

***PRIN 2017***

Paolo BALLIRANO Andrea BLOISE e Alessandro PACELLA  
*Unità Sapienza Università di Roma*



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**FIBRES: A multidisciplinary mineralogical, crystal-chemical  
and biological project**

**to amend the paradigm of toxicity and cancerogenicity of mineral fibres**

07 luglio 2022

# Attività 2022

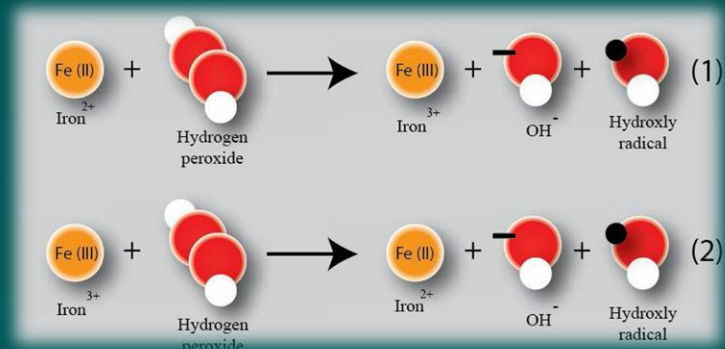
## Unità Sapienza Università di Roma:

- Paolo Ballirano
- Caterina De Vito
- Silvano Mignardi
- Alessandro Pacella
- Andrea Bloise

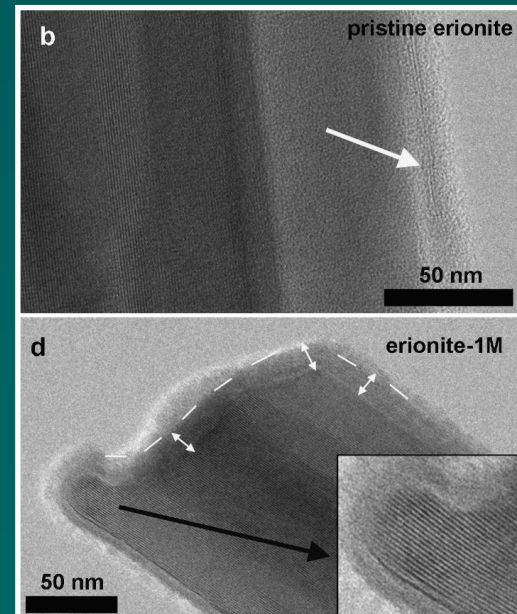


# Attività 2022

Modellizzazione della reattività chimica di amianto anfibolico (reazione di Fenton)

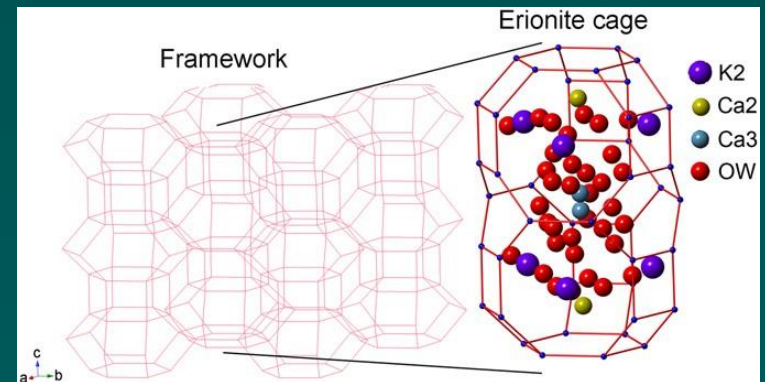


Dissoluzione di erionite fibrosa in MGS a pH ca. 4.5

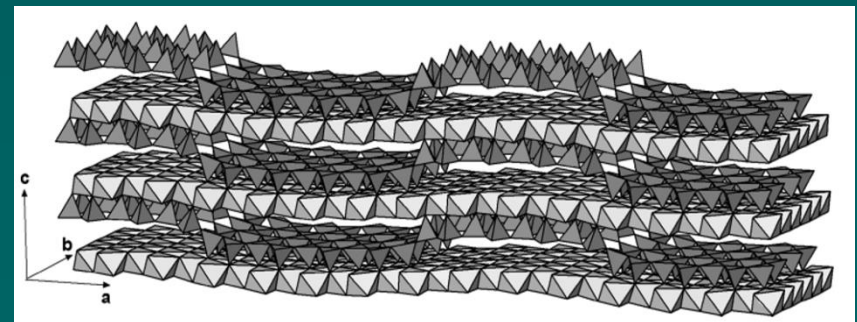


# Attività 2022

Modellizzazione reattività  
chimica di erionite fibrosa

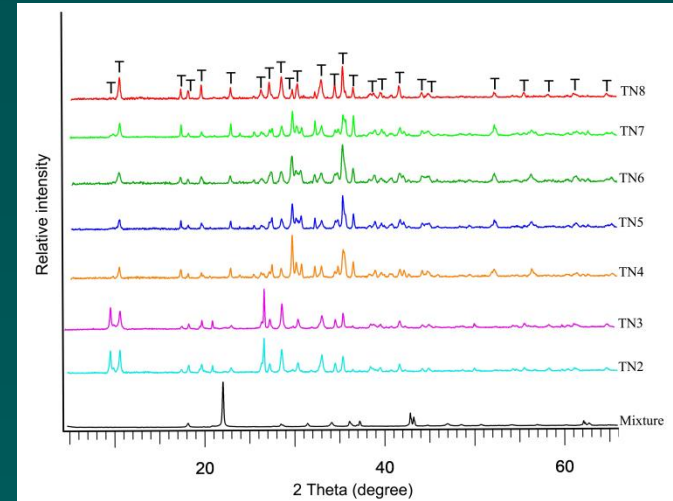


Dissoluzione di antigoriti fibrose  
in MGS a pH 6.5 e presenza di  
citrato, fino ad una settimana

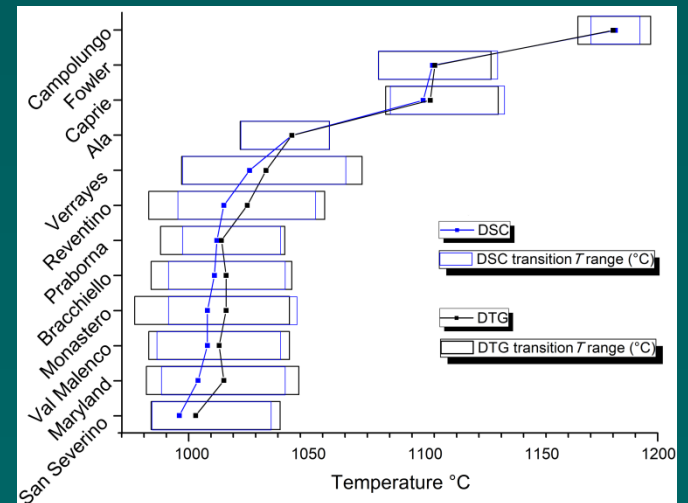


# Attività 2022

## Sintesi di tremolite dopata con nickel



## Breakdown termico della tremolite

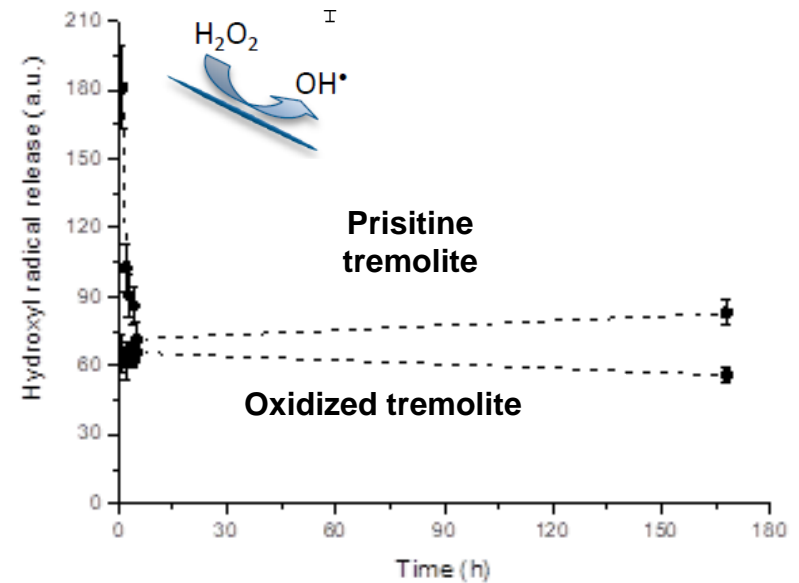
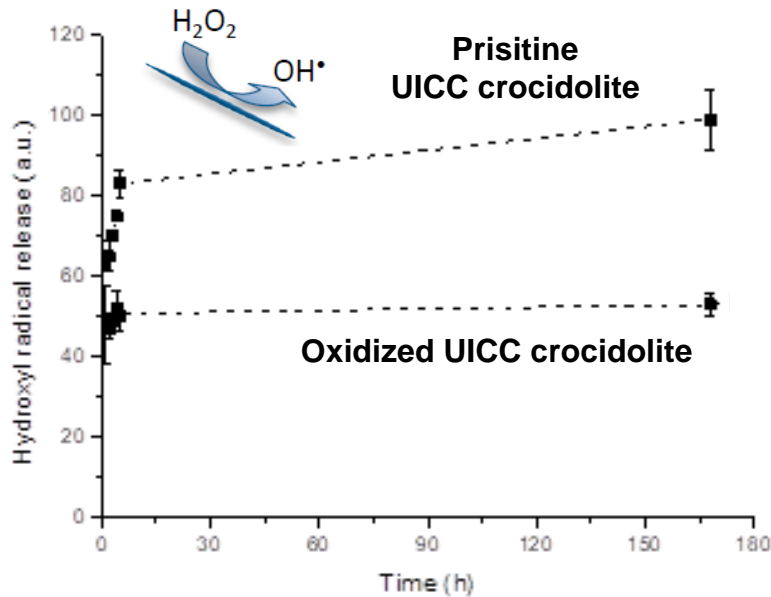
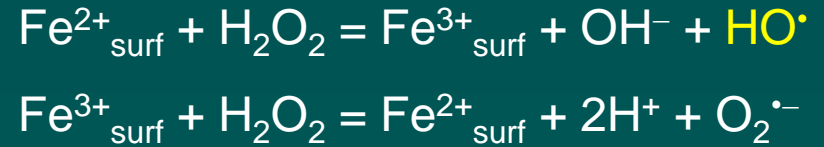


# Modellizzazione reattività chimica amianto anfibolico

Fase sperimentale

Incubazione in KPB (0.5 M) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.1 M)  
a pH 7.4 fino ad una settimana (168h)

Reazione di Fenton

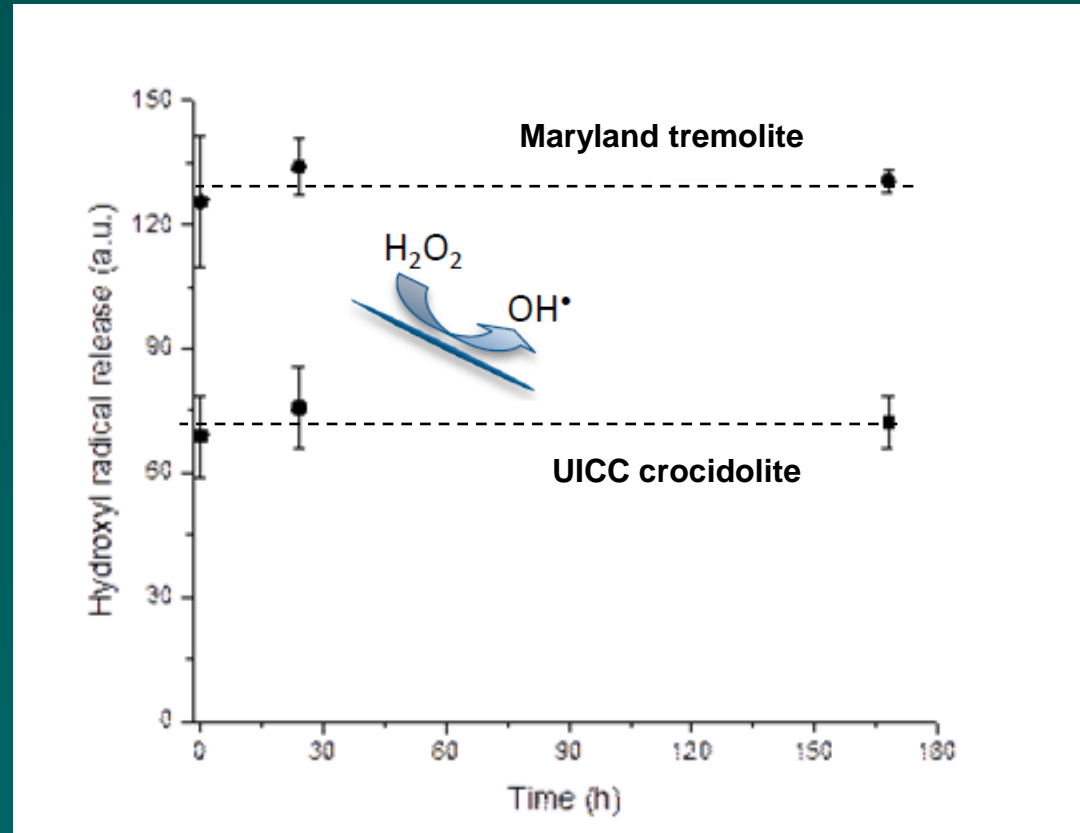
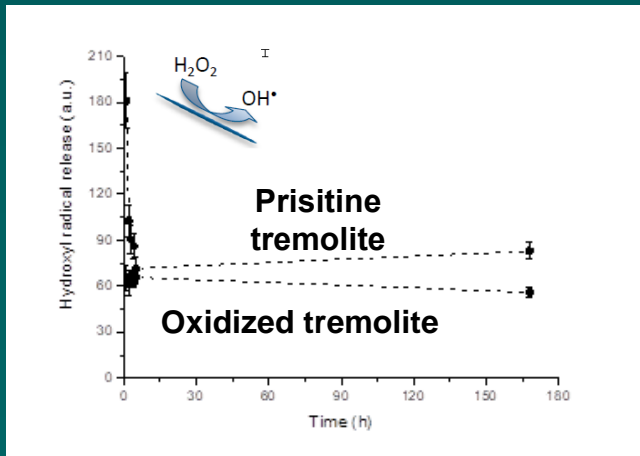
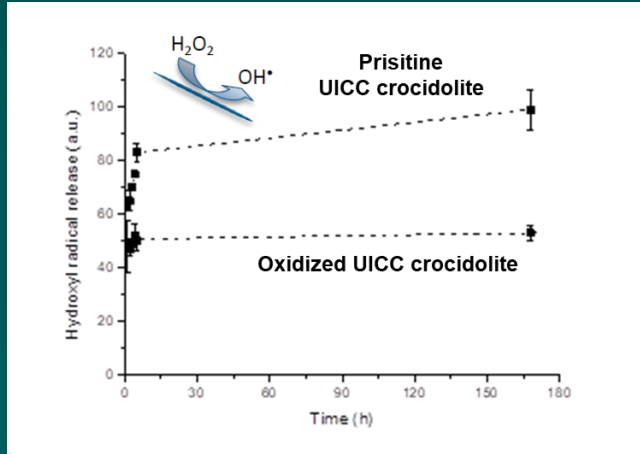


**Alcuni centri di Fe(III) rimangono attivi nella produzione di HO•**

# Modellizzazione reattività chimica amianto anfibolico

Incubazione in KPB e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH 7.4

Incubazione in Mimicked Gamble's solution a pH 4.5



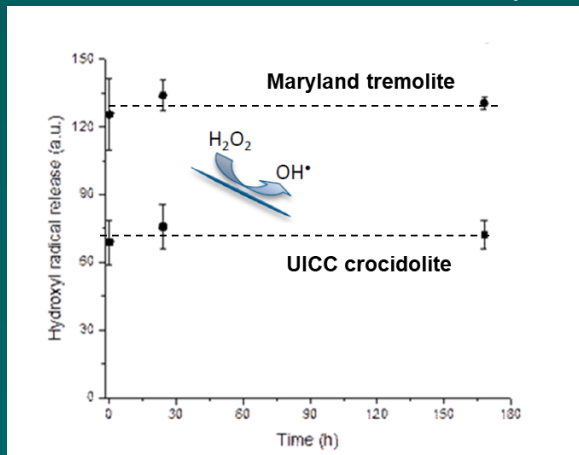
# Modellizzazione reattività chimica amianto anfibolico

XPS. Intensità relative delle componenti del Fe in UICC crocidolite

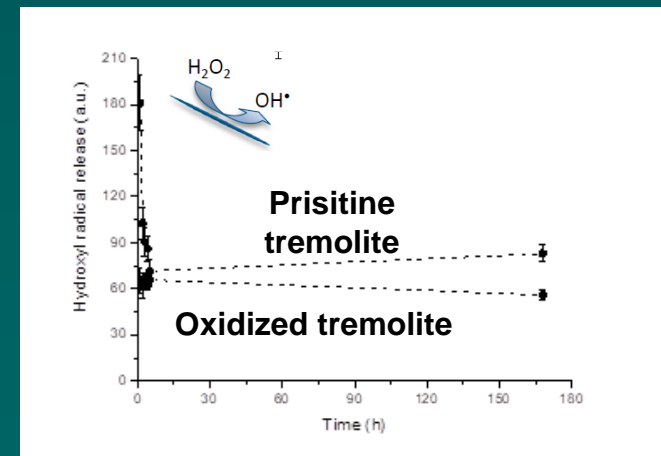
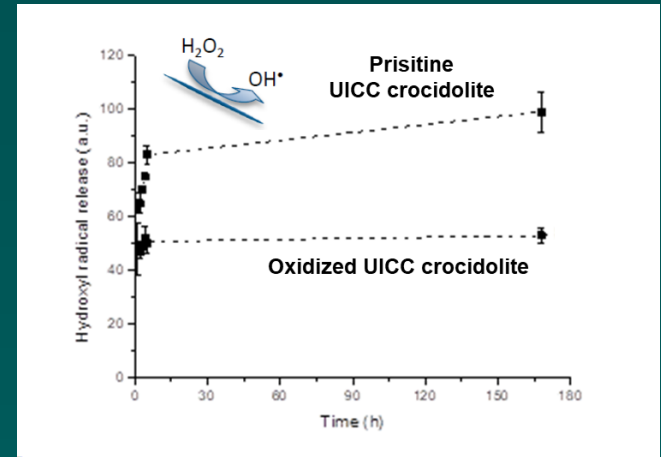
Area (%)	Pristine*	24h MGS*	2h H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Fe(II)-O	21(1)	25(1)	33(3)
Fe(III)-O	19(1)	23(1)	29(1)
Fe(III)-OOH	60(1)	52(2)	18(3)
Fe-P	-	-	20(2)

(\*Pacella et al., 2021)

Mimicked Gamble's solution a pH 4.5








KPB a pH 7.4 e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>





## Article

# Surface and Bulk Modifications of Fibrous Erionite in Mimicked Gamble's Solution at Acidic pH

Alessandro Pacella <sup>1,\*</sup>, Paolo Ballirano <sup>1</sup>, Marzia Fantauzzi <sup>2,\*</sup>, Antonella Rossi <sup>2</sup>, Cecilia Viti <sup>3</sup>, Lorenzo Arrizza <sup>4</sup>, Elisa Nardi <sup>5</sup>, Raffaella Caprioli <sup>6</sup> and Maria Rita Montereali <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Scienze della Terra and Laboratorio Rettorale Fibre e Particolato Inorganico, Sapienza Università di Roma, I-00185 Rome, Italy; paolo.ballirano@uniroma1.it

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, INSTM Research Unit, Università di Cagliari, I-09042 Monserrato, Italy; rossi@unica.it

<sup>3</sup> Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente, Università di Siena, I-53100 Siena, Italy; cecilia.viti@unisi.it

<sup>4</sup> Centro di Microscopie, Università degli Studi dell'Aquila, I-67100 L'Aquila, Italy; lorenzo.arrizza@univaq.it

<sup>5</sup> Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), I-00144 Roma, Italy; elisa.nardi@isprambiente.it

<sup>6</sup> Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile (ENEA), S. Maria di Galeria, I-00123 Rome, Italy; raffaella.caprioli@enea.it (R.C.); mariarita.monteriali@enea.it (M.R.M.)

\* Correspondence: alessandro.pacella@uniroma1.it (A.P.); fantauzzi@unica.it (M.F.)

**Acknowledgements** This work was supported by INAIL. BRIC ID 57/2019 and Ministero italiano dell'Università e della Ricerca (MIUR) Progetti di ricerca di interesse nazionale (PRIN) Italy 20173 8WA4. University of Cagliari (UniCA) and Fondazione di Sardegna (FdS) are acknowledged for the financial support. Project number CUP F72F20000240007 (2019): "Surface-tailored Materials for Sustainable Environmental Applications."

# Dissoluzione di erionite fibrosa in MGS a pH acido

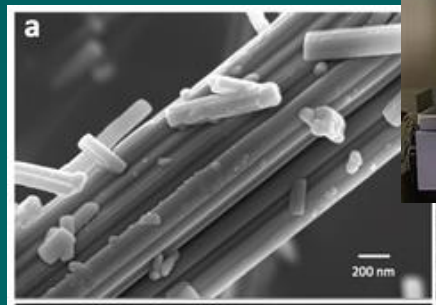
## Fase sperimentale

La soluzione utilizzata è una soluzione di Gamble semplificata costituita da: NaCl 112.3 mmol/L e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.556 mmol/L.

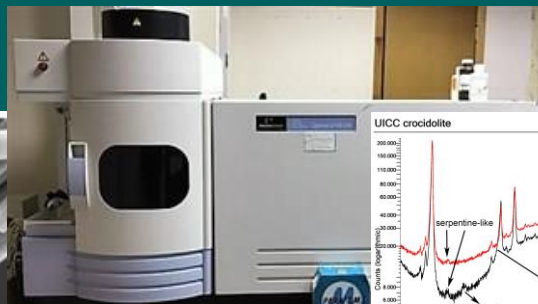
20 mg di fibre in 40 ml di soluzione a pH ca. 4.5, T 37 ° C, fino ad un mese.

Analisi dei cationi rilasciati mediante ICP-OES. studio di eventuali alterazioni morfologiche. chimico strutturali. sia a livello del bulk che della superficie. mediante un approccio multi-analitico

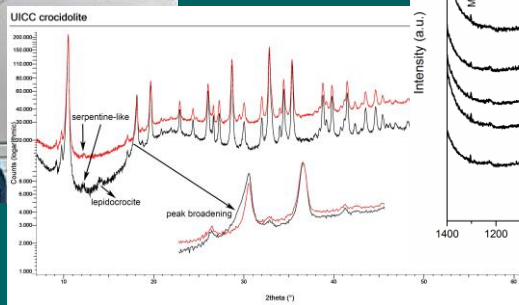
FE-SEM



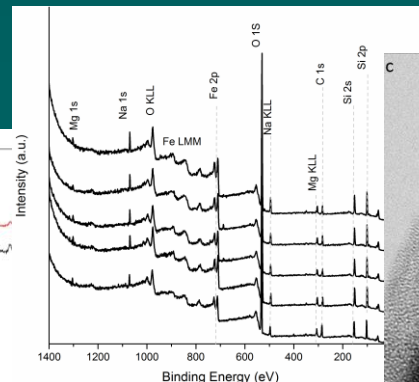
ICP-OES



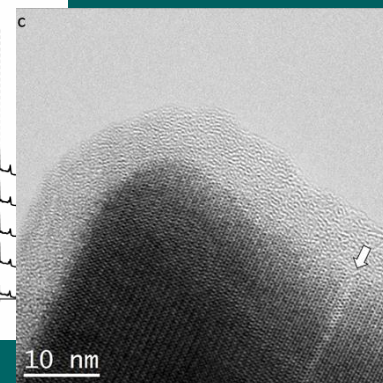
XRPD



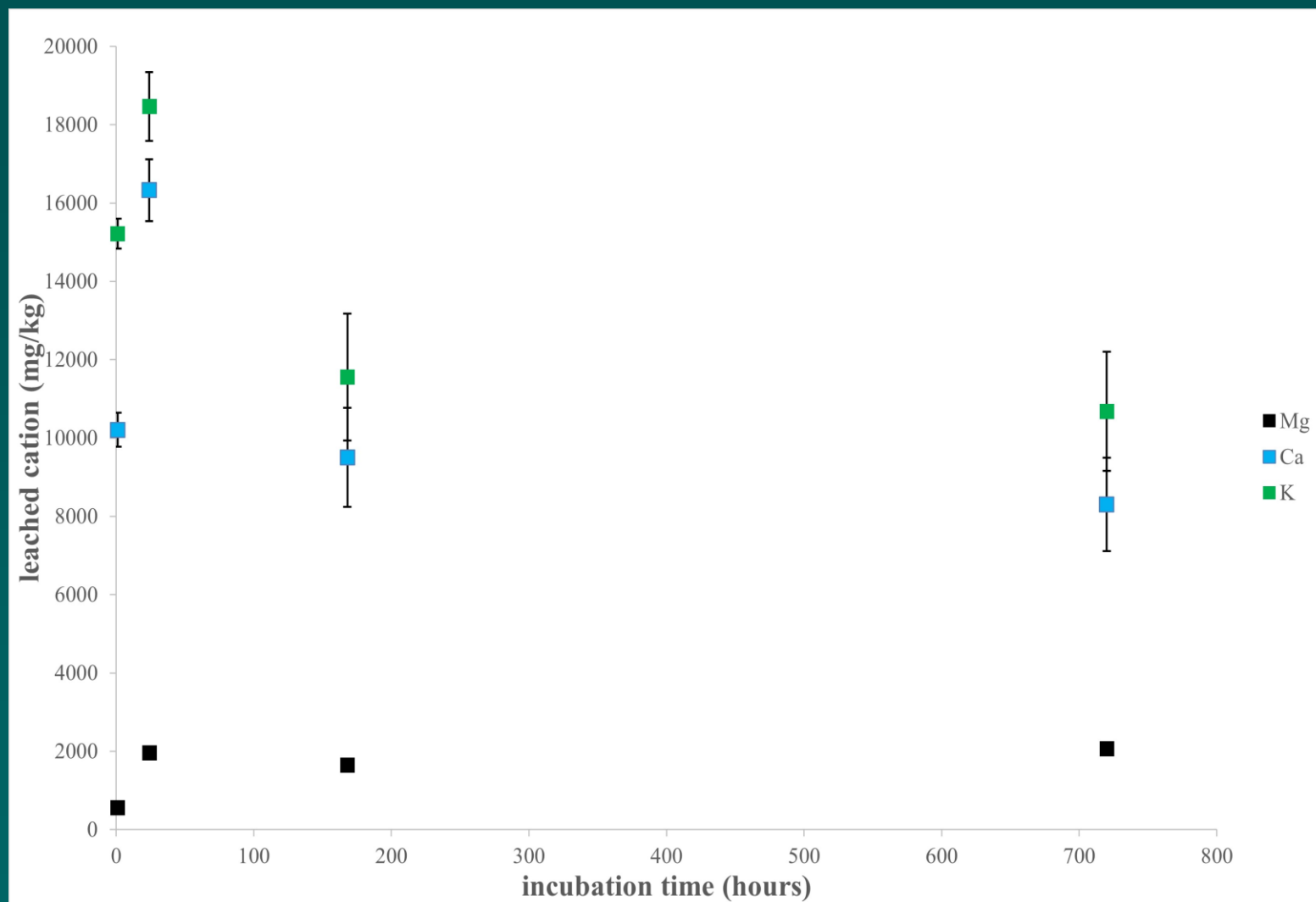
XPS



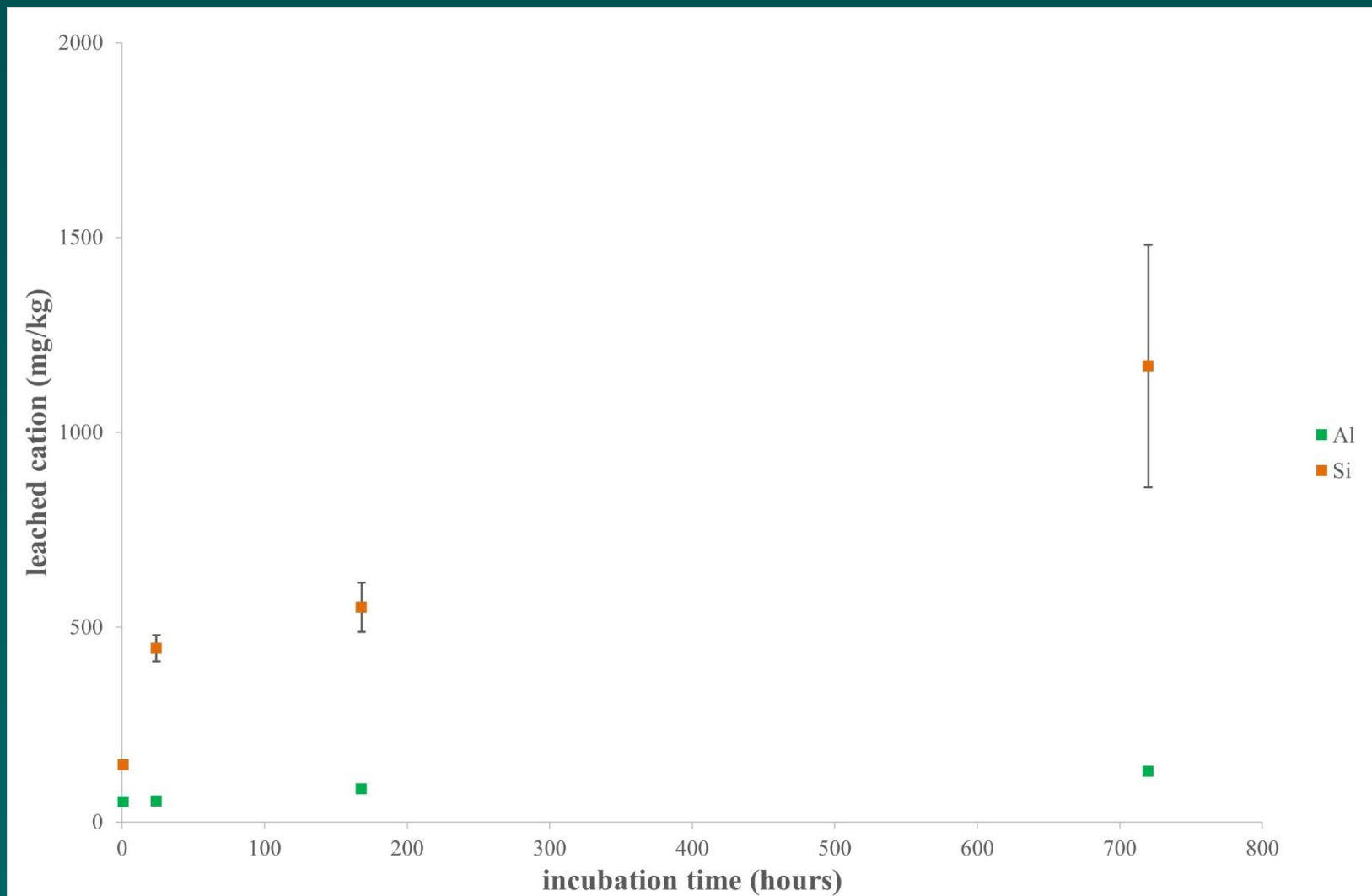
HR-TEM



# Risultati ICP-OES: cationi extra-framework



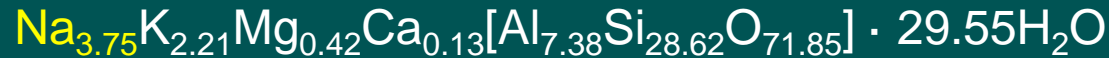
# Risultati ICP-OES: cationi framework



Cristallochimica erionite tal quale:



Cristallochimica erionite incubata un mese in MGS:



Modifiche strutturali derivanti da:

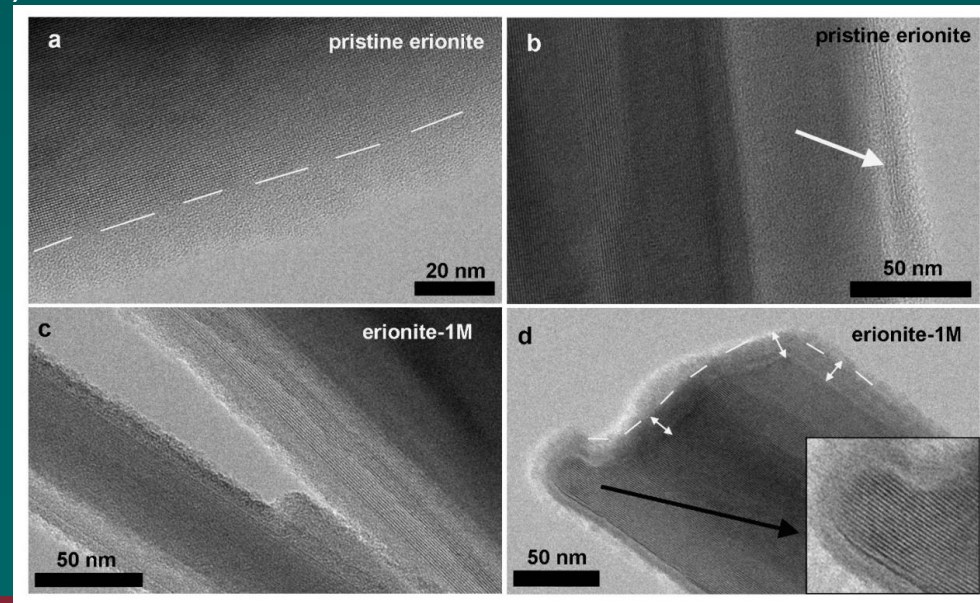
- (a) Migrazione di Na verso Ca2 e redistribuzione all'interno della gabbia erionitica (diminuzione s.s. a Ca1);
- (b) Rilascio di Ca (diminuzione s.s. a Ca3);
- (c) Rilascio di K (diminuzione del s.s. a K2).

**Biodurabilità erionite >> anfibolo:**  
il rilascio massimo di Si

Erionite:  $0.19 \text{ nmol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

Tremolite:  $7.0 \text{ nmol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

Crocidolite:  $45 \text{ nmol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$



# Modellizzazione reattività chimica erionite fibrosa

## Fase sperimentale

Incubazione in KPB (0.5 M) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.1 M)  
a pH 7.4 per 1h

## Reazione di Fenton-like



Table 1. Intracellular and extracellular concentrations of ions

Ion	Intracellular concentration (mM)	Extracellular concentration (mM)
Na <sup>+</sup>	15	142
K <sup>+</sup>	150	4
Cl <sup>-</sup>	5	120
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-4</sup>	1
Mg <sup>2+</sup>	1	0.5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8	27
Nonpenetrating anions	155	0

Incubazione di erionite (20 mg / 40 ml) in MGS a pH 7.4 per 24 ore

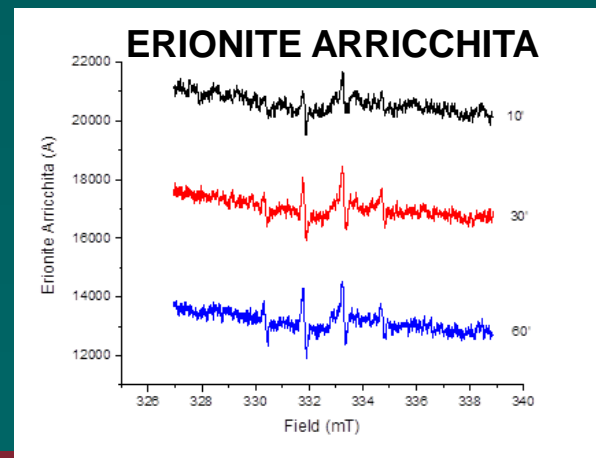
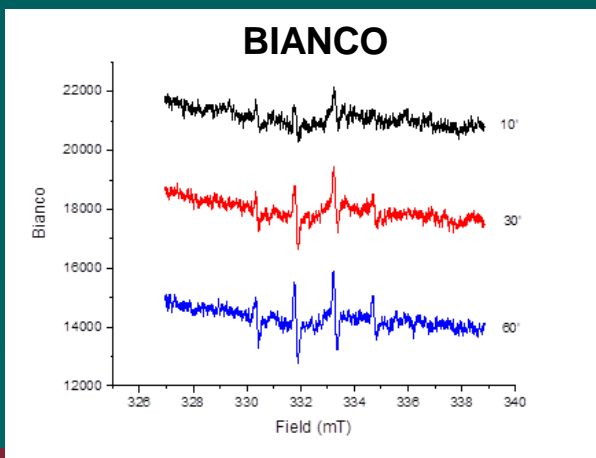
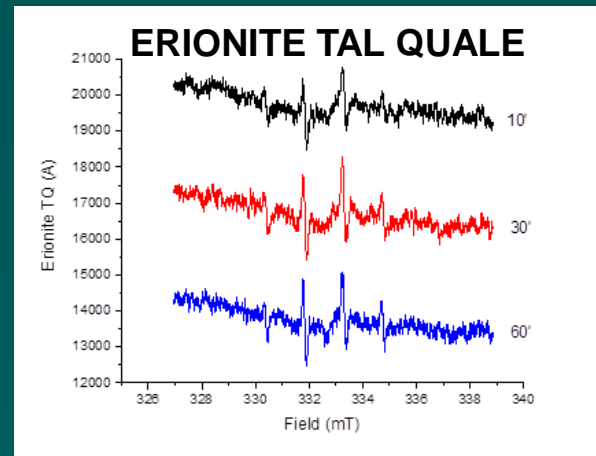
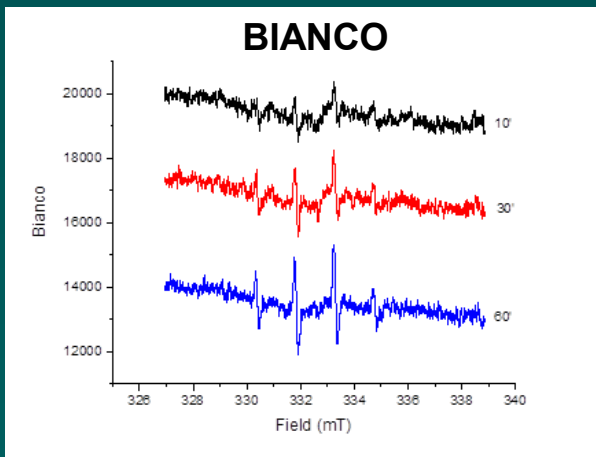
Poi in KCl (150 mM) e KCl (150 mM) + Ca<sup>2+</sup> (100 μM), a pH 4.5 per 1 e 24 ore

# Modellizzazione reattività chimica erionite fibrosa

Experimental

Incubazione in KPB (0.5 M) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.1 M)  
a pH 7.4 per un'ora (radicali HO• con EPR)

Reazione di Fenton



# Modellizzazione reattività chimica erionite fibrosa

Table 1. Intracellular and extracellular concentrations of ions

Ion	Intracellular concentration (mM)	Extracellular concentration (mM)
Na <sup>+</sup>	15	142
K <sup>+</sup>	150	4
Cl <sup>-</sup>	5	120
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-4</sup>	1
Mg <sup>2+</sup>	1	0.5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8	27
Nonpenetrating anions	155	0

Eri tal quale:  $K_{2.62}Na_{2.23}Mg_{0.82}Ca_{0.61}Al_{7.81}Si_{28.19}O_{71.96} \cdot 29.69H_2O$

Eri 24 ore-MGS a pH 7.4:  $K_{2.12}Na_{3.11}Mg_{0.73}Ca_{0.28}Al_{7.55}Si_{28.45}O_{71.84} \cdot 29.48H_2O$

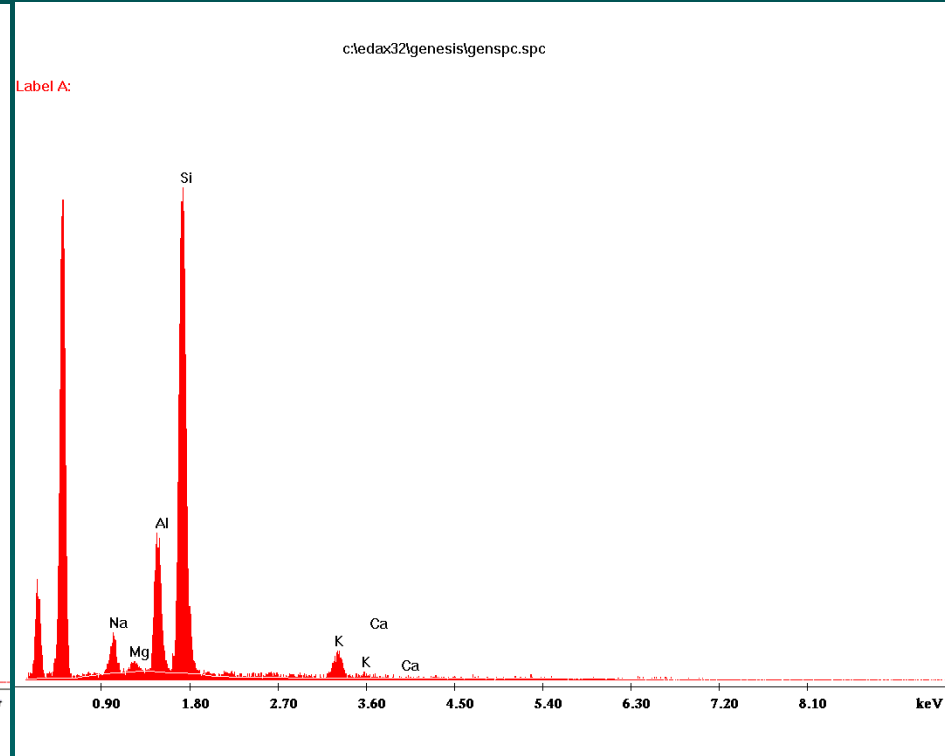
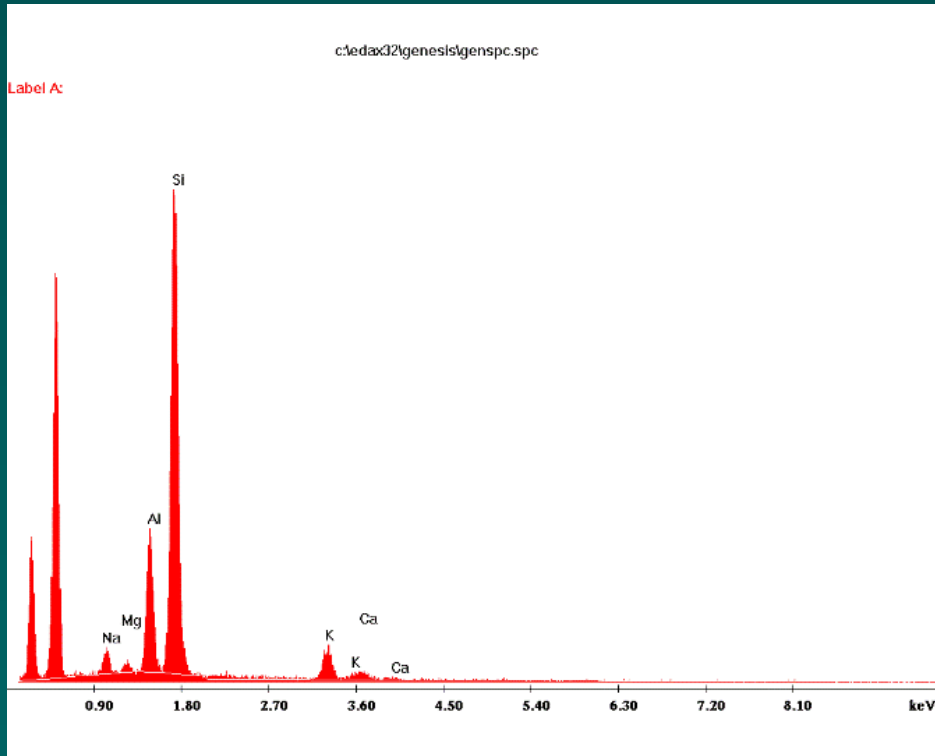
Eri 24 ore-KCl a pH 4.5:  $K_{6.43}Na_{0.29}Mg_{0.54}Al_{7.43}Si_{28.57}O_{72.19} \cdot 30.66H_2O$



# Modellizzazione reattività chimica erionite fibrosa

Erionite tal quale

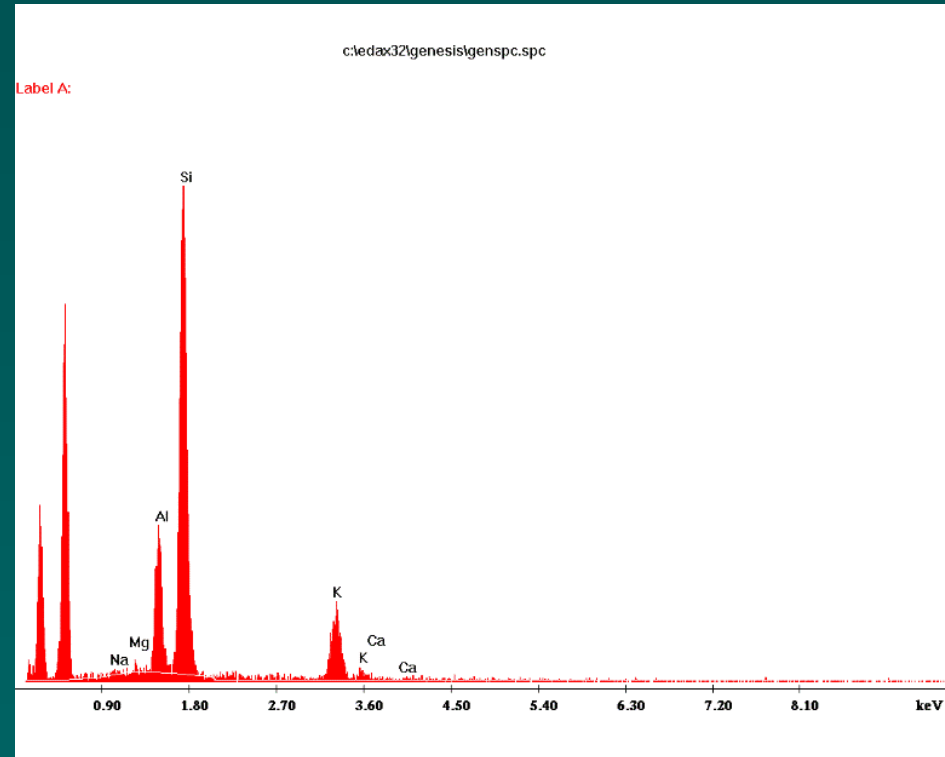
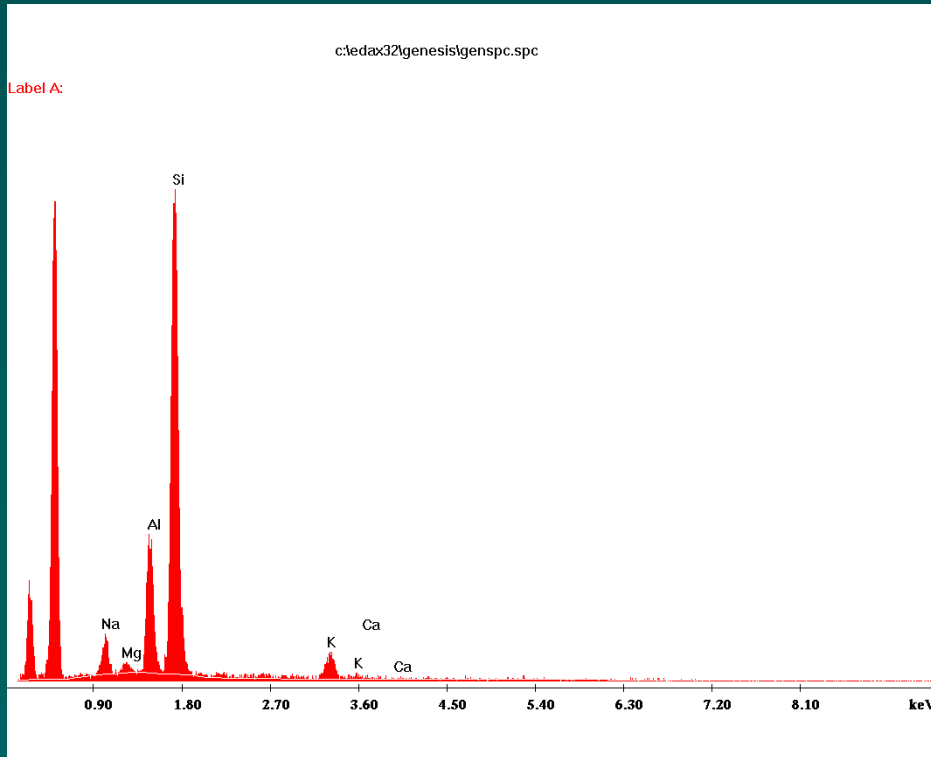
Erionite dopo 24 ore in MGS a pH 7.4



# Modellizzazione reattività chimica erionite fibrosa

Erionite dopo 24 ore in MGS a pH 7.4

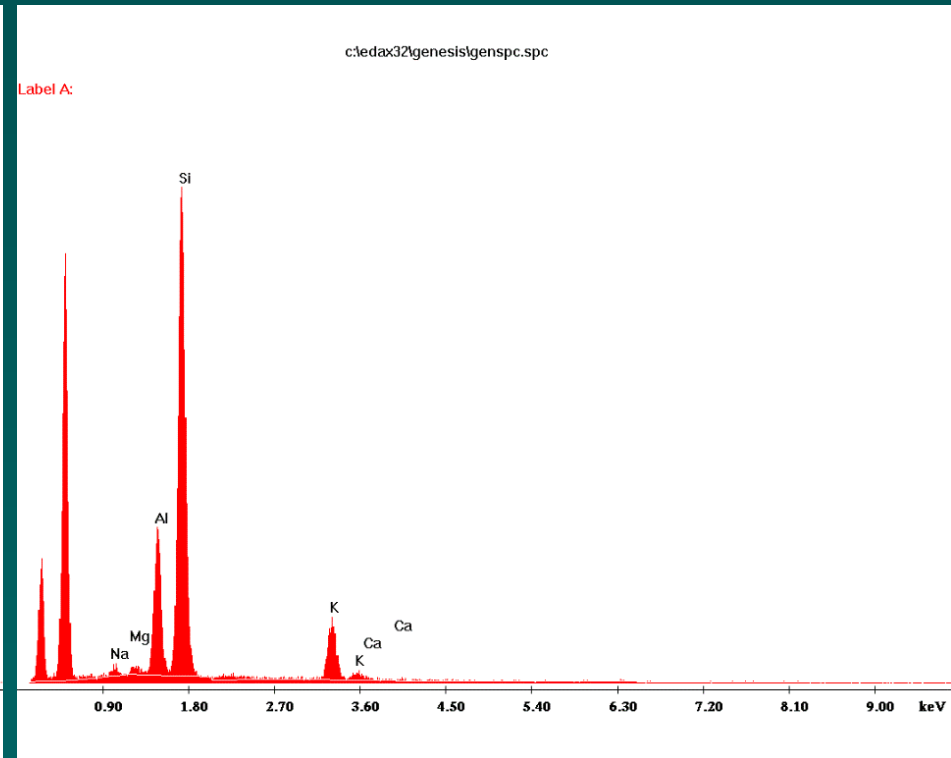
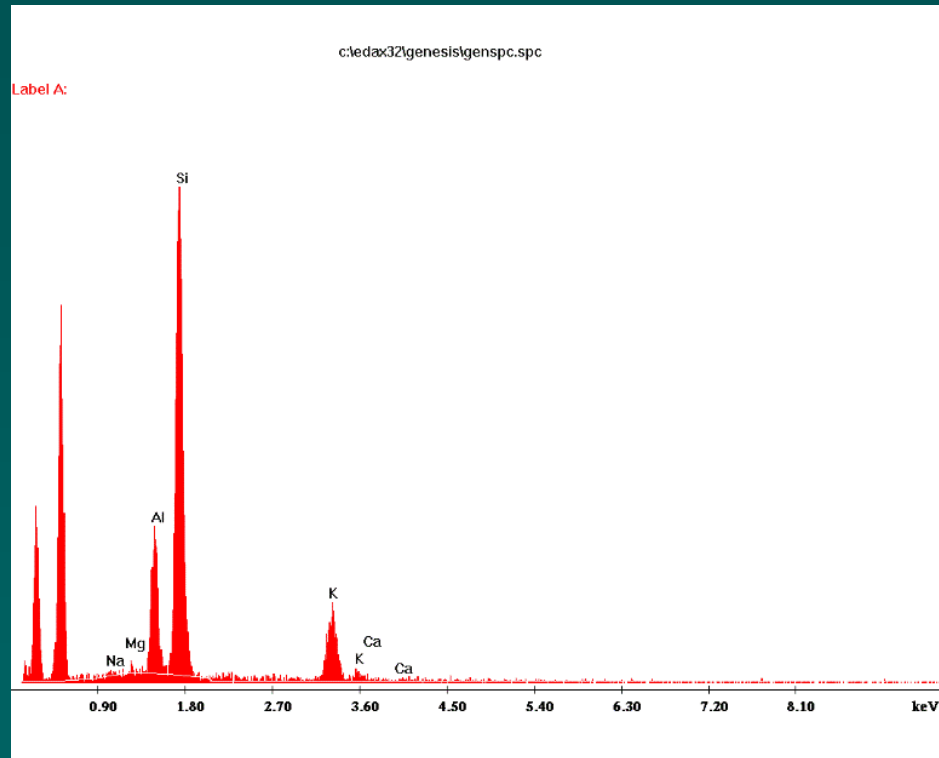
Erionite dopo 24 ore in KCl a pH 4.5



# Modellizzazione reattività chimica erionite fibrosa

Erionite dopo 24 ore in KCl a pH 4.5

Eri dopo 24 ore in KCl + Ca<sup>2+</sup> a pH 4.5



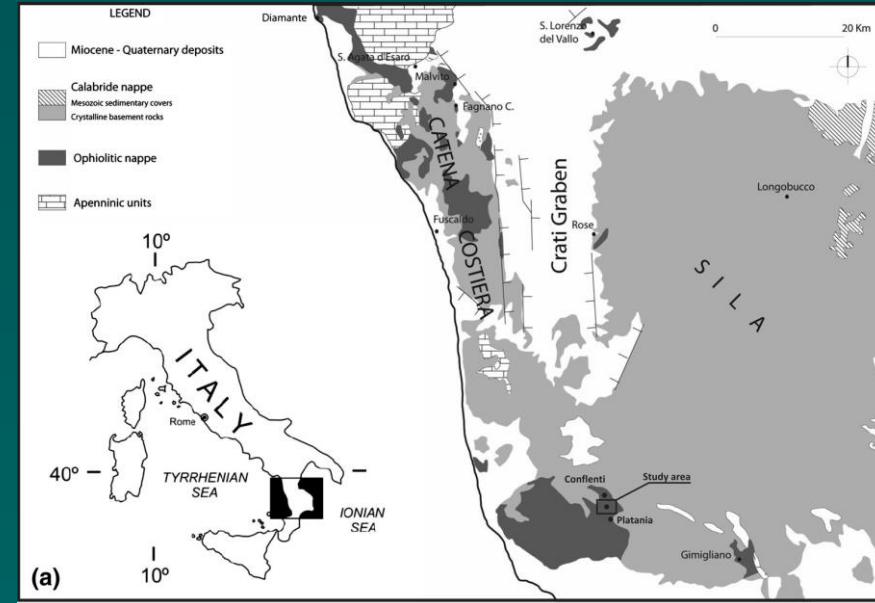
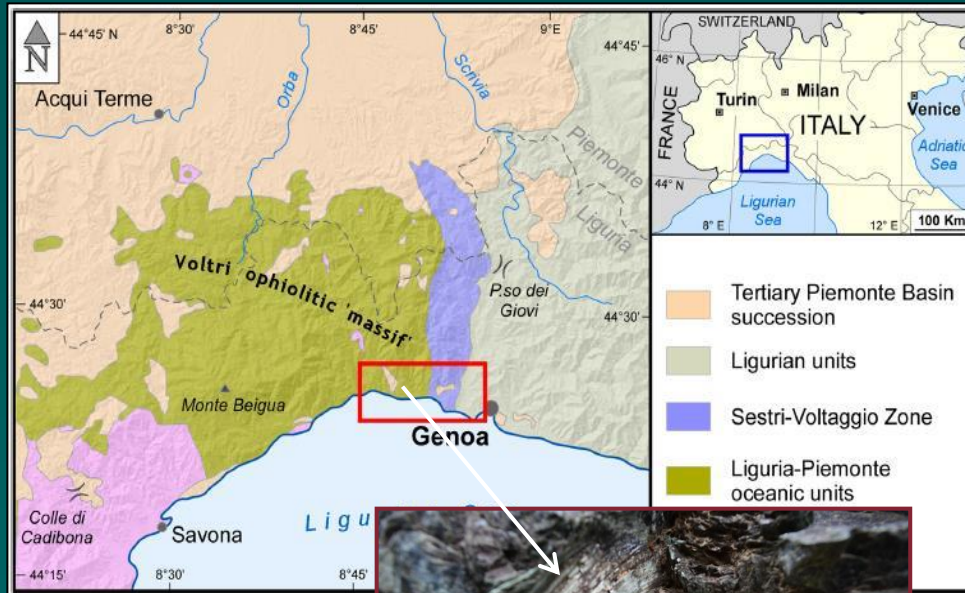
# Modellizzazione reattività chimica erionite fibrosa

	Mg (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Na (mg/kg)
<ERI in KCl (K 150mM) 1h>	326	688	38599
dev. stand.	83	172	11910
<ERI in KCl (K 150mM) 24 h>	689	543	24388
dev. stand.	128	101	4389
<ERI in KCl (K 150mM) + Ca 100uM 1h>	275	345	32578
dev. stand.	12	201	5288
<ERI in KCl (K 150mM) + Ca 100uM 24h>	819	705	23572
dev. stand.	23	55	1859

# Caratterizzazione antigorite fibrosa da ofiolti Liguri e Calabresi

Sito della Val Varenna (GE).  
Massiccio di Voltri. affioramento di serpentiniti  
con vene di antigorite fibrosa.  
Area interessata dal cantiere per la Gronda di Genova.

San Mango d'Aquino (CZ).  
Meta-ofiolti dell'Unità Gimigliano–Monte Reventino.  
serpentiniti tagliate da vene ad antigorite e tremolite-  
actinolite fibrosa.

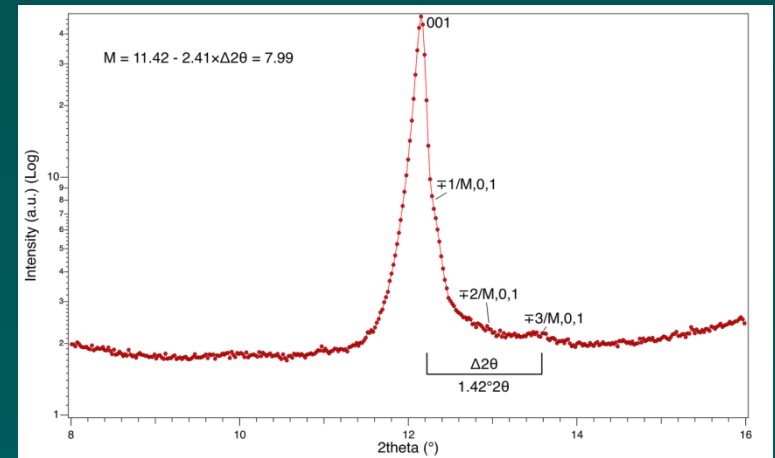


# Caratterizzazione antigorite fibrosa da ofiolti Liguri e Calabresi

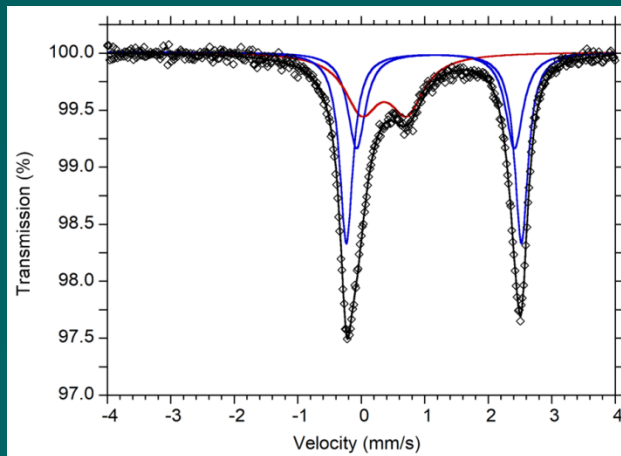
EMPA



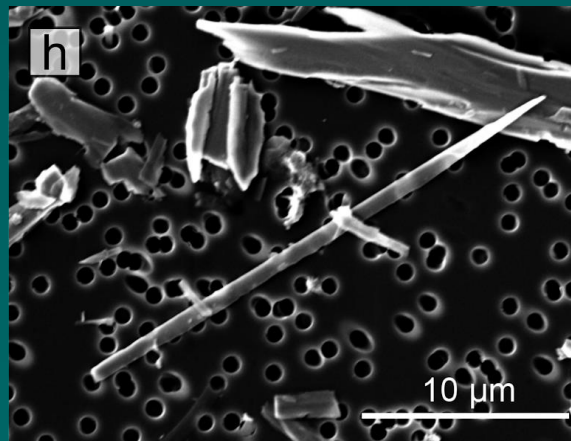
XRPD



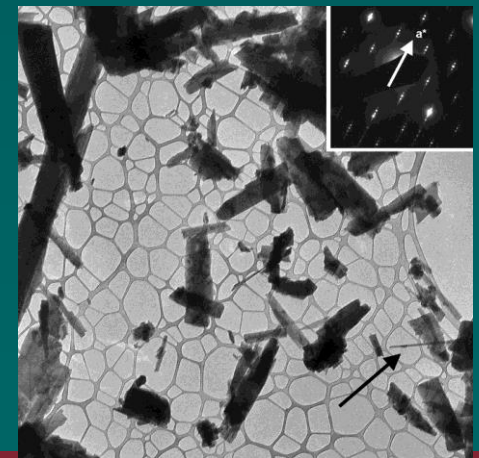
<sup>57</sup>Fe Mössbauer



SEM



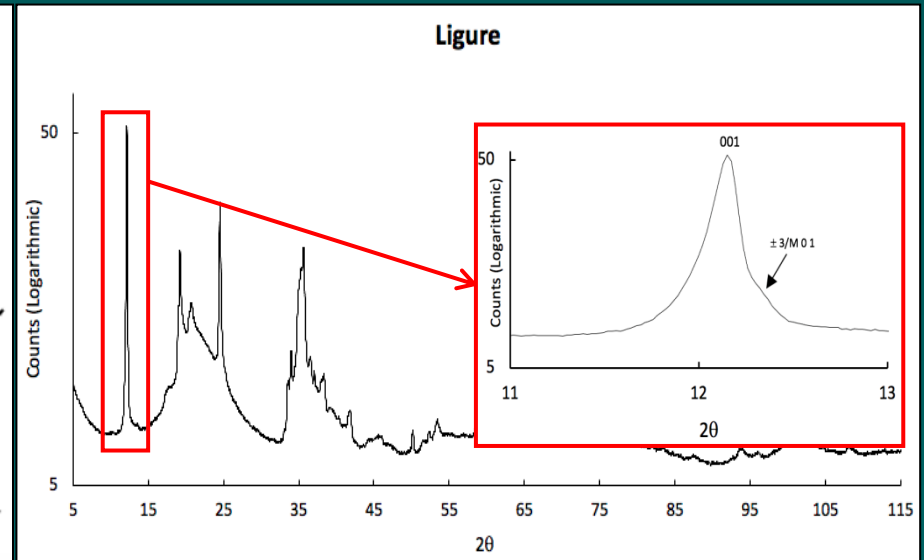
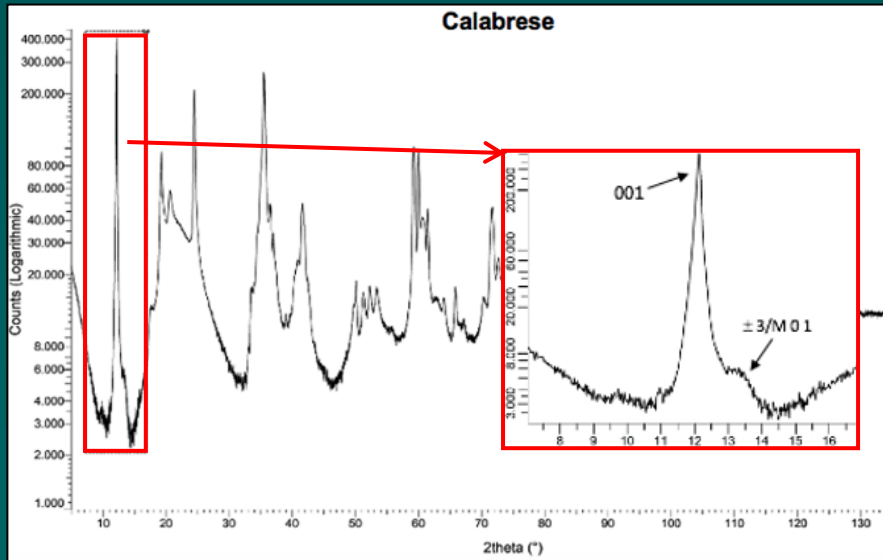
TEM



# Caratterizzazione antigorite fibrosa da ofiolti Liguri e Calabresi

Utilizzando il metodo di Uehara (1998), è stato calcolato il valore medio del parametro M, utilizzando la relazione lineare:

$$M = 11.42 - 2.41 \Delta 2\theta$$

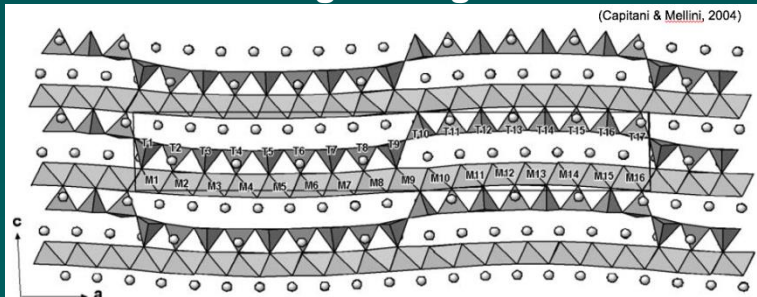


# Caratterizzazione antigorite fibrosa da ofioliti Liguri e Calabresi

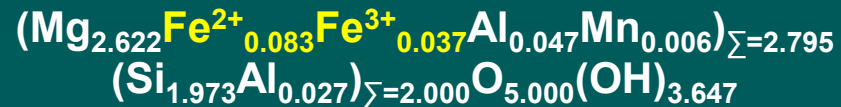
Utilizzando il metodo di Uehara (1998), è stato calcolato il valore medio del parametro M, utilizzando la relazione lineare:

$$M = 11.42 - 2.41 \Delta 2\theta \rightarrow M = (m - 1)/2$$

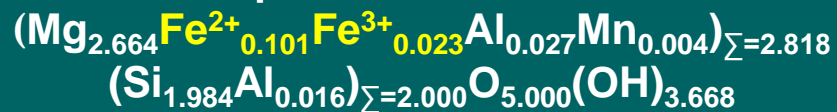
## Antigorite ligure



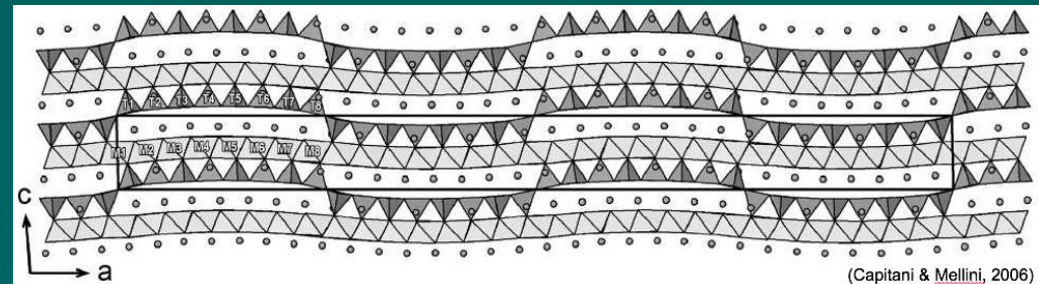
Antigorite ligure: **polisoma  $m = 17$**



Antigorite calabrese:  
**polisoma  $m = 18$**



## Antigorite calabrese

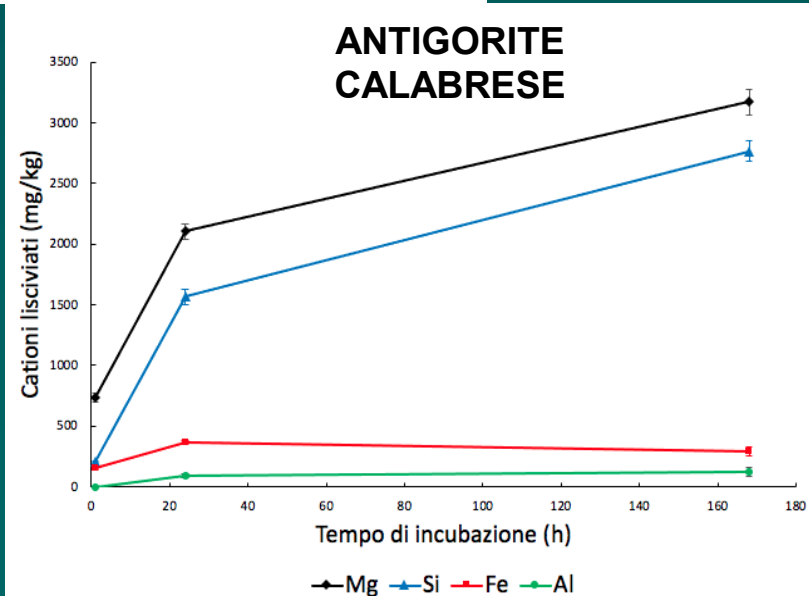
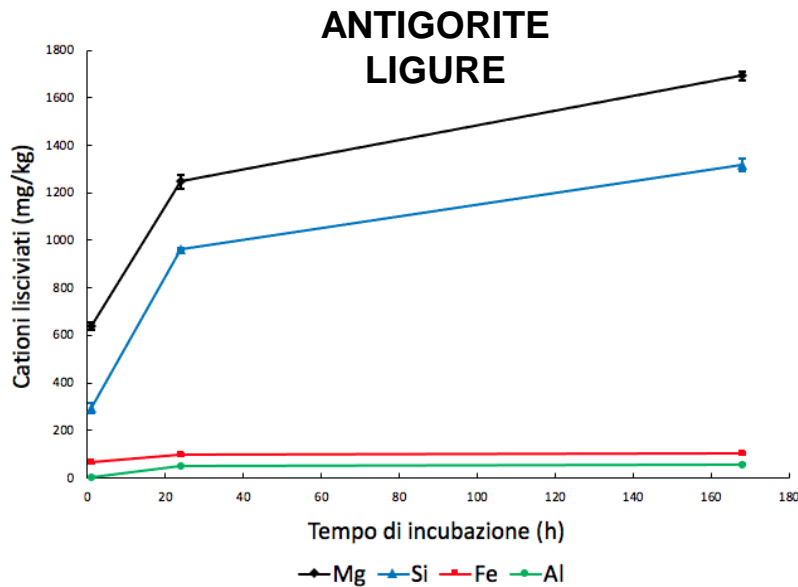




# Dissoluzione di antigoriti fibrose in MGS a pH 4.5 e presenza di citrato, fino ad una settimana (pH non controllato e virato a 6.5)

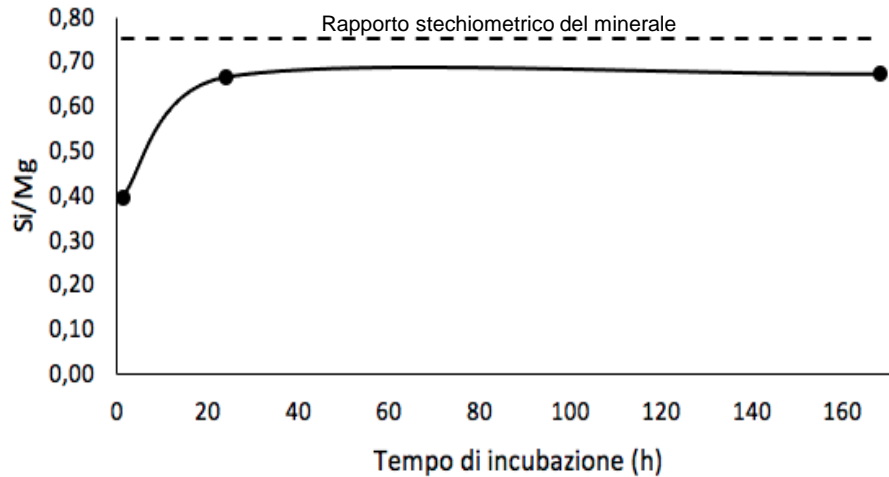
## Composizione Gamble

Cloruro di sodio (NaCl)	112.3 (mmol/L)
Solfato di sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.556 (mmol/L)
Citrato di sodio (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )	0.150 (mmol/L)

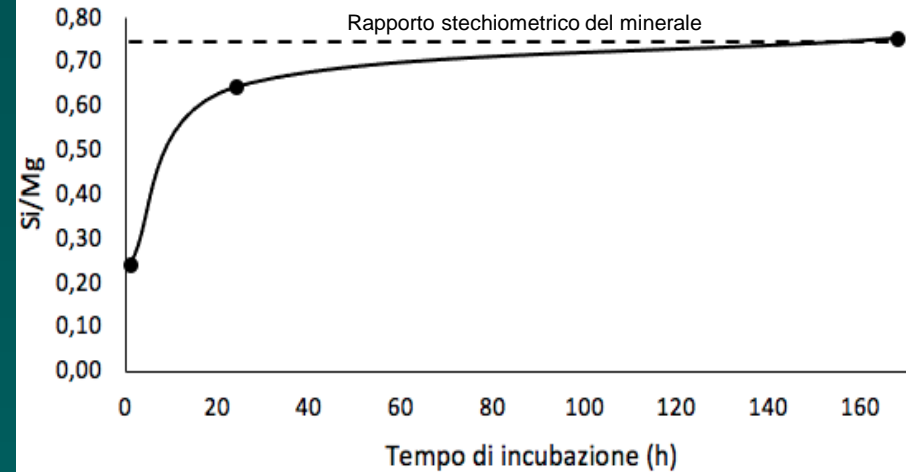


# Dissoluzione di antigoriti fibrose in MGS a pH 6.5 e presenza di citrato, fino ad una settimana

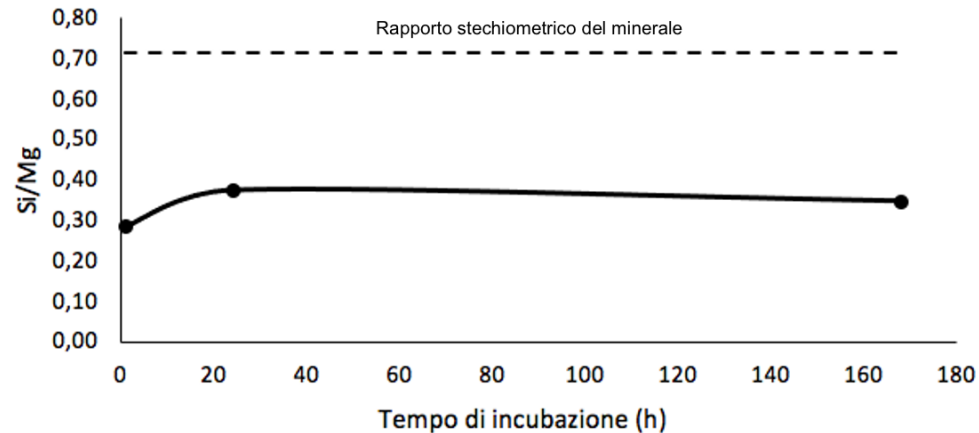
## ANTIGORITE LIGURE



## ANTIGORITE CALABRESE



## CRISOTILO

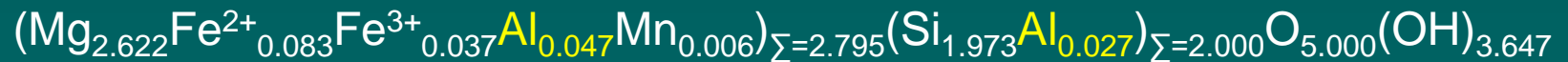


# Dissoluzione di antigoriti fibrose in MGS a pH 6.5 e presenza di citrato, fino ad una settimana

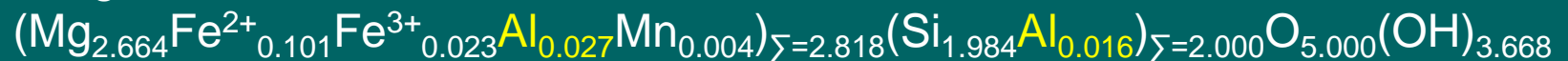
**Biosolubilità antigorite << Biosolubilità crisotilo**

**Biosolubilità antigorite ligure < Biosolubilità antigorite calabrese**

Antigorite Ligure:



Antigorite Calabrese:



# Lavori in corso

- Processo di dissoluzione di amosite in Gamble a pH 4.5.
- Esperimenti di reattività su campioni pre- e post-dissoluzione (amosite ed antigorite).
- Studio di vetri sintetici di composizione analoga a quella delle fibre (caratterizzazione e reattività).
- Distinguere il cemento amianto dal cemento fibrorinforzato mediante spettroscopia  $\mu$ -Raman portatile e fluorescenza a raggi X portatile.