

Incapsulamento dei manufatti in cemento-amianto

Polimerizzazione *in situ* di monomeri acrilici e metacrilici

di Assunta Borzacchiello, Marino Lavorgna, Maria Palumbo, Gianfranco Carotenuto, Luigi Nicolais

L'incapsulamento rappresenta la metodologia di bonifica del cemento-amianto che offre i maggiori vantaggi in relazione ai costi di gestione ed alla sicurezza dell'ambiente e degli addetti ai lavori. In questo lavoro viene proposta la polimerizzazione *in situ* di una miscela di monomeri acrilici e metacrilici quale nuova metodologia di intervento che consente di superare alcune problematiche connesse all'uso degli incapsulanti tradizionali. Vengono presentati risultati sperimentali principalmente in relazione alla profondità di penetrazione del trattamento ed al consolidamento nonché alla durabilità dei manufatti trattati, che confermano l'efficacia della metodologia condotta ed incoraggiano la ricerca in tale direzione.

Con il termine amianto vengono individuati alcuni silicati naturali a struttura cristallina fibrosa che, grazie a peculiari proprietà chimico-fisico-mineralogiche quali resistenza a trazione, flessibilità, resistenza alla degradazione chimica e termica, buona adesione superficiale con materiali polimerici e cementizi, sono stati diffusamente utilizzati in svariati settori industriali, militari e civili. Tali silicati, tra i quali il crisotilo, l'amosite e la crocidolite, hanno trovato un ampio utilizzo principalmente come isolanti termici ed acustici, come rinforzo di compositi a matrice organica ed inorganica e come materiali per la produzione di prodotti dotati di elevata durabilità in ambienti corrosivi ed al fuoco. Alla fine degli anni Ottanta, l'Organizzazione Mondiale della Sanità, dopo aver individuato un nesso tra capacità dei Manufatti e/o Materiali Contenenti Amianto (MCA) a rilasciare fibre potenzialmente inalabili ed insorgenza di gravi malattie legate all'apparato respiratorio, ha provveduto ad etichettare l'amianto come sostanza cancerogena. Fino ad allora circa l'80% dell'amianto estratto era stato impiegato per la produzione di manufatti a matrice cementizia utilizzati principalmente in edilizia per realizzare cop-

A. Borzacchiello, M. Lavorgna, M. Palumbo, G. Carotenuto, L. Nicolais, IMCB-CNR, Istituto per i Materiali Compositi e Biomedici - Napoli. mlavorgn@unina.it

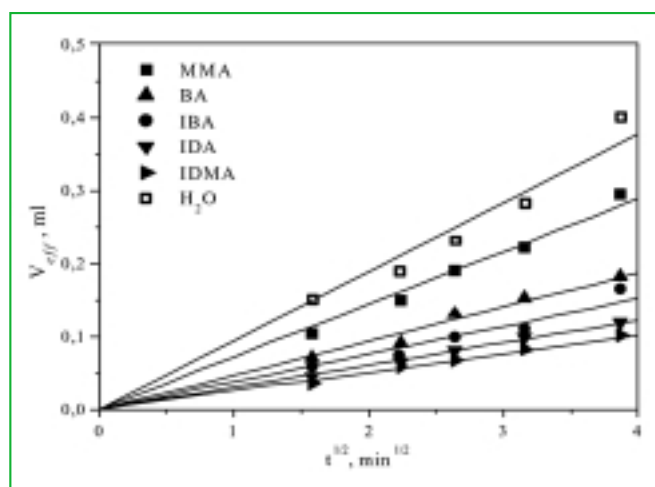


Figura 1 - Prove di impregnazione. Volume di monomeri acrilici e metacrilici assorbito dal cemento-amianto

erture e tettoie. Si tratta di lastre piane od ondulate, tuttora diffusamente tenute in esercizio, che, esposte alle piogge acide, agli sbalzi termici, all'erosione eolica e all'azione dei microrganismi vegetali subiscono continuamente un progressivo processo di degradazione per dissoluzione della matrice cementizia. Dopo anni dall'installazione, tali materiali costituiscono una potenziale fonte di inquinamento ambientale in quanto le fibre di amianto debolmente legate dalla matrice cementizia possono facilmente disperdersi nell'atmosfera [1].

Bonifica del cemento-amianto

Con la Legge 257 del 1992 è stato arrestato sul territorio nazionale in modo definitivo qualsiasi aumento ed immissione aggiuntiva di amianto e/o di prodotti contenenti amianto demandando il definitivo abbattimento del rischio all'insieme delle attività di bonifica previste dal successivo DM della Sanità del 6 settembre 1994. Tale decreto individua i diversi metodi di bonifica. Con il termine "bonifica", si intende quel complesso di lavori di varia natura coordinati tra loro, che è necessario per rimuovere o minimizzare le cause del pericolo esistente derivante dall'esposizione alle fibre. I principali metodi individuati per la bonifica di materiali contenenti

amianto sono la rimozione, il confinamento e l'incapsulamento. La rimozione consiste nell'asportazione dei manufatti e/o dei materiali contenenti amianto dagli edifici contaminati realizzando, in tal modo, l'eliminazione di ogni potenziale fonte di esposizione. Questo metodo comporta, però, un alto rischio per i lavoratori addetti e per l'ambiente e richiede, quando l'edificio da cui i manufatti sono rimossi è ancora in esercizio, l'applicazione di materiali sostitutivi dell'amianto aventi le stesse caratteristiche tecniche. Nel caso di coperture in cemento-amianto la rimozione deve essere preceduta da un idoneo pretrattamento, che consiste nell'applicare a spruzzo "airless" una soluzione ancorante che eviti il rilascio di fibre durante la manipolazione dei manufatti.

Il confinamento consiste nel predisporre una barriera fisica tra MCA e ambiente in modo da evitare qualsiasi possibile dispersione di fibre. Gli elementi di confinamento devono possedere una buona resistenza meccanica e chimica, devono garantire l'ermeticità del contenimento, ottenuta sigillando i margini delle barriere con schiume poliuretaniche, siliconi o mastici speciali, poiché il rilascio di fibre continua ad avvenire all'interno della zona confinata. In genere per le cop-

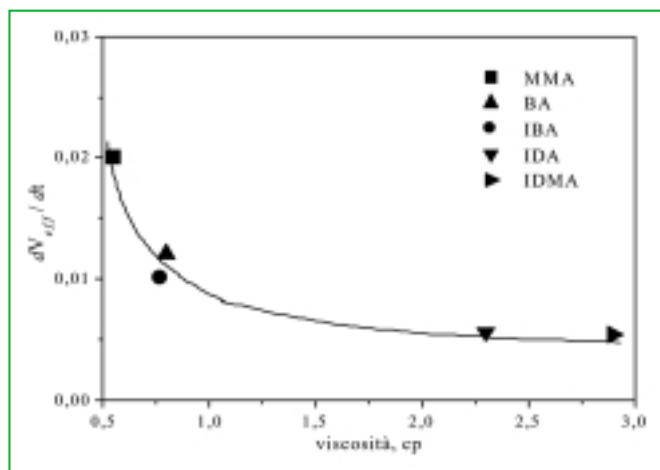


Figura 2 - Prove di impregnazione. Velocità di assorbimento di monomeri acrilici e metacrilici

erture in cemento-amianto si adotta una sovracopertura costituita da lamiera di alluminio, in grado di assicurare una buona resistenza agli urti, nonché leggerezza, duttilità e resistenza. L'inconveniente del confinamento è che esso comporta, generalmente, operazioni di foratura dei materiali di cemento-amianto che determinano liberazione di fibre di amianto. Pertanto, si rendono necessari controlli ambientali periodici.

L'incapsulamento rappresenta la metodologia di intervento che con maggiore frequenza viene realizzato nelle attività di bonifica degli MCA. Tale tecnica garantisce, soprattutto in termini di costi e tempi di intervento, considerevoli vantaggi rispetto alle altre. Non produce rifiuti pericolosi, i rischi per i lavoratori addetti e per l'inquinamento ambientale sono ridotti, e non richiede l'applicazione di un prodotto sostitutivo del materiale contenente amianto.

Tale tecnica consiste nel trattamento dei manufatti in cemento-amianto con prodotti polimerici commercialmente noti come penetranti e ricoprenti. Tali prodotti sono in grado di ripristinare l'adesione delle fibre superficiali debolmente legate al substrato cementizio ed impedire la dispersione delle fibre nell'atmosfera. Si tratta generalmente di soluzioni

polimeriche, emulsioni, dispersioni o microemulsioni acquose che, in seguito all'evaporazione del solvente, producono all'interno dei pori del manufatto, se penetranti, o sulla superficie del manufatto, se ricoprenti, una guaina elastomerica.

Prodotti incapsulanti e polimerizzazione *in situ*

Numerosi lavori sono stati realizzati in relazione al confezionamento degli incapsulanti. Essi si differenziano principalmente per la miscela di polimeri proposta come legante e per i materiali inorganici proposti come carica. In particolare le miscele polimeriche maggiormente utilizzate sono: polistirene, polibutadiene e glicoli in acqua [2], lattice stirene-butil acrilato [3], resine epossidiche [4], schiume poliuretaniche [5], polivinili e poliacrilici [6], polivinilalcol [7].

I materiali inorganici utilizzati come filler sono carbonato di calcio, cemento e fumo di silice. I polimeri in soluzione, tuttavia, assumono una morfologia tipo "random coil" con diametro medio che risulta generalmente superiore al diametro medio della porosità dei materiali in cemento-amianto anche se hanno un basso peso molecolare. I prodotti attualmente in commercio, inoltre, sono particolarmente viscosi perché fortemente caricati con materiale inorganico. Pertanto il materiale incapsulante penetra con molte difficoltà all'interno del substrato poroso. Il trattamento finisce per interessare solo lo strato superficiale del manufatto in cemento-amianto e l'impregnazione dello stesso si riduce ad uno spessore di pochi micron con conseguenti problemi di durabilità. Sempre per le evidenti difficoltà di impregnazione dei manufatti in cemento-amianto con polimeri, si rendono necessarie delle operazioni di idropulitura, preliminari alla bonifica stessa, per eliminare dalla superficie le incrostazioni, i licheni ed il materiale reso incoerente da avanzati stadi di degradazione della matrice cementizia. Tali operazioni risultano spesso molto costose per la difficoltà di gestione del rischio connesso con la perturbazione dello stato del manufatto e per la necessità di trattare le acque di lavaggio al fine di eliminare il particolato e le fibre disperse. Un impregnante monomerico in grado di polimerizzare *in situ* a temperatura ambiente può rappresentare una valida alternativa agli incapsulanti penetranti disponibili in commercio.

L'uso di miscele monomeriche opportunamente attivate è stato proposto come metodo di consolidamento di alcune tipologie di materiali lapidei quali il tufo [8, 9] e la pietra definita calcarenite [10]. Le soluzioni di monomeri penetrano nel materiale poroso più facilmente delle soluzioni polimeriche perché meno viscosi ed il trattamento, quindi, produce un consolidamento che interessa uno spessore di materiale maggiore.

La metodologia di incapsulamento dei materiali in cemento-amianto con polimerizzazione *in situ* garantisce sia un efficace consolidamento sia una maggiore adesione delle fibre di amianto alla matrice cementizia. Il consolidamento del materiale ritorna utile nelle attività di rimozione e smontaggio dei manufatti contribuendo a ridurre il rischio di dispersione delle fibre qualora i manufatti subiscano rotture o danneggiamenti accidentali. Inoltre, proprio per la maggiore capacità di penetrazione dei monomeri, il trattamento di incapsulamento risulta di più immediata conduzione in quanto non è necessario eliminare il materiale incoerente presente in superficie. Quest'ultimo viene inglobato nella matrice polimerica contribuendo a costituire un opportuno strato di adesione per il successivo trattamento ricoprente.

Modellazione del processo di impregnazione del cemento-amianto

La metodologia di incapsulamento mediante polimerizzazione *in situ* risulta complessa in quanto la sua efficacia dipende da diversi processi concorrenti quali l'impregnazione dei manufatti con la miscela monomerica, l'evaporazione della stessa miscela e la reazione di polimerizzazione.

La conoscenza di ogni singolo processo è di fondamentale importanza per poter condurre un'ottimizzazione dell'intero ciclo incapsulante [11]. In questo lavoro viene proposto, per l'inglobamento di manufatti in cemento-amianto, un incapsulante penetrante costituito da un'opportuna miscela di monomeri acrilici e metacrilici in grado di polimerizzare per via termica a temperatura ambiente. Prove preliminari di impregnazione con diversi monomeri acrilici hanno consentito di individuare quei monomeri caratterizzati dalla maggiore capacità di permeare il campione di cemento-amianto. È stato anche individuato il modello che permette di valutare la dipendenza della velocità di impregnazione dei monomeri dalle variabili di processo. In particolare sono state condotte prove simulando l'assorbimento a bassa pressione degli incapsulanti così come previsto dalla normativa di riferimento DM 6/9/94 e determinando il volume effettivo di monomero assorbito dal cemento-amianto, al netto del volume di monomero evaporato, al variare del tempo ed in condizioni di temperatura e di umidità relativa ambiente. Nella Figura 1 sono riportati i risultati delle prove di impregnazione espressi come volume effettivo (V_{eff}) assorbito dalla superficie di 7 cm^2 di un campione cemento-amianto in funzione del tempo. Tali prove sono state condotte per i seguenti monomeri acrilici: metilmetacrilato (MMA), butilacrilato (BA), isobutilacrilato (IBA), isodecilmecrilato (IDMA), isodecilacrilato (IDA). Un'importante osservazione è che i dati sperimentali sono ben correlati da un'equazione del tipo:

$$V_{eff} = A t^{1/2} \quad (1)$$

La dipendenza lineare del volume assorbito dalla radice del tempo può essere interpretata assumendo valido il modello teorico della penetrazione a capillare singolo. Nella fase di impregnazione il monomero nel capillare è soggetto a varie forze: la forza capillare e la forza di gravità agiscono sul monomero e favoriscono la penetrazione mentre la forza viscosa si oppone ad essa.

Considerando, quindi, un capillare di raggio R in posizione verticale, in cui il liquido si muove dall'estremità superiore verso il basso, bagnando le pareti, mentre l'altra estremità è lasciata aperta, la somma di tutte le forze agenti sul liquido, combinate con una equazione per la resistenza al flusso di tipo Poiseuille, fornisce l'equazione di Washburn [6]:

$$dh/dt = (2\pi R \sigma \cos\theta + \pi R^2 \rho g h) / 8\pi \mu h \quad (2)$$

Trascurando la forza di gravità rispetto agli altri termini, l'equazione integrata fornisce:

$$h = R/2 [(2\sigma \cos\theta) / R\mu]^{1/2} \quad (3)$$

La profondità di penetrazione h aumenta proporzionalmente alla radice quadrata del tempo e dipende da variabili quali la viscosità, l'angolo di contatto, la tensione superficiale ed il raggio medio R dei capillari.

La profondità di penetrazione h è direttamente legata, mediante la sezione del capillare, al volume di liquido effettivo assorbito dal campione. I dati sperimentali ottenuti dalle prove d'impregnazione sono in accordo con il modello teorico a capillare singolo essendo stata riscontrata la dipendenza lineare tra il volume effettivo assorbito e la radice quadrata del tempo. Nella Figura 2 viene riportata la velocità di assorbimento (dV_{eff}/dt) per ciascun monomero in funzione della viscosità degli stessi. In accordo con l'equazione (2), si osserva che al diminuire della viscosità del monomero aumenta la velocità di impregnazione. Alla luce dei risultati sperimentali il MMA rappresenta il monomero che, penetrando più facilmente all'interno del materiale poroso, può essere utilizzato con maggiori vantaggi nelle attività di incapsulamento del cemento-amianto mediante polimerizzazione *in situ*.

È opportuno, tuttavia, tener presente che il polimetilmetacrilato (PMMA) essendo un solido caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa pari a 105°C , non soddisfa i requisiti di elasticità dei rivestimenti incapsulanti previsti dal DM del 20 agosto 1999. Per ovviare a tale inconveniente e per migliorare le caratteristiche di funzionalità e durabilità dell'in-

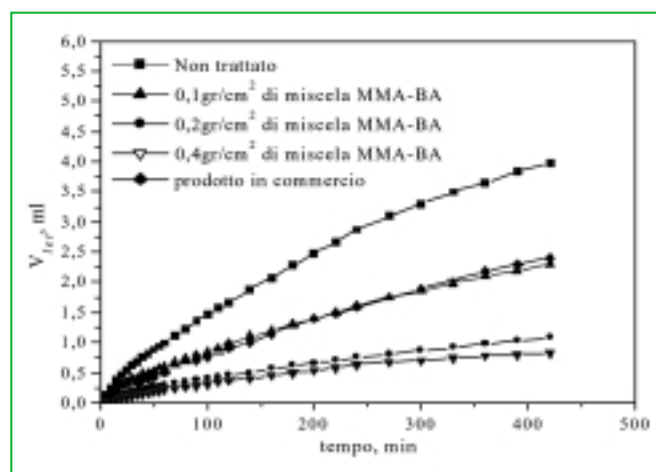


Figura 3 - Assorbimento di acqua a bassa pressione di campioni di cemento-amianto sottoposti a trattamenti differenti

capsulante si è ritenuto opportuno utilizzare una miscela di monomeri costituita da MMA e BA. Sono stati selezionati questi monomeri perché entrambi mostrano buone proprietà di impregnazione (Figure 1, 2) ed il copolimero ottenuto in prove di polimerizzazione in batch possiede buone proprietà di elasticità per effetto di una temperatura di transizione vetrosa inferiore alla temperatura ambiente [12, 13]. La miscela monomerica ottimizzata, in grado di soddisfare tali requisiti, è costituita da metil metacrilato (MMA) e butil acrilato (BA) rispettivamente al 35% e 65% in peso attivata con azoisobutironitrile (AIBN) al 3% in peso. Il film di copolimero MMA-BA di spessore pari a $0,5 \text{ mm}$ è caratterizzato da un allungamento a rottura del 550% con carico a rottura di $2,34 \text{ MPa}$.

Caratterizzazione e verifica dell'efficacia del trattamento di polimerizzazione *in situ*

La miscela monomerica impregnante è stata applicata a bassa pressione sul materiale in cemento-amianto in misura di: $0,1 \text{ g/cm}^2$, $0,2 \text{ g/cm}^2$, $0,3 \text{ g/cm}^2$ e $0,4 \text{ g/cm}^2$.

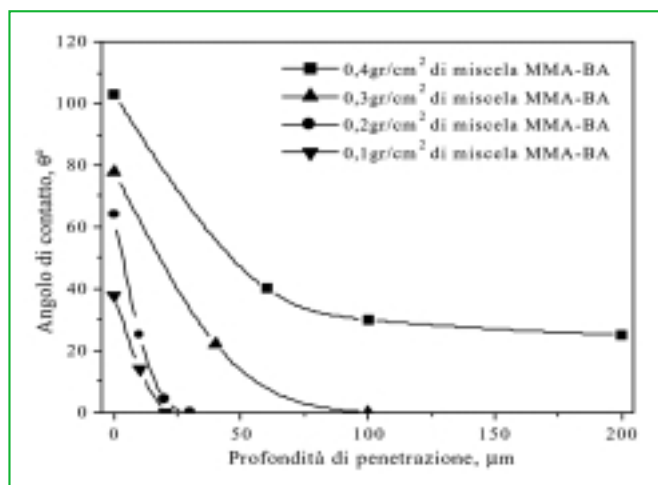


Figura 4 - Distribuzione degli angoli di contatto dell'acqua su superfici di campioni impregnati di cemento-amianto a diversa profondità di penetrazione

I campioni impregnati sono stati posti a 30 °C per 3 giorni. La presenza dell'impregnante polimerico nei diversi campioni di cemento-amianto e quindi l'efficacia del trattamento è stata determinata valutando l'assorbimento a bassa pressione di acqua e la profondità di penetrazione dell'impregnante.

I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti utilizzando un penetrante disponibile in commercio a base di polimeri acrilici. Per verificare, inoltre, l'efficacia della reazione di polimerizzazione *in situ* è stato determinato come varia il grado di conversione della miscela monomerica con la profondità di penetrazione.

L'acqua costituisce il "mezzo" attraverso il quale molteplici fattori di deterioramenti agiscono o potenziano la loro azione andando a ridurre l'azione di coesione del legante cementizio e favorendo la liberazione di fibre dai manufatti in cemento-amianto; proprio per questo la riduzione dell'assorbimento di acqua costituisce uno degli obiettivi dell'intervento di incapsulamento. La determinazione dell'assorbimento d'acqua da parte di campioni in cemento amianto trattati è stata condotta in accordo alla raccomandazione tecnica Normal 11/85 [14].

Tabella - Grado di conversione α al variare della profondità di impregnazione per il sistema impregnato con 0,2 g/cm²

Strato	Contenuto organico % in peso	Grado di conversione α
0-10 μm	4,01	95,03
10-20 μm	4,91	93,7
20-30 μm	6,45	90,7

Nella Figura 3 vengono riportati in grafico i dati relativi all'assorbimento di acqua a bassa pressione dei diversi campioni di cemento amianto, trattati e non, espressi come volume assorbito di acqua in funzione della radice quadrata del tempo. Si nota che il campione trattato con un prodotto penetrante presente in commercio evidenzia un assorbimento d'acqua a bassa pressione maggiore rispetto a quello relativo ai campioni trattati con 0,2 g/cm² e 0,4 g/cm² di miscela monomerica. Inoltre all'aumentare della quantità di miscela iniziale utilizzata per l'impregnazione si riduce notevolmente la quantità di acqua assorbita. Ciò indica una maggior riempimento della porosità del cemento-amianto per effetto dello specifico trattamento. La misura dell'angolo di contatto è stata utilizzata per verificare la profondità di penetrazione della miscela monomerica nei diversi campioni e quindi la profondità dell'effetto di consolidamento condotto.

In questo caso, si è provveduto a determinare l'angolo di contatto su superfici, parallele a quella di impregnazione, ottenute asportando il materiale per mezzo di un micrometro. Nella Figura 4 sono riportati gli angoli di contatto dell'acqua su superfici di cemento-amianto trattato in funzione della profondità rispetto alla superficie di impregnazione. È importante osservare che l'angolo di contatto per il cemento-amianto non trattato, misurato su superfici ricavate asportando il materiale sovrastante, è sempre nullo. Pertanto gli effetti di rugosità e di eterogeneità delle superficie, indotti per effetto dell'as-

portazione del materiale mediante micrometro, non modificano la bagnabilità del materiale. I risultati evidenziano che maggiore è la quantità di miscela di monomeri utilizzata per il trattamento maggiore è l'idrofobicità del campione in superficie (profondità di penetrazione=0 μm). Inoltre all'aumentare della quantità di miscela impregnante la penetrazione dell'incapsulante interessa uno spessore sempre crescente.

In ogni caso, i valori della profondità di penetrazione ottenuti risultano maggiori di quelli relativi agli incapsulanti tradizionali che penetrano al massimo fino a 10 μm . Le macromol-

ecole polimeriche, infatti, vengono setacciate e trattenute nei primi strati dei manufatti in cemento amianto caratterizzati da una minore porosità. Le condizioni in cui è stata fatta avvenire la polimerizzazione (30 °C per 3 giorni) sono tali da assicurare una soddisfacente conversione della miscela monomerica nel copolimero. In particolare è stato valutato, per il sistema ottenuto impregnando il materiale in cemento amianto con 0,2

g/cm² di miscela monomerica, il grado di conversione raggiunto (α) in funzione della profondità di penetrazione.

Per calcolare α si è provveduto a determinare, mediante analisi termica differenziale (DSC), il calore residuo di polimerizzazione (ΔH_{res}) di campioni di cemento amianto rappresentativi di diverse profondità di penetrazione. Tale calore residuo è stato successivamente normalizzato rispetto alla quantità di sostanze organiche presenti nel campione. Il grado di conversione è stato ottenuto applicando la seguente relazione:

$$\alpha = 1 - (\Delta H_{\text{res}} / Q_{\text{tot}})$$

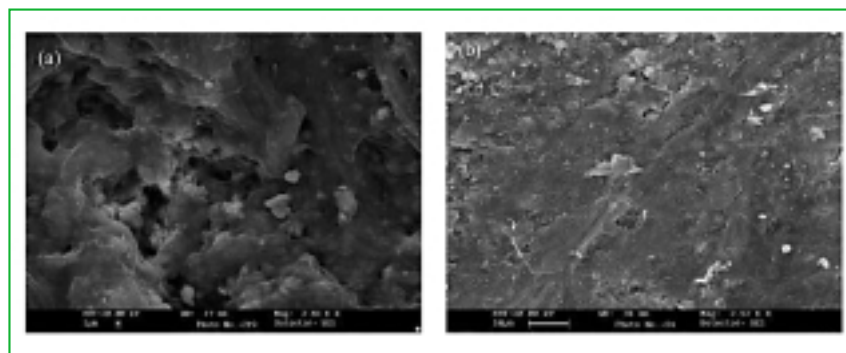


Figura 5 - Particolari della superficie del cemento-amianto sottoposto al trattamento di polimerizzazione *in situ*

dove Q_{tot} è il calore totale di polimerizzazione pari a 638 J/g per la miscela monomera costituita da MMA e BA. Nella Tabella vengono riportati le percentuali di sostanze organiche presenti in ciascun strato con il relativo grado di conversione α . Il grado di conversione, a parità di tempo di polimerizzazione, diminuisce con la profondità di penetrazione della miscela monomera a causa delle temperature più basse che si realizzano all'interno del campione di cemento amianto rispetto agli strati superficiali. La microscopia a scansione elettronica (SEM) ha permesso, infine, di individuare la presenza dell'impregnante polimerico sulla superficie del campione trattato e l'efficacia dello stesso nel ricoprire le fibre di amianto. Nella Figura 5 sono riportate alcune micrografie (SEM) di particolari relativi al campione trattato con 0,2 g/cm² di miscela impregnante.

Nella Figura 5a viene riportato un particolare di un poro di cemento-amianto all'interno del quale si evidenzia la presenza di un strato di polimero che riveste le pareti del poro stesso inglobando le fibre presenti, nella Figura 5(b) è possibile osservare la superficie del manufatto ricoperta dallo strato di polimero.

Conclusioni

Alla luce dei risultati ottenuti l'incapsulamento di coperture in cemento-amianto mediante sistemi monomerici acrilici in grado di polimerizzare *in situ* può rappresentare, anche grazie ad ulteriori sviluppi ed ottimizzazioni, una valida metodologia di intervento di bonifica. La presenza di copolimero all'interno dello spessore del materiale in cemento amianto assicura, rispetto ai penetranti presenti in commercio, una maggiore impermeabilità all'acqua ed agli agenti degradanti da essa veicolati ed inoltre garantisce un effetto di consolidamento fondamentale in relazione ad eventuali attività di rimozione o manutenzione delle lastre.

Bibliografia

- [1] G. Carotenuto *et al.*, *ENCO Journal*, 16, 2001.
- [2] G. Ancione, An Adhesive Mixture of Synthetic Polymers for Encapsulating Asbestos, PCT Int. Appl., 1999.
- [3] V.H. Batdorf, Composition for Wetting and Encapsulating Asbestos, U.S., 1989.
- [4] A.F. Gualtieri, *J. Appl. Polymer Science*, 2000, **75**, 713.
- [5] G. Schumy, *Eur. Pat. Appl.*, 1993.
- [6] S.K. Brown, *J. Coat. Technol.*, 1990, **62**(782), 35.
- [7] J.P. Piron *et al.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1978, **9-10**, Pt 1.
- [8] S. Aurisicchio *et al.*, *Polymer Composites*, 1982, **3**, 3.
- [9] S. Aurisicchio *et al.*, *Composites*, 1981.
- [10] S. Vicini *et al.*, *Chimica e Industria*, 1999, **81**(8), 1013.
- [11] D.R. Paul, D.W. Fowler, *Journal of Applied Polymer Science*, 1975, **19**, 281.
- [12] B. Rouhallan, A. Mohsenipour, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998.
- [13] E. Penzel, J. Rieger, *Polymer*, 1997, **38**.
- [14] Determinazione dell'assorbimento di acqua a bassa pressione, Raccomandazioni Normal 11, 1985.