

## Comminuzione di tremolite ad abito fibroso e ad abito prismatico: effetto sulla risposta diffrattometrica

Luigi PAOLETTI (a), Salvatore PULEDDA (b) e Marcello FERDINANDI (b)

(a) Laboratorio di Ultrastrutture; (b) Laboratorio di Igiene Ambientale,  
Istituto Superiore di Sanità, Roma

**Riassunto.** - E' stata studiata la comminuzione di due tipi di tremolite: una tremolite ad abito fibroso (fibre con lunghezza/diametro  $> 10/1$ ) contenuta in un campione di dolomite e una tremolite ad abito prismatico (particelle con lunghezza/diametro  $< 3/1$ ) presente in un campione di talco. Per la macinazione è stata utilizzata una tecnica di macinazione "blanda" ad umido. E' stato possibile costatare che le dimensioni delle fibre durante la comminuzione, in particolare la loro lunghezza, sono fortemente correlate con l'intensità della risposta diffrattometrica. I risultati evidenziano quanto sia critica la fase di comminuzione di questo tipo di amianto anfibolico (e probabilmente degli altri tipi di amianti anfibolici con la stessa struttura cristallina) nella preparazione dei campioni per una misura di concentrazione ponderale mediante diffrattometria X.

**Parole chiave:** amianto, tremolite, diffrattometria a raggi X, microscopia elettronica, comminuzione.

**Summary** (*Comminution of tremolite fibres contained in acid-washed dolomite and talc: correlation between the comminution degree and the diffractometric response*). - The aim of the present work is to study the comminution of tremolite contained in an acid-washed dolomite sample and in a New York talc sample using a gentle, wet, comminution technique. Tremolite in acid-washed dolomite shows a fibrous habit of a length/diameter ratio greater than  $10/1$ ; on the contrary, tremolite particles in the New York talc have a quite acicular or prismatic habit of a length/diameter ratio in general less than  $3/1$ . For both tremolite types, the diffractometric responses follow trends similar and are well correlated to the comminution degree. Results confirm that the comminution of amphibolic asbestos is a crucial step for the quantitative determination of this substance by electronic or light microscopy and X-ray diffractometry.

**Key words:** asbestos, tremolite, X-ray diffractometry, electron microscopy, comminution.

### Introduzione

La comminuzione di materiali massivi contenenti amianto è un passo fondamentale per la determinazione quantitativa di questa sostanza mediante microscopia, ottica od elettronica, o diffrattometria a raggi X [1, 2]. In tutti i casi le fibre devono essere separate dalla matrice solida senza distruggere la loro struttura cristallina e la loro morfologia [3-5]. Inoltre due altre condizioni devono essere soddisfatte quando si utilizzano tecniche di microscopia: le fibre ottenute devono avere un diametro uniforme ed essere rivelabili mediante il potere risolutivo del microscopio (ottico od elettronico) poiché la concentrazione di amianto è determinata misurando lunghezza e diametro delle fibre per valutarne poi il volume [6, 7].

Lo scopo del presente lavoro è di studiare la comminuzione della tremolite ad abito fibroso, contenuta in un campione di dolomite, e quella della tremolite ad abito prismatico, contenuta in un campione di talco, utilizzando una tecnica di macinazione "blanda" ad umido [5] e valutando la granulometria delle "particelle" di tremolite mediante microscopia elettronica a scansione

(SEM) [8]. Inoltre si intende studiare la correlazione fra il grado di comminuzione dei due tipi di tremolite e le relative risposte alla diffrattometria a raggi X (XRD). Infine si vuole determinare, mediante SEM, l'andamento della concentrazione di fibre di tremolite nei campioni (fibre/mg di materiale) in funzione del grado di comminuzione.

### Materiali e metodi

Sono stati utilizzati un campione di dolomite trattata per eliminare i carbonati (*acid-washed*) ed un campione di talco del tipo New York talc, ambedue contenenti tremolite (ad abito fibroso nel primo caso, ad abito prismatico nel secondo) forniti dall'Institute of Occupational Medicine di Edinburgo (UK) [9].

Circa 1 grammo di ciascun campione è stato macinato manualmente in un mortaio d'agata e setacciato attraverso un vaglio di  $400\ \mu\text{m}$ .

La polvere risultante, sospesa in 10 ml di alcool isopropilico, è stata trasferita in uno speciale tipo di mulino (*miconizing mill*, della McCrone Scientific Ltd)

**Tabella 1.** - Condizioni analitiche e parametri di misura per la diffrattometria X

Tensione: 40 kV - Corrente: 45 mA
Anticattodo: rame
Slitte: divergence slit: 1° - receiving slit: 0.2 mm - scatter slit: 1°
Velocità di rotazione del portacampioni: 100 giri/min
Tipo di scansione: continuo; passo: 0,010 2 $\theta$ ; durata del passo: 5000 s
Intervallo di integrazione per il picco della tremolite: 9,955 - 10,735 2 $\theta$
Intervallo di integrazione per il picco dell'argento: 37,25 - 38,89 2 $\theta$
Tempo di integrazione: 400 s
Radiazione Cu K $\alpha$ : $\lambda$ = 0,154178 nm

dotato di una camera ermeticamente chiusa contenente una serie di piccoli cilindri d'agata; un sistema meccanico muove la camera in modo che i cilindretti d'agata urtandosi fra di loro macinano il campione [5]. Il mulino utilizzato può operare adeguatamente solo se caricato con polvere di granulometria inferiore ai 400  $\mu$ m; di qui la necessità della macinazione manuale e della setacciatura.

Dopo il prefissato tempo di macinazione la sospensione risultante è stata trasferita in un beaker e l'alcol isopropilico è stato fatto evaporare in stufa a 90 °C; la polvere recuperata è stata utilizzata per la microscopia elettronica e la diffrattometria X.

Sono stati preparati campioni con tempi di macinazione di 0; 5; 15; 30 e 45 min (per campione con tempo di macinazione "0" si intende un campione che è stato sottoposto soltanto a macinazione manuale in mortaio d'agata e successivo vaglio).

Per ciascun tempo di macinazione una aliquota nota del campione è stata sospesa in acqua deionizzata e filtrata su filtri a membrana in policarbonato (diametro

dei filtri 47 mm, porosità 0,4  $\mu$ m); porzioni dei filtri sono state montate su portacampioni in Al per SEM, ricoperte con un sottile film di Au mediante *sputtering* catodico ed analizzate al microscopio elettronico a scansione (Philips XL30) ad un ingrandimento di 2500x [8].

Le fibre di tremolite sono state riconosciute tramite la loro composizione chimica utilizzando un sistema per la microanalisi a raggi X con spettrometria a dispersione di energia (DX4 della EDAX).

Per ciascuna fibra di tremolite sono stati misurati sia la lunghezza che il diametro, i diametri sono stati misurati in genere all'ingrandimento di 10 000x. Nella maggior parte dei casi il diametro delle fibre era uniforme; in caso contrario è stato preso in considerazione il valore medio dei diametri misurati alle estremità delle fibre.

Per valutare la concentrazione delle fibre sul filtro (fibre/unità di area) è stata adottata la regola di contare tutte le fibre comprese nel campo di lettura, valutando 1/2 quelle con una estremità fuori dal campo stesso e zero quelle che presentano ambedue le estremità fuori.

Le analisi in diffrattometria X sono state effettuate mediante un diffrattometro convenzionale Philips PW 1130/00 dotato di contatore a scintillazione e selettore di altezza per gli impulsi. Le condizioni analitiche ed i parametri di misura sono riportati in Tab. 1. I risultati sono espressi in conteggi per secondo (CPS). La correzione per l'assorbimento dei raggi X da parte del campione è stata effettuata secondo il metodo del "filtro d'argento" [2, 10].

## Risultati e discussione

### *Tremolite ad abito fibroso in dolomite*

Per ciascun tempo di macinazione è stato determinato lo spettro granulometrico delle fibre di tremolite, a tal fine sono stati misurati lunghezza e diametro di non meno di 100 fibre prese su aree del filtro scelte in modo casuale.

**Tabella 2.** - Medie geometriche dei parametri e risposte diffrattometriche per le fibre di tremolite nella dolomite trattata (*acid-washed*) dopo differenti tempi di comminazione

Tempi di comminazione (min)	Lunghezza ( $\mu$ m) MG (DSG)		Diametro ( $\mu$ m) MG (DSG)		CPS per 400 $\mu$ g MA (DS)
0	22	(2,2)	1,6	(2,6)	18,7 (9,2)
5	14,2	(2,4)	1,2	(2,4)	46,6 (6,9)
15	11	(2,2)	1,05	(2,2)	39 (3,4)
30	9,3	(2,0)	0,75	(2,2)	31,7 (7,0)
45	8,0	(1,9)	0,66	(2,0)	24,3 (1,7)

MG: media geometrica; MA: media aritmetica; DSG: deviazione standard geometrica; DS: deviazione standard; CPS: conteggi per secondo.

In Tab. 2 sono riportate le medie e le deviazioni standard geometriche per le lunghezze e i diametri delle fibre osservate nei quattro campioni macinati e nel campione iniziale (non macinato nel mulino).

Nell'ultima colonna di Tab. 2 sono anche riportate, per campioni di 400  $\mu\text{g}$  depositati su filtro d'argento, le intensità delle risposte diffrattometriche della tremolite (riflessione 110) per ciascun tempo di macinazione e per il campione iniziale.

In Fig. 1 è mostrato l'andamento delle lunghezze e dei diametri delle fibre in funzione del tempo di macinazione.

Durante la fase iniziale (corrispondente approssimativamente ai primi 15 min di macinazione) la media geometrica delle lunghezze si riduce di più del 50% del valore iniziale, successivamente tende a diminuire più lentamente.

In Fig. 2 le intensità delle riflessioni sono mostrate per ciascun tempo di macinazione insieme alle medie geometriche delle lunghezze; dopo i primi 5 min di

comminuzione si verifica un netto aumento dell'intensità della risposta diffrattometrica; prolungando il tempo di macinazione l'intensità progressivamente diminuisce fino a ridursi dopo 45 min di macinazione a meno del 50% del valore massimo.

L'aumento iniziale può essere interpretato come il risultato della disaggregazione, una volta iniziata la macinazione, di aggregati di fibre ancora presenti dopo il vaglio iniziale. Durante la filtrazione le fibre di tremolite libere tendono a depositarsi con i loro assi longitudinali parallelamente alla superficie del filtro d'argento aumentando l'intensità della riflessione 110; d'altra parte le fibre legate in aggregati non si depositano preferenzialmente con l'asse longitudinale parallelo al filtro.

Dopo la fase iniziale la risposta diffrattometrica segue un andamento simile alla comminuzione delle fibre; una analisi di correlazione mostra che le medie geometriche dei diametri e delle lunghezze sono ben correlate alla risposta diffrattometrica ( $r = 0,979$ ,  $p < 0,021$ , nel caso delle lunghezze;  $r = 0,982$ ,  $p < 0,018$ , nel caso dei diametri).

Per determinare la concentrazione delle fibre (numero fibre/mg di materiale) nella dolomite trattata (*acid-washed*) in funzione dei tempi di macinazione è stato contato, per ognuno dei cinque campioni, il numero di fibre su di una porzione nota del filtro (100 campi del microscopio); i risultati sono mostrati in Fig. 5.

#### *Tremolite ad abito prismatico in talco*

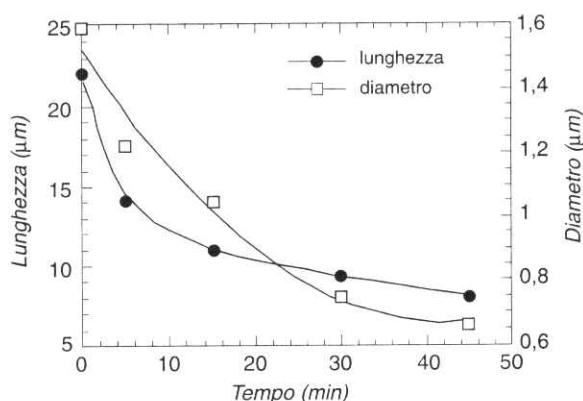
Mentre la tremolite nei campioni di dolomite trattata presentava un abito fibroso con un rapporto lunghezza/diametro  $> 10/1$ ; la tremolite nel campione di talco si presentava con abito aciculare, o meglio prismatico, con un rapporto lunghezza/diametro in genere  $< 3/1$ .

In corrispondenza di ciascuno dei tempi di macinazione è stato determinato lo spettro granulometrico dei frammenti di tremolite; non meno di 50 particelle sono state prese in considerazione su aree del filtro scelte in modo casuale.

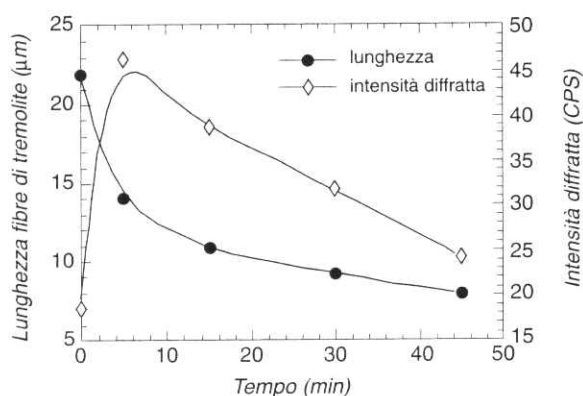
In Tab. 3 sono mostrate le medie e le deviazioni standard geometriche dei diametri e delle lunghezze delle particelle determinate per i diversi tempi di macinazione.

In Fig. 3 è riportato l'andamento delle lunghezze e dei diametri medi della tremolite nel talco in funzione dei tempi di macinazione. In questo caso le variazioni sono notevolmente meno ampie (minori del 50% del valore iniziale) che per la tremolite fibrosa.

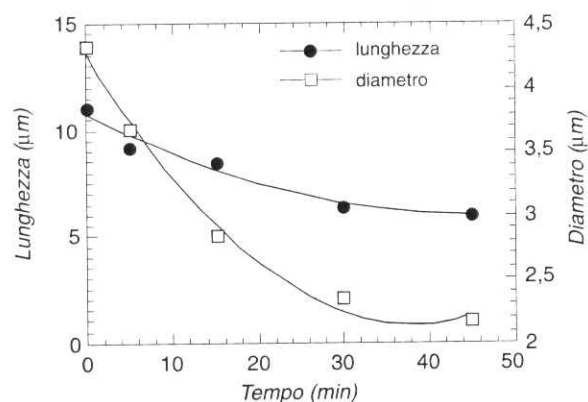
Nell'ultima colonna di Tab. 3 sono anche riportate le intensità delle risposte diffrattometriche (è stato considerato il riflesso 110) misurate per i vari tempi per campioni di 400  $\mu\text{g}$  depositati su filtro d'argento; in Fig. 4 le stesse intensità sono mostrate insieme all'andamento delle lunghezze medie in funzione dei tempi.



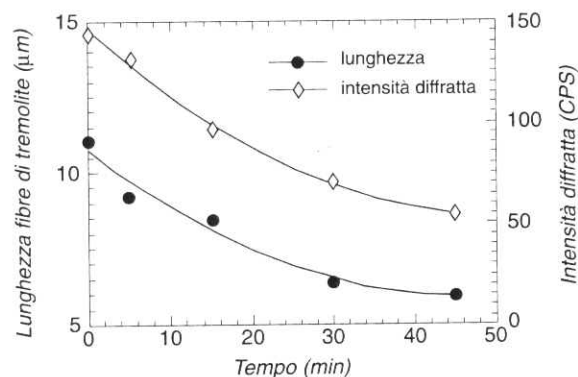
**Fig. 1.** - Comminuzione delle fibre di tremolite nella dolomite: è riportata la dipendenza della lunghezza media e del diametro medio delle fibre dal tempo di macinazione.



**Fig. 2.** - Comminuzione delle fibre di tremolite nella dolomite: è riportata la dipendenza della lunghezza media delle fibre e dell'intensità diffratta dal tempo di macinazione.



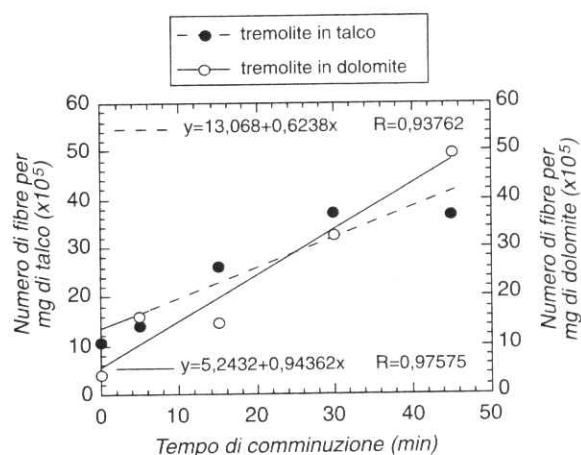
**Fig. 3.** - Comminuzione delle fibre di tremolite nel talco: è riportata la dipendenza della lunghezza media e del diametro medio delle fibre dal tempo di macinazione.



**Fig. 4.** - Comminuzione delle fibre di tremolite nel talco: è riportata la dipendenza della lunghezza media delle fibre e dell'intensità diffratta dal tempo di macinazione.

Nel caso della tremolite ad abito prismatico l'iniziale netto aumento dell'intensità diffratta osservata nelle prime fasi di macinazione della tremolite fibrosa è assente; questo diverso comportamento presumibilmente dipende dal fatto che in questo caso manca l'effetto di orientamento sul filtro delle fibre liberate dalla macinazione.

La risposta diffrattometrica della tremolite prismatico mostra analogamente alla tremolite fibrosa un andamento simile all'andamento della cominuzione; una analisi di correlazione conferma che lunghezze e diametri geometrici medi sono strettamente correlati con la risposta diffrattometrica ( $r = 0,975$  con  $p < 0,005$  nel caso delle lunghezze e  $r = 0,975$  con  $p < 0,005$  nel caso dei diametri).



**Fig. 5.** - Comminuzione delle fibre di tremolite in campioni di talco e di dolomite: è riportata la dipendenza del numero di fibre per milligrammo di materiale dal tempo di macinazione.

**Tabella 3.** - Medie geometriche dei parametri e risposte diffrattometriche per le fibre di tremolite nel talco dopo differenti tempi di cominuzione

Tempi di cominuzione (min)	Lunghezza (μm) MG (DSG)	Diametro (μm) MG (DSG)	CPS per 400 μg MA (DS)
0	11 (2,1)	4,3 (2,1)	144 (12,5)
5	9,2 (1,8)	3,7 (1,8)	130,3 (11,8)
15	8,4 (1,8)	2,8 (1,7)	96,2 (4,8)
30	6,4 (1,8)	2,3 (1,8)	69,9 (2,4)
45	6,0 (1,7)	2,2 (1,7)	54,3 (5,8)

MG: media geometrica; MA: media aritmetica; DSG: deviazione standard geometrica; DS: deviazione standard; CPS: conteggi per secondo.

E' stata valutata, per ogni tempo di macinazione, la concentrazione delle "particelle" di tremolite nel talco (numero di particelle/mg di talco) contando il numero di particelle su di una porzione nota del filtro (100 campi del microscopio); in Fig. 5 è mostrato l'andamento della concentrazione delle "particelle" di tremolite in funzione del tempo di macinazione.

### Conclusioni

Il comportamento dei due tipi di tremolite (tremolite ad abito fibroso e tremolite ad abito prismatico) appare molto diverso durante la comminuzione (Fig. 1 e 3); in particolare la lunghezza delle "fibre" tende a decrescere rapidamente nelle prime fasi della comminuzione mentre al contrario la lunghezza della "tremolite prismatico" varia in maniera piuttosto uniforme durante tutta la macinazione.

In tutti e due i casi la risposta diffrattometrica è fortemente correlata con l'andamento della comminuzione, anche più correlata di quanto è stato osservato per il crisotilo durante lo stesso tipo di comminuzione "dolce" ad umido [5].

Questi risultati evidenziano con forza quanto sia critica la fase di comminuzione di questo tipo di amianto anfibolico (e probabilmente degli altri tipi di amianti anfibolici con la stessa struttura cristallina) nella preparazione dei campioni per una misura di concentrazione ponderale mediante diffrattometria X, e dimostra infine la inderogabile necessità di standardizzare la metodica per poter ottenere risultati confrontabili fra diversi laboratori.

Ricevuto il 19 ottobre 1998.

Accettato il 2 febbraio 1999.

### BIBLIOGRAFIA

1. LANGE, B.A. & HAARTZ, J.C. 1979. Determination of microgram quantities of asbestos by X-ray diffraction. Chrysotile in thin dust layers of matrix materials. *Anal. Chem.* **51**(4): 520-525.
2. PULEDDA, S. & MARCONI, A. 1989. Quantitative X-ray diffraction analysis of four types of amphibolic asbestos by the silver membrane filter method. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.* **36**: 209-220.
3. LANGER A.M., WOLFF M.S., ROHL, A.N. & SELIKOFF, I.J. 1978. Variation of properties of chrysotile asbestos subjected to milling. *J. Toxicol. Environ. Health* **4**: 173-188.
4. OCCELLA, E. & MADDALON, G. 1963. X-ray diffraction characteristics of some types of asbestos in relation to different techniques of comminution. *Med. Lav.* **54**(10): 628-636.
5. PULEDDA, S. & PAOLETTI, L. 1994. Study of the effect of comminution on the diffractometric response of chrysotile contained in a bulk sample. *Ann. Occup. Hyg.* **38**: 59-65.
6. ITALIA. MINISTERO DELLA SANITA'. 1994. Decreto Ministeriale del 6 settembre 1994. Normative e metodologie tecniche di applicazione dell'art. 6, comma 3, e dell'art. 12, comma 2, della legge 27 marzo 1992, n. 257, relativa alla cessazione dell'impiego dell'amianto. *GU* n. 220 (suppl. ord.) del 20 settembre 1994.
7. PULEDDA, S. & MARCONI, A. 1991. Study of the count-to-mass conversion factor for asbestos fibres collected at the emissions of three industrial plants. *Ann. Occup. Hyg.* **35**(5): 517-524.
8. PAOLETTI, L., DI OCIAIUTI, M., FALCHI, M., PISANI, D. & ZIEMACKI, G. 1991. Quantitative analysis of airborne breathable particles: a comparison between different analytical techniques. *Atmosph. Environ.* **25B**: 237-242.
9. SCHNEIDER, T., DAVIES, L.S.T., BURDETT, G., TEMPELMAN, J., PULEDDA, S., JORGENSEN, J., BUCHANAN, D. & PAOLETTI, L. 1998. Development of a method for the determination of low contents of asbestos fibres in bulk material. *Analyst* **123**: 1393-1400.
10. PULEDDA, S. & MARCONI, A. 1990. Quantitative X-ray diffraction analysis of asbestos by the silver membrane filter method: Application to chrysotile. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **51**(3): 107-114.