UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Civile e Ambientale

Caratterizzazione di rifiuti industriali quali substrati per materiali da costruzione multifunzionali

Study of special waste as substrates for multifunctional construction materials

Tesi di: D'Antonio Lorenzo s1071534

Relatore: Prof. Maria Letizia Ruello

Correlatore: Prof. Chiara Giosuè

A.A. 2019/2020

INTRODUZIONE

Il sistema economico, incentrato e sviluppato sulle attività dell'uomo, richiede l'utilizzo di risorse naturali. L'equilibrio tra la sfera economica e la sfera ambientale ha cominciato ad essere compromesso dopo il cambiamento, dovuto all'industrializzazione, dei processi produttivi che ha introdotto un modello di crescita economica incentrata sul consumo di grandi quantità di beni e ancora oggi alla base dell'economia.

La rivoluzione industriale, tra il Settecento e i primi dell'Ottocento, ha delineato quella che oggi definiamo un'economia "lineare", organizzata secondo il modello "prendere, fare, gettare".

Nel corso del tempo abbiamo visto l'economia lineare creare diverse conseguenze sia sul piano ambientale che sociale. Il consumo in grandi quantità, l'urbanizzazione e il trasporto globale hanno contributo a produrre effetti sconcertanti sul mondo naturale e sul nostro.

E' in quest'ottica che nasce l'economia circolare che, per sua natura, è un'economia di recupero. Non si tratta tanto di "fare di più con meno" ma, piuttosto, di fare di più con ciò di cui già disponiamo.

Nel lavoro che segue, partendo appunto dal concetto di economia circolare, tematica centrale nel corso di "Tecnologie applicate al trattamento dei rifiuti solidi", si focalizza l'attenzione sulla necessità di caratterizzare e studiare alcuni prodotti di scarto da processi industriali con il fine di trasformarli in materie prime e/o risorse in altri cicli produttivi, nel nostro caso la fotocatalisi.

L'inquinamento atmosferico è un punto cruciale per la salute dell'uomo e del nostro pianeta. Nel tentativo di migliorare le condizioni ambientali, si sono intraprese ricerche per lo sviluppo di processi e tecnologie innovative eco-compatibili che purifichino le emissioni gassose di origine industriale o prodotte da veicoli, utilizzando la luce solare, fonte rinnovabile e pulita di energia.

I nuovi materiali in grado di "mangiare" gli inquinanti atmosferici organici e inorganici applicano il processo della fotocatalisi, che consiste nell'uso di semiconduttori solidi in grado di ossidare sostanze nocive fino a completa mineralizzazione. In questo contesto la fotocatalisi applicata ai materiali da costruzione potrebbe trasformarsi in una soluzione molto interessante, tanto da diventare parte integrante della strategia volta a ridurre l'inquinamento ambientale. Protagonista di questo processo è il biossido di titanio (TiO_2), accompagnato da dei materiali di supporto tradizionali.

L'idea del nostro lavoro è quella di andare a studiare i nostri prodotti di scarto provenienti da diversi processi industriali con lo scopo di poterli usare proprio

nel processo di fotocatalisi come substrati, di riciclo, che possano legare con il biossido di titanio per creare la miscela fotocatalitica.

INDICE

Capitolo I ECONOMIA CIRCOLARE.....6

1.1 Transizione da economia lineare a circolare.....7

1.2 Principi economia circolare.....9

1.3 Le 10 dimensioni della circolarità.....10

1.4 Normative economia circolare.....14

1.5 Economia circolare: from waste to resource.....16

Capitolo II SUBSTRATI.....19

2.1 Substrati tradizionali.....20

2.2 Substrati alternativi di riciclo da prodotti di scarto.....24

2.2.1Cenere volante da carbone.....24

2.2.2 Cenere volante da rsu.....26

2.2.3 Lolla di riso e cenere.....28

2.2.4 Biochar e Hydrochar.....31

Capitolo III FOTOCATALISI.....35

3.1 Cos'è la fotocatalisi.....36

3.2 Il processo.....37

3.3 Il biossido di Titanio.....38

3.4 Normative fotoattività.....40

Conclusioni.....42

Bibliografia e Sitografia.....43

CAPITOLO I

ECONOMIA CIRCOLARE

1.1 Transizione da economia lineare a circolare

Figura 1: Schema economia circolare

I sistemi socioeconomici hanno operato sino ad oggi per cicli aperti lineari:

1) Prelievo di risorse dall'ambiente;

2) Produzione di beni (combinazione di risorse naturali con i fattori produttivi capitale e lavoro per la realizzazione di prodotti);

3) Consumo dei prodotti;

4) Produzione di rifiuti che non possono essere assorbiti dall'ambiente in quanto l'ecosistema non ha di per sé i meccanismi automatici (naturali) per poterli riassorbire.

Questo tipo di economia ha consentito la crescita del benessere di parte della popolazione globale ma purtroppo insieme ai benefici legati allo sviluppo di tecnologie sono cresciuti in parallelo i problemi dello smaltimento dei rifiuti prodotti.

La teoria economica ha ampiamente dimostrato che continuando ad operare per cicli aperti lineari (estrarre, produrre, utilizzare, gettare) esistono dei limiti allo sviluppo, determinati dal fatto che le risorse naturali sono limitate: sia in termini di risorse disponibili per il prelievo, sia in termini di capacità di assorbimento dell'ambiente.

Ed è proprio da questo problema che nasce il concetto di economia circolare, la necessità di chiudere il ciclo, la necessità di realizzare tecnologie che trasformino i prodotti di scarto in materie prime e/o risorse da riutilizzare nei cicli produttivi,

la necessità di trasformare gli attuali modelli economici di tipo dissipativo in modelli economici conservativi di risorse.

La Ellen MacArthur Foundation definisce l'economia circolare come "...un termine generico per definire un'economia pensata per potersi rigenerare da sola. In un'economia circolare i flussi di materiali sono di due tipi: quelli biologici, in grado di essere reintegrati nella biosfera, e quelli tecnici, destinati ad essere rivalorizzati senza entrare nella biosfera". [3]

Non è altro che un modello di produzione e consumo che implica condivisione, prestito, riutilizzo, riparazione, ricondizionamento e riciclo dei materiali e prodotti esistenti il più a lungo possibile. In questo modo si estende il ciclo di vita dei prodotti**,** contribuendo a ridurre i rifiuti al minimo**.**

Una volta che il prodotto ha terminato la sua funzione, i materiali di cui è composto vengono infatti reintrodotti, laddove possibile, nel ciclo economico. Così si possono continuamente riutilizzare all'interno del ciclo produttivo generando ulteriore valore. I principi dell'economia circolare contrastano con il tradizionale modello economico lineare, fondato invece sul tipico schema "estrarre, produrre, utilizzare e gettare".

1.2 I principi dell'economia circolare

Andiamo quindi a definire quelli che possono essere considerati i principi dell'economia circolare. [1]

1) *Ecosostenibilità*
Progettare i prodotti pensando fin da subito al loro impiego a fine vita, quindi con caratteristiche che ne permetteranno lo smontaggio o la ristrutturazione.

2) *Modularità e versatilità*
Dare priorità alla modularità, versatilità e adattabilità del prodotto affinché il suo uso si possa adattare al cambiamento delle condizioni esterne.

3) *Energie rinnovabili*
Affidarsi ad energie prodotte da fonti rinnovabili favorendo il rapido abbandono del modello energetico fondato sulle fonti fossili.

4) *Approccio ecosistemico*

Pensare in maniera olistica, avendo attenzione all'intero sistema e considerando le relazioni causa effetto tra le diverse componenti.

5) *Recupero di materiali*

Favorire la sostituzione delle materie prime vergini con materie prime seconde provenienti da una filiera di recupero. È il principio fondamentale alla base della nostra ricerca.

1.3 Le 10 dimensioni della circolarità

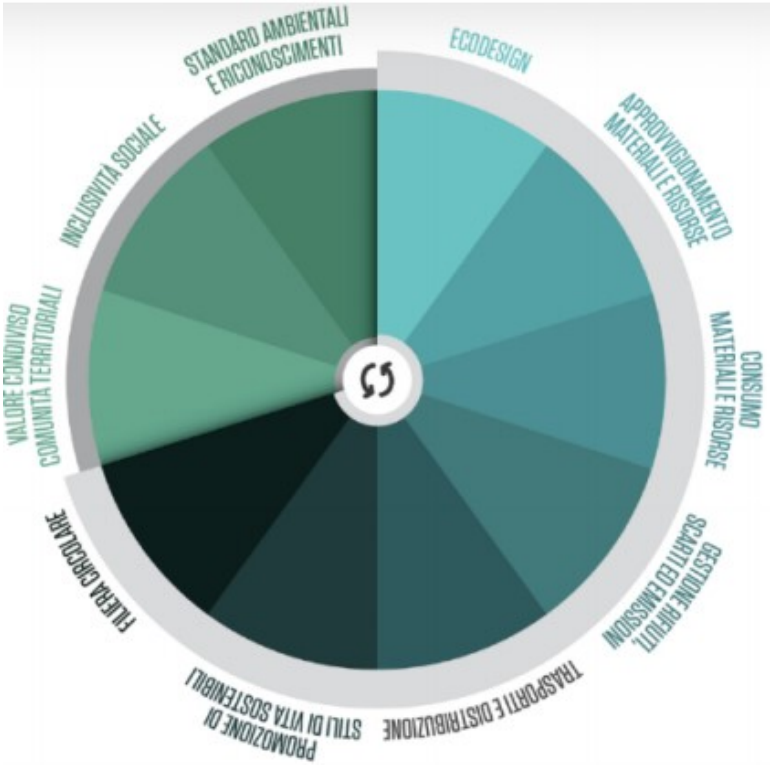

Figura 2: Le 10 dimensioni della circolarità

La griglia dei criteri del progetto "Storie di Economia Circolare" individua 10 dimensioni della Circolarità, divisa ciascuna in un numero variabile di indicatori (che riescono a far conciliare le dimensioni di giustizia sociale e ambientale), [1]. Di cui:

• 7 dimensioni di circolarità economica;

• 3 dimensioni di sostenibilità sociale.

1) Ecodesign

Progettazione in chiave di circolarità:

• Durabilità

• Modularità così da permettere una più efficace riparabilità

• Sostegno al passaggio da una più massiccia vendita di prodotti alla fornitura di servizi per l'uso di prodotti

• Logistica e flussi di ritorno

• Uso di strumenti a supporto della progettazione in ottica di ciclo quali ad esempio il Life Cycle Assessment (LCA)

2) Approvvigionamento materiali e risorse

Per quanto riguarda le materie prime vergini e/o le materie prime seconde si va a considerare sia l'impatto ambientale per la fornitura dei materiali e dell'energia sia le scelte di fonti rinnovabili sostenibili.

• Uso di materie prime seconde e biomateriali a fronte di materie prime vergini non rinnovabili e provenienti da fonti fossili.

• Sostituzione delle materie e sostanze inquinanti, tossiche, pericolose per impatto sulla salute e sull'ambiente.

• Uso di fonti rinnovabili per la produzione di energia elettrica e termica in sostituzione dei carburanti derivanti da fonti

3) Consumo di risorse naturali e materia

• Incrementare l'efficienza idrica

• Incrementare l'efficienza di produzione a parità di materiali

4) Gestione dei rifiuti, scarti ed emissioni

In una logica di ritorno è necessaria una pianificazione, implementazione e controllo dell'efficienza delle materie prime dei semilavorati, dei prodotti finiti e dei correlati flussi informativi a partire dal punto di recupero al punto di origine (bottom up) così da non considerare 'esauriti' i prodotti arrivati a fine ciclo.

Come?

• Prevenzione della produzione di scarti e rifiuti

• Recupero sia di materia sia di energia da rifiuti e scarti

• Per i rifiuti non evitabili si progetta una gestione ottimale cosi da aumentare la differenziazione ed il riciclo di questi

• Prevenzione, riduzione e monitoraggio delle emissioni inquinanti in acqua e in atmosfera.

• Certificazioni

5) Trasporto e distribuzione

La logistica di tutte le fasi produttive influenza l'impatto della produzione sull'ambiente.

• Ottimizzazione della distribuzione

• Da distribuzione di lungo raggio a una distribuzione urbana sostenibile

• Certificazioni

6) Promozione di stili di vita sostenibile

Si dovranno promuovere i comportamenti virtuosi in merito di mobilità sostenibile, riduzione della produzione e ottimizzazione della gestione di rifiuti, riduzione spreco di acqua sia da parte di dipendenti/soci/volontari delle organizzazioni sia da parte dei consumatori.

7) Filiera circolare

Costruzione della filiera sulla base di criteri di compatibilità ambientale attraverso una

• Selezione cosciente dei fornitori sulla base di criteri di sostenibilità

• Sostegno alla formazione di reti commerciali

• Supporto a meccanismi di simbiosi industriale

8) Valore condiviso e comunità territoriali

Massimizzazione della compatibilità ambientale e di creazione di valore sociale condiviso; sviluppo di altre forme economiche, organizzate in forme plurali e che possano immettersi nel tessuto economico.

9) Inclusività sociale

Attraverso il sostegno e il rafforzamento di esperienze di economia sociale legate al territorio si punta ad accrescere il tasso di inclusività economica delle fasce svantaggiate.

10) Riferimenti a standard ambientali e riconoscimenti ottenuti

Esistenza attività di reporting che analizzino / qualifichino / certifichino classificazioni ambientali, trasparenza nelle etichette e nei libretti d'istruzione.

1.4 Normative economia circolare [5]

Settembre 2014: pacchetto di misure con l'obiettivo di ridurre i rifiuti e promuovere la transizione verso un'economia circolare: "Verso un'economia circolare: programma per un'Europa a zero rifiuti".

• Superamento del modello lineare

• Riciclare il 70% dei rifiuti urbani e l'80% dei rifiuti di imballaggio entro il 2030

• Vietare il conferimento in discarica dei rifiuti riciclabili a partire dal 2025. La proposta è stata poi ritirata e sostituita l'anno successivo…

Dicembre 2015: pacchetto sull'economia circolare: "L'anello mancante – Piano d'azione dell'Unione Europea per l'economia circolare".

• Conteneva proposte legislative per la revisione di diverse direttive europee tra cui: direttiva europea quadro sui rifiuti 2008/98/CE, direttiva sugli imballaggi e sui rifiuti da imballaggio 1994/62/CE, direttiva sui rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (direttive 2000/53/EC, 2000/66/EC, 2012/19/EU), direttiva sulle discariche 1999/31/EC

• Approccio integrato basato su tutta la catena di valore, dalla progettazione dei prodotti fino al loro consumo.

• Uso efficiente di tutte le risorse, affinché se ne possano trarre tutte le opportunità commerciali, riducendo al minimo i rifiuti.

• Importanza delle scelte dei consumatori

• Settori specifici e complessi come 'osservati speciali' (plastica, rifiuti alimentari, materie prime essenziali, rifiuti di costruzione e demolizione, biomassa e prodotti biologici.)

Dicembre 2019: La Commissione europea ha presentato il Green Deal europeo, una tabella di marcia per rendere sostenibile l'economia dell'UE, trasformando i problemi ambientali e climatici in opportunità in tutti gli ambiti e rendendo la transizione giusta e inclusiva per tutti. Riguarda tutti i settori dell'economia, in particolare i trasporti, l'energia, l'agricoltura, l'edilizia e settori industriali quali l'acciaio, il cemento, le TIC, i prodotti tessili e le sostanze chimiche. L'obiettivo è quello di illustrare tutte le strategie affinchè l'europa sia il primo continente al mondo a impatto climatico zero entro il 2050.

Marzo 2020: Nuovo piano d'azione per l'economia circolare incentrato sull'uso sostenibile delle risorse.

- I prodotti immessi sul mercato dell'UE saranno progettati per durare più a lungo e per essere riparati e migliorati, riciclati e riutilizzati più facilmente;
- La promozione di nuovi modelli imprenditoriali incentiverà la cernita, il riutilizzo e il riciclaggio dei tessili e consentirà ai consumatori di scegliere prodotti tessili sostenibili. La progettazione ecocompatibile si applicherà a una gamma più ampia di prodotti: i capi d'abbigliamento dureranno più a lungo;
- Ove possibile i prodotti monouso saranno progressivamente eliminati e sostituiti da prodotti durevoli riutilizzabili;
- Saranno proposte nuove iniziative legislative in materia di riutilizzo per sostituire imballaggi, oggetti per il servizio da tavola e posate monouso con prodotti riutilizzabili nei servizi alimentari, nonché obiettivi di riduzione dei rifiuti di imballaggio;
- Saranno introdotte misure per prevenire e ridurre i rifiuti, aumentare i contenuti riciclati e ridurre al minimo le esportazioni di rifiuti al di fuori dell'UE. Sarà inoltre avviato un modello UE per la raccolta differenziata e l'etichettatura dei prodotti. Sarà inoltre avviato un modello UE per la raccolta differenziata e l'etichettatura dei prodotti.

1.5 Economia circolare: from waste to resource

Nell'ottica appena illustrata l'approvvigionamento di materie prime da nuove fonti e risorse diventa necessaria per poter garantire una transizione attiva verso un'economia circolare.

Secondo la normativa italiana vigente (D.lgs. n.152/06) un rifiuto è una "qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi". Tuttavia c'è da dire però che negli ultimi anni il concetto di rifiuto ha subito un cambiamento piuttosto significativo, passando da materiale di cui disfarsi a qualcosa con un valore economico e potenzialmente riutilizzabile.

È proprio in questa ottica che la Comunità Europea (2008/98/CE) ha spinto sulla gestione integrata dei rifiuti stabilendo una gerarchia di azioni: prevenzione, preparazione per il riutilizzo, riciclaggio, recupero di altro tipo e smaltimento, in un'ottica quindi, come già detto in precedenza, di economia circolare.

Occorre quindi come prima cosa ridurre il quantitativo di rifiuti e poi pensare e puntare al loro riuso, differenziarli. Anche i rifiuti indifferenziati, attraverso i termovalorizzatori, ad esempio, possono essere in qualche modo riciclati diventando combustibile per la produzione di energia. Il combustibile in questo caso si riduce di volume, si inertizza ma, naturalmente, non scompare: dal termovalorizzatore escono delle scorie che se adeguatamente trattate possono anch'esse essere riutilizzate.

È proprio secondo queste idee che nasce lo studio che stiamo portando avanti: conoscere, caratterizzare, studiare a fondo diversi materiali di scarto per dar loro una nuova vita. Questi prodotti sono composti da diversi aggregati, elementi, sostanze e minerali, in base ovviamente al materiale di partenza e al trattamento al quale sono sottoposti. Conoscere dunque le loro caratteristiche e il loro comportamento può essere utile in un'accurata selezione per far si che vengano sfruttati in altri cicli produttivi in ottica di economia circolare.

Il crescente livello di inquinamento delle aree urbane costituisce un'importante minaccia per la salute dell'uomo, indirizzando così la ricerca verso l'impiego di "sostanze" capaci di abbattere le sostanze nocive presenti nell'atmosfera. Stiamo parlando dei fotocatalizzatori e della fotocatalisi, azione in virtù della quale alcuni materiali semiconduttori, per es. il biossido di titanio, sotto l'azione della luce, e legato ad opportuni susbstrati (ipoteticamente i prodotti di scarto sopra citati oltre che i tradizionali substrati quali le argille e gli alluminosilicati di cui ci occuperemo nel capitolo che segue) in grado di migliorarne le prestazioni, possono dar luogo a reazioni di riduzione o ossidazione di sostanze indesiderate presenti anche in piccole quantità.

La fotocatalisi si presenta come un metodo alternativo ai classici processi di decomposizione degli inquinanti e di eliminazione di batteri e muffe, contribuendo in modo efficace al miglioramento della qualità dell'aria. Questi metodi si basano su composti altamente reattivi chimicamente, i foto catalizzatori, che sono in grado di degradare molte molecole inquinanti, organiche e inorganiche nocive con le quali vengono a contatto: NOX, SOX, NH_3, CO, composti organici volatili (VOCs), composti organici clorati, aldeidi e composti aromatici condensati, responsabili dell'inquinamento atmosferico.

Il dualismo ingegneria/chimica ha creato dunque materiali fotocatalitici contenenti al loro interno particelle di TiO_2 miscelato con altri materiali opportunamente selezionati per capacità e caratteristiche (argille e alluminosilicati, substrati tradizionali), che, applicati non solo agli ambiti urbani e edilizi ma anche in ospedali, ambulatori, scuole e laboratori, possono generare effetti positivi in termini sia di antinquinamento che di antibattericità.

Nel capitolo che segue andremo a differenziare quelli che sono i materiali tradizionalmente utilizzati nella fotocatalisi dai "nostri" prodotti di scarto derivanti da diversi processi industriali con l' obiettivo di studiarli e caratterizzarli chimicamente, fisicamente e morfologicamente per cercare quale tra questi meglio si presterebbe a fare da substrato al biossido di titanio nella fotocatalisi.

CAPITOLO II

SUBSTRATI

2.1 Substrati tradizionali

Partendo da lavori già svolti riguardanti le sperimentazioni sul processo di fotocatalisi [6], [7] andremo a caratterizzare in questo paragrafo quelli che sono i substrati tradizionalmente usati insieme al biossido di titanio nel processo di cui ci stiamo occupando.

Il principale punto di forza della fotocatalisi ambientale è che può mineralizzare inquinanti pericolosi in composti innocui, idealmente senza spese di energia. Tuttavia, i ricercatori tengono a mente come ottimizzare il processo al fine di ottenere il fotocatalizzatore più efficace, efficiente, stabile, economico e sostenibile. Tra i diversi fotocatalizzatori, il biossido di titanio (TiO_2) è uno dei materiali più utilizzati, per la sua stabilità chimica e meccanica, l'elevata efficienza, la natura non tossica ed è relativamente poco costoso.

Le particelle di nano-titania hanno un diametro di decine di nanometri, ed è quindi necessario disporre di una matrice di supporto appropriata per sostenerle.

È stato evidenziato come mediante l'utilizzo di questi supporti vengano a delinearsi diversi vantaggi:

- Vengono migliorate le proprietà di assorbimento della matrice;
- Maggiore attività fotocatalitica e una più ampia risposta spettrale date dalla formazione di legami chimici tra la titania e il substrato in questione;
- La maggiore superficie specifica del materiale di supporto fa si che venga a delinearsi un processo fotocatalitico più efficiente, poiché l'inquinante viene adsorbito nelle vicinanze del fotocatalizzatore.
- Vengono diminuiti i costi

È proprio per questi motivi che il materiale di supporto svolge un ruolo fondamentale nell'intero processo in termini di costi, efficienza, affidabilità e sostenibilità.

Il biossido di silicio (SiO_2) è un materiale ampiamente utilizzato in queste sperimentazioni: economico, resistente alle alte temperature, adsorbente e non tossico. La realizzazione di materiale composito rende il materiale più consono al processo di fotocatalisi, avvalendosi delle proprietà anti inquinanti e autopulenti della titania e le proprietà adsorbenti e meccaniche della silice.

In particolare è molto utilizzato il gel di silice. Il gel di silice appartiene alla classe delle silici amorfe e può essere definito come una forma polimerica colloidale parzialmente disidratata dell'acido silicico, caratterizzata da un raggruppamento ordinato di particelle di silice polimerizzata (micelle) sferoidali con un diametro compreso tra i 2 e i 10 nm. [8]

Lo stato di aggregazione di tali micelle e la chimica di superficie sono responsabili delle proprietà di questo materiale. La sua composizione chimica può essere rappresentata dalla formula generale SiO_2 n H_2O, in cui l'acqua è presente principalmente nella forma di gruppi idrossilici. Proprio la presenza dei gruppi idrossilici di superficie e la microporosità caratterizzano questo solido amorfo.

Il gel di silice viene solitamente preparato neutralizzando soluzioni acquose di silicati di metalli alcalini con acidi. La neutralizzazione del silicato determina la formazione dell'idrosol, la fase liquida contenente le micelle ottenute dalla polimerizzazione dei tetraedri del silicato. Le micelle tendono a interagire mediante la formazione di legami idrogeno e condensazione interparticellare, con una velocità che è funzione di molte variabili, come ad esempio il miscelamento, il pH, la temperatura, fino alla solidificazione dell'idrosol in idrogel.

Presenta la caratteristica di essere un ottimo disidratante e pertanto viene utilizzato come essiccante e per il controllo locale dell'umidità (ad esempio nei deumidificatori). Nonostante la sua azione si chiami "essiccante", in realtà il processo chimico-fisico con cui il vapore acqueo viene sottratto all'aria consiste in un'operazione di adsorbimento: le molecole del vapore acqueo si legano alla superficie del gel di silice, che va intesa non solo come superficie esterna, ma anche come superficie in toto; il gel di silice infatti presenta una notevole porosità, e questo si traduce in una maggiore area totale disponibile allo scambio di materia.

Altro materiale ampiamente utilizzato è l'ossido di alluminio (Al_2O_3). Questo materiale, all'apparenza molto fragile e poco utilizzabile, risulta invece fondamentale in campo industriale, grazie a una serie di proprietà chimico-fisiche che rendono tale materiale adatto per svariate applicazioni:

- buona stabilità termica: viene largamente utilizzata nella produzione di cementi, calcestruzzi e mattoni;
- buona resistenza alla corrosione sia in ambienti acidi sia in ambienti alcalini;
- materiale non soggetto al fenomeno di ossidazione;
- ottime proprietà dielettriche (può essere utilizzata come isolante elettrico);
- ottimo grado di durezza: tale materiale è prossimo al diamante, l'allumina ha una durezza di Vickers di 18000 MPa, mentre un acciaio rapido è di soli 9000 MPa;
- ottima resistenza all'usura: la durata di un componente costituito da questo materiale ceramico è superiore di circa 10-13 volte (nelle stesse

condizioni di impiego) rispetto a uno stesso componente realizzato in acciaio;

- elevata area superficiale interna: nelle forme micro- e nano-porose tale materiale raggiunge valori di aree superficiali di 300 m2/g;

Altro substrato tradizionale è la zeolite, un materiale di origine vulcanica, composto essenzialmente da allumino silicati di cationi alcalini ed alcalino-terrosi. Presenta una particolare struttura caratterizzata da cavità che le conferisce proprietà adsorbenti nei confronti di svariate sostanze, quali metalli pesanti, gas odorosi ammoniaca e acido solfidrico. [9]

Rappresentano una particolare classe di minerali collegati ai feldspati e feldspatoidi: sono dei tectoalluminosilicati e la loro struttura può essere visualizzata come un insieme di tetraedri SiO_4 e AlO_4 (unità TO_4) detti P.B.U. (primary building units) che si legano tra di loro, secondo forme geometriche semplici, per costituire un numero abbastanza ristretto di unità complesse (catene, anelli, gabbie) di bassa energia potenziale. Dal punto di vista mineralogico, ogni zeolite presenta una struttura cristallina propria, dalla quale conseguono proprietà fisico-chimiche caratteristiche; tutte le strutture però sono accomunate dal fatto di essere molto aperte, infatti la densità di questi minerali è compresa tra 2,10 e 2,20 g/cm3 a differenza di altri tectosilicati come quarzo e feldspati, che essendo caratterizzati da strutture compatte, hanno densità di circa 2,60 g/cm3.

Le zeoliti, assumono un ruolo significativo nella produzione di cartongesso, in quanto, assieme alle fibre di cellulosa tratte dalla carta riciclata e i residui di argilla fibrosa conferiscono durezza superficiale al pannello di gesso. Inoltre, la loro presenza permette una rimozione, attraverso uno scambio ionico, dagli agenti contaminanti nella carta straccia. Altre applicazioni prevedono il mescolamento di zeoliti con malte per catturare componenti ammoniacali e trattenere l'umidità, prolungando la malleabilità del prodotto. Dato che le zeoliti deidratate hanno strutture porose aperte, possiedono alte aree superficiali e sono in grado di adsorbire grandi quantità di sostanze oltre all'acqua. In questo modo le zeoliti possono essere utilizzate come setacci molecolari per purificare o separare sostanze.

Un altro materiale che per caratteristiche è in grado di fungere da supporto al biossido di titanio è sicuramente l'argilla.

Le argille sono rocce sedimentarie elastiche incoerenti non litificate a grana finissima (le dimensioni dei grani sono inferiori a 2 μm di diametro e rappresentano i sedimenti a grana più fine presenti sulla superficie terrestre), con costituenti mineralogici ad alta eterogeneità.

Le proprietà caratteristiche delle argille sono strettamente legate con quelle dei minerali che le costituiscono e sono determinate dai seguenti fattori:

a) Composizione del minerale argilloso
b) Composizione del minerale non argilloso
c) Sostanze organiche
d) Sali solubili e ioni scambiabili
e) Dimensione dei singoli individui cristallini

La capacità di trattenere cationi e anioni che risultano scambiabili con altri cationi e anioni, la grande facilità di assorbimento e la possibilità di reagire con materiali organici soprattutto come catalizzatori nei processi di cracking di composti organici fanno dell'argilla un ottimo supporto per il TiO_2 nel processo di fotocatalisi.

Partendo da questi studi ci siamo fatti un quadro sulle caratteristiche che un substrato deve avere per poter agire da supporto al biossido di titanio in un processo di fotocatalisi. Andiamo dunque ad analizzare i nostri prodotti di scarto e cercare quali di questi presentano i requisiti necessari a questo scopo.

2.2 Substrati alternativi di riciclo da prodotti di scarto

2.2.1 Cenere volante da carbone

Figura 4: Campione di cenere volante da carbone

La Cenere Volante da carbone (coal fly ash), [1],[10],[11], deriva dalla combustione del carbone utilizzato nelle centrali di produzione di energia termoelettrica. Le elevate temperature che si raggiungono durante la combustione (circa 1500 °C) portano alla fusione dei minerali contenuti nel carbone. Minerali quali il quarzo, l'argilla, la pirite fondono e seguono, in forma di minuscole gocce, il percorso dei prodotti gassosi verso l'esterno della camera di combustione. In seguito, a causa del brusco raffreddamento, solidificano sotto forma di piccole sferette che vengono trattenute e raccolte mediante filtri elettrostatici.

La composizione chimica è complessa e dipende essenzialmente dalla natura e composizione del carbone originario. Gli elementi chimici costituenti sono diversi, tuttavia i componenti principali sono essenzialmente quattro: SiO2, Al2O3, Fe2O3, CaO.

Componente	Contenuto (% in massa)
SiO_2	36 ÷ 52
Al_2O_3	22 ÷ 36
Fe_2O_3	2 ÷ 10
CaO	1 ÷ 10
MgO	0.2 ÷ 3
K_2O	0.2 ÷ 2
Na_2O	0.1 ÷ 0.6
TO_2	0.1 ÷ 1.7
SO_3	0.2 ÷ 2
Perdita al fuoco	1 ÷ 9

Tabella 1: Composizione chimica coal fly ash

La rapidità del raffreddamento subito dalle particelle all'uscita della camera di combustione non ne consente la solidificazione secondo reticoli cristallini ordinati. Per questo motivo più del 70% delle particelle costituenti la cenere volante è caratterizzata da una struttura prevalentemente amorfa.

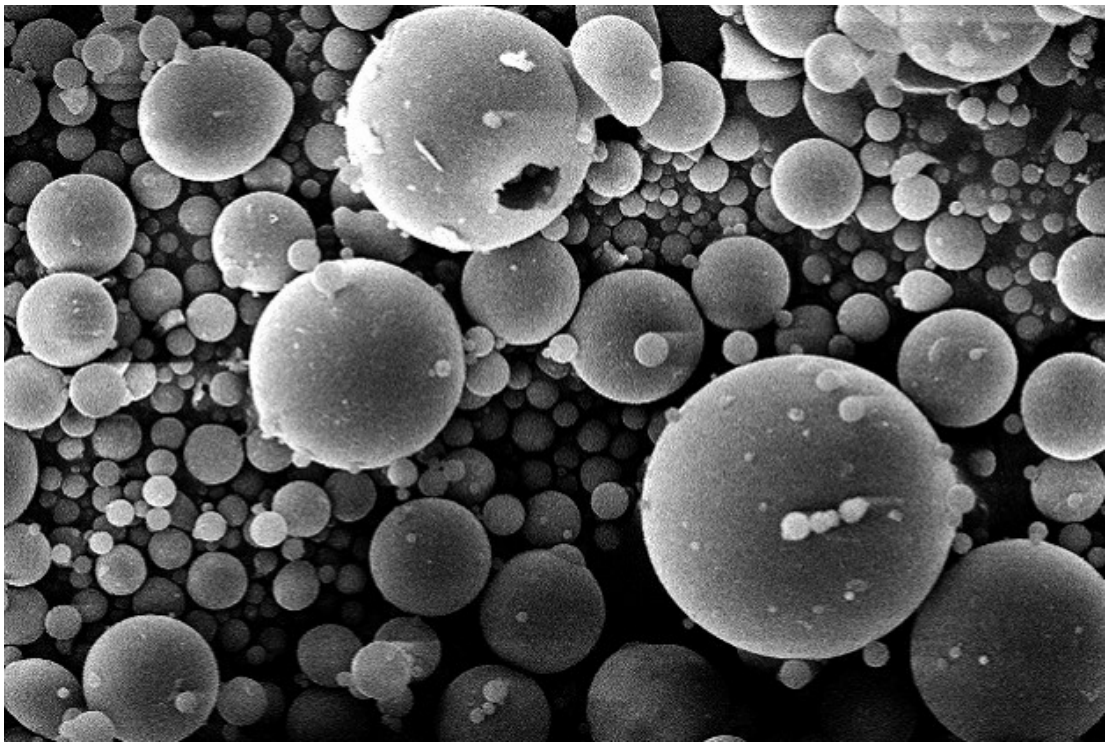

Figura 5: Particelle cenere volante da carbone

Tale caratteristica rende essa ed in particolare la silice in essa contenuta, energicamente reattiva nei confronti di composti basici, tra i quali l'idrossido di calcio, in modo del tutto simile alle pozzolane naturali.

Per quanto riguarda la compatibilità ambientale si riporta il risultato di una sperimentazione [12] dove è evidente l'effetto benefico della cenere volante nei confronti della dilavabilità dei metalli pesanti da una malta cementizia. Ciò è dovuto alla maggior compattezza e minore permeabilità della malta cementizia contenente la cenere volante.

Per quanto concerne le emissioni di radiazioni radon, la cenere, come del resto tutti i sottoprodotti derivanti da processi industriali e riutilizzati in nuove attività di produzione, è stata sottoposta negli anni a numerosi test di valutazione [13]. È stato dimostrato che la sua presenza nei conglomerati cementizi non determina alcun aumento della naturale radioattività; inoltre recenti esperienze hanno dimostrato come un suo impiego nel calcestruzzo comporti una riduzione della esalazione naturale di radon dalle strutture verso l'ambiente esterno.

2.2.2 Cenere volante da RSU

Figura 6: Campione di cenere volante da RSU

Se prima abbiamo parlato di cenere volante da carbone (coal fly ash), ora andiamo a considerare invece un altro prodotto di scarto: la cenere volante proveniente dalla combustione dei rifiuti solidi urbani. [1],[14]

Nella camera di combustione dei termovalorizzatori viene bruciato il rifiuto solido e vengono prodotti composti volatili contenenti metalli tossici altamente nocivi per l'uomo, come piombo, cadmio, mercurio e cromo. Le ceneri leggere (fly ashes), prodotte da tale processo, sono costituite da particelle fini che vengono trasportate dai fumi e successivamente "catturate" dagli impianti di abbattimento polveri, costituiti da elettrofiltri o filtri a maniche, in modo da ridurne l'emissione in atmosfera. Esse, come già detto, contengono una notevole quantità di metalli pesanti molto nocivi per l'ambiente e sono classificate come rifiuto speciale pericoloso (codice CER 19 01 13).

La composizione delle ceneri da incenerimento di RSU è piuttosto varia, in quanto dipende dalla composizione dei rifiuti inceneriti. Tuttavia, gli elementi presenti sono in particolare Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na e Cl. Tra i metalli pesanti invece si possono trovare Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e soprattutto Zn e Pb.

L'incenerimento dei rifiuti produce questi residui solidi che si differenziano in:

- scorie o ceneri pesanti, costituite dal residuo non combustibile dei rifiuti, residui metallici e non metallici e da materiale organico incombusto, comprese le ceneri di griglia, che transitano attraverso le parti mobili e le aperture della griglia (per gli inceneritori dotati di impianto a griglia); rappresentano la frazione più rilevante degli scarti prodotti dal processo di incenerimento (da 200 a 300 kg per ogni tonnellata di rifiuto, in funzione della composizione dello stesso);

- ceneri leggere o volanti, che derivano dai trattamenti di depurazione dei reflui gassosi e ceneri di caldaia, costituite dai sali di metalli condensati

sulle pareti della caldaia di recupero energia; sono prodotte in quantità variabili tra 30 e 60 kg per tonnellata di rifiuto, sono rifiuti pericolosi e vengono generalmente smaltite in discarica previa inertizzazione.

Gli inceneritori di rifiuti solidi urbani producono annualmente in Europa circa 20 milioni di tonnellate di scorie che in molti paesi europei (Germania, Olanda, Francia, Danimarca) vengono in larga parte riutilizzate, mentre in Italia, allo stato attuale, sono destinate per lo più allo smaltimento in discarica.

Da un punto di vista fisico le ceneri di fondo sono caratterizzate da una composizione granulometrica in prevalenza rappresentata da quella di sabbie e ghiaie:

- frazione grossolana o breccia (granulometria maggiore di 5 mm): rappresenta circa il 45% delle scorie ed è costituita in buona parte da vetro, ossidi metallici e residui metallici semifusi, con scarse tracce di materiali incombusti;
- frazione intermedia (granulometria compresa tra 1 e 5 mm): rappresenta circa il 35% delle scorie ed è costituita principalmente da vetro e residui metallici semifusi con scarso tenore di carbonio incombusto;
- frazione fine (granulometria compresa tra 0.1 e 1 mm): è una sabbia fine che costituisce il 10% delle scorie e che contiene silicati di calcio, quarzo e solfati, un buon tenore di ferro e materiale organico incombusto pari a circa il 7%
- frazione finissima e surnatante (granulometria inferiore a 0,1 mm): costituisce circa il 10% delle scorie ed è costituita da calcite, quarzo e silicato di calcio, sali di cloro, fosforo e bromo e un tenore elevato di composti organici (circa il 9%)

La composizione dei rifiuti solidi urbani varia nel tempo e da paese a paese a causa delle differenze socioeconomiche, dei livelli di raccolta differenziata, ecc.; varia di conseguenza la composizione delle ceneri di fondo. In generale la caratterizzazione fisica e chimica della scoria è funzione delle caratteristiche del rifiuto in ingresso al forno, delle condizioni operative, del tipo di inceneritore e dall'efficienza del sistema di abbattimento degli inquinanti presenti nei fumi.

2.2.3 Lolla di riso e cenere

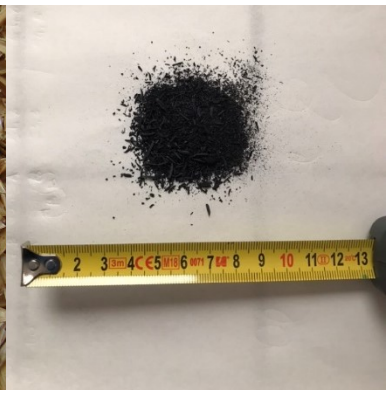

Figura 7 e 8: Lolla di riso e Campione di cenere da lolla di riso

La lolla di riso (rice husk, RH) è un prodotto di scarto derivante dalla lavorazione del medesimo cereale; essa costituisce l'involucro che racchiude il chicco. [15], [16].

Si accomuna per composizione chimica al legno, essendo costituita principalmente da cellulosa, lignina, minerali e silicati.

Nello specifico, il distacco avviene mediante un processo denominato sbramatura del risone, ovvero il riso grezzo (o riso vestito dall'involucro) ottenuto dalla mietitura. Percentualmente il quantitativo di lolla sul risone risulta essere intorno al 20%, percentuale che ovviamente può variare a seconda della varietà di riso, condizioni climatiche e provenienza. Tenendo conto che da 100 kg di risone si ottengono circa 15-20 kg di lolla, è evidente che vi sia una elevata quantità disponibile di lolla sia in Europa che in Italia, basti pensare che nel 2009 la produzione annuale di lolla nel nostro paese ammontava a oltre 300 mila tonnellate.

La composizione chimica della lolla di riso è caratterizzata dalla presenza di silice, la cui percentuale in peso va da 15 al 22%, materiale organico e acqua (circa il 74%), e altri composti (4%) quali Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO e MgO.

La composizione media dei componenti organici presenti nella lolla è costituita prevalentemente da cellulosa (45% circa), lignina ed emicellulosa (gruppo di polisaccaridi complessi presenti nei vegetali).

Risulta essere a tutti gli effetti un ottimo materiale per il conseguimento dell'efficienza termica / igienica / acustica, di un edificio.

1. Permette il raggiungimento di elevate prestazioni tecniche. La conducibilità termica pari a 0,036 W/mk consente alla lolla di riso di essere classificata come

materiale termoisolante. Grazie alla sua bassa densità possiede inoltre ottime caratteristiche come isolante acustico.

2. E' un materiale sano, privo di colle, vernici e affini E' un materiale organico, naturale e anallergico. Migliora la qualità dell'aria di una abitazione in quanto non emette alcuna sostanza nociva come, ad esempio, la formaldeide. Combinata con intonaci naturali favorisce la traspirazione delle pareti, la regolazione dell'umidità e l'assenza di polveri.

3. Non teme l'umidità. L'alto contenuto di silice inibisce la marcescenza. Teme tuttavia l'acqua stagnante e necessità di essere protetta per mezzo di una copertura ed un adeguato isolamento da terra.

4. Non costituisce nutrimento per insetti in quanto non contiene riso o altri tipi di nutrienti. L'elevato contenuto di silice la rende nociva per la loro alimentazione.

Composizione chimica	materia organica 73,87%
	Al_2O_3 1,23%
	Fe_2O_3 1,28%
	CaO 1,24%
	MgO 0,21%
	SiO_2 21,12%
	MnO_2 0,074%
Conducibilità termica	λ 0,036 (W/mK)
Densità	120-140 (Kg/m³)
Grado di umidità	8-10 (%)
Potere calorifico	15,2 (MJ/Kg)
Porosità	93,4 (%)
Ceneri da combustione	17 (%)

Tabella 2: Composizione chimica e caratteristiche fisiche lolla di riso

Dalla sua combustione viene generato un nuovo rifiuto chiamato cenere di lolla di riso (rice husk ash, RHA). Durante il processo di combustione il contenuto di carbonio viene per la maggior parte bruciato, mentre il contenuto di silice rimane invariato. Si possono distinguere due differenti stadi nella combustione della lolla di riso: carbonizzazione e de carbonatazione, la prima è la decomposizione della sostanza volatile della lolla a temperature superiori ai 100°C, fase durante la quale vengono rilasciati gas combustibili e catrame, mentre la seconda è la combustione, che avviene ad alte temperature e in presenza di ossigeno, del carbonio presente nella lolla di riso carbonizzata. La temperatura di fusione della cenere di lolla si aggira intorno ai 1440°C. A seconda del processo di combustione

la RHA può assumere differenti colori e diverse forme strutturali della silice presente nella cenere: il colore bianco indica che vi è stata una completa ossidazione del carbonio, e quindi nella cenere è presente una notevole frazione silicea in fase amorfa; ciò è una conseguenza di un tempo di permanenza prolungato in forno, che ha portato all'ossidazione della maggior parte del carbonio presente. Il colore grigio è invece dovuto alle alte temperature, durante le quali accadono forti interazioni tra gli ioni potassio e di silicato causando la formazione di polisilicato di potassio combinato con carbonio. Se la lolla è pretrattata con acido, una porzione maggiore di potassio sarà rimossa e la cenere non assumerà la colorazione grigia. Una combustione prolungata della cenere a temperature sopra i 700°C porterà alla formazione di cristalli di silice che conferiranno un colore rosa-lilla. I tre colori: bianco, grigio e lilla, indicano la presenza di differenti stati strutturali della silice, rispettivamente: amorfo, di transizione e cristallino.

La composizione chimica della cenere di lolla di riso:

Composto	Percentuale in peso [wt%]
SiO_2	80
Al_2O_3	3.93
SO_3	0.78
F_2O_3	0.41
CaO	3.84
MgO	0.25
Na_2O	0.67
K_2O	1.45
Perdita a 850°C	8.56

Tabella 3: composizione chimica cenere da lolla di riso

2.2.4 Biochar e Hydrochar

Figura 9: Campione di biochar

Il biochar comprende prodotti derivati dalla combustione parziale di materiali organici carbonacei come alberi e piante. [17]

Si tratta di un materiale solido ottenuto dalla conversione termochimica della biomassa in un ambiente a ossigeno limitato. Le proprietà del biochar dipendono dalla tipologia di biomassa di partenza e dalle condizioni termiche (es.: temperatura e tempo di residenza) del processo di sintesi. Si deduce chiaramente che le caratteristiche possono quindi variare in modo considerevole. È un materiale altamente eterogeneo caratterizzato da componenti stabili e molte componenti labili. È caratterizzato principalmente da un elevato contenuto di carbonio organico. La sua struttura del biochar è prevalentemente amorfa ma può contenere anche alcune strutture cristalline di composti aromatici altamente coniugati.

L'hydrochar è un prodotto in qualche modo simile al biochar ma deriva da un processo e condizioni di pretrattamento completamente diversi. Presenta una composizione molecolare principalmente a base di carbonio. Si denota inoltre un'elevata porosità e quindi un'ottima capacità di ritenzione idrica e anche un importante potere adsorbente.

Diversi pretrattamenti termochimici presentano condizioni operative e requisiti parametrici di processo diversi, determinando quindi la formazione di un prodotto finale con caratteristiche fisiche e chimiche diverse.

Pyrolysis, dry-torrefaction, gasification → biochar

Hydrothermal carbonization → hydrochar

Pirolisi

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica durante il quale la biomassa viene riscaldata a temperatura elevata (300–650 1C) in assenza di ossigeno. Il processo porta alla formazione di tre prodotti principali: prodotto solido ricco di carbonio (biochar), materia volatile che può essere ulteriormente e parzialmente condensata alla fase liquida (bio-olio) e i restanti cosiddetti gas "non condensabili", come CO, CO_2, CH_4 e H_2. A seconda del tempo di reazione, della temperatura e della velocità di riscaldamento, il processo di pirolisi è suddiviso in quattro categorie: pirolisi lenta, veloce, flash e intermedia. La pirolisi lenta è considerata il principale processo di pirolisi per la produzione di biochar a causa della maggiore resa solida (25–35%) rispetto agli altri processi. Durante la pirolisi lenta, la biomassa viene riscaldata in un intervallo di temperatura di 300–650 C con un lungo tempo di permanenza (da pochi minuti a un paio d'ore) e basse velocità di riscaldamento (10–30 C / min). Il tempo di reazione, la temperatura, la pressione, le velocità di riscaldamento e il contenuto di umidità iniziale della materia prima sono considerati i principali parametri chiave che incidono sulla resa percentuale e sulle proprietà fisico-chimiche del biochar. Le basse temperature di esercizio e la bassa velocità di riscaldamento favoriscono l'elevata resa del prodotto solido, dove l'alta temperatura di funzionamento e l'elevata velocità di riscaldamento mostrano un'influenza significativa sulla percentuale di carbonio, HHV e la superficie della BET del biochar. Nell'ambito di un tipico processo di pirolisi lenta, i tre prodotti finali sono approssimativamente distribuiti nello stesso rapporto

Gassificazione

La gasificazione è un processo di combustione parziale della biomassa a un intervallo di temperatura molto elevato (600–1200 1C) per brevi periodi di permanenza (10–20 s). Il prodotto principale della gassificazione è una miscela di gas (CO, H_2 e CO_2), noto anche come Syngas (gas sintetico) o gas di produzione ed è esso stesso un combustibile. Tecnicamente in un contenitore ideale non viene prodotto biochar, poiché la maggior parte del materiale organico viene convertito in gas e ceneri. Tuttavia, nella pratica reale, il processo finisce con una piccola resa (10%) di biochar. Il biochar prodotto dal processo di gassificazione contiene un'alta quantità di metalli alcalini e alcalino terrosi (Ca, K, Si, Mg, ecc.) e idrocarburi poliaromatici (IPA) che sono composti altamente tossici prodotti da reazioni ad alta temperatura. Pertanto, l'utilizzo di tali sottoprodotti tossici è potenzialmente problematico e occorre prestare attenzione

Torrefazione a secco

La torrefazione a secco, nota anche come lieve pirolisi, è un processo durante il quale la biomassa viene riscaldata in atmosfera inerte a temperature di circa 200–300 1 ° C per tempi di permanenza da 30 minuti a un paio d'ore. Questo processo provoca una perdita di massa di circa il 30%, con solo il 10% dell'energia contenuta nella biomassa persa sotto forma di gas. Pertanto, la densità di energia specifica del prodotto solido torrefatto viene aumentata. Il processo di torrefazione ha acquisito un notevole interesse nel campo della bioenergia come importante fase di preelaborazione per migliorare le proprietà fisico-chimiche della biomassa per la combustione. Tuttavia, la biomassa della torre non può essere definita un "biochar", poiché la torrefazione è solo l'inizio del processo di pirolisi; pertanto la biomassa della torre contiene ancora alcuni composti organici volatili (composti di biomassa originali). Per quanto riguarda le sue proprietà fisico-chimiche, la biomassa fortificata ha proprietà intermedie rispetto a quella della biomassa grezza e del biochar.

Torrefazione umida

La carbonizzazione idrotermale (HTC), nota anche come torrefazione umida, è un processo termochimico di conversione di materie prime organiche in un prodotto solido ad alto contenuto di carbonio. HTC viene eseguito nell'intervallo di temperatura di 180–260 C durante il quale la biomassa viene immersa in acqua e viene riscaldata in un sistema confinato sotto pressione (2–6 MPa) per 5–240 min. Di solito la pressione di reazione non è controllata nel processo ed è autogena con la pressione di vapore di saturazione dell'acqua (acqua subcritica) corrispondente alla temperatura di reazione. Le recenti attività di ricerca sull' HTC sono focalizzate sulla produzione di prodotti solidi (hydrochar) che hanno diverse applicazioni a valore aggiunto nel settore e nell'ambiente. (bioolio miscelato con acqua) e piccole frazioni di gas (principalmente CO_2). Le proprietà e la distribuzione percentuale dei prodotti finali dipendono fortemente dalle condizioni di processo.

CAPITOLO III

FOTOCATALISI

3.2 Cos'è la fotocatalisi?

Figura 10: Schema fotocatalisi

Nel 1972 Fujishima e Honda, due scienziati giapponesi, cercarono di dividere l'acqua in idrogeno e ossigeno con la luce del Sole, proprio come fanno le piante. L'esperimento riesce, ma il vero dato interessante è che una particolare miscela di composti del titanio (Anatasio e Rutilo, due diverse forme cristalline del biossido di titanio - TiO_2) è capace di promuovere come nessun altro questa reazione chimica, la fotocatalisi.

La fotocatalisi è, come già introdotto, il fenomeno nel quale una sostanza, il foto catalizzatore, modifica la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce

La fotocatalisi, tra i vari processi di ossidazione avanzata è quello che ha trovato più largo impiego; si tratta di una reazione chimica che imita la fotosintesi clorofilliana degli alberi nell'assorbire e trasformare le sostanze inquinanti in elementi non nocivi.

Si tratta quindi di un insieme di reazioni fotochimiche rese possibili da un catalizzatore sensibile alla luce. I foto catalizzatori classici sono dati da composti metallici quali ossido di zinco, ossido di cerio (IV), solfuro di zinco, solfuro di cadmio, diossido di stagno, ossido di zirconio, ecc.

3.3 Il processo

Il processo fotocatalitico è sfruttato per purificare l'aria riducendo la concentrazione di particelle inquinanti sospese in atmosfera mediante l'azione del catalizzatore e per azione dei raggi solari. In particolare, la fotocatalisi va a neutralizzare l'ossido di azoto.

Il fotocatalizzatore favorisce la reazione senza esaurirsi, infatti esso avvia una reazione chimica, senza però che esso si trasformi, rimanendo dunque uguale come reagente e come prodotto della reazione, a meno che non venga dilavato via per abrasione o dilavamento. Il prefisso "foto" significa che la sostanza che funge da catalizzatore (o acceleratore) viene attivata tramite la luce, ovvero l'abbassamento dell'energia di attivazione della reazione avviene grazie alla presenza di luce. Grazie all'energia luminosa i fotocatalizzatori provocano la creazione di reagenti fortemente ossidanti che sono in grado di decomporre le sostanze organiche e parte delle sostanze inorganiche presenti nell'atmosfera favorendo così la più rapida decomposizione degli inquinanti presenti nell'ambiente ed evitandone l'accumulo. Quando una particella di inquinante viene a contatto con il biossido di titanio, essa viene decomposta e si trasforma in anidride carbonica, azoto e qualche sale (che verrà poi lavato via dalla pioggia).

Il migliore foto catalizzatore conosciuto è il biossido di titanio, nella particolare configurazione cristallina dell'anatasio, una sostanza chimica in grado di generare, qualora irradiata con radiazione di lunghezza d'onda inferiore a 400nm, uno stato eccitato estremamente stabile, il cui decadimento nel tempo è lento e consente un elevato rendimento delle reazioni connesse alla fotocatalisi.

Gli ossidi di azoto, NO e NO_2, costituiscono allo stato attuale uno degli inquinanti atmosferici con maggiore impatto sulla salute e sull'ambiente.

3.4 Il biossido di titanio

Il biossido di titanio è un semiconduttore dotato di una elevata reattività per cui può essere chimicamente attivato dalla luce solare ultravioletta naturalmente presente nella radiazione. Questa proprietà è dovuta al fatto che tale ossido è un semiconduttore, ovvero un materiale con proprietà di conduzione elettriche intermedie tra quelle tipiche di un metallo (conduttore) ed un isolante (nonconduttore).

Il fotocatalizzatore ideale deve avere le seguenti caratteristiche:

- Elevato tasso di reattività quando irradiati da energia di gap (o superiori)
- Foto-stabilità
- Inattività rispetto a sostanze chimiche e biologiche
- Bassi costi e facile reperibilità

Molti semiconduttori come TiO_2, ZnO, ZrO_2, CdS, MoS_2, Fe_2O_3, WO_3, sia allo stato puro che drogati, sono stati esaminati e sperimentati come foto catalizzatori per la decomposizione degli inquinanti nell'aria e nell'acqua, ma il TiO_2 è stato così largamente sviluppato perché economico e perché presenta una foto stabilità davvero molto elevata.

Si presenta in natura sotto 3 forme cristalline: rutilo, anatasio e brookite. Le sequenze di trasformazioni che portano alle tre diverse forme cristalline, dipendono dalle dimensioni iniziali delle particelle, fattore che determina la stabilità termodinamica della forma cristallina.

Tra esse, risulta particolarmente attivo l'anastasio forma minerale del biossido di titanio che si trova nella forma di piccoli cristalli di colorazione scura, isolati e sviluppati in modo netto e che cristallizzano con sistema tetragonale. L'anatasio è anche sensibile alla parte più estrema dello spettro visibile corrispondenti al blu-violetto (lunghezza d'onda inferiore di 410 nm). Anche la forma cristallina del rutilo risulta essere abbastanza attiva oltre ad essere la forma polimorfa del biossido di titanio più diffusa e più facile da reperire all'interno di rocce. Il rutilo è largamente impiegato in applicazioni che richiedono pigmenti forti, come pitture, grazie al suo elevato indice di rifrazione; mentre l'anatasio è utilizzato per applicazioni fotocatalitiche. Al contrario, pochi studi sono stati effettuati sulla forma della brookite a causa della sua difficoltà di produzione.

Nonostante le grandi potenzialità riconosciute al TiO_2 nel settore delle costruzioni, rimangono ancora molti dubbi riguardanti la sua efficacia nelle applicazioni reali al variare del materiale di supporto, la sua efficacia nel lungo termine, il reale effetto autopulente nell'ambiente reale (le sue abilità vengono spesso testate con test di laboratorio che ovviamente semplificano le condizioni

di esposizione) e nel suo impatto sull'ambiente e sulla salute dell'uomo, è per questo che molti articoli scientifici hanno e stanno tutt'ora investigando questi aspetti.

3.5 Normative foto attività

I prodotti fotocatalitici in grado di abbattere l'inquinamento atmosferico sono da poco rientrati nelle "linee guida per l'utilizzo di sistemi innovativi finalizzati alla prevenzione e riduzione dell'inquinamento ambientale" indicate dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio con decreto ministeriale del 1° aprile 2004 in attuazione della legge 16 gennaio 2004 n. 045. L'elenco dei sistemi e delle tecnologie innovative redatto dal Ministero dell'Ambiente con il codice ST001, riporta i materiali fotocatalitici essere: malte, pavimentazioni, pitture, intonaci e rivestimenti contenenti sostanze fotocatalitiche con diossido di titanio per la riduzione di ossidi di azoto (NOx), VOCs, batteri ed altri inquinanti. L'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI) ha normato dei metodi di prova per materiali da costruzione con attività fotocatalitica. I metodi di prova elaborati dall'UNI valutano l'efficacia di queste proprietà e costituiscono un riferimento comune che consenta di effettuare misure confrontabili per prodotti fotocatalitici diversi.

I metodi esaminati dall'UNI hanno riguardato:

– La misura per la decomposizione di composti organici sulla superficie di prodotti fotocatalitici.

– La misura, mediante chemiluminescenza, della degradazione di ossidi di azoto (NO e NOx) in flussi gassosi convogliati su materiali fotocatalitici.

– La misura, mediante gascromatografo, della degradazione di composti organici volatili quali benzene, etilene, etilbenzene e o-xilene (BETEX), in flussi gassosi diretti su materiali fotocatalitici.

Da tali metodologie, l'UNI, ha ricavato le seguenti norme, relative alla:

1. determinazione dell'attività di degradazione catalitica di microinquinanti organici in aria (norma UNI 11238:2007, parte 1: materiali fotocatalitici cementizi per uso edile, parte 2: materiali fotocatalitici ceramici per uso edile).

2. Determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto in aria, da parte di materiali inorganici fotocatalitici (norma UNI 11247:2007).

3. Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici, in fase liquida, utilizzando il metodo della Rhodammina B, un colorante organico (norma UNI 11259:2008). Ad oggi, in Italia, l'Italcementi ha creato diversi progetti dimostrativi per verificare l'effettiva efficacia fotocatalitica di malte e cementi rivestiti di TiO_2 che eliminino dall'ambiente NOx e SOx mineralizzandoli in forme non nocive, come, ad esempio, NO_3^- e SO_4^{2-}.

Conclusioni

A seguito del lavoro e dello studio di caratterizzazione eseguito sui vari prodotti di scarto provenienti da diversi processi industriali possiamo trarre alcune considerazioni.

Ai giorni nostri e ormai da diversi anni si sente sempre più parlare, su giornali, telegiornali, documentari, di come l'attività dell'uomo stia sempre di più intaccando la sfera ambientale del nostro pianeta: inquinamento dell'aria, contaminazione delle acque, tonnellate di rifiuti di ogni genere che non trovano una collocazione.

Sulle idee dell'economia circolare siamo quindi andati a raccogliere e studiare gli scarti di processi industriali con l'obiettivo di riutilizzarli come materie prime in altri processi: non è detto che gli scarti di qualcuno non possano essere risorse di qualcun altro.

Studiando e approfondendo la fotocatalisi, il biossido di titanio e i prodotti di supporto tradizionali, ci siamo messi ad esaminare le caratteristiche chimiche e fisiche di questi scarti, di diversa provenienza e composizione. Siamo andati a ricercare quindi quei requisiti fondamentali che caratterizzano un buon supporto per il biossido di titanio nel processo di fotocatalisi.

Bibliografia e sitografia

Capitolo 1

[1] Dispense dal corso "Tecnologie applicate al trattamento dei rifiuti solidi".
[2] Mark Esposito, Terence Tse e Khaled Soufani. Avanzata dell'economia circolare.
[3] Ellen Macarthur foundation. Circular economy.
[4] Storie di economia circolare.
[5] Normative economia circolare. Commissione europea

Capitolo 2

[6] Pierpaoli, M., Zheng, X., Bondarenko, V., Fava, G., & Ruello, M. L. (2019). Paving the Way for A Sustainable and Efficient SiO2/TiO2 Photocatalytic Composite. Environments, 6(8), 87.
[7] Bondarenko, V. V., Ruello, M. L., Bondarenko, A. V., Petukhova, G. A., & Dubinin, L. A. (2019). A Study of the Adsorption–Structural Parameters and Photoactivity of TiO 2/Kaolinite Composite. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 55(2), 217-233.
[8] Disidry ® Silicagel.
[9] ZeoCalce | Materiale per il restauro conservativo, il risanamento edile e la bioedilizia.
[10] General Admixtures. Micro-pozz PFA.
[11] Rissanen, J., Giosué, C., Ohenoja, K., Kinnunen, P., Marcellini, M., Ruello, M. L., ... & Illikainen, M. (2019). The effect of peat and wood fly ash on the porosity of mortar. Construction and Building Materials, 223, 421-430
[12] I. Hohberg, P. Schiessl. Influence of concrete technology parameters on the leaching behaviour of mortars and concretes.
[13] I. Hoheberg, P. Schiessl Radiazioni naturali dai materiali da costruzione, ed in particolare dal calcestruzzo con sottoprodotti industriali, Institute for Building Materials Research, research report No. F433, (1995).
[14] Fabio Guerra. Impiego di Bottom e Fly ash per lo sviluppo di composti polimerici.
[15] RiceHouse.
[16] Valeria Balboni. Riutilizzare gli scarti del riso: dall'alimentazione alla bioedilizia, tutte le strategie per valorizzare i sottoprodotti della produzione del cereale.

[**17**] Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45, 359-378.

Capitolo 3

[**18**] Valentina Guerra, Alberto Fregni, Luca Venturi. Attività fotocatalitica del biossido di titanio applicato ai materiali da costruzione. Analisi delle prestazioni in funzione della tipologia di supporto e della tecnica di deposizione.
[**19**] David Maria Tobaldi, Giorgio Timellini, Antonella Tucci. Materiali ceramici per edilizia con funzionalità fotocatalitica.
[**20**] Pierpaoli, M., Zheng, X., Bondarenko, V., Fava, G., & Ruello, M. L. (2019). Paving the Way for A Sustainable and Efficient SiO2/TiO2 Photocatalytic Composite. Environments, 6(8), 87.
[**21**] Gian Luca Guerrini, Laurent Guillot. Realizzazione di edifici con utilizzo di cementi fotocatalitici.
[**22**] Normative fotoattività. UNI.

Fine.

UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE