

# Valutazione analitica del rifiuto di cemento amianto dopo trattamento di inertizzazione con processo pirolitico

Giovanni Pecchini<sup>1</sup>, Alessandro F. Gualtieri<sup>2</sup>, Emilio.Renna<sup>1</sup>, Orietta.Sala<sup>1</sup>, Luigi Calzavacca<sup>3</sup>, Tiziana Bacchi<sup>1</sup>, Federica Paoli<sup>1</sup> e Valeria Biancolini<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>ARPA, Sezione Provinciale di Reggio Emilia

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia.

<sup>3</sup>Eco Studio - Aspireco, Gavardo Brescia

## Introduzione

I rifiuti di cemento amianto costituiscono dopo i rifiuti urbani la tipologia più voluminosa esistente nel nostro paese e sicuramente la tipologia maggiore tra i rifiuti pericolosi.

Da alcune stime sembra che attualmente le coperture in opera con amianto ammontino a 2,5 miliardi di m<sup>2</sup> che tradotti in peso potrebbero corrispondere a 30 milioni di tonnellate, pari al quantitativo di rifiuti prodotti annualmente in Italia (2003).

Considerando che tali manufatti sono stati posti in opera già alcuni decenni fa e che in ogni caso l'esposizione agli agenti atmosferici renderebbe nel giro di un decennio usurati anche quelli che attualmente sono ben conservati, il panorama dello smaltimento in discarica, come avviene attualmente, diventa veramente preoccupante.

La messa in sicurezza dei rifiuti derivanti dalla rimozione sarebbe problematica per diversi motivi tra cui la difficoltà a rendere sostenibile nell'ambiente la creazione di nuove discariche dedicate e le difficoltà economiche che i gestori di discariche dovrebbero sopportare per l'adeguamento alla nuova normativa, Dlgs. 13 gennaio 2003. Infine le difficoltà delle amministrazioni locali ad autorizzare sui territori di competenza l'insediamento di nuove discariche.

Da tale scenario balza evidente che nuovi sistemi di recupero di tali rifiuti sono auspicabili con una certa urgenza.

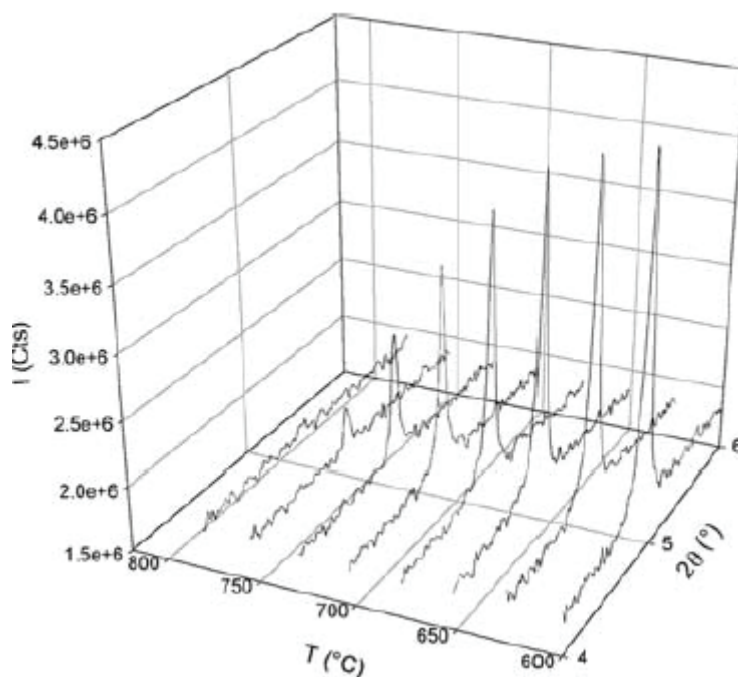
Il decreto del 29.7.2004 n° 248 "Regolamento relativo alla determinazione e disciplina delle attività di recupero dei prodotti e beni di amianto e contenenti amianto" ha aperto alcune possibilità di recupero dei rifiuti contenenti amianto definendo i trattamenti ed i processi che conducono alla totale trasformazione cristallografica dell'asbesto.

Tali trattamenti se adeguatamente realizzati permettono di evitare il conferimento in discarica ed il riutilizzo del rifiuto trattato. Attualmente in Italia non esistono impianti operativi di trattamento. Si sta lavorando alla messa in funzione di un trattamento di pirolitico per rifiuti provenienti da lavorazioni di cemento amianto e da riutilizzare per il ripristino ambientale.

Il decreto citato rimanda al decreto 12 /2/97 sui criteri di omologazione dei prodotti sostitutivi che per il materiale trattato termicamente deve essere esente da amianto determinato al microscopio elettronico.

Il presente lavoro propone un protocollo analitico adatto a rispondere alle richieste del legislatore ed a garantire condizioni di sicurezza del rifiuto dopo trasformazione cristallografica.

Le trasformazioni principali che avvengono ad alta temperatura per i materiali contenenti amianto si possono classificare in deossidrilazioni e ricristallizzazioni allo stato solido (Gualtieri e Tartaglia, 2000). Il trattamento termico del crisotilo puro mostra che, a seguito della deossidrilazione a circa 800 °C, inizia una trasformazione allo stato solido che porta alla ricristallizzazione completa in fasi silicatiche magnesiate (forsterite ed enstatite). Grazie a questa trasformazione, il crisotilo perde la propria natura fibroso-asbestiforme e di conseguenza risulta non più pericoloso. L'amianto di anfibolo tremolite puro trattato termicamente a 1100 °C mostra dopo la deossidrilazione, una completa trasformazione in diopside, enstatite e cristobalite.



**Fig. 1** Sequenza tridimensionale al sincrotrone di evoluzione del riflesso principale del crisotilo nell'intervallo di temperatura 600-800 °C ( A. Cattaneo A.F. Gualtieri)

L' amianto fioccolato con crisotilo prevalente, trattato a 1000 °C, mostra che la fase asbestiforme originale si è completamente decomposta e sono cristallizzate tre fasi di neoformazione: la gehlenite, il diopside e la forsterite ferrifera. Lo studio in diffrazione del cemento-amianto a crisotilo prevalente, trattato a 1100 °C, mostra fasi di neoformazioni che derivano dalla trasformazione del crisotilo. Fra queste troviamo la gehlenite, prevalente ed il diopside, subordinato. Sono ancora presenti come fasi residuali il quarzo e l'ematite. Lo studio SEM di tutti questi sistemi testimonia dell'avvenuta inertizzazione delle fasi fibrose del sistema che risultano essere composte a seguito del trattamento termico da un aggregato irregolare di cristalli di neoformazione con perdita della loro originaria pericolosità.

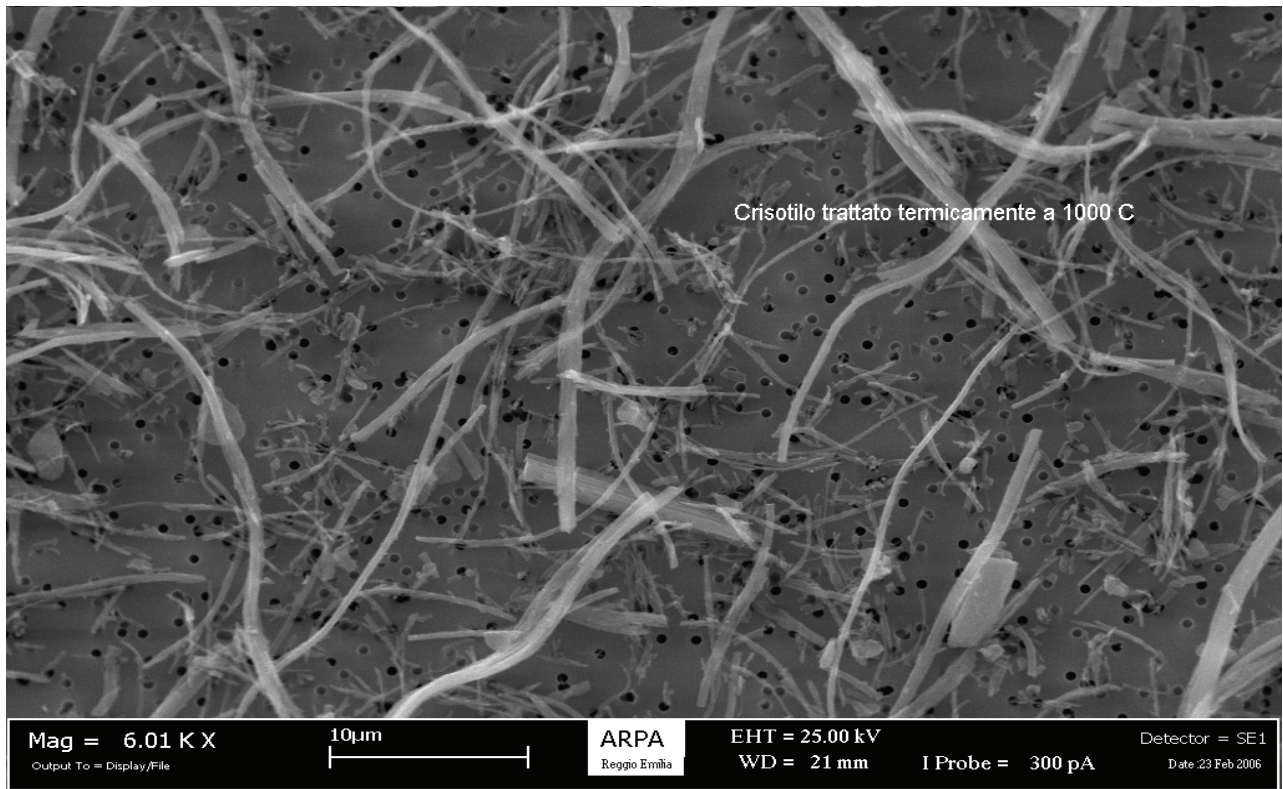
### Materiali e Metodi

Per verificare tali trasformazioni sono state adottate le tecniche analitiche più in uso nei laboratori abilitati alle analisi sull'amianto come: MOCF, DRX, SEM ed FTIR, operando su campioni di crisotilo puro e cemento amianto trattati in laboratorio in muffola per 2 ore a temperature rispettivamente di 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Sono stati esaminati anche alcuni campioni di rifiuto trattati su impianto pilota Aspireco.

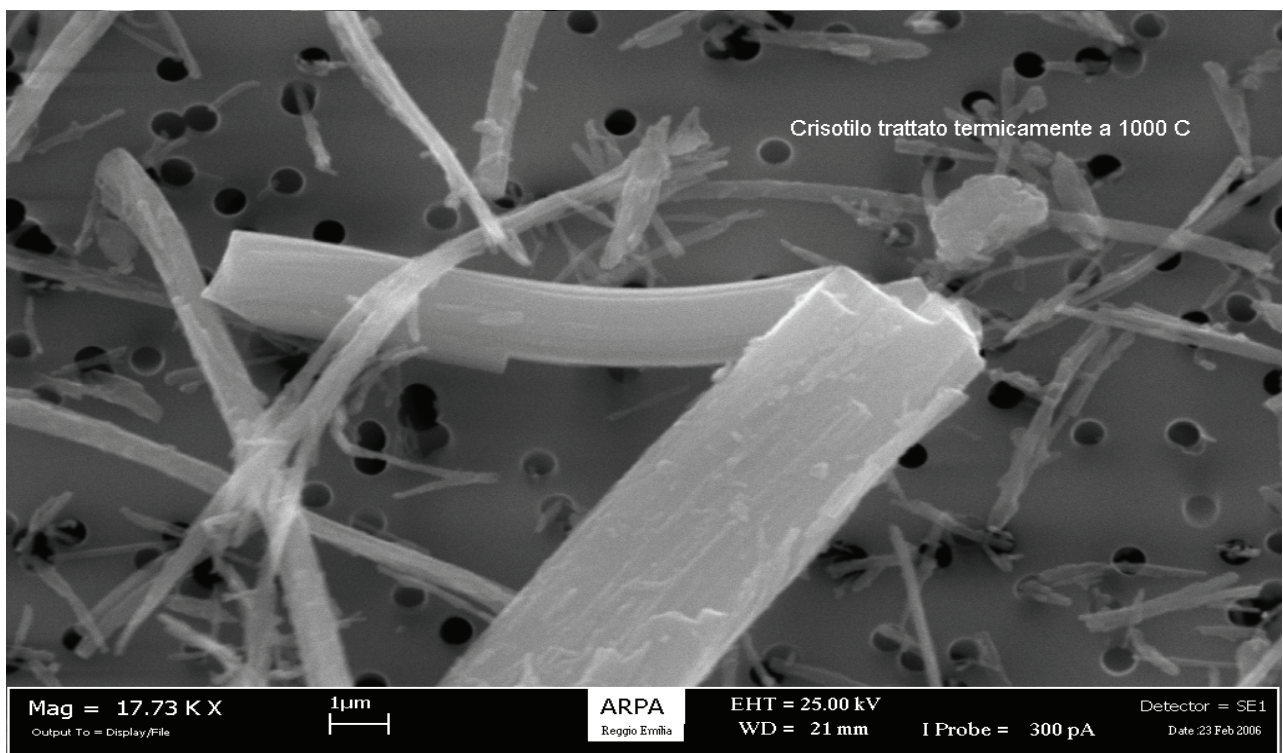
### SEM

La morfologia delle fibre di crisotilo tende a modificarsi perdendo le caratteristiche curve sinuose del crisotilo ed assumendo rigidità, forme più vicine alle fibre minerali artificiali. I capi estremi delle fibre diventano compatti e non sfrangiati (Figure 2 e 3). Inoltre le nuove fibre ricristallizzate tendono a spezzarsi trasversalmente, contrariamente all'amianto e sottoposte a leggera pressione tendono a polverizzare o a ridursi in piccoli spezzoni (Figura 4). Infine l'esame qualitativo degli spettri EDX indica una perdita di ossigeno crescente con l'aumentare della temperatura di trattamento del campione. (vedi spettri Figure 6 e 7).

Tuttavia tale tecnica non permette di identificare le nuove fasi che si sono formate, in quanto la microanalisi permette solo di avere indicazioni qualitative degli elementi presenti.

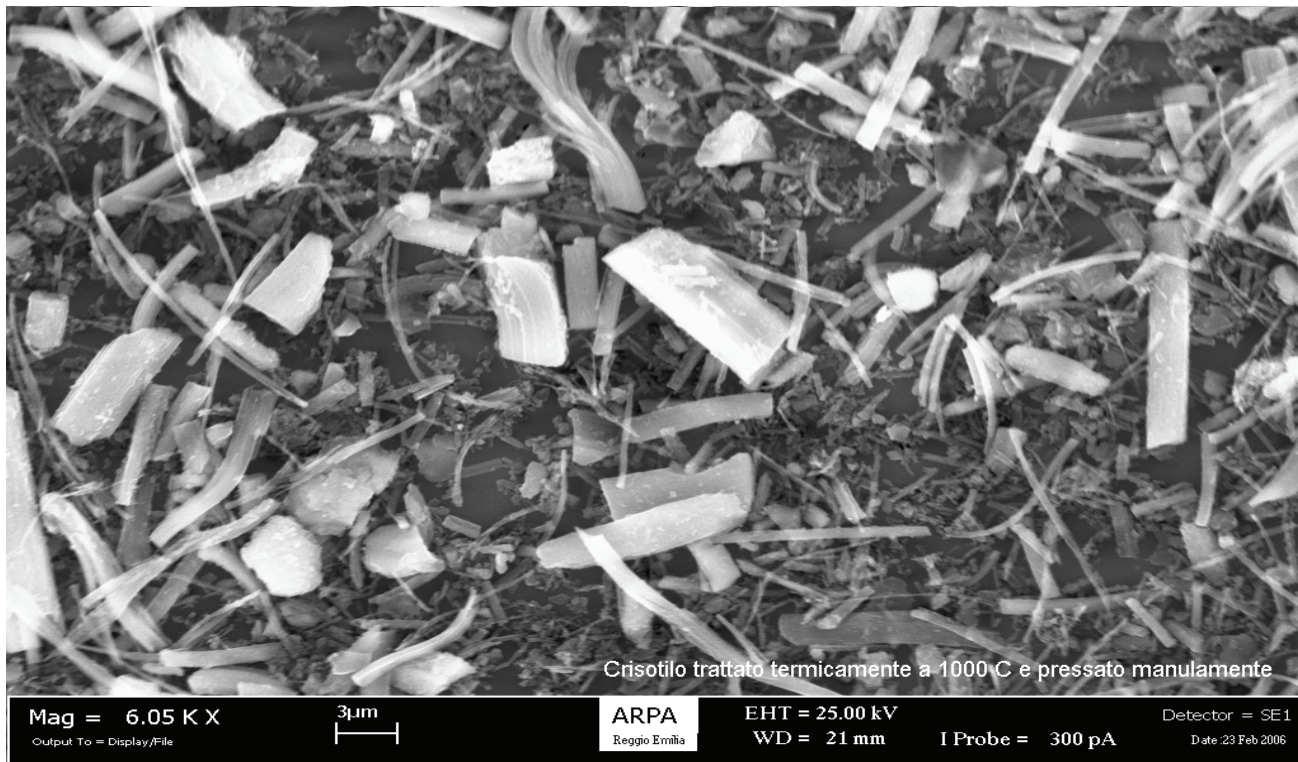


**Fig.2** *Crisotilo trattato termicamente a 1000° C*

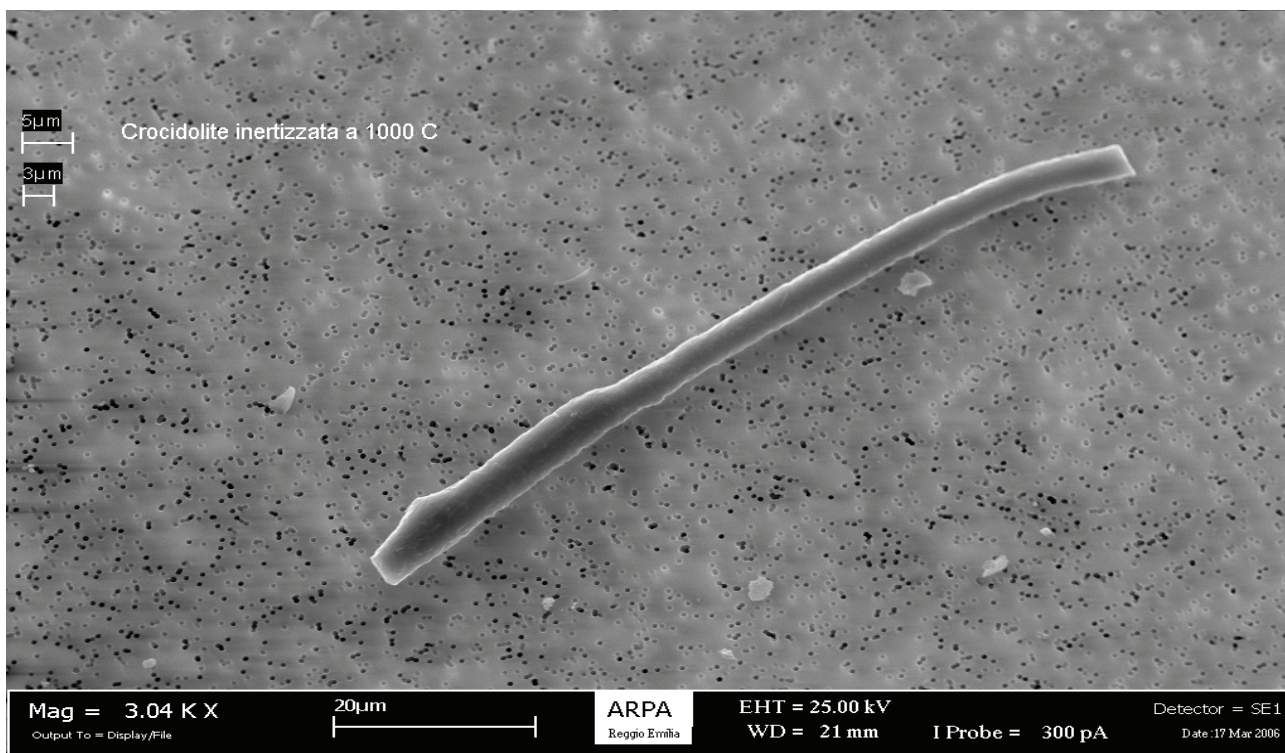


**Fig. 3** *Estremi di fibre trattate di crisotilo*



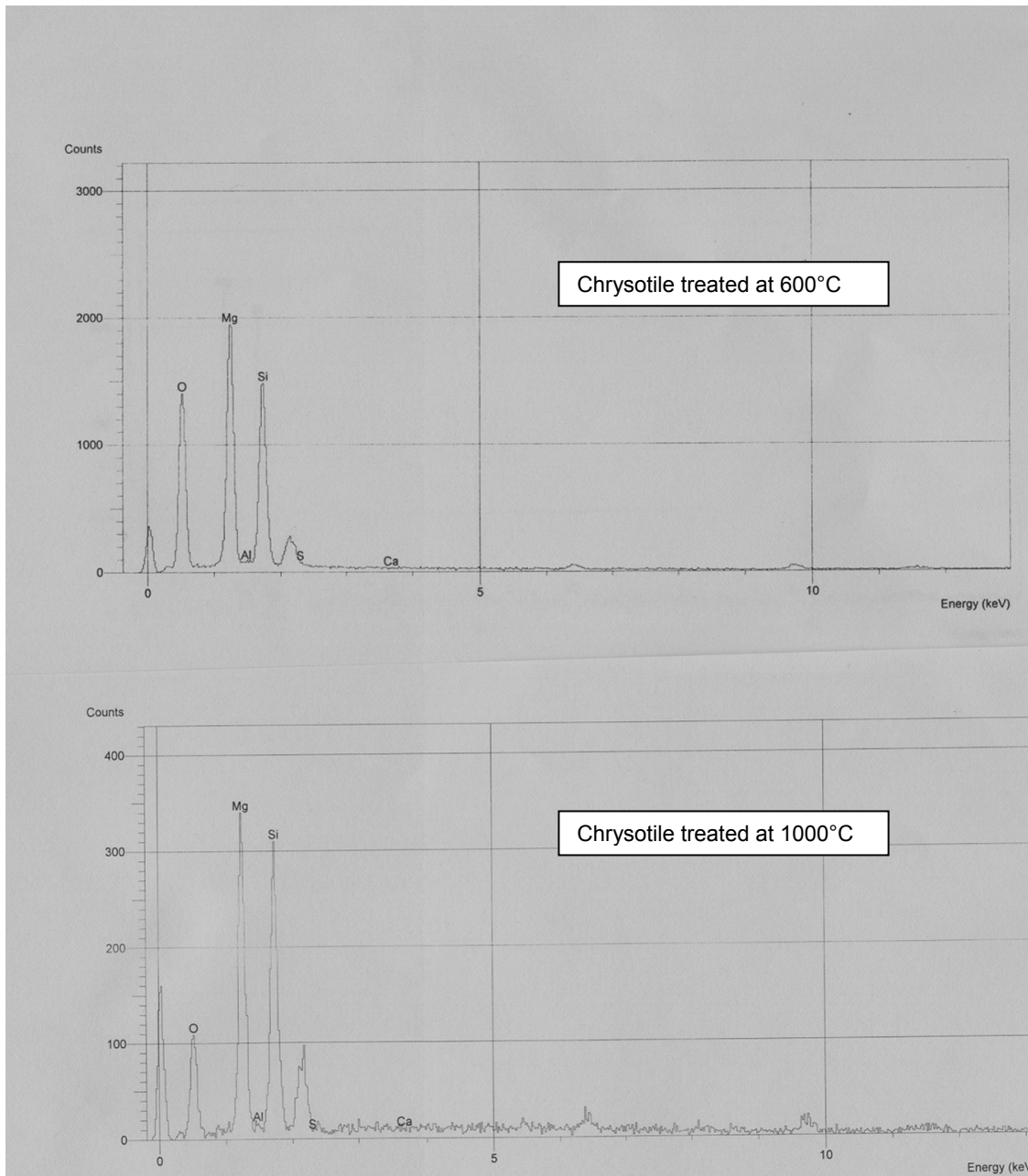


**Fig.4** Campione di crisotilo trattato termicamente sottoposto a leggera pressione



**Fig.5** Campione di crocidolite trattato termicamente





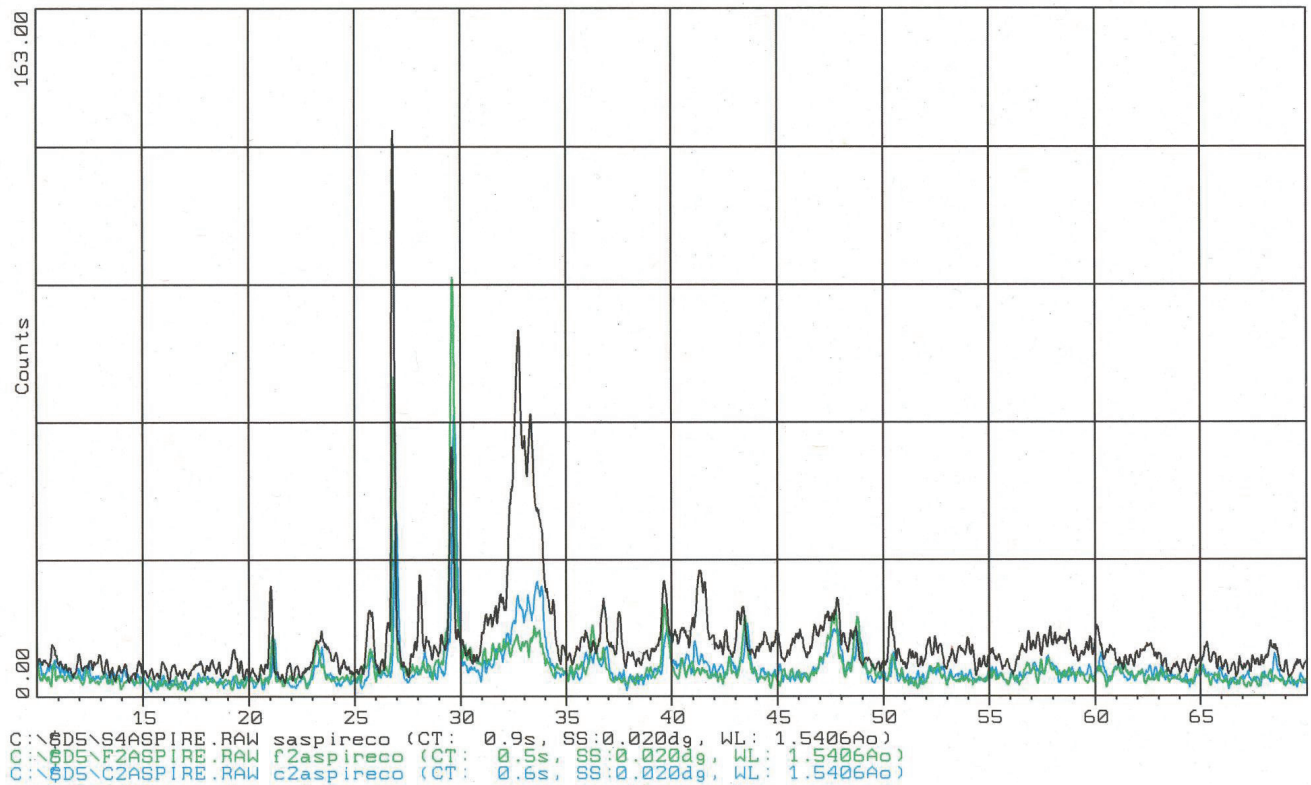
**Fig. 6 e 7 EDS relative alle fibre osservate con il SEM.**

**DRX**

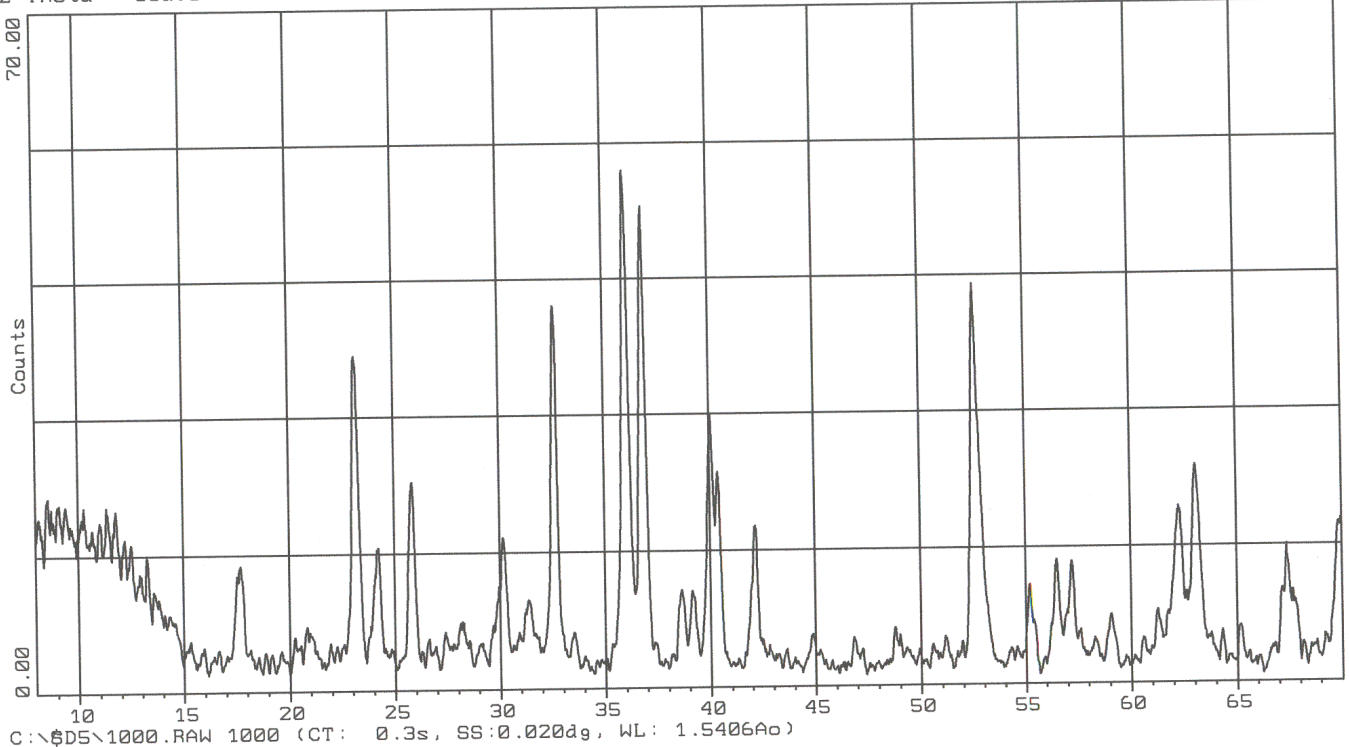
E' la tecnica più indicata per identificare le fasi derivate dal trattamento termico come previsto dal decreto del 29.7.2004 n° 248

I riflessi principale e secondario rispettivamente a 12.1 e 24.3 °2θ, sono presenti sui campioni di crisotilo e cemento amianto trattati a 600-700 °C mentre sono scomparsi sui campioni trattati a temperature oltre gli 800 °C. L'esame dettagliato del diffrattogramma permette di individuare le fasi di ricristallizzazione che si vengono a formare. Solitamente i riflessi principali delle fasi di neoformazione derivante da trattamento termico sono localizzati nel diffrattogramma tra 30- 40° in 2θ, con intensità e definizione del picco tanto più netta ed intensa più il trattamento è stato drastico. Si riporta in fig 8 un esempio di cemento amianto trattato a temperature crescenti. Vengono riportati poi ,fig 9 10 , i diffrattogrammi del crisotilo e della crocidolite trattati termicamente a 1000°C .

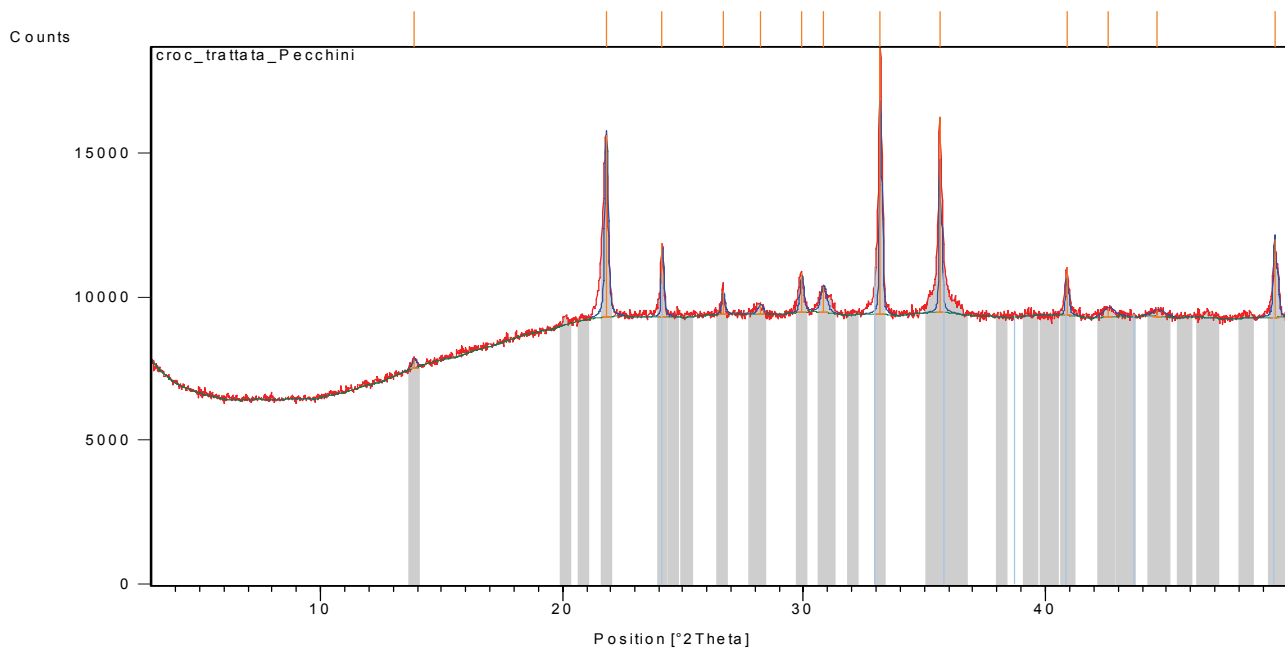
La formazione comunque di fasi derivanti dalla fusione solida può essere condizionata dai componenti iniziali del rifiuto. Tali componenti interagendo con gli amianti possono dar luogo a fasi aggiuntive che il trattamento dell'amianto puro non aveva generato.



**Fig. 8** Campioni di cemento amianto trattati in impianto industriale a temperatura crescenti.



**Fig. 9** Crisotile trattato termicamente a 1000°C

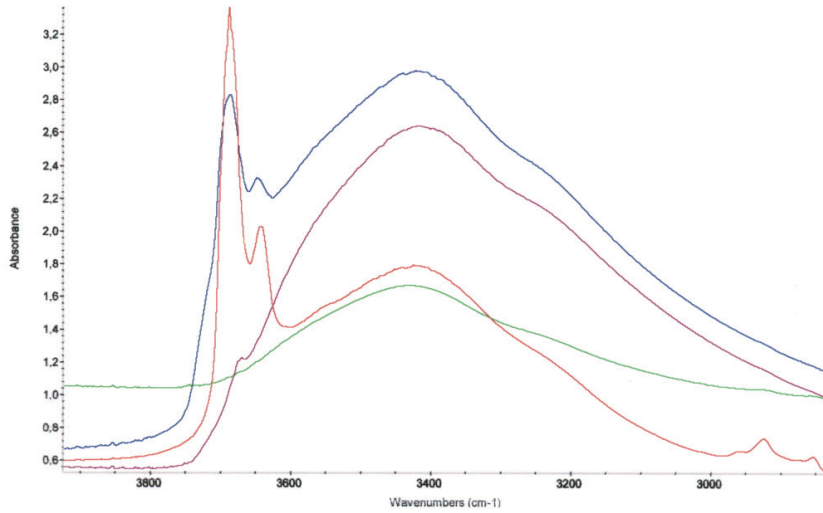


**Fig. 10** *Cricidolite trattata termicamente a 1000°C con formazione di quarzo ematite e pirosseno*

#### FT-IR

La spettrofotometria FT-IR è una metodica molto sensibile, che consente di analizzare i campioni in tempi ragionevolmente brevi e con ottima riproducibilità. Si è proceduto ad analizzare pasticche di KBr, di crisotilo e di diversi campioni di cemento/amianto, opportunamente macinati; riscontrando un decremento del segnale relativo al picco caratteristico dello spettro del crisotilo all'aumentare della temperatura di trattamento, verificando la scomparsa completa del picco sui campioni trattati a temperature superiori agli 800 °C. Indice dell'avvenuta trasformazione della struttura cristallina del crisotilo (vedi Figure 11 e 12).

- 9- Particolare dello spettro relativo al campione di amianto tq non trattato (rosso)  
 Particolare dello spettro relativo al campione di amianto trattato a 600°C (blu)  
 Particolare dello spettro relativo al campione di amianto trattato a 700°C (viola)  
 Particolare dello spettro relativo al campione di amianto trattato a 800°C (verde)



- 10- Particolare dello spettro relativo al campione di amianto tq non trattato (azzurro)  
 Particolare dello spettro relativo al campione di amianto trattato a 800°C (rosa-ciclamino)  
 Particolare dello spettro relativo al campione di amianto trattato a 900°C (blu scuro)  
 Particolare dello spettro relativo al campione di amianto trattato a 1000°C (rosso)

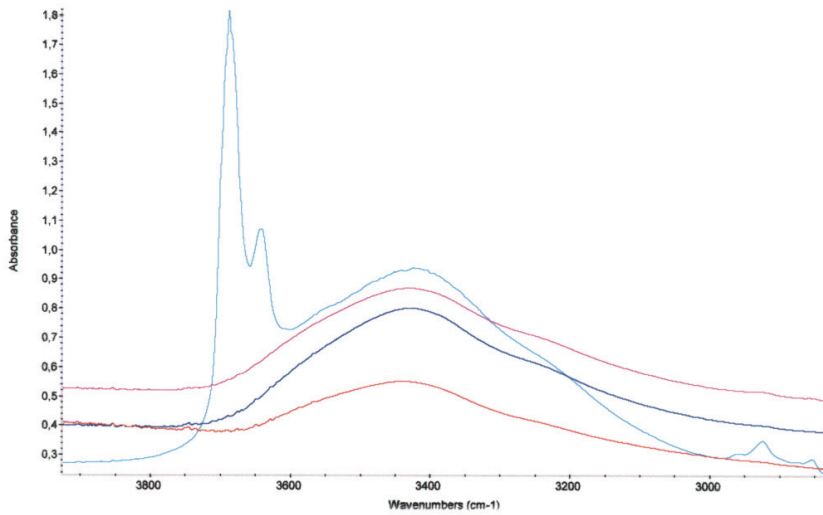
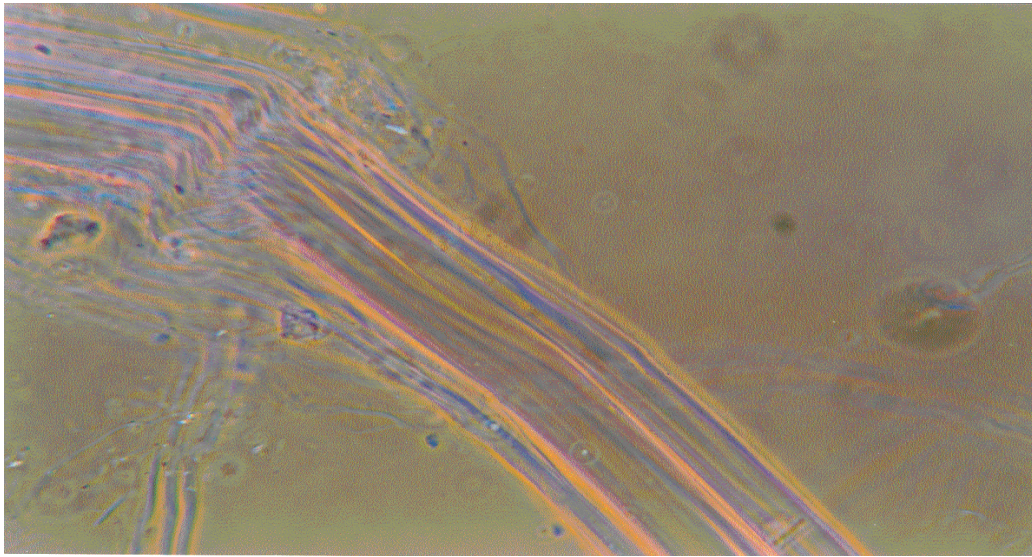


Fig.11 e12: Spettri FT-IR.

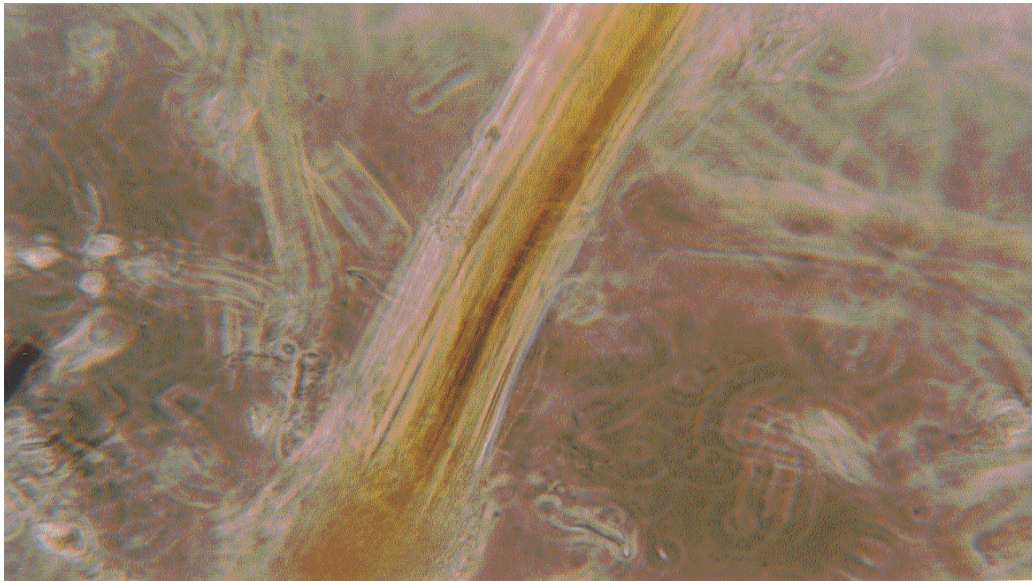


## MOLP

E' la tecnica più semplice che permette di verificare le proprietà ottiche del cristallo di amianto. Il crisotilo trattato a basse temperature (600-700 °C) fig 13 conserva ancora le colorazioni ed i viraggi tipici mentre a temperature più alte scompare completamente indice della trasformazione avvenuta sulla struttura cristallina fig 14.



**Fig. 13** *Crisotilo non trattato ed esaminato al microscopio ottico in luce polarizzata(MOLP)*



**Fig. 14** *Crisotilo trattato termicamente esaminato in MOLP*

## **Conclusioni**

Applicare il decreto 12 /2/97 sui criteri di omologazione dei prodotti sostitutivi che prevede solo la tecnica SEM , per valutare un rifiuto di cemento amianto inertizzato non è esaustivo per rispondere a tutti i quesiti di garanzia di trasformazione in sicurezza avvenuta.

Concludendo l'esame contemporaneo dello stesso rifiuto condotto al microscopio elettronico accompagnato con le tecniche analitiche di comune diffusione presso i laboratori che conducono analisi sull'amianto, DRX MOLP FTIR ,permette di trarre considerazioni sicure circa il riutilizzo del rifiuto come materia prima.

## **Bibliografia**

1. Gualtieri A.F.; Tartaglia A. (2000). Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 20(9), 1409-1418.
2. A.Cattaneo A.F.Gualtieri. G.Artioli. Kinetic study of The dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XEPD. Phys Chem Minerals (2003) 30; 177-183
- 3 Monografico 2004 di Prevenzione oggi: Indagine conoscitiva su alcuni fabbricati in cemento amianto in località Magliana,Roma