



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA CIVILE E INDUSTRIALE

Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente

Analisi dei suoli contenenti amianto ai fini della gestione in sicurezza di siti contaminati

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle Nanotecnologie

Curriculum B: Ingegneria dei Materiali e delle Materie Prime

Candidato:

Ivano Lonigro

Matricola 696602

Supervisore:

Prof.ssa Silvia Serranti

Supervisore esterno:

Dott. Sergio Malinconico (INAIL)

CICLO XXXV

Anno Accademico 2021-2022



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Indice

Introduzione	6
1. Amianto e suoli contaminati	8
<i>L'amianto</i>	8
<i>I suoli contaminati</i>	11
2. Tecniche analitiche	16
<i>Generalità</i>	16
2.1 Microscopia elettronica a scansione	20
<i>D.M. 06/09/1994</i>	23
2.2 Tecniche spettroscopiche	26
<i>Spettroscopia FTIR</i>	27
<i>Spettroscopia SWIR</i>	29
2.3 Elaborazione di dati spettroscopici	31
<i>Pretrattamenti</i>	32
<i>Principal Component Analysis</i>	33
<i>Regressione Partial Least Squares</i>	34
<i>Limiti di rilevabilità – quantificazione</i>	35
3. Materiali e metodi	37
3.1 Campioni studiati	38
<i>Suolo non contaminato</i>	38
<i>Crisotilo di Balangero</i>	39
<i>Lastra in cemento-amianto</i>	40
<i>Campioni di suolo a concentrazioni note</i>	41
3.2 Microscopia elettronica a scansione	43
3.3 Spettroscopia FTIR	47
3.4 Spettroscopia SWIR	50
3.5 Elaborazioni di dati spettroscopici	52
4. Risultati sperimentali	54
4.1 Microscopia elettronica a scansione	54
<i>Crisotilo di Balangero</i>	55
<i>Suolo non contaminato e acqua ultrapura</i>	57
<i>Lastra in cemento-amianto</i>	61
<i>Suolo con cemento-amianto</i>	64
4.2 Spettroscopia FTIR	75
<i>Crisotilo di Balangero</i>	76

<i>Suolo non contaminato</i>	79
<i>Lastra in cemento-amianto</i>	80
<i>Suolo con cemento-amianto – analisi qualitative</i>	83
<i>Suolo con cemento-amianto - analisi quantitative</i>	85
4.3 Spettroscopia SWIR	89
<i>Crisotilo di Balangero</i>	89
<i>Suolo non contaminato</i>	90
<i>Lastra in cemento-amianto</i>	91
<i>Suolo con cemento-amianto – analisi qualitative</i>	93
<i>Suolo con cemento-amianto - analisi quantitative</i>	94
5. Discussione	100
<i>Preparativa dei campioni</i>	100
<i>Microscopia elettronica</i>	102
<i>Spettroscopia infrarosso</i>	104
Conclusioni	107
Allegati	108
A1. SEM-EDS - calcolo concentrazione campione di suolo con CA all'1%	109
A2. SEM-EDS - immagini e spettri EDS di Particelle minerali allungate.....	110
A3. SEM-EDS – granulometria della popolazione di fibre.....	116
A4. FTIR - regressione PLS con correzione manuale della baseline	119
A5. SWIR - regressione PLS con SNV, derivata seconda e MC	122
A6. SWIR - regressione OPLS con OSC e MC.....	124
Bibliografia	126
Produzione scientifica personale	132
Ringraziamenti	133

Lista degli acronimi

American Standard and Test Method (ASTM)
Cemento-Amianto (CA)
Materiali Contenenti Amianto (MCA)
Elliptical Joint Confidence Region (EJCR)
Elongated Mineral Particles (EMP)
Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)
Fourier Transform Infrared (FTIR)
Fibre Vetrose Artificiali (FAV)
International Agency for Research on Cancer (IARC)
International Organization for Standardization (ISO)
Latent Variable (LV)
Limit of Detection (LOD)
Limit of Quantification (LOQ)
Mean Center (MC)
Medium Infrared (MIR)
National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)
Natural Occurring Asbestos (NOA)
Orthogonal Projection to Latent Structures (OPLS)
Orthogonal Signal Correction (OSC)
Policarbonato (PC)
Partial Least Squares (PLS)
Principal Component (PC)
Principal Component Analysis (PCA)
Root Mean Square Error (RMSE)
Savitzky-Golay (S-G)
Scanning Electron Microscopy (SEM)
Short Wave Infrared (SWIR)
Standard Normal Variate (SNV)
Splice Correction (SC)
United States Environmental Protection Agency (USEPA)
Variable Importance for Projection (VIP)

Introduzione

Numerose sono le tematiche legate all'amianto che rivestono una notevole importanza e che periodicamente rientrano nel dibattito pubblico. Ancora vi sono insediamenti industriali, concentrati in alcune nazioni, nei quali l'amianto viene estratto e lavorato, principalmente per produrre materiali coibenti ed ignifughi, mentre diverse economie in via di sviluppo tuttora si basano sull'utilizzo di tali prodotti. I numerosi Paesi che hanno fatto uso dei prodotti contenenti amianto fino alla fine del secolo scorso sono oggi alle prese con la bonifica di edifici e siti contaminati. La conseguenza di questo scenario complesso è che rischi per la salute legati alla diffusione dei materiali contenenti amianto sono ancora presenti in tutti i Paesi del mondo, seppure con diversi livelli di intensità.

La corretta gestione dei materiali contenenti amianto (e dei rischi per la salute connessi) non può che passare da una conoscenza adeguata dei diversi fattori, ambientali ed antropici, che influenzano gli scenari espositivi. Nel corso degli anni, i contributi forniti dalla ricerca scientifica al miglioramento delle capacità analitiche sono stati numerosi, anche grazie allo sviluppo tecnologico. In particolare, l'attenzione della comunità tecnico-scientifica si è gradualmente spostata dall'analisi dell'amianto aerodisperso nei luoghi di lavoro (caratterizzati da elevati livelli di rischio) a quella dell'amianto in altre matrici ambientali, quali i suoli e le acque, passando dall'analisi dei prodotti antropici. Tale ambito è alquanto vasto, arrivando a comprendere anche le tecniche idonee alla caratterizzazione e al monitoraggio dei siti interessati da amianto naturale.

Una delle principali criticità rilevata nel settore è legata ai livelli di incertezza che inevitabilmente accompagnano la conoscenza dell'inquinamento, in termini sia qualitativi che quantitativi. In particolare, per i suoli e le terre e rocce da scavo, si rileva la necessità di adottare metodologie di campionamento ed analisi caratterizzate da una complessità proporzionale all'eterogeneità delle matrici indagate, i.e. quasi sempre elevata. Inoltre, quando è necessario effettuare una valutazione dei rischi da esposizione a fibre aerodisperse per i lavoratori, oltre alla frazione in massa occorre considerare la potenziale concentrazione di amianto nell'aria, anche a livello potenziale, generata o generabile a seguito della dispersione della frazione fine

del suolo. Una conseguenza di tale complessità è il ricorso a modalità insostenibili di gestione, ad esempio tramite smaltimento in toto di rifiuti misti, comprensivi di una frazione non contaminata che, tramite tecniche adeguate, potrebbe essere individuata, selezionata e recuperata.

La presente Tesi di dottorato, finanziata dal Dipartimento Innovazioni Tecnologiche dell'INAIL (DIT) nell'ambito di una collaborazione tra questo e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali Ambiente (DICMA), è incentrata sullo studio e la valutazione delle migliori tecniche per la preparativa e l'analisi dell'amianto nei suoli. Lo scopo principale del progetto è fornire un contributo per il miglioramento dei metodi analitici tradizionali, penalizzati da limiti importanti, e testare l'efficacia di metodi analitici innovativi, che potrebbero consentire importanti passi avanti in situazioni specifiche, quali le attività di screening/monitoraggio dei siti contaminati.

Nel Capitolo 1 si riporta una breve descrizione delle problematiche legate all'amianto, che fanno da cornice al presente lavoro. Quindi, nel Capitolo 2, si riassumono i metodi analitici, con un focus sui suoli. I materiali e i metodi utilizzati per la preparativa e l'analisi dei campioni sono riportati nel Capitolo 3, mentre i risultati e la discussione degli stessi si trovano nei Capitoli 4 e 5, rispettivamente.

Le attività di ricerca condotte hanno permesso di individuare le potenzialità applicative di diversi metodi analitici, le principali criticità da risolvere e le prospettive di ricerca introdotte.

1. Amianto e suoli contaminati

L'amianto

Amianto o *asbesto* è un termine commerciale che comprende alcuni silicati idrati con abito fibroso, facilmente separabili in fibre sottili e flessibili, resistenti alla trazione e al calore e chimicamente stabili. Il gruppo comprende un serpentino, il *crisotilo*, più cinque anfiboli: *actinolite*, *antofillite*, *grunerite*, *riebeckite* e *tremolite*. Le caratteristiche principali sono riportate nella Tabella 1.1.

Tab. 1.1: Formula chimica, colore e caratteristiche salienti dei minerali di amianto. Modificata da IARC (2012).

Nome	Formula chimica	Colore	Caratteristiche principali
<i>Fillosilicati (gruppo dei serpentini) con abito fibroso</i>			
Crisotilo	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Da bianco a grigio, con tonalità verdastre	Comune; fibre sottili (< 0,5 μm) con alta flessibilità e debole resistenza agli acidi; elevato interesse commerciale
<i>Inosilicati a doppia catena (Gruppo degli anfiboli) con abito fibroso</i>			
Actinolite	$Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Verde	Meno comune del crisotilo e della crocidolite; fibre fragili e poco resistenti agli acidi; scarso interesse commerciale
Amosite	$(Mg, Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Marrone-giallastra, grigia	Meno comune del crisotilo e della crocidolite; fibre lineari con buona flessibilità e resistenza agli acidi; elevato interesse commerciale
Antofillite	$(Mg, Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Grigia, bianca, grigio-marrone, verde	Piuttosto rara; fibre corte e fragili con buona resistenza agli acidi; basso interesse commerciale
Crocidolite	$Na_2(Fe^{2+}_3Fe^{3+}_2)Si_8O_{22}(OH)_2$	Da blu cobalto a blu-lavanda, blu-verdastro	Comune; fibre più spesse e meno flessibili rispetto a quelle di crisotilo; buona resistenza agli acidi; elevato interesse commerciale
Tremolite	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Grigio-biancastra, verde-giallastra, blu	Meno comune del crisotilo e della crocidolite; fibre fragili e con buona resistenza agli acidi; scarso interesse commerciale

I cinque anfiboli possono presentarsi in diverse forme, per questo si aggiunge l'aggettivo *fibroso* o *d'amianto* dopo il nome del minerale. La riebeckite fibrosa è più nota col nome comune

crocidolite, mentre la grunerite fibrosa come amosite. L'amianto rientra nell'ampio gruppo delle *particelle minerali allungate* (*Elongated Mineral Particles - EMP*), che comprende numerosi minerali con abito fibroso, aciculare, e finanche frammenti di specie aventi abito prismatico (*frammenti di clivaggio*). In natura l'amianto può essere presente in grandi giacimenti, distribuiti in modo discontinuo e costituiti principalmente da crisotilo (vedi Figura 1.1), oppure può essere trovato come contaminante in altre formazioni (Vignaroli et al. 2011). Ad esempio, il crisotilo e secondariamente la tremolite possono trovarsi nei depositi di talco.



Fig.1.1: Serpentinite contenente un'elevata frazione di crisotilo.

Le prime evidenze sugli effetti dovuti all'inalazione dell'amianto sulla salute umana sono emerse già all'inizio del XX secolo (Doll 1993). Dal 1973 i sei minerali sono classificati tra le sostanze del Gruppo 1 (cancerogene) dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) (1973, 2012). L'inalazione delle fibre aerodisperse è la via principale di esposizione, mentre non vi è accordo sugli effetti provocati dall'ingestione di fibre – che avviene quasi esclusivamente attraverso l'acqua. Molti fattori, legati principalmente alla morfologia delle fibre e alla composizione chimica, ne influenzano la patogenicità. Per quanto riguarda gli aspetti morfologici, le fibre più lunghe di circa 10 μm non vengono inglobate facilmente dai macrofagi

degli alveoli polmonari. Di conseguenza, la lunghezza è considerata il parametro che influenza maggiormente la cancerogenicità (IARC 1973, 2012; NIOSH 2011; Roggli 2015).

L'amianto è utilizzato da secoli per le sue proprietà isolanti, ignifughe, fonoassorbenti e tessili, definite "insuperabili", che hanno portato ad un grande successo commerciale, soprattutto per il crisotilo, la crocidolite e l'amosite. Dal dopoguerra risultano complessivamente prodotte in Italia circa tre milioni e ottocentomila tonnellate di amianto grezzo, con un'importazione di circa un milione e novecentomila tonnellate (Paglietti et al. 2022). Sulla base delle evidenze epidemiologiche, a partire dagli anni Settanta l'utilizzo dei Materiali Contenenti Amianto (MCA – con tale accezione si comprendono esclusivamente i prodotti antropici) è stato gradualmente regolamentato. In molti Paesi e sono stati stabiliti limiti di esposizione alle fibre aerodisperse, prima per i lavoratori e poi per la popolazione (EC 1999; EPC 2009) .

D'altra parte, molti Paesi (ad es. Russia, Kazakistan e Cina) continuano a estrarre l'amianto, trasformarlo e commercializzarlo. Altri ancora (ad es. India) ne importano e utilizzano ingenti quantitativi. La produzione mondiale è stata stimata in 1,2 milioni di tonnellate nel 2021 (USGS 2022). Si prevede che i prodotti in *Cemento-Amianto* (CA), come tegole ondulate, lastre, tubi e pannelli, continueranno a essere quelli più commercializzati. Il CA è costituito da una matrice cementizia rinforzata da un quantitativo di fibre (generalmente crisotilo, seguito da amosite e crocidolite) che varia tra il 10 e il 20% in peso. I principali utilizzi del CA sono elementi per strutture edili (ad es. tettoie per case, capannoni industriali e agricoli, ecc.) e per reti di trasporto/servizi (treni, condotte idriche, etc.). Tra le varie forme di contaminazione causate dall'amianto, il CA rappresenta una sorgente particolare, spesso considerata a parte dalla legislazione, sia a causa della sua diffusione, sia per la capacità intrinseca (seppur variabile a seconda dello stato di degrado) di trattenere le fibre (WA 2021).

I suoli contaminati

Essendo state poco regolamentate, le matrici ambientali diverse dall'aria sono state anche poco studiate. Gli interessi rivolti all'analisi ed alla gestione dell'amianto nei suoli sono nati nei Paesi che hanno vietato l'uso dei MCA e iniziato a bonificare i siti contaminati. Un caso particolare è costituito dalle ex-miniere di amianto, che sono state oggetto di importanti studi (Turci et al. 2016).

L'amianto può essere rilasciato nelle matrici ambientali sia da sorgenti naturali che antropiche (Bowes et al. 1977). I depositi naturali di amianto, essendo spesso intensamente tettonizzati e fragili, possono cedere a deboli sollecitazioni meccaniche e trasformarsi in materiale incoerente, che può andare facilmente incontro a pedogenesi (Burrigato et al. 2010). I suoli contenenti amianto per cause naturali afferiscono alla categoria dei *Naturally Occurring Asbestos* (NOA) (Guercio et al. 2021).

La presenza di suoli e terreni contaminati da amianto è diffusa nel nostro Paese in maniera eterogenea, con hot-spot nelle aree industriali e nelle zone orogenetiche (Alpi e Appennini) (Guercio et al. 2021). Negli ecosistemi antropizzati le sorgenti principali sono rappresentate dagli MCA utilizzati nelle strutture edilizie, quali lastre, piastrelle e pannelli di CA, rilasciati (spesso in massa) da attività antropiche pregresse (ex-stabilimenti industriali, discariche abusive, etc., vedi ad esempio la Figura 1.2) o da fenomeni naturali estremi (terremoti, trombe d'aria, alluvioni, etc.) (WA 2021; Ricchiuti, Bloise, and Punturo 2020). In assenza di una corretta gestione dei rifiuti da essi generati questi materiali possono facilmente essere rinvenuti nei suoli e nelle terre e rocce da scavo (Western Australia, 2014).



Fig.1.2: Suolo contaminato da pezzi di tubazioni in CA (Paglietti et al. 2022).

Tra i siti contaminati ricadenti in territorio nazionale, si ricordano:

- i Siti di Interesse Nazionale (SIN) di Broni e Bagnoli, ex stabilimenti di produzione del CA, nei cui terreni sono stati rilevati *layers* di amianto ed MCA frantumati;
- i SIN di Balangero e Biancavilla, ascrivibili a siti NOA, in cui vi è stata estrazione a scopi commerciali di rocce e suoli/terreni contenenti amianto o contaminati da fibre asbesto-simili (fluoro-edenite);
- il Sito di Interesse Regionale (SIR) del Fiume Sarno, in cui è stata rilevata una diffusa presenza di frammenti di MCA, generati dall'alluvione del maggio 1998, dispersi nei suoli/terreni e nei sedimenti del letto del fiume.

Fondamentalmente, la modalità più opportuna di gestione dei suoli contenenti amianto dipende dai risultati della valutazione del rischio di esposizione a fibre aerodisperse, liberatesi a seguito dell'interazione con le persone (es. lavorazioni del terreno). Il parametro chiave è dunque la concentrazione di fibre in aria, attuale o attesa. In generale, i livelli di concentrazione di amianto nelle matrici ambientali possono variare molto a seconda di diversi fattori, tra loro interagenti e tipicamente sito-specifici. I principali sono: i) il tipo di sorgenti, ii) le modalità/intensità di interazione umana con esse, iii) le condizioni meteorologiche. Ad esempio,

i suoli e le terre/rocce da scavo possono generare livelli elevati di fibre aerodisperse in caso di intenso disturbo antropico (es.: attività di bonifica, scavo di terreni, riprofilatura di pendii, tunneling, ecc.) e condizioni di scarsa umidità (Addison et al. 1988; Jones et al. 2010).

La capacità di rilasciare fibre dipende principalmente dalla *friabilità* del materiale-sorgente, a sua volta influenzata dalle caratteristiche fisico-chimiche della matrice. In particolare, nei suoli e nelle terre e rocce da scavo, l'amianto può trovarsi essenzialmente in tre forme, ordinate secondo livelli di rischio crescenti (WA 2021):

1. frammenti più o meno grandi di MCA compatti, in condizioni di alterazione da nulla a lieve;
2. porzioni di MCA friabili *ab-origine*, o resi tali a seguito di intensa degradazione;
3. fibre e fasci fibrosi liberi (rilasciate in precedenza da sorgenti primarie antropiche o naturali).

La prevalenza di una o l'altra forma ha importanti conseguenze sui livelli di fibre rilasciabili in aria e, quindi, sulla scelta delle modalità e tecniche di gestione più opportune. Il terzo caso è, ovviamente, il più pericoloso. È stato stimato che un livello di 0,01% in peso di fibre libere nella frazione fine del suolo dovrebbe mantenere i livelli di amianto aerodisperso al di sotto di 0,001 fibre per millilitro (f/ml) (Swartjes and Tromp 2008). Utilizzando l'algoritmo dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), ciò corrisponde a un rischio di sviluppare il mesotelioma nella popolazione esposta compreso tra 10^{-6} e 10^{-5} (WHO 2020). Tali valori sono stati presi a riferimento nei Paesi che hanno stabilito le soglie di concentrazione di amianto nel suolo – spesso coincidenti con gli obiettivi di bonifica (vedi Tabella 1.2).

Tab.1.2: Valori limite e riferimenti legislativi per l'amianto nel suolo in alcuni Paesi.

Paese	Valore Limite (% in peso)	Riferimento normativo
Italia	0,1 – 0,01	D.lgs. 152/2006 (Governo-Italiano 2006); D.M. 1° marzo 2019, n. 46 (Ministero-dell'Ambiente-(MATTM) 2019)
Olanda	0,01	<i>Regeling bodemkwaliteit</i> (Soil Quality Regulation) (Dutch-Ministry-of-VROM 2007)
Australia Occidentale	0,05 – 0,001	Asbestos in soils screening levels (WA 2021)
USA	Variabile (sito-specifico)	Framework for estimating asbestos-contaminated Superfund sites (USEPA 2008)

L'utilizzo di valori limite di concentrazione nelle matrici ambientali ha consentito in molti casi di evitare il ricorso a complesse tecniche di valutazione del rischio di inalazione, procedendo speditamente con la gestione dei materiali indagati. Infatti, prevedere quali e quante fibre di amianto si disperderanno nell'aria a seguito di un disturbo, quando è nota solo la concentrazione nella fonte, è un compito praticamente impossibile (Perry 2004; Wroble, Frederick, and Vallero 2020). La motivazione principale è legata alla morfologia fibrosa, che condiziona le caratteristiche fluido-dinamiche dei minerali di amianto e impedisce di effettuare simulazioni attendibili, per carenza di modelli matematici adeguati. Un metodo alternativo alla stima dell'esposizione condotta a partire dalla sola caratterizzazione ambientale consiste nel misurare direttamente l'esposizione delle persone, ad esempio tramite l'*Activity Based Sampling* (ABS), che include la misurazione dell'amianto nel volume di respirazione dei lavoratori durante attività che coinvolgono il materiale contaminato (USEPA 2007).

Per quanto si possa restringere l'ambito di indagine alla sola frazione in massa, le attività di caratterizzazione e gestione del suolo contaminato non risultano ancora sufficientemente normate e pongono problematiche significative, correlabili alla complessità strutturale e composizionale di tale matrice. Per affrontare l'eterogeneità insita nei suoli, molti dei protocolli tecnici disponibili prevedono la raccolta di numerosi campioni, spesso composti dall'unione di più incrementi. Per quanto attiene alle analisi, queste vengono tradizionalmente eseguite in laboratorio, con tecniche di microscopia elettronica, altrettanto sensibili quanto complesse, che purtroppo non garantiscono dati replicabili e rappresentativi. Nel panorama nazionale e internazionale sono state proposte diverse alternative, che però presentano limiti importanti (vedi Cap.2).

Le proprietà fisico-chimiche che hanno reso l'amianto così utile per molte applicazioni tecniche sono le stesse che causano problemi in fase di bonifica – ad esempio, resistenza ai trattamenti chimici, biologici e termici che sono frequentemente utilizzati per altri inquinanti. Così, in caso di contaminazione della frazione fine, si fa quasi sempre ricorso allo smaltimento in discarica – a meno che non si tratti di un sito NOA caratterizzato da contaminazione diffusa. In quest'ultimo caso, solitamente si opta per una gestione *on-site*, tramite tecniche di ingegneria naturalistica, restrizione delle attività umane e monitoraggi ambientali. I siti NOA si trovano solitamente in aree rurali e montane e interessano piccole comunità; tuttavia, i rischi possono risultare localmente elevati, in caso gli altri fattori di rischio siano sfavorevoli (Lee et al. 2008). Quando invece è noto che: i) la contaminazione è causata solo da MCA e ii) questi *non* sono divenuti friabili a seguito della degradazione, la bonifica può consistere nella separazione manuale/meccanica della frazione contaminata, spesso relegata alla componente grossolana del terreno. Tale modalità di gestione può contribuire notevolmente agli obiettivi di economia circolare (WA 2021; Paglietti et al. 2022).

2. Tecniche analitiche

Generalità

I metodi analitici contengono indicazioni per il campionamento, la preparativa e l'analisi dei campioni, nonché la presentazione dei risultati ottenuti. La scelta di un metodo dipende essenzialmente dallo scopo dell'analisi (Cahill 2020). Tra i parametri più importanti che li caratterizzano, vi sono ad esempio l'errore e il limite di rilevabilità. Quest'ultimo, detto *Limit of Detection* (LOD), rappresenta la concentrazione minima dell'analita che il metodo è in grado di identificare (con un livello di incertezza comunemente pari al 5%).

I metodi analitici per l'amianto aerodisperso e per i MCA sono ben consolidati. Questi costituiscono i principali strumenti tecnici per adempiere alle normative inerenti alla salute e alla sicurezza dei lavoratori e della popolazione, nonché alla protezione dell'ambiente (WHO 2020; OSHA 2006; EPC 2009). I metodi per la misurazione delle fibre aerodisperse deposte su membrane filtranti sono basati sulla *microscopia ottica/elettronica*, mentre le tecniche convenzionali per l'analisi di materiali in massa comprendono anche la *Diffrattometria dei Raggi X* (DRX) e la *spettroscopia a Infrarossi in Trasformata di Fourier* (FTIR). Le ultime due tecniche citate, tuttavia, garantiscono limiti di rilevabilità uguali o superiori all'1% in peso, inadeguati per un confronto con la maggior parte dei valori limite adottati per l'amianto nei suoli (vedi Tab. 1.2); queste risultano invece efficaci per l'analisi della maggior parte dei MCA, nei quali l'amianto è stato tradizionalmente aggiunto in concentrazione superiore all'1% in peso, oppure nei casi di suoli a elevata concentrazione di amianto, quali ad esempio quelli circostanti le aree estrattive (Freemantle et al. 2022).

In Italia, il principale riferimento normativo per le procedure analitiche (e non solo) è il *Decreto Ministeriale 06 settembre 1994 (D.M. 06/09/1994)*, che riporta i metodi per l'amianto aerodisperso (microscopia ottica ed elettronica) e per i MCA (DRX o microscopia ottica/elettronica) (MS 1994). Nell'ambito della microscopia ottica, si possono fare ulteriori distinzioni. La determinazione della concentrazione di fibre deposte su una membrana filtrante viene agevolmente eseguita tramite conteggio delle stesse con la tecnica del *contrasto di fase* (MOCF). Tale tecnica, tuttavia, non permette di identificare la singola specie minerale; quindi, risulta

inadeguata per condurre un'analisi qualitativa approfondita. Per tale scopo, è necessario ricorrere alla *Microscopia Ottica in Luce Polarizzata* (MOLP), tecnica decisamente più complessa della precedente. Sebbene la microscopia ottica, rispetto a quella elettronica, soffra di un minore potere risolutivo (intorno a 0,2 μm), l'uso combinato di screening allo stereomicroscopio e analisi MOLP risulta adeguato ed efficace per l'analisi quali-quantitativa della maggior parte dei MCA – anche grazie al maggiore quantitativo di campione analizzato a parità di tempo (serie ISO 22262). Al pari della DRX e della spettroscopia FTIR, quindi, la microscopia ottica può essere adeguata all'analisi di suoli con concentrazioni medie ed elevate di amianto – approssimativamente superiori o uguali all'1% in peso (California-Air-Resources-Board 1991; Wroble et al. 2017). Quando, però, lo scopo dell'analisi è la quantificazione dell'amianto contenuto in percentuali molto basse ($\leq 0,1\%$ in peso) all'interno di matrici complesse e altamente eterogenee quali quelle naturali, si fa spesso (ma non sempre) ricorso alla microscopia elettronica.

Per quanto riguarda l'analisi dei suoli, la maggior parte dei metodi (standard e non) è basata, oltre che sulla MOLP, sulla *Microscopia Elettronica a Scansione* (SEM – vedi Par. 3.3) o in *Trasmissione* (TEM). Tali metodi sono parzialmente sovrapponibili a quelli sviluppati per le fibre aerodisperse o gli MCA, ma adattati ad applicazioni specifiche, come ad esempio le *Standard Operating Procedures* (SOP) pubblicate dall'USEPA per l'analisi degli amfiboli fibrosi nella località di Libby (Montana). Tra i vari metodi pubblicati, l'unico standard con ampia diffusione è l'American Standard and Test Method (ASTM) D7521, basato su tecniche MOLP e/o TEM – in buona parte mutate da metodi preesistenti (ASTM 2013). Alcuni metodi generici per il campionamento, il trattamento e l'analisi dei suoli sono derivati da metodi sviluppati per i rifiuti (CEN 2002, 2005, 2006).

In Italia mancano norme tecniche specifiche per l'analisi dell'amianto nei suoli, quindi si adottano soluzioni sito-specifiche che ricorrono a adattamenti delle norme inerenti all'amianto e alla protezione dell'ambiente, sentito il parere degli organi di Controllo. L'utilizzo in sequenza di diverse tecniche microscopiche, a partire da quella a minor complessità/sensibilità/potere risolutivo (MOLP/XRD/FTIR) fino a quella più complessa e performante (microscopia elettronica), permette di ottenere una caratterizzazione approfondita e adeguata alle specifiche esigenze (ISO 2012).

Per quanto attiene alle tecniche analitiche innovative di maggiore interesse per l'analisi dell'amianto, queste appartengono principalmente alla *spettroscopia* e all'*analisi delle immagini*. Il motivo principale è che tali tecniche possono trarre notevoli vantaggi dai continui progressi nel campo dell'automazione, miniaturizzazione e informatizzazione/calcolo (Dixon and Taylor 1979; Pessanha et al. 2017). L'integrazione con tecniche statistiche sviluppate appositamente per l'analisi chimica, comunemente dette *chemiometriche*, rappresenta un prerequisito imprescindibile per un utilizzo efficace di tali tecniche, che tipicamente generano ampi e complessi dataset (vedi Par. 2.3).

Mentre per l'identificazione e conteggio delle fibre aerodisperse si fa sempre maggiore ricorso a tecniche di analisi automatica delle immagini, per l'analisi dell'amianto negli MCA e nelle rocce è frequentemente riportato l'utilizzo di tecniche spettroscopiche. In particolare, diversi casi studio hanno testato la *riflettanza (diffusa o totale attenuata) nell'IR in trasformata di Fourier (ATR/DRIFT-FTIR)*, l'*Hyperspectral Imaging (HSI)*, la *micro-fluorescenza a raggi-X (micro-XRF)* e la *micro-Raman* (vedi Tabella 2.1). Trattandosi di tecniche non distruttive, queste possono essere utilizzate senza complesse preparazioni del campione. Pertanto, il loro utilizzo potrebbe ridurre notevolmente tempi e costi analitici, almeno durante le attività di screening. Il principale inconveniente che affligge tali tecniche (dette appunto *di superficie*) è la scarsa penetrazione all'interno del campione. L'efficacia per il rilevamento e la quantificazione dell'amianto nei suoli dovrebbe essere ulteriormente verificata in termini di sensibilità e affidabilità.

Tab.2.1: Esempi di tecniche spettroscopiche innovative per l'analisi dell'amianto nelle rocce e negli MCA.

Tecnica analitica	Materiale analizzato	Obiettivo	Riferimenti
ATR/DRIFT-FTIR	MCA	Identificazione MCA	(Accardo et al. 2014; Zholobenko et al. 2021)
Raman/micro-Raman	Rocce	Identificazione minerali di amianto vs altri serpentini	(Rinaudo and Croce 2019; Petriglieri et al. 2021; Jehlička et al. 2009; Groppo et al. 2006; Dichicco et al. 2017)
Micro-XRF	Rifiuti da demolizione	Identificazione minerali di amianto	(Serranti et al. 2020)
HSI	Cemento-amianto	Identificazione minerali di amianto in matrici cementizie	(Bonifazi, Capobianco, and Serranti 2015, 2019)
HSI	Rifiuti da demolizione	Classificazione MCA	(Serranti and Bonifazi 2020; Bonifazi, Capobianco, and Serranti 2019)

Per quanto riguarda la caratterizzazione dei suoli, la riflettanza nell'infrarosso vicino o *Near-Infrared Spectroscopy* (NIRS) è sempre più applicata per valutare gli aspetti fisico-chimici e mineralogici, nonché la presenza di inquinanti (FAO 2022). I principali vantaggi di questa tecnica sono la facilità e velocità d'uso, unite ad una buona capacità di discriminare i composti chimici (analisi qualitativa), soprattutto grazie all'elevata risoluzione spettrale degli strumenti moderni.

Nei prossimi paragrafi, si descrivono le tecniche analitiche utilizzate nel presente lavoro. Queste sono state selezionate al fine di confrontare diverse tipologie di dati, acquisiti ed elaborati sia con un metodo tradizionale per i MCA dotato di elevata sensibilità (SEM), sia con metodi spettroscopici innovativi.

2.1 Microscopia elettronica a scansione

La microscopia elettronica è una tecnica analitica utilizzata in numerosi campi. Essenzialmente è basata sull'interazione tra il campione e un fascio elettronico, attraverso due configurazioni alternative: scansione (SEM) e trasmissione (TEM). La microscopia elettronica può eseguire analisi quali-quantitative precise ed è molto più sensibile della microscopia ottica, in quanto raggiunge ingrandimenti superiori a 30.000×. L'interazione campione-elettroni genera diverse forme di segnali, utilizzabili per estrarre altrettante tipologie di dati (immagini topografiche, figure di diffrazione, spettri R-X) grazie alla disponibilità di *detectors appositi*. L'osservazione di aree a diverso chimismo è condotta tramite il rilevamento degli elettroni *retrodifusi* (*backscattered*), che generano tipiche immagini di contrasto e la cui emissione varia con il numero atomico, mentre gli elettroni *secondari* sono utili per valutare forme e orientamento spaziale, grazie al maggiore potere di risoluzione (Lescano et al. 2017). L'identificazione mineralogica richiede l'esecuzione della *spettroscopia dispersiva a raggi X*, che può essere basata alternativamente sulla rilevazione dell'energia (EDS o EDX) o della lunghezza d'onda del fotone emesso dal campione nello spettro dei R-X (WDS), oppure ancora della *Diffrazione Elettronica su Area Selezionata* (SAED). La SAED permette di determinare le strutture cristalline, ma richiede l'uso del TEM.

Le tecniche spettroscopiche EDS e WDS, dette anche tecniche di "microanalisi", eseguono l'analisi elementare e permettono l'identificazione dei minerali tramite confronto con spettri di riferimento (NIOSH 1994). L'EDS è più utilizzata della WDS, ma soffre di una risoluzione spettrale inferiore (Meeker et al. 2006; Lucci et al. 2018). Per quanto attiene l'analisi dell'amianto, esistono metodi di analisi EDS speditivi, basati sulla misura diretta dei rapporti segnale/rumore dei picchi analitici (principalmente Si, Mg, Fe, Na, Ca) e altri, più complessi, basati sulla collezione preliminare di spettri di riferimento, volta a calibrare il sistema in uso con i rapporti d'intensità dei picchi analitici (in particolare Mg/Si, Fe/Si e Ca/Si) propri di ogni minerale di amianto (e ogni sua varietà). In Figura 2.1 si riportano i grafici estratti dalla norma ISO per l'analisi dell'amianto aerodisperso, che supportano l'esecuzione del secondo metodo (ISO 2019).

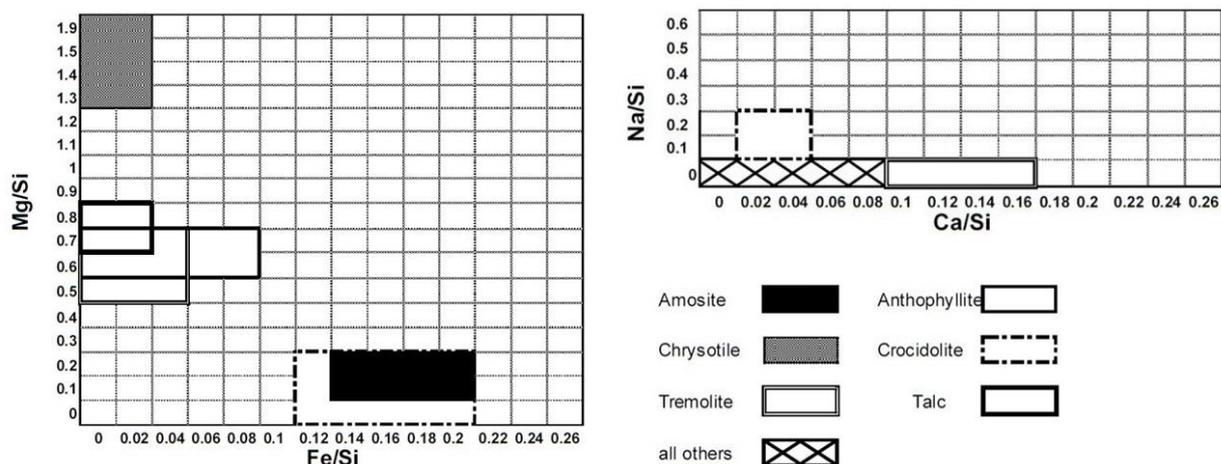


Fig.2.1: Template con i range dei rapporti tra i picchi analitici degli spettri EDS in fibre di riferimento di amianto e talco. Fonte: ISO 14966:2019.

La preparazione dei campioni di suolo ed MCA per analisi qualitative al SEM è relativamente semplice (nei SEM a pressione variabile/ambientale si può inserire il campione e analizzarlo senza alcuna preparazione), mentre l'analisi quantitativa richiede l'adozione di procedure più complesse. Quest'ultima si basa principalmente sul metodo della macinazione e dispersione in acqua distillata, seguita dalla filtrazione di un'aliquota a concentrazione nota su membrana e conteggio delle fibre osservate (e classificate tramite EDS) in un certo numero di campi microscopici (ISO 2019; NEN 2017). Riguardo alla macinazione, questa è eseguita principalmente per omogeneizzare il campione sottoposto ad analisi, sia dal punto di vista granulometrico (riducendo le dimensioni delle particelle più grandi fino a valori ottimali per la visualizzazione al SEM – circa 100 μm) che composizionale. Un metodo alternativo consiste nella setacciatura, che permette di suddividere le analisi e rappresentare i risultati separatamente per classi granulometriche, ma richiede l'adozione di altre tecniche analitiche per le frazioni grossolane (ASTM 2013).

Relativamente alla tecnica della dispersione in liquido, parametri quali la concentrazione della soluzione di partenza e il volume delle aliquote filtrate possono variare, al fine di ottenere il carico desiderato sul filtro. Un carico corretto è tipicamente identificabile a occhio nudo, se emerge un minimo accenno di colorazione (Brackett, Clark, and Millette 1994). In generale, maggiore è l'aliquota filtrata (o minore la diluizione) e maggiore è la sensibilità dell'analisi al

microscopio (Chatfield and Dillon 1983). Per le analisi al SEM, i filtri essiccati vengono tagliati, incollati su supporti (*stub*) e, solitamente, ricoperti con uno strato conduttivo in oro o carbonio. Quest'ultimo è necessario a limitare l'accumulo di cariche elettriche nel corso dell'analisi. Per quanto riguarda l'analisi dell'amianto nei suoli, possono essere applicate ulteriori fasi preparative o altri trattamenti, quali la setacciatura o l'elutriazione (volte ad ottenere la granulometria desiderata e quindi alternative alla macinazione), oppure la riduzione gravimetrica della matrice tramite incenerimento, dissoluzione e/o sedimentazione frazionata (Berman and Kolk 1997; NEN 2017). I metodi standardizzati per il TEM, invece, impongono che i filtri vengano inceneriti; il residuo può essere rivestito o disperso.

La sensibilità varia principalmente con la mineralogia e il carico del filtro. È riconosciuto che la sensibilità del SEM sui MCA può raggiungere lo 0,0001 % in peso e il limite di quantificazione può scendere fino a 0,001 – 0,01 % (USEPA 1993; MS 1994).

La microscopia elettronica è probabilmente la tecnica migliore per eseguire il rilevamento e la quantificazione dell'amianto nel suolo (in Danimarca è stata adottata ufficialmente), ma presenta alcuni svantaggi. Il principale è che la rappresentatività dell'analisi è alquanto scarsa, a causa delle ridotte dimensioni dell'area osservabile in tempi consoni (nell'analisi quantitativa di solito si osserva lo 0,5% di un filtro da 25 mm) (ATSDR 2002). Un altro problema è causato dalla preparativa complessa richiesta dai metodi quantitativi. Un problema secondario della tecnica SEM-EDS è rappresentato dalla difficoltà di distinguere i membri isochimici del sistema ultramafico (crisotilo–lizardite–antigorite), ovvero i minerali costituenti le serpentiniti. A tal fine, è necessario ricorrere al TEM-SAED.

D.M. 06/09/1994

Il metodo contenuto nell'Allegato 1B del D.M. 06/09/1994 è rivolto sia a materiali in massa che polverulenti (quali il talco) e contiene indicazioni per analisi quantitative dell'amianto al SEM-EDS, ma può essere utilizzato anche per analisi qualitative, con opportune modifiche. La preparativa del campione consiste in:

1. macinazione in mulino fino a un intervallo granulometrico di 10 – 100 μm ,
2. sospensione di una quantità non inferiore a 0,1 mg in un volume noto di soluzione disperdente costituita da un tensioattivo in acqua deionizzata e filtrata;
3. filtrazione di un volume della sospensione contenente almeno 0,1 mg del campione su un filtro in policarbonato (PC) a foro passante di 0,2/0,4/0,8 μm ;
4. montaggio del filtro su un portacampioni (stub) per SEM e metallizzazione della sua superficie con Au mediante *sputtering* catodico.

Il SEM deve operare almeno a 20 KeV di energia del fascio elettronico incidente (qui la norma risulta obsoleta in quanto i moderni strumenti raggiungono ottime prestazioni con voltaggi inferiori) con una corrente del fascio elettronico compresa tra 90 e 100 μA . La distanza di lavoro deve essere tale da massimizzare l'efficienza di raccolta dei raggi X nel corso dell'analisi EDS. La procedura analitica dettata dalla norma è schematizzata come segue:

5. lettura a 1000–2000 ingrandimenti di un numero di campi microscopici adeguato al limite di rivelabilità richiesto;
6. riconoscimento mediante EDS delle fibre di amianto presenti e misura delle loro dimensioni;
7. calcolo dei volumi e dei corrispondenti pesi delle fibre di amianto utilizzando i pesi specifici dei minerali corrispondenti;
8. calcolo del peso totale di amianto sul filtro in base alla superficie di deposizione del campione, alla superficie del filtro letta, al numero e dimensioni delle fibre osservate e all'ipotesi di una distribuzione poissoniana delle fibre sul filtro.

In merito al punto 2, l'identificazione e la classificazione sono effettuate in base alla morfologia ed alla composizione chimica, considerando nello spettro EDS della fibra le righe degli elementi

caratteristici, con le attese intensità relative. Tuttavia, il D.M. non fornisce dettagli procedurali in merito.

Nel conteggio sono considerate tutte le fibre risolvibili, anche se presenti in aggregati, senza applicare soglie dimensionali – quest'ultime sono adottate dai metodi per l'amianto aerodisperso e dal metodo ASTM D7521 al fine di considerare le sole fibre *respirabili*. Le fibre non completamente comprese in un singolo campo sono considerate solo per la parte compresa nel campo stesso. Quelle raggruppate o sovrapposte con altre fibre/particelle sono state considerate solo per le porzioni chiaramente visibili e riconoscibili, mentre i fasci fibrosi sono stati contati come fibre singole, fintanto che le eventuali componenti *splittate* (i.e. fibre/fibrille divergenti da una o più estremità del fascio) fossero ivi incorporate, in tutto o in gran parte. Il volume di ciascuna fibra o fascio di fibre identificato come amianto è calcolato approssimando la morfologia delle particelle a cilindri di altezza pari alla lunghezza e diametro pari alla larghezza misurati. Per la massa, quindi, si utilizza una densità media di 2,6 g/cm³ per il crisotilo e di 3,0 gr/cm³ per gli anfiboli.

La formula per il calcolo della concentrazione (C) dell'amianto nel campione è la seguente:

$$C = \{[A \cdot (p_c + p_a)] / (n \cdot a \cdot P)\} \cdot 10^{-6} \text{ ppm} \quad [1]$$

dove:

A = area effettiva del filtro $\approx 314 \text{ mm}^2$ nel nostro caso;

a = area del campo di lettura $\approx 0.019 \text{ mm}^2$ nel nostro caso (2,000 \times);

n = numero campi di lettura;

P = peso totale del campione depositato sul filtro = 0,1 mg;

$p_c = d_c \cdot \sum_i v_i$ = peso totale fibre di crisotilo (mg);

$P_a = d_a \cdot \sum_i v_i$ = peso totale fibre di anfibolo (mg);

Con d_c e d_a , rispettivamente, valori medi di densità per il crisotilo e per gli anfiboli, e v_i = volume dell' i -esima fibra (di crisotilo o anfibolo), in mm³.

Il calcolo della % in peso può essere facilmente ottenuto sostituendo il fattore 10^{-6} con 100 nella [1]. L'errore sperimentale nella misura della concentrazione (C) di amianto nel campione è essenzialmente dovuto alla statistica del campionamento delle fibre durante la lettura del filtro

(il numero N delle fibre campionate su una data superficie presenta una distribuzione poissoniana se le fibre sono distribuite in modo casuale sul filtro) e alla larghezza dello spettro granulometrico delle fibre contenute nel campione (lo spettro granulometrico delle fibre di amianto prodotte nella macinazione di un campione generalmente è descritto bene da una distribuzione lognormale).

Se si considerano trascurabili gli errori relativi all'area totale del filtro letta al microscopio, all'area di un campo microscopico (a) e al peso del campione depositato sul filtro (P), allora la stima dell'errore nel calcolo della concentrazione (C) si riduce alla somma delle variazioni di peso medio (\bar{f}) e numero delle fibre registrate (N). Assumendo, infine, una distribuzione Poissoniana per (N), l'errore relativo $\Delta N/N$ può essere valutato, con buona approssimazione, con:

$$\Delta N/N \approx 1/\sqrt{N} \quad [2]$$

o, con più precisione, ricorrendo alle tavole numeriche relative alla distribuzione di Poisson. L'errore sul peso medio delle fibre del campione (\bar{f}) valutato mediante la media dei pesi delle (N) fibre individuate, può essere stimato mediante l'errore standard e:

$$\Delta \bar{f}/\bar{f} \approx e_s/\bar{f} \approx \sqrt{\frac{\sum_i (\bar{f} - f_i)^2}{N(N-1)}}/\bar{f} \quad [3]$$

Sommando gli errori sul peso medio e sul numero di fibre, l'errore totale diviene:

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} + \sqrt{\frac{\sum_i (\bar{f} - f_i)^2}{N(N-1)}}/\bar{f} \quad [4]$$

2.2 Tecniche spettroscopiche

La spettrometria o spettroscopia è una tecnica molto versatile, nata in ambito chimico e diffusa in numerosissimi campi, che permette di raccogliere dati generati dall'interazione tra luce e materia. Uno spettrometro è un dispositivo che permette la misura dello spettro di radiazione elettromagnetica, ovvero dell'intensità di energia al variare della lunghezza d'onda. La tecnologia maggiormente utilizzata sfrutta il principio di interferenza per scomporre la radiazione luminosa e misurarne l'intensità su un fotodiodo.

La spettroscopia nell'infrarosso, in particolare, è molto utilizzata in chimica analitica. L'interazione luce infrarossa-materia genera transizioni vibrazionali (cambiamenti nel momento di dipolo) nei legami chimici, suddivise in oscillazioni angolari (*bending*) e stiramenti (*stretching*). Tale interazione comporta l'assorbimento di fotoni IR a specifiche lunghezze d'onda, determinate dalla frequenza di vibrazione fondamentale di ogni legame chimico.

Diverse geometrie di acquisizione possono essere utilizzate (*trasmissione, riflessione, trasflessione, interazione*), per analizzare le altrettanto diverse tipologie/direzioni assunte dalla luce a seguito dell'interazione con la materia. Di base, una parte della radiazione incidente sul campione è riflessa, una parte viene trasmessa, l'ultima parte è assorbita. In base al principio di conservazione dell'energia, la somma dei parametri adimensionali riflettanza (ρ), trasmittanza (τ) e assorbanza (α) sarà uguale ad 1.

Nell'analisi in riflettanza dei materiali solidi, comunemente si assume $(\tau) = 0$, mentre nella configurazione in trasmissione è vero il contrario: $(\rho) = 0$. Il dato grezzo è costituito dal rapporto tra l'intensità di luce raccolta dal detector dopo l'attraversamento/riflessione del campione (I) e l'intensità di luce inviata sul campione stesso (I_0). In entrambi i casi, si può agevolmente trasformare lo spettro di riflettanza (ρ) o trasmittanza (τ) in assorbanza (α). Le caratteristiche fisico-chimiche proprie del materiale generano specifiche bande di assorbimento. Questo spettro caratteristico rappresenta una vera e propria "impronta" o "firma" del materiale stesso.

Spettroscopia FTIR

La spettroscopia nel medio IR (MIR) è una tecnica di spettroscopia vibrazionale che consente una rapida identificazione dei gruppi funzionali presenti nelle molecole e che è applicata in numerosi campi, come ad esempio lo studio delle proprietà fisico-chimiche del suolo. L'analisi in Trasformata di Fourier è una delle tecniche più utilizzate nell'ambito della spettroscopia MIR, soprattutto per lo studio dei minerali e la determinazione delle caratteristiche cristallografiche (tanto che l'espressione *spettroscopia FTIR* è generalmente riferita a questa regione spettrale). Di base, l'FTIR sfrutta l'interferometria per decomporre in n armoniche lo spettro registrato nel dominio del tempo, e successivamente restituire lo spettro corrispondente nel dominio delle frequenze, in cui ogni picco rappresenta un'armonica del segnale principale. I principali vantaggi della spettroscopia FTIR sono la velocità, l'affidabilità e la capacità di rilevare segnali relativamente deboli. Gli spettri vibrazionali possono essere raccolti sia su cristalli singoli che su polveri. La trasmittanza è la configurazione convenzionale, che permette di analizzare pochi milligrammi di campione, appositamente polverizzati, dispersi in una matrice salina (es. bromuro di potassio o cloruro di sodio) e pressati in pellet ("pasticche"). L'identificazione dell'analita è eseguita tramite osservazione dei picchi di assorbimento (analitici) registrati sul campione, mentre la quantificazione è solitamente condotta tramite curve di calibrazione (Della Ventura 2017).

Il metodo può essere adattato per l'analisi di filtri, previo incenerimento e miscelazione dei residui con i sali citati (Marconi, Balducci, and Valerio 1997). Altre configurazioni, di più recente diffusione, consentono l'analisi in riflettanza, che può essere *Diffusa* (DRIFT) o *Totale Attenuata* (ATR). Tali configurazioni permettono rispettivamente di analizzare la frazione del campione che aderisce ad un supporto abrasivo (tipicamente uno stick o un dischetto) oppure un frammento del campione tal quale. Alcuni casi di studio hanno riguardato l'analisi dei MCA (Accardo et al. 2014; Zholobenko et al. 2021). Si ritiene che le performance analitiche di tali metodi innovativi siano inferiori a quella tradizionale in trasmittanza, soprattutto in termini di sensibilità e limiti di rilevabilità/quantificazione.

La spettroscopia FTIR in trasmittanza è considerata una tecnica eccellente per caratterizzare i minerali, compresi quelli di amianto, soprattutto se accoppiata ad un'analisi elementale, come la *spettroscopia Mossbauer*, l'EDS o la DRX (Della Ventura 2017). I picchi analitici dei minerali si

trovano in bande caratteristiche del MIR, nell'intervallo 4.000–650 cm^{-1} . Il crisotilo, oltre a forti bande nelle stesse zone dei legami Si–O, esibisce una caratteristica doppia banda nella zona 3640–3680 cm^{-1} e una, più debole ma specifica, a circa 300 cm^{-1} , assegnata alle vibrazioni del legame Mg–OH (Marconi, Balducci, and Valerio 1997). Per quanto riguarda i suoli, i minerali argillosi e gli alluminio-silicati presentano assorbimenti dovuti allo stretching degli –OH, alcuni ben definiti a 3695 cm^{-1} (2706 nm) e 3622 cm^{-1} (2761 nm), altri più ampi intorno a 3400 cm^{-1} (2940 nm) (Tinti et al. 2015). Quest'ultimo è riferibile all'acqua legata alle argille, come anche quello intorno a 1630 cm^{-1} (6130 nm). Inoltre, gli spettri dei minerali argillosi mostrano un'intensa banda a circa 1048 cm^{-1} (9542 nm), relativa alle vibrazioni di stiramento dei gruppi Si–O, mentre le bande a 525 cm^{-1} (19048 nm) e 468 cm^{-1} (21367 nm) sono dovute rispettivamente al bending dei legami Al–O–Si e Si–O–Si.

La tecnica, assieme alla DRX, è raccomandata sia dal D.M. 06/09/1994 per l'analisi dei MCA (per concentrazioni di amianto approssimativamente $\geq 1\%$), sia dal D.lgs. 152/06 per la caratterizzazione dei siti contaminati, ma in nessun caso le procedure analitiche sono state standardizzate. Sebbene i picchi analitici possano essere individuati anche a concentrazioni molto basse (anche lo 0,001% in campioni di suolo), si ritiene che la tecnica abbia un limite di rilevabilità intorno all'1% in peso e che per concentrazioni inferiori il rapporto segnale/rumore sia troppo basso (Davies et al. 1996). Un *Limit of Detection* (LOD) intorno all'1% è adatto per la caratterizzazione di prodotti antropici, che contengono sempre amianto in frazione superiore allo 0,1% (solitamente maggiore dell'1%).

Uno dei problemi principali dell'analisi FTIR è che molti segnali si sovrappongono e non possono essere assegnati a un componente puro. Ciò causa difficoltà sia nell'identificazione che nel calcolo della concentrazione. Ad esempio, la materia organica interferisce con l'analisi delle argille, quindi è opportuno incenerire preventivamente il campione. Per l'amianto, i principali minerali interferenti sono il talco, la caolinite, la clorite e i serpentini non fibrosi. Siccome l'FTIR (come la DRX) può identificare i minerali ma non discriminare tra abiti/forme diverse, la presenza di analoghi non fibrosi è difficilmente risolvibile (es. antigorite). Si ritiene pertanto che l'applicazione nelle indagini ambientali non possa andare oltre lo screening di campioni con concentrazioni da medie ad elevate (Meeker et al. 2006; Campopiano et al. 2015). Un altro inconveniente della tecnica è la dipendenza da condizioni fisiche del campione, quali la

granulometria delle particelle, che possono influire sull'intensità dei segnali registrati. La riproducibilità degli spettri in trasmittanza dipende sostanzialmente dalla distribuzione granulometrica del campione; pertanto, il tempo di macinazione deve essere rigorosamente uniforme. Un tempo troppo breve (granulometria troppo grossa) tenderà ad aumentare il livello di base (*baseline*) e rendere meno specifiche le bande di assorbimento (risoluzione e forma di alcune di esse) a causa degli effetti di diffusione e riflessione della pastiglia. Un tempo troppo lungo, d'altro canto, può essere causa di alterazioni della struttura cristallina del campione, con conseguente aspecificità delle bande spettrali ottenute.

Spettroscopia SWIR

La spettroscopia *Short Wave Infrared* (SWIR) è basata sull'interazione tra la radiazione elettromagnetica compresa tra 1000 e 2500 nm e la struttura molecolare superficiale del campione. Tale regione spettrale (il cui utilizzo è nato in ambito di telerilevamento da satellite) è tecnicamente compresa all'interno della regione detta del vicino infrarosso o *Near infrared* (NIR) (ISO 2007). Siccome i limiti di quest'ultima sono spesso confusi, si è preferito adottare in questa sede l'espressione "spettroscopia SWIR". Le bande di assorbimento visibili in questa regione sono generate dalle interazioni e/o combinazioni delle vibrazioni fondamentali. Queste ultime tipicamente avvengono a lunghezze d'onda maggiori, ovvero nell'infrarosso medio (Blanco and Villarroya 2002).

La spettroscopia SWIR è una tecnica analitica molto efficace per individuare, in tempi ridotti, diverse caratteristiche chimiche dei materiali. Essa è applicabile con costi ridotti, tramite strumentazioni portatili, allo scopo di classificare in tempo reale (o quasi) diverse tipologie di materiali, anche tal quali. La tecnica è molto versatile e può essere utilizzata in diverse configurazioni, ad esempio a contatto con un campione solido/liquido (*point spectroscopy – proximal sensing*) o anche da remoto, tramite sensori montati su droni, aerei o satelliti (*remote sensing*). Le applicazioni principali riguardano lo studio dei materiali (materie prime, matrici ambientali, sottoprodotti e rifiuti) e la loro identificazione nell'ambito di processi lavorativi/industriali.

Le analisi qualitative sono tradizionalmente effettuate sugli spettri grezzi di riflettanza/assorbanza, tramite confronto con firme spettrali di campioni di riferimento, focalizzandosi sui picchi analitici. La geometria in riflettanza è comunemente utilizzata per la caratterizzazione dei materiali solidi, sia in massa che in polvere. In tale configurazione, la fonte di luce ed il detector sono posizionati dalla stessa parte – con angolazioni diverse rispetto al piano del campione per evitare artefatti.

Le analisi quantitative, tradizionalmente, sono condotte con il metodo della retta di calibrazione/taratura, prodotta con campioni a concentrazioni note. Tale procedura è piuttosto semplice per l'analisi di matrici relativamente omogenee, come i prodotti antropici, ma incontra alcune difficoltà quando si analizzano matrici ambientali, le cui caratteristiche variano continuamente nello spazio e nel tempo. Negli ultimi decenni, sono state messe a punto procedure statistiche di classificazione per individuare automaticamente la presenza/assenza di componenti e contaminanti all'interno di matrici complesse (vedi Paragrafo 2.3).

Per quanto concerne l'analisi dell'amianto nei suoli, la tecnica è stata utilizzata prevalentemente a scopo di studio, screening e supporto di tecniche tradizionali (CDPHE 2007). L'*U.S. Environmental Protection Agency* (USEPA) ha pubblicato, diversi anni fa, una procedura standard per le attività di screening dei siti contaminati, basata su setacciatura/macinazione del campione, analisi in riflettanza (comprensiva della luce visibile) e identificazione per confronto visivo con gli spettri di riferimento raccolti dall'*U.S. Geological Survey* (USGS) (ISSI 2000).

I picchi analitici del crisotilo nella regione dello SWIR sono stati identificati a 1385 nm e a 2320 nm, rispettivamente causati dal primo *overtone* dello stretching dei gruppi –OH e dalla combinazione di stretching dei gruppi –OH con i modi di deformazione dei legami Mg–OH (Clark et al. 1990; Lewis et al. 1996). Tuttavia, nessuno di questi picchi, preso singolarmente, può garantire la presenza di crisotilo in un campione incognito, in quanto altri fillosilicati mostrano assorbimenti in punti dello spettro estremamente vicini a quelli citati (Clark et al. 1990). Come tutte le tecniche spettroscopiche, anche questa soffre dell'importante limitazione di non consentire una distinzione tra forme/abiti dei minerali. Per tale motivo, l'analisi dell'amianto è preferibilmente supportata da indagini volte a confermare la presenza di fibre – in molti casi, può essere sufficiente una semplice osservazione allo stereomicroscopio.

2.3 Elaborazione di dati spettroscopici

L'elaborazione dei dati spettroscopici può essere condotta efficacemente con tecniche chemiometriche. La *chemiometria* è la disciplina che utilizza tecniche statistico-matematiche per analizzare dataset chimici complessi, allo scopo di ricavare informazioni e definire idonee procedure sperimentali (Ziegel et al. 1998). Grazie alla sua versatilità ed efficacia, tale disciplina si è gradualmente allargata, abbracciando numerosi ambiti tecnico-scientifici, data la mole e l'importanza sempre maggiore assunta dai dati sperimentali. L'analisi di sistemi complessi (come quelli naturali), infatti, deve tener conto di numerose variabili, spesso interdipendenti/correlate tra loro. Un tipico esempio di dataset complesso è quello ottenuto tramite le moderne tecniche spettroscopiche, sempre più utilizzate nell'analisi dei materiali, grazie alla diffusione di strumenti con elevate prestazioni. Per lo studio di questi sistemi è necessario un approccio statistico multivariato, che si avvale di tecniche di *analisi esplorativa* e modelli statistici quali-quantitativi avanzati. Tra questi ultimi, sono di particolare interesse: i modelli di *classificazione automatica* e *i modelli di regressione* per analisi quantitative. Tipici esempi di analisi chemiometriche quali-quantitative sono, rispettivamente, la classificazione di campioni incogniti e la misura della concentrazione di un analita in una miscela complessa. In genere, tali metodi prevedono le seguenti fasi:

- *pretrattamento* dei dati, volta a eliminare fonti di errore/interferenza ed esaltare alcune caratteristiche del dataset;
- *calibrazione*, durante la quale vengono acquisiti campioni noti/rappresentativi al fine di selezionare caratteristiche/variabili diagnostiche e relazioni significative tra le stesse;
- *test* (o validazione) del modello sui campioni incogniti;
- verifica della performance ottenuta dal modello nella fase di test.

Nell'analisi di dati spettrali, la chemiometria è utile per selezionare le bande spettrali significative, trovare relazioni tra le variabili in gioco, fornire informazioni qualitative e quantitative e, infine, per ottenere un'efficace visualizzazione dei dati acquisiti. In particolare, la combinazione di metodi statistici multivariati per l'analisi dei dati acquisiti tramite spettroscopia IR ha fornito un metodo potente per la discriminazione e/o quantificazione di singoli componenti nei suoli. Nell'ultimo decennio, molti studi si sono occupati delle

applicazioni di tecniche esplorative come la *Principal Component Analysis* (PCA) e modelli *Partial Least Squares* (PLS), applicate a dataset ottenuti tramite spettroscopia FTIR, per la determinazione quantitativa del carbonio organico/inorganico, il contenuto di lignina, azoto, metalli e altre proprietà del suolo (Tinti et al. 2015).

Pretrattamenti

I pretrattamenti (o *prelaborazioni* o *pre-processamenti*) di dataset spettrali consistono in diverse operazioni (principalmente funzioni matematiche) applicate sui dataset grezzi, principalmente per esaltare le variazioni/trend e ridurre gli effetti confondenti dovuti al rumore (strumentale o da *scattering*) e ad altri errori grossolani e/o sistematici (Rinnan, Berg, and Engelsen 2009). Gli algoritmi di prelaborazione possono operare sulle variabili (i.e. valori di lunghezza d'onda) oppure sui segnali (i dati veri e propri, come i valori di riflettanza). Tra i primi, lo *Standard Normal Variate* (SNV) viene utilizzato per ridurre gli effetti di *scattering*, dovuti prevalentemente alle variazioni granulometriche del campione (Barnes, Dhanoa, and Lister 1989). L'algoritmo SNV è usato per correggere le differenze di scala, gli effetti di dispersione, le variazioni della sorgente infrarossa e/o del rivelatore e la sensibilità strumentale. Tra i secondi, un metodo utilizzato frequentemente è il *Mean Center* (MC), che sostanzialmente calcola la media di ciascuna colonna del dataset e poi la sottrae da ciascuna colonna, senza modificare la varianza insita nei dati. L'algoritmo MC viene utilizzato per esaltare il carattere informativo della differenza presente in ciascuna variabile, annullando il contributo fornito dal valore medio.

I *preprocessing* basati sul calcolo delle derivate sono utilizzati frequentemente e portano benefici notevoli, quali la separazione dei contributi degli assorbimenti sovrapposti (*deconvolution*) e la riduzione della linea di base. La *baseline* è una conseguenza della combinazione lineare dei segnali di fondo, slegati dagli assorbimenti dovuti a modi vibrazionali (Xu et al. 2001). Tra i metodi derivativi, quello di secondo ordine rappresenta la curvatura del segnale grezzo e consente la correzione sia di effetti additivi che di effetti moltiplicativi. Il metodo di derivazione *Savitzky-Golay* (S-G) è utilizzato frequentemente per esaltare gli assorbimenti e rimuovere la *baseline* del campione, soprattutto quando le variabili sono fortemente correlate tra loro. Questo

algoritmo si basa sul calcolo delle derivate delle risposte misurate rispetto alla variabile numerica (indice) o ad un'altra scala dell'asse rilevante (i.e. lunghezza d'onda, numero d'onda ecc.) (Rinnan, Berg, and Engelsen 2009).

Un ulteriore metodo di preelaborazione spettrale è l'*Orthogonal Signal Correction* (OSC) (Wold et al. 1998). Tale metodo viene utilizzato per ottenere una correzione del segnale della matrice X che sia il più ortogonale possibile alla matrice di variabili dipendenti Y . In questo modo, durante la correzione si ottiene una perdita minore di informazioni da Y , inconveniente causato spesso dall'utilizzo di alcuni algoritmi di preprocessing, quali la derivata seconda.

Infine, la *Splice Correction* (SC) è utilizzata quando il dataset è stato acquisito unendo i dati di diversi detectors, per eliminare i gap che si verificano a determinate lunghezze d'onda, corrispondenti ai punti di unione.

Principal Component Analysis

La PCA è una tecnica di analisi multivariata frequentemente utilizzata quando occorre esplorare dataset complessi, semplificandoli, per poi analizzarli (Beebe, Pell, and Seasholtz 1998; Wold, Esbensen, and Geladi 1987). Essenzialmente, la tecnica consente di:

- ridurre il numero di variabili di una matrice alle sole *Variabili Latenti* (LV) o *Componenti Principali* (PC), date dalla combinazione lineare delle variabili originarie;
- trasformare la matrice originale in un prodotto di due matrici più piccole: quella degli scores e quella dei loadings, suddividendo il contenuto informativo (e limitandone le perdite).

Graficando tutti i campioni nello spazio delle componenti principali (*score plot*), è quindi possibile valutare e identificare i pattern e i cluster presenti, che sono dovuti alla condivisione di caratteristiche, nonché i valori anomali (*outliers*). Infine, la matrice dei loadings permette di fare considerazioni sulle variabili sperimentali, in quanto rappresenta i contributi di queste nel definire la direzione della PC considerata. Di conseguenza, il confronto tra scores plot e loading plot consente di evidenziare le relazioni esistenti tra campioni e variabili originali.

Regressione Partial Least Squares

I metodi di regressione multivariata sono utilizzati per effettuare previsioni quantitative su parametri e proprietà di un sistema complesso, a partire da un set di dati raccolto su campioni rappresentativi del sistema. Tra questi metodi, la regressione PLS cerca le relazioni lineari esistenti tra una matrice descrittore \mathbf{X} e una matrice di risposta \mathbf{Y} (Wold, Sjöström, and Eriksson 2001; Abdi 2003). Questo metodo è particolarmente utile quando il numero di variabili indipendenti supera di molto quello delle variabili dipendenti e funziona in modo ottimale quando gli errori di misura sono *indipendenti e identicamente distribuiti* (iid).

Nella regressione PLS, La matrice delle risposte \mathbf{Y} (che contiene le variabili dipendenti) viene predetta a partire da \mathbf{X} (matrice dei *predittori* o variabili indipendenti), tenendo conto delle informazioni contenute in entrambe le matrici, contemporaneamente. A tal fine, entrambe le matrici \mathbf{X} e \mathbf{Y} vengono convertite in prodotti di più matrici (scores, loadings e *residuals*). Di seguito, come nella PCA, inizia la ricerca di combinazioni lineari delle variabili originali, che siano in grado di descrivere efficacemente la variabilità (*latent variables*), senza perdere il contenuto informativo. Le informazioni sul contributo delle variabili d'interesse possono essere sintetizzate dagli scores della *Variable Importance for Projection* (VIP). Essenzialmente, le variabili con valori di $VIP > 1$ sono quelle che contribuiscono maggiormente alla previsione della variabile dipendente.

La messa a punto di un qualsiasi modello di regressione multivariata richiede principalmente tre fasi: l'addestramento (*calibration/training*), la convalida incrociata (*cross-validation*) su un set di campioni di calibrazione, e la validazione (*test/validation*) su un set esterno di campioni. In genere, il set di dati contenente le misure sui campioni analizzati viene suddiviso casualmente in due parti. Ad esempio, il 70% del dataset viene utilizzato per costruire il training set e il rimanente 30% viene utilizzato come test set. La scelta del numero idoneo di variabili latenti (*dimensionalità*) viene condotta valutando l'abilità predittiva del modello sui campioni non utilizzati nella fase di calibrazione. La cross-validation è una sorta di "validazione interna" utilizzata allo scopo. Questa consiste in una suddivisione del dataset in un numero di gruppi predefiniti, seguita dal calcolo iterativo del modello escludendo un gruppo alla volta, fino all'esaurimento dell'intero dataset. Tra gli algoritmi più diffusi, vi sono il *leave-one-out*, con il quale ciascun oggetto nel dataset viene usato come test set, e il *Venetian Blinds*, con il quale

ciascun test set viene determinato selezionando ogni n-esimo oggetto nel dataset, a partire dall'oggetto 1 fino all'oggetto n.

I due parametri principali utilizzati per valutare la performance dei modelli di regressione multivariata sono il *Root Mean Square Error* (RMSE) e il *coefficiente di determinazione* R^2 . L'RMSE, che può riferirsi sia alla fase di calibrazione, sia a quella di convalida incrociata, sia alla predizione, esprime la differenza percentuale tra le risposte stimate \hat{Y} e quelle osservate Y ed è definito come:

$$RMSE_k = \sqrt{\frac{1}{N} (\hat{Y}_k - Y)^2} \quad [6]$$

Dove N è il numero dei campioni ed il pedice k indica il numero di variabili latenti.

R^2 è un parametro usato per valutare il *fitting* (aderenza ai dati) del modello ed è calcolato come:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad [7]$$

Dove SS_{res} è la somma dei quadrati residui (*devianza residua*) e SS_{tot} è la somma totale dei quadrati (*devianza totale*).

L'efficacia della predizione può essere valutata graficamente tramite l'Elliptical Joint Confidence Region (EJCR) che rappresenta il 95% dei valori di intercetta e pendenza della retta di regressione. La performance ideale del modello è rappresentata da un perfetto centraggio del punto corrispondente al valore 0 per l'intercetta e 1 per la pendenza.

Una variante della regressione PLS è denominata *Orthogonal Projection to Latent Structures* (OPLS) ed è basata sull'algoritmo *Orthogonal Signal Correction* (OSC) (Wold et al. 1998).

Limiti di rilevabilità – quantificazione

Ci sono diversi termini che sono stati usati per definire i limiti di rilevabilità e quantificazione (*Limit of Detection and Quantification* – LOD e LOQ). In generale, il LOD è considerato il più basso livello di concentrazione di un analita in un campione che può essere rilevato, ma non necessariamente quantificato, nelle condizioni indicate della prova (Inczédy et al. 1997). Il LOQ, invece, è la concentrazione più bassa di un analita in un campione che può essere determinato

con accettabile precisione e accuratezza nelle condizioni di prova dichiarate. Oltre alla semplice determinazione visiva, alcuni metodi comuni per la stima di tali parametri sono:

- calcolo dal rapporto segnale/rumore (in questo caso il LOD corrisponde a 3–2 volte il livello di rumore, il LOQ a 10 volte);
- calcolo dalla deviazione standard del bianco;
- calcolo operato a partire dalla retta di calibrazione calcolata alle basse concentrazioni.

Nell'ultimo caso, si assume che la risposta dello strumento (Y) è linearmente correlata alla concentrazione dello standard (X), su un intervallo di concentrazione limitato. Quindi si può applicare la formula seguente:

$$Lod/Loq = (F \times SD)/b \quad [8]$$

Dove:

- F = fattore pari rispettivamente a 3,3 per il LOD e 10 per il LOQ
- SD = alternativamente la deviazione standard del bianco, la deviazione standard dell'intercetta sulle ordinate, o la deviazione standard dei residui della regressione lineare
- b = pendenza della retta di regressione

Tale metodo può essere applicato in tutti i casi ed è il più adatto quando si esclude dall'analisi il rumore/ background. I limiti stimati dovrebbero essere verificati analizzando un numero adeguato di campioni contenenti l'analita, alle concentrazioni corrispondenti (Allegrini and Olivieri 2014).

Nonostante la sua importanza, la stima del LOD nei modelli di calibrazione multivariata non è standardizzata (A.C. Olivieri, Bortolato, and Allegrini 2015). Uno degli approcci migliori per i modelli di calibrazione PLS porta alla definizione di intervalli di rilevabilità/quantificazione (LOD_{min} – LOD_{max} ; LOQ_{min} – LOQ_{max}). La definizione di intervalli di rilevabilità/quantificazione discende dalla proprietà di ogni campione prossimo alla concentrazione "zero" (o bianco) di definire un proprio valore di LOD/LOQ (Allegrini and Olivieri 2014).

3. Materiali e metodi

Nel presente lavoro sono stati investigati i seguenti materiali:

- suolo non contaminato prelevato presso il Centro Ricerche Inail di M. Porzio Catone (RM);
- lastra piana in cemento-amianto prelevata dagli stabilimenti industriali di Balangero (TO);
- crisotilo di Balangero, proveniente dalla miniera omonima.

Questi sono stati preparati ed analizzati separatamente tramite le tecniche descritte in seguito. I dati relativi alla caratterizzazione dei singoli materiali sono riportati nel capitolo dei risultati, nei primi paragrafi relativi ad ogni tecnica analitica applicata. Inoltre, il suolo e la lastra in CA sono stati mescolati per produrre campioni di suolo a concentrazioni note di CA. L'amianto legato ad una matrice cementizia è stato scelto in quanto rappresenta la sorgente più comune di amianto nei suoli delle aree antropizzate. Tutti i campioni sono stati macinati con diverse modalità (a mano o in mulino), al fine di ottenere materiali omogenei (in modo da consentire il prelievo di sub-campioni rappresentativi per le analisi) e per aderire alla normativa tecnica nazionale per l'analisi dei MCA.

Le tecniche analitiche utilizzate afferiscono alle tre tipologie elencate di seguito:

- microscopia elettronica a scansione con sistema di analisi a dispersione di energia (SEM-EDS), seguendo il metodo ufficiale per l'analisi quali-quantitativa dei MCA, contenuto nell'Allegato 1B del D.M. 06/09/1994;
- spettroscopia in trasmittanza nel medio infrarosso, con trasformata di Fourier (FTIR);
- spettroscopia in riflettanza nell'infrarosso a onda corta (SWIR).

Le due tecniche spettroscopiche sono ben consolidate per l'analisi dei materiali e il loro utilizzo è stato testato anche sui MCA, ma non risulta che vi siano studi su suoli contaminati da amianto. Al fine di ottenere risultati quantitativi, entrambe le tecniche state accoppiate a procedure avanzate di analisi multivariata. Le metodologie analitiche saranno descritte successivamente alla procedura per la preparazione di base dei campioni di suolo con diverse concentrazioni di amianto.

3.1 Campioni studiati

Suolo non contaminato

Il suolo non contaminato è stato prelevato in un giardino della sede Inail a dicembre 2020. Come previsto dalle norme generiche per il pretrattamento dei suoli, il materiale (circa 2 Kg) è stato essiccato in forno a 110°C per 48 h, all'interno di becher in vetro borosilicato (Figura 3.1) (ISO 2006). Tale trattamento consente di rompere gli aggregati di particelle sostenuti da legami deboli e riduce le interferenze causate dall'umidità (utile soprattutto per le tecniche spettroscopiche). Successivamente, è stata effettuata una macinazione manuale con mortaio in agata, volta a disaggregare i cluster di particelle più resistenti, seguita da una setacciatura con maglie gradualmente più strette, fino a un minimo di 106 μm . Tale ultimo passaggio, che ha comportato lo scarto della sabbia media e grossolana, è stato eseguito in sostituzione della macinazione in mulino, per produrre materiale con granulometria idonea all'analisi quantitativa al SEM-EDS. Il campione così prodotto ammonta a 100 g.



Fig. 3.1. Suolo non contaminato essiccato in forno.

Crisotilo di Balangero

Il campione originario di crisotilo ammonta a 150 mg. Al fine di disaggregare le fibre, queste sono state preventivamente tagliate con l'ausilio di forbicine (accorciamento dei fasci fibrosi) e quindi macinate ad umido (alcol isopropilico), in mortaio di agata, per circa 10 min (Figura 3.2). L'essiccazione è stata eseguita in contenitore di vetro su piastra riscaldante, al fine di controllare visivamente il processo. Le operazioni sono avvenute sotto cappa chimica ed a flusso laminare per evitare rischi di esposizione. Sono state testate due configurazioni: in vial senza tappo e in piastra Petri semi-chiusa (con coperchio sollevato di alcuni mm). Le vials possono essere sigillate facilmente, una volta completata l'essiccazione. Tuttavia, la forma allungata comporta tempi di essiccazione eccessivi (≈ 5 h per 10 ml). Aumentare la temperatura comporta anche un maggiore rischio di ebollizione, con possibile fuoriuscita di fibre. La Petri semi-chiusa, invece, ha permesso di essiccare il campione in poco tempo e senza ebollizione di alcol, intorno a 80°C .

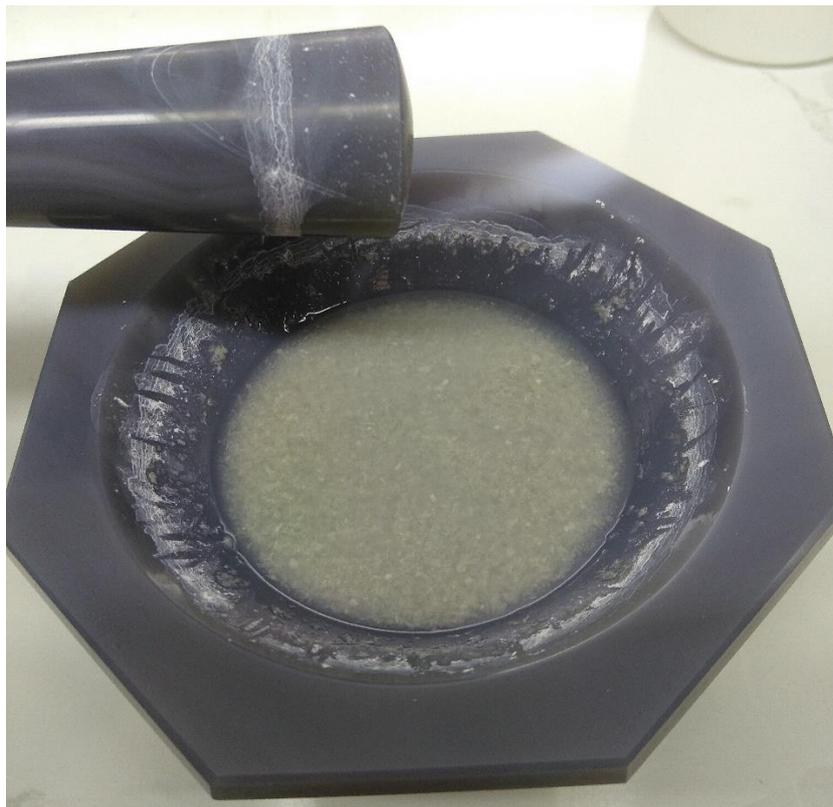


Fig. 3.2: Crisotilo di Balangero macinato in mortaio di agata.

Lastra in cemento-amianto

Lo spezzone originario di lastra in CA è stato innanzitutto frammentato con martello, all'interno di buste di plastica, sotto cappa a flusso laminare. Alcuni frammenti, per un peso totale di 15 g, sono stati quindi macinati in mortaio d'agata ad umido (alcol isopropilico). In questo modo sono stati prodotti frammenti di CA di dimensioni minori di 5 mm, composti da fasci di fibre e particelle di matrice (Figura 3.3). Un'aliquota di 200 mg composta dalla frazione più fine è stata macinata in mulino a sfere, in alcol isopropilico, per 10 minuti a 500 RPM; quindi, è stata setacciata con maglia a 106 μm . Data la persistenza di aggregati e particelle di dimensioni maggiori, è stato effettuato un ulteriore passaggio in mulino. L'essiccazione è stata eseguita in contenitore di vetro (becher) su piastra riscaldante, sotto cappa chimica.

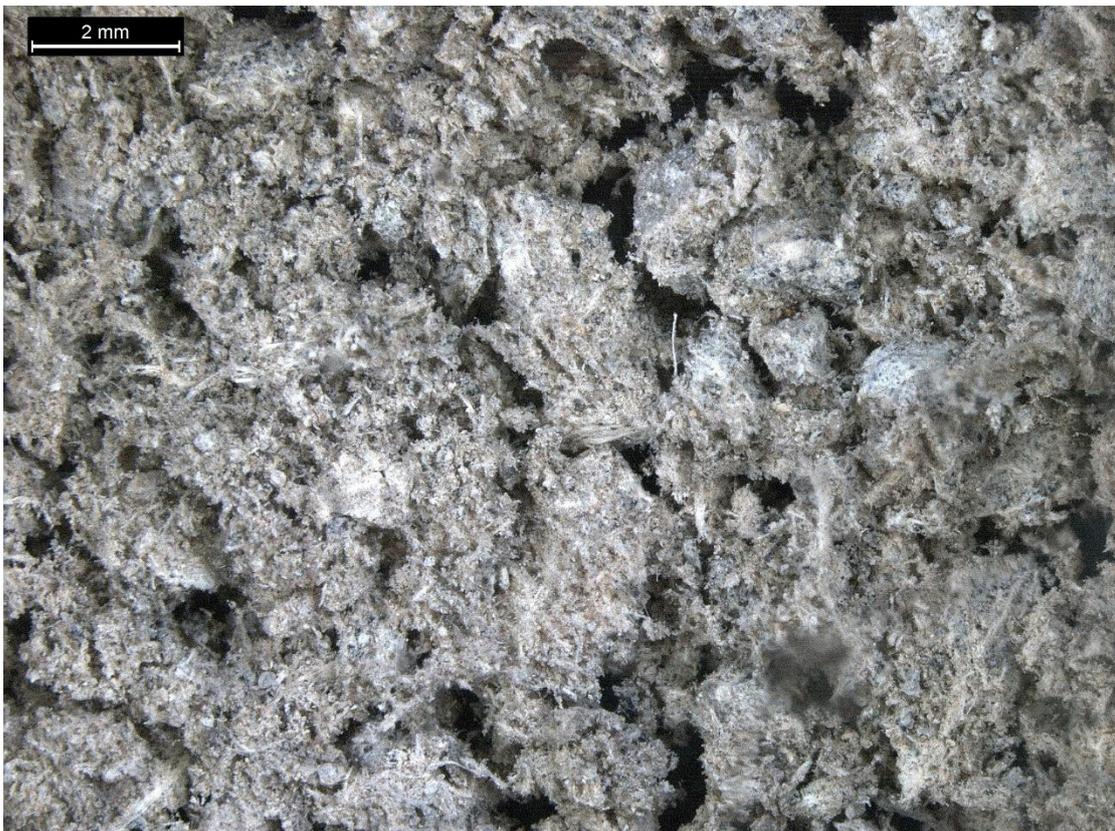


Fig. 3.3: Lastra in CA macinata a mano. Aggregati di cemento e fibre di dimensioni millimetriche.

Campioni di suolo a concentrazioni note

Aliquote opportune di suolo e cemento-amianto sono state prelevate a partire dai campioni preparati come sopra e pesate con bilancia con sensibilità 0,1 mg ed errore di 1 mg. I campioni a concentrazioni note sono stati ottenuti mescolando manualmente le aliquote, rompendo gli aggregati e omogeneizzando i preparati tramite spatolina metallica. Per limitare il più possibile il maneggiamento dell'amianto, si è partiti dal campione con concentrazione maggiore di CA (75%), ottenendo per diluizione in aliquote di suolo i campioni successivi (Figura 3.4).



Fig. 3.4: Unione del suolo con il cemento-amianto.

L'elenco dei campioni preparati, con indicazione dei pesi e delle tecniche analitiche condotte su di essi, è riportato in Tabella 3.1.

Tab. 3.1: Lista dei campioni di suolo a concentrazioni note di amianto e delle tecniche analitiche utilizzate.

Campione	Quantitativo (mg)	Conc. attesa (%)	Amianto	SWIR	FTIR	SEM-EDS
Suolo non contaminato	10000	0		SI	SI	SI
Crisotilo di Balangero	130	100		SI	SI	SI
Lastra in CA	190	~ 15*		SI	SI	SI
Suolo + CA 0,1%	280	~ 0,015**		SI	SI	SI
Suolo + CA 1%	220	~ 0,15**		SI	SI	SI
Suolo + CA 5%	350	~ 0,75**		SI	SI	SI
Suolo + CA 10%	260	~ 1,5**		SI	SI	SI
Suolo + CA 25%	310	~ 3,75**		SI	SI	NO
Suolo + CA 50%	280	~ 7,5**		SI	SI	NO
Suolo + CA 75%	250	~ 11,25**		SI	SI	NO

* valore medio per questa tipologia di prodotti.

**intervallo stimato sulla base della preparativa adottata per la lastra in CA e su quanto riportato nella nota (*)

3.2 Microscopia elettronica a scansione

Le analisi quali-quantitative al SEM-EDS sono state effettuate sui seguenti campioni:

- suolo non contaminato;
- crisotilo di Balangero (solo qualitativa);
- lastra in CA;
- suolo con CA allo 0,1% - 1% - 5% - 10% macinati a mano;
- suolo con CA allo 0,1% - 1% - 5% - 10% macinati in mulino;
- acqua ultrapura (bianco di laboratorio).

Il metodo analitico seguito per i campioni di suolo con CA macinati in mulino e di lastra in CA aderisce alle procedure dettate per l'analisi dei MCA contenute nell'Allegato 1B del D.M. 06/09/1994, descritto sopra. Allo scopo è stato utilizzato un mulino a sfere MM400 (Retsch GmbH) con giare e sfere in agata, a 500 RPM (*giri al minuto*) per 10 min, ad umido (alcol isopropilico). Le procedure di preparativa ed analisi effettuate sui campioni di suolo con CA macinati a mano seguono il metodo per le parti restanti. Tale variazione nella preparativa è stata determinata da cause contingenti, ma può essere utile per verificare l'efficacia della macinazione manuale e confrontare le diverse performance del metodo analitico. Al fine di acquisire esclusivamente spettri EDS di riferimento, il campione di crisotilo di Balangero è stato preparato tramite semplice incollaggio in massa di un'aliquota su uno stub in alluminio coperto da adesivo in carbonio.

Per la preparazione delle sospensioni all'1%, è stata utilizzata acqua ultrapura ottenuta con distillatore Arium (Sartorius AG). Ad esempio, per la preparativa del campione di suolo all'1% di CA, un'aliquota di 2,5 mg del campione è stata sospesa in 250 ml di acqua. Come richiesto dal metodo, le soluzioni sono state lasciate sotto agitazione magnetica per almeno 5 minuti, prima di effettuare i prelievi, per evitare che le dispersioni decantassero. Un'aliquota di acqua ultrapura è stata filtrata su un filtro in Pc da 0,4 μm per determinare il valore di fondo (bianco).

Aliquote contenenti esattamente 0,1 mg di ogni campione (i.e., 10 ml per una soluzione all'1%) sono state filtrate su membrane di diversa porosità, per testarne l'efficacia. I filtri sono stati lasciati ad asciugare singolarmente in scatoline di plastica. Per il montaggio su stub, i filtri sono stati tagliati mediante bisturi, quindi su ogni stub è stato depositato uno strato di 25–50 nm di

Au, con uno *sputter coater* modello SCD005 (Bal-Tec). Un'immagine contenente alcuni stub pronti per l'analisi al SEM è riportata in Figura 3.5.

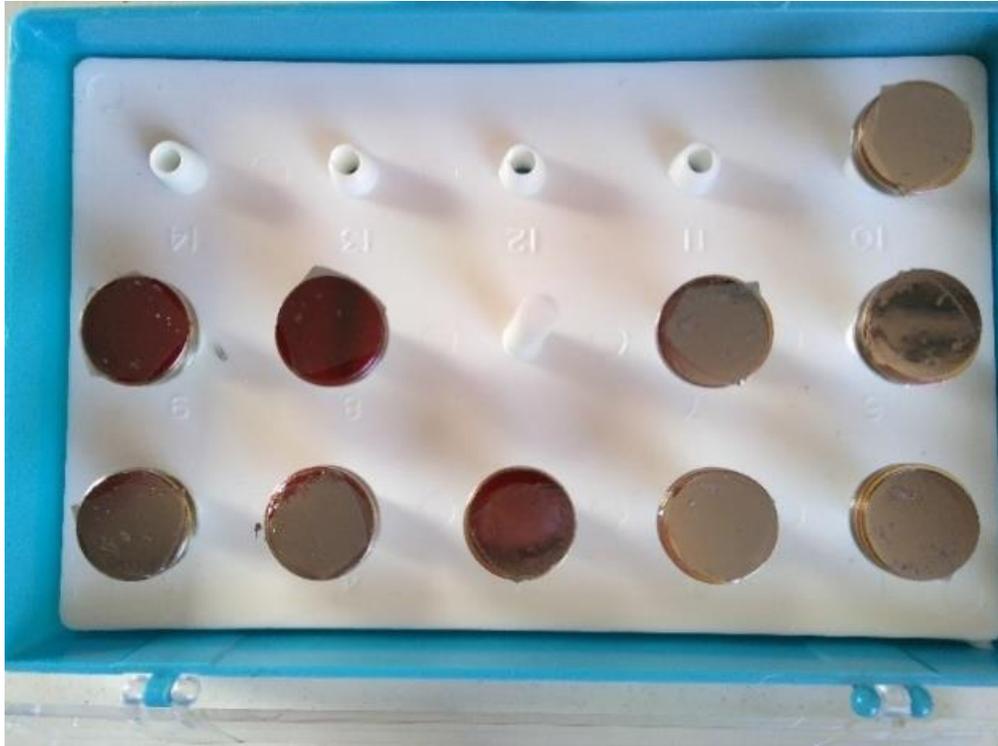


Fig.3.5: Porzioni di diversi filtri incollate su stub e metallizzate per analisi SEM-EDS.

Per l'analisi della lastra in CA e per la qualitativa del crisotilo di Balangero è stato utilizzato un SEM Evo MA15 (Carl Zeiss GmbH) con filamento in tungsteno, operante a 20kV in alto vuoto. La distanza di lavoro utilizzata è 8,5 mm. Il sistema EDS è composto da un detector dei Raggi-X modello X-Max (Oxford Instruments) con risoluzione di 127eV @ 5,9 KeV. I software proprietari utilizzati sono, rispettivamente, SmartSEM (Carl Zeiss) per l'imaging e Aztec (Oxford Instruments) per la microanalisi.

Per le analisi del suolo non contaminato, dell'acqua ultrapura e dei campioni di suolo con CA, è stato invece utilizzato un SEM Inspect S50 (FEI), con filamento in tungsteno, operante a 20kV in alto vuoto. La distanza di lavoro utilizzata è circa 10 mm. Il sistema EDS utilizzato per la microanalisi è composto da un detector dei Raggi-X modello XFlash 4010-M (Bruker Nano GmbH) e dal software proprietario Esprit (vers. 1.9). Il detector è un Si-drift da 10 mm², con

finestra tipo *super light element* (AP3.3), in grado di rilevare gli elementi con $Z > 5$ (boro). Le acquisizioni degli spettri avvengono a 4096 canali, con risoluzione 133 eV sulla riga Mn $K\alpha$.

Le risoluzioni di entrambi i detector sono considerate sufficienti per lo studio al SEM dell'amianto nel suolo (Brattin 2003). Le analisi quantitative sono state precedute da uno screening dei filtri a bassi ingrandimenti, volto a determinare il grado di omogeneità del carico deposto (zone a maggiore/minore densità di particelle) e la presenza di difetti macroscopici o diffusi, quali graffi o solchi, capaci di inficiare l'analisi – durante la fase di taglio del filtro e incollaggio sullo stub è inevitabile lasciare dei segni. Successivamente, è stata condotta l'analisi quantitativa. Nella configurazione utilizzata, il numero di campi necessario ad analizzare una superficie totale del filtro di 1 mm² è uguale a 55 (il metodo descritto dal D.M., basato sui monitor utilizzati negli anni 90, riporta un numero molto maggiore). I campi di lettura sono stati scelti in modo da esplorare la maggior superficie possibile, evitando sovrapposizioni.

Data la lacuna normativa in merito alla procedura di identificazione e classificazione delle fibre, si è fatto riferimento a standard internazionali. Per la classificazione delle specie di amianto con questo tipo di detector, è consigliato il metodo della calibrazione con spettri di riferimento (ISO 2019). Tuttavia, per gli scopi del presente lavoro, si è ritenuto di poter individuare con sufficiente certezza le fibre di amianto tramite confronto con gli spettri medi di tali minerali riportati nella norma tecnica ISO per l'analisi dell'amianto aerodisperso (ISO 2019). Allo scopo, è stata utilizzata una procedura atta a ridurre il peso dell'oro (utilizzato nella preparazione dei filtri) nel calcolo delle concentrazioni, eseguito automaticamente dal software. Nello specifico, il software considera per questo elemento solo il segnale generato da transizioni della serie L (intorno a 9 KeV).

L'osservazione a medi ingrandimenti e la raccolta degli spettri EDS durante l'analisi quantitativa permettono di fare considerazioni qualitative al termine del conteggio delle fibre. Oltre ai minerali di amianto, è stata registrata la presenza di: i) aggregati fibrosi, con o senza particelle di matrice; ii) Fasci fibrosi grossolani significativamente superiori alla media; iii) altre EMP, per le quali è stata tentata una classificazione mineralogica. Gli eventuali fasci ed altre EMP grossolane sono stati registrati durante la fase di screening del filtro.

La lunghezza e la larghezza di ciascuna fibra di amianto identificata è stata misurata con l'apposita funzione del software fornito dalla casa madre. I dati sono stati inseriti in un foglio di calcolo Excel progettato per il calcolo automatico della concentrazione (C) di amianto, sulla base della [1] e del relativo errore. Quest'ultimo è stato calcolato sia seguendo la procedura del D.M., sia utilizzando la tabella dei limiti fiduciarî inferiore/superiore per (N) dalla distribuzione di Poisson. Nel secondo caso, i valori estremi dell'intervallo di fiducia per (N) sono stati inseriti direttamente nella [1] per il calcolo di (C). A titolo di esempio, si riporta in Allegato 1 il foglio di calcolo con i dati del campione di suolo all'1% di CA. I valori dimensionali registrati, inoltre, sono stati utilizzati per condurre un'analisi granulometrica, tramite osservazione di whiskers plot ed istogrammi con classi dimensionali.

Per quanto riguarda il campione di acqua ultrapura, il risultato di concentrazione è stato riportato sia in termini di numerosità di fibre per litro (N_{ff}/L), sia come rapporto massa/volume. Il primo dato, richiesto dalla normativa per l'analisi delle acque potabili e qui ricercato solo a scopo informativo, si ottiene semplicemente riportando il numero di fibre registrate prima all'intero filtro, poi all'aliquota filtrata su di essa, e quindi al litro.

3.3 Spettroscopia FTIR

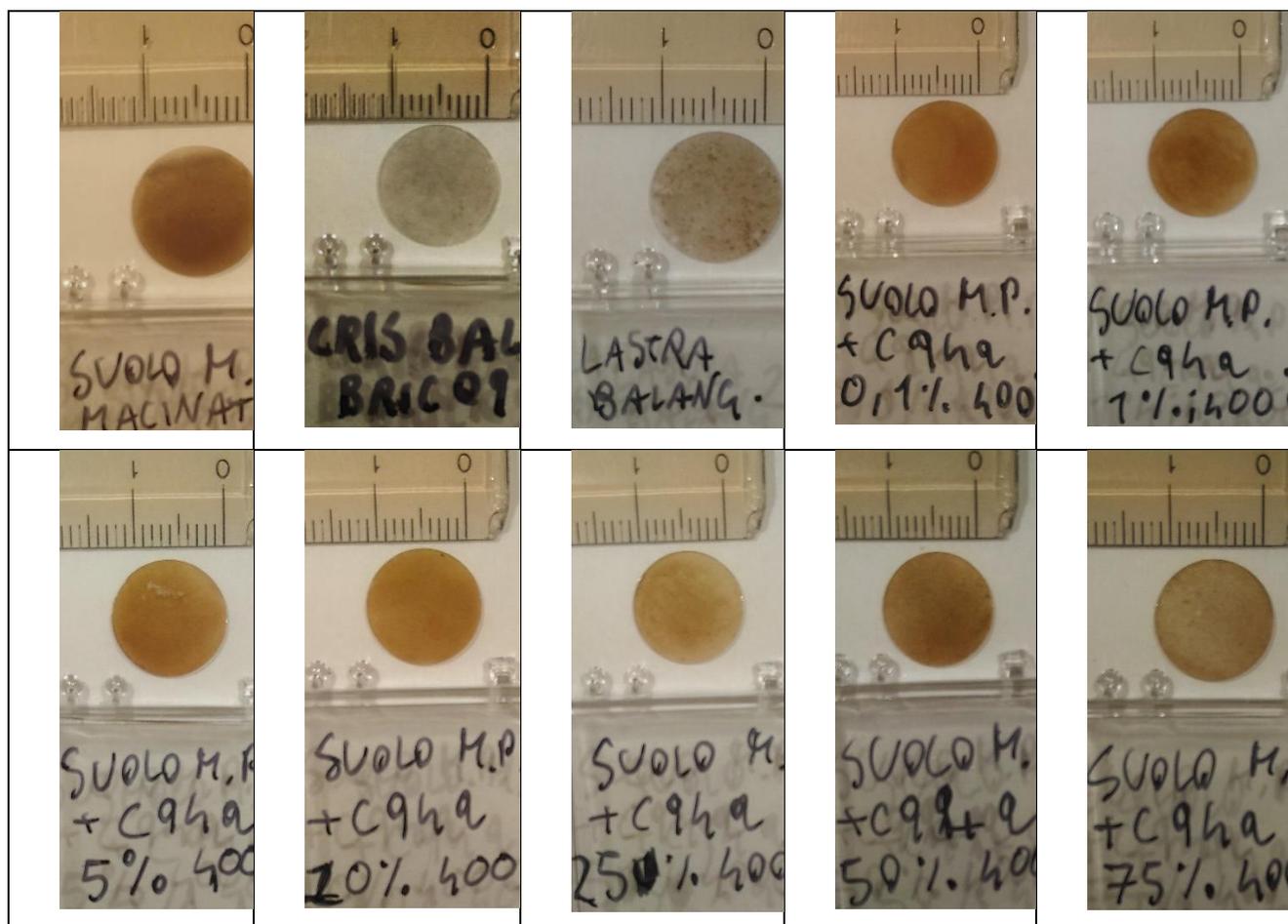
L'acquisizione di spettri FTIR ha permesso di condurre un'analisi qualitativa del suolo non contaminato, del crisotilo di Balangero, della lastra in CA e dei campioni di suolo con CA. Questi ultimi hanno fornito un dataset spettrale che è stato successivamente analizzato con tecniche multivariate, al fine di ottenere risultati quantitativi (vedi Par. 3.5).

Il metodo analitico adottato prevede l'acquisizione di spettri in trasmittanza, tecnica tradizionale che garantisce la più alta sensibilità, ma richiede di miscelare il campione con un sale trasparente all'infrarosso. Allo scopo, si è proceduto con il seguente metodo:

- il sale (KBr) viene essiccato in stufa a 110°C per 24h;
- il campione, precedentemente macinato in mulino, viene messo in un crogiolo di porcellana e posto in muffola per essere trattato a 400°C per 1h, per eliminare le sostanze organiche ed il caolino;
- dopo raffreddamento, un'aliquota di circa 1,5-3 mg viene miscelata in mulino con 200 mg di KBr per 5 minuti;
- la miscela viene inserita all'interno della pressa da 10 mm di diametro per 20 minuti ad una pressione di 10 tonnellate.

Le immagini delle dieci pasticche preparate (una per ogni campione) sono riportate in Tabella 3.2. Per evitare l'introduzione di errori sistematici nella successiva analisi quantitativa del sistema suolo/cemento-amianto, le sette pasticche in oggetto sono state preparate pesando quantitativi costanti di campione (1,5 mg) e KBr (200 mg) tramite bilancia analitica, con una risoluzione di 0,1 mg. Inoltre, per evitare di macinare nuovamente il campione, la miscelazione in mulino è stata condotta togliendo preventivamente le sfere di macinazione.

Tab.3.2: Fotografie delle pasticche preparate con i campioni e il KBr (C94a = Lastra in CA).



Per l'acquisizione degli spettri, è stato utilizzato uno spettrofotometro FTIR da banco, modello SpectrumTwo (Perkin&Elmer Inc.), con interferometro rotazionale, rivelatore *deuterated triglycine sulphate* ottimizzato per il medio IR e compensazione atmosferica automatica. Lo strumento lavora nell'intervallo spettrale di 8.000–400 cm^{-1} , con un'accuratezza di 0,1 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} (i.e. circa 0,2 nm a 3333 nm). Lo strumento è gestito direttamente da un pc, tramite il software proprietario Spectrum IR® (vers. 10).

Le acquisizioni sono state effettuate in numeri d'onda (cm^{-1}), in tutto il range spettrale (8000–350 cm^{-1}). In questo modo si ottiene una maggiore risoluzione spettrale alle lunghezze d'onda corte, dove si trovano gli assorbimenti di interesse. Con la risoluzione adottata (4 cm^{-1}), si ottiene un dato circa ogni 0,15 nm a 8000 cm^{-1} (1250 nm), mentre la distanza sale 0,8 nm a 3700 cm^{-1} (2700

nm). Sono state effettuate 8 scansioni per ogni spettro, sulle quali il software calcola automaticamente la media, restituendo un singolo spettro. Sono stati acquisiti 20 spettri per ogni pasticca preparata (in totale di 200 spettri) ruotando gradualmente quest'ultima all'interno del sample holder, in modo da variare leggermente la posizione delle particelle rispetto al fascio di luce incidente e, quindi, randomizzare i fenomeni di scattering. Prima di iniziare l'acquisizione di ogni campione, è stato acquisito uno spettro di fondo (*background*), collocando il sample holder vuoto nello strumento. La sottrazione del background viene eseguita automaticamente, al momento dell'acquisizione del campione.

Per l'analisi qualitativa si è fatto riferimento sia a dati di letteratura, sia a un database interno, fornito dallo studio Balducci di Genova, contenente le firme spettrali delle principali tipologie di MCA e alcuni standard di amianto friabile ad elevata purezza. Spectrum IR è dotato di una funzione di ricerca (*Libraries and search*), che interroga il database e classifica gli spettri che risultano più somiglianti a quello incognito.

Per l'analisi quantitativa, gli spettri grezzi dei campioni di suolo con CA sono stati pretrattati, esportati in formato .csv ed analizzati in ambiente Matlab® (R2021b, The Mathworks Inc.). Tali analisi sono descritte di seguito, nel Paragrafo 3.5.

3.4 Spettroscopia SWIR

Le analisi in riflettanza SWIR hanno compreso il suolo non contaminato, il crisotilo di Balangero, la lastra in CA e il suolo con diverse concentrazioni di CA.

Al fine di testare un metodo speditivo di campionamento e acquisizione, sono stati preparati portacampioni in alluminio (stub per microscopia elettronica) da 25 mm, ricoperti con adesivo in carbonio e pressati sui campioni preparati secondo quanto riportato nel Paragrafo 2.1 e disposti sul fondo di piastre Petri. Il materiale in eccesso è stato rimosso grattando delicatamente la superficie dello stub con una spatolina. Infine, con la stessa spatolina è stato pressato il materiale rimasto adeso allo stub. I quantitativi stimati per ogni campione variano da 10 a 30 mg.

Le immagini dei campioni sono riportate in Tabella 3.3. Le operazioni suddette sono state condotte all'interno di una cappa a flusso laminare. Per evitare la successiva dispersione di fibre durante il trasporto, gli stub sono stati inseriti in scatoline di polistirene, sostenuti con basette in plastilina.

Tab. 3.3: Fotografie dei campioni depositi in massa su stub.

				
Suolo non contaminato	Crisotilo di Balangero	Lastra in CA	Suolo + CA 0,1%	Suolo + CA 1%
				
Suolo + CA 5%	Suolo + CA 10%	Suolo + CA 25%	Suolo + CA 50%	Suolo + CA 75%

Per le acquisizioni, è stato utilizzato uno spettrofotoradiometro portatile FieldSpec® 4 Standard-Res (ASD Inc). Lo strumento lavora nell'intervallo 350–2500 nm, suddiviso in 2151 canali con una risoluzione spettrale di 3 nm a 700 nm e di 10 nm a 1400 e 2100 nm. Il sistema rivelatore è costituito da tre detector separati da diversi reticoli di diffrazione: un rivelatore nel visibile-NIR (VNIR, 512 *element silicon array*, funzionante nell'intervallo 350–1000 nm), un primo rivelatore SWIR 1 (*Graded Index InGaAs- Photodiode-Two Stage TE Cooled*, che opera nell'intervallo: 1001–1800 nm) e un secondo rivelatore SWIR 2, della stessa tipologia, ma funzionante nel range spettrale 1801–2500 nm.

La sonda a contatto utilizzata è costituita da un sistema illuminante a lampada alogena con temperatura di colore 2901 (+/- 10 %) °K. Lo spot è di 10 mm, quindi è ampiamente ricompreso nella superficie presentata da ogni campione. Le acquisizioni, la visualizzazione e le operazioni preliminari sui dati sono effettuate tramite due software installati su un PC, connesso al dispositivo: RS3, Ver. 6 (calibrazione e acquisizione degli spettri) e ViewSpec Pro, Ver. 6.2.0 (visualizzazione e conversione dei file .asd in file .txt con codifica ASCII).

All'inizio di ogni sessione di misura, è stata effettuata la calibrazione dello strumento. Il bianco di calibrazione (W_i) viene acquisito su uno standard in *Spectralon*® (riflettanza nominale al 99%), mentre il nero riferimento (D_i) viene richiamato dal *Dark Current calibration file* presente nella libreria del software RS3. Lo spettro grezzo (R_{0i}) viene quindi calcolato come spettro in riflettanza (R_i), grazie all'equazione seguente:

$$R_i = \frac{R_{0i} - D_i}{W_i - D_i} \quad [5]$$

Sono stati acquisiti 20 spettri a campione, facendo aderire la sonda a contatto con un vetro borosilicato, messo al posto del coperchio della scatoletta porta-campione. Tale procedura si è resa necessaria per evitare la contaminazione dell'ambiente e della sonda; il borosilicato è stato scelto per lo scarso assorbimento nello SWIR, come dimostrato da studi precedenti (Serranti et al. 2019). I file di dati in formato proprietario ".asd" sono stati convertiti in file di testo ASCII utilizzando ViewSpec Pro. Questi ultimi sono stati importati ed elaborati con due toolboxes operanti in ambiente Matlab® (R2021b; The Mathworks, Inc.).

3.5 Elaborazioni di dati spettroscopici

I dati FTIR e SWIR dei campioni appartenenti al sistema suolo-cemento-amianto sono stati sottoposti a diversi trattamenti chemiometrici quali-quantitativi, allo scopo di individuare e sviluppare metodi predittivi efficaci per i suoli contaminati da tale materiale, basati sulle risposte spettrali dei campioni. Le analisi sono state effettuate con:

- Spectrum IR® (vers. 10.7, Perkin&Elmer Inc.) per il pre-processamento dei dati FTIR;
- Toolbox MVC1 (vers. 2018, Iquir-Conicet) in ambiente Matlab® (Ver. 9.10.0. R2021b; The Mathworks, Inc.) per il pre-processamento con SNV e MC, la calibrazione e il test delle regressioni PLS sui dati FTIR (2004);
- PLS_toolbox® (Eigenvector Inc.) in ambiente Matlab® (Ver. 9.10.0. R2021b; The Mathworks, Inc.), per l'analisi esplorativa (PCA) del dataset di riflettanza SWIR, nonché per il pre-processamento, la calibrazione e il test della regressione OPLS e il pre-processamento con SNV, derivata seconda e MC e la regressione PLS, entrambe condotte sullo stesso dataset.

Utilizzando il software Spectrum IR, gli spettri in trasmittanza MIR sono stati anzitutto convertiti in assorbanza, applicando la nota formula $A = \log(1/T)$, derivata dalla Legge di Lambert-Beer modificata per le acquisizioni in trasmittanza. Tale conversione è frequentemente adottata per visualizzare meglio gli assorbimenti ed elaborare i dati spettrali. Successivamente, dagli stessi spettri è stata rimossa la linea di base (*baseline*). Tale operazione è stata effettuata sia automaticamente (una volta su tutti gli spettri), sia manualmente. Nel secondo caso, sono stati registrati i valori minori di assorbanza sugli spettri medi di ogni campione. Questi costituiscono i punti di origine dei segmenti, da sottrarre agli spettri grezzi.

Il dataset FTIR convertito e corretto è stato preelaborato ulteriormente, tramite il toolbox MVC1, nello specifico con derivata di Savitsky-Golay (secondo ordine, terzo grado polinomiale e finestra di 33 punti) e Mean Center. Il procedimento descritto ha portato quindi al confronto di due modelli PLS. Mvc1 consente di calcolare automaticamente alcuni parametri di performance, quali gli intervalli dei LOD e LOQ, utilizzando l'approccio multivariato (A. Olivieri 2004). Il software implementa il leave-one-out come unico algoritmo di cross-validazione.

Per quanto riguarda gli spettri SWIR, inizialmente gli spettri acquisiti tramite lo spettrofotoradiometro sono stati tagliati per considerare solo l'intervallo 1000 – 2500 nm, limitando l'influenza delle differenze di colore dei campioni. Sul dataset ottenuto, è stata effettuata una *splice correction* per eliminare i gap dovuti ai diversi array dei detectors presenti nello strumento. In particolare, le transizioni critiche dello spettrofotometro Fieldspec si trovano a 1000 e 1800 nm. Nel primo caso, ad esempio, l'algoritmo SC compensa le differenze tra i valori di riflettanza a 1000 e 1001 nm, adattando tutti i valori da 1001 nm in su al livello di quelli a 1000 nm. Sul dataset corretto è stata condotta l'analisi delle componenti principali (PCA), utilizzando il PLS_Toolbox, come strumento esplorativo del dataset. Successivamente, sono stati testati tre diversi set di pretrattamenti, al fine di verificare le differenze nella performance dei modelli di regressione PLS:

- SNC e MC (con Mvc1);
- OSC e MC (con PLS_Toolbox);
- SNC, derivata seconda e MC (con PLS_Toolbox).

Al fine di scegliere il miglior numero di variabili latenti, la cross-validazione del modello condotto con Mvc1 è stata eseguita con leave-one-out, mentre con il PLS_toolbox è stato utilizzato l'algoritmo Venetian Blinds.

Per costruire e convalidare tutti i modelli di regressione, entrambi i dataset FTIR e SWIR sono stati suddivisi in modo casuale in due parti (nel caso del modello generato con PLS_Toolbox, questo è stato possibile automaticamente, utilizzando l'algoritmo Kennard-Stone). Il 70 % degli spettri è stato utilizzato come set di calibrazione, mentre la percentuale rimanente (30 %) è stata utilizzata come set di validazione.

4. Risultati sperimentali

4.1 Microscopia elettronica a scansione

L'analisi qualitativa dei filtri con diversa porosità, eseguita inizialmente, ha permesso di individuare quella ottimale per il metodo analitico e la strumentazione adottata. La visualizzazione dei filtri con porosità maggiore, indipendentemente dall'ingrandimento utilizzato, è resa alquanto difficoltosa dalla presenza di rumore, che si manifesta con alternanza di macchie chiare e scure diffuse, con dimensioni intorno al micron (Figura 4.1). Il rumore osservato è probabilmente dovuto alla presenza di un pattern non omogeneo nello strato di oro depositato tramite metallizzazione, a sua volta provocato da una preparativa non adeguata. Le analisi sono perciò proseguite considerando solo filtri in PC da $0,2\ \mu\text{m}$, a meno di importanti difetti che ne pregiudichino l'analisi. Seguono i risultati suddivisi per tipologia di campioni analizzati.

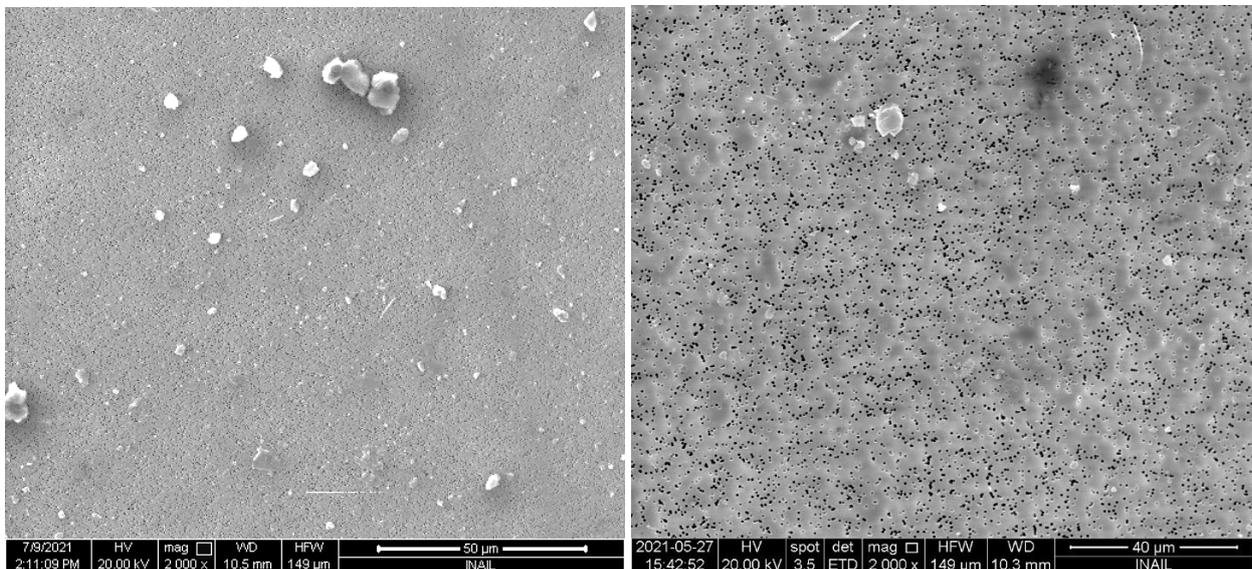


Fig.4.1: Immagini a $2000\times$ di filtri in Pc da $0,2\ \mu\text{m}$ (sx) e $0,8\ \mu\text{m}$ (dx). Il rumore nel filtro da $0,2\ \mu\text{m}$ è inferiore e le particelle sono osservabili e identificabili più facilmente.

Crisotilo di Balangero

L'immagine del crisotilo di Balangero a 400× è riportata in Figura 4.2. L'aspetto del materiale è chiaramente riconducibile alla tipologia di preparativa adottata (i.e. deposizione in massa sullo stub). Si notano i numerosi aggregati, costituiti da fasci fibrosi fortemente intrecciati. Le forme curve, molto diffuse nell'immagine, sono tipiche del crisotilo. Si può apprezzare una notevole variabilità granulometrica, con dimensioni medie (stimate) di 200 μm di lunghezza e 20 μm di diametro. Un dettaglio a 800× (Figura 4.3) conferma la presenza di fasci fibrosi con lunghezza < 50 μm e diametro < 5 μm . Lo spettro EDS medio è riportato in Figura 4.4. Il rapporto tra le intensità dei picchi del Mg e del Si è 1,25, vicino al limite inferiore (1,3) utilizzato per la classificazione del crisotilo (ISO 2019; Turci et al. 2016). Oltre ad O, C e Au, presenti a causa delle modalità di presentazione del campione e delle condizioni di acquisizione, si nota la presenza minoritaria di Fe e Al, entrambi dovuti a sostituzioni del Mg e, per quanto riguarda l'Al, anche al materiale costituente il portacampione (in misura minore).

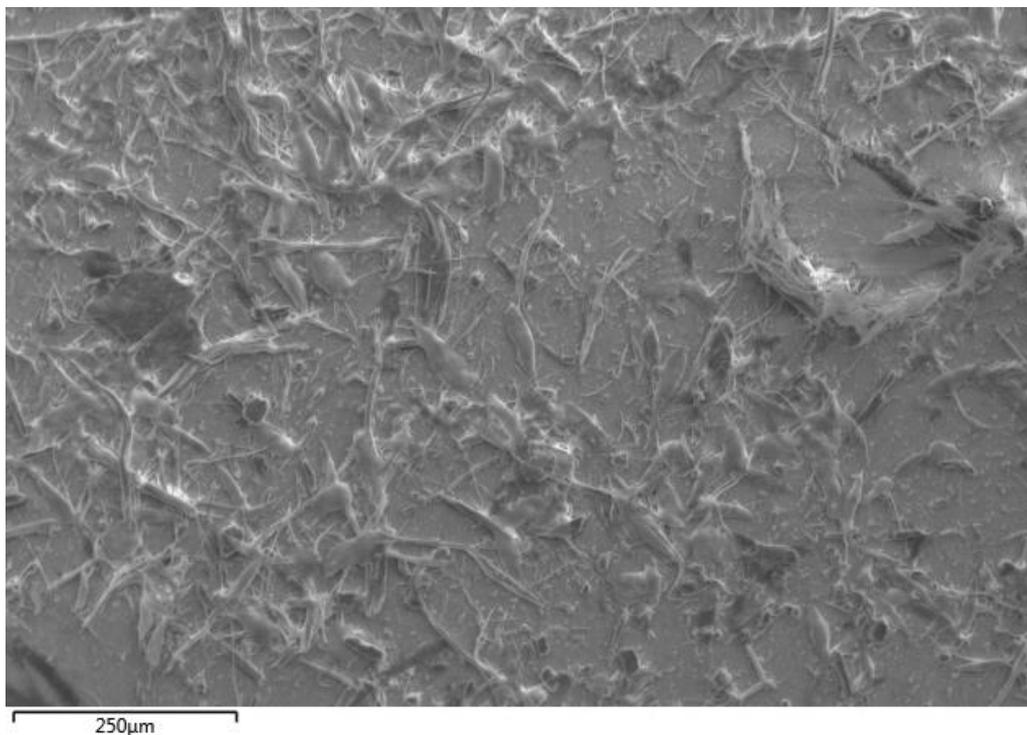


Fig.4.2: Crisotilo di Balangero macinato a mano. Ingrandimento 400×.

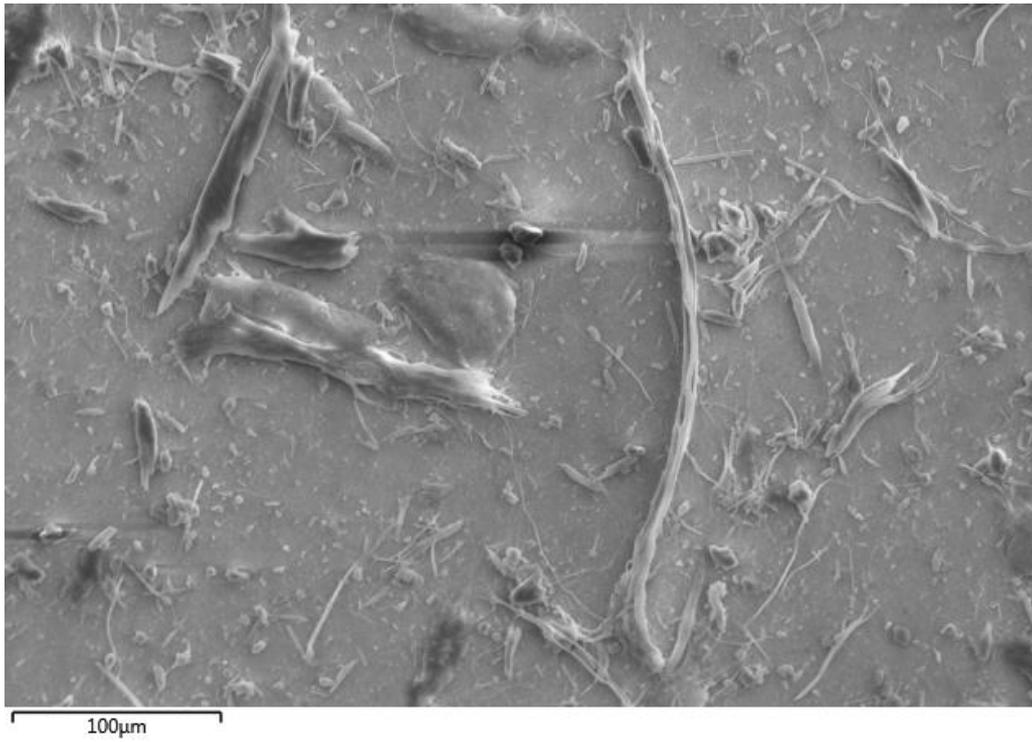


Fig.4.3: Crisotilo di Balangero macinato a mano. Ingrandimento 800×.

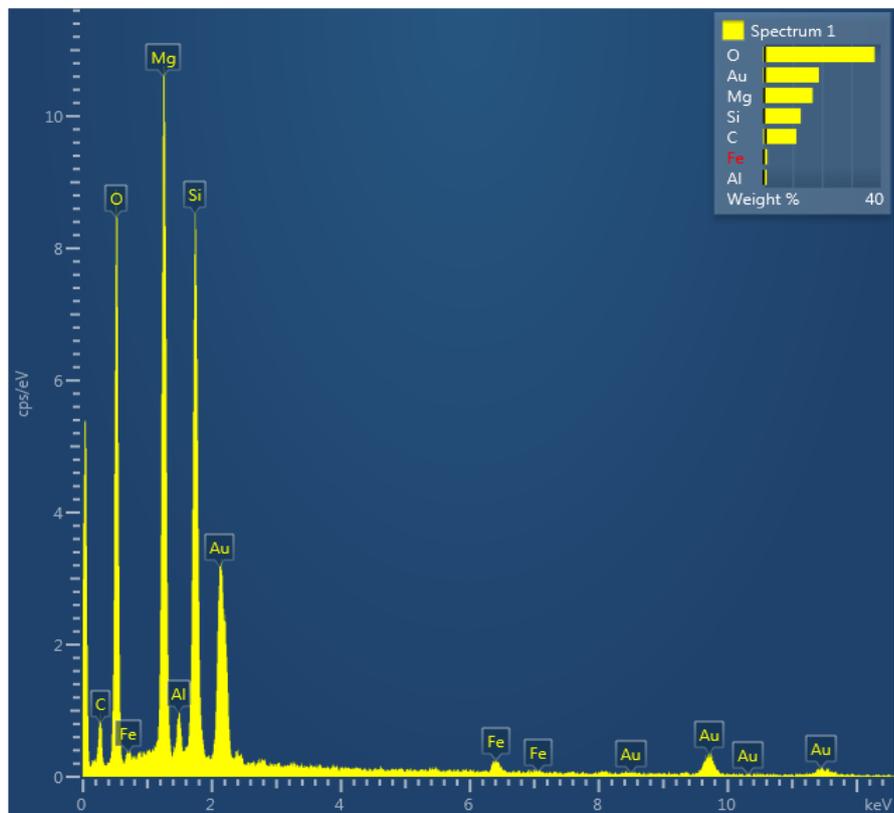


Fig.4.4: Spettro EDS medio del crisotilo di Balangero.

Suolo non contaminato e acqua ultrapura

Come mostrato in Tabella 4.1, la distribuzione del carico sui filtri è risultata mediamente omogenea e i filtri per lo più esenti da difetti gravi. Unica eccezione, il filtro da 0,2 μm con il suolo non contaminato macinato a mano è risultato particolarmente rovinato e con carico disomogeneo (vedi Figura 4.5). Tale il filtro è stato quindi solamente sottoposto a screening per verificare la presenza di amianto, mentre il conteggio delle fibre per l'analisi quantitativa è stato eseguito sul filtro in PC da 0,8 μm . Nel corso dello screening, non sono stati osservati fasci o aggregati fibrosi grossolani.

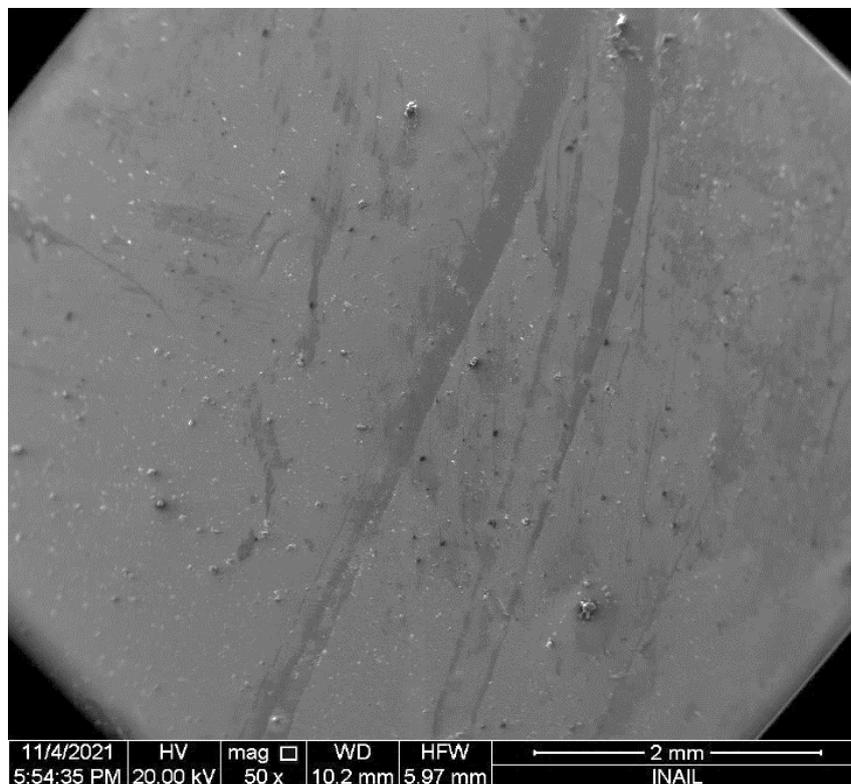


Fig.4.5: Filtro rovinato e con carico disomogeneo. Campione di suolo non contaminato macinato a mano.

Tab.4.1: Risultati della fase di screening dei filtri in policarbonato a bassi ingrandimenti.

Campione	Macinazione	Porosità (µm)	Omogeneità carico	Difetti filtro
Suolo non contaminato	Manuale	0,2	Scarsa	Graffi
Suolo non contaminato	Manuale	0,8	Discreta	
Suolo non contaminato	Mulino	0,2	Buona	
Acqua ultrapura		0,4	Buona	

I risultati dell'analisi quantitativa (% in peso di amianto misurata) per i due campioni di suolo sono riportati in Tabella 4.2, mentre in Tabella 4.3 è riportato il risultato dell'analisi dell'acqua ultrapura.

Tab.4.2: Concentrazione di amianto attesa VS misurata e rispettivi limiti fiduciari nel suolo non contaminato.

Macinazione	N fibre crisotilo	N fibre anfiboli	Conc. attesa (%)	Conc. misurata (%)	Limite Fiduciario Inf. (%)	Limite Fiduciario Sup. (%)
Manuale	9	0	0	0,04	0,022	0,076
Mulino	14	1*	0	0,002	0,001	0,003

*Classificazione dubbia.

Tab.4.3: Concentrazione di amianto attesa VS misurata e rispettivi limiti fiduciari nell'acqua ultrapura.

N fibre crisotilo	N fibre anfiboli	Conc. attesa (ff/ml)	Conc. misurata (ff/ml)	Limite Fiduciario Inf. (ff/ml)	Limite Fiduciario Sup. (ff/ml)
6	0	0	198	83	406

L'analisi ha permesso di osservare fibre di crisotilo in tutti i campioni. I valori registrati sono troppo bassi per effettuare una stima attendibile dei valori di concentrazione, ma i risultati sono qualitativamente rilevanti. Per l'acqua ultrapura, la conversione da N_{ff}/ml a mg/l porta a un valore di concentrazione di 0,001. In diversi casi, la microanalisi EDS ha rivelato la presenza di sodio dovuta all'emissione di segnali emessi dai minerali argillosi aderiti alle fibre per forze

elettrostatiche (Figura 4.6). Nel campione di suolo macinato in mulino è stata osservata una fibra minerale, difficilmente classificabile. Trattasi di crocidolite, oppure di una fibra artificiale (Figura 4.7).

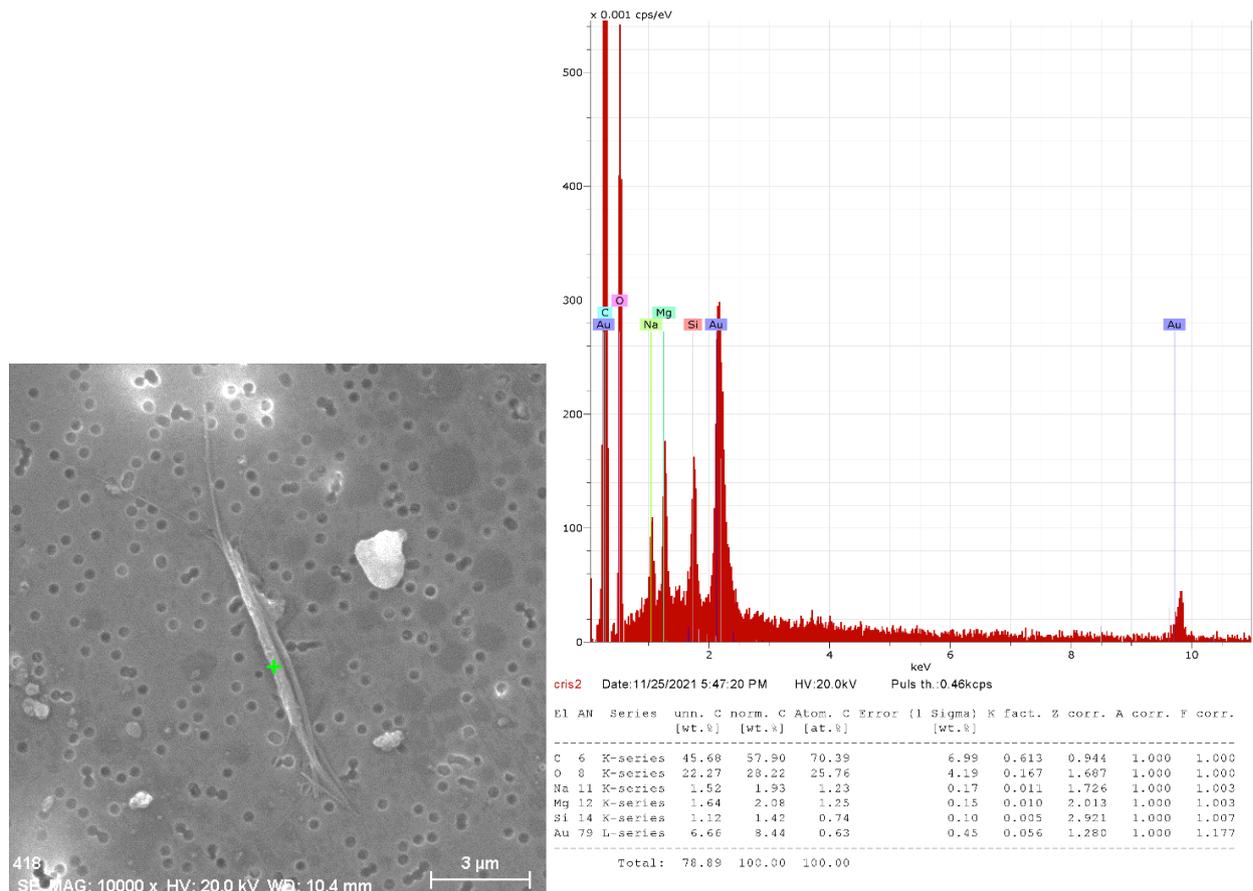


Fig.4.6: Fascio di fibre con morfologia e composizione chimica riferibili al crisotilo, a meno della presenza abbondante di sodio. Si intravedono particelle fini aderite alla superficie della fibra.

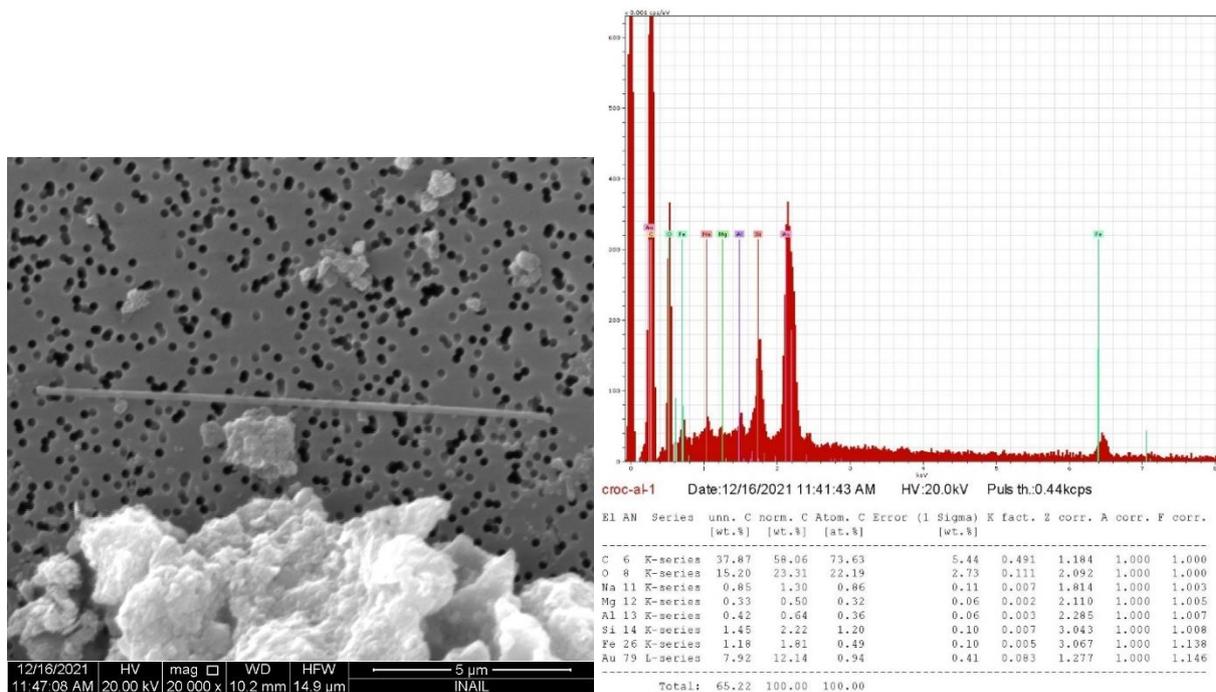


Fig.4.7: Fibra minerale di classificazione incerta (crocidolite/FAV) a causa dell'abbondanza di alluminio. Suolo non contaminato macinato in mulino.

Il campione macinato in mulino presenta un numero di fibre maggiore, ma di dimensioni inferiori, il che determina un valore di concentrazione di amianto significativamente inferiore. Per questo campione, la concentrazione è stata calcolata classificando la fibra con caratteristiche dubbie come crocidolite. Escludendo tale fibra dal calcolo (considerando quindi solo il crisotilo), il dato di concentrazione scende a 0,0015%.

Anche altre EMP sono state registrate; nello specifico, l'unico caso nel campione di acqua ultrapura è costituito da piccola una fibra di titanio, mentre nei campioni di suolo sono stati osservati minerali silicatici e alcune fibre organiche. In Allegato 2 sono riportate le immagini e gli spettri EDS di alcune EMP.

L'osservazione dei whiskers plot costruiti con i valori dimensionali (lunghezza e diametro), rivela variabilità e valori medi significativamente maggiori nel campione di suolo macinato a mano (Figura 4.8). Il campione di acqua ultrapura mostra un comportamento intermedio, con un outlier che eccede nel diametro, ma il numero di fibre registrate in questo campione è troppo

piccolo per poter fare considerazioni affidabili. Tutte le fibre osservate sono isolate, quindi non comprese in cluster o aggregati.

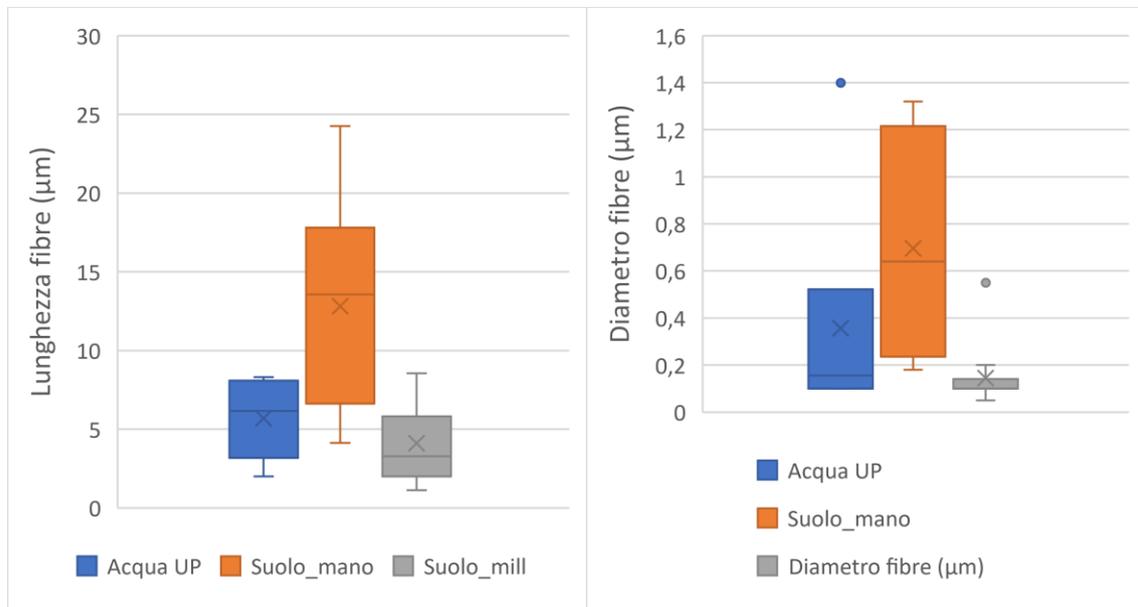


Fig.4.8: Whiskers Plot con i valori di lunghezza (a sx) e diametro medio (a dx) per i campioni considerati.

Lastra in cemento-amianto

Come mostrato in Figura 4.9, il filtro contenente il campione di CA non è affetto da difetti gravi e la distribuzione del carico è sufficientemente omogenea. Nel corso del conteggio, sono stati registrati fasci fibrosi di circa 50 µm di lunghezza e 1 µm di diametro (Figura 4.10A). Lo spettro EDS medio è affine a quello ottenuto per il crisotilo di Balangero, con un rapporto Mg/Si di 1,2 – leggermente inferiore al limite ISO per la classificazione (Figura 4.10B). Sia nel corso dello screening che durante il conteggio, sono stati osservate numerose fibrille di dimensioni troppo piccole per ottenere spettri EDS diagnostici e, inoltre, fasci e aggregati grossolani e compatti, contenenti numerose fibre miste a matrice cementizia, dei quali è impossibile quantificare la composizione (Figura 4.11). Tale evidenza, causata probabilmente dalle modalità di preparativa del campione, impedisce di ottenere una stima affidabile del contenuto di amianto. Infatti, il calcolo della concentrazione secondo il metodo adottato, condotto tramite conteggio delle sole fibre risolvibili, ha portato ad un risultato fortemente inferiore all’atteso (circa l’1% contro il

15%). Nella stessa figura, si può osservare come gli spettri EDS raccolti su componenti diverse degli aggregati mostrano la compresenza di elementi provenienti dal crisotilo (Si, Mg) e dal cemento (Ca, Mg).

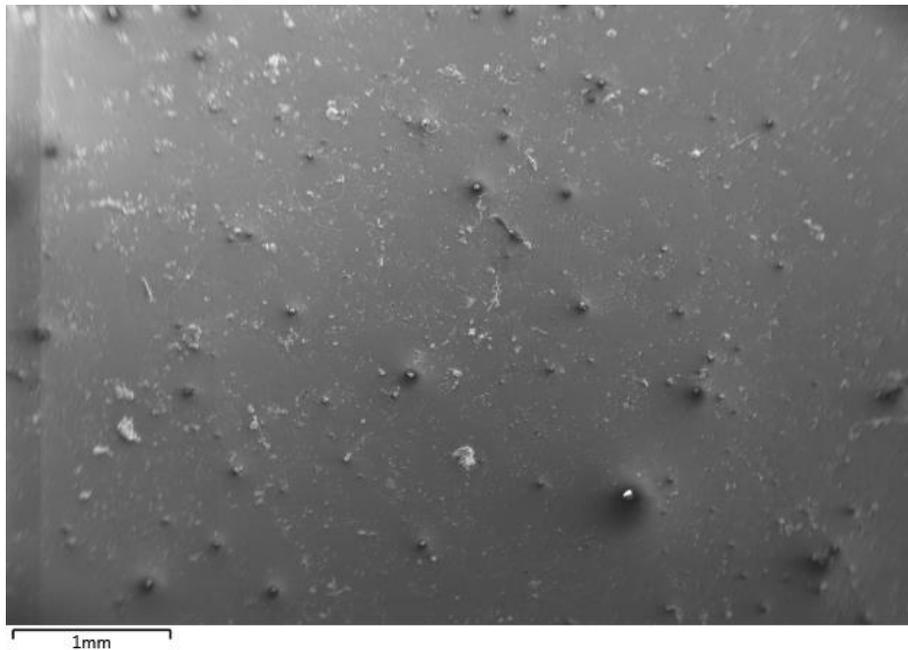


Fig.4.9: Immagine a 70× del filtro contenente la lastra in cemento-amiante.

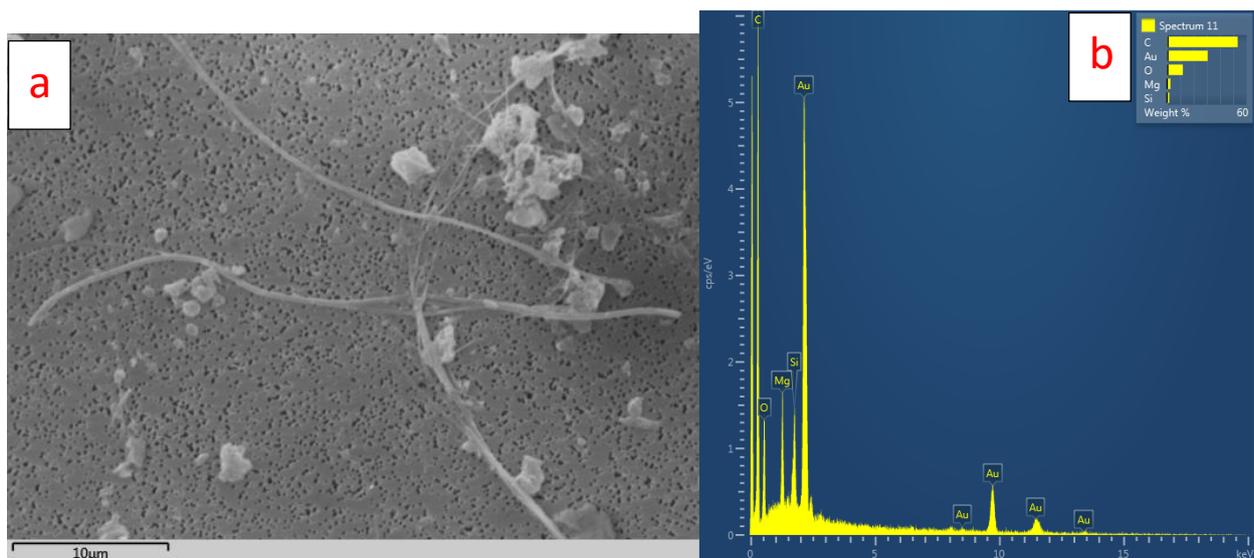


Fig.4.10: Immagine a 6000× (a) e spettro EDS medio di fasci di crisotilo (b).

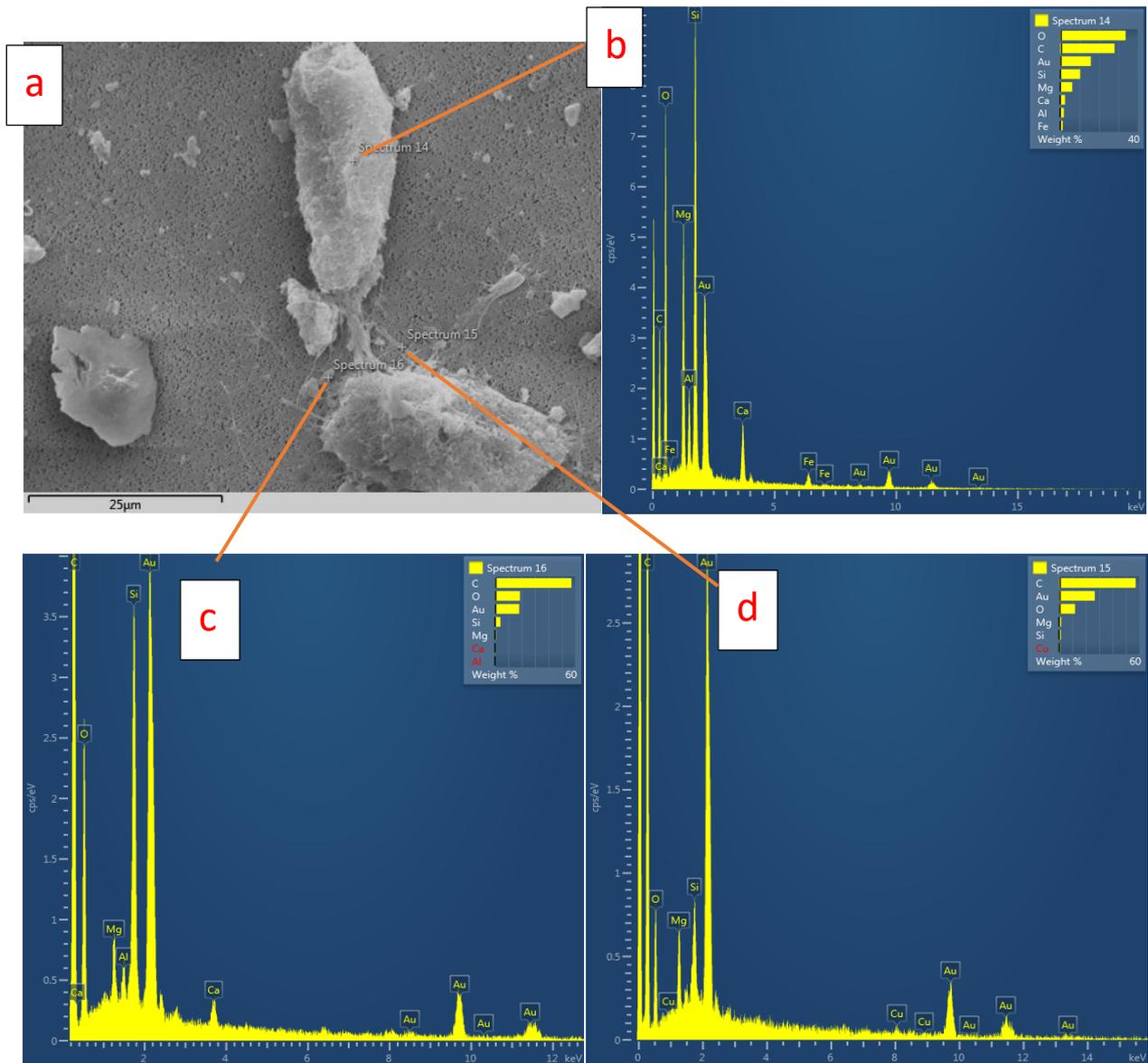


Fig.4.11: Immagine a 4000× (a) di un aggregato compatto di fibre in matrice cementizia e spettri EDS raccolti in tre punti diversi dello stesso: centro dell'aggregato (b), frammento di matrice (c) e fascio sporgente (d).

Suolo con cemento-amianto

Si riportano i risultati dell'analisi qualitativa, suddivisi per tipologia di preparativa (campioni macinati a mano e in mulino). Come mostrato nelle Tabelle 4.4 e 4.5, la distribuzione del carico è risultata più omogenea nei filtri dei campioni macinati in mulino, mentre la presenza di graffi è indipendente dal tipo di macinazione. Nella fase di screening dei campioni con concentrazione maggiore (5% e 10%) sono stati osservati fasci grossolani di crisotilo, spesso aggregati alla matrice cementizia (Figura 4.12). Sono stati inoltre osservati aggregati e cluster fibrosi, la cui frequenza non sembra dipendere dalla concentrazione di CA.

Tab.4.4: Risultati della fase di screening dei filtri in policarbonato a bassi ingrandimenti. Campioni macinati a mano.

Campione	Porosità (μm)	Omogeneità carico	Difetti filtro	Fasci grossolani	Cluster/ aggregati
Suolo – CA 0,1%	0,8	Discreta			
Suolo - CA 1%	0,2	Discreta	Graffi		Crisotilo
Suolo - CA 5%	0,2	Buona		Crisotilo	Crisotilo
Suolo - CA 10%	0,2	Buona			

Tab. 4.5: Risultati della fase di screening dei filtri in policarbonato a bassi ingrandimenti. Campioni macinati in mulino.

Campione	Porosità (μm)	Omogeneità carico	Difetti filtro	Fasci grossolani	Cluster/ aggregati
Suolo – CA 0,1%	0,2	Buona			Crisotilo
Suolo - CA 1%	0,2	Buona	Graffi		Crisotilo
Suolo - CA 5%	0,2	Buona		Crisotilo	
Suolo - CA 10%	0,2	Buona		Crisotilo	

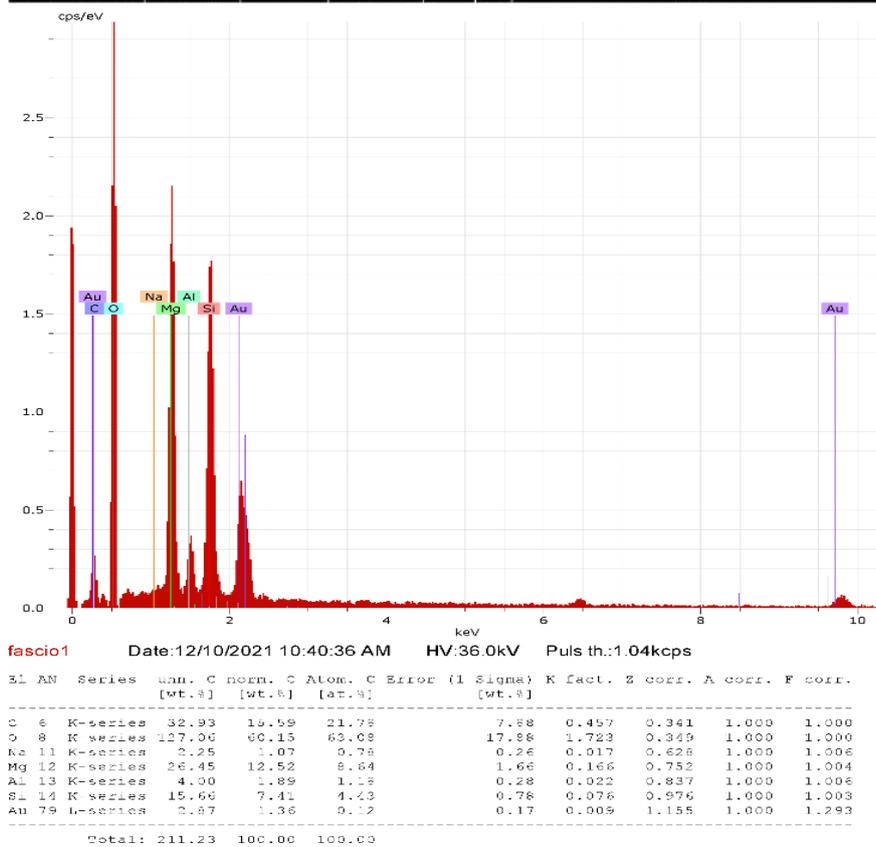
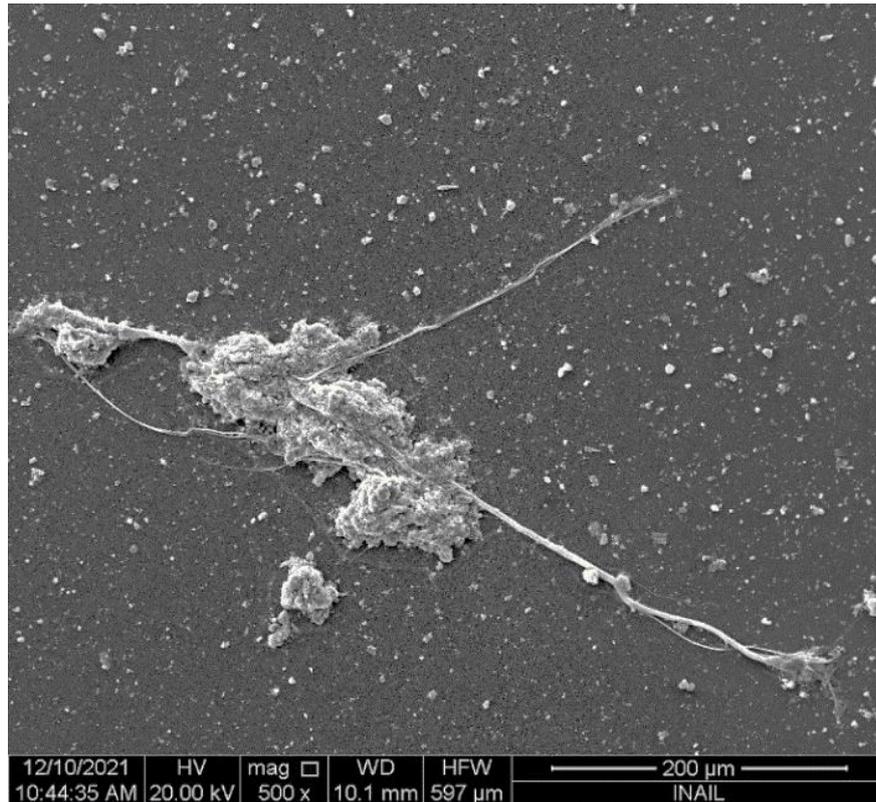


Fig.4.12: Suolo-CA 5% macinato in mulino. Fascio grossolano di crisotilo osservato nella fase di screening del filtro, parzialmente inglobato in matrice cementizia.

I risultati dell'analisi quantitativa sono riportati nelle Tabelle 4.6 e 4.7, rispettivamente, per i campioni macinati a mano e per quelli macinati in mulino. Per maggiore chiarezza, si evidenziano in verde i valori di concentrazione che si discostano meno dall'atteso, in giallo quelli mediamente differenti, in rosso i valori che si discostano maggiormente. Si riporta anche la presenza di altri anfiboli e altre EMP.

Tab. 4.6: Concentrazione di amianto attesa VS misurata e rispettivi limiti fiduciari nei campioni di suolo con CA macinati a mano.

Campione	N fibre crisotilo	N fibre anfiboli	Altre EMP	Conc. attesa (%)	Conc. misurata (%)	Limite Fiduc. Inf. (%)	Limite Fiduc. Sup. (%)
Suolo-CA 0,1%	21	0		~ 0,015	0,016	0,01	0,026
Suolo-CA 1%	17	2	SI	~ 0,15	0,033	0,02	0,06
Suolo-CA 5%	14	0		~ 0,75	19,71	10,38	32,46
Suolo-CA 10%	39	0		~ 1,5	0,025	0,017	0,041

Tab. 4.7: Concentrazione di amianto attesa VS misurata e rispettivi limiti fiduciari nei campioni di suolo con CA macinati in mulino.

Campione	N fibre crisotilo	N fibre anfiboli	Altre EMP	Conc. attesa (%)	Conc. misurata (%)	Limite Fiduc. Inf. (%)	Limite Fiduc. Sup. (%)
Suolo-CA 0,1%	31	0		~ 0,015	0,014	0,009	0,023
Suolo-CA 1%	13	0	SI	~ 0,15	0,003	0,002	0,006
Suolo-CA 5%	92*	0		~ 0,75	0,094	0,066	0,142
Suolo-CA 10%	105*	0	SI	~ 1,5	0,091	0,065	0,138

* Su un numero inferiore di campi microscopici.

Il crisotilo, come previsto, è stato sempre osservato. Il miglior risultato è stato ottenuto sul campione allo 0,1% di CA, nel quale era prevista una concentrazione di crisotilo di circa 0,015%. Tutti gli altri risultati sono inferiori ai valori attesi, eccetto il campione al 5% macinato a mano, che è 26 volte superiore all'atteso, a causa del conteggio di un fascio fibroso grossolano con un diametro di 18 μm . Per questo campione, sono state effettuate due simulazioni. Nella prima, la massa di crisotilo registrata nei campi conteggiati è stata assegnata al filtro intero, mentre nella seconda il fascio grossolano è stato escluso dal conteggio. Nel primo caso è stato ottenuto un valore di concentrazione del 3,4%, quattro volte superiore all'atteso (0,75%), mentre nel secondo

è stato ottenuto lo 0,07%, dieci volte inferiore all'atteso. I dati suggeriscono che la preparativa non ha permesso di disaggregare adeguatamente i fasci fibrosi grossolani.

In generale, non si rilevano differenze importanti tra i campioni macinati a mano e quelli macinati in mulino, se non nel numero di fibre registrate, che è maggiore nei campioni del secondo tipo, soprattutto alle concentrazioni maggiori. Tale importante aumento, tuttavia, non è sufficiente ad elevare la massa relativa fino al valore atteso.

Gli spettri EDS deviano leggermente da quelli di riferimento, con un aumento della concentrazione di cationi (in particolare Al) riconducibili alle argille aderite alle fibre per forze elettrostatiche (Figura 4.12). Due fibre, osservate nel campione all'1% macinato a mano, sono riferibili a crocidolite, sebbene ci sia qualche dubbio legato alla presenza di rumore negli spettri EDS (Figura 4.13).

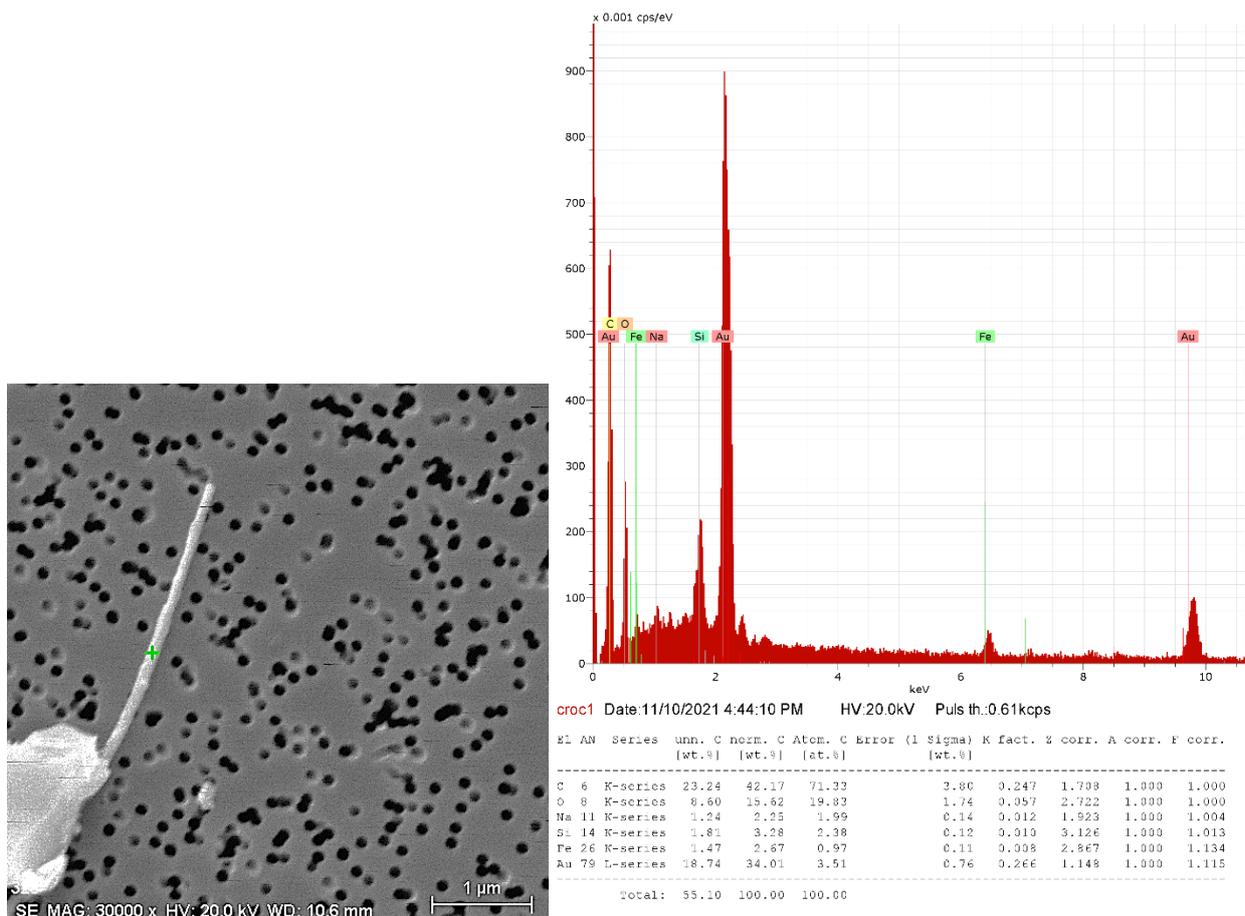


Fig.4.13: Fibra riferibile a crocidolite, le cui dimensioni ridotte non permettono di registrare uno spettro EDS soddisfacente. Campione di suolo con CA all'1% macinato a mano.

Nei campioni all'1% e in quello al 10% sono state osservate altre EMP (vedi Allegato 2), tra le quali vi è un esemplare significativo di Fibra Artificiale Vetrosa (FAV) riportato in Figura 4.14.

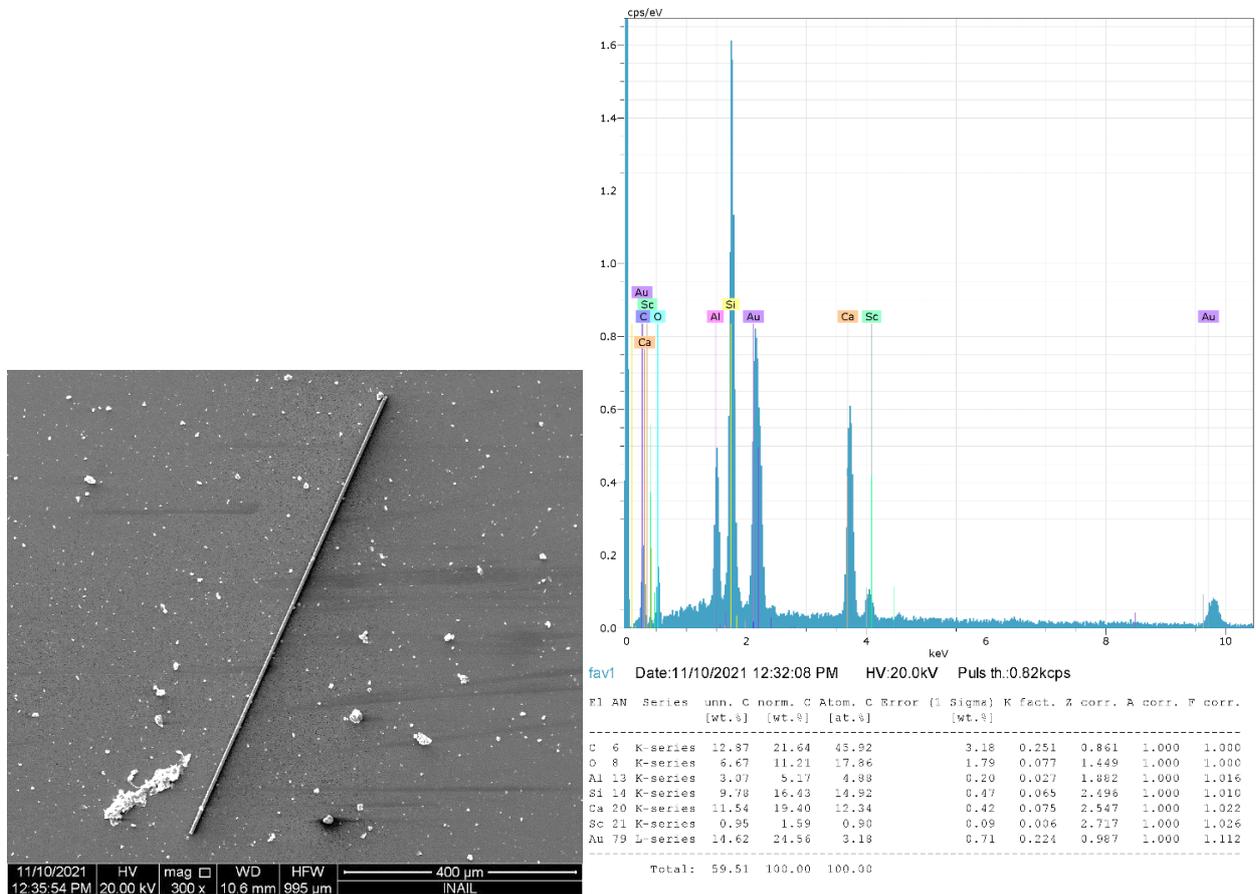


Fig.4.14: FAV con calcio e alluminio. Si notano le dimensioni notevoli (830x6 µm) e la forma estremamente regolare. Campione di suolo con CA all'1% macinato a mano.

In entrambe le tipologie di campioni, sono state osservate fibrille di dimensioni troppo piccole per poter acquisire spettri EDS (Figura 4.15). Sebbene non siano classificabili con certezza, l'appartenenza a crisotilo è altamente probabile, sia perché sono assenti nei campioni di suolo non contaminato e acqua ultrapura, sia perché spesso sono state rilevate fibre di crisotilo più grossolane nei pressi delle stesse. È stato comunque possibile verificare che l'aggiunta di decine di tali fibrille al conteggio non modifica sensibilmente il risultato di concentrazione.

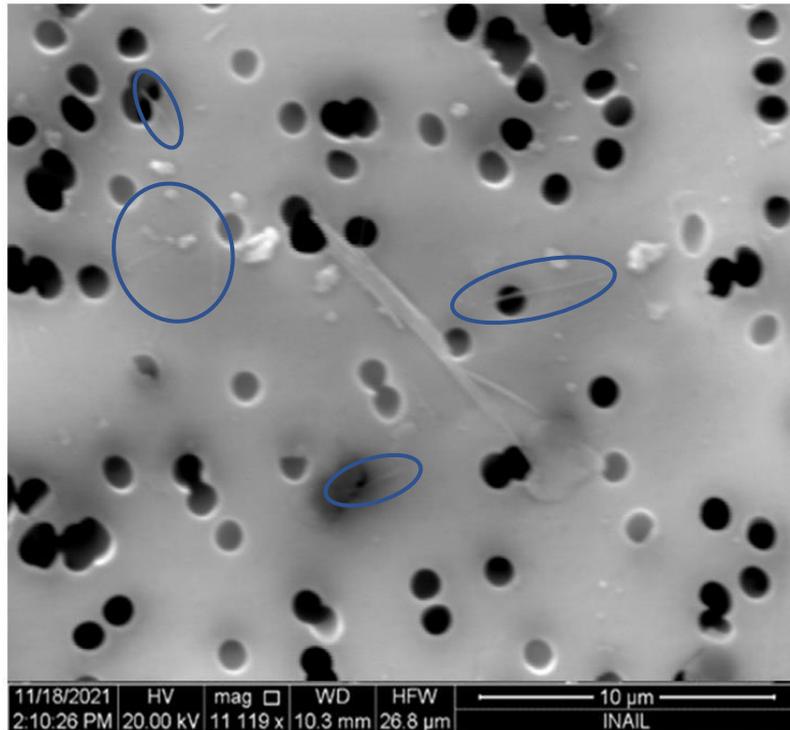


Fig.4.15: Fibrille (cerchi blu) con diametri inferiori a $0,1 \mu\text{m}$, quindi troppo piccole per condurre analisi EDS. Al centro dell'immagine, fascio di crisotilo. Campione di suolo con CA allo 0,1% (filtro da $0,8 \mu\text{m}$).

Infine, nel campione di suolo con CA al 10% macinato a mano, sono stati osservati aggregati di particelle di dimensioni $<0,1 \mu\text{m}$, ricoprenti le fibrille. Tali particelle sono probabilmente appartenenti alla matrice argillosa, aderita per forze elettrostatiche (vedi Figura 4.15). Prevedere se e come questi aggregati possano influire sul risultato, è alquanto complesso.

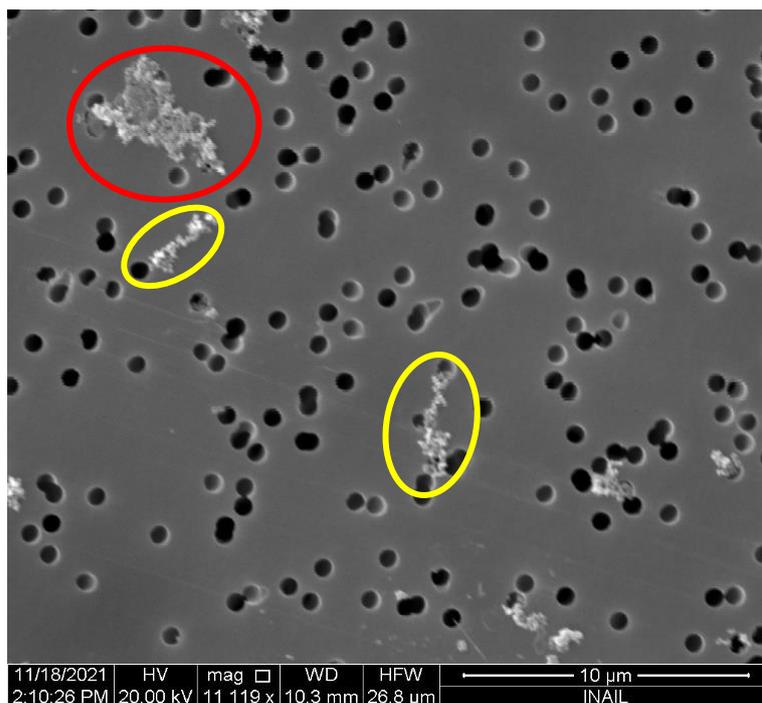


Fig.4.15: Fibre ricoperte da particelle di dimensioni $< 0,1 \mu\text{m}$ (cerchi gialli) e aggregato delle stesse particelle che potrebbe nascondere altre fibre (cerchio rosso). Suolo-CA 10% macinato a mano.

Dall'osservazione dei *whiskers plot* costruiti con i dati di lunghezza (eliminando il fascio di crisotilo grossolano trovato nel campione al 5% macinato a mano) si osserva un aumento dei valori medi e del numero di *outliers* nei campioni a concentrazioni maggiori, ma non emergono particolari differenze legate alla diversa preparativa dei campioni (Figura 4.16). Un'analisi granulometrica più approfondita può essere condotta tramite osservazione degli istogrammi di frequenza nelle classi granulometriche (Figura 4.17), che rivela un'asimmetria maggiore nei campioni macinati in mulino (con "code" a destra).

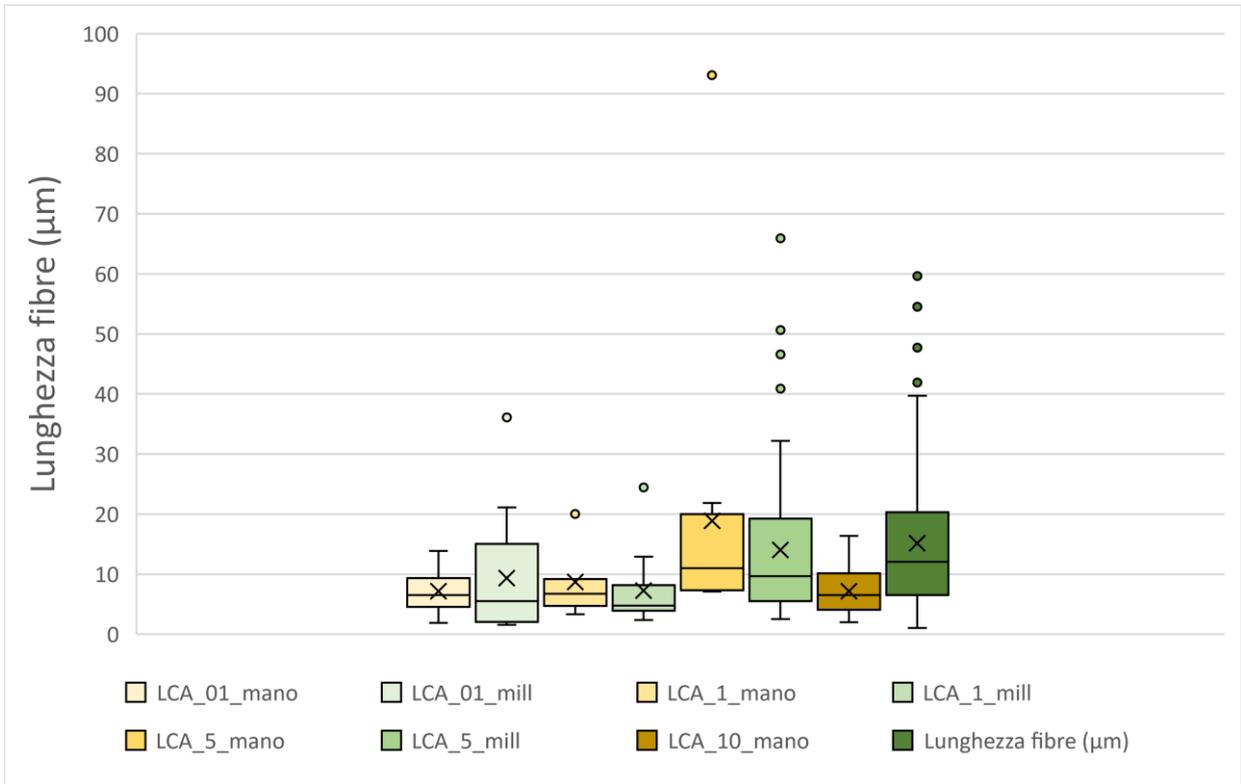


Fig.4.16: Whiskers plot con i valori di lunghezza per i campioni considerati.

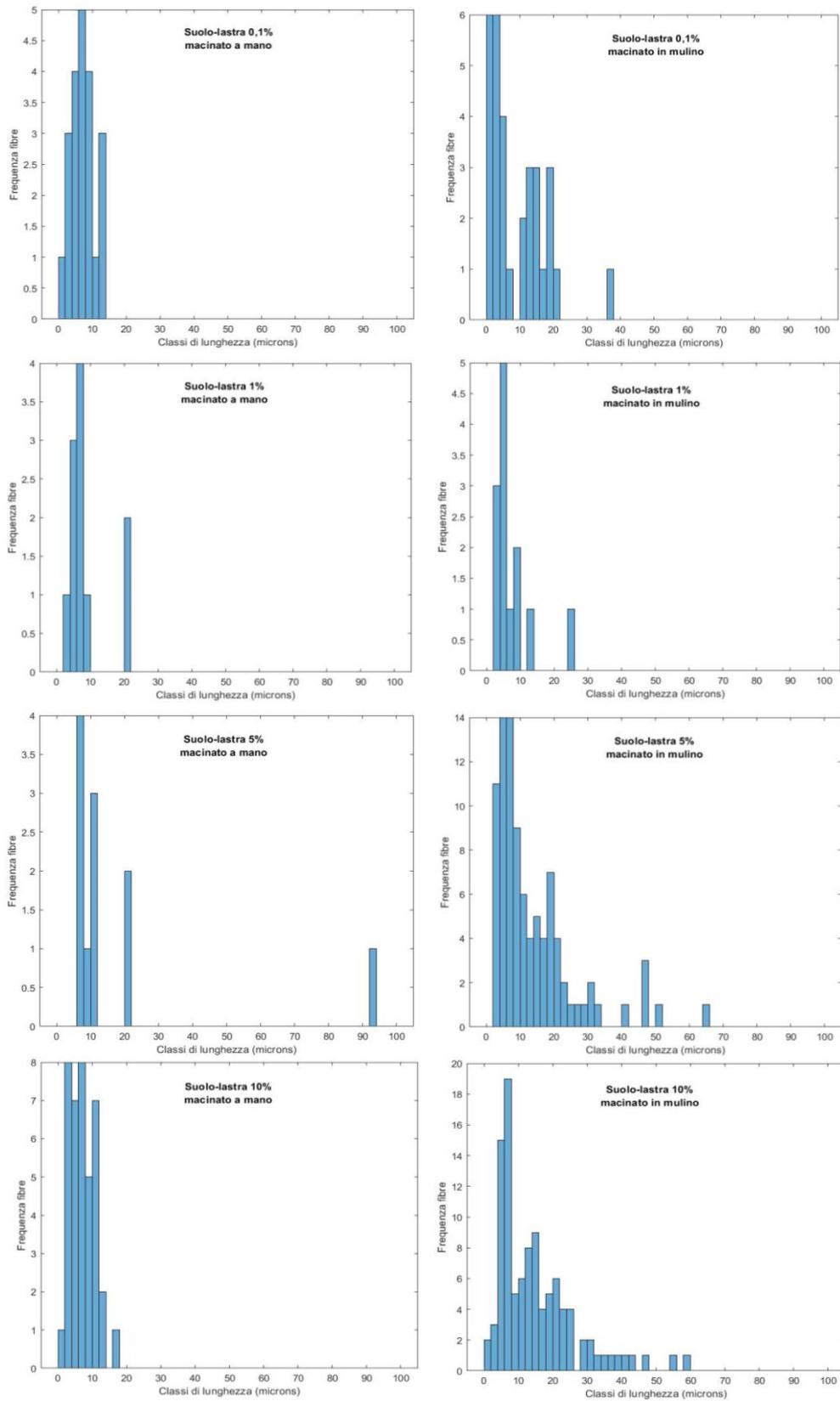


Fig.4.17: Istogrammi di frequenza in classi granulometriche arbitrarie per il parametro Lunghezza. Nella colonna di sinistra i campioni macinati a mano, in quella di destra i corrispondenti campioni macinati in mulino.

Viceversa, per quanto riguarda i diametri, l'osservazione dei whiskers plot (Figura 4.18) e degli istogrammi di frequenza (Figura 4.19), rivela un abbassamento dei valori medi ed un restringimento della distribuzione (i.e. minore variabilità) nei campioni macinati in mulino, con una netta prevalenza della classe 0,1 – 0,15 μm .

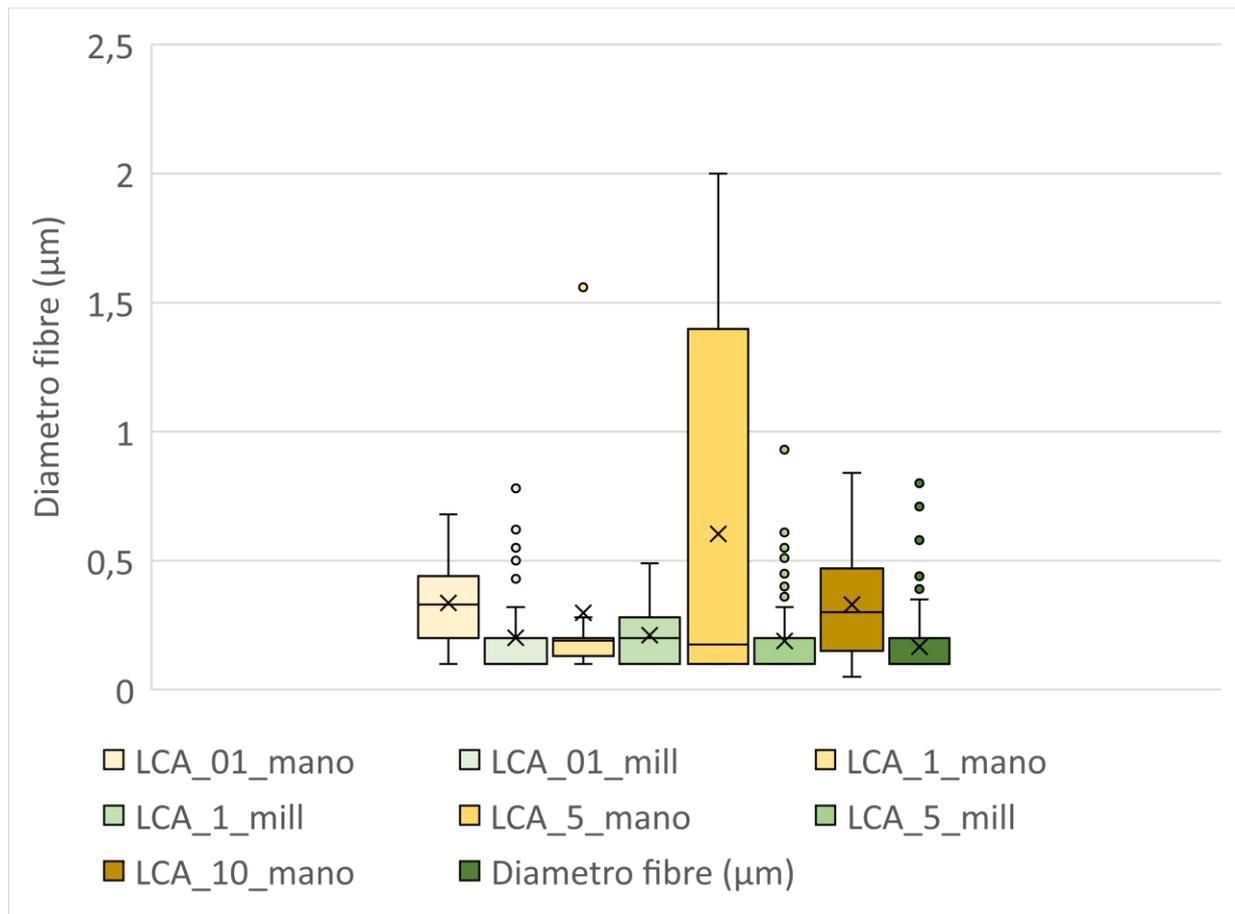


Fig.4.18: Whiskers plot con i valori di diametro per i campioni considerati.

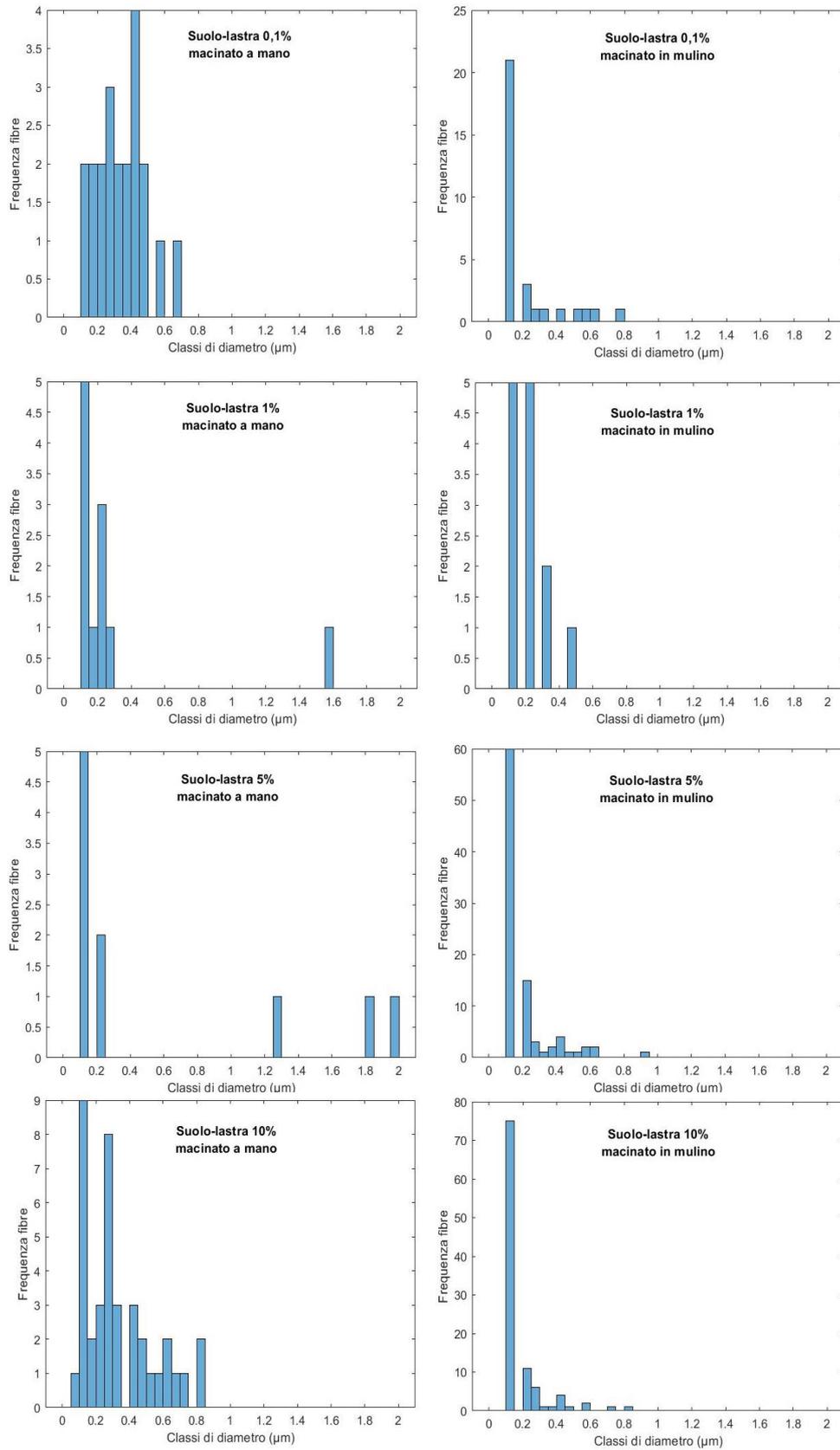


Fig.4.19: Istogrammi di frequenza in classi granulometriche arbitrarie per il parametro Diametro. Nella colonna di sinistra i campioni macinati a mano, in quella di destra i corrispondenti campioni macinati in mulino.

4.2 Spettroscopia FTIR

In fase di analisi qualitativa degli spettri acquisiti, si è osservato che il rapporto segnale/rumore nella regione tra 8000 e 4000 cm^{-1} (1250 – 2500 nm) è troppo basso per condurre analisi approfondite. Si riporta, a titolo di esempio, lo spettro del suolo non contaminato in Figura 4.20. Si è deciso quindi di lavorare esclusivamente nel MIR, precisamente nel range 4000 – 350 cm^{-1} (2500 – 28570 nm) che include gli assorbimenti dovuti ai modi vibrazionali principali dei minerali (Tinti et al. 2015).

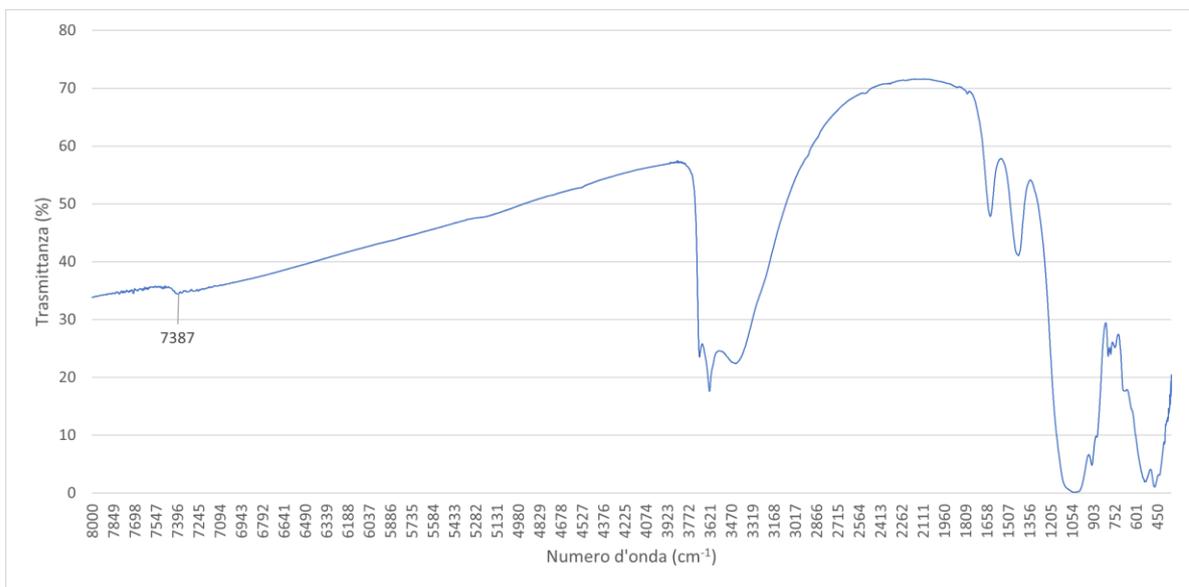


Fig.4.20: Spettro in trasmittanza del suolo non contaminato in full range strumentale (350-8000 cm^{-1}). Nella regione dello SWIR si nota lo scarso rapporto segnale/rumore - si intravede l'assorbimento intorno a 7400 cm^{-1} (1350 nm), dovuto allo stretching dei gruppi -OH dei silicati.

Crisotilo di Balangero

Lo spettro in trasmittanza FTIR del campione di crisotilo di Balangero è riportato in Figura 4.21, mentre l'elenco degli assorbimenti identificati e le vibrazioni molecolari riconducibili è riportato in Tabella 4.8. L'assorbimento maggiormente descritto nella letteratura di riferimento sull'amianto si trova a 3686 cm^{-1} (2713 nm) ed è dovuto allo stretching dei legami Mg–OH (Lewis et al. 1996). Questo assorbimento presenta tipiche spalle verso i numeri d'onda minori, mentre nel verso opposto risale linearmente.

Trattandosi di un silicato, il crisotilo presenta forti e ampi assorbimenti alle lunghezze d'onda maggiori. Questi spesso appaiono costituiti da diversi segnali, molto vicini tra loro (Sánchez-Sánchez et al. 2019). I numeri d'onda evidenziati sono: 430 cm^{-1} (23260 nm), 614 cm^{-1} (16290 nm) e 1010 cm^{-1} (9900 nm). Il primo assorbimento è dovuto al bending dei legami cationi-ossigeno (sia Si–O–Si che Mg–O); gli altri due sono generati dallo stiramento degli stessi legami (Lewis et al. 1996). I due segnali di media intensità localizzati tra 1400 e 1500 cm^{-1} non trovano corrispondenze in letteratura e potrebbero essere sia artefatti strumentali, sia segnali dovuti a impurezze nel campione (carbonati?).

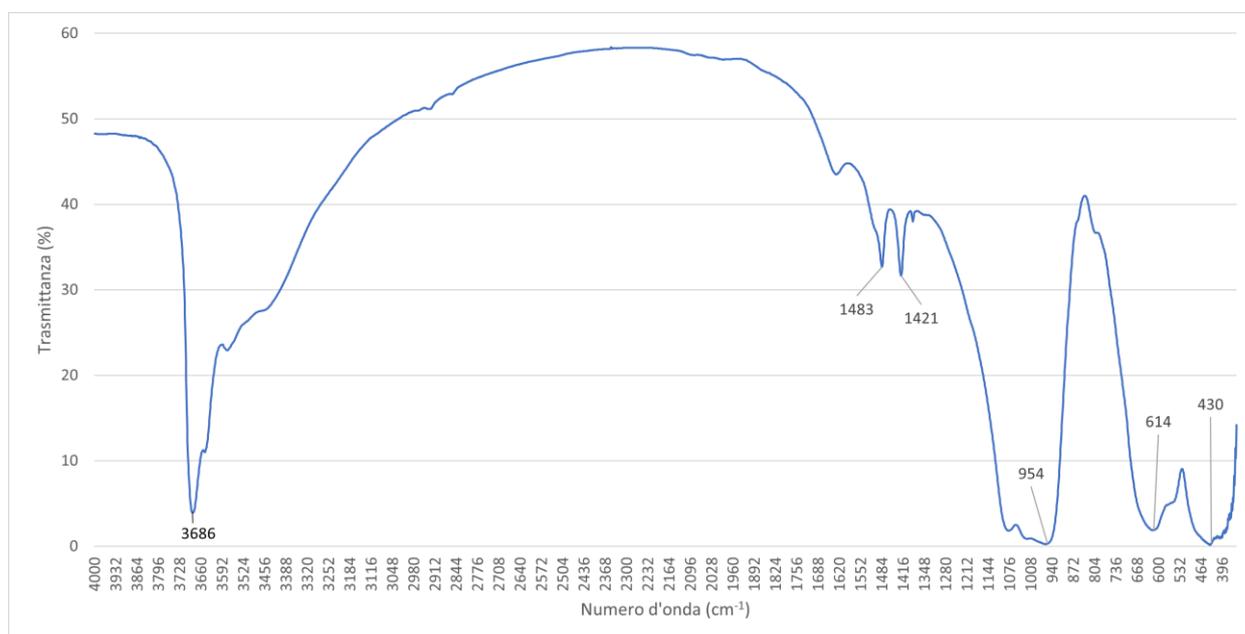


Fig.4.21: Spettro in trasmittanza del crisotilo di Balangero.

Tab.4.8: Principali assorbimenti del crisotilo di Balangero e modi di vibrazione molecolari identificate.

N. d'onda (cm ⁻¹)	L. d'onda (nm)	Intensità	Origine
3686	2713	Forte	Stretching Mg-OH
1483	6743	Debole	Carbonati?
1421	7035	Debole	Carbonati?
1010	9900	Forte	Stretching cationi-ossigeno
614	16290	Forte	Stretching cationi-ossigeno
430	23260	Forte	Bending cationi-ossigeno

Le Figure 4.22 e 4.23 mostrano i confronti con i due spettri di riferimento, risultati più somiglianti a seguito della procedura di riconoscimento automatico operata dal software. Trattasi di un'antigorite e un campione "gemello" di crisotilo di Balangero (database Balducci, 2016). Come mostrato nelle figure, l'antigorite ha ricevuto dal software il più alto punteggio di *matching*, probabilmente a causa della somiglianza generale con lo spettro "incognito". Un'osservazione attenta rivela che, in realtà, lo spettro più somigliante è proprio quello del crisotilo di Balangero. I due spettri di crisotilo, infatti, condividono meglio sia le forme che le posizioni degli assorbimenti principali. Uno su tutti, il segnale forte a 3686 cm⁻¹ (2714 nm) nel campione "incognito", che coincide esattamente con quello esibito dal crisotilo di riferimento, mentre il picco dell'antigorite si trova a 3675 cm⁻¹. Inoltre, nella zona di risalita verso le lunghezze d'onda maggiori (a destra nei grafici), l'antigorite non esibisce la spalla pronunciata e l'andamento graduale, presenti invece nei due campioni di crisotilo. Si arriva a risultati simili osservando altre regioni dello spettro, ad esempio intorno a 625 cm⁻¹.

L'utilizzo dell'assorbimento a 3685 cm⁻¹ per analisi quantitative è stato proposto già nel 1983 (Marconi 1983). A tal fine, è necessario trattare preventivamente il campione per eliminare la caolinite, che mostra un assorbimento alla stessa lunghezza d'onda. Occorre inoltre prestare attenzione all'eventuale presenza di talco e tremolite, in quanto entrambi assorbono intorno a 3670 cm⁻¹.

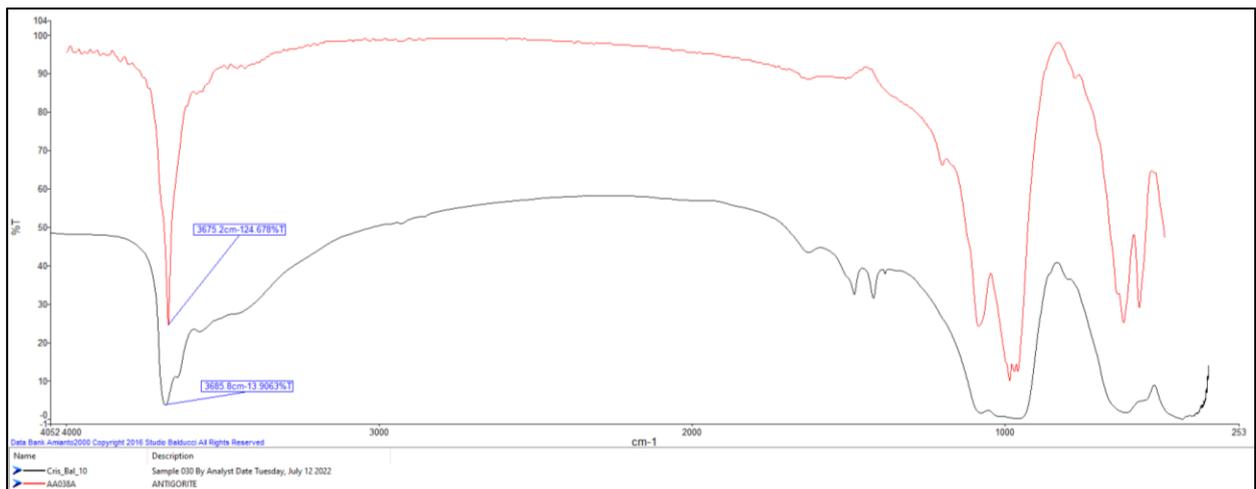


Fig.4.22: Confronto tra lo spettro del crisotilo di Balangero (nero) e quello dell'antigorite (rosso).

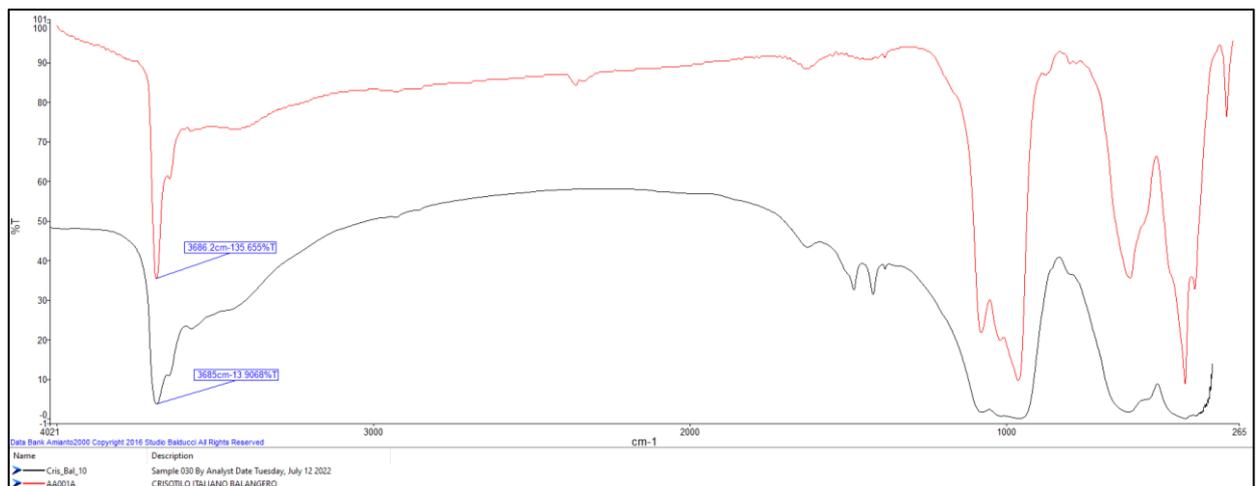


Fig.4.23: Confronto tra due spettri di crisotilo: campione di Balangero (nero) e riferimento del database Balducci (rosso).

Suolo non contaminato

Lo spettro in trasmittanza FTIR del campione di suolo non contaminato è riportato in Figura 4.24, mentre l'elenco degli assorbimenti identificati e i minerali riconducibili è riportato in Tabella 4.9. Gli assorbimenti principali sono estesi in regioni ampie del MIR, dove si trovano le vibrazioni fondamentali dei gruppi chimici funzionali presenti nei minerali silicatici, quali quarzo, argille e feldspati. L'assorbimento più importante è intorno a 1050 cm^{-1} (9520 nm), seguito da due segnali, a 470 cm^{-1} (21300 nm) e 530 cm^{-1} (18870 nm).

A lunghezze d'onda minori, i segnali sono prevalentemente dovuti ai minerali argillosi. Il principale è un tripletto centrato a 3624 cm^{-1} (2760 nm), con un assorbimento a 3694 cm^{-1} (2710 nm) estremamente vicino a quello espresso dal crisotilo. Tali lunghezze d'onda sono tipiche delle argille quali l'illite e la caolinite (Tinti et al. 2015). La presenza di caolinite è suggerita anche dal piccolo assorbimento intorno a 910 cm^{-1} (11000 nm). Assorbimenti minori sono localizzati a 1432 cm^{-1} (6980 nm) e a 1633 cm^{-1} (6120 nm) e sono probabilmente legati ad una componente carbonatica secondaria (stiramento dei gruppi $-\text{CO}_3^{2-}$) (Tinti et al. 2015). Il piccolo doppietto intorno a 797 cm^{-1} (12550 nm) potrebbe essere legato sia quarzo che a minerali argillosi, mentre la spalla situata a 692 cm^{-1} (14450 nm) suggerisce la presenza di calcite (Tinti et al. 2015).

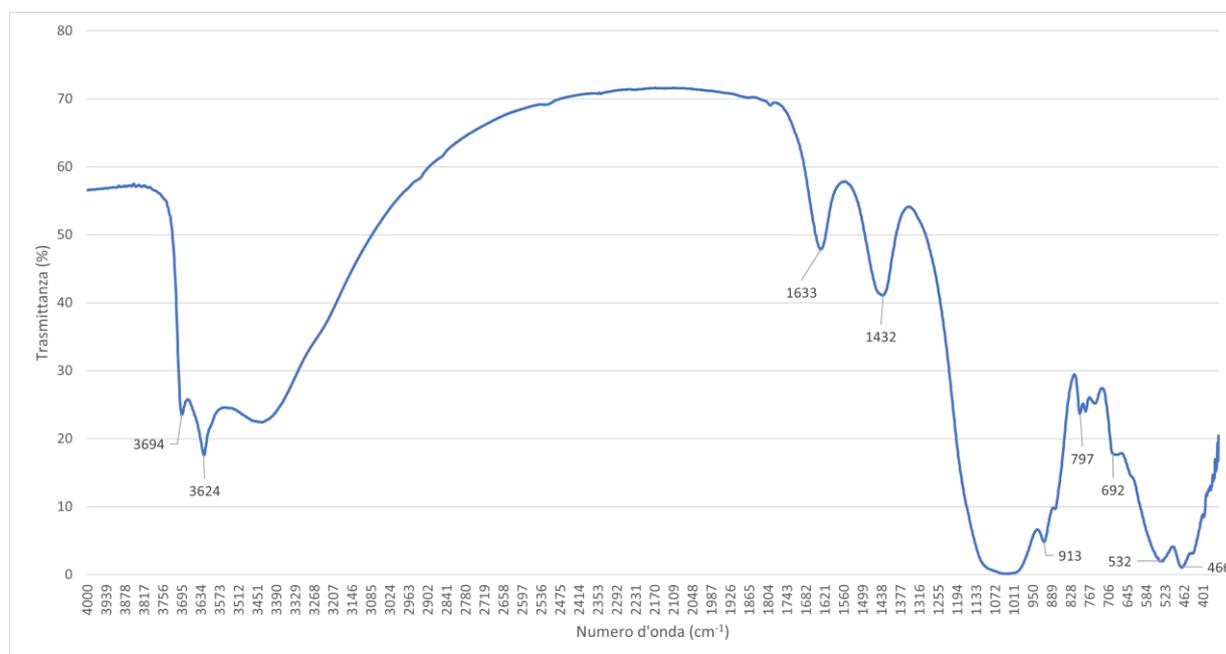


Fig.4.24: Spettro in trasmittanza del suolo non contaminato.

Tab.4.9: Principali assorbimenti del suolo non contaminato e tipologie di minerali identificati.

N. d'onda (cm-1)	L. d'onda (nm)	Intensità	Origine
3694	2710	Forte	Argille
3624	2760	Forte	Argille
1633	6120	Medio	Carbonati
1432	6980	Medio	Carbonati
1050	9520	Forte	Silicati
913	10900	Debole	Argille
797	12550	Debole	Silicati
692	14450	Debole	Calcite
466	21390	Forte	Silicati

Lastra in cemento-amianto

Lo spettro in trasmittanza FTIR del campione di CA è riportato in Figura 4.25, mentre in due tabelle vengono elencati, distintamente, gli assorbimenti osservati e riscontrati in letteratura (Tabella 3.10) e quelli condivisi dai materiali di riferimento presenti nel database (Tabella 4.11).

I forti segnali a 1429 cm^{-1} (7000 nm) e 874 cm^{-1} (11400 nm) sono dovuti ai modi di stiramento e oscillazione dei gruppi CO_3 presenti nella matrice carbonatica (Clark et al. 1990). Il confronto dello spettro del campione con i riferimenti di materiali carbonatici presenti nel database (precisamente una lana di roccia con carbonati (Figura 4.26) e una calcite (Figura 4.27) consente di riferire alla matrice cementizia i deboli assorbimenti presenti a 2875 , 2512 e 1798 cm^{-1} .

Invece, gli assorbimenti a 436 cm^{-1} (23000 nm), 613 cm^{-1} (16350 nm) e 3686 cm^{-1} (2713 nm) sono molto probabilmente dovuti al crisotilo, in quanto coincidono, sia per forma che per posizione, con i segnali individuati nel campione di crisotilo puro - sebbene non si possa escludere la presenza di altri silicati che possano contribuire con propri segnali nella regione dei modi catione-ossigeno (Figura 4.28).

Non è chiara l'origine dell'ampio assorbimento centrato a 1050 cm^{-1} , probabilmente causato dalla somma di due o più segnali fusi assieme, che è stato rinvenuto anche nel campione di crisotilo puro.

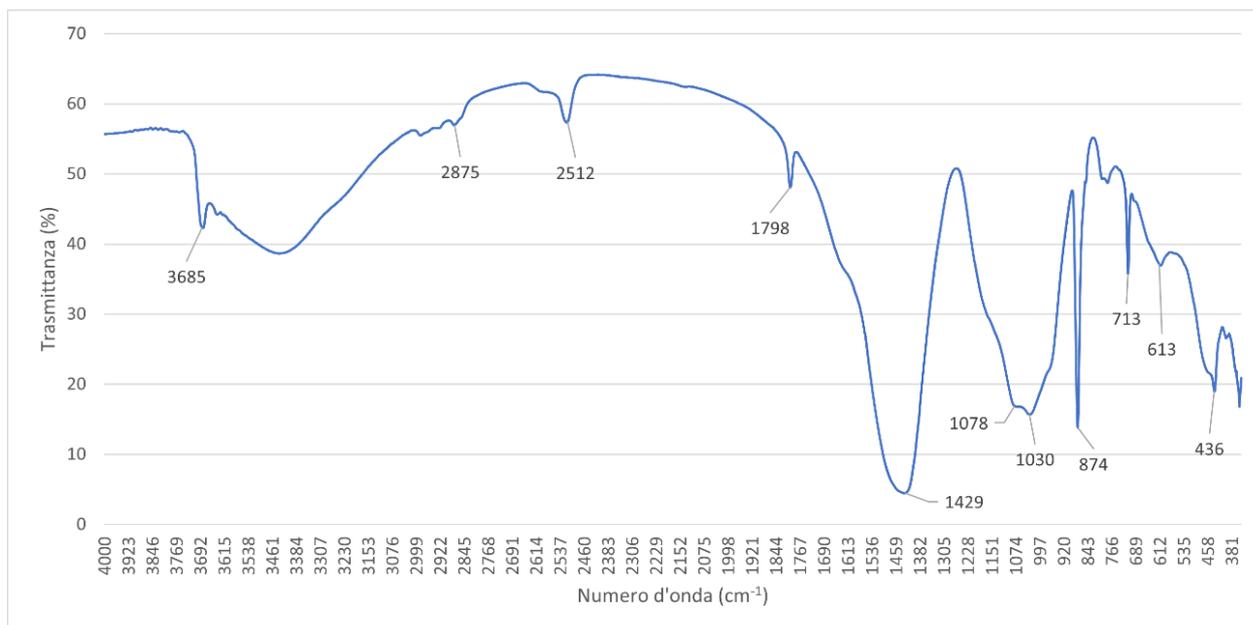


Fig.3.25: Spettro in trasmittanza del campione di cemento-amianto.

Tab.4.10: Principali assorbimenti del campione di cemento-amianto e origini riscontrate in letteratura.

N. d'onda (cm-1)	L. d'onda (nm)	Intensità	Origine
3685	2713	Debole	Crisotilo (stretching Mg-OH)
1429	7000	Forte	Matrice cementizia (stretching CO ₃)
874	11400	Forte	Matrice cementizia (bending -CO ₃)
613	16350	Debole	Crisotilo (stretching cationi-ossigeno)
436	23000	Medio	Crisotilo (bending cationi-ossigeno)

Tab.4.11: Assorbimenti del campione di cemento-amianto non riscontrati in letteratura, ma evidenti nei campioni di riferimento (database Balducci).

N. d'onda (cm-1)	L. d'onda (nm)	Intensità	Origine
2875	3480	Debole	Calcite
2512	3980	Debole	Calcite
1798	5560	Debole	Calcite
1078	9280	Forte	Crisotilo?
1030	9710	Forte	Crisotilo?
713	14020	Medio	Calcite

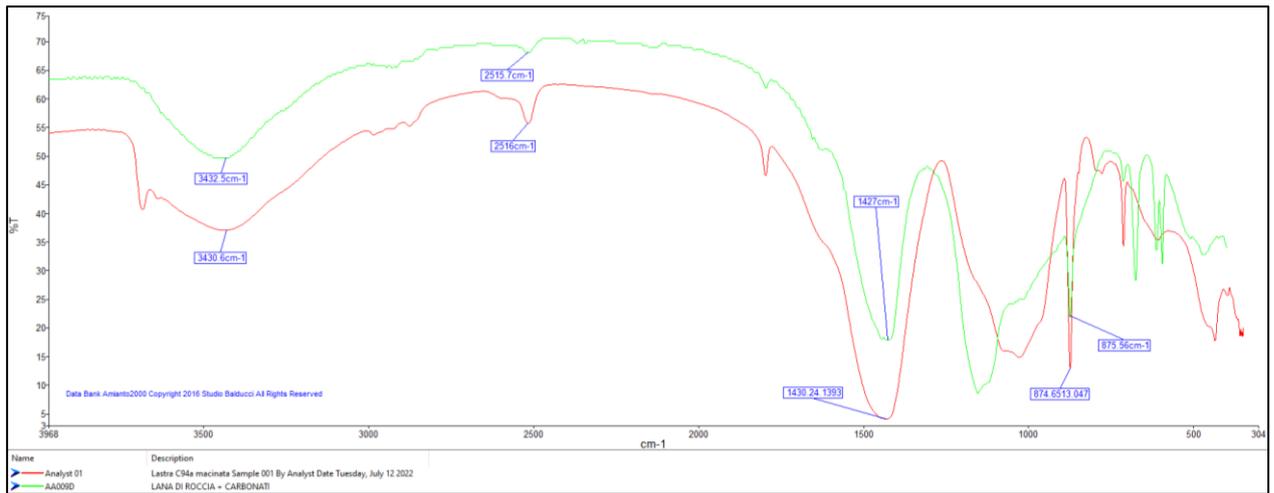


Fig.4.26: Confronto tra lo spettro del CA (rosso) e quello di una lana di roccia in matrice carbonatica (verde).

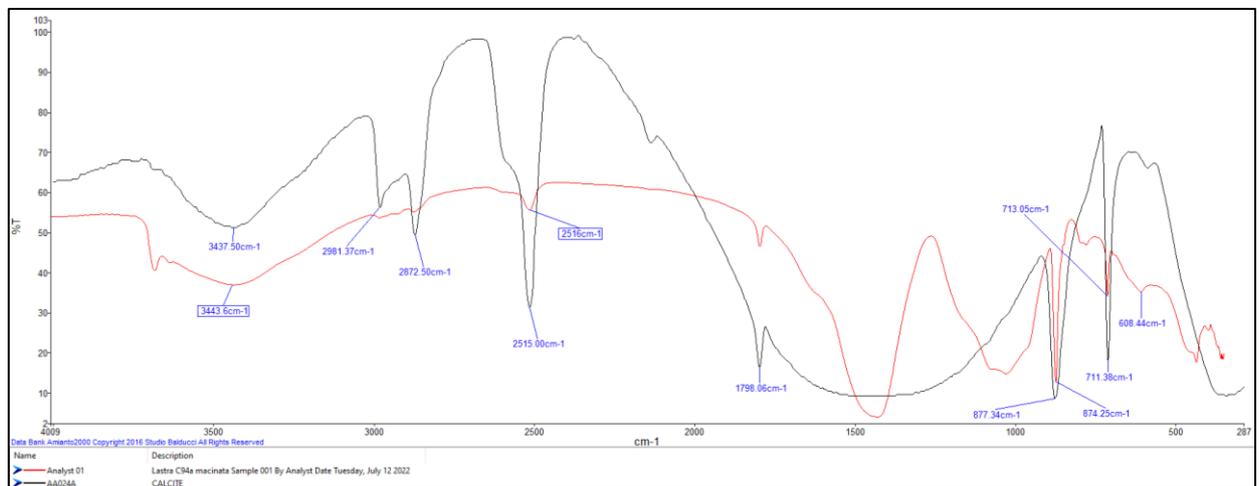


Fig.4.27: Confronto tra lo spettro del CA (rosso) e quello di una calcite (nero).

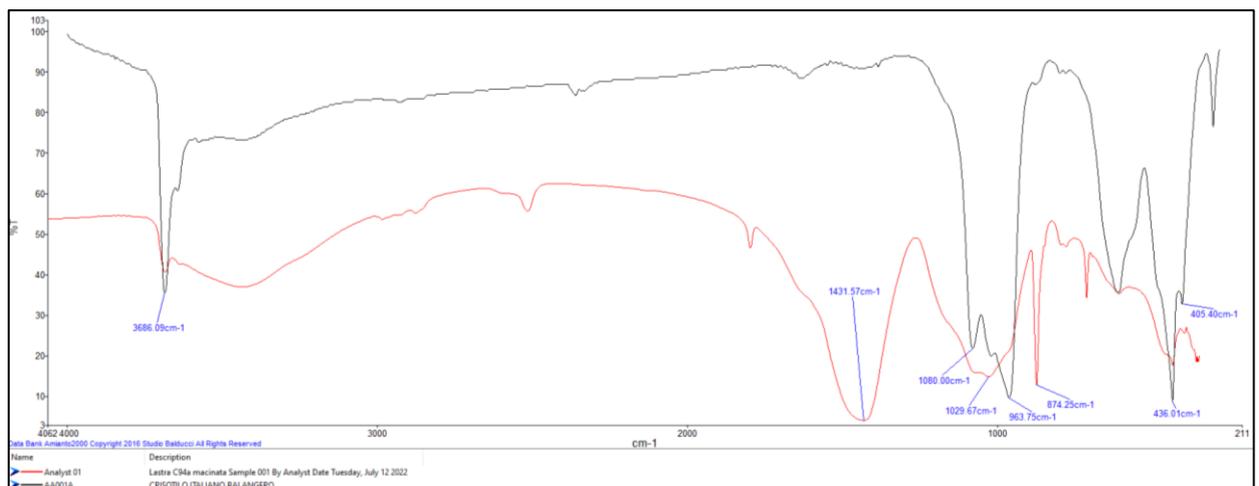


Fig.4.28: Confronto tra lo spettro del CA (rosso) e quello del crisotilo di Balangero (nero).

Suolo con cemento-amianto – analisi qualitative

Gli spettri FTIR del suolo non contaminato, della lastra in CA e dei campioni contenenti diverse proporzioni di tali materiali sono riportati in Figura 4.29. All'aumentare della concentrazione di CA nel campione, si nota un aumento dell'intensità degli assorbimenti riferibili alla matrice calcarea. I principali sono localizzati a 875 cm^{-1} (11400 nm) e 1430 cm^{-1} (7042 nm). Parallelamente, si ha una diminuzione dei segnali dovuti ai silicati del suolo, localizzati principalmente a 1050 cm^{-1} (9520 nm), 3694 cm^{-1} (2710 nm) e 3623 cm^{-1} (2760 nm).

Restringendo l'analisi alla regione compresa tra 3800 e 3300 cm^{-1} (Figura 4.30) si nota uno shift del segnale a 3694 cm^{-1} verso lunghezze d'onda maggiori (i.e., in direzione del picco del crisotilo a 3686 cm^{-1}), quando il contenuto di CA raggiunge il 25% ($\approx 3\%$ di crisotilo). Il segnale del crisotilo diventa chiaro solo nel campione con CA al 50%. Nel range $500 - 400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.31), invece, si nota una diminuzione costante dell'assorbimento a 468 cm^{-1} (matrice silicatica) e, a partire dal campione al 25% di CA, un aumento del segnale del crisotilo a 435 cm^{-1} . In questo caso i segnali sono ben distinti, quindi non si verificano fenomeni di shift.

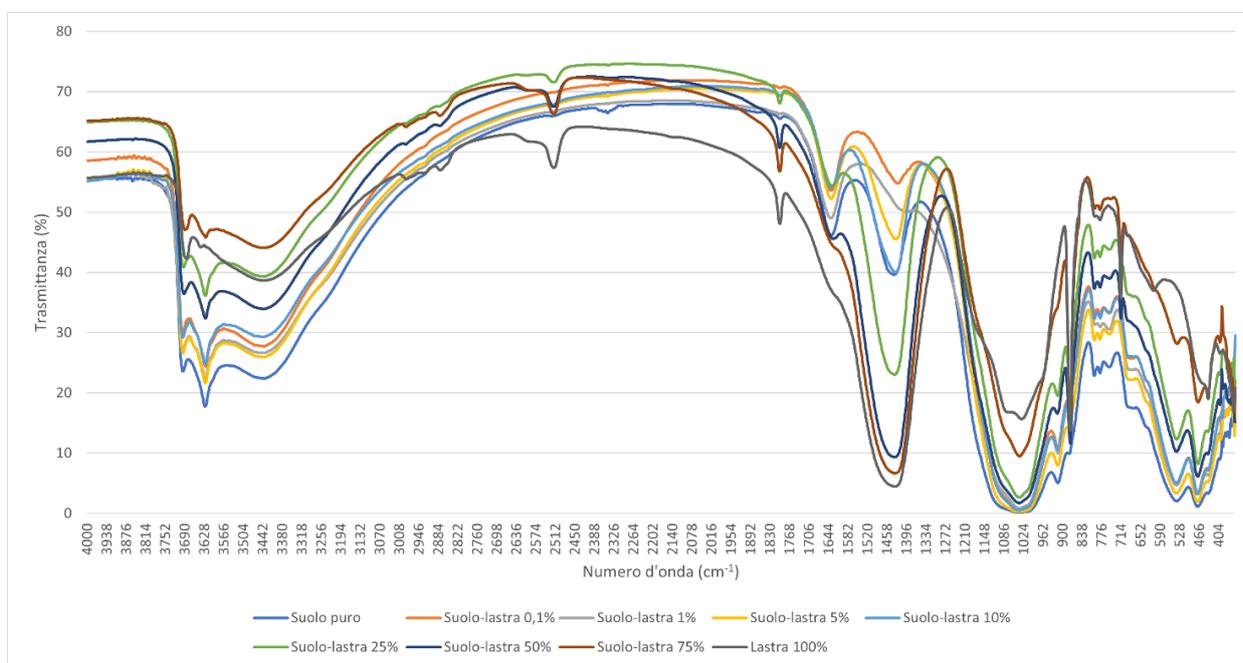


Fig.4.29: Confronto tra gli spettri del suolo non contaminato, del cemento-amianto e dei campioni di suolo con diverse concentrazioni di CA, nel range $4000-350\text{ cm}^{-1}$.

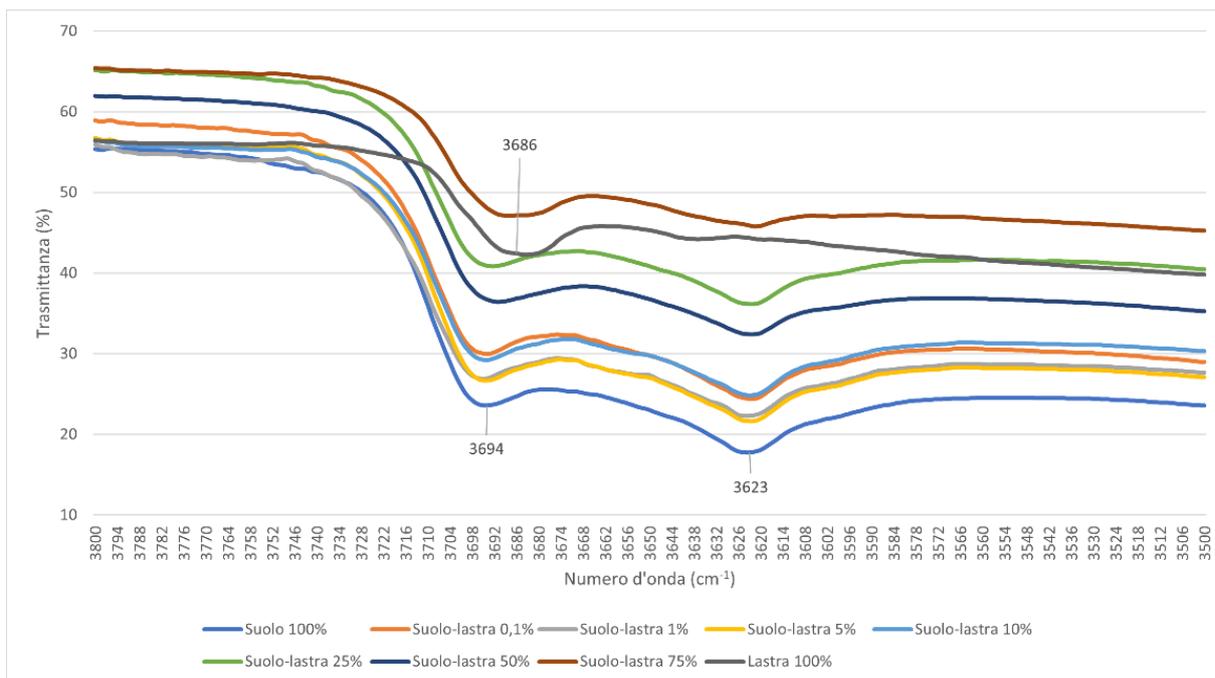


Fig.4.30: Confronto tra gli spettri del suolo non contaminato, del cemento-amiante e dei campioni di suolo con diverse concentrazioni di CA, nel range 3800–3500 cm^{-1} .

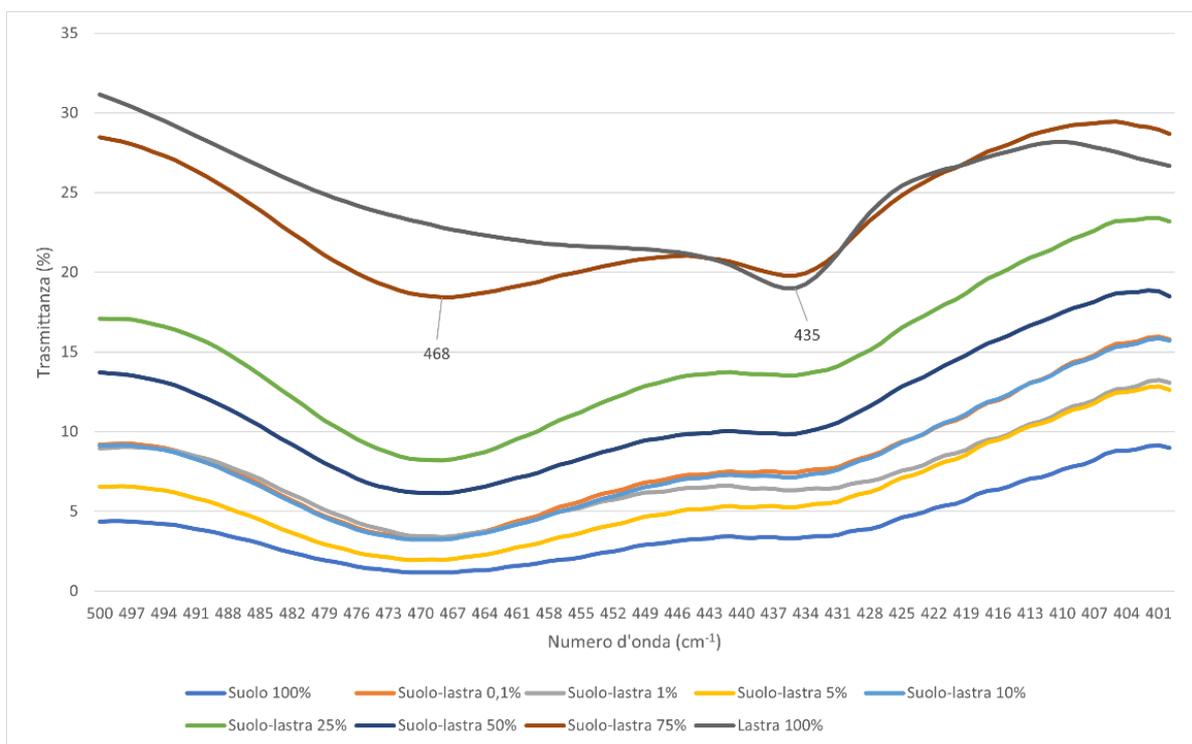


Fig.4.31: Confronto tra gli spettri del suolo non contaminato, del cemento-amiante e dei campioni di suolo con diverse concentrazioni di CA, nel range 500–400 cm^{-1} .

Suolo con cemento-amianto - analisi quantitative

Gli spettri FTIR dei campioni di suolo con CA, trasformati in assorbanza e privati automaticamente della baseline, sono riportati in Figura 4.32. I preprocessing adottati evidenziano gli assorbimenti che presentano un maggiore rapporto intensità/larghezza di banda, come ad esempio il segnale molto definito della matrice cementizia a 874 cm^{-1} .

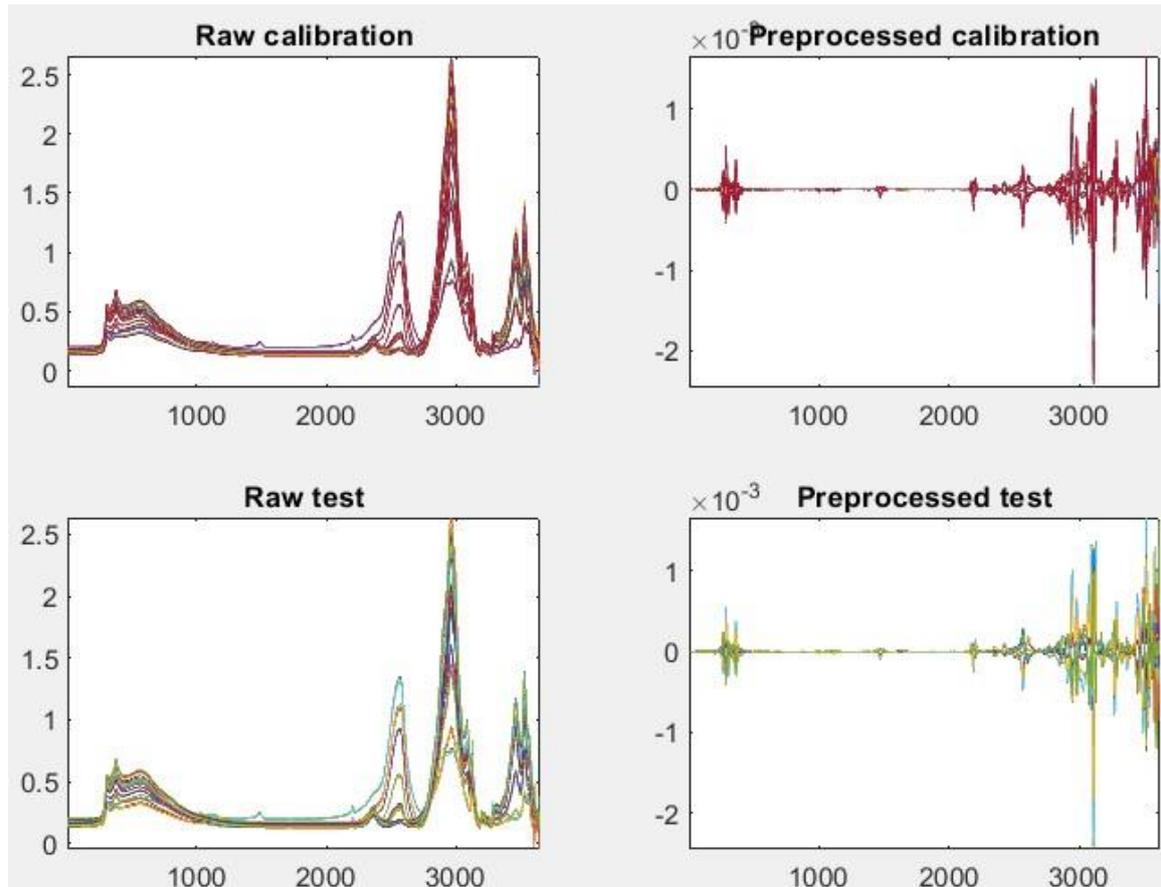


Fig.4.32: Spettri FTIR in assorbanza dei campioni di suolo con CA, suddivisi in 2 dataset (calibration e test), con sola correzione automatica della baseline (Raw) e ulteriore trattamento con derivata seconda e mean center (Preprocessed). I valori sull'asse X rappresentano i numeri d'onda ordinati a partire dal valore 4000 cm^{-1} ($X=1$) fino a 350 cm^{-1} ($X=3651$).

I risultati della regressione PLS, operata con 5 variabili latenti in calibrazione e 4 in predizione, sono riportati nelle Figure 4.33, 4.34 e 4.35.

Il modello di regressione testato ha predetto ottimamente i valori di concentrazione attesi, con un R^2 quasi pari a 1 ed un errore medio (RMSEP) dello 0,9% (Figura 4.33). A dimostrazione della validità del modello, i valori ideali per la retta di regressione (pendenza = 1 e intercetta = 0) sono centrati rispetto all'Elliptical Joint Confidence Region (EJCR) (Figura 4.34).

I limiti di rilevabilità risultano adeguati a riconoscere campioni di suolo con concentrazioni di cemento-amianto maggiori dell'1%, mentre una quantificazione affidabile non scende al di sotto del 2% in peso (Figura 4.33). Questi risultati, tuttavia, non possono tradursi automaticamente nella capacità di identificare concentrazioni di amianto fino allo 0,15% in peso, o di quantificarne la presenza fino allo 0,3%. Infatti, i valori maggiori dei coefficienti di regressione e dei loadings del modello corrispondono agli assorbimenti della matrice cementizia a 1429 cm^{-1} e 874 cm^{-1} (rispettivamente intorno a 2700 e 3100 nel grafico in Figura 3.35), seguiti da quelli dei minerali silicatici. Questo dimostra che la regressione operata in tutto il range spettrale sfrutta principalmente gli assorbimenti causati dalle componenti principali del sistema indagato: il suolo e il cemento.

Lo stesso modello è stato testato sui campioni preprocessati con il metodo manuale di correzione della baseline, portando a risultati simili (Allegato 3).

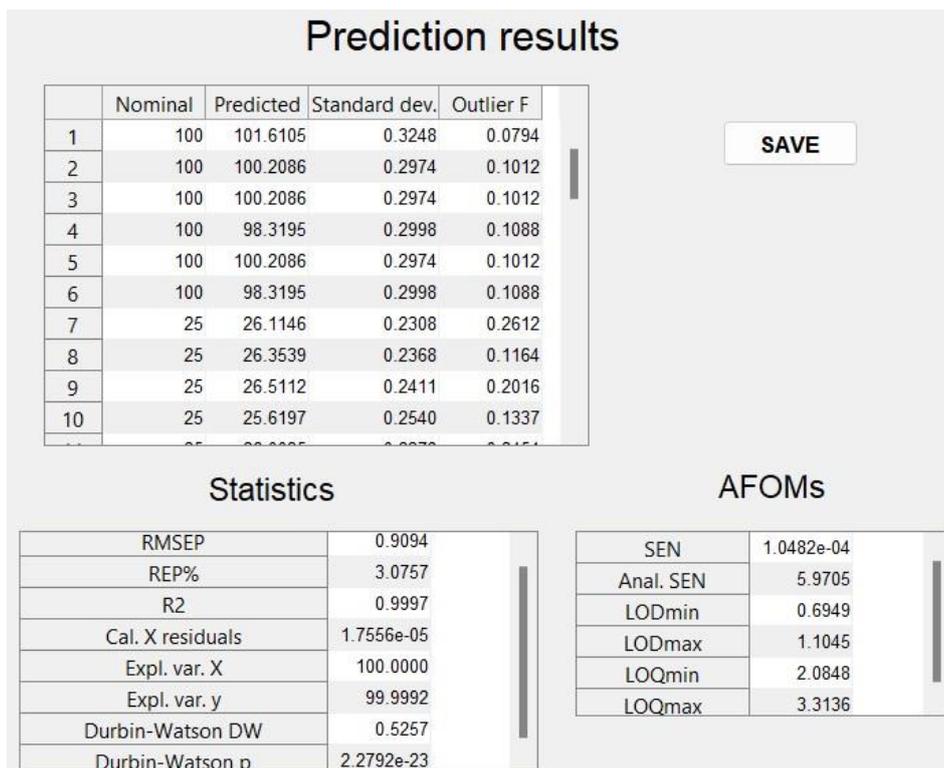


Fig.4.33: Risultati del modello di regressione PLS (in alto) e principali parametri statistici di performance (in basso), comprensivi di sensibilità analitica e intervalli dei limiti di rilevabilità e quantificazione (LOD/LOQ).

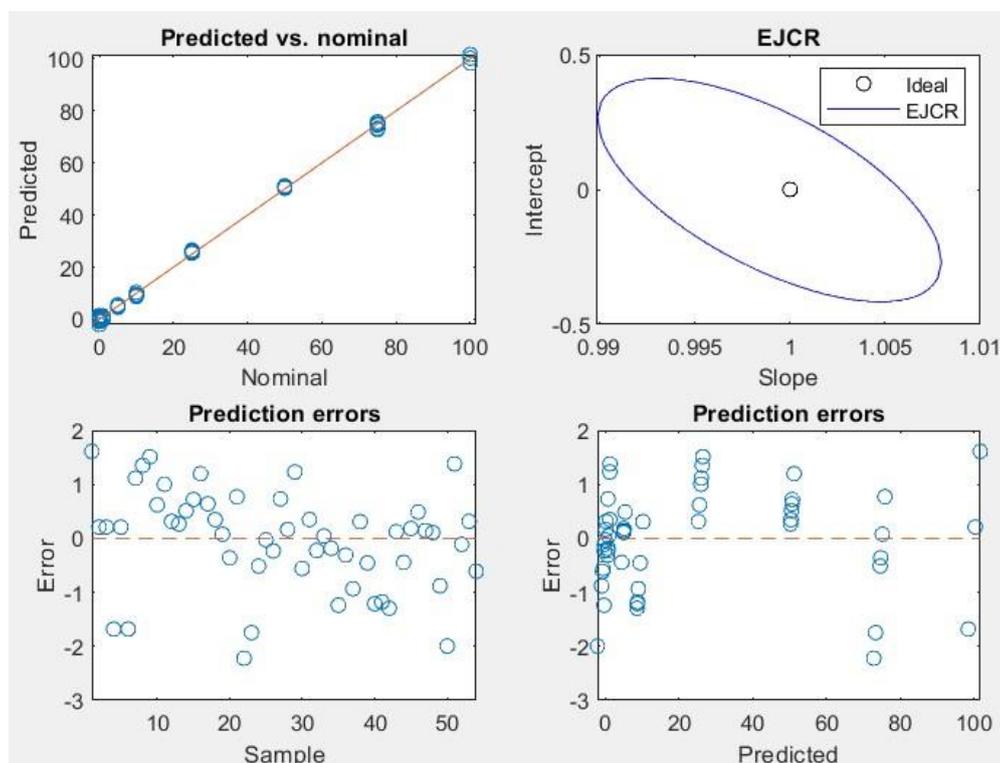


Fig.4.34: Retta di regressione (predicted vs nominal), EJCR dei parametri della retta (intercetta e pendenza) e scatter plots degli errori in predizione.

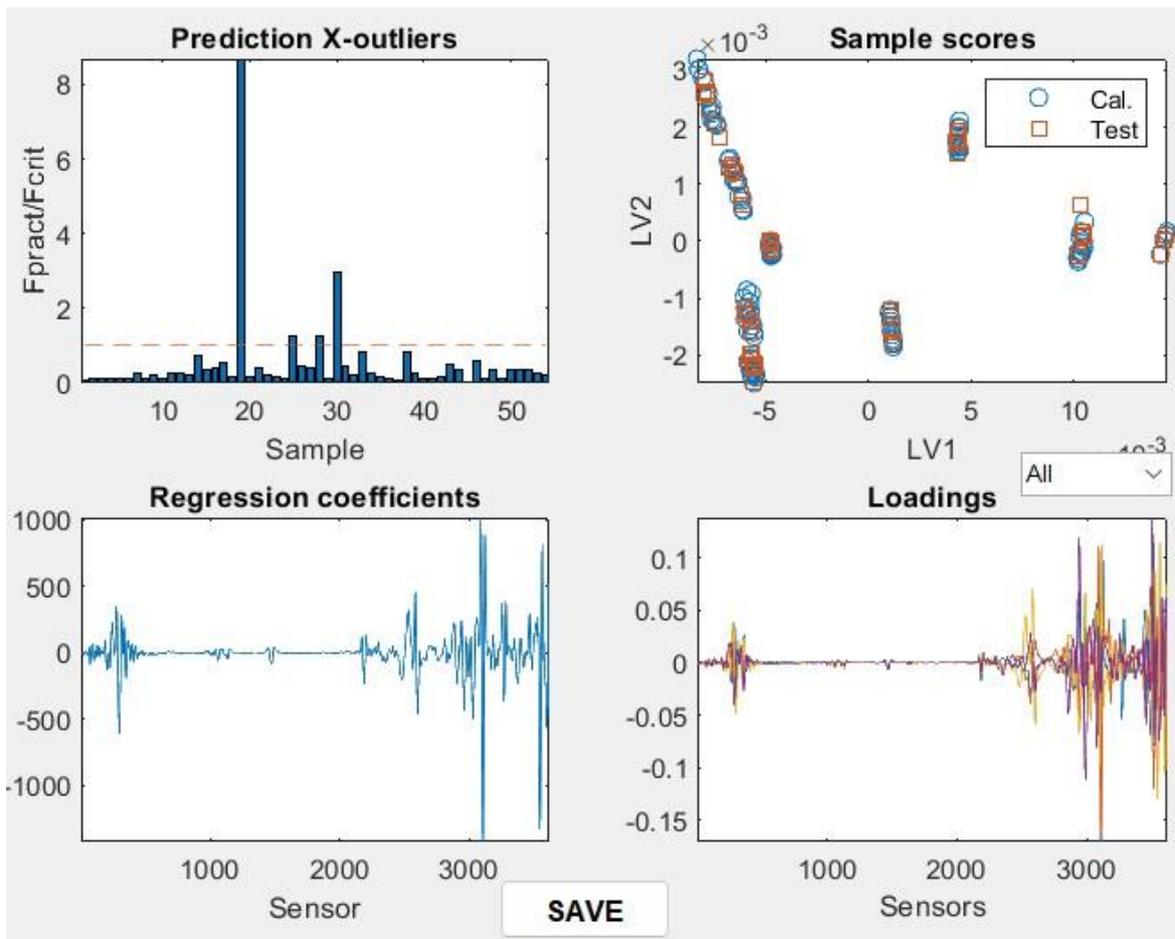


Fig. 4.35: Grafico a barre degli outliers, scatter plot degli scores dei campioni (prime due variabili latenti) plot dei coefficienti di regressione e plot dei loadings di tutte le LV. Negli ultimi due grafici, i valori sull'asse X rappresentano i numeri d'onda ordinati a partire dal valore 4000 cm^{-1} ($X=1$) fino a 350 cm^{-1} ($X=3651$).

4.3 Spettroscopia SWIR

Crisotilo di Balangero

Lo spettro medio nello SWIR del crisotilo di Balangero, confrontato nel range 1300 – 2500 nm con uno standard di crisotilo dell'USGS (Kokaly et al. 2017), è riportato in Figura 4.36. I due spettri condividono gli assorbimenti principali intorno a 1390 nm (primo *overtone* dello stiramento dei gruppi -OH) e 2320 nm (banda di combinazione Mg-OH). Nella banda di combinazione, si osserva nel crisotilo di Balangero un lieve shift verso lunghezze d'onda inferiori: il picco principale del crisotilo dell'Arizona è a 2324 nm, mentre il secondo assorbe prevalentemente a 2310 nm) (Lewis et al. 1996).

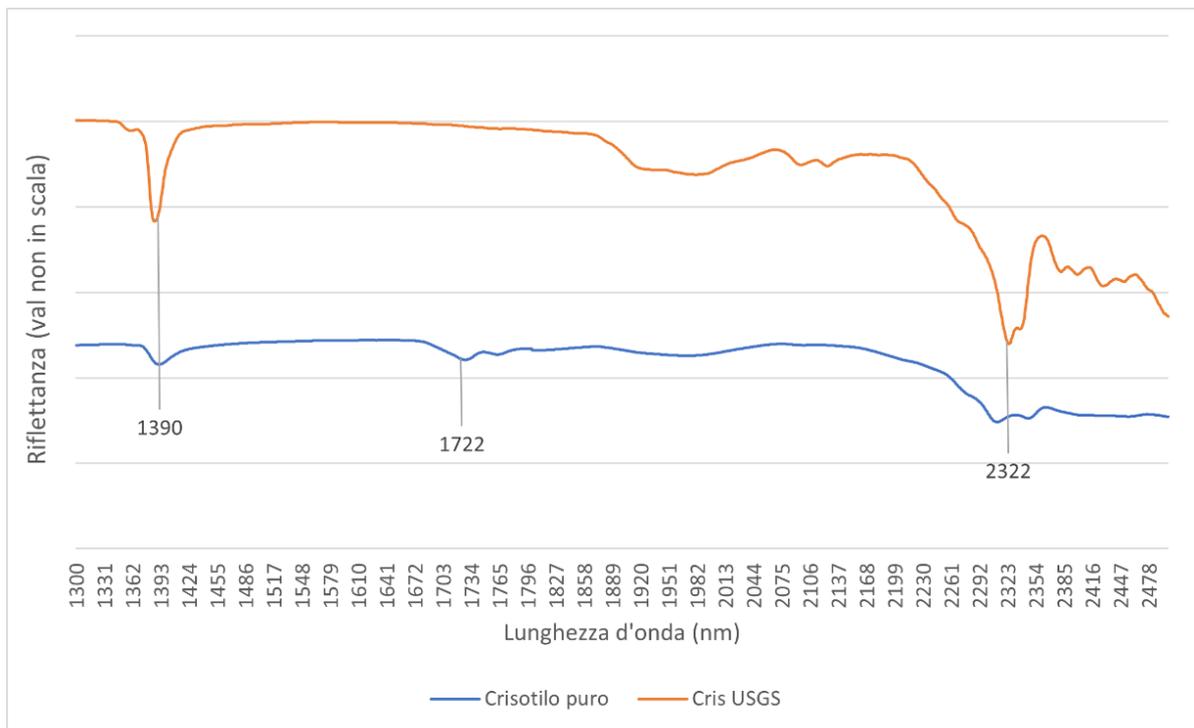


Fig.4.36: Spettri medi nello SWIR del crisotilo di Balangero e di un crisotilo dell'Arizona (USA) (USGS Spectral Library vers.07; campione HS323.1B). Range 1300-2500 nm.

Suolo non contaminato

Lo spettro medio nello SWIR del suolo non contaminato, nel range 1000 – 2500 nm, è riportato in Figura 4.37. Le forme e le posizioni degli assorbimenti principali sono genericamente riferibili a quelle presentate da suoli argillosi, in particolare quelli ricchi di alluminio, quali illite, muscovite o montmorillonite. In particolare, si osservano chiaramente il primo *overtone* dello stiramento dei gruppi $-OH$ (1413 nm) e la caratteristica banda di combinazione $Al-OH$ intorno a 2210 nm. Nella Figura 4.38 sono riportati, a titolo di confronto, gli spettri di due minerali argillosi, precisamente una montmorillonite e una muscovite, prelevati dalla libreria spettrale USGS (Kokaly et al. 2017). L'assorbimento della montmorillonite intorno a 1320 nm appare troppo debole per spiegare il picco rilevato nel campione di suolo in questa banda, che può essere verosimilmente attribuito alla pirofillite - un altro fillosilicato di alluminio (Clark et al. 1990).

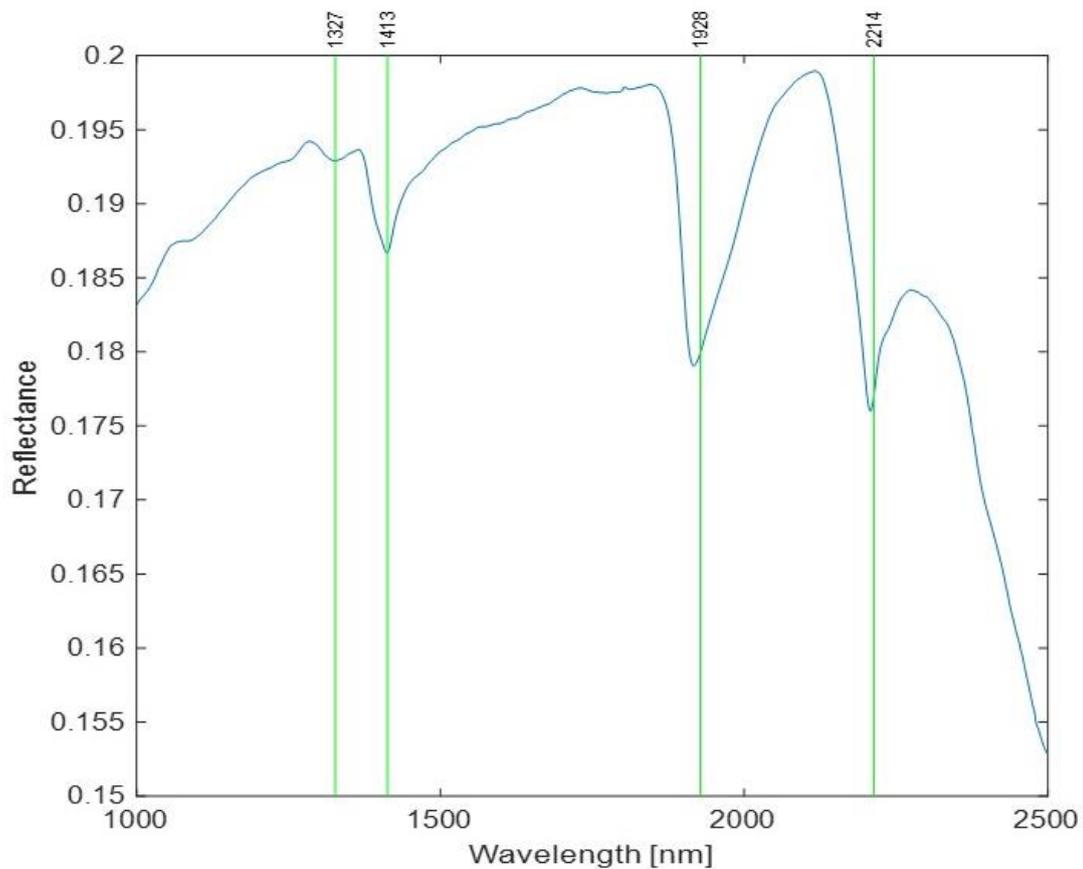


Fig.4.37: Spettro SWIR medio del suolo non contaminato.

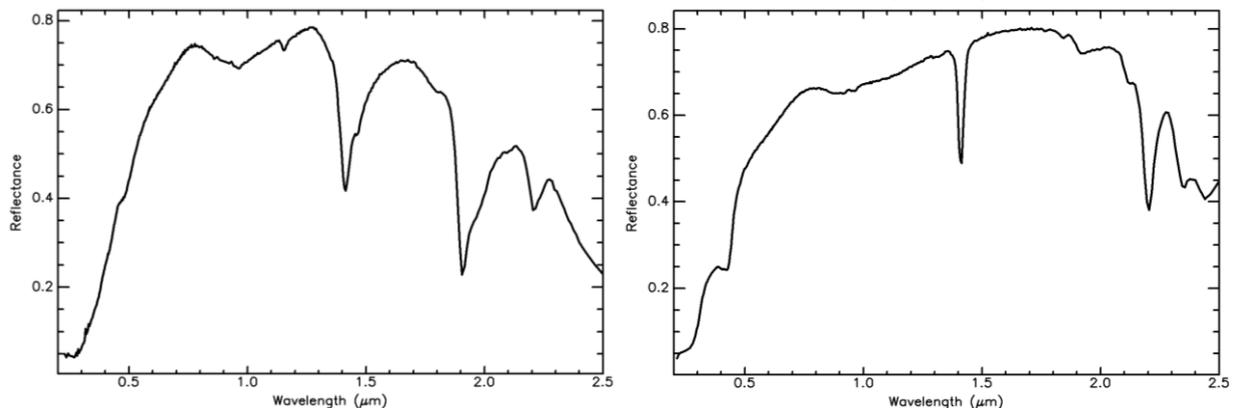


Fig.4.38: Spettri nel visibile-SWIR di una montmorillonite (sinistra) e di una muscovite (destra), pubblicati nella *Spectral Library vers.07 dell'USGS (campioni GDS107_BECKa_AREF e CM20_BECKb_AREF)*.

Lastra in cemento-amianto

Lo spettro medio nello SWIR del campione di CA, nel range 1000 – 2500 nm, è riportato in Figura 4.39. La decisa discesa verso l'estrema destra del grafico testimonia che i picchi principali dei carbonati si trovano a poca distanza, nel MIR. Nel range analizzato si trovano gli assorbimenti secondari, localizzati nelle bande di combinazione degli stiramenti asimmetrici dei gruppi $-CO_3$ (Clark et al. 1990). Uno di questi è osservabile a 2332 nm. Il picco del crisotilo a 2310 nm si trova molto vicino e si presenta come una piccola spalla. L'assorbimento intorno a 1400 nm appare come un doppietto, costituito in egual misura dal crisotilo (1390 nm) e dal cemento (1410 nm). In quest'ultimo caso, i due segnali si equivalgono perché il primo costituente della miscela (il cemento) assorbe meno di quello a concentrazione minore (il crisotilo). Infine, il forte assorbimento a 1936 nm risulta shiftato rispetto ai valori noti dalla letteratura (1900 e 2000 nm), ma è noto che le bande dei carbonati nello SWIR possono variare con la composizione chimica (Hunt and Salisbury 1971; Gaffey 1984). A conferma di quanto considerato, si riporta in Figura 4.40 lo spettro di un cemento per infrastrutture stradali prelevato dalla libreria USGS, che mostra gli stessi assorbimenti intorno a 1410, 1930 e 2340 nm (Kokaly et al. 2017).

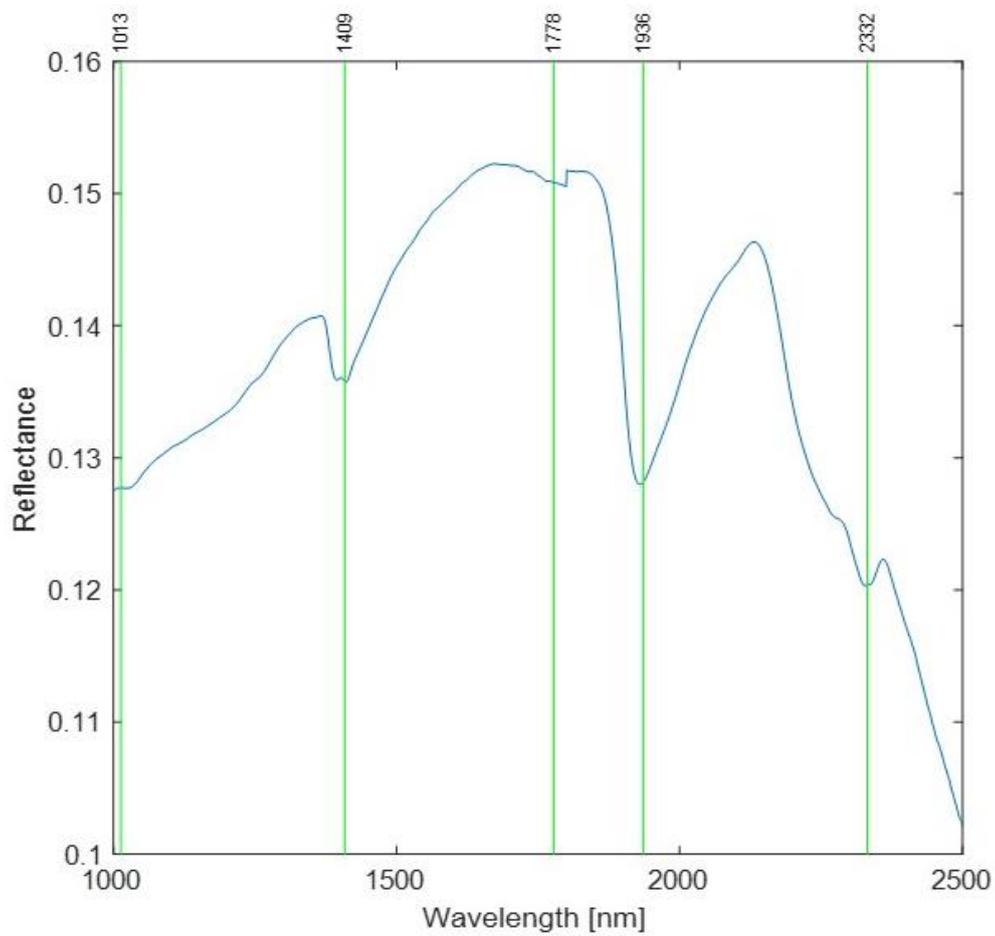


Fig.4.39: Spettro medio nello SWIR del campione di cemento-amianto.

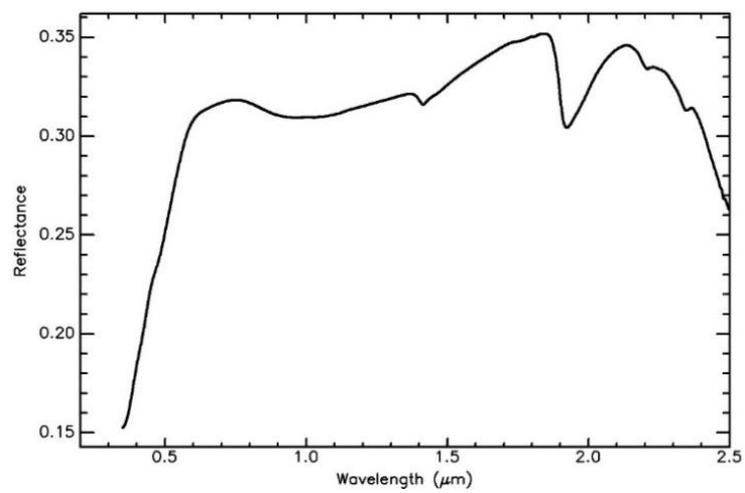


Fig.4.40: Spettro medio nel visibile-SWIR (500–2500 nm) di un campione di cemento (USGS Spectral Library vers.07; campione Concrete GDS375 Lt Gry Road ASDFRa AREF).

Suolo con cemento-amianto – analisi qualitative

Gli spettri medi nello SWIR dei campioni di suolo con CA, assieme ai campioni di suolo non contaminato e lastra in CA, sono riportati nella Figura 4.41. In generale, si notano variazioni grossolane delle baseline, dovute probabilmente a piccole variazioni nelle geometrie di acquisizione (es. differenza nella distanza tra campione e sonda). Si notano inoltre due tendenze diverse nella regione a bassa lunghezza d'onda: a scendere, nei campioni con concentrazioni medio-alte di cemento-amianto, e a salire, in quelli con suolo prevalente. Tale differenza discende dai diversi comportamenti che i materiali hanno nella regione del visibile, dove il suolo assorbe molto di più del cemento.

La presenza del CA è chiaramente riscontrabile nelle miscele a concentrazione decrescente fino al 25%, nelle quali sono visibili un forte allargamento della banda a 1900 nm (cemento) e gli assorbimenti a 2310 (crisotilo) e 2330 nm (cemento). Il campione al 10%, invece, risulta del tutto dominato dalla firma spettrale del suolo non contaminato. A conferma di ciò, si riporta in Figura 4.42 un dettaglio nel range 2200 – 2500 nm degli spettri a concentrazione < 10%, del suolo non contaminato e del CA.

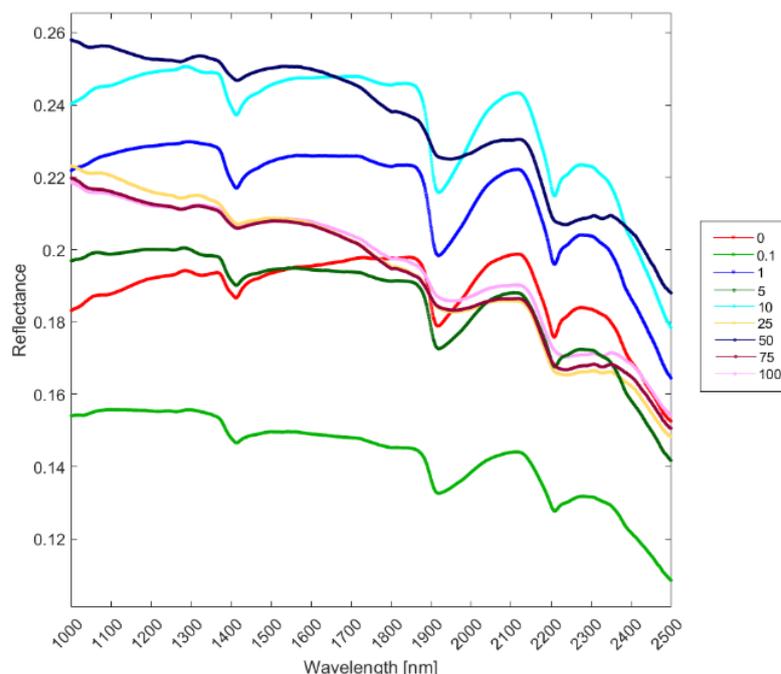


Fig.4.41: Spettri SWIR in riflettanza (1000–2500 nm), medi e grezzi, dei campioni di suolo con CA a concentrazione nota (0,1–75%), del suolo non contaminato (0%) e del CA (100%).

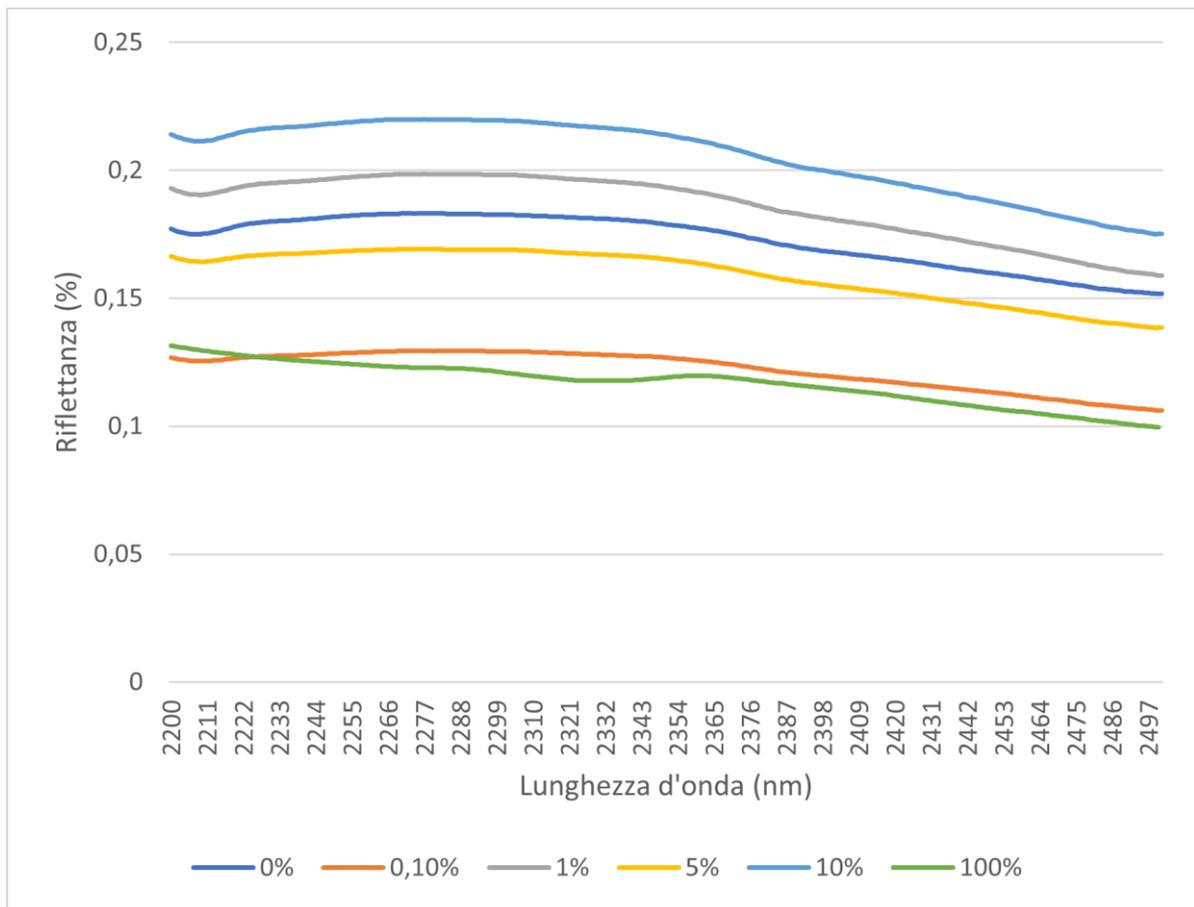


Fig.4.42: Spettri SWIR in riflettanza (2200–2500 nm), medi e grezzi, dei campioni di suolo con CA alle basse-medie concentrazioni (0,1–10%), del suolo non contaminato (0%) e del CA (100%).

Suolo con cemento-amianto - analisi quantitative

Inizialmente, i dati sono stati esplorati tramite PCA per valutare la varianza spettrale all'interno dei campioni e tra di essi. La PCA con solo tre componenti spiega il 96,3% della varianza totale del dataset, è in grado di separare bene un campione dall'altro e raggruppare abbastanza bene gli spettri di ogni campione (Figura 4.43). Osservando il grafico dei loadings in Figura 4.44, invece, si possono identificare gli assorbimenti che raccolgono la maggior parte della varianza.

I campioni con concentrazioni di CA più basse sono separati tra loro più efficacemente di quelli a concentrazioni elevate. I primi si collocano nello spazio determinato da PC1 positiva e PC3 negativa, a causa delle differenze negli assorbimenti tra silicati e carbonati a 1410 e 1900 nm. I secondi, in parte sovrapposti al campione di CA puro, si trovano nello spazio negativo della

PC1 (che cattura il 92,6% della varianza) e prevalentemente in quello della PC3 positiva. In questo quadrante, risultano rilevanti gli assorbimenti a 1380 nm e 1890 nm, entrambi riferibili al crisotilo (il secondo segnale non è evidente nello spettro del crisotilo di Balangero, ma è presente in quello dello standard USGS), seguiti dagli assorbimenti a 2100 (non id.) e 2310 (crisotilo).

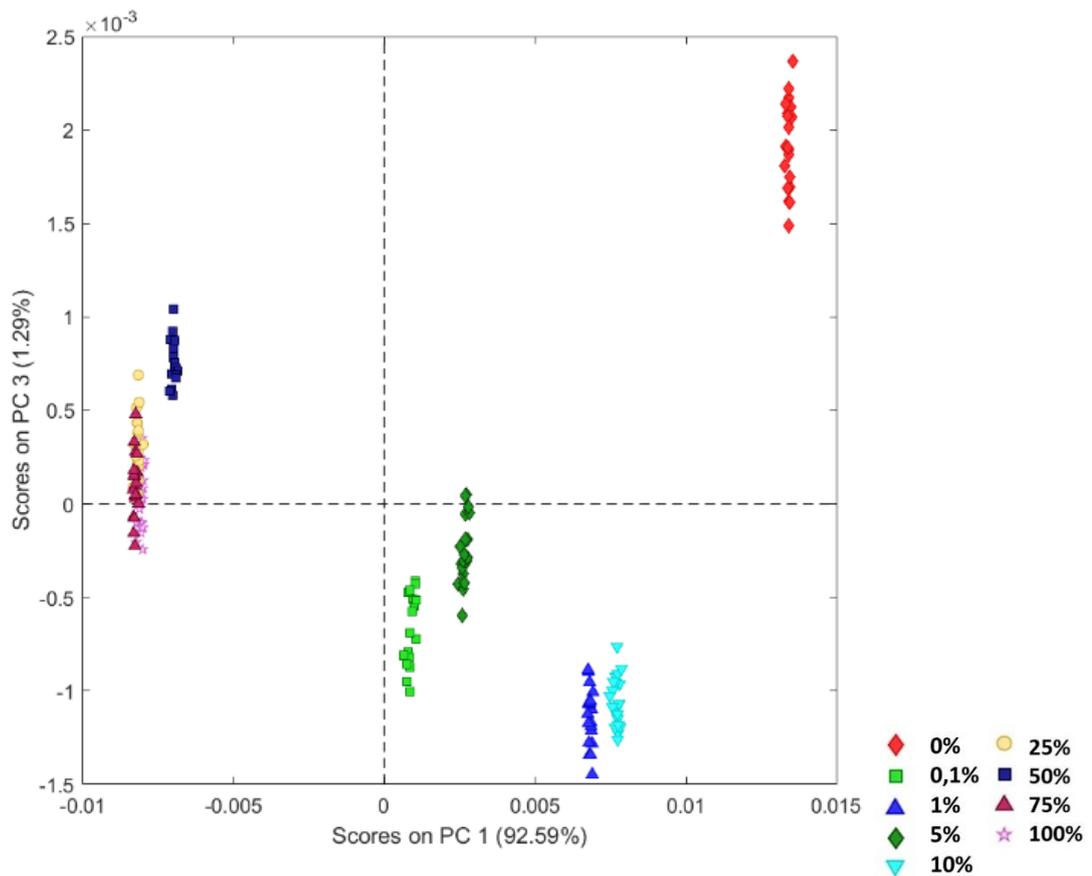


Fig.4.43: Grafico degli scores delle prime due componenti principali (PC) calcolate per il dataset dei suoli con CA nello SWIR.

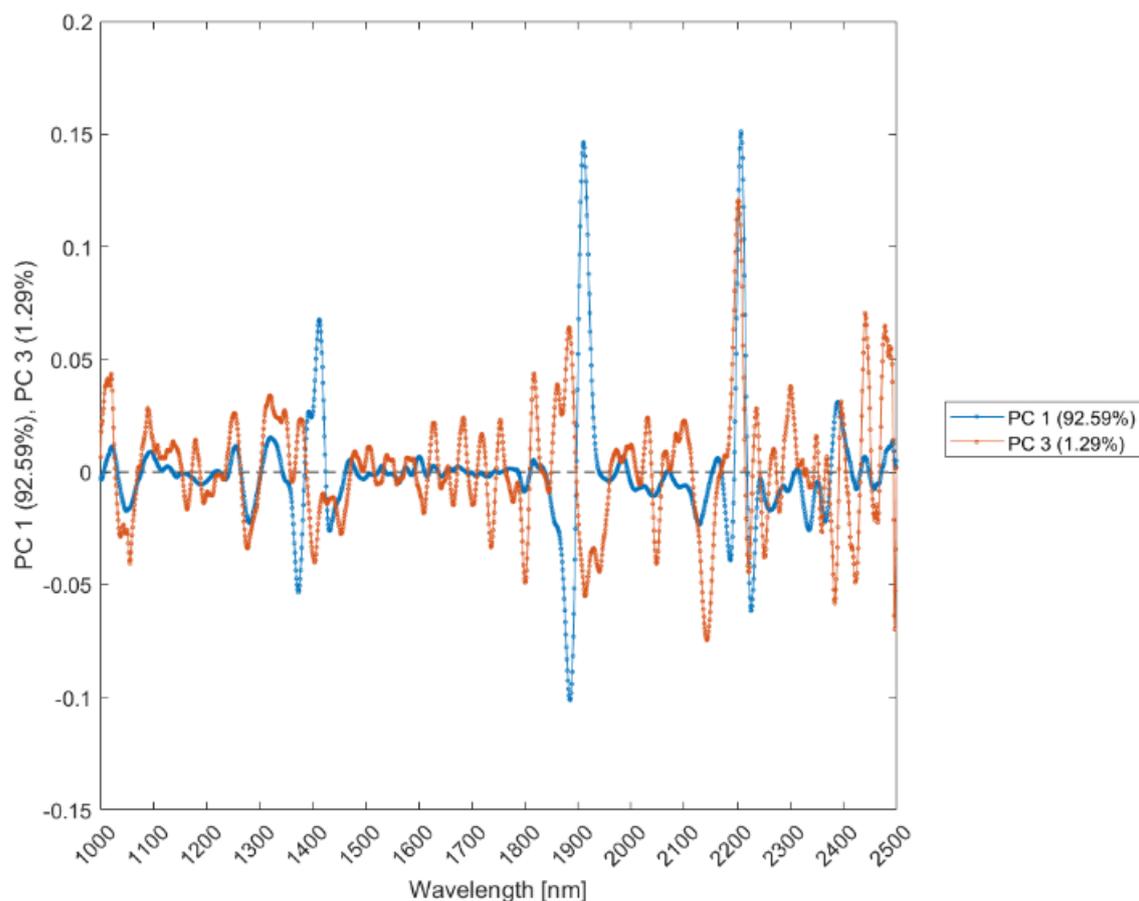


Fig.4.44: Loadings della prima e della terza componente principale (PC).

Si riportano di seguito i risultati del modello di regressione PLS applicato al dataset preelaborato con Standard Normal Variate (SNV) e Mean Centering (MC). In Allegato 5, invece, sono riportati i risultati dei modelli PLS condotti con diversi pretrattamenti del dataset (rispettivamente Orthogonal Signal Correction + MC e SNV + derivata seconda + MC). Questi ultimi hanno mostrato una performance simile (OPLS) o inferiore (PLS con aggiunta della derivata seconda) al modello riportato di seguito - inoltre, essendo stati prodotti con il PLS_Toolbox, non contengono il calcolo dei parametri LOD/LOQ.

Gli spettri grezzi e pre-elaborati sono riportati in Figura 4.45. I preprocessing adottati evidenziano sia gli assorbimenti principali dei materiali analizzati, sia i differenti trend mostrati dagli spettri, ad esempio nella regione a lunghezza d'onda inferiore (sinistra nei grafici).

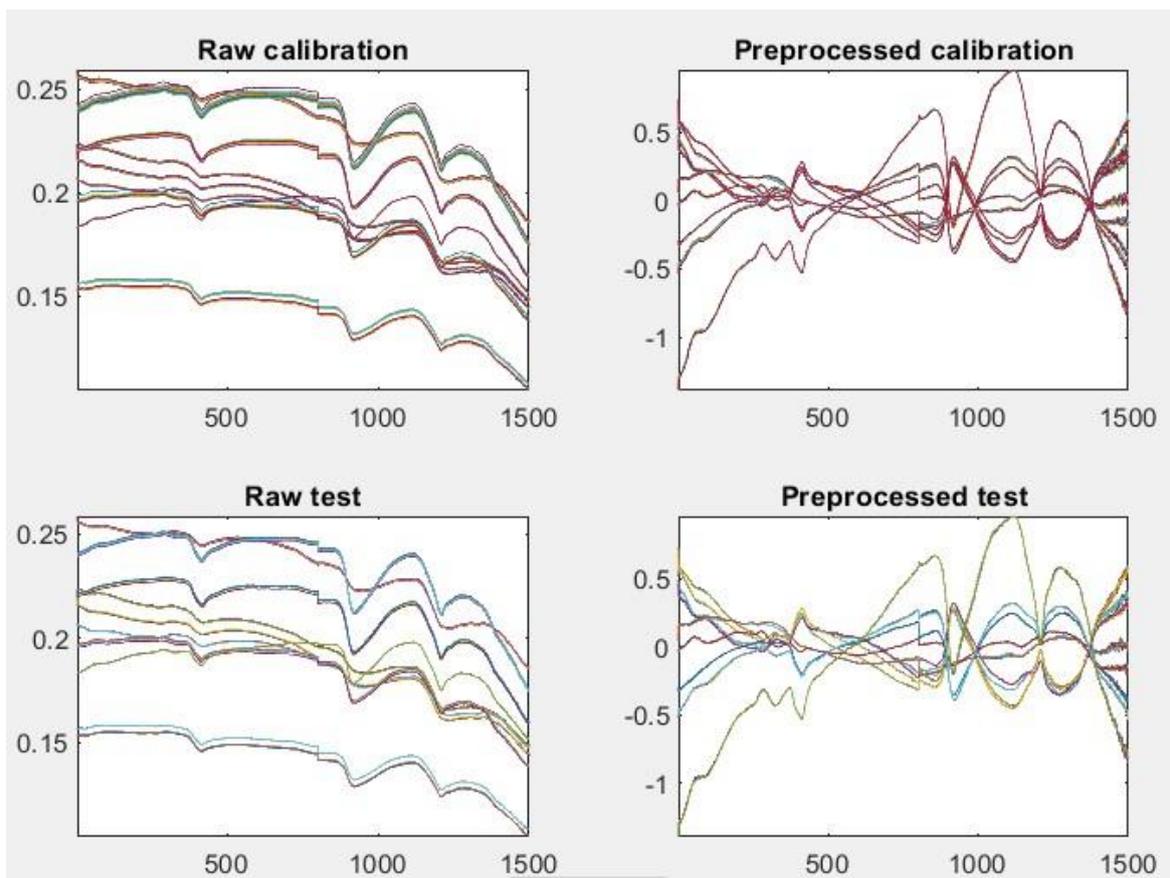


Fig.4.45. Spettri SWIR in riflettanza, grezzi (Raw) e pre-elaborati con SNV e MC (Preprocessed), del suolo non contaminato, del CA e dei campioni di suolo con CA, suddivisi in due dataset (Calibration e Test). I valori sull'asse X rappresentano le lunghezze d'onda ordinate a partire dal valore 1000 nm (X=1) fino a 2500 nm (X=1500).

I risultati della regressione PLS, operata con 7 variabili latenti in calibrazione e 6 in predizione, sono riportati nelle Figure 4.46, 4.47 e 4.48. Il modello ha predetto molto bene i valori di concentrazione attesi, con un R^2 quasi pari a 1 ed un errore medio (RMSEP) dell'1,4% (Figura 4.46).

I valori ideali per la retta di regressione (pendenza = 1 e intercetta = 0) sono leggermente decentrati rispetto al grafico EJCR (Figura 4.47).

Il valore inferiore del LOD si attesta intorno al 2%, mentre il LOQ_{min} non scende sotto il 7% circa (Figura 4.46). Questi valori, in teoria, corrispondono a concentrazioni di crisotilo rispettivamente dello 0,3% e dell'1,5%. Tale performance è incoraggiante, anche se ancora non

sufficiente per un utilizzo in campo, per verificare il rispetto dei limiti di legge per l'amianto nei suoli. I valori maggiori dei coefficienti di regressione comprendono (Figura 4.48):

- gli assorbimenti di tutte le componenti del sistema indagato, nella regione tra 1300 e 1400 nm;
- un artefatto strumentale a 1800 nm (gap tra i diversi arrays di detectors);
- l'assorbimento delle argille intorno a 2200 nm.

Alla regione comprendente gli assorbimenti del crisotilo (2310 nm) e della matrice cementizia (2330 nm) corrispondono invece coefficienti di regressione negativi.

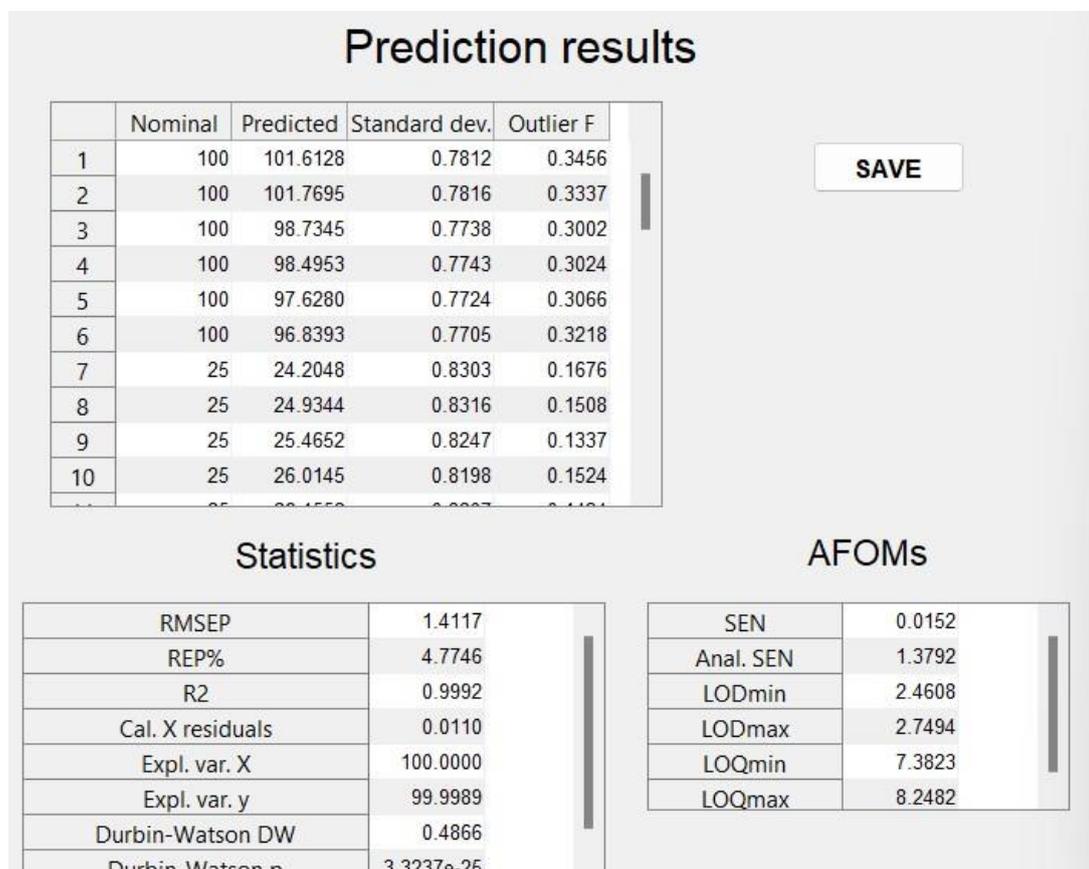


Fig.4.46: Risultati del modello di regressione PLS (in alto) e principali parametri statistici di performance (in basso), comprensivi di sensibilità analitica e intervalli dei limiti di rilevabilità e quantificazione (LOD/LOQ).

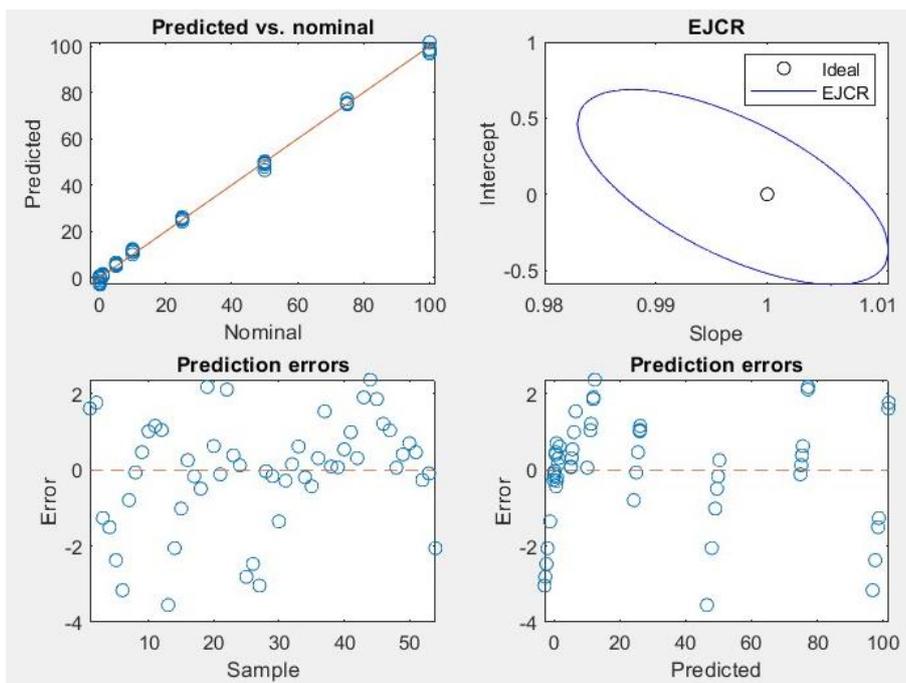


Fig.4.47: Retta di regressione (predicted vs nominal), EJCR dei parametri della retta (intercetta e pendenza) e scatter plots degli errori in predizione.

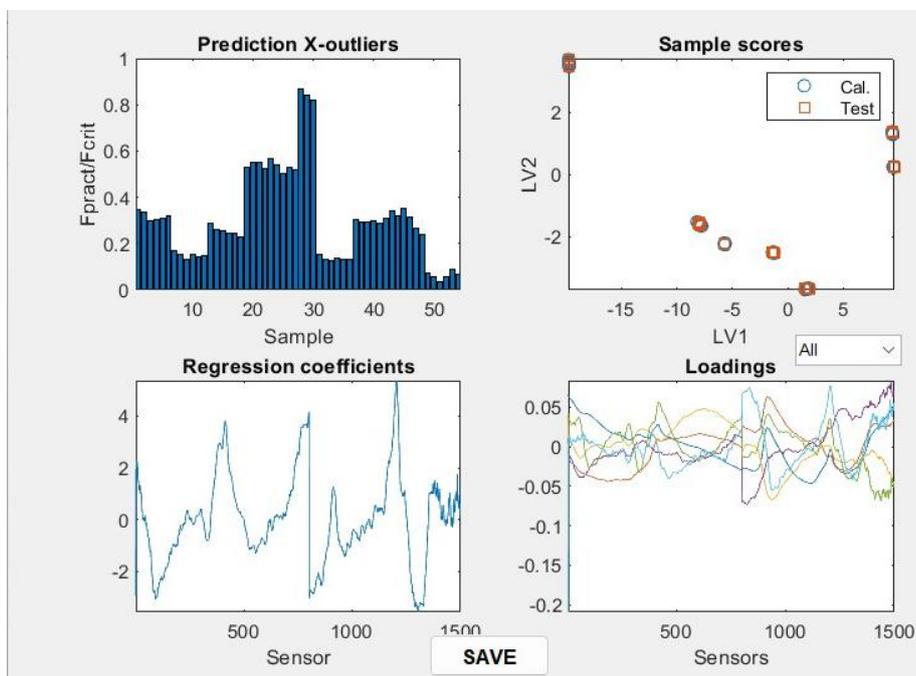


Fig.4.48: Grafico a barre degli outliers, scatter plot degli scores dei campioni (prime due variabili latenti), plot dei coefficienti di regressione e plot dei loadings di tutte le LV. Negli ultimi due grafici, i valori sull'asse X rappresentano le lunghezze d'onda ordinate a partire dal valore 1000 nm (X=1) fino a 2500 nm (X=1500).

5. Discussione

I risultati ottenuti permettono di confrontare metodologie e tecniche molto diverse tra loro. Infatti, va sottolineato che: i) per quanto riguarda il SEM-EDS, è stato seguito un metodo consolidato, ma ottimizzato per le matrici antropiche; ii) per la spettroscopia FTIR è stato applicato un metodo tradizionale di preparativa, acquisizione ed analisi qualitativa, mentre per l'analisi quantitativa ci si è affidati a procedure chemiometriche; iii) per la spettroscopia SWIR è stato messo a punto un metodo innovativo di preparativa ed analisi con tecniche chemiometriche. Le diverse tecniche hanno portato a risultati generalmente simili dal punto di vista qualitativo, ma con gradi diversi di approfondimento.

Un risultato comune a tutte le analisi incentrate sulla matrice suolo è l'individuazione della componente silicatica limoso-argillosa come quasi esclusiva, come previsto a seguito della setacciatura fino a 106 μm che è stata effettuata nel corso della preparativa del campione di suolo. Questo trattamento ha semplificato alcune analisi (migliore visualizzazione dei filtri al SEM ed eliminazione degli assorbimenti delle frazioni sabbiose con granulometria da media a grossolana), dall'altro ha aumentato la probabilità di interazione tra le fibre di amianto e le argille e, quindi, di provocare interferenze nell'analisi.

Si riportano di seguito alcune considerazioni ulteriori sulle metodologie applicate ed i risultati ottenuti.

Preparativa dei campioni

Il primo dato emerso nel corso della preparativa delle fibre di amianto è che il trasferimento dei campioni per le operazioni di pesatura-mescola è notevolmente complicato da fenomeni di attrazione elettrostatica. Si specifica che la bilancia ad elevata risoluzione è stata opportunamente collocata fuori da dispositivi di sicurezza, quali cappe aspiranti o a flusso laminare, al fine di limitare i disturbi dovuti alle vibrazioni dei motori e i movimenti dell'aria – disturbi che risultano tanto maggiori quanto minore è il quantitativo da pesare (pochi mg nel nostro caso). Quindi, è stato necessario utilizzare dispositivi di contenimento dei campioni,

quali coperchi rigidi o parafilm. Tuttavia, le operazioni ripetute di posa e distacco di tali dispositivi sui/dai contenitori utilizzati per le pesate, destabilizzano le stesse. Per ovviare a tale inconveniente, appare necessario l'utilizzo di ionizzatori per l'abbattimento delle cariche elettrostatiche.

La *macinazione* è prescritta da numerosi metodi analitici e viene eseguita principalmente per ridurre la distribuzione delle classi dimensionali, rompere gli aggregati di particelle e omogeneizzare il campione. Inoltre, quando applicata all'intero campione, consente anche di includere le fibre eventualmente incorporate nello scheletro e, quindi, può portare a risultati di concentrazione maggiori (Militello et al. 2019). La macinazione, convenzionalmente condotta in mulino a sfere, immette energia meccanica con livelli variabili a seconda della configurazione e delle impostazioni utilizzate. A parità di trattamento, i risultati dipendono fortemente non solo dai minerali (serpentine o anfiboli), ma anche dalla loro varietà (Oberta et al. 2015). Infatti, la fragilità di un minerale dipende anche dalle sostituzioni elementari del reticolo cristallino. Uno svantaggio della macinazione in mulino è tipico degli anfiboli ed è la formazione di frammenti di clivaggio, che aumenta con il tempo di trattamento e che porta a modificare sia la morfologia che la numerosità delle fibre (Bloise, Kusiorowski, and Gualtieri 2018). Inoltre, le proprietà ottiche possono variare fino a causare una sottostima del contenuto di amianto (MS 1994). Un approccio ibrido che può limitare tali svantaggi è macinare solo la frazione fine, previa setacciatura, o eseguire la macinazione a umido (Brattin 2004). Nel caso del crisotilo, quest'ultima tecnica favorisce la separazione longitudinale delle fibre (in fibrille più sottili), mentre la macinazione a secco tende a rompere le fibre trasversalmente, riducendo le proporzioni (Salamatipour et al. 2016). Le analisi granulometriche condotte sui parametri morfologici misurati al SEM sono in linea con le ultime evidenze citate (per la valutazione dei rapporti lunghezza/diametro, vedere Allegato 3).

Nel corso della preparativa è stata osservata la tendenza del crisotilo a formare aggregati di dimensioni millimetriche, causati dalla forma, dalla flessibilità e probabilmente anche dalle proprietà elettriche (Figura 5.1). Questo inconveniente è stato parzialmente risolto tagliando ripetutamente le fibre con forbicine.



Fig.5.1: Fibre di crisotilo macinate in alcol isopropilico. Si nota la presenza di aggregati.

Microscopia elettronica

La metodica SEM-EDS si è rivelata potente e dall'elevato contenuto informativo, ma anche complessa e sensibile agli errori sistematici. Il metodo ha permesso di acquisire notevoli quantità di dati ed effettuare diverse elaborazioni, sia qualitative (morfologia, composizione chimica prevalente) che quantitative (granulometria, composizione chimica specifica, concentrazione in peso), sicuramente utili per una valutazione dettagliata del rischio da esposizione a fibre suscettibili di rilascio in aria e inalazione (vedi anche Allegato 3).

I risultati più rilevanti emersi nello studio specifico sono l'elevata sensibilità e la scarsa precisione della tecnica. La combinazione delle due caratteristiche ha portato ad una migliore quantificazione dei campioni a concentrazioni molto basse di amianto. All'aumentare della concentrazione di crisotilo, aumenta il rischio di eterogeneità del campione (maggiore probabilità di formazione di aggregati) con conseguente minore rappresentatività e affidabilità. Anche il conteggio di un numero limitato di campi, che convenzionalmente totalizza 1 mm² su 314 mm² di sub-campione, non consente di raggiungere un'adeguata rappresentatività. In questi casi, occorrerebbe estendere il conteggio ad una superficie molto maggiore del filtro, con un dispendio notevole di tempo. L'implementazione di metodi basati sul conteggio automatico

delle fibre di amianto, tramite analisi di immagine e conseguente acquisizione degli spettri EDS, dovrebbe permettere di superare questa criticità (Cossio et al. 2018).

La presenza diffusa di fibre di crisotilo nei campioni che non avrebbero dovuto comprenderlo (suolo non contaminato e acqua ultrapura) è probabilmente causata da fenomeni di contaminazione o cross-contaminazione avvenuti nella fase di preparativa. Siccome i campioni originari di suolo non contaminato sono stati preparati prima di quelli contenenti amianto, gli errori nella preparativa devono essere occorsi durante le successive operazioni di prelievo delle aliquote per la dispersione in acqua, o il successivo taglio e incollaggio dei filtri sugli stub. Similmente, la presenza di fibre sui filtri preparati con la sola acqua ultrapura è presumibilmente dovuta alla contaminazione delle attrezzature utilizzate per il taglio e l'incollaggio degli stessi (bisturi, pinzette, piano di lavoro). Per i campioni di suolo contaminato, invece, le operazioni valutate più a rischio sono legate alla preparazione iniziale dei campioni di suolo a concentrazione nota, nel corso delle quali il maneggiamento di frazioni altamente contaminate (es. prelievo di aliquote di cemento-amianto ed unione con il suolo) può comportare un sollevamento di fibre in aria o una contaminazione delle attrezzature per forze elettrostatiche.

Per poter effettuare analisi quantitative affidabili, quando le concentrazioni sono molto basse (< 0,01%), occorre dunque mettere in pratica procedure laboriose, per ridurre i rischi di cross-contaminazione. Si rileva che alcune utili misure preventive non adottate per il presente lavoro, quali la sonicazione in acqua ultrapura di tutta la vetreria prima e dopo l'utilizzo, o l'utilizzo di ionizzatori per l'abbattimento delle cariche elettrostatiche, non sono sufficientemente richiamate dai principali riferimenti tecnico-normativi (Ministero-della-Sanità 1994; ASTM 2013).

L'osservazione delle caratteristiche morfologiche e della composizione chimica ha permesso di distinguere il crisotilo dalle altre EMP con ragionevole certezza (vedi Allegato 2). Tuttavia, la microanalisi EDS ha rilevato cationi incompatibili con il chimismo del crisotilo (Figure 4.6 e 4.12). La presenza di tali segnali è probabilmente causata dall'emissione di RX da parte di minerali argillosi aderiti sulla superficie delle fibre per forze elettrostatiche. Nell'analisi di campioni ignoti, la presenza di rapporti anomali tra gli elementi rappresenta un fattore di confondimento importante, in grado di portare a misclassificazioni di vario genere (i.e. falsi positivi/negativi) e risultati falsati. In alcuni casi, simili alterazioni possono rendere lo spettro

EDS più simile a quello di una fibra artificiale vetrosa (FAV) che ad una fibra minerale naturale, benché la morfologia delle prime raramente sia assimilabile a quella dei minerali di amianto. Le FAV, infatti, tendono a fratturarsi trasversalmente, riducendosi in lunghezza piuttosto che in diametro, quindi raramente si presentano in forma di fasci/fibre splittate con diametri $< 1 \mu\text{m}$; le singole fibre, inoltre, hanno diametri spesso molto maggiori a tale valore (Conf.Stato-Regioni 2015). Tenuto conto di queste considerazioni, la fibra “a spaghetti” trovata nel campione di suolo con CA all’1% macinato a mano è stata classificata come FAV (Figura 4.14).

Spettroscopia infrarosso

Le analisi qualitative condotte hanno permesso di classificare gli spettri dei materiali “puri” (suolo, crisotilo, cemento-amianto) con buona precisione, tramite confronto diretto con librerie di riferimento. L’osservazione degli spettri acquisiti ha consentito, inoltre, di rilevare facilmente alcune caratteristiche composizionali dei campioni, ottenibili anche tramite SEM-EDS, ma con tecniche più complesse. Ad esempio, è stato possibile rilevare la presenza di pirofillite nel suolo, tramite osservazione di un segnale caratteristico di questo minerale nello spettro in riflettanza SWIR (Figura 4.37).

I risultati dell’analisi dei campioni più complessi, costituiti da un sistema a tre componenti “sbilanciate”, confermano che l’identificazione del CA in concentrazioni $\leq 50\%$ (i.e. crisotilo in concentrazioni $\leq 7,5\%$) in una matrice complessa di silicati dovrebbe essere condotta con tecniche di statistica multivariata, in grado di integrare le variazioni generate in diverse regioni spettrali. Il riconoscimento visivo dei picchi analitici, come anche l’utilizzo di algoritmi automatici di ricerca e confronto, non sono scevri da problemi di misclassificazione, soprattutto in presenza di altri serpentini, quali l’antigorite e la lizardite, che mostrano assorbimenti quasi perfettamente sovrapponibili a quelli del crisotilo (Wu et al. 2021). L’utilizzo di tali metodi dovrebbe essere supportato da ulteriori tecniche analitiche, quando lo scopo è l’identificazione delle fibre in suoli/rocce contenenti amianto di origine naturale.

La spettroscopia FTIR è nota per essere più efficace di quella condotta nel range dello SWIR, nella stima di diverse proprietà chimico-fisiche del suolo, in quanto la prima è in grado di rilevare le vibrazioni fondamentali dei minerali e della materia organica, mentre la seconda

rileva gli *overtone* e le loro combinazioni, che sono più deboli e spesso sovrapposti tra loro (Seybold et al. 2019). Tuttavia, l'analisi esplorativa (PCA) degli spettri acquisiti tramite riflettanza nello SWIR ha dimostrato che anche i campioni più "difficili" (suoli con basse concentrazioni di CA) sono ben diversificati. Addirittura, la varianza espressa dai campioni a concentrazioni più basse si è dimostrata maggiore di quella presente tra i campioni a concentrazioni più elevate. L'osservazione dei loadings della PCA, tuttavia, ha rivelato che la varianza maggiore è determinata dalle bande di assorbimento delle matrici suolo-cemento. Questo lascia supporre una minore precisione nella predizione del contenuto di crisotilo.

Per le analisi quantitative, sono stati effettuati test con diversi algoritmi di pre-processing, al fine di verificare l'efficacia di modelli predittivi di regressione Partial Least Squares (PLS). Entrambi i modelli di regressione PLS riportati hanno predetto con successo le concentrazioni di CA nel suolo, con un'efficienza leggermente maggiore per quello condotto sul dataset ottenuto tramite spettroscopia FTIR. L'errore medio in predizione (RMSEP) per questo modello è dello 0,9% (con 4 variabili latenti in predizione), mentre per quello operato sul dataset di riflettanza SWIR è dell'1,4% (con 6 VL). Le ottime prestazioni, in termini di errore e fitting, possono essere in parte dovute alla bassa numerosità dei campioni e all'elevata somiglianza tra i dataset di calibrazione e validazione. La migliore performance ottenuta sul dataset FTIR è controbilanciata dalla maggiore complessità nella preparativa dei campioni (con "imprevisti" quali la rottura delle pasticche durante la pressatura), che non è mai scevra da errori sistematici.

La stima dei limiti di rilevabilità (LOD) e quantificazione (LOQ) del CA nel suolo permette di valutare l'applicabilità dei metodi proposti, per la verifica dell'inquinamento ambientale. I valori ottimali (LOD_{min} e LOQ_{min}), ottenuti tramite analisi multivariata degli spettri FTIR, si attestano rispettivamente sullo 0,7% e sul 2,1%, mentre per il dataset di riflettanza SWIR i valori corrispondenti sono intorno al 2% e al 7%. Se consideriamo il solo crisotilo, i valori di concentrazione corrispondenti sono dell'85% inferiori. Tali risultati confermano la maggiore sensibilità della spettroscopia FTIR per l'analisi della componente inorganica del suolo. Ad ogni modo, l'approccio analitico adottato, per quanto promettente, deve essere ulteriormente affinato per aumentare la sensibilità e, quindi, consentire un utilizzo durante attività di caratterizzazione di siti contaminati, bonifiche ambientali e gestione dei rifiuti. Si ricorda, infatti, che i valori limite di concentrazione dell'amianto nei suoli variano dallo 0,01% allo 0,1%.

Si rileva, inoltre, che gli assorbimenti del crisotilo rientrano tra le variabili che hanno contribuito meno alla predizione della concentrazione di CA. Di conseguenza, ci si aspetta una performance decisamente inferiore, qualora la regressione venisse operata restringendo la matrice dei predittori agli assorbimenti caratteristici dell'amianto.

Al fine di abbassare i limiti di rilevabilità e quantificazione, occorre innanzitutto costruire un dataset più ampio, comprendente un numero maggiore di campioni a concentrazione compresa tra lo 0,01% e il 5%. Su tale dataset, andrebbero sperimentate ulteriori tecniche di trattamento ed analisi, principalmente basate sul *machine learning*, per la selezione delle *features* spettrali e la predizione del contenuto di amianto. Tali tecniche, in continua evoluzione, sono state recentemente applicate con successo in ambiti diversi, ad esempio per individuare e quantificare i nutrienti del suolo e dei prodotti agricoli, e appaiono promettenti anche per l'analisi degli inquinanti (Zhang et al. 2022). Per la spettroscopia SWIR, comunque, sembra alquanto difficile riuscire ad abbassare di due ordini di grandezza i limiti ottenuti nel presente lavoro. La causa sembra risiedere principalmente nella minore intensità dei segnali registrati in questa regione spettrale.

L'applicazione di simili metodologie apre a scenari molto diversi quando l'oggetto dell'analisi si sposta su suoli caratterizzati da diversa composizione minerale. Ad esempio, la predizione del contenuto di cemento-amianto in un suolo carbonatico potrebbe risultare meno efficace, a causa della sovrapposizione degli assorbimenti della matrice carbonatica del suolo con quella del cemento. In questo caso, gli assorbimenti dovuti al crisotilo potrebbero risultare più evidenti e il contenuto di amianto potrebbe essere predetto restringendo l'analisi alle lunghezze d'onda caratteristiche di tale minerale.

Appare evidente, in definitiva, che i metodi spettroscopici testati costituiscano un modello di base destinato a modifiche e calibrazioni specifiche (per es. diversi algoritmi di pre-processing, selezione delle variabili di interesse, etc.) volte a ottimizzare il metodo analitico a seconda dell'applicazione e del dataset considerato.

Conclusioni

Il presente studio ha permesso di individuare i punti di forza, gli svantaggi e le potenzialità di diverse tecniche analitiche applicate a suoli contaminati da amianto. Tra queste, vi è la microscopia elettronica a scansione con microanalisi dei raggi-X, considerata da molti come la tecnica di elezione. Con questa, sono stati confrontati due metodi analitici innovativi e promettenti, basati sull'applicazione di tecniche chemiometriche a dati spettroscopici. I dati sono stati acquisiti e analizzati con tecniche quali-quantitative diverse, al fine di valutare aspetti legati alla preparativa dei campioni, alle regioni spettrali di interesse, alle modalità/geometrie di acquisizione, ai pre-processamenti e ai modelli predittivi.

I risultati e le osservazioni raccolte hanno permesso di confermare la SEM-EDS come metodologia più sensibile e allo stesso tempo più complessa, seguita in ordine dalla spettroscopia FTIR in trasmittanza nel medio infrarosso e dalla spettroscopia in riflettanza nel vicino infrarosso. La preparazione dei campioni si è rivelata tanto più fondamentale quanto maggiore è la sensibilità della tecnica analitica: procedure e parametri devono essere controllati accuratamente, ma il rischio di commettere errori è “dietro l'angolo”.

Lo sviluppo di metodi per rilevare e quantificare l'amianto nei suoli è necessario per valutare correttamente i rischi di esposizione per i lavoratori, le migliori tecniche di gestione/bonifica, nonché per verificare gli esiti delle attività stesse. Le prestazioni raggiunte dalle tecniche innovative esplorate, soprattutto in termini di sensibilità e specificità, sono ancora inadeguate per la valutazione di suoli con bassi livelli di amianto (soprattutto se quest'ultimo ha un'origine naturale) ma sono idonee per applicazioni di screening in presenza di concentrazioni importanti (i.e., intorno all'1%). La facilità e velocità d'uso della riflettanza SWIR, che consentono di limitare molto la preparativa (e i rischi di esposizione per gli operatori), unite alla potenza dei metodi di regressione multivariata, indicano quest'ultima come la metodologia più promettente per le applicazioni di screening di suoli con contaminazione da media a elevata. Sono necessari ulteriori studi, volti a valutare la performance dei modelli predittivi su dataset più ampi e pervenire a metodi analitici affidabili anche per i suoli contenenti amianto in basse concentrazioni.

Allegati

A1. SEM-EDS - calcolo concentrazione campione di suolo con CA all'1%

Fibra/fascio	Length	Width	(Width/2) ² = r ²	A base (micron ²)	Vol (micron ³)	Vol (cm ³)	Peso (V x Pspec)	Scarti Q. medi
1	2,38	0,24	0,0144	0,045216	0,10761408	1,07614E-13	2,79797E-10	1,86338E-19
2	4,6	0,1	0,0025	0,00785	0,03611	3,611E-14	9,3886E-11	3,81404E-19
3	4,73	0,21	0,011025	0,0346185	0,16374505	1,63746E-13	4,25738E-10	8,16399E-20
4	12,9	0,2	0,01	0,0314	0,40506	4,0506E-13	1,05316E-09	1,16753E-19
5	8,1	0,1	0,0025	0,00785	0,063585	6,3585E-14	1,65321E-10	2,98274E-19
6	4,6	0,1	0,0025	0,00785	0,03611	3,611E-14	9,3886E-11	3,81404E-19
7	5,6	0,32	0,0256	0,080384	0,4501504	4,5015E-13	1,17039E-09	2,10613E-19
8	3,61	0,35	0,030625	0,0961625	0,347146625	3,47147E-13	9,02581E-10	3,65253E-20
9	7,1	0,1	0,0025	0,00785	0,055735	5,5735E-14	1,44911E-10	3,20994E-19
10	4	0,49	0,060025	0,1884785	0,753914	7,53914E-13	1,96018E-09	1,55928E-18
11	8,2	0,23	0,013225	0,0415265	0,3405173	3,40517E-13	8,85345E-10	3,02341E-20
12	3,85	0,1	0,0025	0,00785	0,0302225	3,02225E-14	7,85785E-11	4,00546E-19
13	24,44	0,2	0,01	0,0314	0,767416	7,67416E-13	1,99528E-09	1,64818E-18
13								
N fibre/fasci								
N campi analizzati								
Peso camp su filtro (mg)								
A eff filtro da 25 mm = 3,14*10 ² (mm ²)								
A campo (mm ²)								
V tot crisotilo (µ3)					3,55732641			
V tot crisotilo (cm ³)					3,55733E-12			
Peso tot crisotilo (Vx2600) (mg)					9,24905E-09			
A filtro x Peso tot amianto					2,9042E-06			
Conc amianto [Ris/(Ncampi x Acampi x Peso camp)]					3,21795E-05			
Conc amianto (%)					0,003217952			
Peso medio fibra (mg)							7,11465E-10	
Peso medio fibra x Nfibre (mg)							9,24905E-09	
E (N) da Poisson (ΔN/N = 1/√N)	0,277350098							
N*(N-1)	156							5,65218E-18
Somma scarti quadr medi								3,62319E-20
Somma scarti/N*N-1								
ΔP/P = E(s) peso medio fibre	0,267541953							
Errore % concentraz (ΔC/C = E(N) + E(peso)	0,544892052							
CV da tabella Poisson	0,34							
LFI (ff/mm ²)	7,2							
LFS (ff/mm ²)	23,2							
Peso medio fibra x LFI (mg)							5,12255E-09	
A filtro x Pmedio x Nfibre							1,60848E-06	
Conc LFI [Ris/(Ncampi x Acampi x Peso camp)]							1,78225E-05	
Conc amianto LFI (%)							0,00178225	
Peso medio fibra x LFS (mg)							1,6506E-08	
A filtro x Pmedio x Nfibre							5,18288E-06	
Conc LFS [Ris/(Ncampi x Acampi x Peso camp)]							5,74281E-05	
Conc amianto LFS (%)							0,005742806	

A2. SEM-EDS - immagini e spettri EDS di Particelle minerali allungate

Nel corso dell'analisi quantitativa dei campioni contenenti suolo, sono state osservate diverse particelle minerali allungate (EMP), con forme prevalentemente prismatico-allungate, in alcuni casi "a spaghetto". Le dimensioni variano all'incirca tra 10–100 μm di lunghezza e 1–10 μm di larghezza. L'analisi chimica di tali particelle ha rilevato quasi sempre la presenza di silicio, alluminio, magnesio, calcio e ferro. Le informazioni raccolte raramente permettono di effettuare una classificazione precisa. La scelta ricade prevalentemente tra i minerali silicatici argillosi e i frammenti di clivaggio di inosilicati (anfibioli e pirosseni a base calcica).

La classificazione delle EMP è stata semplice, invece, nei casi seguenti:

- fibre organiche (Figura A6), contenenti quasi esclusivamente ossigeno e carbonio;
- ossidi di titanio (Figure A4 e A5), contenenti quasi esclusivamente ossigeno e titanio;

Le prime sono derivate dalla carta assorbente utilizzata in laboratorio o dai residui di materiale organico presenti nel suolo - in quest'ultimo caso può essere presente anche il calcio (Figura A7). I secondi sono presumibilmente frammenti di rutilo, minerale accessorio delle rocce ignee di cui è ricco il sottosuolo di Monte Porzio Catone. Tuttavia, il ritrovamento di una particella allungata contenente titanio nel campione di acqua ultrapura (troppo piccola per dare uno spettro EDS attendibile) non permette di escludere una possibile contaminazione del laboratorio (Figura A5).

Campioni di suolo non contaminato e acqua ultrapura

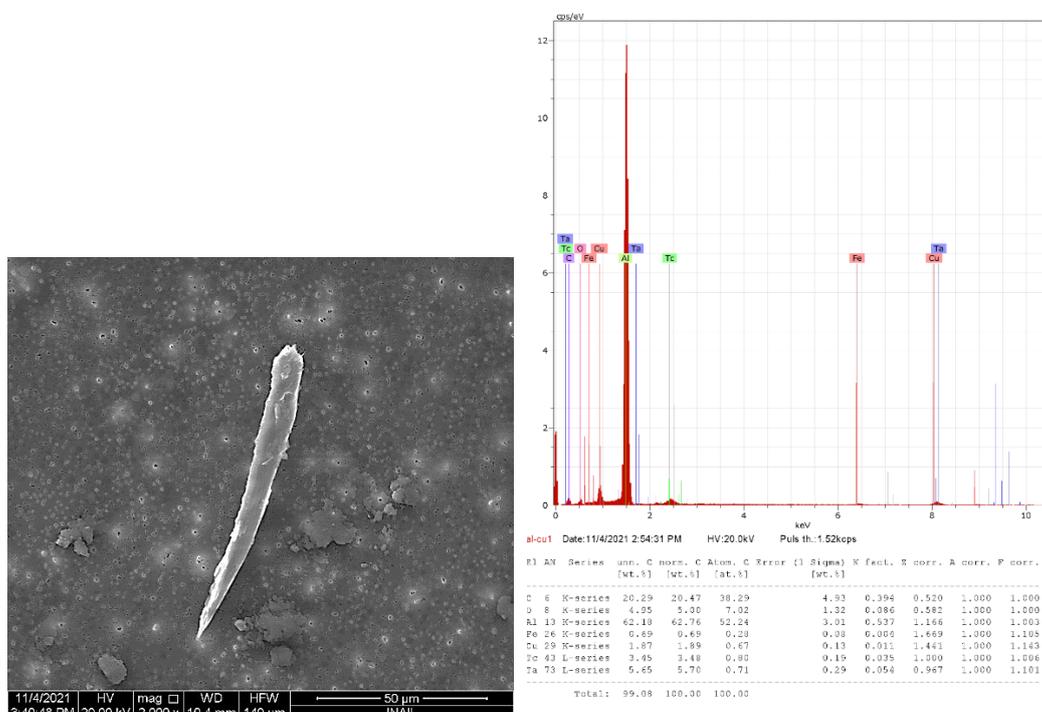


Fig.A1: EMP grossolana, non classificata, contenente alluminio e rame. Si nota sullo sfondo il rumore dovuto alla maggiore porosità del filtro (0,8 μm). Suolo non contaminato macinato a mano.

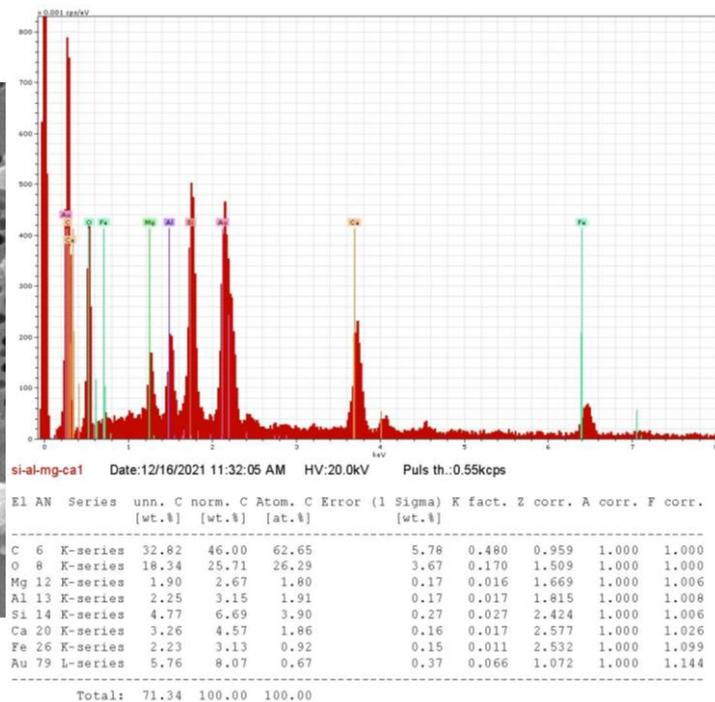
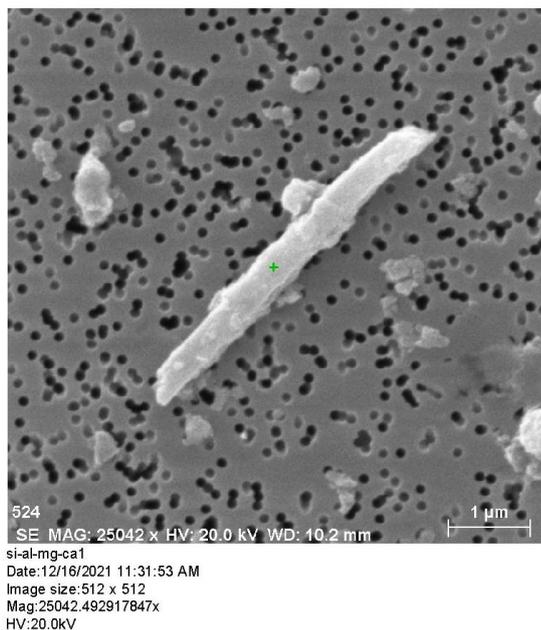


Fig.A2: EMP appartenente a minerale silicatico, con alluminio, calcio, magnesio e ferro. Suolo non contaminato macinato in mulino.

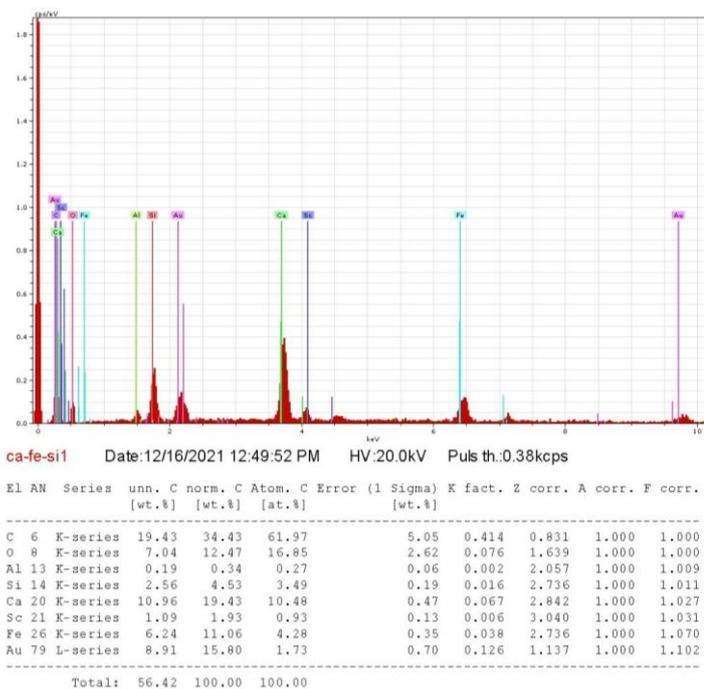


Fig. A3: EMP non classificata con calcio, ferro, silicio e alluminio. Suolo non contaminato macinato in mulino.

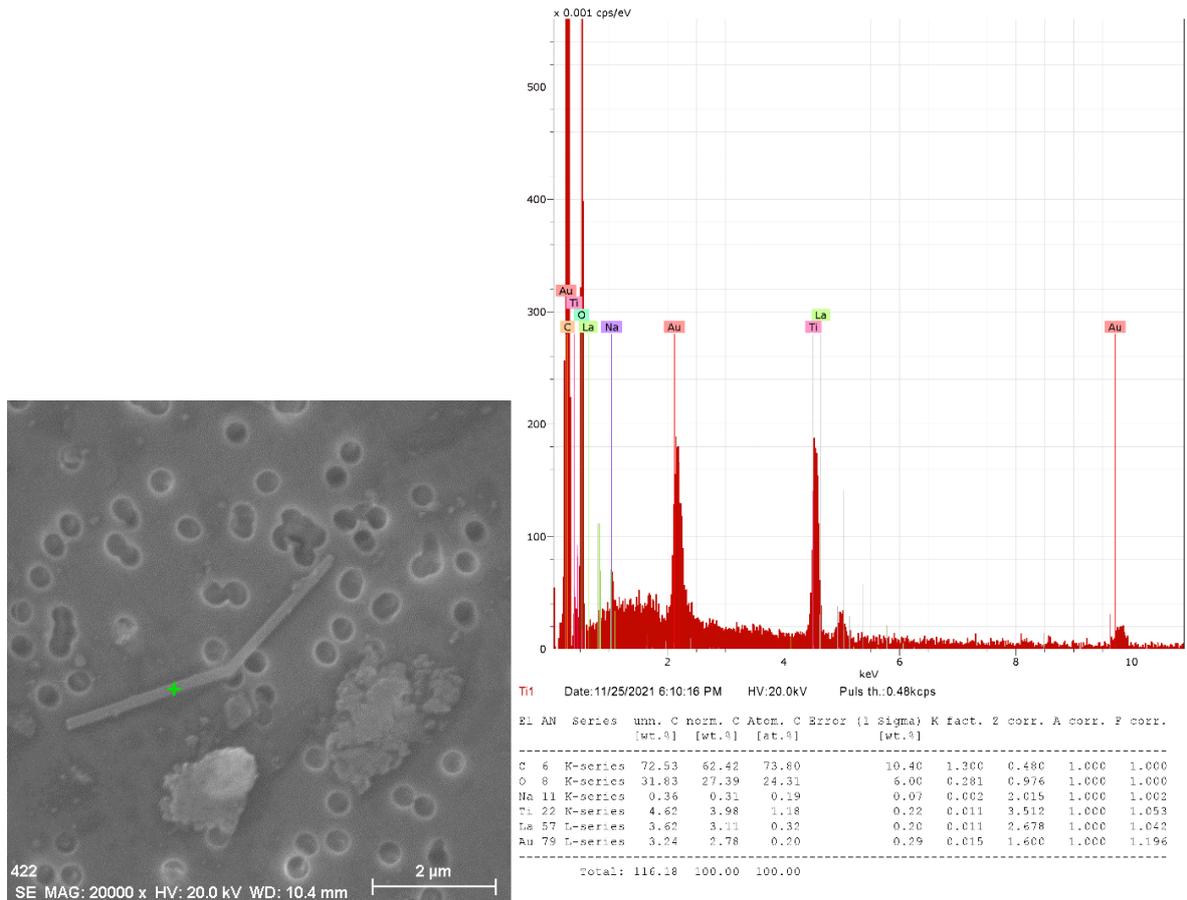


Fig.A4: EMP contenente titanio. Suolo non contaminato macinato a mano.

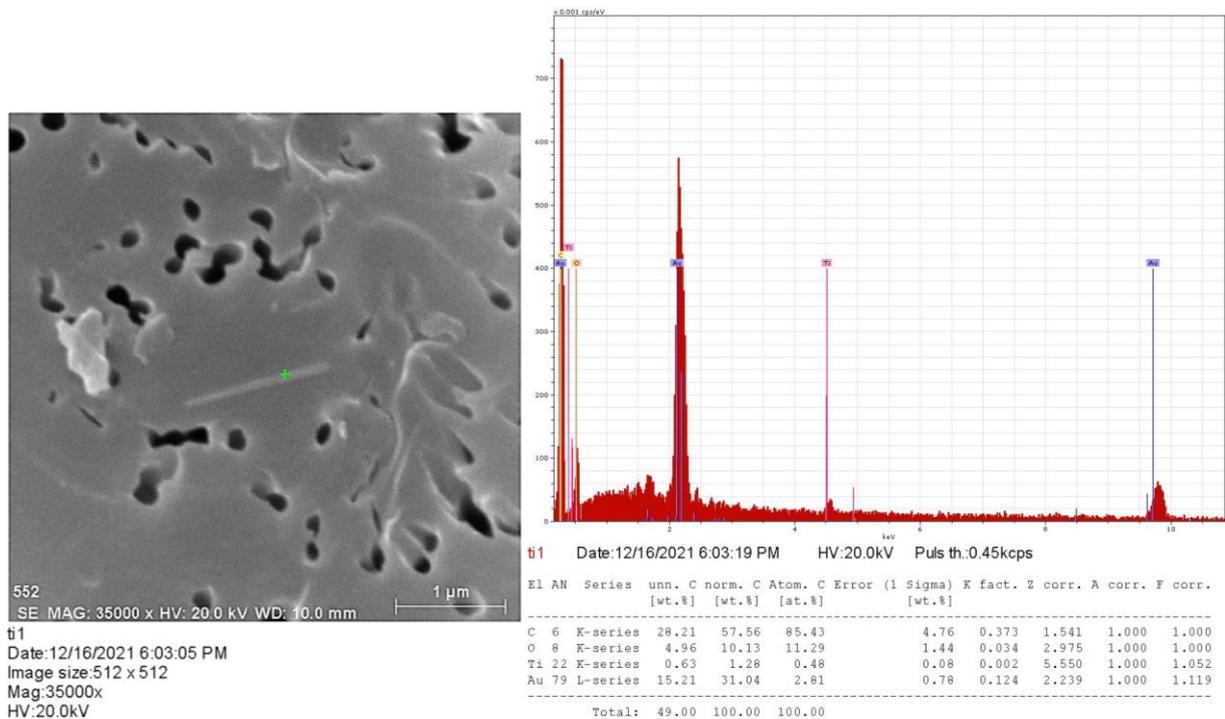


Fig.A5: EMP contenente titanio trovata nell'acqua ultrapura. Il filtro è visibilmente alterato.

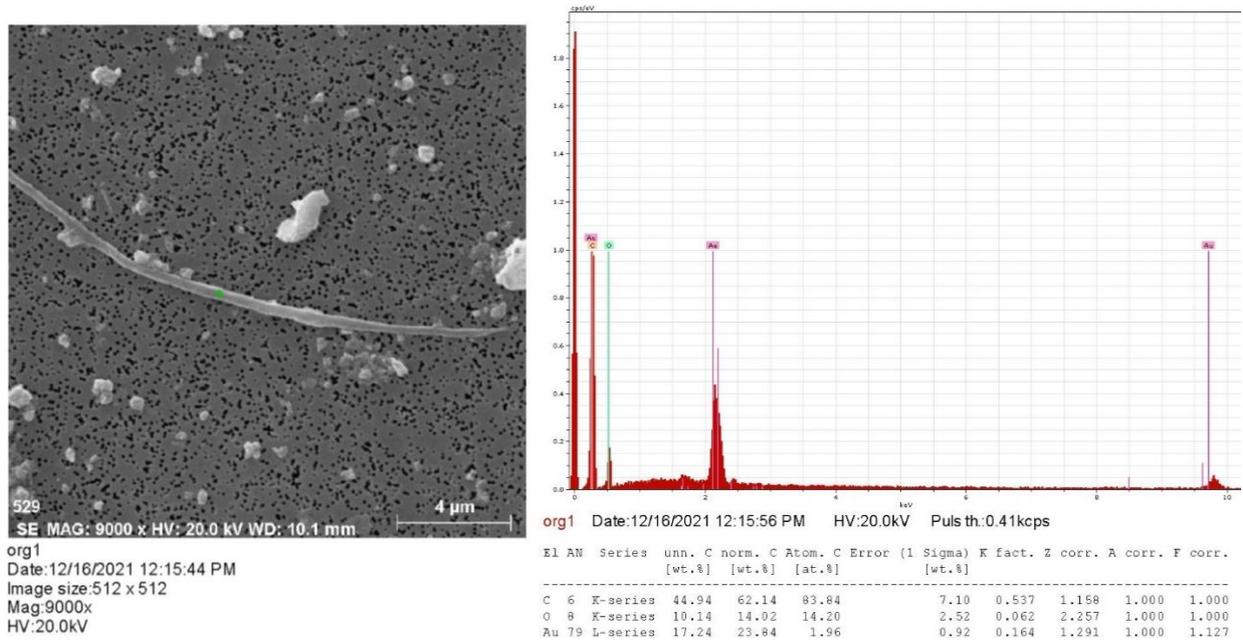


Fig.A6: Fibra organica. Suolo non contaminato macinato in mulino

Campioni di suolo con lastra in cemento-amianto

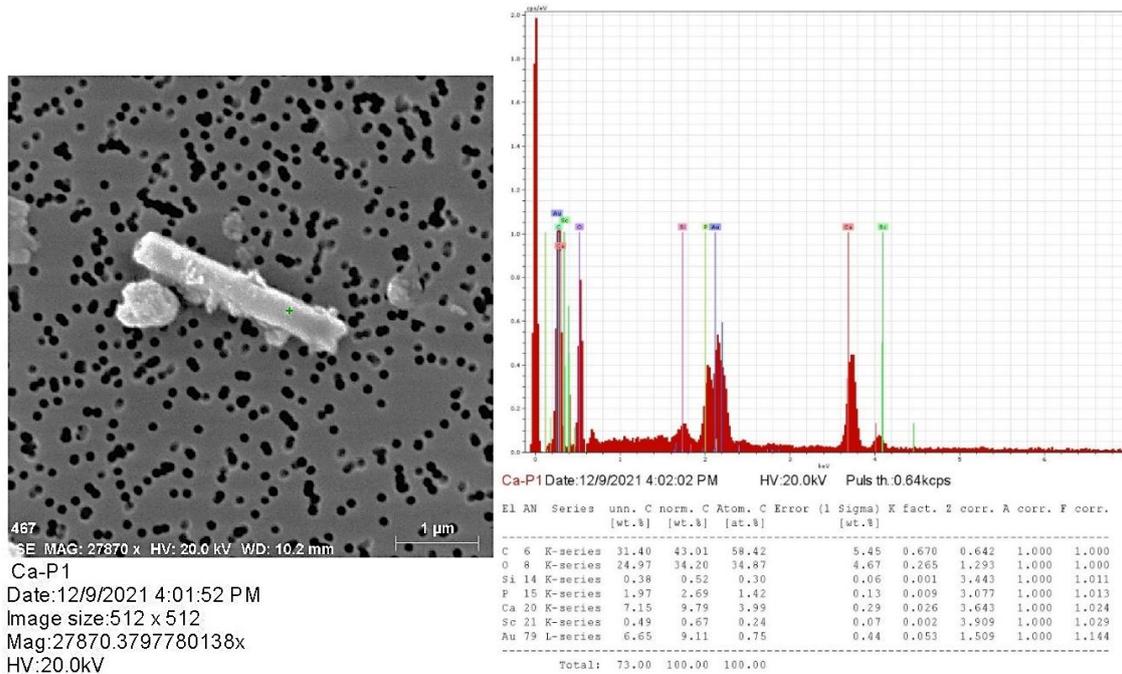


Fig.A7: Suolo-lastra CA 1% macinato in mulino. Particella allungata a base di fosforo e calcio, presumibilmente un frammento osseo.

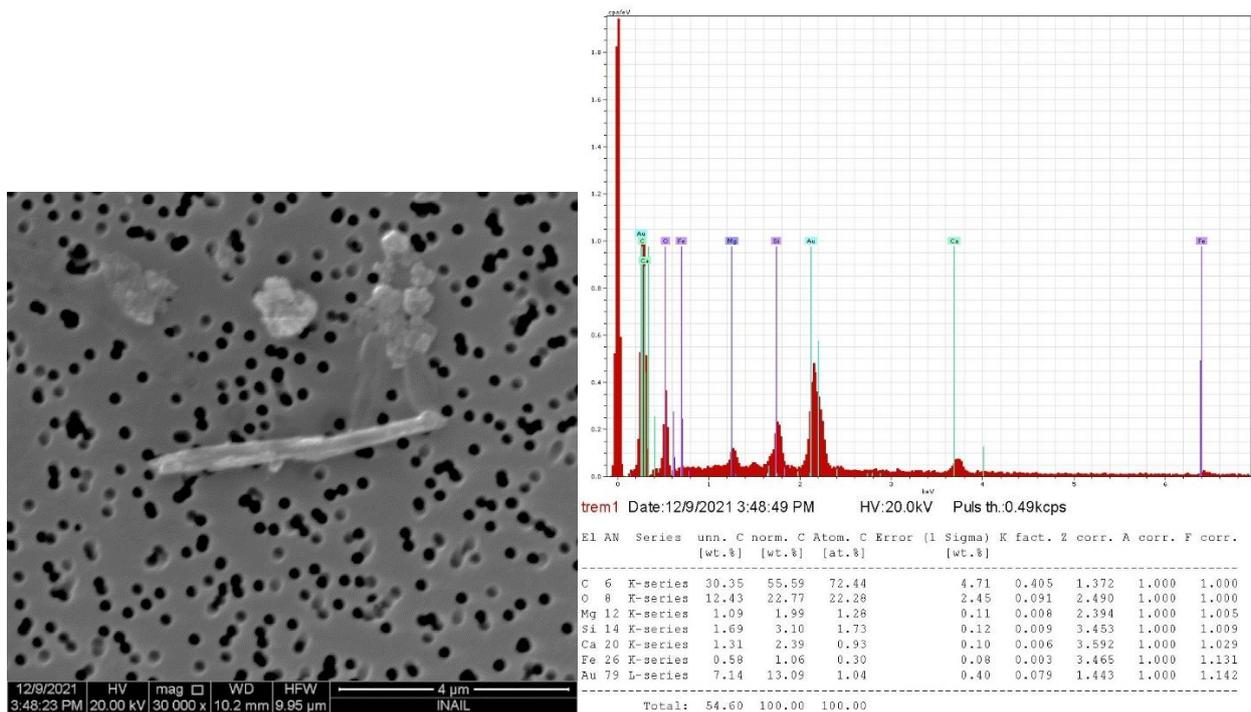


Fig.A8: Suolo-lastra CA 1% macinato in mulino. Particella con abito prismatico (quasi fibroso) con composizione chimica attribuibile a tremolite.

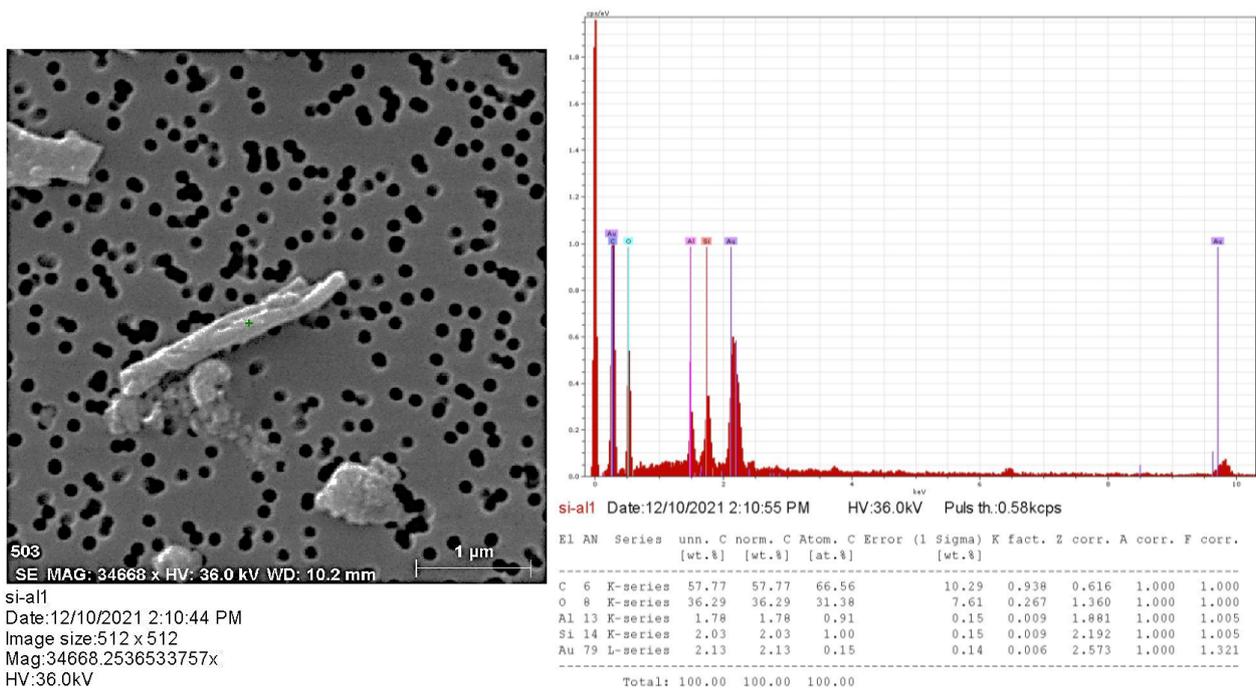


Fig.A9: Suolo-lastra CA 5% macinato in mulino. EMP di dubbia classificazione, probabilmente FAU, composta da silicio e alluminio.

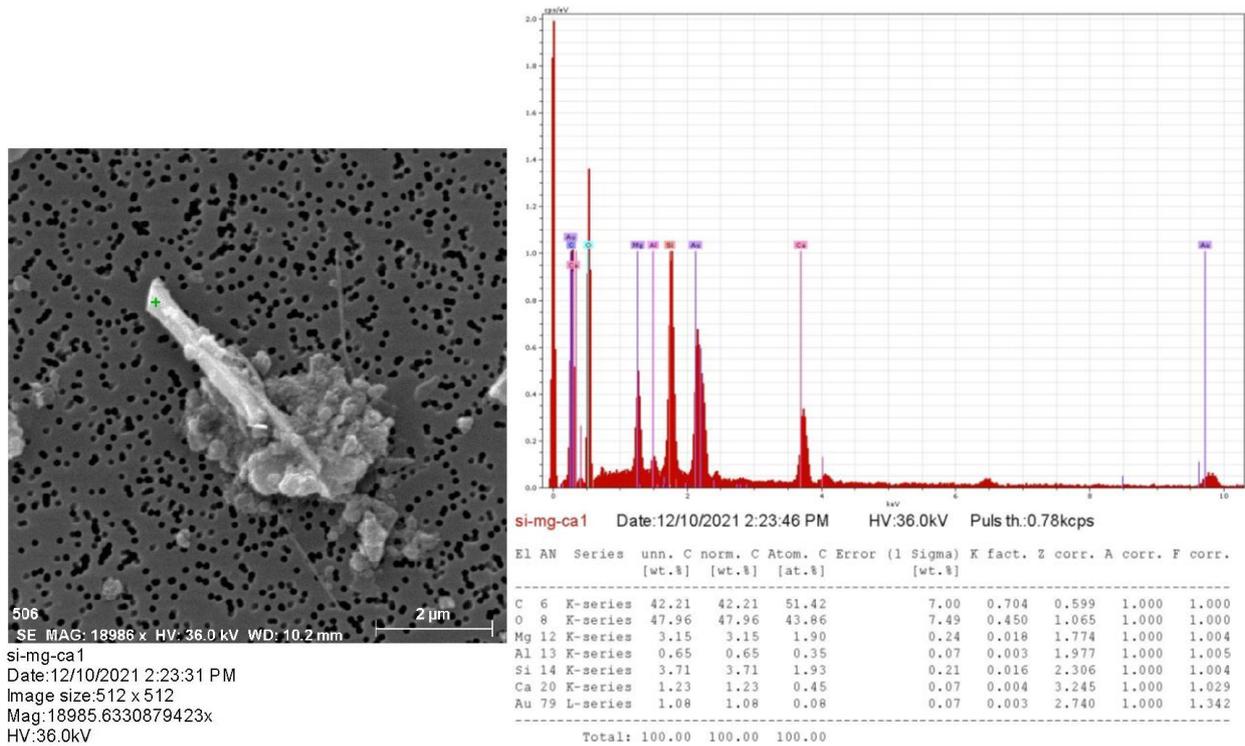


Fig.A10: Suolo-lastra CA 5% macinato in mulino. EMP di dubbia classificazione, contenente silicio, magnesio e calcio. Si notano fibrille adese ad un aggregato di matrice, presumibilmente di crisotilo.

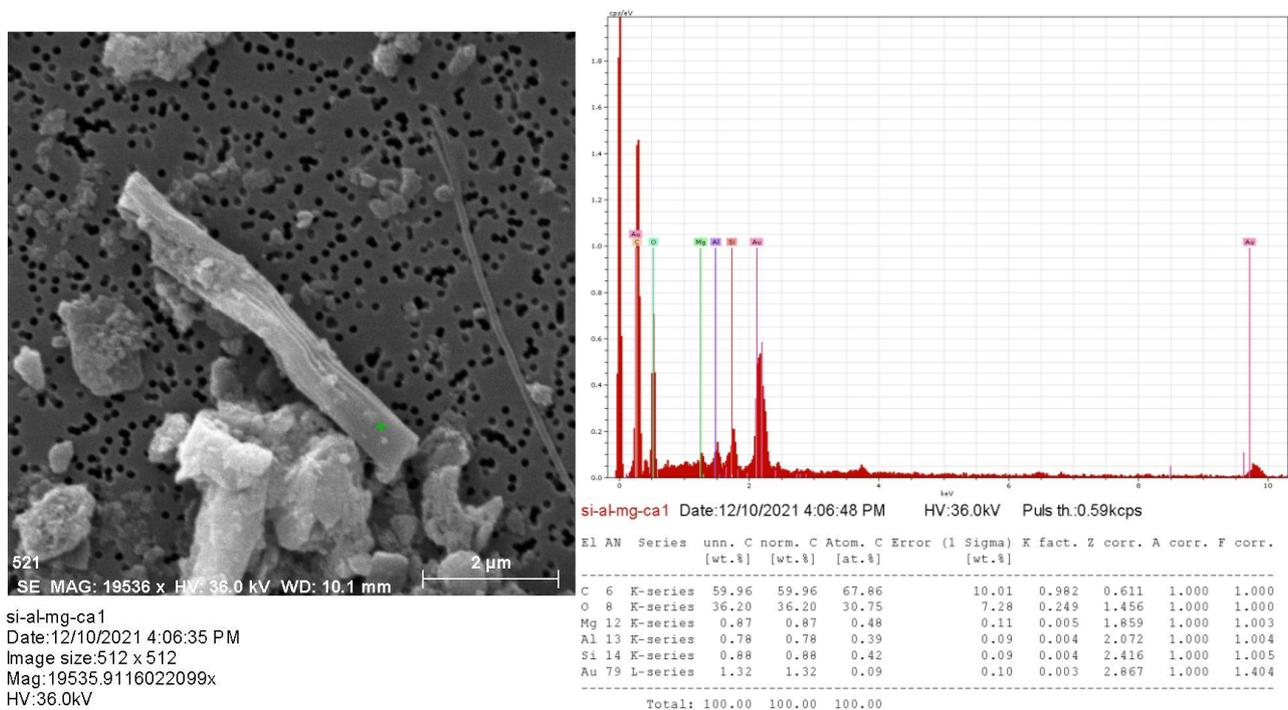


Fig.A11: Suolo-lastra CA 10% macinato in mulino. EMP di dubbia identificazione, composta da silicio, alluminio, magnesio e calcio.

A3. SEM-EDS – granulometria della popolazione di fibre

L'analisi, condotta su più di 400 fibre tramite istogrammi di frequenza distinti per i parametri "lunghezza" e "diametro", consente di stimare alcune caratteristiche importanti delle distribuzioni (Figure A12 e A13). I valori medi appartengono alla classe 2–5 μm per il parametro lunghezza e 0,5–1,5 μm per il diametro. La forma delle distribuzioni appare asimmetrica in entrambi i casi. Tuttavia, questo può essere un effetto del limite di risoluzione spaziale, dovuto prevalentemente alle caratteristiche della strumentazione utilizzata, che non ha consentito di classificare con sufficiente affidabilità le fibre con diametro $< 0,1 - 0,2 \mu\text{m}$ (tale limite è riportato anche nella norma tecnica ISO 14966). Le distribuzioni reali potrebbero dunque essere di tipo gaussiano.

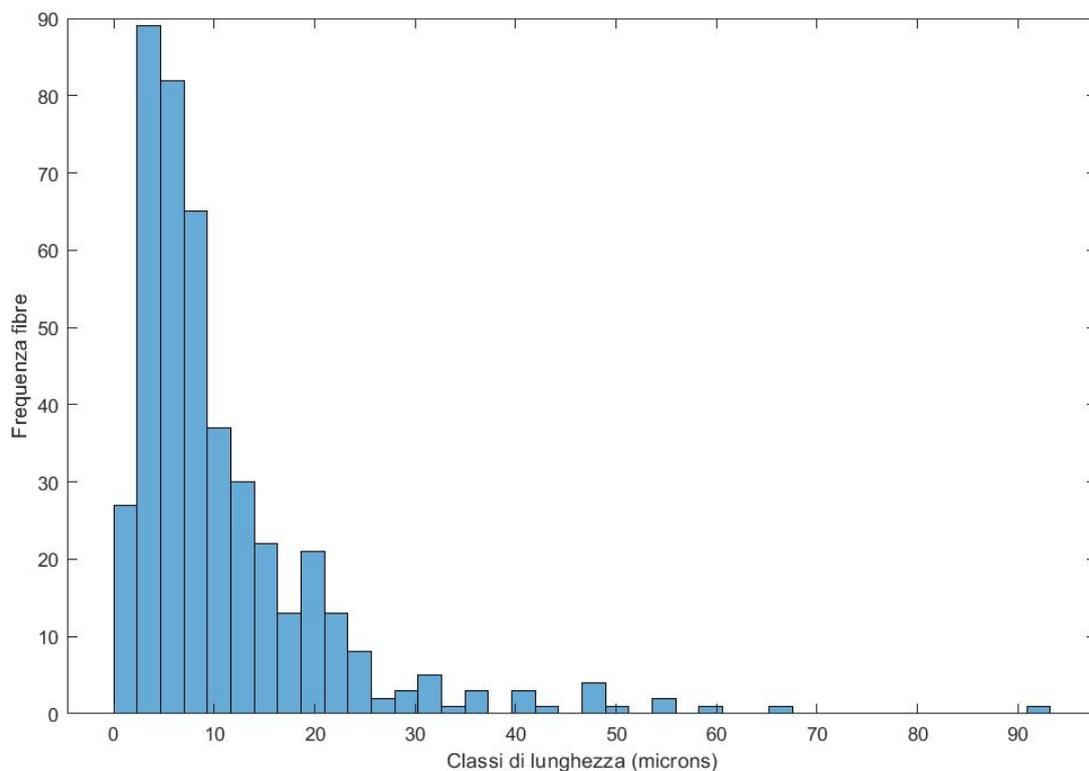


Fig.A12: Istogrammi di frequenza, con classi granulometriche arbitrarie, per il parametro Lunghezza.

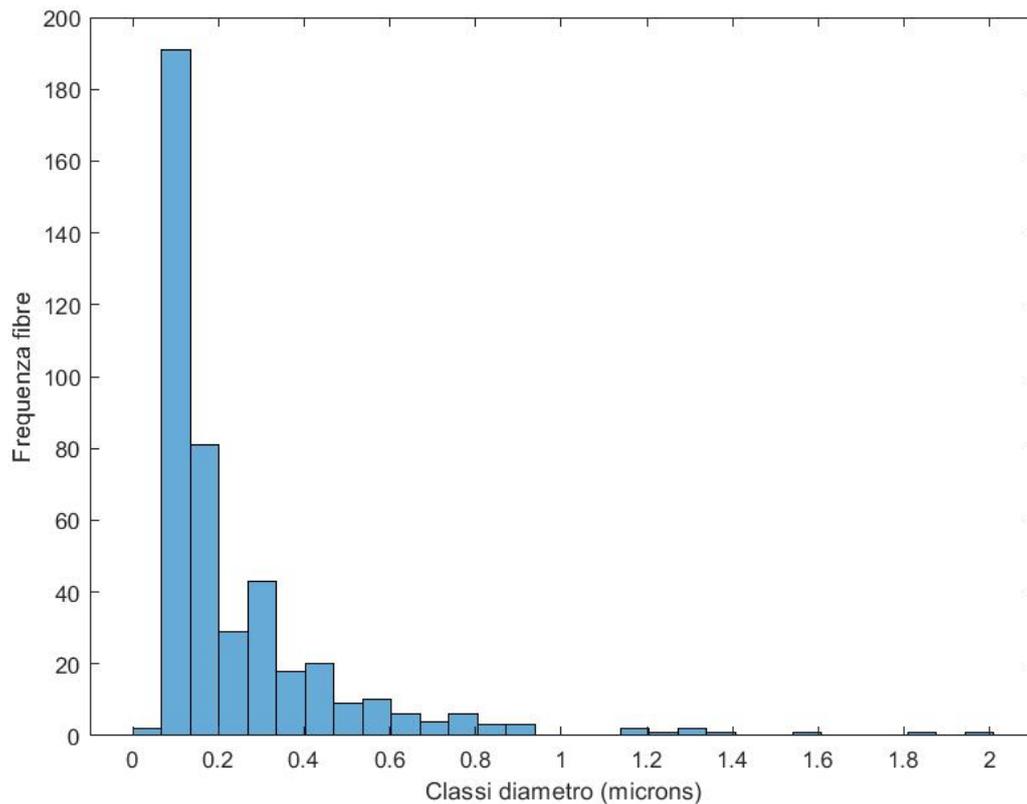


Fig.A13: Istogrammi di frequenza, con classi granulometriche arbitrarie, per il parametro Diametro.

L'abbondanza di "fibre respirabili" è stata calcolata sulla popolazione totale di amianto, al fine di stimare eventuali differenze sostanziali nel risultato di concentrazione, qualora si volessero adottare i parametri di *cut-off* adottati dall'OMS per la classificazione dell'amianto aerodisperso. Come si può osservare negli istogrammi riportati in Figure A14 e A15, i valori più frequenti di rapporto lunghezza/diametro ricadono nella classe 18– 24, mentre solo una fibra ricade nella classe 0– 3 e risulta quindi "non respirabile".

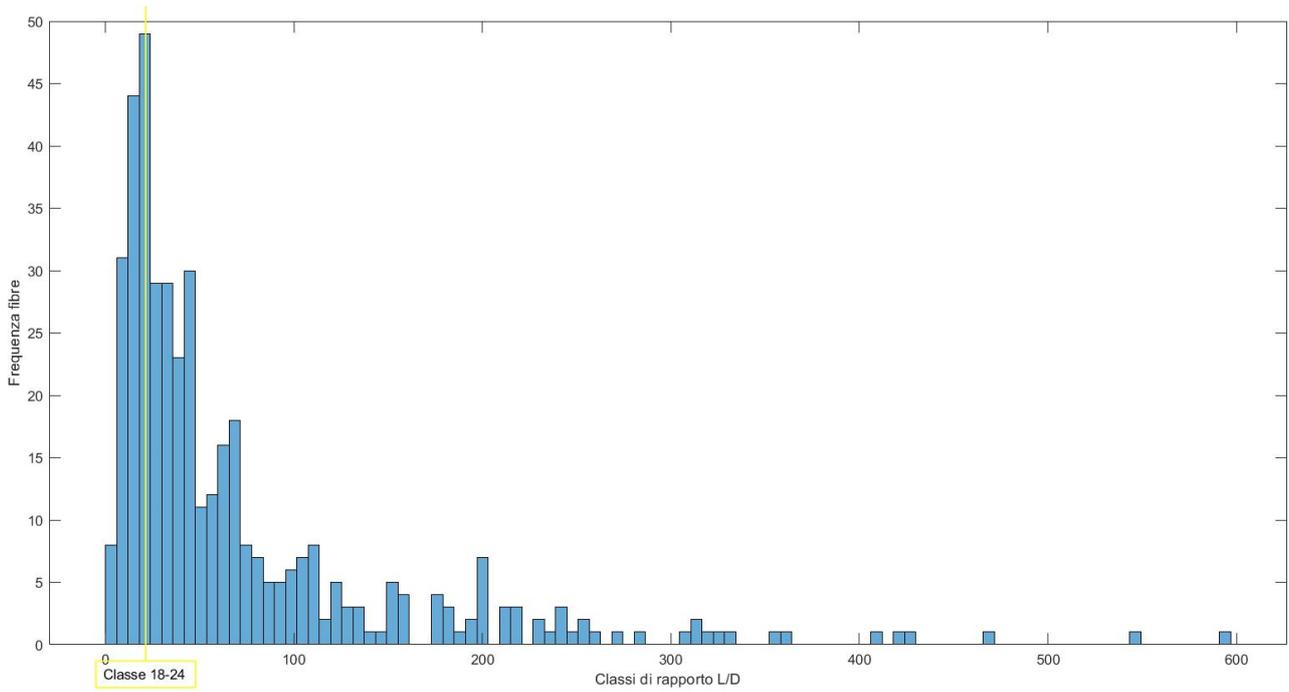


Fig.A14: Istogrammi di frequenza, con classi arbitrarie, per il parametro Lunghezza/Diametro.

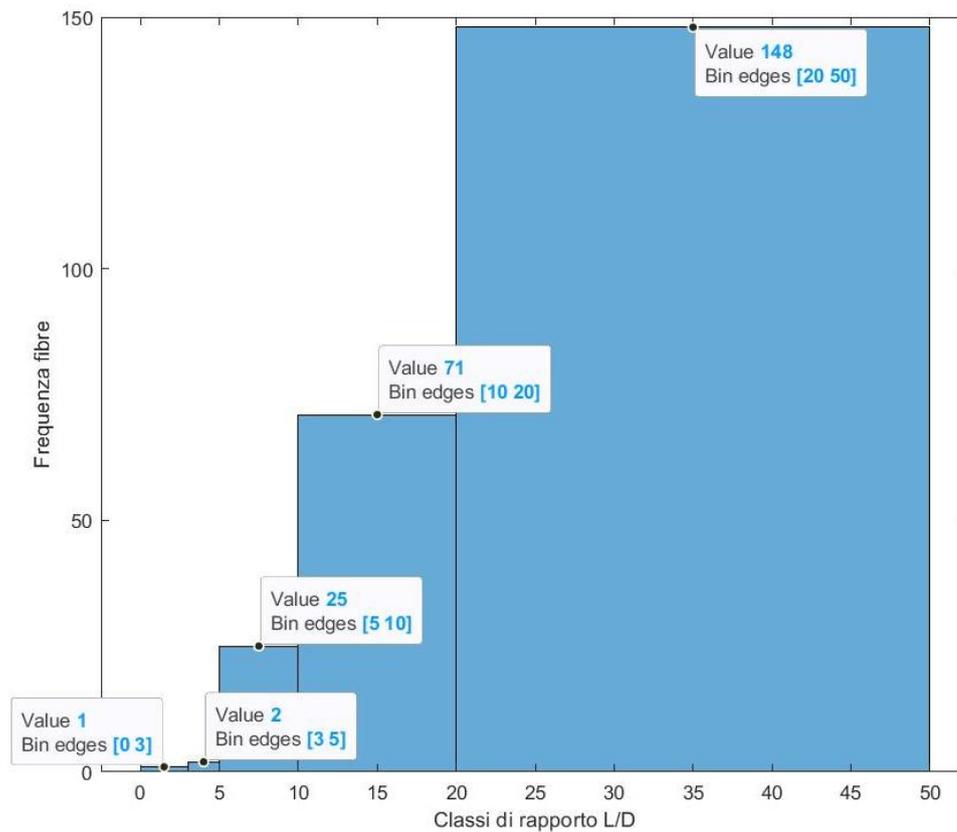


Fig.A15: Istogrammi di frequenza, con classi arbitrarie, per il parametro Lunghezza/Diametro. Particolare delle classi prossime al valore zero.

A4. FTIR - regressione PLS con correzione manuale della baseline

Preprocessing: Conversione in assorbanza, correzione manuale della baseline (funzione *interactive* di Spectrum IR), derivata seconda (Savitsky-Golay di terzo grado e 33 punti/finestra) e Mean Centering.

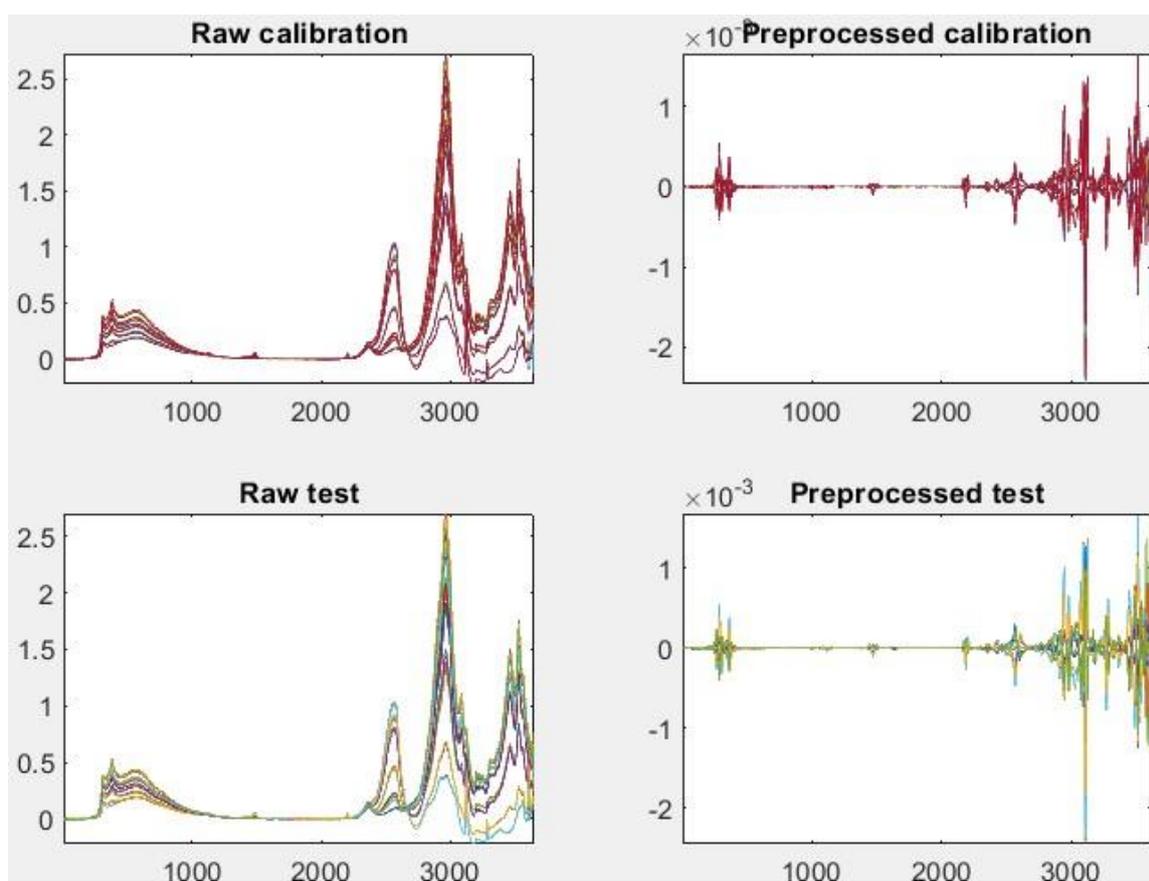


Fig. A16: Spettri FTIR in assorbanza dei campioni di suolo CA, suddivisi in 2 dataset (calibration e test), con correzione manuale della baseline (Raw) e ulteriore trattamento con derivata seconda e mean center (Preprocessed). I valori sull'asse X corrispondono ai numeri d'onda ordinati a partire dal valore 4000 cm^{-1} ($X=1$) fino a 350 cm^{-1} ($X=3651$).

I risultati della regressione PLS condotta con 6 variabili latenti sono riportati nelle Figure A.17, A.18 e A.19. Il modello ha predetto i valori di concentrazione con un errore medio (RMSEP) di 0,95% e un coefficiente di determinazione (R^2) quasi pari a 1.

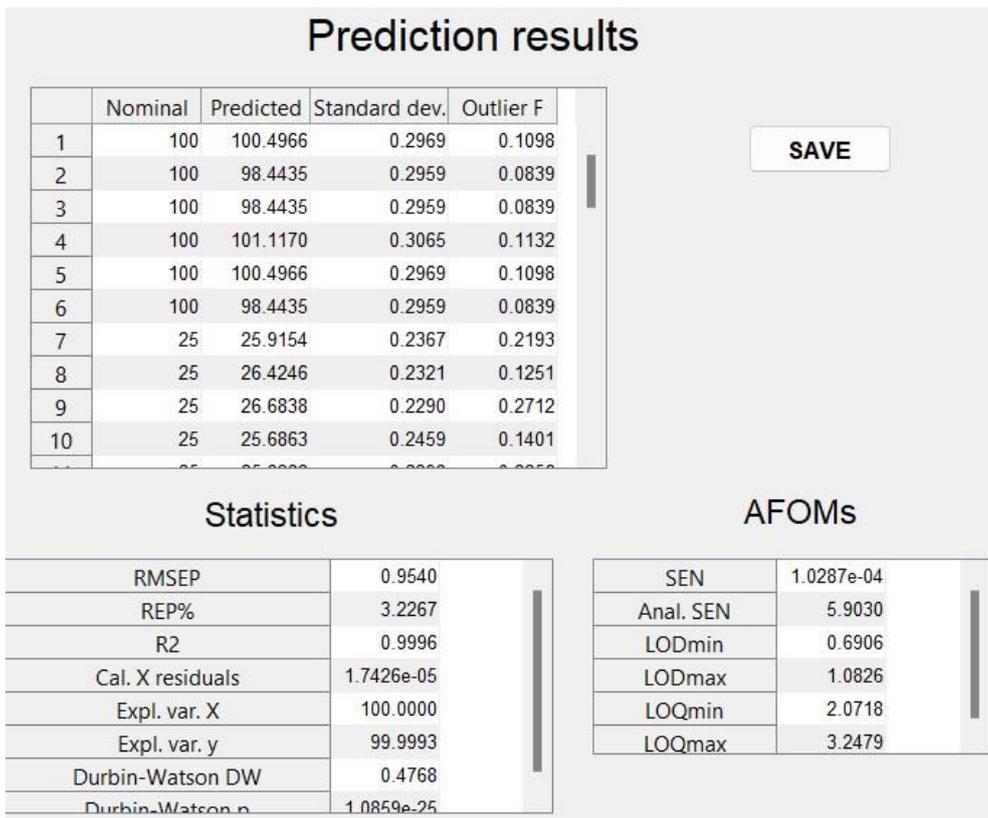


Fig.A17: Risultati del modello di regressione (in alto) e principali parametri statistici di performance (in basso), comprensivi di sensibilità analitica e limiti di rilevabilità/quantificazione (LOD/LOQ).

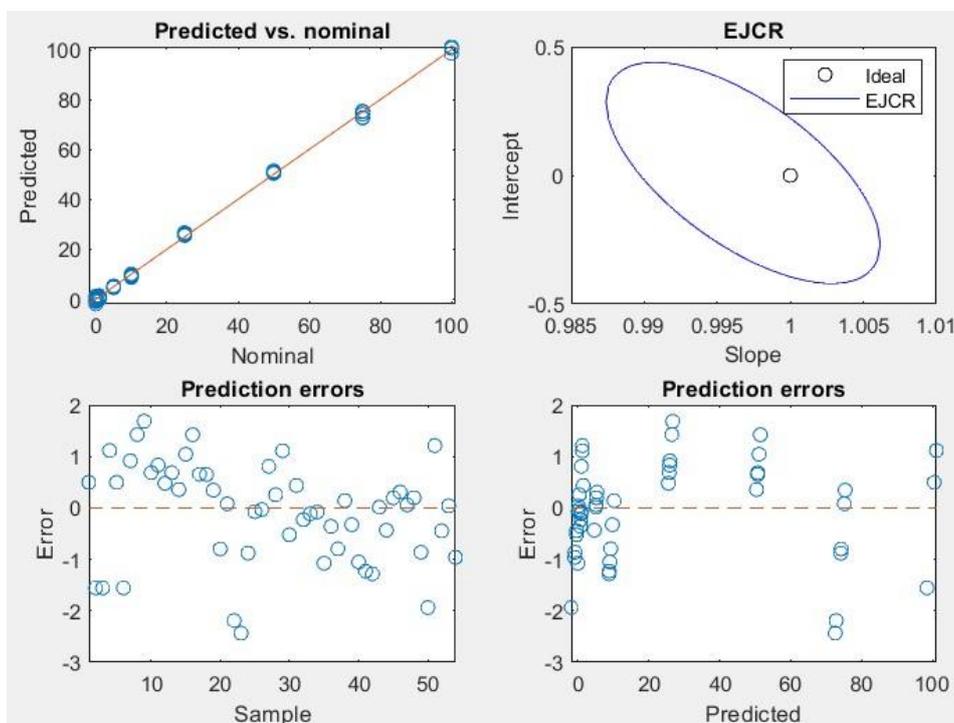


Fig.A18: Retta di regressione (predicted vs nominal), EJCR dei parametri della retta (intercetta e pendenza) e scatter plots degli errori in previsione.

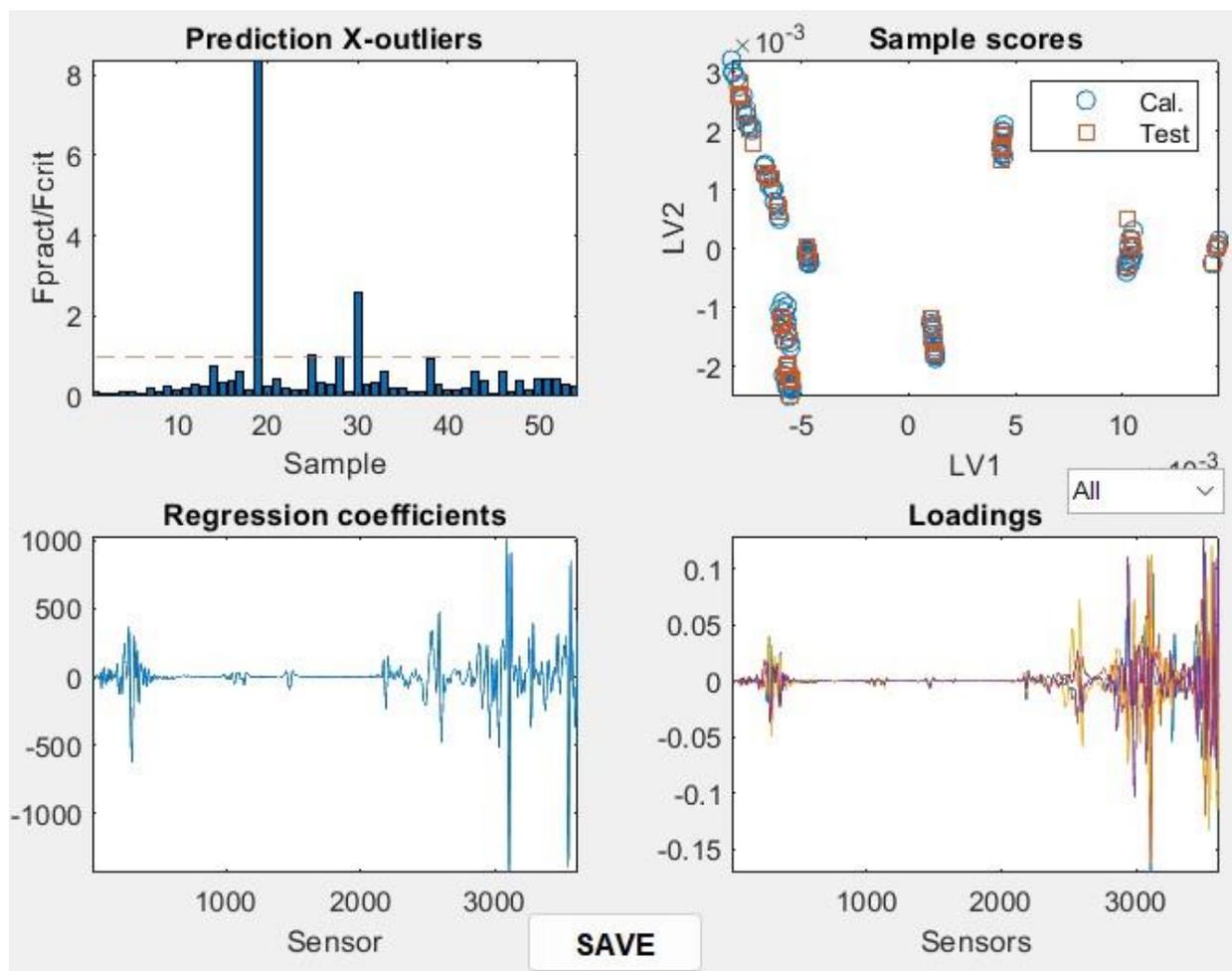


Fig.A19: Grafico a barre degli outliers, scatter plot degli scores dei campioni rispetto alle prime due variabili latenti e grafici a linee dei coefficienti di regressione e dei loadings. I valori sull'asse X dei grafici a linee rappresentano i numeri d'onda ordinati a partire dal valore 4000 cm⁻¹ (X=1) fino a 350 cm⁻¹ (X=3651).

A5. SWIR - regressione PLS con SNV, derivata seconda e MC

Pre-elaborazione: Standard Normal Variate, derivata seconda e Mean Center.

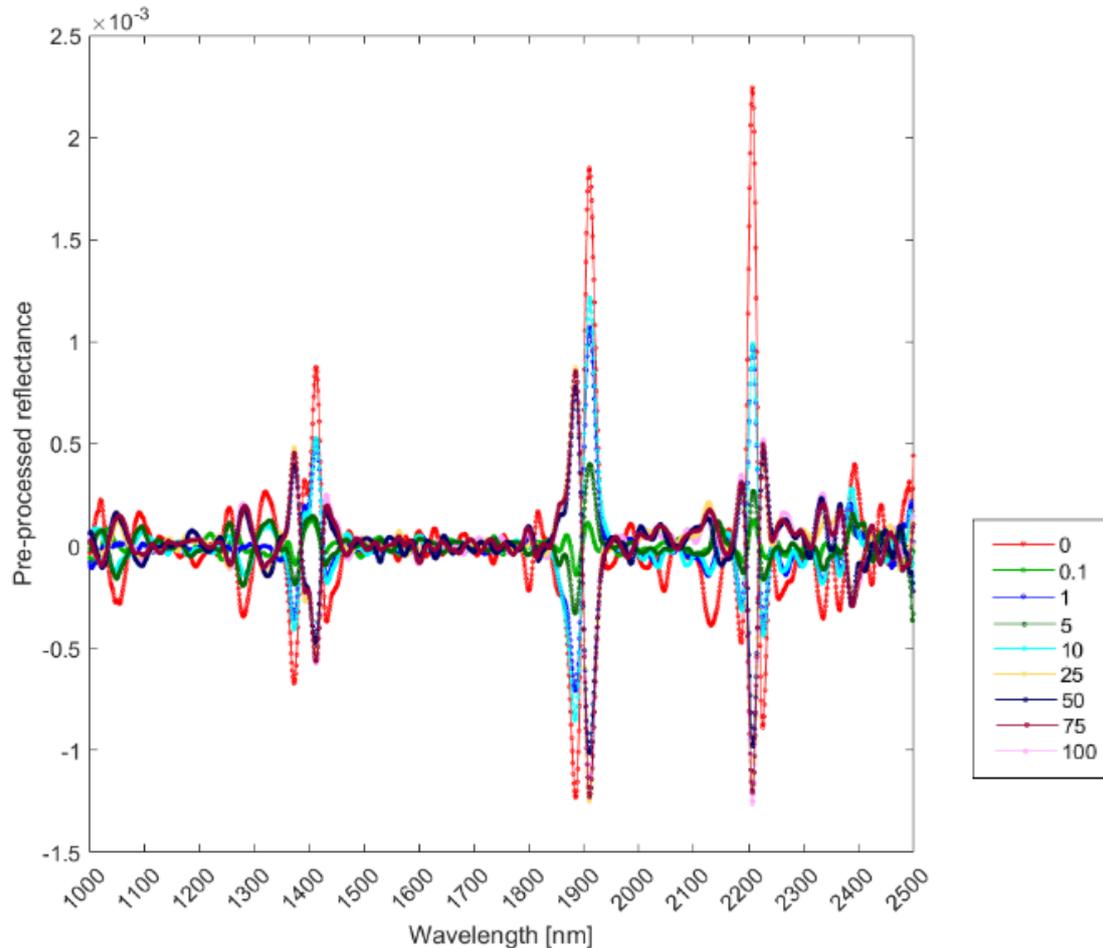


Fig.A20: Spettri SWIR in riflettanza (1000 -2500 nm) dei campioni di suolo con CA a concentrazione nota (0,1% – 75%) e dei campioni di suolo non contaminato (0%) e lastra in CA (100%). Spettri preprocessati con SNC, derivata seconda e mean center.

I risultati della regressione PLS condotta con 6 variabili latenti sono riportati in Figura A.21, mentre gli scores delle variabili importanti (VIP) sono mostrati in Figura A.22. Il modello ha predetto i valori di concentrazione con un errore medio (RMSEP) del 5,5% e un coefficiente di determinazione (R^2) pari a 0,97. I VIP scores principali si trovano a 2200, 1900, 1890 e 1400 nm e sono riferibili alle componenti principali del sistema (suolo-cemento). Il segnale a 1390 nm è l'unico tra gli assorbimenti del crisotilo a superare la soglia di significatività fissata e rientrare tra i VIP scores.

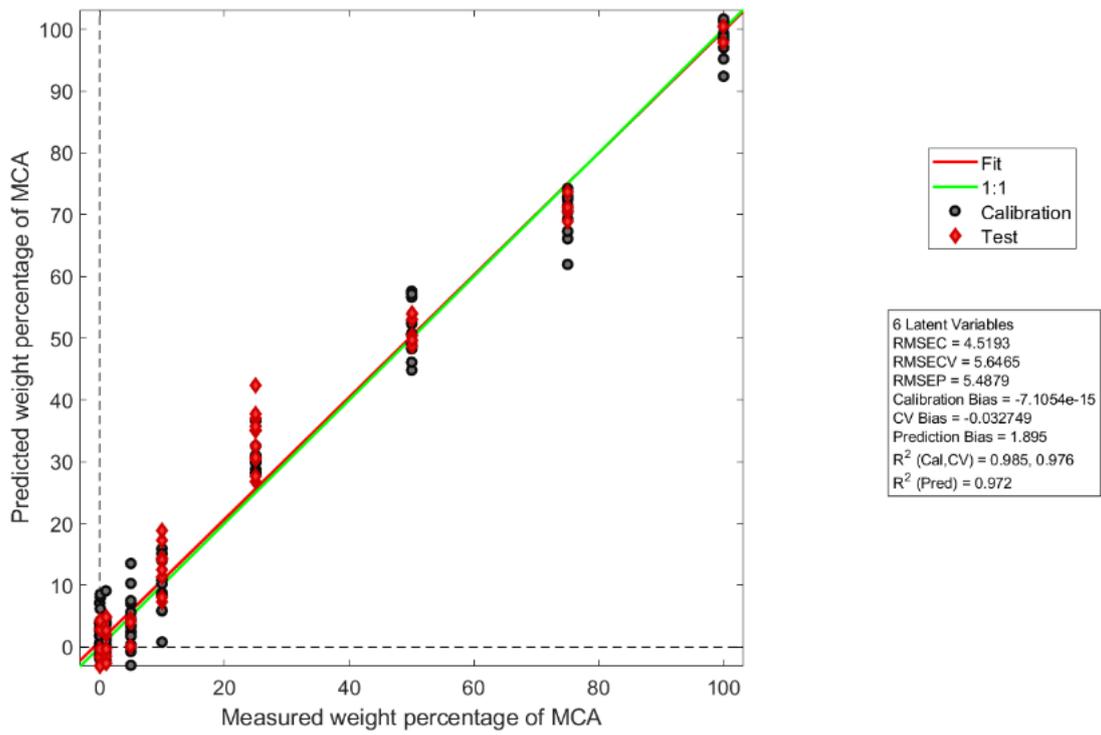


Figura A.21. Risultati della regressione PLS per i campioni di suolo con cemento-amianto a concentrazione nota.

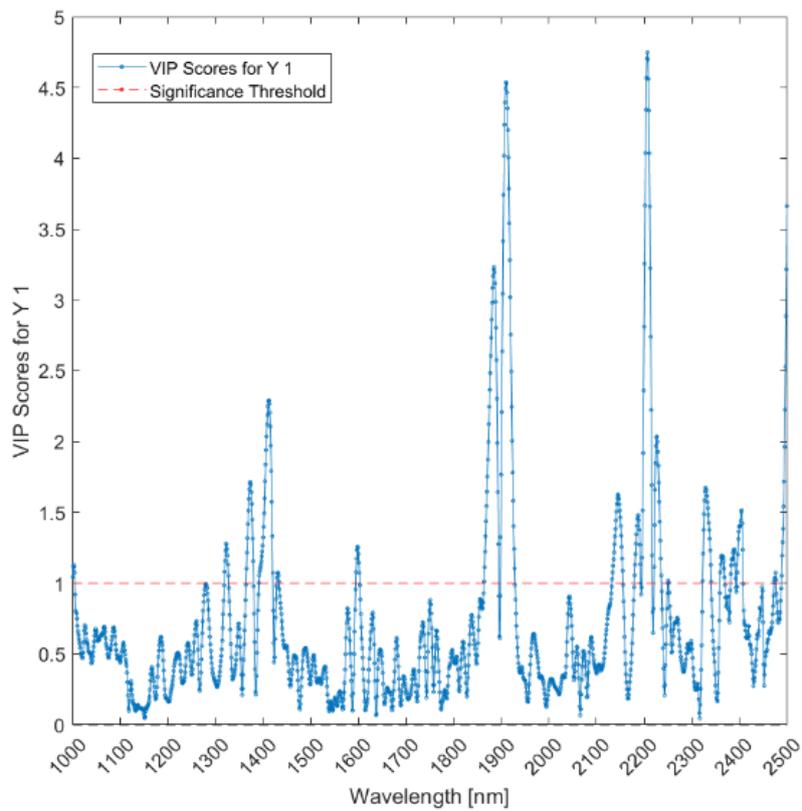


Fig.A.22: VIP scores della regressione PLS in funzione della lunghezza d'onda per i campioni di suolo con cemento-amianto a concentrazione nota.

A6. SWIR - regressione OPLS con OSC e MC

Pre-elaborazione: Orthogonal Signal Correction (OSC) e Mean Center (MC).

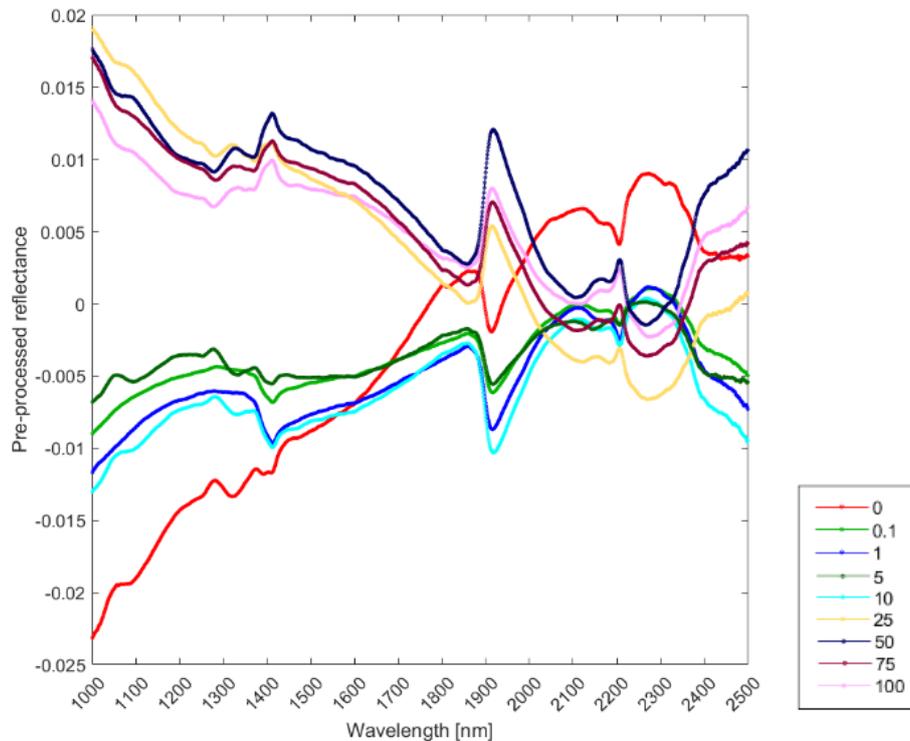


Fig.A.23: Spettri medi in riflettanza SWIR (1000–2500 nm), pre-processati con OSC e MC, dei campioni di suolo con CA a concentrazione nota (0,1–75%), del suolo non contaminato (0%) e del CA puro (100%).

I risultati della regressione OPLS condotta con 6 variabili latenti sono riportati in Figura A.24, mentre gli scores delle variabili importanti (VIP) sono mostrati in Figura A.25. Il modello ha predetto i valori di concentrazione con un errore medio (RMSEP) dell'1,5% e un coefficiente di determinazione (R^2) quasi pari a 1 (0,998). I VIP scores principali (Figura A.26), in ordine di importanza, si trovano in corrispondenza di:

- un'ampia regione spettrale compresa tra 1000–1300 nm, dove gli assorbimenti hanno mostrato trend diversi;
- una regione più stretta, tra 1900 a 2000 nm, dove si trovano gli assorbimenti di tutti i materiali presenti nel campione;
- un forte assorbimento a 2200 nm, legato alle argille;
- una seconda regione ampia, tra 1300 e 1650 nm, all'interno della quale l'assorbimento del crisotilo a 1390 nm appare come una spalla del picco principale (a 1410 nm).

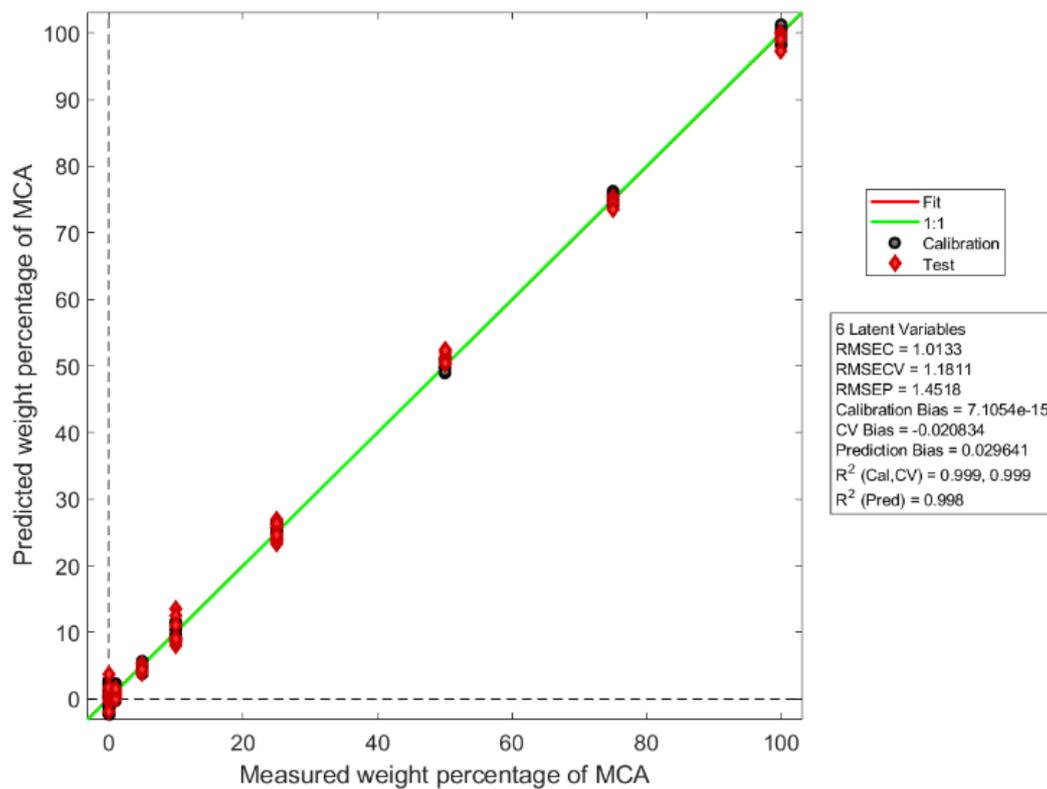


Fig.A.25: Risultati della regressione OPLS per i campioni di suolo con CA a concentrazione nota.

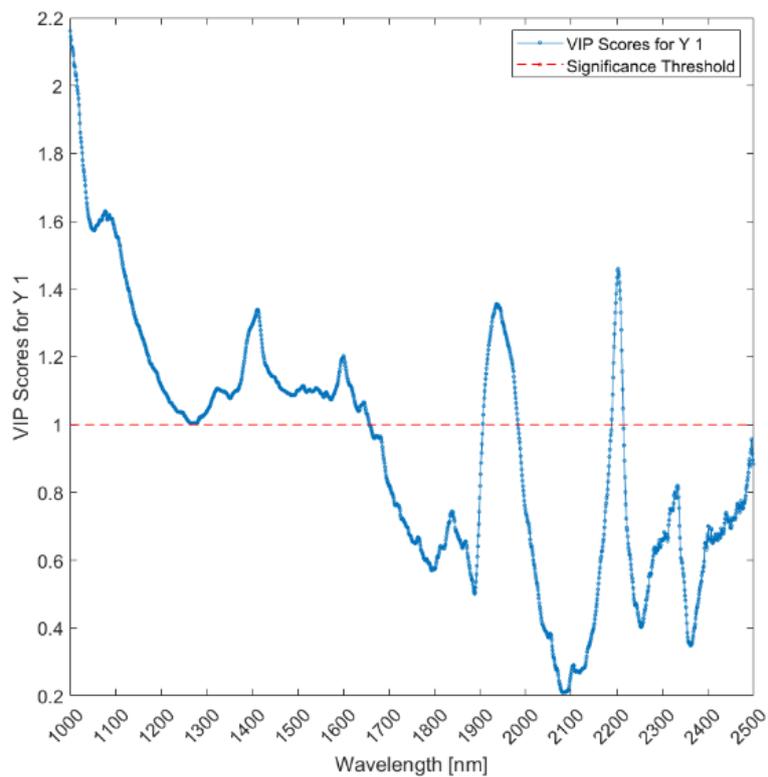


Fig.A.26: VIP scores della regressione OPLS in funzione della lunghezza d'onda per i campioni di suolo con CA a concentrazione nota.

Bibliografia

- Abdi, Hervé. 2003. "Partial least square regression (PLS regression)." *Encyclopedia for research methods for the social sciences* 6 (4): 792-795.
- Accardo, G., R. Cioffi, F. Colangelo, R. d'Angelo, L. De Stefano, and F. Paglietti. 2014. "Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy for the determination of asbestos species in bulk building materials." *Materials* 7 (1). <https://doi.org/10.3390/ma7010457>.
- Addison, J., L. S. T. Davies, A. Roberston, and R. J. Willey. 1988. The release of dispersed asbestos fibres from soils. In *Research Report TM/88/14*.
- Allegrini, Franco, and Alejandro C. Olivieri. 2014. "IUPAC-consistent approach to the limit of detection in partial least-squares calibration." *Analytical Chemistry* 86 (15). <https://doi.org/10.1021/ac501786u>.
- ASTM. 2013. *D7521-13 Standard Test Method for Determination of Asbestos in Soil*. American Standard and Test Method.
- ATSDR. 2002. "Toxicological Profile for Asbestos." In *ATSDR's Toxicological Profiles*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Barnes, R. J., M. S. Dhanoa, and Susan J. Lister. 1989. "Standard normal variate transformation and detrending of near-infrared diffuse reflectance spectra." *Applied Spectroscopy* 43 (5). <https://doi.org/10.1366/0003702894202201>.
- Beebe, Kenneth R, Randy J Pell, and Mary Beth Seasholtz. 1998. *Chemometrics: a practical guide*. Vol. 4. Wiley New York.
- Berman, D.W., and A.J. Kolk. 1997. *Superfund Method for the Determination of Asbestos in Soils and Bulk Materials*. (U.S. Environmental Protection Agency).
- Blanco, M., and I. Villarroya. 2002. "NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool." *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 21 (4). [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00404-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00404-1).
- Bloise, Andrea, Robert Kusiorowski, and Alessandro F. Gualtieri. 2018. "The effect of grinding on tremolite asbestos and anthophyllite asbestos." *Minerals* 8 (7). <https://doi.org/10.3390/min8070274>.
- Bonifazi, Giuseppe, Giuseppe Capobianco, and Silvia Serranti. 2015. "Hyperspectral imaging applied to the identification and classification of asbestos fibers." 2015 IEEE SENSORS.
- . 2019. "Hyperspectral imaging and hierarchical PLS-DA applied to asbestos recognition in construction and demolition waste." *Applied Sciences* 9 (21): 4587.
- Bowes, D.R., A.M. Langer, A.N. Rohl, and J. Zussman. 1977. "Nature and Range of Mineral Dusts in the Environment." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 286, no. Series A, Mathematical and Physical Sciences: 17. <https://doi.org/10.1098/rsta.1977.0134>.
- Brackett, K.A., P.J. Clark, and J.R. Millette. 1994. *Method 100.2: Determination of asbestos structures over 10 pm in length in drinking water*. (U.S. Environmental Protection Agency).
- Brattin, W. 2003. *Libby Superfund Site Standard Operating Procedure (SOP) No. SRC-Libby-02 Quantification of asbestos in soil by SEM/EDS*. (U.S. Environmental Protection Agency).
- . 2004. *Libby Superfund Site Standard Operating Procedure (SOP) No. ISSI-Libby-01 (Rev.8) - Soil Sample Preparation*. (U.S. Environmental Protection Agency).
- Burrigato, Francesco, Giovanni Gaglianone, Giovanni Gerbasi, Simona Mazziotti-Tagliani, Luciano Papacchini, Francesco Rossini, and Bruno Sperduto. 2010. "Fibrous mineral detection in natural soil and risk mitigation (1 st paper)." *Periodico di Mineralogia* 79 (3). <https://doi.org/10.2451/2010Pm0015>.
- Cahill, Ed. 2020. "Sampling, analysis, and risk assessment for asbestos and other mineral fibers in soil." *Environmental and Engineering Geoscience* 26 (1). <https://doi.org/10.2113/EEG-2286>.
- California-Air-Resources-Board. 1991. *Method 435 Determination of Asbestos Content of Serpentine Aggregate*. California Environmental Protection Agency - Air Resources Board (CARB).
- Campopiano, Antonella, Angelo Olori, Annapaola Cannizzaro, Antonino Iannò, and Pietro Paolo Capone. 2015. "Quantification of Tremolite in Friable Material Coming from Calabrian Ophiolitic Deposits by Infrared Spectroscopy." *Journal of Spectroscopy* 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/974902>.

- CDPHE. 2007. *Asbestos-Contaminated Soil Guidance Document*. Hazardous Materials and Waste Management Division (Colorado Department of Public Health and Environment).
- CEN. 2002. *EN 12457:2002-1-3 Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*. European Committee for Standardization.
- . 2005. *EN 14899:2005 Characterization of waste - Sampling of waste materials - Framework for the preparation and application of a Sampling Plan*. European Committee for Standardization.
- . 2006. *CEN/TR 15310-1:2006 Characterization of waste - Sampling of waste materials - Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions*. European Committee for Standardization.
- Chatfield, E.J., and M.J. Dillon. 1983. *EPA 100.1: Analytical Method for Determination of Asbestos Fibers in Water*. (U.S. Environmental Protection Agency).
- Clark, Roger N., Trude V. V. King, Matthew Klejwa, Gregg A. Swayze, and Norma Vergo. 1990. "High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 95 (B8): 12653-12680. <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/JB095iB08p12653>. <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JB095iB08p12653>.
- Conf.Stato-Regioni. 2015. *Le Fibre Artificiali Vetrose (FAV): Linee guida per l'applicazione della normativa inerente ai rischi di esposizioni e le misure di prevenzione per la tutela della salute*. Presidenza del Consiglio dei Ministri Italiano.
- Cossio, Roberto, Carlo Albonico, Andrea Zanella, Silvia Fraterrigo-Garofalo, Chiara Avataneo, Roberto Compagnoni, and Francesco Turci. 2018. "Innovative unattended SEM-EDS analysis for asbestos fiber quantification." *Talanta* 190. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.083>.
- Davies, L.S.T., G.Z. Wetherill, C. McIntosh, C. McGonagle, and J. Addison. 1996. *Development and validation of an analytical method to determine the amount of asbestos in soils and loose aggregates*. (U.K. Health and Safety Executive).
- Della Ventura, Giancarlo. 2017. "The analysis of asbestos minerals using vibrational spectroscopies (FTIR, Raman): Crystal-chemistry, identification and environmental applications." *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*.
- Dichicco, Maria Carmela, Angela De Bonis, Giovanni Mongelli, Giovanna Rizzo, and Rosa Sinisi. 2017. "μ-Raman spectroscopy and X-ray diffraction of asbestos' minerals for geo-environmental monitoring: The case of the southern Apennines natural sources." *Applied Clay Science* 141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.024>.
- Dixon, R. N., and C. J. Taylor. 1979. "Automated asbestos fibre counting." *Machine-aided image analysis 1978. International conference, Oxford, September 1978*.
- Doll, R. 1993. "Mortality from lung cancer in asbestos workers 1955." *Occupational and Environmental Medicine* 50 (6): 485-490. <https://doi.org/10.1136/oem.50.6.485>. <https://oem.bmj.com/lookup/doi/10.1136/oem.50.6.485>.
- Dutch-Ministry-of-VROM. 2007. Regulation of December 13, 2007, DJZ2007124397, laying down rules for the implementation of soil quality (Soil Quality Regulation - in Dutch). Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM).
- EC. 1999. Directive 1999/77/EC of 26 July 1999 adapting to technical progress for the sixth time Annex I to Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (asbestos). edited by European Commission: European Commission.
- EPC. 2009. Directive 2009/148/EC of 30 November 2009 on the protection of workers from the risks related to exposure to asbestos at work. European Parliament and Council.
- FAO. 2022. "Global Soil Partnership - Spectroscopy." Food and Agriculture Organization. Accessed 26 October. <https://www.fao.org/global-soil-partnership/glosolan-old/soil-analysis/dry-chemistry-spectroscopy/en/>.
- Freemantle, Guy G., Dshenthree Chetty, Mapadi Olifant, and Stanley Masikhwa. 2022. "Assessment of asbestos contamination in soils at rehabilitated and abandoned mine sites, Limpopo Province,

- South Africa." *Journal of Hazardous Materials* 429: 127588. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127588>.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389421025565>.
- Gaffey, S. J. 1984. "Spectral reflectance of carbonate minerals and rocks in the visible and near infrared (0.35-2.55 microns) and its applications in carbonate petrology."
- Governo-Italiano. 2006. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, Norme in materia ambientale.
- Groppo, Chiara, Caterina Rinaudo, Simona Cairo, Daniela Gastaldi, and Roberto Compagnoni. 2006. "Micro-Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics." *European Journal of Mineralogy* 18 (3). <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0319>.
- Guercio, A., B. Rimoldi, S. Malinconico, F. Paglietti, and B. Conestabile della Staffa. 2021. *Amianto naturale e ambienti di lavoro - Indicazioni operative per la prevenzione*. Vol. Collana Salute e Sicurezza: Istituto Nazionale Assicurazione Infortuni sul Lavoro.
- Hunt, G. R., and J. W. Salisbury. 1971. "Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. II. Carbonates." *Modern Geology* 2.
- IARC. 1973. *Some inorganic and organometallic compounds*. Vol. 181 p. *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man*: International Agency for Research on Cancer.
- . 2012. *Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts*. Vol. 100C. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*: International Agency for Research on Cancer.
- Inczédy, J., T. Lengyel, A. M. Ure, A. Gelencsér, and A. Hulanicki. 1997. *Compendium of Analytical Nomenclature*. 3rd. ed., edited by Oxford Blackwell: IUPAC Analytical Chemistry Division.
- ISO. 2006. *ISO 11464:2006 Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*. International Organization for Standardization.
- . 2007. *ISO 20473:2007 Optics and photonics — Spectral bands*. International Organization for Standardization.
- . 2012. *Standard Series 22262 Air Quality - Bulk Materials - Qualitative and quantitative determination of asbestos*. International Organization for Standardization.
- . 2019. *ISO 14966:2002 (2019) Ambient air - Determination of numerical concentration of inorganic fibrous particles - Scanning electron microscopy method*. International Organization for Standardization.
- ISSI, Consulting Group. 2000. *Libby Superfund Site Standard Operating Procedure (SOP) No. ISSI-Libby-02 Reflectance spectroscopy screening for asbestos in soil*. (U.S. Environmental Protection Agency).
- Jehlička, J., P. Vítek, H. G. M. Edwards, M. Heagraves, and T. Čapoun. 2009. "Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops." *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 73 (3). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.09.004>.
- Jones, A. D., A. Apsley, S. Clark, J. Addison, D. R. Van Orden, and R. J. Lee. 2010. "Laboratory tests to compare airborne respirable mass and fibre concentrations from soil samples from Libby, Montana." *Indoor and Built Environment* 19 (2). <https://doi.org/10.1177/1420326X09349908>.
- Kokaly, R.F., R.N. Clark, G.A. Swayze, K.E. Livo, T.M. Hoefen, N.C. Pearson, R.A. Wise, W.M. Benzel, H.A. Lowers, R.L. Driscoll, and A.J. Klein. 2017. *USGS Spectral Library Version 7*. edited by U.S. Geological Survey.
- Lee, R. J., B. R. Strohmeier, K. L. Bunker, and D. R. Van Orden. 2008. Naturally occurring asbestos-A recurring public policy challenge. In *Journal of Hazardous Materials*.
- Lescano, Leticia, Francisco Locati, Jorge Sfragulla, Silvina Marfil, Aldo Bonalumi, and Pedro Maiza. 2017. "Asbestiform and non-asbestiform morphologies in a talc and vermiculite mine from the province of Córdoba (Argentina): a case study." *Environmental Earth Sciences* 76 (18). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6969-y>.
- Lewis, Ian R., Nathan C. Chaffin, Mickey E. Gunter, and Peter R. Griffiths. 1996. "Vibrational spectroscopic studies of asbestos and comparison of suitability for remote analysis." *Spectrochimica Acta - Part A Molecular Spectroscopy* 52 (3). [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01560-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01560-4).

- Lucci, Federico, Giancarlo Della Ventura, Alessandra Conte, Manuela Nazzari, and Piergiorgio Scarlato. 2018. "Naturally occurring asbestos (NOA) in granitoid rocks, a case study from Sardinia (Italy)." *Minerals* 8 (10). <https://doi.org/10.3390/min8100442>.
- Marconi, A. 1983. "Application of infrared spectroscopy in asbestos mineral analysis." *Annali dell'Istituto Superiore di Sanita* 19 (4).
- Marconi, A., D. Balducci, and F. Valerio. 1997. "Studio per l'applicazione della tecnica di FTIR a campioni di amianto depositati su membrane filtranti." In *L'amianto: dall'ambiente di lavoro all'ambiente di vita. Nuovi indicatori per futuri effetti*, edited by C. Minoia, G. Scansetti, G. Piolatto and A. Massola, In I Documenti. Fondazione Salvatore Maugeri, IRCCS, Pavia.
- Meeker, G.P., H.A. Lowers, G.A. Swayze, B.S. Van Gosen, S.J. Sutley, and I.K. Brownfield. 2006. *Mineralogy and morphology of amphiboles observed in soils and rocks in El Dorado Hills, California*. (U.S. Geological Survey).
- Militello, Gaia M., Elisa Sanguineti, Adrián Yus González, Federico Mantovani, and Laura Gaggero. 2019. "The concentration of asbestos fibers in bulk samples and its variation with grain size." *Minerals* 9 (9). <https://doi.org/10.3390/min9090539>.
- Ministero-dell'Ambiente-(MATTM). 2019. Decreto 1° marzo 2019 , n. 46; Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM).
- Ministero-della-Sanità. 1994. D.M. 06/09/1994 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.: Ministero della Sanità.
- MS. 1994. D.M. 06/09/1994 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.: Ministero della Sanità.
- NEN. 2017. *Method 5707+C2 Soil - Investigation and sampling of asbestos in soil and soil stockpiles*. Standards ICS code 13.080.01. Royal Netherlands Standardization Institute.
- NIOSH. 1994. *Method 7402 Asbestos by TEM*. National Institute for Occupational Safety and Health.
- . 2011. *Asbestos Fibers and Other Elongate Mineral Particles : State of the Science and Roadmap for Research Revised Edition*. *Current Intelligence Bulletin*: National Institute for Occupational Safety and Health.
- Oberta, A., S.M. Fitzgerald, A.M. Segrave, and J. Spencer. 2015. *Asbestos Control: Surveys, Assessment, Abatement, and Maintenance, 3rd Edition*. *Asbestos Control: Surveys, Assessment, Abatement, and Maintenance, 3rd Edition*.
- MVC1 Toolbox 2018. Institute of Chemistry of Rosario (AR).
- Olivieri, Alejandro C., Santiago Bortolato, and Franco Allegrini. 2015. "Figures of Merit in Multiway Calibration." In *Data Handling in Science and Technology*.
- OSHA. 2006. Regulation 1910.1001 Asbestos. edited by Occupational Safety and Health Organization of the U.S. Department of Labor.
- Paglietti, Federica, Sergio Malinconico, Sergio Bellagamba, Paolo De Simone, Girolamo Belardi, Ivano Lonigro, Daniele Taddei, and Crescenzo. Massaro. 2022. *Gestione in sicurezza di suoli contaminati da amianto di origine antropica*. Edited by INAIL. *Collana Ricerche*: Istituto Nazionale Assicurazione Infortuni sul Lavoro.
- Perry, A. 2004. "A discussion of asbestos detection techniques for air and soil." *Clu-In Geology* (August).
- Pessanha, S., M. Alves, J. M. Sampaio, J. P. Santos, M. L. Carvalho, and M. Guerra. 2017. "A novel portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with triaxial geometry." *Journal of Instrumentation* 12 (1). <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/01/P01014>.
- Petriglieri, Jasmine Rita, Danilo Bersani, Christine Laporte-Magoni, Mario Tribaudino, Alessandro Cavallo, Emma Salvioli-Mariani, and Francesco Turci. 2021. "Portable raman spectrometer for in situ

- analysis of asbestos and fibrous minerals." *Applied Sciences (Switzerland)* 11 (1). <https://doi.org/10.3390/app11010287>.
- Ricchiuti, Claudia, Andrea Bloise, and Rosalda Punturo. 2020. "Occurrence of asbestos in soils: State of the art." *Episodes* 43 (3). <https://doi.org/10.18814/epiiugs/2020/0200s06>.
- Rinaudo, Caterina, and Alessandro Croce. 2019. Micro-Raman spectroscopy, a powerful technique allowing sure identification and complete characterization of asbestiform minerals. In *Applied Sciences (Switzerland)*.
- Rinnan, Åsmund, Frans Van Den Berg, and Søren Balling Engelsen. 2009. "Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28 (10): 1201-1222. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.07.007>.
- Rogli, Victor L. 2015. "The so-called short-fiber controversy literature review and critical analysis." *Archives of Pathology and Laboratory Medicine* 139 (8). <https://doi.org/10.5858/arpa.2014-0466-RA>.
- Salamatipour, Ashkan, Sanjay K. Mohanty, Ralph A. Pietrofesa, David R. Vann, Melpo Christofidou-Solomidou, and Jane K. Willenbring. 2016. "Asbestos fiber preparation methods affect fiber toxicity." *Environmental Science and Technology Letters* 3 (7). <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00174>.
- Serranti, Silvia, and Giuseppe Bonifazi. 2020. "Detection and classification of asbestos and other contaminants in C&DW by advanced technologies." In *Advances in Construction and Demolition Waste Recycling*.
- Serranti, Silvia, Giuseppe Bonifazi, Giuseppe Capobianco, Sergio Malinconico, and Federica Paglietti. 2019. "Hyperspectral imaging applied to asbestos containing materials detection: specimen preparation and handling."
- Serranti, Silvia, Giuseppe Capobianco, Sergio Malinconico, and Giuseppe Bonifazi. 2020. "Micro X-ray fluorescence imaging coupled with chemometrics to detect and classify asbestos fibers in demolition waste." *Detritus* 12. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2020.14007>.
- Seybold, Cathy A., Rich Ferguson, Doug Wysocki, Scarlett Bailey, Joe Anderson, Brian Nester, Phil Schoeneberger, Skye Wills, Zamir Libohova, Dave Hoover, and Pam Thomas. 2019. "Application of Mid-Infrared Spectroscopy in Soil Survey." *Soil Science Society of America Journal* 83 (6). <https://doi.org/10.2136/sssaj2019.06.0205>.
- Swartjes, Frank A., and Peter C. Tromp. 2008. A tiered approach for the assessment of the human health risks of asbestos in soils. In *Soil and Sediment Contamination*.
- Sánchez-Sánchez, A., M. Cerdán, J. D. Jordá, B. Amat, and J. Cortina. 2019. "Characterization of soil mineralogy by FTIR: application to the analysis of mineralogical changes in soils affected by vegetation patches." *Plant and Soil* 439 (1-2). <https://doi.org/10.1007/s11104-019-04061-6>.
- Tinti, Anna, Vitaliano Tugnoli, Sergio Bonora, and Ornella Francioso. 2015. "Recent applications of vibrational mid-infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: A review." *Journal of Central European Agriculture* 16 (1). <https://doi.org/10.5513/JCEA01/16.1.1535>.
- Turci, Francesco, Sergio Enrico Favero-Longo, Claudia Gazzano, Maura Tomatis, Laura Gentile, and Massimo Bergamini. 2016. "Assessment of asbestos exposure during a simulated agricultural activity in the proximity of the former asbestos mine of Balangero, Italy." *Journal of Hazardous Materials* 308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.056>.
- USEPA. 1993. *EPA/600/R-93/116 - Determination of asbestos in bulk building materials*. U.S. Environmental Protection Agency.
- . 2007. *Activity-based air sampling for asbestos*. SOP 2084 Rev. 0.0.
- . 2008. *Framework for investigating asbestos-contaminated Superfund sites*. U.S. Environmental Protection Agency.
- USGS. 2022. Mineral commodity summaries 2022. United States Geological Survey.
- Vignaroli, G., F. Rossetti, G. Belardi, and A. Billi. 2011. "Linking rock fabric to fibrous mineralisation: A basic tool for the asbestos hazard." *Natural Hazards and Earth System Science* 11 (5). <https://doi.org/10.5194/nhess-11-1267-2011>.

- WA. 2021. *Guidelines for the assessment, remediation and management of asbestos contaminated sites in Western Australia*. Western Australia Department of Health.
- WHO. 2020. *Air Quality Guidelines for Europe*. Edited by WHO Regional Publications. Second ed. Vol. 91. *European Series*: World Health Organization.
- Wold, Svante, Henrik Antti, Fredrik Lindgren, and Jerker Öhman. 1998. "Orthogonal signal correction of near-infrared spectra." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*.
- Wold, Svante, Kim Esbensen, and Paul Geladi. 1987. "Principal component analysis." *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 2 (1-3): 37-52.
- Wold, Svante, Michael Sjöström, and Lennart Eriksson. 2001. "PLS-regression: a basic tool of chemometrics." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 58 (2): 109-130. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00155-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00155-1). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743901001551>.
- Wroble, Julie, Tim Frederick, and Daniel Vallero. 2020. "Refinement of sampling and analysis techniques for asbestos in Soil." *Environmental and Engineering Geoscience* 26 (1). <https://doi.org/10.2113/EEG-2283>.
- Wroble, Julie, Timothy Frederick, Alicia Frame, and Daniel Vallero. 2017. "Comparison of soil sampling and analytical methods for asbestos at the Sumas Mountain Asbestos Site - Working towards a toolbox for better assessment." *PLoS ONE* 12 (7). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180210>.
- Wu, Shaokun, Mingyue He, Mei Yang, Biyao Zhang, Feng Wang, and Qianzhi Li. 2021. "Near-infrared spectroscopy study of serpentine minerals and assignment of the oh group." *Crystals* 11 (9). <https://doi.org/10.3390/cryst11091130>.
- Xu, Z., Bahne Carl Cornilsen, D. C. Popko, B. Wei, W. D. Pennington, and J. R. Wood. 2001. "Quantitative Mineral Analysis By FTIR Spectroscopy." *The internet journal of vibrational spectroscopy* 5 (1).
- Zhang, Wenwen., Liyanaarachchi Chamara. Kasun, Qi Jie. Wang, Yuanjin. Zheng, and Zhiping. Lin. 2022. "A Review of Machine Learning for Near-Infrared Spectroscopy." *Sensors* 22 (24). <https://doi.org/10.3390/s22249764>.
- Zholobenko, Vladimir, Frank Rutten, Aleksey Zholobenko, and Amy Holmes. 2021. "In situ spectroscopic identification of the six types of asbestos." *Journal of Hazardous Materials* 403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123951>.
- Ziegel, Eric R., D. Massart, B. Vandeginote, L. Buydens, S. DeJong, P. Lewi, and J. Smeyers-Verbeke. 1998. "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A." *Technometrics* 40 (3). <https://doi.org/10.2307/1271196>.

Produzione scientifica personale

Le conoscenze acquisite nel corso del dottorato di ricerca sono state pubblicate e presentate in diversi ambiti (congressi nazionali, pubblicazioni scientifiche e pubblicazioni INAIL). In particolare, si evidenziano: i) una review dei metodi analitici per l'amianto nei suoli e nelle acque, pubblicata sul *Journal of Hazardous Materials* (Malinconico et al., 2022); ii) un documento dell'INAIL-DIT sulla gestione dei suoli contaminati da amianto, che comprende una valutazione critica dei metodi analitici (Paglietti et al., 2022).

- Sergio Malinconico, Federica Paglietti, Sergio Bellagamba, Silvia Serranti, Giuseppe Bonifazi, Ivano Lonigro; Management of Asbestos-cement in Excavated Earths; *Proceedings of the 8th World Congress on New Technologies (NewTech'22)*; Praga (presentazione effettuata online) 03-05 agosto, 2022; ISBN: 978-1-990800-11-5; ISSN:2369-8128; DOI: 10.11159/icepr22.151
- Silvia Serranti, Sergio Malinconico, Ivano Lonigro, Riccardo Gasbarrone, Giuseppe Bonifazi and Sergio Bellagamba; Chrysotile detection in soils with proximal hyperspectral sensing and chemometrics; *Workshop on Short Wave Infrared Imaging and Spectroscopy (SWIMS 2022)*, 13-16/09/22; Roma (short paper in corso di revisione per pubblicazione su *journal of spectral imaging*)
- Sergio Malinconico, Federica Paglietti, Silvia Serranti, Giuseppe Bonifazi, Ivano Lonigro; Asbestos in soil and water: a review of analytical techniques and methods, *Journal of Hazardous Materials*, volume 436, 2022, 129083, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129083>
- Ivano Lonigro, Silvia Serranti, Sergio Malinconico, Giuseppe Bonifazi and Beatrice Conestabile Della Staffa; Characterization and Management of Asbestos Containing Soil during remediation; *27th International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management*; Chania, Crete, GREECE (online) - ISSN 2241-3146

Pubblicazioni INAIL

- Paglietti F., Malinconico S., Bellagamba S., De Simone P., Belardi, G., Lonigro, I., Taddei, D., Massaro, C. (2022); Gestione in sicurezza di suoli contaminati da amianto di origine antropica. Volume INAIL, ISBN 978-88-7484-721-1
- Paglietti, Conestabile della Staffa, Serranti, Bonifazi, Capobianco, Massaro, Lonigro, (2021); Recognition and characterisation of materials containing asbestos through hyperspectral image analysis; Fact sheet Inail, ISBN 978-88-7484-693-1

- Paglietti F., Malinconico S., Conestabile della Staffa B., Bellagamba S., De Simone P., Massaro C., Taddei D., Lonigro I. (2020) - Bonifica da amianto: iter procedurali e figure professionali coinvolte: Istruzioni operative Inail per la tutela dei lavoratori e degli ambienti di vita – Volume INAIL - ISBN 978-88-7484-661-0
- Paglietti F., Malinconico S., Conestabile della Staffa B., Bellagamba S., De Simone P., Massaro C., Taddei D., Lonigro I. (2020) - Safe removal of underground asbestos – cement water pipes: Operating instructions for the protection of workers and living environments – Volume INAIL – ISBN: ISBN 978-88-7484-653-5
- Paglietti F.; Malinconico S.; Serranti S.; Bonifazi G.; Lonigro I. (2020), Analisi e gestione dei suoli contaminati da amianto, Fact Sheet INAIL, ISBN 978-88-7484-662-7

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutte le persone che mi hanno sostenuto in questo percorso: i miei familiari, i miei colleghi dell'Inail e della Sapienza. Un ringraziamento particolare al dott. Sergio Malinconico e all'Ing. Riccardo Gasbarrone, assieme ai quali ho avuto la fortuna di condurre gli esperimenti e le analisi. Dedico questo lavoro ad Armando, Enza, Giulio, Niccolò, Cecilia e Golia.

Il presente documento è distribuito secondo la licenza Tutti i diritti riservati.