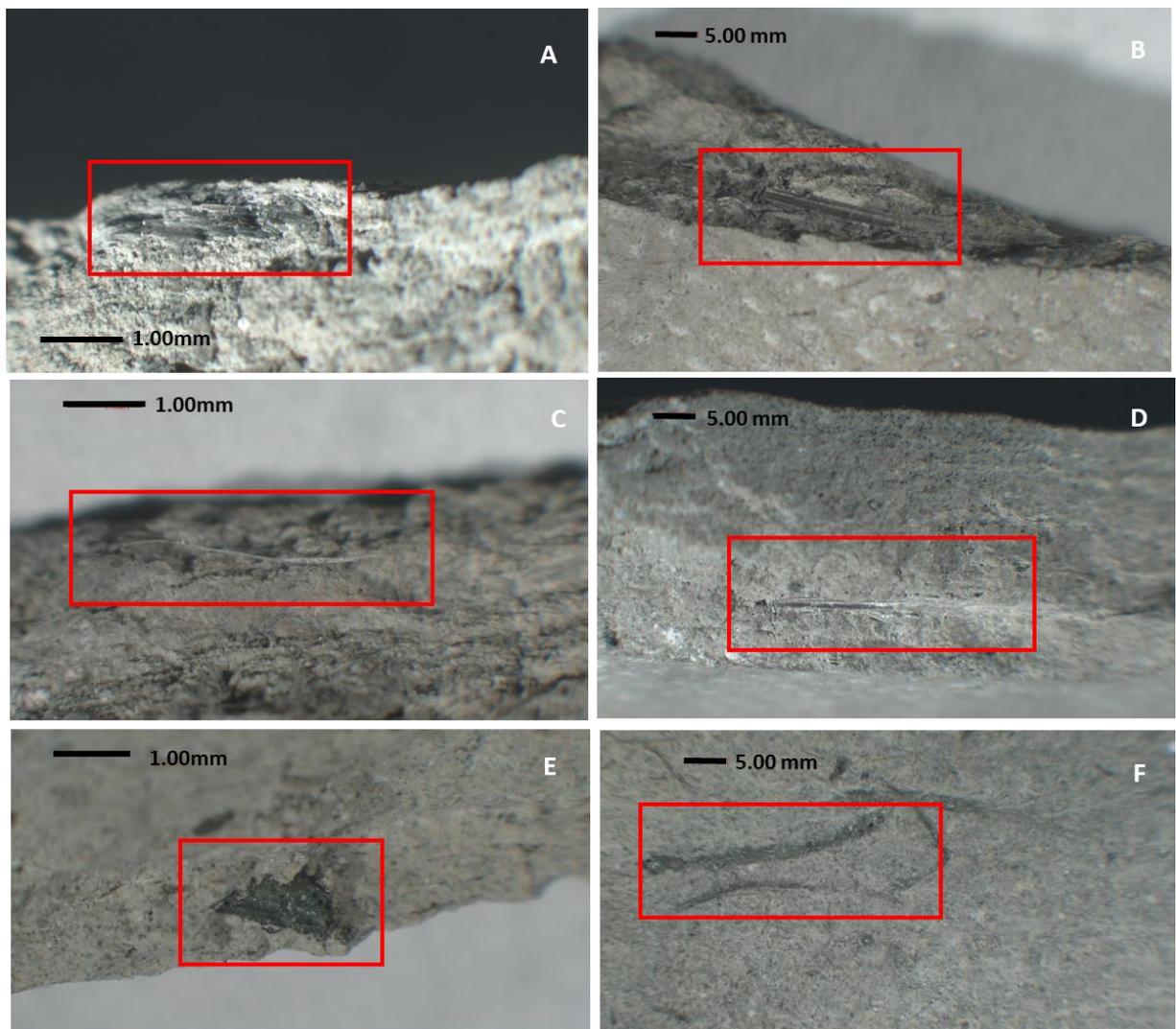


Figura 27. Immagini allo stereomicroscopio ad ingrandimenti diversi, 10x e 16x, di pannelli di fibrocemento dopo il processo di inertizzazione. Sono ben visibili, nelle zone evidenziate, fasci pseudofibrosi di colore chiaro e scuro presumibilmente ricollegabili alle originarie fibre di crocidolite e crisotilo

Rispetto alle originarie fibre, i fasci pseudofibrosi hanno mostrato un netto cambiamento nelle proprietà fisiche e meccaniche, aspetto particolarmente evidente nel momento in cui questi venivano maneggiati con pinzette allo stereomicroscopio.

In particolare:

- i fasci bianchi (originario crisotilo) mostrano ancora un aspetto apparentemente fibroso, ma con l'ausilio delle pinzette, le apparenti fibre si disgregano molto facilmente ed istantaneamente in microgranuli, a differenza di quello che accadeva con le fibre di crisotilo originarie che mostravano invece una eccezionale resistenza meccanica (soprattutto alla trazione);
- i fasci scuri (originaria crocidolite) hanno perso l'aspetto marcatamente fibroso e non mostrano contorni netti rispetto alla matrice cementizia. In particolare, l'aspetto è vetroso e, con l'ausilio delle pinzette, si riscontra una notevole durezza e competenza, tanto che è stato molto difficile selezionare i singoli fasci.

Per verificare in maniera accurata l'avvenuta decomposizione di crisotilo e crocidolite, sono state eseguite indagini mineralogiche approfondite sul campione **Firenze Via Lulli**. Le analisi svolte sono:

- XRD "bulk" sull'intero pannello inertizzati
- SEM/EDS di sezione sottile del pannello inertizzato
- XRD su fasci di pseudofibre selezionate dal pannello inertizzato
- TEM su fasci di pseudofibre selezionate dal pannello inertizzato

Osservazioni generali sul pannello inertizzato: analisi "bulk" XRPD e SEM

Al fine di determinare la composizione mineralogica generale è stato eseguito un diffrattogramma "bulk" (Figura 28) su un campione di polvere del pannello

inertizzato. La polvere è stata ottenuta attraverso la macinazione di un frammento rappresentativo dell'intero pannello inertizzato.

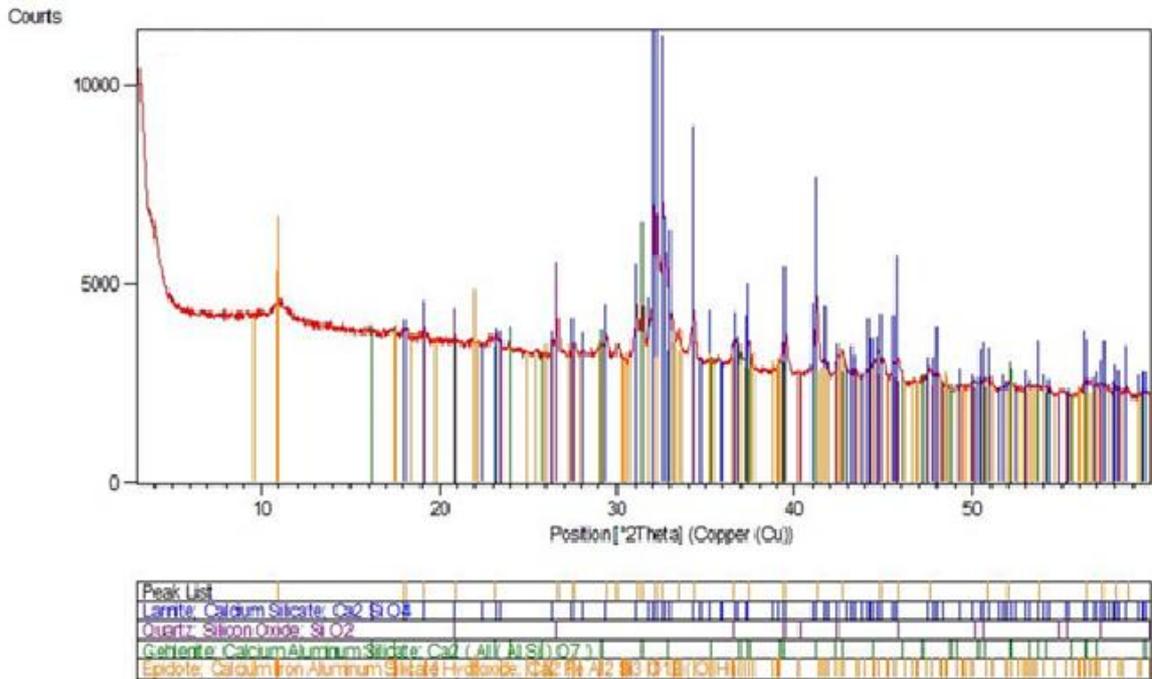


Figura 28. Diffrattogramma "bulk" del pannello inertizzato Firenze Via Lulli

Il diffrattogramma "bulk" mostra che la principale fase cristallina è la larnite  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Gli altri picchi corrispondono a quarzo, goetite ed altri idrossidi di calcio e alluminio. In questa analisi generale del campione non sono stati rilevati picchi che possano corrispondere a crisotilo o crocidolite. Si sottolinea come l'indagine XRD non permetta di identificare la presenza di eventuale fase amorfa-vetrosa.

Nel caso del pannello inertizzato **Firenze Via Lulli** è stata inoltre preparata una sezione sottile, scoperta e lucida, per indagini SEM/EDS (Figura 29).



*Figura 29. Sezione sottile del pannello inertizzato Firenze Via Lulli. Sono ben distinguibili due zone a colorazione diversa, una centrale scura ed una esterna più chiara.*

Le osservazioni SEM della sezione a basso ingrandimento (Figura 30) hanno permesso di avere una visione generale della microstruttura del pannello inertizzato. Sono immediatamente identificabili due parti con caratteristiche differenti. La parte più in basso e chiara, corrisponde all'area più scura vista nella sezione sottile (Figura 29). Trattandosi di una immagine in BSE è presumibile pensare che la zona chiara abbia una maggiore concentrazione di minerali formati da elementi più pesanti oppure che sia caratterizzata da una maggiore compattazione e da una minore porosità. La zona in alto più scura al SEM, corrispondente alla parte chiara della sezione, mostra una porosità maggiore (zone scure, di dimensioni e forma variabili).

Anche all'osservazione a bassi ingrandimenti, si nota la presenza di granuli e clasti di dimensioni e natura variabili e non omogeneamente distribuiti.

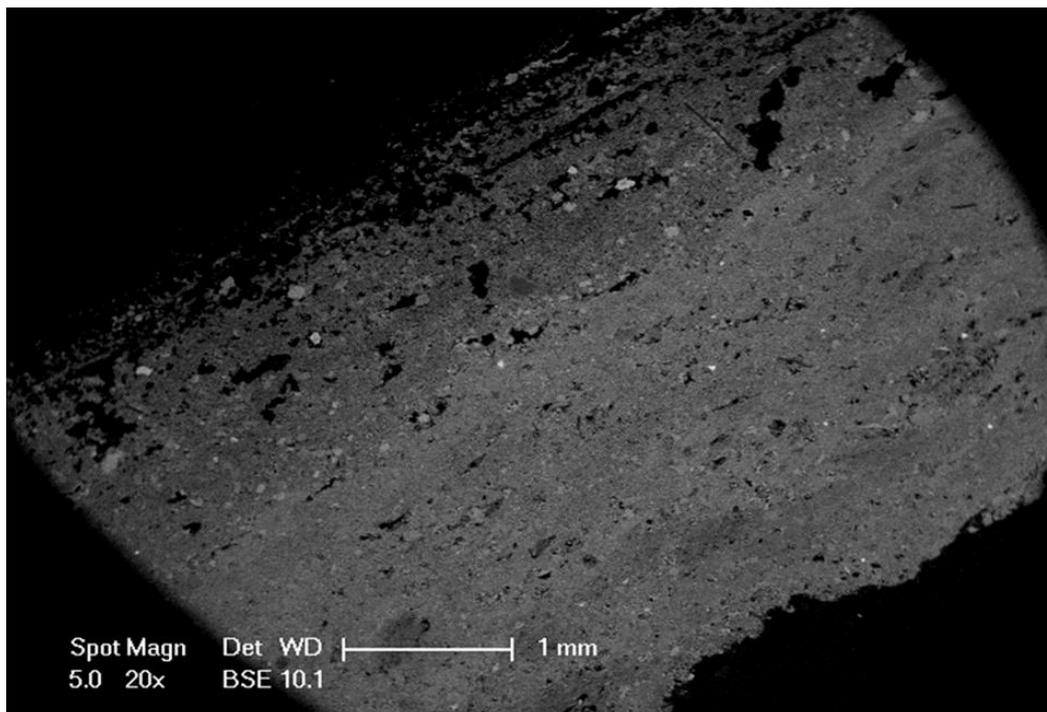


Figura 30. Immagine SEM BSE a basso ingrandimento della sezione sottile.

Per quanto riguarda la microanalisi chimica EDS, sono state condotte analisi su zone molto ampie del campione (Figura 31) in modo tale da avere una composizione chimica complessiva “bulk” e determinare le eventuali differenze tra le varie zone della sezione. I dati delle analisi in queste aree sono riportati nella Tabella 3.

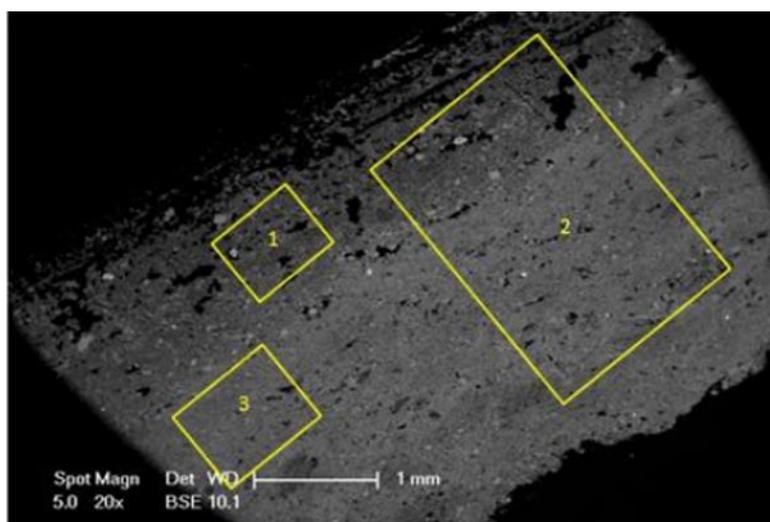


Figura 31. Immagine della sezione a basso ingrandimento con evidenziate le tre zone per le analisi bulk. La parte 1 interessa la zona a maggiore porosità, la seconda tutto lo spessore della sezione del pannello inertizzato mentre la terza è una zona più compatta.

Tabella 3. Analisi EDS "bulk" delle tre zone in cui è stata suddivisa la sezione

	<b>1- Zona superiore porosa</b>	<b>2-Zona ampia</b>	<b>3-Zona centrale compatta</b>
<b>Elem</b>	<b>Wt %</b>	<b>Wt %</b>	<b>Wt %</b>
MgO	5,45	7,64	5,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,97	10,63	7,63
SiO <sub>2</sub>	32,27	31,04	25,41
K <sub>2</sub> O	0,23	0,34	0,51
CaO	45,44	46,03	57,45
FeO	4,64	4,35	3,48
Total	100	100	100

Dal confronto tra le tre zone analizzate, si può osservare una variazione nel contenuto di SiO<sub>2</sub> (wt. %), minore nella zona compatta rispetto alle altre due ed un aumento significativo del CaO in questa stessa zona.

La Figura 32 mostra un dettaglio a maggiore ingrandimento del pannello inertizzato, concentrandosi sulla matrice porosa-microporosa, nella quale sono presenti clasti e granuli di dimensioni variabili.

La matrice presenta caratteristiche microstrutturali e microtessiturali ricorrenti, in particolare:

- Presenza abbondante di pori di forma e dimensioni irregolari (parti in nero);
- Presenza di microgranuli e microcristalli, di forma e dimensioni irregolari;
- Presenza di fasci dalla forma molto allungata (pseudofibrosi), presumibilmente corrispondenti alle originarie fibre di crisotilo e crocidolite;
- Tessiture pseudofluidali.

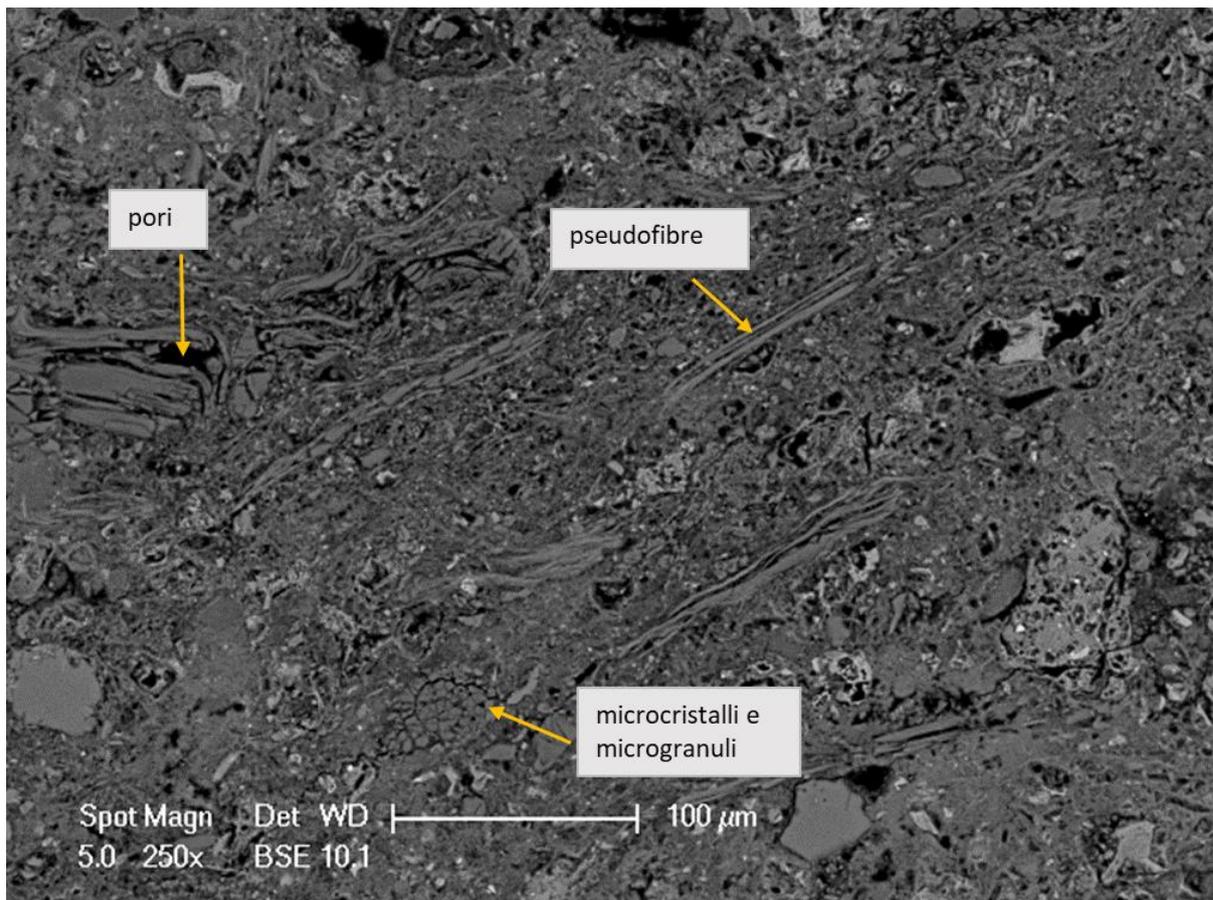


Figura 32. Immagine SEM BSE dove si possono osservare le principali caratteristiche microstrutturali della matrice: porosità irregolare, granuli di varie forme e dimensioni, pseudofibre.

L'osservazione dettagliata della matrice fa ipotizzare che questa sia in buona parte costituita da materiale amorfo. Si sottolinea comunque che per avere una verifica univoca della presenza di amorfo, sarà necessario, in studi futuri, procedere ad indagini TEM mirate.

Per quanto riguarda i clasti (policristallini e/o polimineralici) ed i granuli (monocristallini e/o monominerali) (Figura 33) presenti all'interno della matrice fine all'interno del si osserva una estrema eterogeneità, con toni di grigio molto variabili, consistentemente alla variabile composizione dei granuli originariamente presenti nel fibrocemento. La maggior parte dei bordi di clasti e granuli sono irregolari, spesso lobati o rotondeggianti (Figura 33A e 33D). Tali caratteristiche, non presenti nei clasti pre-inertizzazione, sono ragionevolmente connesse al processo termico di inertizzazione, con conseguente trasformazione mineralogica delle fasi originarie.

Si osservano, a tal proposito, frequenti fenomeni di pseudomorfismo, in particolare laddove forma e dimensioni dei clasti/granuli originari sono mantenuti, ma la mineralogia è variata (es. Figure 33 e 34).

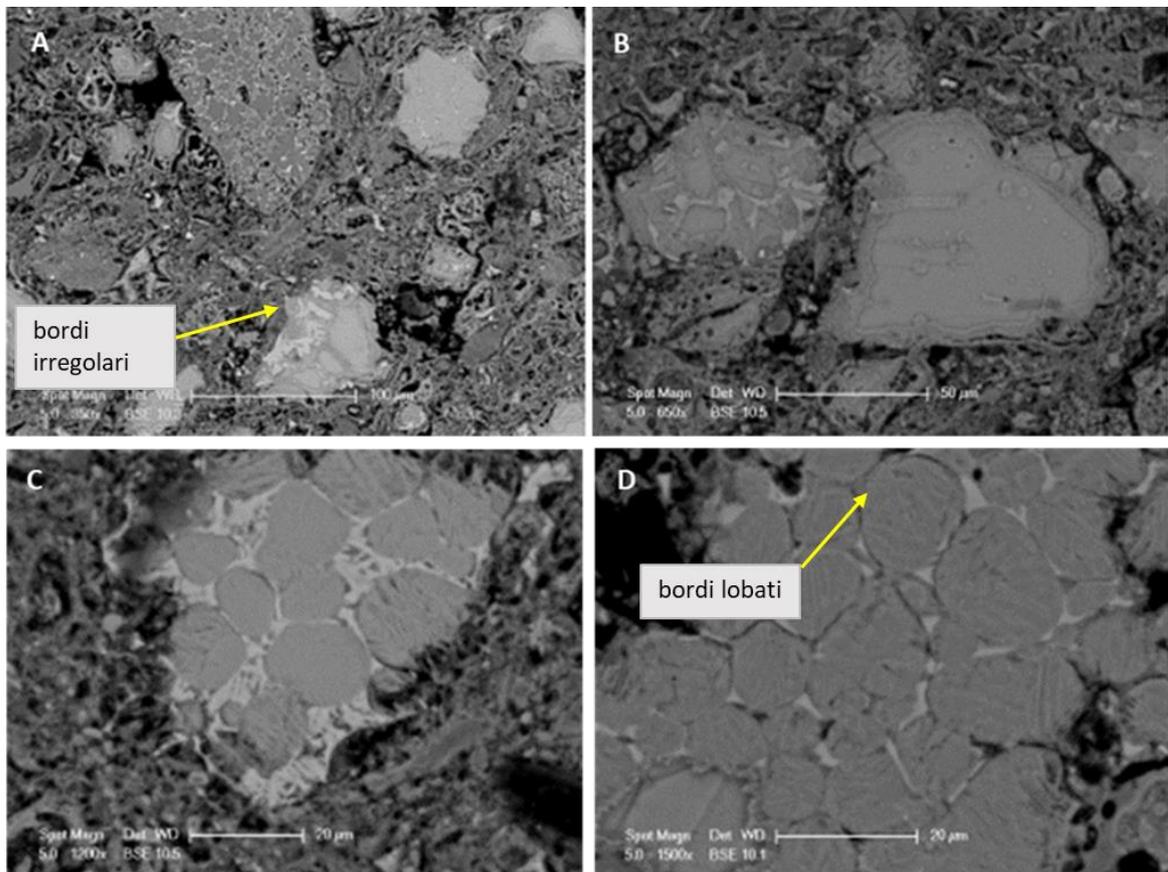


Figura 33. immagini SEM BSE dei clasti. Si osservano la forma ed i bordi estremamente irregolari (A-B) e le eterogeneità interne dei clasti (C-D) con fenomeni di pseudomorfosi (il minerale originario è stato sostituito da nuove associazioni mineralogiche, in questo caso da granuli rotondeggianti grigi, in matrice chiara).

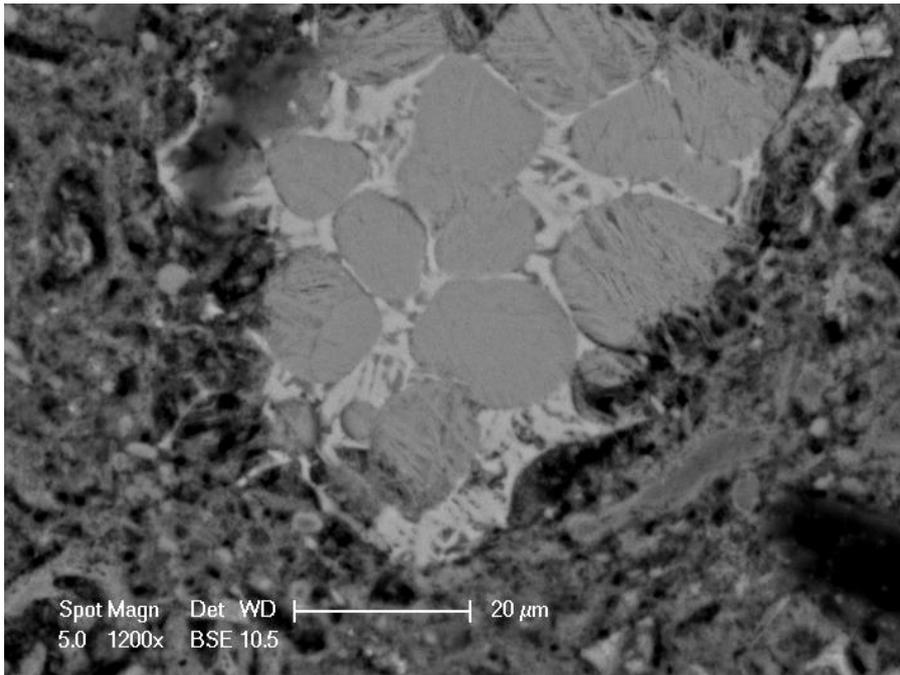


Figura 34. Immagine SEM BSE di un probabile pseudomorfo, costituito da aggregati rotondeggianti grigi scuri immersi in una "matrice" a cristalli prismatici-aciculari grigio chiaro/bianco.

Le analisi EDS eseguite su clasti, granuli, pseudomorfi e pseudofibre hanno rivelato una grande complessità, tanto che per la completa comprensione di tutte le possibili trasformazioni mineralogiche avvenute durante l'inertizzazione saranno necessari studi futuri. A titolo di puro esempio, si riporta il caso dello pseudomorfo di Figura 34, mineralogicamente e chimicamente eterogeneo: questo ha fornito una composizione tipo larnite  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  per quanto riguarda le zone rotondeggianti grigie scure, mentre le porzioni chiare sono risultate ricche in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{FeO}$  (Figura 35 e Tabella 4).

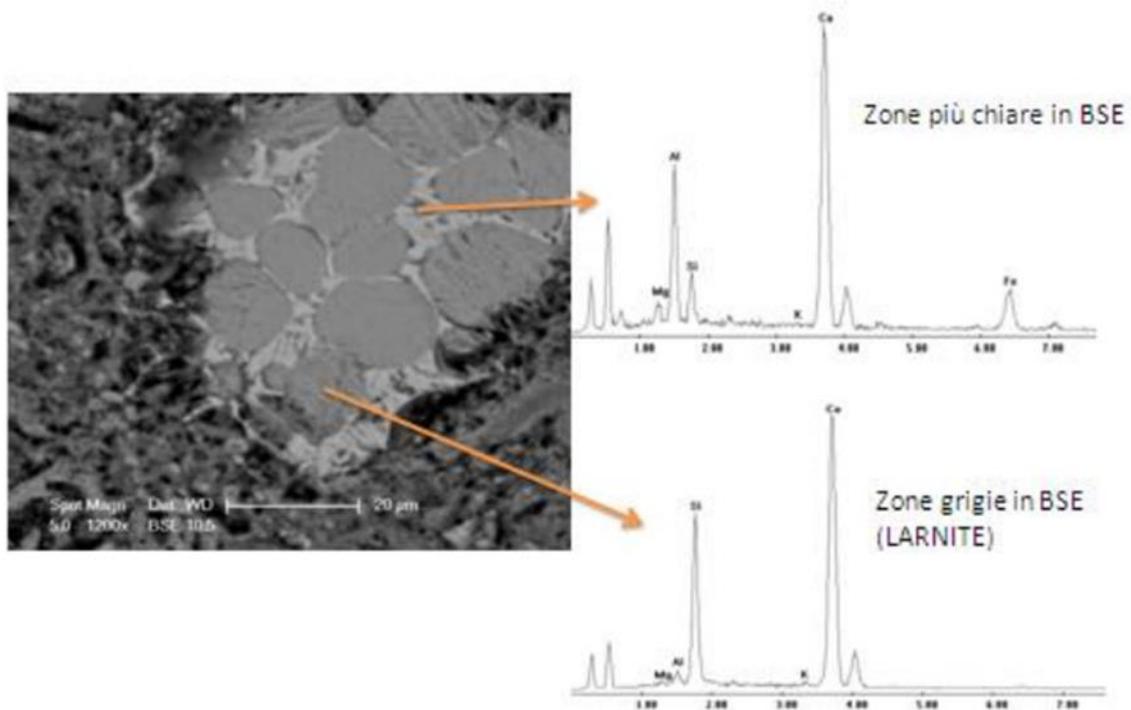


Figura 35. Spettri EDS ottenuti nelle diverse porzioni dello pseudomorfo in figura 34. Gli aggregati rotondeggianti grigi corrispondono a larnite, mentre la matrice aciculare bianca ha rilevato un marcato arricchimento in Fe.

Tabella 4. Analisi EDS sulle due aree dei pseudoclasti.

Zona scura pseudoclasti		Zona chiara pseudoclasti	
Elem	Wt %	Elem	Wt %
MgO	0,94	MgO	4,25
NaO	0,62	NaO	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,82
SiO <sub>2</sub>	34,62	SiO <sub>2</sub>	8,72
CaO	62,08	CaO	46,19
FeO	0,52	FeO	16,58
K <sub>2</sub> O	-	K <sub>2</sub> O	0,44
Total	100	Total	100

Nel caso dei cristalli di larnite, è stato possibile calcolare la seguente formula sulla base di 4 ossigeni:



Viceversa, la porzione ricca in Al, Ca e Fe al momento non risulta compatibile con una ben precisa fase mineralogica, forse corrispondendo in realtà ad una miscela di più fasi.

#### L'identificazione delle pseudofibre: indagini SEM, XRD e TEM

Sono state eseguite analisi dettagliate sui fasci pseudofibrosi, originariamente corrispondenti a crisotilo e crocidolite (Figura 36). Anche in sezione sottile, i fasci pseudofibrosi mostrano una fratturazione pervasiva, a testimonianza della drastica riduzione nella resistenza meccanica del materiale rispetto alle fibre dell'originario pannello di Eternit, consistentemente con quanto già osservato a scala macroscopica. In alcuni casi (in particolare per l'originaria crocidolite), i contorni del fascio appaiono irregolari e sembrano "insinuarsi" all'interno della matrice ospite (Figura 37), suggerendo la possibile presenza di materiale fuso. Talvolta, nonostante il ridotto potere di risoluzione del SEM, è stato anche possibile osservare la presenza di nuove fasi cristalline di dimensioni sub micrometriche, suggerendo che fenomeni di pseudomorfosi hanno probabilmente interessato anche le originarie fibre di amianto (come poi confermato dalle indagini TEM mirate, sotto riportate). Data la coesistenza sub-micrometrica di più fasi (cristalline ed amorfe), l'indagine SEM/EDS non ha purtroppo permesso l'accurata caratterizzazione delle nuove fasi formati in seguito al processo di inertizzazione, richiedendo appunto l'intervento della microscopia TEM.

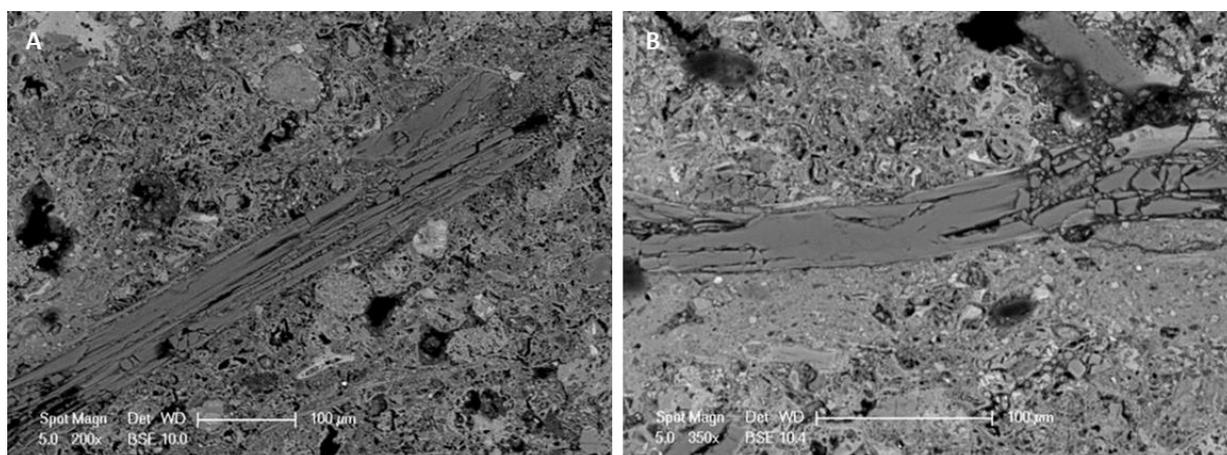


Figura 36. Immagini SEM BSE di pseudo fibre, dove è evidente la fratturazione pervasiva sia parallelamente che ortogonalmente all'asse di allungamento delle fibre.

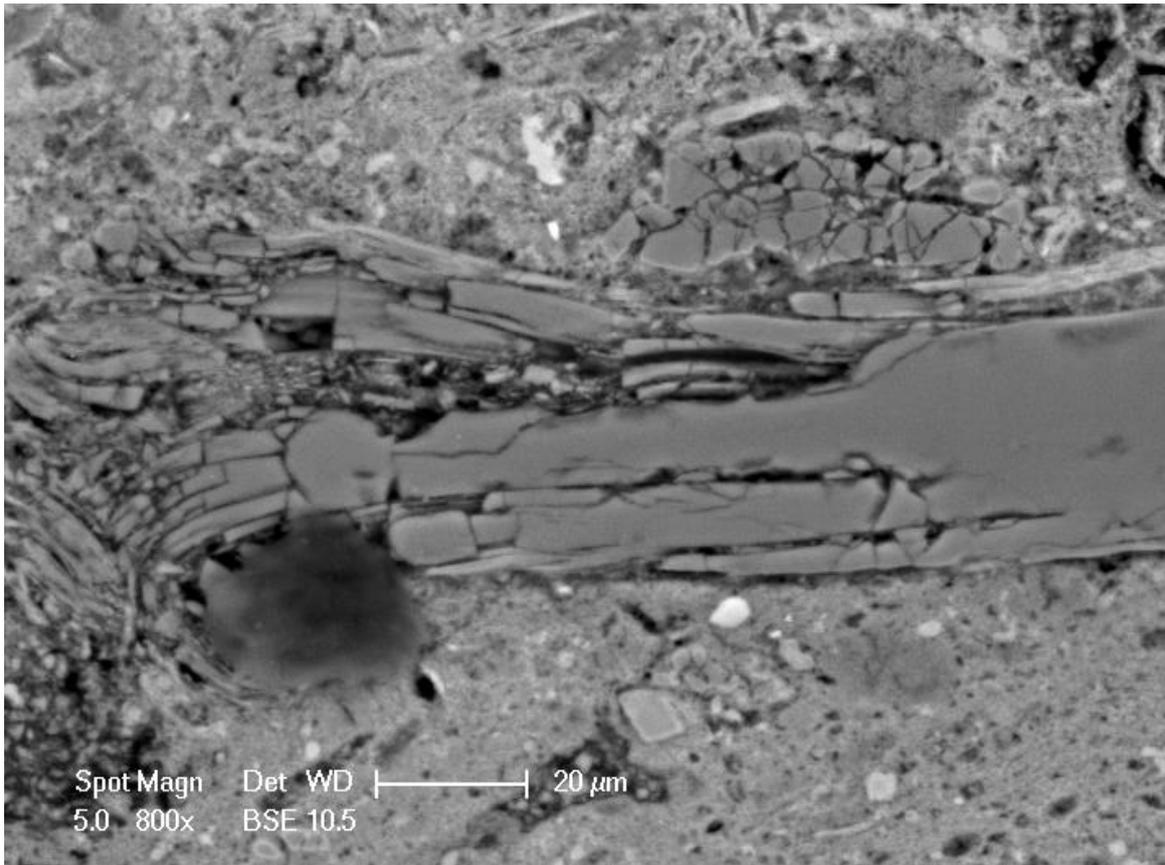


Figura 37. Immagine SEM BSE di un fascio pseudofibroso con marcata tendenza alla fratturazione

A titolo di esempio, si riporta il caso del fascio pseudofibroso di Figura 38, originariamente corrispondente a crisotilo. L'analisi SEM suggerisce una composizione molto vicina a quella di una olivina forsteritica (Tabella 3).

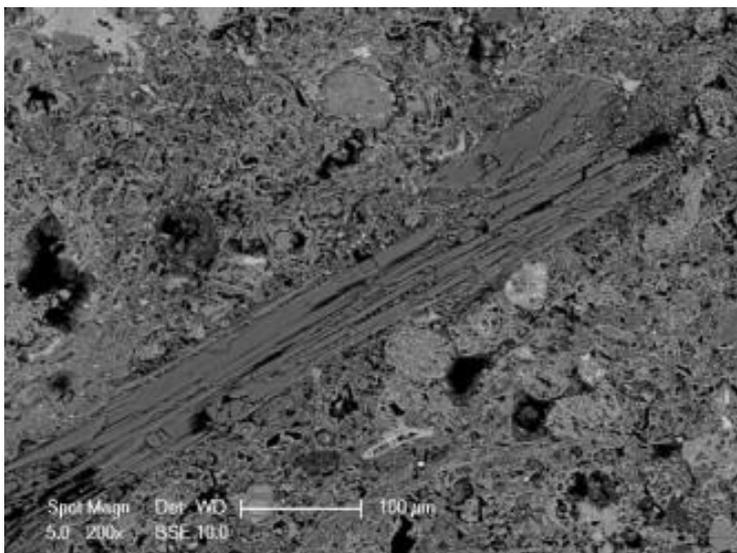


Figura 38. Immagine SEM BSE delle fibre su cui sono state fatte le microanalisi.

Tabella 3. Analisi SEM sulle pseudofibrosi

Elem	Wt %	Elem	Wt %
NaO	0,36	NaO	0,27
MgO	48,19	MgO	48,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,65
SiO <sub>2</sub>	47,93	SiO <sub>2</sub>	46,53
CaO	1,12	CaO	0,28
FeO	1,61	FeO	0,93
K <sub>2</sub> O	0,18	K <sub>2</sub> O	1,75
Total	100	Total	100

Tuttavia, il ricalcolo della formula chimica sulla base di 4 ossigeni,



mostra come si abbia un evidente “deficit” nella somma cationica ottaedrica ed un eccesso nel sito tetraedrico. Questo è probabilmente dovuto al fatto che l’area analizzata non è esclusivamente costituita dalla sola forsterite, ma anche da altre fasi non rivelabili a scala SEM. La presenza di limitate percentuali di elementi come sodio e potassio potrebbe inoltre suggerire la presenza di amorfo.

Ai fini della presente ricerca, l’obiettivo primario era comunque quello di dimostrare in maniera univoca che le fibre di amianto erano state completamente decomposte. Per fare ciò, sono state condotte analisi mirate sui singoli fasci pseudofibrosi tramite diffrazione X e TEM. In particolare::

- Fasci pseudofibrosi bianchi (originario crisotilo), selezionati e raccolti manualmente tramite pinzette allo stereomicroscopio dal campione inertizzato;
- Fasci pseudofibrosi scuri (originaria crocidolite), selezionati e raccolti manualmente tramite pinzette allo stereomicroscopio dal campione inertizzato.

Il diffrattogramma (Figura 39) ottenuto sui fasci pseudofibrosi bianchi, quelle che originariamente erano identificati come crisotilo, mostra la presenza di due fasi cristalline principali: l'olivina (forsterite  $Mg_2SiO_4$ ) ed il pirosseno (qui identificato come ferrosilite  $Fe_2Si_2O_6$ , ma presumibilmente enstatite  $Mg_2Si_2O_6$ , considerata la composizione quasi interamente magnesiacca dell'originario crisotilo). I risultati sono coerenti sia con quelli EDS ma anche con il processo di inertizzazione stesso, in quanto la forsterite è un tipico prodotto della decomposizione termica del serpentino (Gualtieri, 2017). L'aspetto quindi da sottolineare è la completa scomparsa del crisotilo, evidenziata dall'assenza del picco diagnostico a circa  $12^\circ 2\theta$  corrispondente ai piani (001) a  $7\text{\AA}$ .

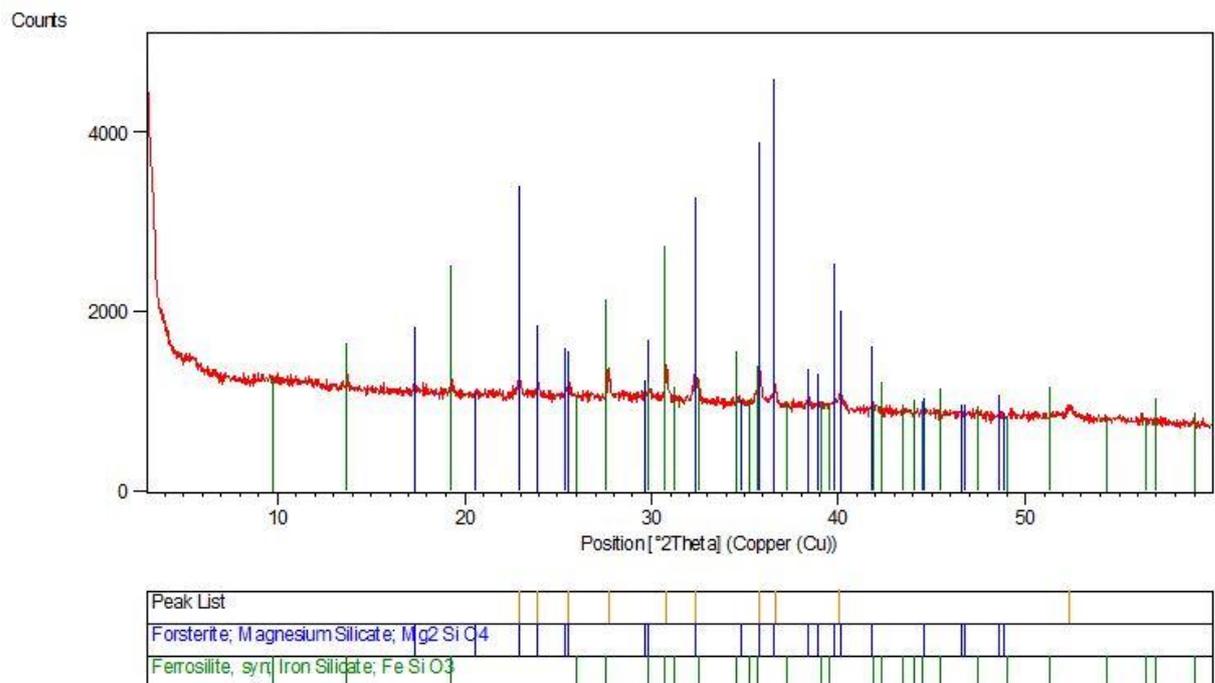


Figura 39. Diffrattogramma ottenuto sulle pseudofibre bianche prelevate dal pannello inertizzato.

Il diffrattogramma (Figura 40) sulle pseudofibre scure, corrispondenti all'originaria crocidolite, conferma anche in questo caso l'avvenuta trasformazione mineralogica. I picchi principali sono da attribuire a cristalli di ematite ( $Fe_2O_3$ ) e cristobalite ( $SiO_2$ ), il polimorfo di alta temperatura della silice. I picchi rilevati come gesso sono

probabilmente dovuti a contaminazione. Anche in questo caso si sottolinea la scomparsa dei picchi della crocidolite (riebeckite).

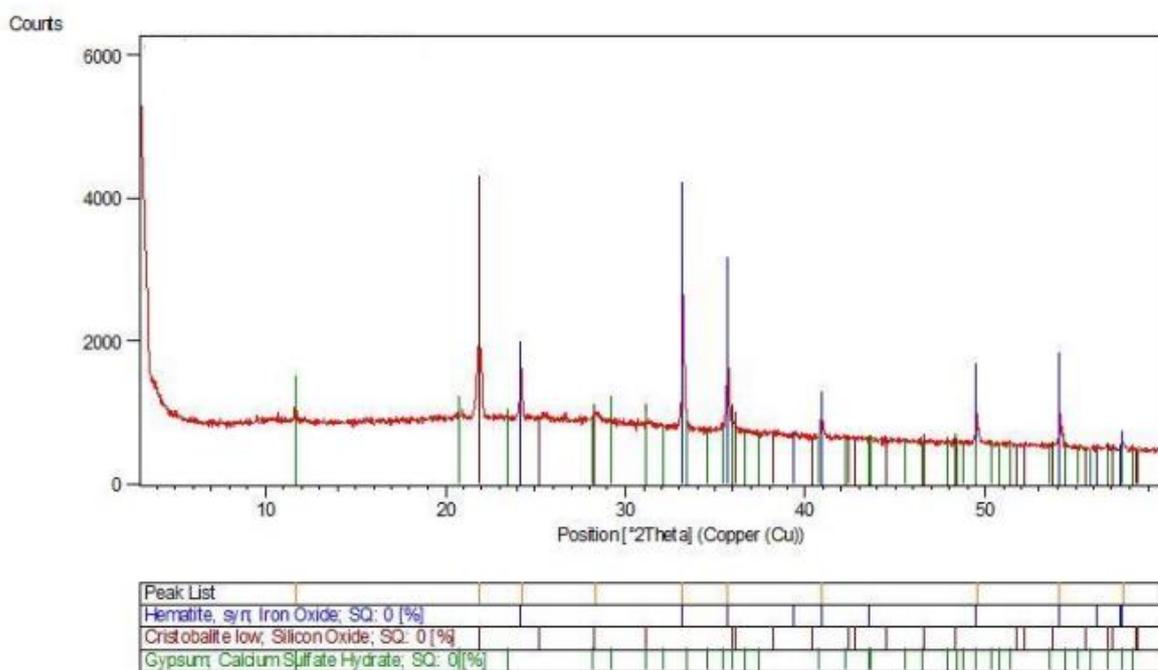


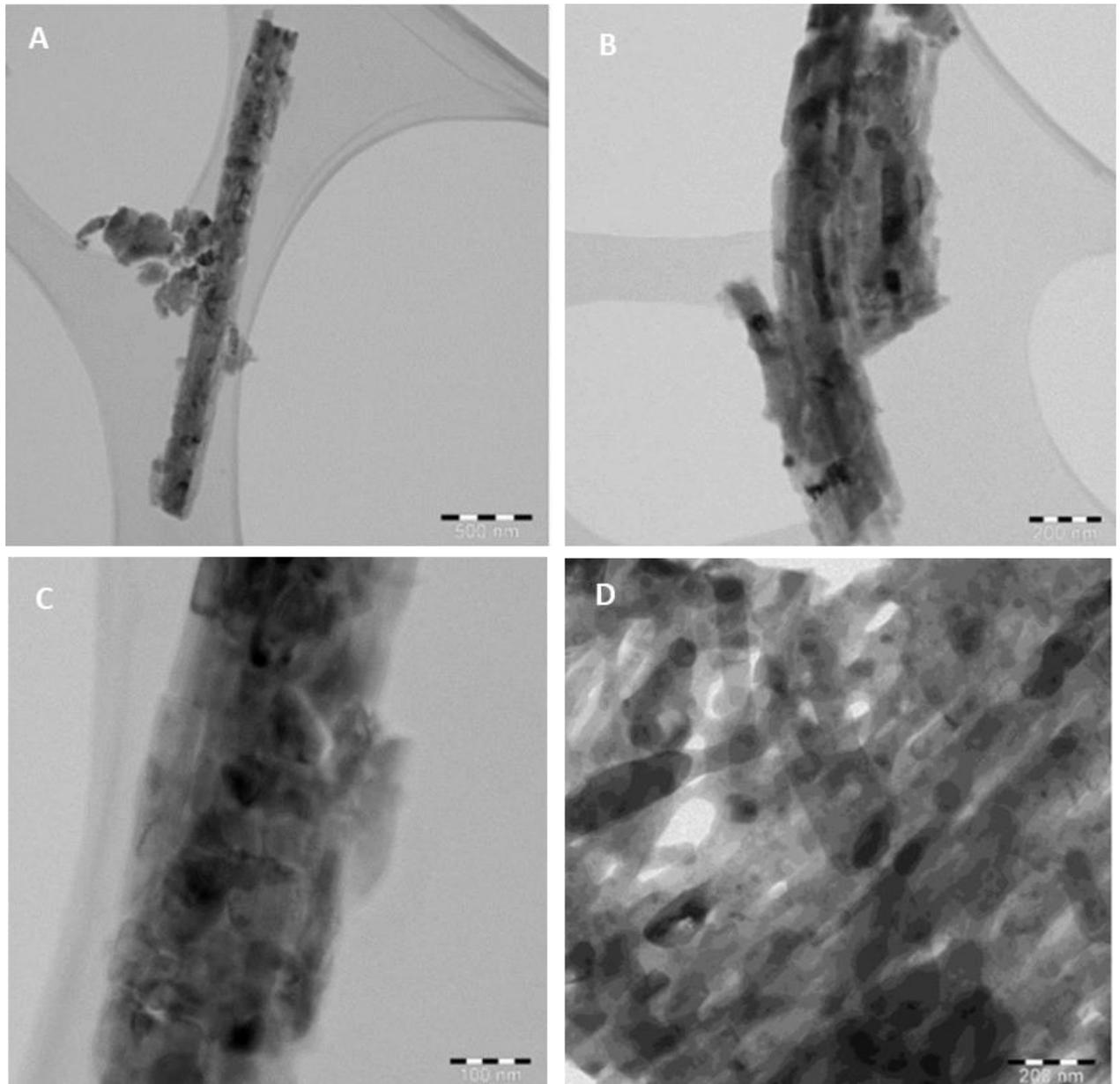
Figura 40. Diffratogramma ottenuto sulle pseudofibre di colore scuro; si sottolinea la totale scomparsa dei picchi della crocidolite.

Per avere maggiori dettagli riguardo alle nuove fasi formati dalla decomposizione di crisotilo e crocidolite e per conoscere la effettiva nanostruttura dei fasci pseudofibrosi, è stato utilizzato il TEM/EDS.

Per l'analisi TEM sono stati selezionati fasci chiari e fasci scuri, polverizzati finemente in un mortaio d'agata e poi dispersi in acqua deionizzata. Alcune gocce della sospensione sono state depositate su appositi retini TEM con film di grafite di supporto, e successivamente metallizzati.

Le osservazioni TEM confermano la effettiva trasformazione e decomposizione delle originarie fibre di amianto, sia crisotilo che crocidolite, e la loro trasformazione in altre fasi.

Il TEM mostra inequivocabilmente che le pseudofibre (Figura 41) sono formate da aggregati di nanocristalli, spesso in associazione con materiale amorfo (Figura 42). I nanocristalli sono stati identificati tramite TEM/EDS e diffrazione elettronica, confermando la presenza di forsterite ed enstatite, nel caso dei fasci bianchi, ed ematite e cristobalite (con amorfo), nel caso dei fasci scuri.



*Figura 41. Immagine TEM di fibre che hanno subito il processo di inertizzazione. Si possono osservare una serie di nano cristalli non più aventi morfologia fibrosa bensì granulare che vanno a formare quelle che originariamente erano monocristalli fibrosi di crisotilo e crocidolite (fenomeno di pseudomorfo).*

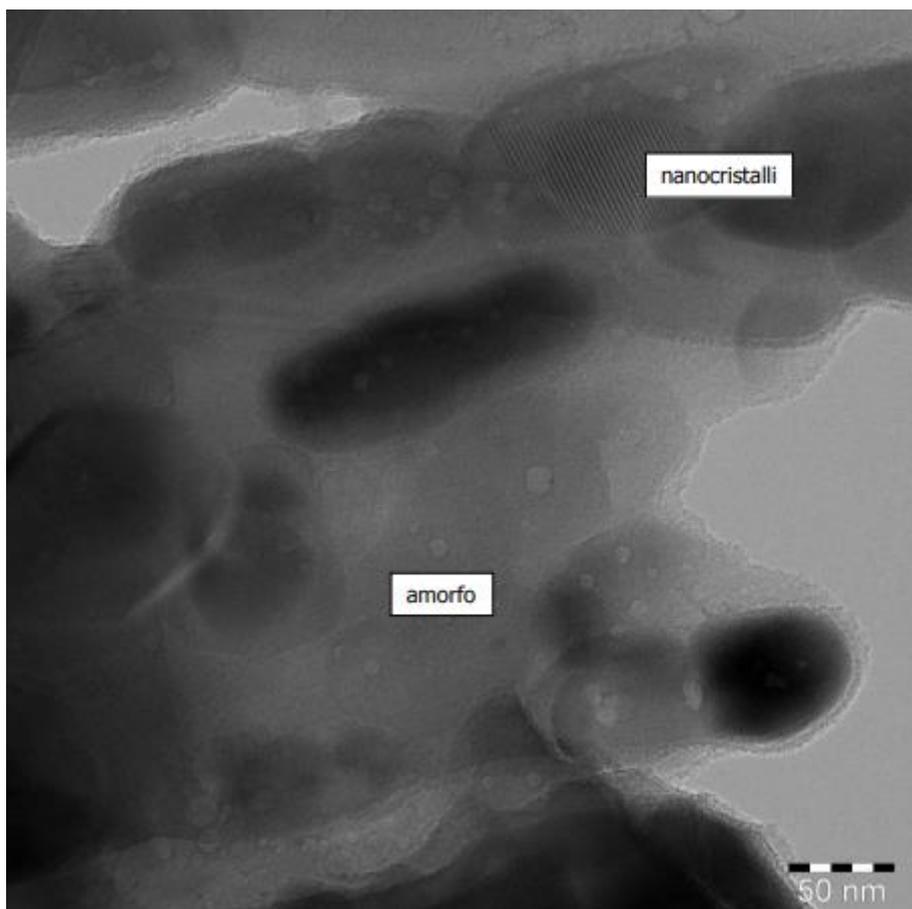


Figura 42. Immagine TEM a elevati ingrandimenti dei nanocristalli (granuli ad alto contrasto, rotondeggianti) e del materiale amorfo. I nanocristalli in questo caso sono di forsterite. Sono visibili (in alto) le tracce dei piani reticolari della forsterite, mentre l'amorfo si caratterizza per il basso contrasto e per la presenza di abbondanti vescicole, presumibilmente dovute ai fenomeni di disidratazione e rilascio di vapore.

I nanocristalli hanno con dimensioni variabili da 50 a 100 nm, e mostrano un elevato contrasto, risultando nettamente più scuri rispetto al materiale circostante. Quest'ultimo, ricco in pori e cavità, corrisponde a materiale amorfo (non fornendo effetti di diffrazione elettronica).

#### 2.4 Dati preliminari sul riutilizzo del materiale inerte: primi test su materiali ceramici

Una volta dimostrata l'efficienza del processo di inertizzazione, diventa interessante valutare quali siano le prospettive di riutilizzo del materiale inerte; in altre parole, un

materiale originariamente pericoloso, potrebbe essere riciclato come materia prima-seconda in alcuni campi industriali, secondo un'ottica di economia circolare. Il recupero sembrerebbe possibile anche analizzando dati di letteratura (ad es. Gualtieri et alii, 2010), in diversi settori come quello della ceramica, dei mattoni refrattari ma anche in prodotti come lana di roccia, industria vetraria e cementizia e per la pigmentazione. Un'area molto interessante è anche quella degli elastomeri e filler in varie applicazioni industriali.

In maniera del tutto preliminare, sono stati fatti alcuni test di riutilizzo, impiegando il campione inertizzato secondo il brevetto UIBM: Invenzione Industriale n°25588/'17 di Tuccitto e Grillo ed analizzato in questo lavoro di tesi. In particolare, sono state effettuate alcune prove di produzione presso una impresa ceramica artigianale per la realizzazione di materiali ceramici. Si sottolinea che i risultati delle indagini eseguite sui provini, così come l'esecuzione stessa dei provini ceramici, sono da considerarsi assolutamente preliminari. In particolare, sono da valutarsi come una prima verifica della fattibilità del riutilizzo, fermo restando che questo aspetto necessita assolutamente di ulteriori approfondimenti.

I 3 provini (Figura 43) sono stati realizzati partendo da diverse composizioni della miscela ceramica di partenza e con diversi tempi di cottura in muffola (come riportato in tabella 5). Si evidenzia come in tutti e tre i provini, la % di materiale inerte utilizzato è consistente.

Il materiale ceramico ottenuto è in generale abbastanza fatturato, suggerendo che alcune modifiche dovranno essere apportate, specialmente per i campioni OT4/1 e OT3 (Figura 43 A\_C); viceversa il provino PT36 risulta essere più compatto e meccanicamente più resistente.

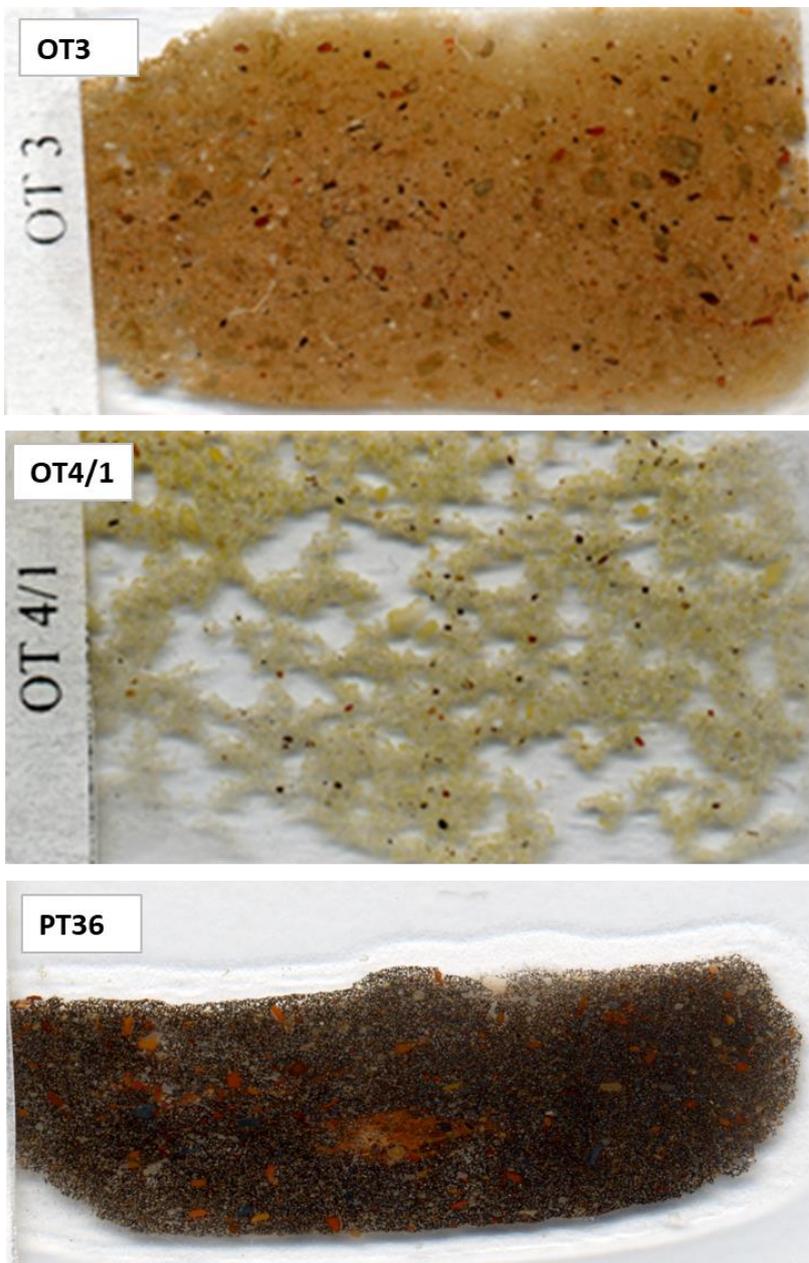


Figura 43. Immagini dei tre provini ceramici

Tabella 5. Composizione della miscela ceramica iniziale e dettagli sperimentali della produzione dei provini ceramici.

OT3	Percentuale	PT36	Percentuale	OT4/1	Percentuale
Inerte	67	Inerte	34	Inerte	65
Fondente	15	Fondente	2	Allumina	6,5
Chamotte	6	Ossido di Fe	21	Caolino	3
Bentonite	6	Argilla	26	Bentonite	3
Acqua	6	Acqua	9	Fondente	12
		Smalto blu	8	Sabbia	6,5
				Chamotte	4
Cottura a 110°C		Cottura 940°C		Cottura a 1180°C	
Curva di salita 9h		Curva di salita 9h		Curva di salita 12h	
Stabilizzazione 1h		Stabilizzazione 1h		Stabilizzazione 1h	
Curva di discesa 9h		Curva di discesa 9h		Curva di discesa 10h	

La Figura 44 mostra le sezioni sottili ottenute dai tre provini ceramici ed evidenzia ulteriormente le differenze tra i tre diversi test di produzione.



*Figura 44. Sezioni sottili dei tre provini ceramici. Si possono osservare le diverse colorazioni, dovute alla diversa composizione della miscela ceramica iniziale; la matrice è fina Con abbondanti clasti/granuli*

In particolare:

- OT3: nella sezione si osserva una matrice a grana fine di colore marrone chiaro ocra, al cui interno ci sono clasti di varie dimensioni e colori (rossi, verdi, gialli, blu, neri) che possono indicare eterogeneità mineralogica;

- OT4/1: caratterizzato da elevata e diffusa porosità. La matrice è a grana fine di colore giallo chiaro; anche in questo caso sono visibili clasti variabili per forma, dimensione e colore (nero, giallo scuro, rosso, marrone scuro, nero);
- PT36: caratterizzato da elevata e diffusa microporosità (più evidente a scala SEM). La matrice è fina e molto scura, marrone scuro; anche in questo caso sono presenti clasti di varia forma, dimensione (in genere maggiori di quelle degli altri campioni) e colore (blu, giallo, rosso, marrone e arancione).

Le sezioni sottili (scoperte e lucide) sono state osservate al SEM ed analizzate con EDS. Nel caso delle analisi EDS “bulk” della matrice, sono state selezionate aree costanti per tutti e tre i provini (circa 200x200 µm a 350 ingrandimenti), in modo da poter confrontare i dati EDS ottenuti per ciascun campione.

**OT3:** All'interno di una matrice granulare a grana fine, sono presenti clasti di forme e dimensioni variabili (50 - 250 µm), e micropori (neri) (Figura 45). La forma dei clasti è variabile, da euedrale a rotondeggiante; anche il tono BSE è variabile indicando una composizione eterogenea. Sui differenti clasti sono stati raccolti degli spettri EDS, che indicano composizioni diverse: alcuni sono ricchi in magnesio e calcio, dando composizioni tipo monticellite  $\text{CaMgSiO}_4$  (Figura 46); altri mostrano la composizioni tipo forsterite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Figura 47), mentre altri ancora sono fasi di alluminio e ossigeno.

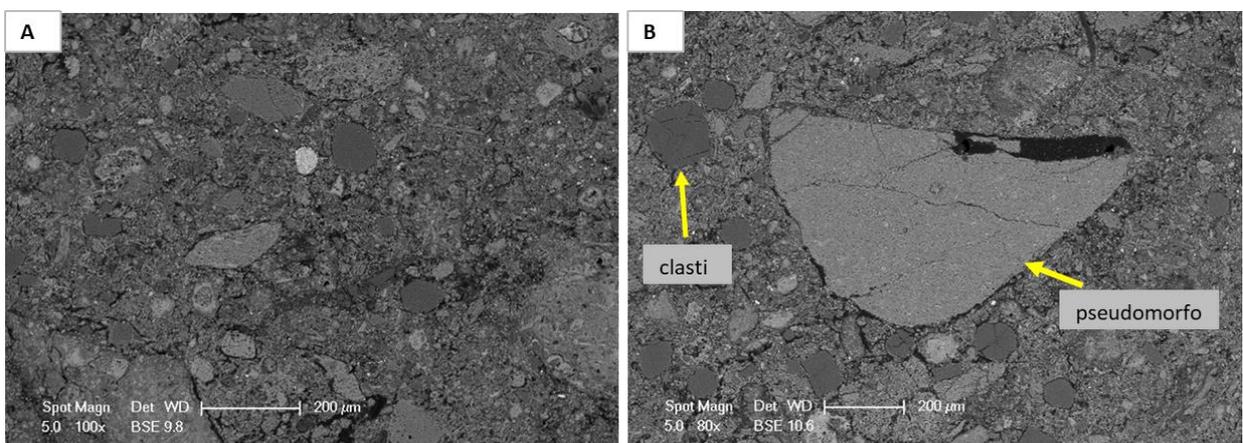


Figura 45. Immagini SEM BSE del campione OT3. In A possiamo vedere la matrice nella quale ci sono i clasti. B: maggiori ingrandimenti con dettaglio dei clasti.

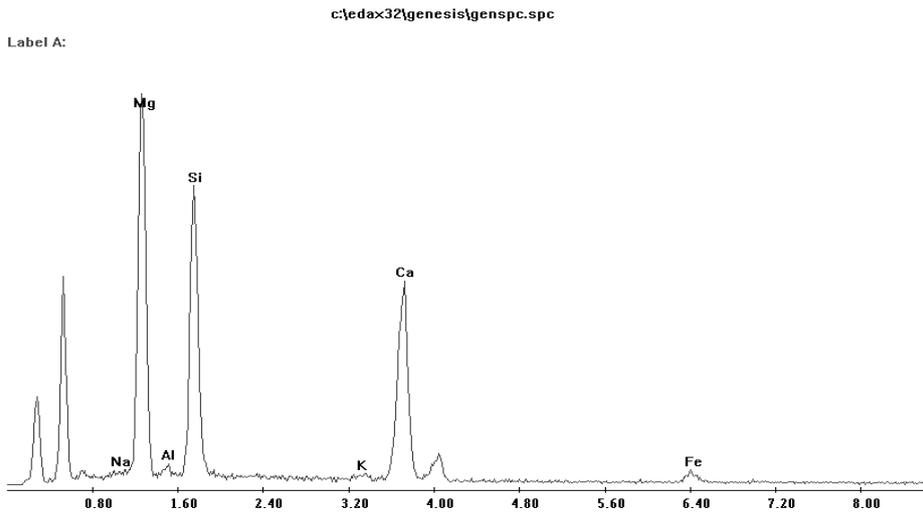


Figura 46. Spettro EDS su clasto che mostra una composizione tipo monticellite.

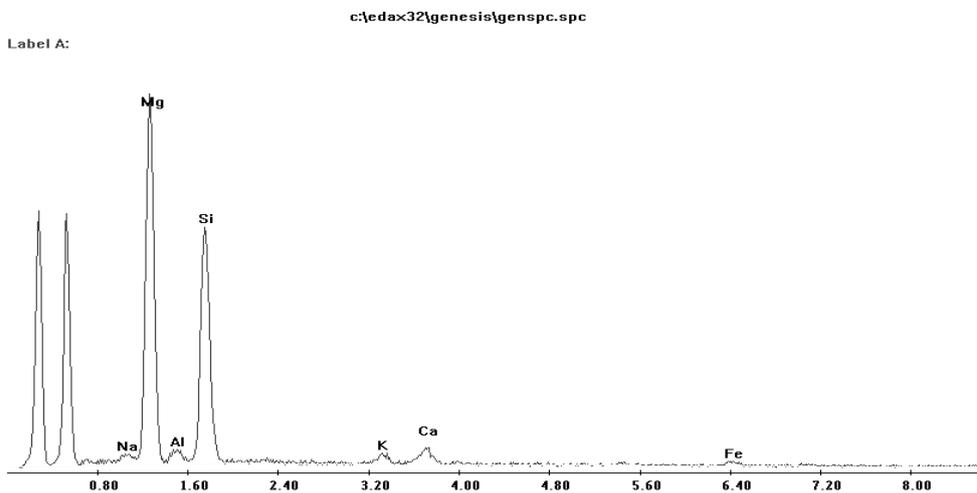


Figura 47. Spettro EDS su clasti con composizione tipo forsterite.

**OT4/1:** questo campione è ricco in materiale ultrafine (probabilmente amorfo) che va a costituire una matrice continua e compatta. Nella matrice sono presenti abbondanti pori di forme variabili, da irregolare a sferica e dimensioni che vanno da circa 10  $\mu\text{m}$  fino a qualche millimetro. I clasti hanno forme variabili da euedrali a rotondeggianti (Figura 48). Anche in questo caso i clasti hanno composizioni differenti, con prevalenza di fasi ricche in alluminio. Ci sono inoltre numerosi pseudomorfi su feldspati e quarzo (Figura 49).

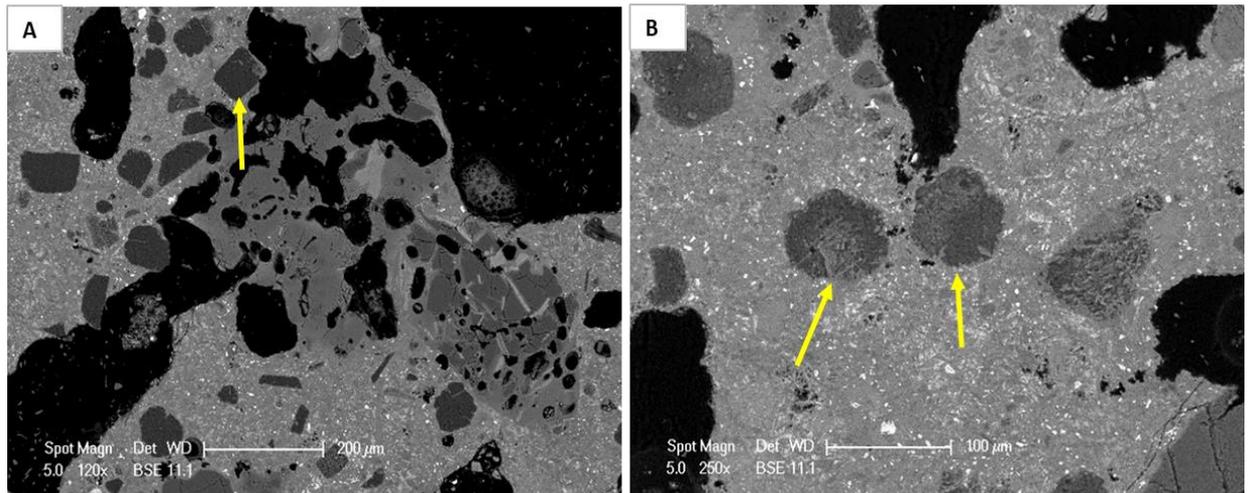


Figura 48. Immagini SEM EDS a diversi ingrandimenti del campione OT4/1. A: si osserva la matrice fine e vetrosa con clasti e pseudoclasti. B: dettaglio dei clasti. Le frecce indicano i clasti.

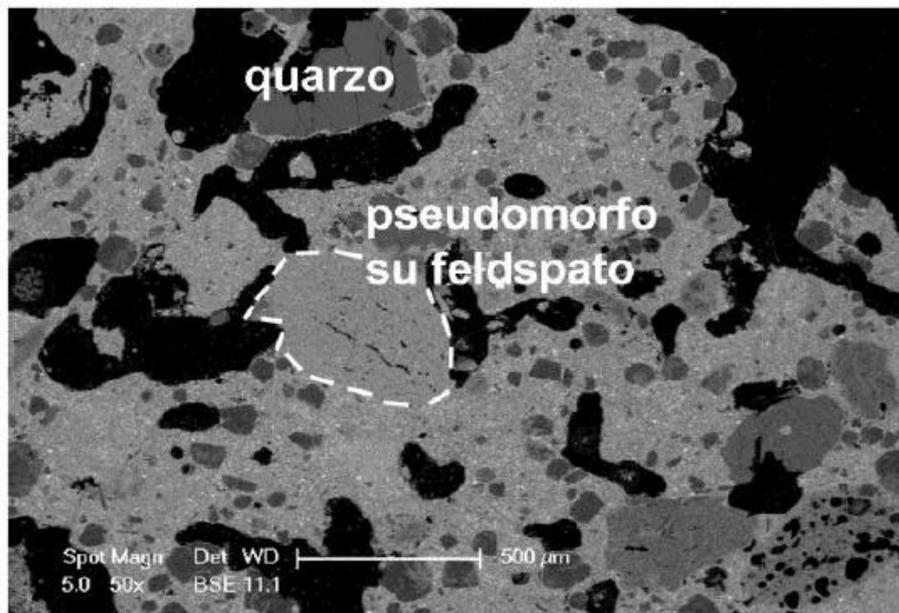


Figura 49. Immagine SEM BSE con dettaglio di clasto pseudomorfo su feldspato e quarzo.

La matrice fine-ultrafine, a maggiori ingrandimenti, è risultata essere costituita da almeno due fasi con tonalità diverse (si vedano, ad esempio, gli spettri EDS in Figura 50). Le due fasi hanno composizioni leggermente diverse e corrispondono probabilmente a fasi amorphe: la porzione grigio scuro è ricca in elementi più leggeri come Ca, Al e Mg; la porzione chiara è caratterizzata da una certa quantità di Pb, K e P.

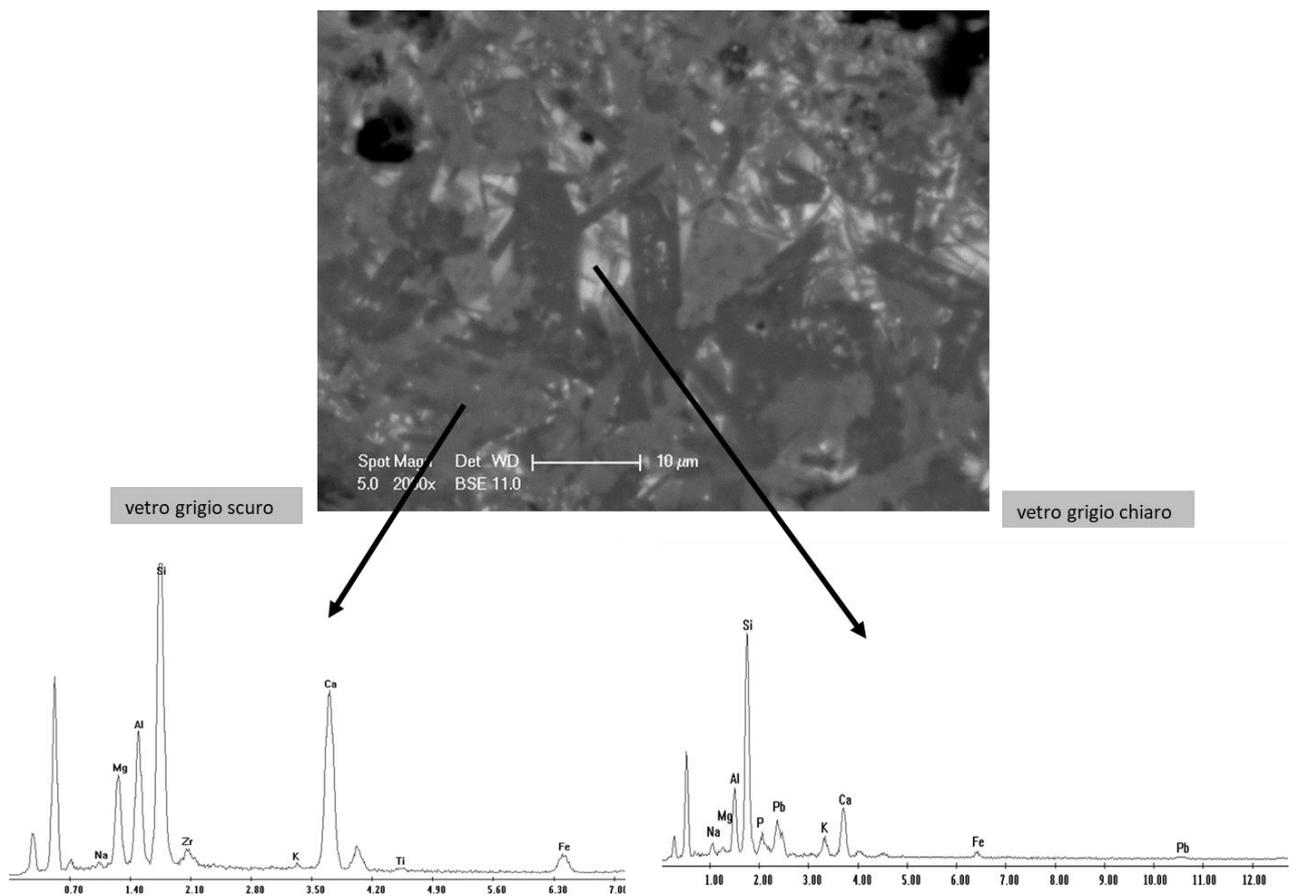


Figura 50. Immagine composta da spettri EDS su differenti porzioni del vetro della matrice dell'immagine in BSE.

**PT36:** il campione mostra una matrice molto compatta, presumibilmente costituita da abbondante materiale vetroso, nella quale si trovano clasti, microsferi e pori (Figura 51). La porosità è pervasiva, i pori risultano essere irregolari con dimensioni che vanno da 10  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ . I clasti sono anch'essi variabili di forma e composizione, e talvolta sono pseudomorfi; le composizioni principali sono anortite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , quarzo e spesso ossidi di ferro. Sulla matrice è stata fatta microanalisi EDS per determinarne, in maniera semi quantitativa, la composizione media (Figura 52). Lo spettro ottenuto è molto simile a quello del campione precedente, mostrando anche in questo caso la presenza del piombo.

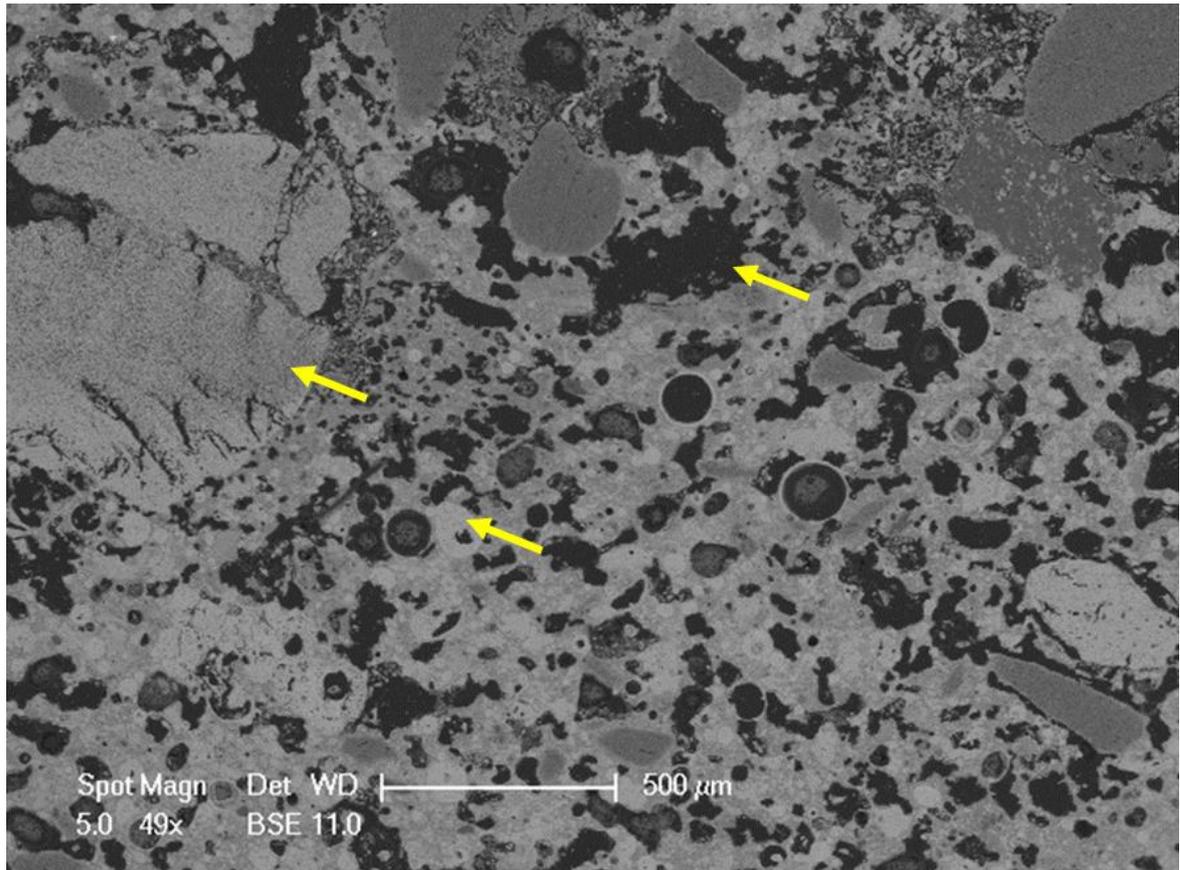


Figura 51. Immagine SEM BSE del campione. Le frecce indicano i clasti, i pori e le microsfele.

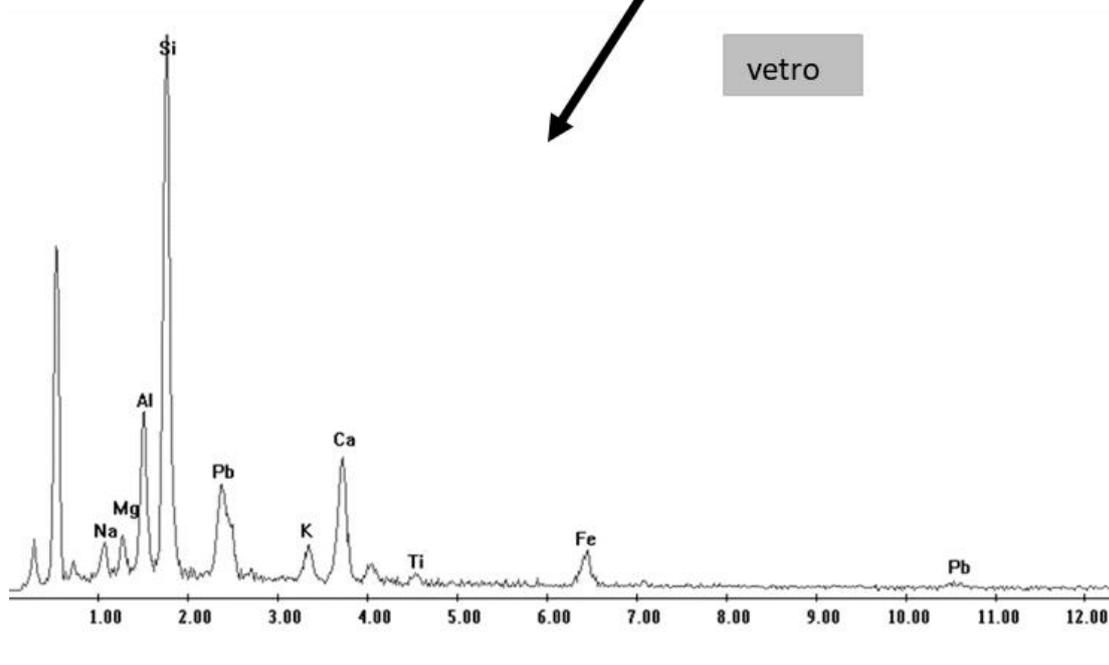
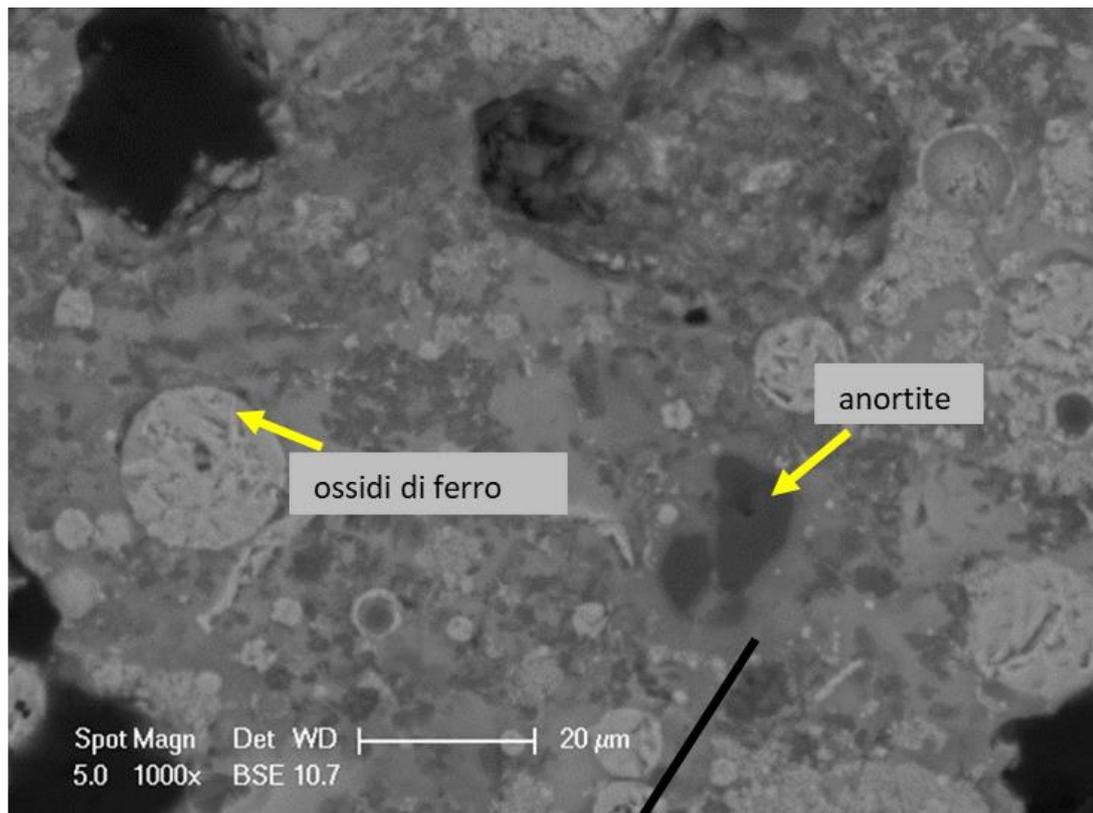


Figura 52. Immagine SEM BSE ad alti ingrandimenti per avere maggiore dettaglio della matrice. Si osservano gli ossidi di ferro (microsfere) e l'anortite. In basso è riportato lo spettro sul vetro.

Per avere una stima semiquantitativa della composizione “bulk” della matrice nei tre provini ceramici sono state raccolte analisi EDS su aree di dimensioni costanti. I dati EDS sono riportati in tabella 6.

*Tabella 6. Tabella cumulativa delle percentuali in peso dei principali ossidi che compongono la matrice dei tre campioni artigianali.*

	<b>OT3</b>	<b>OT4/1</b>	<b>PT36</b>
<b>Elem</b>	<b>Wt%</b>	<b>Wt%</b>	<b>Wt%</b>
Na <sub>2</sub> O	0,89	0,8	2,68
MgO	5,81	2,63	2,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,69	9,49	10,71
SiO <sub>2</sub>	41,51	50,49	31,95
K <sub>2</sub> O	0,37	0,49	1,36
CaO	33,12	33,17	7,72
TiO <sub>2</sub>	1,52	0,78	1,34
FeO	4,09	2,15	31,67
PbO	-	-	9,91
Total	100	100	100

Quello che si osserva dalle analisi bulk sulla matrice è che i campioni OT3 e OT4/1 hanno una composizione molto simile e differiscono in poche percentuali di alcuni ossidi; le percentuali maggiori risultano essere quelle degli ossidi di alluminio, silicio e calcio. Per quanto riguarda la matrice fine-ultrafine del provino PT36 questo è effettivamente diverso: infatti si hanno maggiori percentuali di ossido di piombo PbO 9,91 e ossido di ferro FeO 31,67, ed una drastica diminuzione dell'ossido di calcio CaO che va da circa 33,12 per i primi due a 7,72 per quest'ultimo.

### 3. Conclusioni

Nelle conclusioni di questo lavoro si riportano sinteticamente i principali risultati raggiunti, sottolineando come questi possano offrire numerosi spunti per indagini future e per ulteriori sviluppi nell'ambito delle tematiche affrontate.

Dopo una fase di caratterizzazione di vari pannelli di fibrocemento (materiale che rappresenta la principale emergenza italiana per quanto riguarda i RCA), è stata accuratamente controllata l'efficacia del processo di inertizzazione basato sul brevetto UIBM: Invenzione Industriale n°25588/'17 di Tuccitto e Grillo, che consente la decomposizione dell'amianto in tempi estremamente ridotti. La verifica è stata effettuata attraverso un approccio sperimentale basato su più tecniche di indagine mineralogica, i cui risultati sono stati opportunamente incrociati, fornendo una risposta accurata. In particolare, soprattutto nel caso delle fibre di amianto nel campione pre-inertizzazione e nei loro prodotti post-inertizzazione, i dati XRD e SEM sono stati supportati da tecnica ad elevata risoluzione quale la microscopia TEM. Questa tecnica infatti è l'unica che possa fornire informazioni sulle dimensioni ed abito delle neofasi cristalline (di dimensioni nanometriche), così come sulla eventuale presenza di amorfo (non rivelabile tramite XRD). L'insieme delle analisi effettuate ha dimostrato che crisotilo si trasforma in forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) e, subordinatamente, in enstatite ( $Mg_2Si_2O_6$ ), associate a materiale amorfo; la crocidolite si trasforma in ematite ( $Fe_2O_3$ ) e cristobalite ( $SiO_2$ ), associate a materiale amorfo. Tutte le fasi cristalline di neoformazione hanno dimensioni nanometriche e abito sub-sferico. Nessun tipo di fibra di amianto o di altro tipo risulta presente nel materiale inertizzato.

I risultati ottenuti possono quindi essere considerati come le necessarie basi scientifiche per l'avvio di una possibile ed auspicabile progettazione del primo impianto di inertizzazione di RCA operativo in Italia. Per la realizzazione di tale obiettivo, saranno necessarie ulteriori indagini, ovviamente da condursi in

collaborazione con altre competenze scientifiche/tecniche e con Enti preposti alla gestione dei rifiuti contenenti amianto.

Sebbene del tutto preliminari, i test artigianali effettuati utilizzando elevate percentuali dell'inerte per la produzione di materiali ceramici aprono inoltre nuove possibilità sul riutilizzo. Le indagini mineralogiche svolte indicano che i provini ceramici finora realizzati sono chiaramente da ottimizzare, ma le caratteristiche generali sono incoraggianti. Tali test preliminari possono essere considerati come la base per ricerche future, esplorando il possibile riutilizzo del materiale inerte in altre realtà industriali, oltre a quella ceramica (ad esempio, microcementi, come filler in resine o ceramiche speciali).

Concludendo, la presente tesi incentrata sulla inertizzazione di rifiuti contenenti amianto quali l'Eternit, e sul possibile riutilizzo del materiale inertizzato intende anche dimostrare come le competenze geologiche s.s. possano contribuire in maniera consistente a tematiche di grande impatto, quali quella dell'economia circolare, trasformando un problema (rifiuto) in una opportunità (nuova risorsa).

## 4. Bibliografia

- ARREGHINI SpA 2018 05 Incapsulamento dell'amianto ED. 09.2018\_Rev 3.
- AssoAmianto [www.assoamainto.it](http://www.assoamainto.it)
- Brooke T. Mossman and Churg A., (1998) Mechanisms in the Pathogenesis of Asbestosis and Silicosis Am J Respir Crit Care Med Vol 157. pp 1666–1680.
- Decreto 29 luglio 2004 n.248 Regolamento relativo alla determinazione e disciplina delle attività di recupero dei prodotti e beni di amianto e contenenti amianto.
- Gualtieri A.F (2017) Mineral fibers: cristal chemistry, chemical-physical properties, biological interaction and toxicity EMU NOTES IN MINERALOGY Volume18.
- Gualtieri A.F, C. Cavenati, I. Zanotto, M.Meloni, G.Elmi, M. Lassinantti Gualtieri. The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200°C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures., Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 563-570.
- Gualtieri, A.F., Giacobbe, C., Sardisco, L., Saraceno, M., Lassinantti Gualtieri, M., Lusvardi, G., Cavenati, C. & Zanatto, I. (2011) Recycling of the product of thermal inertization of cement–asbestos for various industrial applications. Waste Management, 31 91-100
- Gunter, M.E., Belluso, E., and Mottana, A., (2007) Amphiboles: Environmental and health concerns. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 67 453–516
- Hawthorne Frank C., Oberti R., Della Ventura G., Mottana A., (2007). Amphiboles: Crystal Chemistry, Occurence, and Health Issues. Reviews in Minerology &Geochemistry Volume 67.
- IARC Monographs (2012) Arsenic, metals fibres and dust. Volume 100C a review of human carcinogens.
- ISPRA (2018), “Rapporto Rifiuti Speciali 2018”, Rapporto n. 285/2018. ISBN: 978-88-448-0899-0.

- Legambiente (2018), Liberi all'amianto? Dossier n. 27/4/2018. [https://www.legambiente.it/sites/default/files/docs/liberi\\_dallamianto\\_2018.pdf](https://www.legambiente.it/sites/default/files/docs/liberi_dallamianto_2018.pdf).
- Legge 27 marzo 1992 n.257 Norme relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto.
- Paglietti, F. & Conestabile della Staffa, B. (2013). Discariche Italiane che accettano Rifiuti Contendenti Amianto in Italia: analisi dei prezzi di smaltimento, INAIL DIPIA 2013.
- O'Hanley D (1996) Serpentinites Records of Tectonic and Petrological History. Oxford monographs on geology and geophysics no.34.
- Strohmeier B.R., Huntington J.C., Bunker K.L., Sanchez M.S., Kimberly A. & Lee R.J. (2010) What is asbestos and why is it important? Challenges of defining and characterizing asbestos, International Geology Review, 52:7-8, 801-872, DOI: 10.1080/00206811003679836.
- Reed J.S. (1995) Principles of Ceramics Processing John Wiley & Sons, Inc. (US) TP807.R36 1995eb.
- Robinson B.W S, Musk A.W., Lake R (2005) Malignant mesothelioma Lancet; 366: 397–408.
- Robert L. Virta R.L. (2002) SURVEY Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining Open-File Report U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR U.S. GEOLOGICAL.
- Spasiano D., Pirozzi F., (2017) Treatments of asbestos containing wastes. Journal of Environmental Management 204(2017) 82-91.
- UNI 10686:1998 31 marzo 1998, Rivestimenti incapsulati per lastre in cemento-amianto - Requisiti e metodi di prova.
- Wagner, J.C., Sleggs, C.A. & Marchend, P. (1960). Diffuse pleural mesothelioma and asbestos exposure in the North Western Cape Province. Br J In Med, 17: 260-71. PMID: 13782506.

## 5. Ringraziamenti

Vorrei ringraziare la professoressa Cecilia Viti, relatrice di questa tesi, per il sostegno, l'entusiasmo, la disponibilità e pazienza che ha dimostrato nei miei confronti sia durante il lavoro di tesi che in questi cinque anni. Ringrazio poi le dottoresse Giovanna Giorgetti e Claudia Magrini per la gentilezza e l'aiuto nel corso di tutte le fasi sperimentali.

Non posso che ringraziare poi la mia prima famiglia, mamma, papà e fratelli. Senza tutti i loro sforzi non avrei potuto intraprendere questo percorso. Un grazie di cuore va anche alla mia seconda famiglia e ad Emanuele che in ogni momento mi hanno sostenuto pazientemente.

In ultimo un pensiero devo riservarlo ai miei amici, quelli di sempre e quelli conosciuti durante questi anni perché mi sono stati accanto in questi mesi, appoggiandomi e calmandomi nei momenti più difficili. Un grazie particolare a Ludovico, Andrea e Luca.