

Da scarti a materie prime seconde: percorsi e tecnologie verso un uso sostenibile delle risorse materiali

SERENA CHIARA TARANTINO*

Abstract. *Awareness of the finite nature of many resources, including the issue of scarcity of many elements, has grown enormously in recent decades. It has become painfully obvious that the linear path of production, in which scarce resources are consumed and their value-added products are degraded to waste, is the cause of many impending global crises such as climate change, declining biodiversity, food and water, and energy shortages. The international community has begun to explore possible pathways for the transition to a circular economy, where materials and end-of-life products are conceived as resources rather than waste. This means closing material cycles, reducing the need for raw materials and waste disposal. Adherence to the principles of the circular economy is the vision by which governments and society at large are committed to addressing these challenges and one of the priority economic development concepts underpinning current EU policy in the field of environmental protection. The report will describe alkaline-activated materials, proposed as potentially low environmental footprint cements. Three different applications of these materials will be illustrated, for the conservation of built Cultural Heritage, for the production of alternative cements from local production waste, and for wastewater treatment. The application versatility of these materials is accompanied by the possibility of synthesising them from a wide variety of materials and waste, which can then be transformed into secondary raw material by the alkaline activation process in order to take a step towards implementing closed-loop material flows.*

1. Introduzione

1.1. Motivo dell'interesse e contesto

L'uso annuale di risorse a livello globale ha raggiunto quasi 90 miliardi di tonnellate nel 2017 e potrebbe più che raddoppiare entro il 2050. A

* Professoressa associata, Dip. di Chimica, Università di Pavia, Viale Taramelli, 12, 27100 Pavia; e-mail: serenachiara.tarantino@unipv.it.

livello globale, la produzione e il consumo di materiali si scontrano con vincoli ambientali in quasi tutti i settori, tra cui la biodiversità delle specie, il cambiamento di destinazione d'uso dei terreni, gli impatti climatici e i flussi biogeochimici. La mitigazione dell'impatto dell'uso dei materiali è urgente e complessa, richiede una valutazione proattiva delle conseguenze indesiderate e richiede approcci sistemici multidisciplinari.

L'uso globale dei materiali è dominato dai materiali da costruzione. Il cemento Portland, diventato onnipresente, è stato utilizzato in quantità così elevate in tutto il mondo che i prodotti di idratazione del cemento Portland sono considerati uno dei marcatori chiave dell'*Antropocene*, corrispondente al periodo di tempo in cui la crosta terrestre è stata influenzata in modo più marcato dalle attività umane. I trattamenti termici coinvolti nella produzione del cemento sono una grande fonte di emissioni di anidride carbonica (CO₂). Ogni anno vengono prodotti più di 4 miliardi di tonnellate di cemento¹, che comportano circa il 5-8% delle emissioni globali di CO₂².

Nel tentativo di decarbonizzare il settore del cemento e del calcestruzzo, o almeno di ridurre notevolmente le emissioni associate, sono molte le strategie che possono essere messe in atto³. Non vi è una singola soluzione, ma piuttosto vi è oramai un largo consenso sulla necessità di sviluppare e utilizzare un insieme di approcci responsabili dal punto di vista ambientale per la fornitura di materiali da costruzione, ciascuno dei quali riesca a garantire il raggiungimento dei risultati desiderati in termini ingegneristici ed economici in determinati scenari e contesti geografici. In quest'ottica, la diversificazione della gamma di materiali, processi e tecnologie disponibili è considerato un approccio chiave e sono in corso numerosi studi su leganti cementizi alternativi al cemento Portland, fra cui i materiali attivati da alcali. Questi hanno suscitato grande interesse in ambito accademico e commerciale negli ultimi venti anni o più, perché caratterizzati da un potenziale di impatto molto elevato se impiegati in applicazioni appropriate. Essi inoltre possono essere prodotti a partire da una larga gamma di materiali, inclusi scarti, contribuire a aumentare i flussi di materiali in vita e implementare un uso circolare di materiali e risorse.

¹ *US Geological Survey: Mineral commodity summaries*. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-cement.pdf>

² *Chatham House Report, Making concrete change*, 2018.

³ G. Habert, S.A. Miller, V.M. John, J.L. Provis, A. Favier, A. Horvath, K.L. Scrivener, *Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries*, in «Nature Reviews Earth & Environment», 1, 2020, pp. 559-573.

In questo articolo verranno brevemente introdotti i materiali ad attivazione alcalina e quindi verranno descritti tre esempi di applicazioni in campi molto diversi fra loro, volti a illustrare la versatilità e potenzialità di questi materiali.

1.2. Materiali ad attivazione alcalina e geopolimeri

L'attivazione alcalina è il termine generico che si riferisce ad una serie di reazioni che avvengono tra un silicato solido (definito "precursore") e una soluzione acquosa basica (detta "attivatore alcalino") per produrre un materiale legante che ha consistenza lapidea. I prodotti finali, generati dopo un adeguato processo di indurimento, danno origine a materiali meccanicamente resistenti e chimicamente durevoli. Il precursore solido può essere un silicato di calcio, come nell'attivazione alcalina dei clinker più convenzionali, o un materiale più ricco in alluminosilicati, come scorie metallurgiche, pozzolane naturali, ceneri volanti o ceneri pesanti. Gli attivatori alcalini possono includere idrossidi alcalini, silicati, carbonati, solfati, alluminati o ossidi, essenzialmente qualsiasi sostanza solubile che possa fornire cationi di metalli alcalini, aumentare il pH della miscela di reazione e accelerare la dissoluzione del precursore solido.

Oggi i materiali prodotti da questa reazione sono noti soprattutto come materiali ad attivazione alcalina⁴ o cementi alcalini, anche se nel tempo sono stati coniat i termini diversi, tra cui il diffuso nome di *geopolimeri*. Questi ultimi sono in molti casi considerati un sottoinsieme degli AAM, in cui la fase legante è quasi esclusivamente costituita da alluminosilicati.

La tecnologia dell'attivazione alcalina è precedente a entrambe queste denominazioni, con un primo brevetto depositato da Kühl nel 1908⁵, gli studi condotti da Purdon⁶ negli anni '30-'50 del XX secolo e l'ampio programma di ricerca, sviluppo e produzione su scala commerciale sviluppato dal lavoro di Glukhovsky a partire dagli anni '50 del secolo scorso⁷. Negli anni '70, Davidovits contribuì a dare ampia risonanza all'attivazione alcalina, sviluppando e brevettando materiali ottenuti dall'attivazione alcalina del metacaolino. Egli introdusse il nome di 'geopolimeri', oggi largamente

⁴ L'acronimo normalmente associato a questi materiali è AAM, che deriva dall'inglese Alkali-Activated Materials.

⁵ H. Kühl, *Slag cement and process of making the same*, US Patent 900, 939, 1908.

⁶ A.O. Purdon, *The action of alkalis on blast-furnace slag*, in «Journal of the Society of Chemical Industry Transactions and Communications», 59, 1940, pp. 191-202.

⁷ V.D. Glukhovsky, *Soil Silicates*, Gosstroyizdat Ukrainy Publishing, Kiev 1959.

conosciuto e utilizzato, termine che evidenzia le analogie tra questi materiali sintetici e le strutture tridimensionali silico-alluminate dei minerali tectosilicati, come i feldspatoidi e le zeoliti⁸.

Una descrizione dello stato dell'arte di questi materiali e dei loro recenti sviluppi, nonché una rassegna della letteratura esistente, sono disponibili in alcuni *keynote paper*⁹ e libri¹⁰.

La struttura su scala nanometrica degli AAM a basso contenuto di calcio consiste in un gel di sodio-alluminio-silicato-idrato (o N-A-S-H nella notazione dei chimici del cemento) in cui gli ambienti di silicio predominanti sono $\text{SiQ}^4(2\text{Al})$ e $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$. Nella notazione $\text{SiQ}^n(m\text{Al})$, n e m si riferiscono rispettivamente al numero di ossigeni ponte e di gruppi AlO_4 che circondano un atomo di silicio anch'esso in coordinazione tetraedrica. La struttura dei geopolimeri è una rete tridimensionale di gruppi TO_4 , ovvero tetraedri con al centro atomi di Si oppure di Al coordinati da quattro atomi di ossigeno, altamente interconnessa e orientata in modo casuale, per cui viene talvolta definita pseudo-zeolitica, e contenente zeoliti nanometriche¹¹. Se invece si utilizzano materie prime ad alto contenuto di calcio, la struttura consiste in un gel di calcio-(sodio)-alluminosilicato-idrato, cioè C-(N)-A-S-H, con catene parzialmente reticolate contenenti ambienti SiQ^2 e $\text{SiQ}^2(1\text{Al})$.

2. Alcuni esempi e applicazioni

2.1. Materiali ad attivazione alcalina per la conservazione dei Beni Culturali

La potenziale applicabilità dei materiali attivati da alcali nel campo della conservazione dei Beni Culturali è stata finora poco esplorata¹². Tuttavia, si

⁸ J. Davidovits, *Geopolymers – inorganic polymeric new materials*, in «Journal of Thermal Analysis», 37, 1991, pp. 1633-1656.

⁹ C. Shi, B. Qu, J.L. Provis, *Recent progress in low-carbon binders*, in «Cements and Concrete Research», 2019, 122, pp. 227-250.

¹⁰ *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* (ed. F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasit), Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, 2014.

¹¹ J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, *Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results*, in «Chemistry of Materials», 2005, 17, 30753085.

¹² Cfr. K. Elert, E.S. Pardo, C. Rodriguez-Navarro, *Alkaline activation as an alternative method for the consolidation of earthen architecture*, in «Journal of Cultural Heritage», 2015, 16, pp. 461-469; C.F.M. Geraldès, A.M. Lima, J. Delgado-Rodrigues, J.M. Mimoso, S.R.M. Pereira, *Geopolymers as potential repair material in tiles conservation*, in «Applied Physics A», 2016, 197; A. Loureiro A.M.S. Loureiro, S.P.A. Paz, M. do Rosário Veiga, R.S. Angélica,

potrebbero ipotizzare diverse applicazioni per la conservazione e il trattamento dell'arte e dell'architettura antica ma anche contemporanea, nonché degli oggetti in pietra naturale e artificiale. Ad esempio, i materiali ad attivazione alcalina potrebbero trovare impiego per rattoppare intonaci esposti, riempire lacune, ricomporre giunti in muratura, ma anche come adesivi o sigillanti.

I materiali per la conservazione devono garantire la compatibilità funzionale ed estetica con i materiali antichi rimasti e con l'intera costruzione. La compatibilità dipende dalle caratteristiche del supporto, quindi la compatibilità deve essere tarata su ogni caso particolare e la formulazione dei materiali deve essere studiata anche in funzione della destinazione d'uso. A causa della grande variabilità e delle diverse tipologie di strutture murarie presenti nel nostro Patrimonio Culturale, è necessaria una conoscenza specifica sia dei materiali da riparare sia di quelli da restaurare. Lo studio dell'interazione tra i materiali nuovi e quelli storici, che comprende analisi chimiche, compositive e tessiturali dell'interfaccia tra il materiale originale e quello nuovo, è un prerequisito per valutare l'idoneità e l'applicabilità dei nuovi materiali da restauro.

In anni recenti il nostro gruppo di ricerca ha studiato l'interazione tra i geopolimeri a base di metacaolino e due pietre ornamentali ampiamente utilizzate nell'architettura storica italiana: la Pietra Serena (arenaria; di seguito etichettata PS) e la Pietra di Angera (dolomia; PA)¹³.

I geopolimeri sono stati sintetizzati a partire da un caolino di alto grado costituito da caolinite e quarzo e da una soluzione di silicato di sodio come attivatore alcalino. Sono quindi state preparate malte a base di geopolimeri mescolando il legante con polveri ottenute dalla macinazione delle due pietre ornamentali. Considerato che solo la caolinite partecipa al processo di attivazione alcalina, un'accurata caratterizzazione mineralogico-cristallografica del caolino impiegato è stata necessaria per valutarne la reattività, definire così i rapporti stechiometrici e ottenere un materiale legante amorfo ed evitare che alcali non reagiti potessero portare alla formazione di efflorescenze che possono arrecare danno al materiale lapideo da consolidare.

Assessment of compatibility between historic mortars and lime-metakaolin restoration mortars made from amazon industrial waste, in «Applied Clay Science», 2020, 198, 105843.

¹³ Cfr. M. Clausi, S.C. Tarantino, L.L. Magnani, C. Tedeschi, M.P. Riccardi, M. Zema, *Metakaolin as precursor of materials for applications in Cultural Heritage: geopolimer-based mortars with ornamental stone aggregates*, in «Applied Clay Science», 2016, 132-133, pp. 589-599; M. Clausi, L.L. Magnani, R. Occhipinti, M.P. Riccardi, M. Zema, S.C. Tarantino, *Interaction of metakaolin-based geopolymers with natural and artificial stones and implications on their use in Cultural Heritage*, in «International Journal of Conservation Science», 2016, 7, pp. 871-884.

Le due malte ottenute presentano proprietà meccaniche (resistenze a compressione) in accordo con quelle raccomandate dalle normative per le malte da muratura di classe M20, ovvero quella con le prestazioni maggiori, e comunque inferiori a quelle delle pietre ornamentali utilizzate, caratteristica utile nell'ottica di utilizzarle come materiale per la riqualificazione.

La porosità delle malte è confrontabile con i valori di porosità delle due pietre. Questo aspetto risulta importante in vista di un'applicazione a casi concreti, perché si andrebbe ad utilizzare un materiale con caratteristiche confrontabili al substrato da riparare. L'aspetto della porosità va attentamente esaminato in vista di un'applicazione di queste malte nel contesto della conservazione dei Beni Culturali poiché è legato all'acqua e ai suoi movimenti all'interno dei materiali. L'acqua è uno degli agenti che può arrecare più danni ai manufatti poiché la sua presenza è legata a fenomeni quali la possibile cristallizzazione di sali, la corrosione meccanica e i fenomeni di *weathering*.

Si può valutare l'adesione tra malta e roccia mediante l'osservazione dei campioni allo stereomicroscopio e al microscopio elettronico a scansione. In Figura 1 si può osservare come la malta a base geopolimero aderisca bene a entrambe le rocce poiché, per la sua fluidità, penetra nella porosità superficiale di queste senza creare vuoti o fratture, saldando i due materiali. Da sottolineare che in entrambi i campioni non è osservabile un bordo di reazione. Ciò è senza dubbio un risultato positivo che incentiva l'utilizzo di questi materiali anche in eventuali interventi su manufatti danneggiati o deteriorati e permette eventualmente di rimuovere se necessario la malta senza danneggiare il supporto lapideo.

Le malte preparate con polveri di PS e PA come additivi minerali possono trovare applicazione come malte da decorazione o come malte di sigillatura e

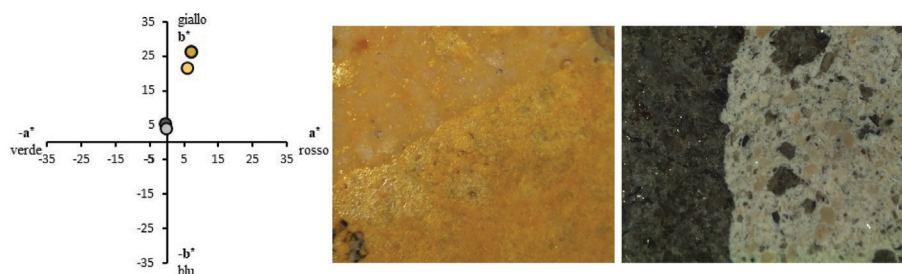


Fig. 1. Caratteristiche fisico-meccaniche delle malte a base geopolimero con polveri di pietre ornamentali. Il grafico a sinistra mostra le coordinate colorimetriche dei campioni di malta e delle corrispondenti pietre ornamentali: Pietra d'Angera (cerchi gialli) e Pietra Serena (cerchi grigi). Le immagini allo stereomicroscopio mostrano come le malte aderiscano senza che si creino vuoti o fratture all'interfaccia tra i due materiali.

riparazione di piccole lacune in murature e manufatti lapidei. Per questi scopi, anche le loro caratteristiche estetiche devono essere simili a quelle della pietra originale. Entrambe le malte si presentano con un colore simile alle pietre naturali utilizzate per la loro sintesi. La differenza nell'aspetto visivo dei campioni si può valutare e quantificare mediante misure colorimetriche (Fig. 1). In entrambi i casi, si può notare che tale differenza è piccola, ma comunque distinguibile dall'occhio umano, come stabilito dalle norme inerenti alle proprietà dei materiali da restauro.

2.2. Materiali ad attivazione alcalina ottenuti da scarti della coltivazione delle pietre ornamentali

I leganti alcalini possono essere generati da un'ampia gamma di precursori alluminosilicatici, con disponibilità, reattività, costi e valore diversi a livello mondiale. Il fattore chiave da valutare per determinare la probabilità di adozione e utilizzo dei leganti ad attivazione alcalina in qualsiasi luogo specifico è la disponibilità locale di materie prime adeguate. Vanno quindi valutate le catene di approvvigionamento in termini non solo di volumi disponibili ed economici, ma anche ambientali. Affinché gli AAM diventino un'opzione vantaggiosa per l'ambiente, il trasporto delle materie prime deve ovviamente essere ridotto al minimo, in quanto può dominare l'impronta di emissioni del legante nel suo complesso.

In tutto il mondo si estraggono grandi volumi di pietre ornamentali. La produzione mondiale di pietra da taglio è stimata in circa 155 milioni di tonnellate, di cui circa il 70% è prodotto da soli sei Paesi tra cui l'Italia. Grandi quantità di rifiuti sono correlati a questa industria. L'utilizzo degli scarti della coltivazione delle pietre ornamentali come materiali da costruzione sembra essere una soluzione valida al problema dell'accumulo di rifiuti, riducendo al contempo i costi nonché l'estrazione di materie prime, dunque preservando le risorse naturali.

Il potenziale come precursore nell'attivazione alcalina del fango risultante dalla coltivazione della Pietra Serena, una delle pietre più estratte e utilizzate nell'architettura italiana, è stato oggetto di studi recenti¹⁴. Questi fanghi vengono per lo più smaltiti in discarica, rappresentando un grave problema

¹⁴ Cfr. R. Occhipinti, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, S.C. Tarantino, M. Zema, *Sulfate-bearing clay and Pietra Serena sludge: raw materials for the development of alkali activated binders*, in «Construction and Building Materials», 2021, 301, 124030; M. Clausi, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, S.C. Tarantino, M. Zema, *Reuse of waste sandstone sludge via alkali activation in matrices of fly ash and metakaolin*, in «Construction and Building Materials», 2018, 172, pp. 212-223.

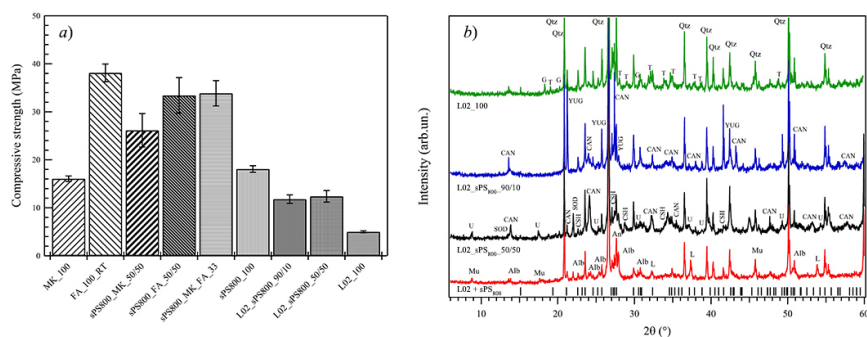


Fig. 2. a) Resistenza alla compressione dei diversi campioni attivati con alcali dopo 28 giorni (media di dodici prove). b) Diffattogrammi dei campioni di geopolimeri ottenuti da L02 puro (L02_100; verde), e da miscele di L02 con fanghi di Pietra Serena al 10% (L02_sPS800_90/10; blu) e al 50% (L02_sPS800_50/50; nero); per confronto è mostrato anche il diffattogramma di una miscela dei due precursori prima dell'attivazione alcalina (linea rossa). Le barre nere indicano le posizioni dei riflessi dei feldspati. G = Gibbsite; T = Thenardite; Qtz = Quarzo; CAN = zeolite di tipo CAN, CSH = Killalaite, U = fase U, SOD = zeolite di tipo SOD; YUG = zeolite di tipo YUG; Mu = Muscovite, Alb = Albite; L = Calce. Figg. rielaborate da Ref. 17 e 18.

ambientale ed economico. Se adeguatamente trattato, questo residuo potrebbe però essere utilizzato come materia prima seconda, riducendo così il conferimento in discarica e lo scavo di materiali primari.

La versatilità del processo di attivazione alcalina permette di impiegare l'uso congiunto di diversi materiali come precursori. In questo modo diventa possibile iniziare a costruire le basi per la progettazione di materiali che possano raggiungere un equilibrio tra obiettivi tecnici e aumentare l'efficienza delle risorse. In quest'ottica, è stata valutata l'attivazione alcalina di miscele di questo fango con metacaolinite, ceneri volanti e con un'argilla toscana di scarto (L02). Quest'ultima è un'argilla caolinica contenente alunite, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, un solfato che ne ostacola l'uso nell'industria ceramica a causa del rilascio di SO_3 ad alta temperatura. Tuttavia, l'alunite può essere una preziosa fonte di potassio e alluminio nell'attivazione alcalina.

Un'adeguata caratterizzazione chimico-mineralogica è fondamentale per valutare gli eventuali pretrattamenti, la reattività delle fasi coinvolte e le loro trasformazioni allo scopo di trasformare i fanghi di scarto in materie prime seconde e quindi in nuovi materiali.

Le polveri dei precursori sono state miscelate in diverse proporzioni di peso e lasciate reagire con una soluzione di NaOH 8M utilizzando un rapporto liquido/solido che desse una lavorabilità soddisfacente. Gli impasti sono stati mescolati per 3 minuti con un miscelatore meccanico prima di essere versati in stampi prismatici di acciaio normati e lasciati maturare a 85 °C per 24 ore in recipienti sigillati. I campioni sono stati successivamente rimossi dagli stampi

e conservati in camera climatica ($22 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidità relativa $> 90\%$) fino al raggiungimento dell'età di prova (1, 7 o 28 giorni). I campioni sono stati testati per la proprietà meccaniche e caratterizzati a diverse scale di indagine. L'uso del fango pretrattato termicamente in miscela con metacaolino o ceneri volanti consente di ottenere valori discretamente alti di resistenza alla compressione (Fig. 2), segno della trasformazione del materiale di partenza in un legante. Il fango trattato termicamente ha un comportamento simile a quello di un cemento pozzolanico in cui l'ossido di calcio svolge un ruolo importante.

L'interazione tra i diversi precursori, dà origine a una miscela di gel N,C-A-S-H / C-A-S-H, simile a quella prodotta nei cosiddetti cementi alcalini misti o ibridi. Valori di resistenza a compressione più bassi si sono riscontrati per i campioni con L02, segno dell'effetto negativo del solfato nella miscela di reazione. La resistenza sviluppata è però sufficiente per le applicazioni di immobilizzazione dei rifiuti. Dall'analisi delle fasi cristalline presenti condotta mediante diffrazione X da polveri (Fig. 2), si può notare nei due campioni preparati da miscele con L02 la formazione di una zeolite a topologia riferibile al gruppo della cancrinite. Questa zeolite contiene solfato ed è un analogo del minerale vishnevite. Nel campione al 50% di fango si nota la formazione della fase U, un solfoalluminato di sodio e calcio che appartiene alla famiglia dei composti AFm, presenti nei cementi. Esperimenti di lisciviazione, che consentono di valutare la capacità di un materiale solido – in questo caso i cementi alcalini o ibridi – di intrappolare ioni potenzialmente tossici o pericolosi, hanno mostrato la ritenzione di importanti percentuali di ioni solfato nei due campioni considerati. Sia il solfoalluminato di calcio idrato che la cancrinite hanno la capacità di combinarsi con una serie di cationi e anioni, aspetto importante nell'ottica dell'immobilizzazione dei rifiuti in matrici cementizie¹⁵.

2.3. Materiali ad attivazione alcalina per applicazioni in campo ambientale

La scarsità d'acqua è una delle preoccupazioni più pressanti della nostra società. Secondo il rapporto OCSE del 2012, nei prossimi 30 anni, circa il 40% della popolazione mondiale vivrà in aree con estrema scarsità d'acqua. Pertanto, il trattamento delle acque reflue civili e industriali è essenziale per fornire una fonte vitale di acqua pulita.

¹⁵ Cfr. C. Desbats-Le Chequer, F. Frizon, *Impact of sulfate and nitrate incorporation on potassium- and sodium-based geopolymers: Geopolymerization and materials properties*, in «Journal Materials Science», 2011, 46, pp. 5657-5664; N.B. Milestone, *Reactions in cement encapsulated nuclear wastes: need for toolbox of different cement types*, in «Advances in Applied Ceramics», 2006, 105, pp. 13-20.

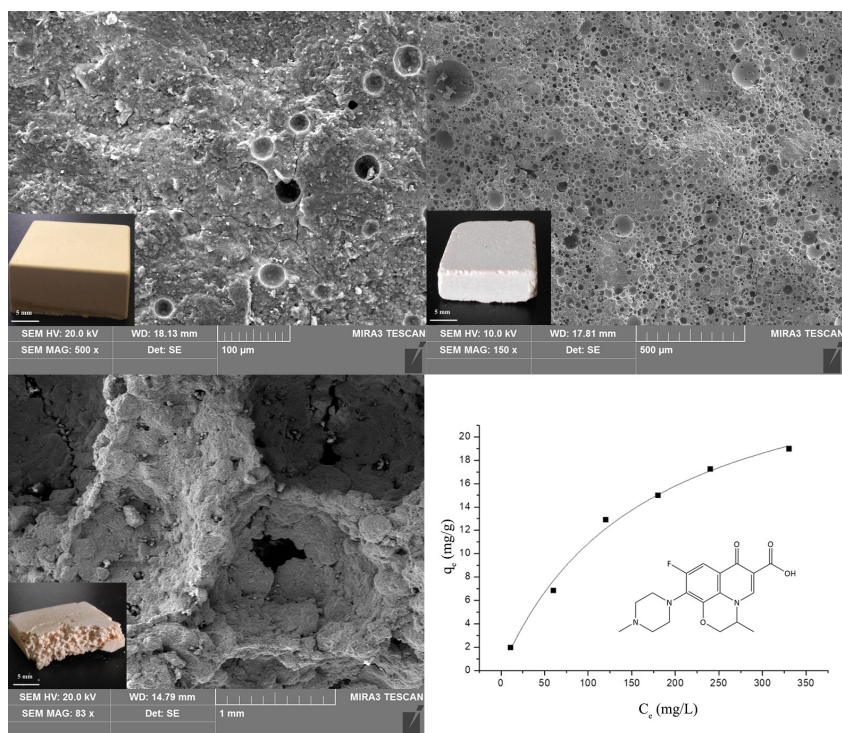


Fig. 3. Le immagini consentono di confrontare il campione di geopolimero a base di metacaolino (in alto a sinistra) e i campioni di geopolimeri porosi preparati aggiungendo all'impasto olio (in alto a destra) e perossido di idrogeno (in basso a sinistra). I campioni sono mostrati alla scala macroscopica e a quella microscopica osservabile con il microscopio elettronico a scansione. A destra in basso è mostrata l'isoterma di assorbimento sul geopolimero a base metacaolino senza additivi schiumogeni di una soluzione dell'antibiotico ofloxacina, la cui formula è riportata nella stessa porzione di figura.

La presenza di residui farmaceutici e in particolare degli antibiotici nell'ambiente è una preoccupazione emergente. Gli antibiotici sono stati ampiamente rilevati, soprattutto nella loro forma non metabolizzata, nelle acque reflue, nelle acque superficiali, nell'acqua potabile e nei suoli nella maggior parte, se non in tutti, i Paesi sviluppati, in particolare quelli vicini ad aree altamente urbanizzate. Attualmente vi è un crescente impegno nel miglioramento degli impianti di depurazione urbani convenzionali attraverso la ricerca di processi efficienti per la rimozione dei residui di antibiotici prima che entrino nel comparto acquatico.

Un'opzione promettente è rappresentata dall'adsorbimento su materiali porosi naturali o sintetici, grazie alle loro caratteristiche di alta efficienza, maneggevolezza, economicità e facile integrazione negli impianti di depurazione

convenzionali. I materiali attivati dagli alcali sono candidati promettenti in questo campo, grazie alla loro combinazione unica di buone proprietà fisiche associate a una buona stabilità termica e chimica e ad adeguate proprietà meccaniche. Oltre ai vantaggi ambientali ed economici attesi rispetto ai comuni adsorbenti, gli AAM sono intrinsecamente porosi e contengono nano e micropori; la loro struttura contiene cationi che bilanciano la carica e che possono essere scambiati con una serie di altri cationi, consentendone l'uso come adsorbenti. La micro e mesoporosità, intrinseca nella loro microstruttura, può essere modulata variando stechiometria e procedura di sintesi. Il loro consolidamento a partire da uno *slurry* semiliquido consente di utilizzare varie tecniche di lavorazione per introdurre ulteriore porosità, di solito su macroscale, e produrre componenti gerarchicamente porosi. I geopolimeri porosi sono stati studiati per applicazioni ambientali, in particolare come adsorbenti/scambiatori di ioni metallici, tra cui Pb^{2+} , Cs^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Cu^{2+} , lo ione ammonio e il blu di metilene¹⁶.

L'aggiunta di additivi schiumogeni all'impasto, prima dei processi di presa e maturazione, è fra i metodi più semplici per preparare geopolimeri o AAMs porosi. In Fig. 3 si possono vedere geopolimeri porosi a base di metacaolino preparati utilizzando due additivi che hanno diverso meccanismo di azione: generazione in situ di gas (perossido di idrogeno) e generazione in situ di un surfattante (olio)¹⁷. Le immagini al microscopio elettronico a scansione mostrano come il geopolimero senza additivi mostri una porosità propria. I pori sono uniformemente distribuiti sulla superficie e la loro dimensione varia da 100 μm a 40 μm . I vuoti, di forma sferica, sono tutti isolati tra loro, se si escludono le microfratture dovute probabilmente alle operazioni di preparazione del campione. Il campione in cui si è aggiunto olio di oliva come additivo, presenta un'elevata porosità. La dimensione dei pori è molto eterogenea, perché va da 150 μm a 10 μm con i pori più grandi che mostrano interconnessione. La dimensione dei pori è nettamente maggiore nel campione preparato con una elevata quantità di perossido di idrogeno rispetto a quella degli altri campioni, e i vuoti sono tutti comunicanti tra loro. Questo è dovuto al fenomeno della *coalescenza*, che porta le piccole gocce di perossido di idrogeno a unirsi tra loro formando aggregati di dimensioni maggiori.

Considerato l'interesse di valutare l'applicabilità e l'efficienza di adsorbimento di antibiotici degli AAM, l'antibiotico ofloxacin (OFL) è stato scelto come molecola target. OFL è un agente antibatterico molto utilizzato,

¹⁶ Cfr. per una rassegna *Alkali-Activated Materials* (ed. T. Luukkonen), in «Environmental Technology Applications», 2022.

¹⁷ Articolo in preparazione.

è ampiamente rilevato nelle acque reflue e di superficie ed è recalcitrante alla degradazione biologica.

L'adsorbimento dei farmaci si può studiare con un metodo di equilibratura in batch. Si preparano soluzioni a concentrazioni note dell'inquinante da analizzare, si mettono in contatto con il materiale adsorbente solido, e si agitano per 24 ore a temperatura ambiente per garantire l'equilibrio. Le sospensioni sono quindi filtrate e opportunamente analizzate per determinare la concentrazione dei farmaci all'equilibrio.

Le isoterme di adsorbimento (Fig. 3) sono comunemente utilizzate per descrivere il processo di adsorbimento in termini di assunzione massima e di relazione tra la quantità di analita adsorbito e la sua concentrazione in soluzione all'equilibrio. Il modello di Langmuir, che presuppone che il processo di adsorbimento avvenga in un monostato che ricopre la superficie del materiale, ha fornito la miglior descrizione dei dati sperimentali.

L'idoneità dei geopolimeri porosi come fasi adsorbenti per la rimozione di OFL in condizioni reali da acqua contaminata è stata verificata su un campione fluviale cui è stato aggiunto il farmaco fino a una concentrazione di μg per litro. L'antibiotico è stato rimosso quantitativamente, essendo la quantità residua inferiore al limite di rilevabilità del metodo, dimostrando che questi materiali possono essere buoni candidati per la rimozione di inquinanti emergenti da acque ambientali.

Conclusioni

Gli esempi descritti, oltre a dimostrare la versatilità dei materiali attivazione alcalina, mettono in luce come la ricerca nel campo della mineralogia e della mineralogia applicata sia sempre più attenta a problematiche ambientali e possa contribuire a trovare soluzioni efficaci all'impoverimento delle risorse naturali.

Ringraziamenti

Si ringraziano l'Accademia delle Scienze di Torino ed in particolare la dott.ssa R. Oberti e il prof. G. Ferraris per l'organizzazione e l'invito a presentare questo intervento al convegno scientifico "Scienze e materiali mineralogici per uno sviluppo sostenibile", tenuto il 24-25 maggio 2022. Si ringraziano inoltre le colleghe e i colleghi con cui ho avuto il piacere di collaborare alle ricerche qui descritte e in particolare la dott.ssa Marina Clausi e la dott.ssa Roberta Occhipinti.