

Mineralizzazione della CO₂: processi naturali ed applicazioni all'industria e all'ambiente

LINDA PASTERO*

Abstract. *The 2030 Agenda for Sustainable Development, signed in September 2015 by the governments of the 193 UN members, includes 17 “Goals for Sustainable Development” planned to be achieved by 2030. These goals represent common objectives to the nations: among them is the fight against climate change which implicates very high costs for national economies. The rise in sea level and extreme weather phenomena are only two of the many shreds of evidence of climate change, to some extent attributable to the emission of greenhouse gases from human activities. Carbon dioxide is the greenhouse gas with the highest annual growth rate of atmospheric concentration and longest residence times in the atmosphere. To reduce the atmospheric concentration of CO₂, it is essential to have a portfolio of remedies to lower emissions and promote post-emission capture and immobilization. In this context, many techniques are already industrially developed or under development, whilst others are still under evaluation. Those carbon capture and storage techniques inspired by natural weathering processes able to fix carbon into stable crystalline structures are called “carbon mineralization” techniques. The most widely used technique is called “carbonation” and consists of carbon dioxide fixation into a carbonate crystal lattice. A new technique recently proposed allows carbon fixation into oxalates.*

1. Introduzione

1.1. Gli accordi internazionali

Il riscaldamento globale è oggetto di ampia discussione a livello accademico e non solo: anche i media e l'opinione pubblica seguono da tempo ed in maniera via via sempre più concitata l'evoluzione climatica e le azioni intraprese (e non) per contenerla.

* Professoressa associata, Dip. di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Torino, Via Valperga Caluso, 35, 10125 Torino; e-mail: linda.pastero@unito.it.

Il Rapporto delle Nazioni Unite per il Clima pubblicato a metà del 2022 dall'*International Panel on Climate Change* (IPCC)¹ evidenzia come la rimozione del carbonio atmosferico non rappresenti più una semplice opzione, ma sia divenuta una necessità impellente per la conservazione del pianeta e degli ecosistemi così come li conosciamo. Allo stesso tempo, il documento evidenzia come, al fine di ridurre la concentrazione del carbonio in atmosfera, il ricorso ad una singola tecnica sia insufficiente e sia invece necessaria l'applicazione di più tecniche ad azione sinergica. Ogni sforzo a livello di ricerca ed innovazione risulta però inutile, ed il cosiddetto *scale up* delle tecnologie (il trasferimento delle tecnologie dallo stadio di ricerca a quello industriale) impossibile, se non si ottiene un impegno chiaro e fattivo da parte delle autorità internazionali.

Gli accordi internazionali di riferimento relativi alla questione ambientale sono fondamentalmente due:

– L'Agenda 2030, sottoscritta nel settembre 2015 dai governi dei 193 Paesi membri dell'ONU. L'agenda 2030 stabilisce 17 «obiettivi per lo sviluppo sostenibile» cioè traguardi comuni alle Nazioni sottoscriventi. Tra questi traguardi si annovera anche il contrasto al cambiamento climatico, che comporta costi altissimi per le economie nazionali. Il termine ultimo per il raggiungimento di tali obiettivi è il 2030.

– L'Accordo di Parigi, stipulato nel novembre 2015 durante la 21^a Conferenza delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (*United Nations Climate Change Conference of the Parties, COP21*), che fissa a +1.5° e +2°C i limiti massimi di aumento della temperatura media globale, sottolineando al contempo l'insufficienza delle azioni intraprese fino ad allora. A questo proposito è importante spiegare il significato di questi due valori imposti dalla COP21: il limite di +1.5°C rappresenta il massimo aumento della temperatura media globale oltre il quale i sistemi naturali sono destinati a divenire instabili, mentre la soglia di +2°C rappresenta l'aumento della temperatura media globale per il quale i modelli di previsione illustrano cambiamenti climatici disastrosi, con ondate di calore, desertificazione, innalzamento del livello dei mari oltre i 10 cm e conseguente sommersione delle coste, riduzione delle barriere coralline fino al 99% e riduzione della fauna marina. Ancora più importante è sottolineare il fatto che tutti i documenti fanno riferimento alla temperatura media globale e non a valori locali, che possono chiaramente deviare da quelli individuati dalla COP21.

¹ IPCC. International Panel on Climate Change. (2022). *Climate Change 2022. Mitigation of Climate Change*.

La COP26 tenutasi a Glasgow alla fine del 2021, in ritardo di un anno a causa della pandemia di COVID19, ha rappresentato il momento in cui i Governi partecipanti hanno aggiornato i piani di riduzione delle emissioni e concordato le azioni da intraprendere entro il 2030 per allinearsi all'obiettivo di azzerare le emissioni di carbonio entro il 2050 e rispettare l'accordo di Parigi (accelerare il processo di abbandono dei combustibili fossili, ridurre la deforestazione, accelerare la transizione ai motori elettrici e favorire gli investimenti sulle energie rinnovabili).

1.2. Il biossido di carbonio nel contesto dei gas serra

L'anidride carbonica è un gas naturalmente presente in atmosfera. Il suo ciclo naturale segue quello che è chiamato "ciclo geochimico del carbonio" e si inserisce in un contesto geochimico ed ambientale molto complesso, semplificato in Fig.1.

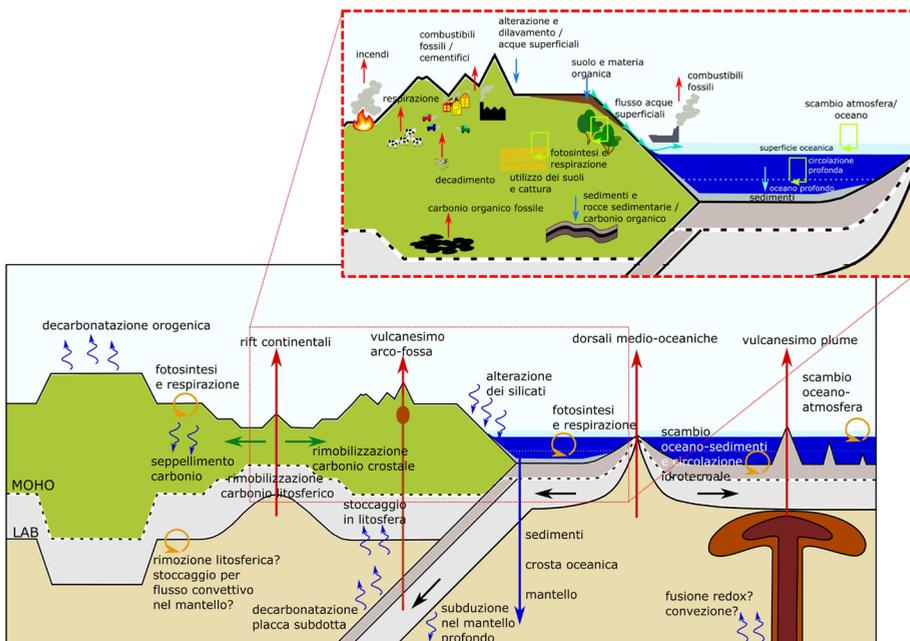


Fig. 1. Il ciclo geochimico del carbonio. Nello schema in basso sono riportati le principali sorgenti e i dissipatori naturali del carbonio a scala geologica e, nello schema in alto, il dettaglio delle sorgenti (antropiche e non) e dei dissipatori locali. Il sistema "oceano", geochimicamente estremamente complesso, è riportato nelle sue linee essenziali.

La composizione media dell'atmosfera è riportata nei grafici di Fig. 2. Accanto all'anidride carbonica, i principali gas serra (GHG, *greenhouse gases*), oggetto di monitoraggio continuo, sono il metano (CH_4) e il protossido di azoto (N_2O , ossido nitroso). Nel 2021, la concentrazione di questi gas serra ha raggiunto i valori riportati in Tabella 1.

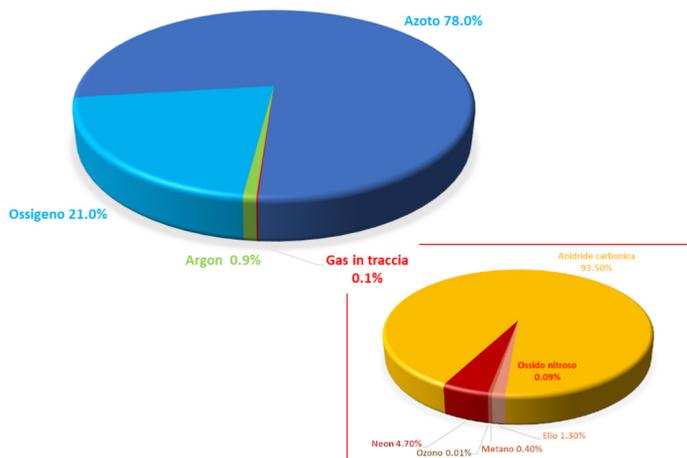


Fig. 2. Composizione media dell'atmosfera e dettaglio delle concentrazioni dei gas in traccia.

GHG	Concentrazione in atmosfera	Aumento rispetto ai livelli preindustriali (prima del 1750)*
CO_2	416 ppm	149%
CH_4	1908 ppb	262%
N_2O	335 ppb	124%

Tab. 1. Concentrazione dei gas serra nel 2021 ed aumento percentuale rispetto ai valori preindustriali.

*278.3 ppm per la CO_2 (147 stazioni), 729.2 ppb il CH_4 (149 stazioni) e 270.1 ppb per il N_2O (108 stazioni). Dati WMO (World Meteorological Organization), cfr. «WMO Greenhouse Gas Bulletin», 2022, No. 18, *The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2021*.

Le sorgenti di CO₂ possono essere suddivise in due grandi categorie:

i) le sorgenti naturali (decomposizione della vegetazione e più in generale delle biomasse, attività vulcanica, incendi...) Queste sorgenti naturali sono compensate dai dissipatori naturali o *sink* (fotosintesi, assorbimento in oceano e suoli sono i principali dissipatori naturali e partecipano al naturale ciclo geochimico del carbonio);

ii) Le sorgenti antropiche (industria, trasporti, agricoltura...).

L'anidride carbonica è il principale gas serra emesso dalle attività umane. Nel 2020 l'anidride carbonica ha rappresentato circa il 79% delle emissioni totali associabili ad attività antropiche. Si stima che circa il 50% dell'anidride carbonica emessa dalle attività umane rimanga in atmosfera, mentre la restante parte è assorbita dagli oceani e dagli ecosistemi terrestri. La frazione che rimane in atmosfera (*airborne fraction*, AF) è l'indicatore del bilancio tra emissione e assorbimento da parte dei dissipatori ed è estremamente variabile sul breve periodo, ma con variazioni poco significative sul lungo periodo. L'analisi statistica sul lungo periodo rivela un valore di AF pari al 42% negli ultimi 60 anni, ad indicare che i dissipatori naturali hanno mantenuto la loro efficienza fino ad oggi ².

L'azione dell'uomo sull'aumento dell'anidride carbonica in atmosfera si realizza attraverso due meccanismi:

– L'emissione in atmosfera;

– La manomissione dei dissipatori naturali della CO₂ (primi tra tutti foreste e suoli).

Sappiamo che l'anidride carbonica non è l'unico gas serra presente in atmosfera, e allora perché si parla quasi esclusivamente di CO₂?

Una delle grandezze comunemente utilizzate è il GWP (*Global Warming Power*) o potenziale di riscaldamento globale che è calcolato come multiplo del calore che verrebbe assorbito da una massa uguale di anidride carbonica. Per una miscela di n gas, il GWP risultante è calcolato come somma del GWP di ogni singolo gas (GWP_{*i*}), moltiplicato per la sua frazione in peso (A_{*i*}).

$$GWP = \sum_i^n [A_i] \cdot GWP_i$$

² World Meteorological Organization (WMO)-2021. Cfr. *The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2020*, in «WMO Greenhouse Gas Bulletin», 2021, No. 17.

In Tabella 2 sono riportati a titolo di esempio, i GWP di alcuni gas, tra i quali anche i CFC, progressivamente vietati dal Protocollo di Montreal a partire dal 1989 con termine ultimo il 2010. Senza la sottoscrizione del Protocollo di Montreal, si stima che i casi di tumore della pelle causati dalla distruzione dello strato di ozono in atmosfera nel 2030 sarebbero arrivati a 2 milioni.

	TEMPO DI RESIDENZA	EFFICIENZA RADIA-TIVA ($W \cdot m^{-2} \cdot ppb^{-1}$)	GWP-20	GWP-100	GWP-500
CO ₂	multiplo	$1.33 \pm 0.16 \cdot 10^{-5}$	1	1.000	1.000
CH ₄ fossile	11.8 ± 1.8	$5.7 \pm 1.4 \times 10^{-4}$	82.5 ± 25.8	29.8 ± 11	10.0 ± 3.8
CH ₄ non fossile	11.8 ± 1.8	$5.7 \pm 1.4 \times 10^{-4}$	79.7 ± 25.8	27.0 ± 11	7.2 ± 3.8
N ₂ O	109 ± 10	$2.8 \pm 1.1 \times 10^{-3}$	273 ± 118	273 ± 130	130 ± 64
HFC-32	5.4 ± 1.1	$1.1 \pm 0.2 \times 10^{-1}$	2693 ± 842	771 ± 292	220 ± 87
HFC-134a	14.0 ± 2.8	$1.67 \pm 0.32 \times 10^{-1}$	4144 ± 1160	1526 ± 577	436 ± 173
CFC-11	52.0 ± 10.4	$2.91 \pm 0.65 \times 10^{-1}$	8321 ± 2419	6226 ± 2297	2093 ± 865
PFC-14	50000	$9.89 \pm 0.19 \times 10^{-2}$	5301 ± 1395	7380 ± 2430	10587 ± 3692

Tab. 2. Potenziali di riscaldamento globale (GWP) di alcuni gas serra a 20, 100 e 500 anni.

Fonte: report IPCC 2021³.

Dalla analisi della Tabella 2 è evidente come il biossido di carbonio non sia il gas serra con il più elevato potenziale di riscaldamento globale.

Allora che cosa fa di un gas un “efficiente” gas serra ad elevato impatto climatico? Due parametri entrano in gioco qui: il tempo di permanenza in atmosfera o *lifetime* del gas e la sua concentrazione in atmosfera. Questi due parametri definiscono quello che è chiamato potere di assorbimento della radiazione infrarossa o *radiative forcing* che è definito come la variazione

³ V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, B. Zhou, *IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2022. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>.

del flusso di radiazione alla tropopausa dovuta al cambiamento di un fattore climatico esterno, quale ad esempio la concentrazione della CO₂, o del particolato vulcanico o anche le emissioni solari.

Il potere di assorbimento della radiazione infrarossa può essere istantaneo o effettivo a seconda che si tenga conto del riequilibrio termico della stratosfera.

Il grafico in Fig. 3 riporta il potere di assorbimento della radiazione infrarossa da parte dei gas serra ad elevato tempo di permanenza in atmosfera citati in precedenza (dati WMO²). Si vede chiaramente che, considerando concentrazione e tempo di permanenza in atmosfera, la CO₂ rappresenta comunque il contributo più importante al potere di assorbimento della radiazione infrarossa.

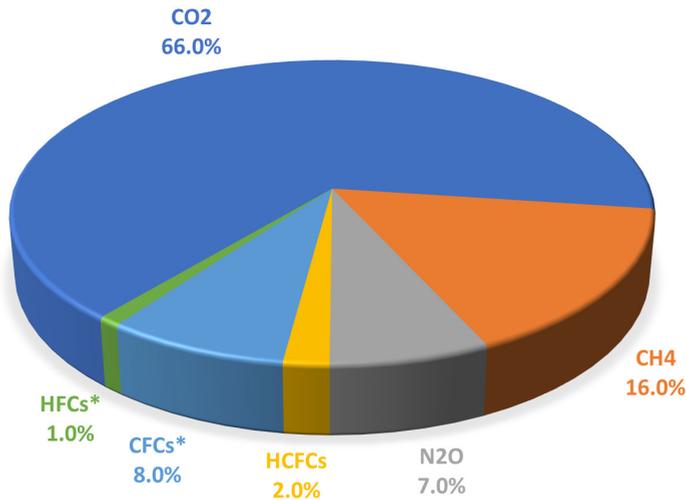


Fig. 3. Contributo (valutato per il 2021) dei più importanti GHG ad elevato tempo di permanenza in atmosfera, all'aumento del potere di assorbimento della radiazione infrarossa globale dall'epoca preindustriale (1750). Dati WMO.

Fonte: NASA, *Climate Change and Global Warming*. (2023). *Earth Science Communications*. <https://climate.nasa.gov/>

1.3. I numeri del riscaldamento globale (al 2022)⁴

Biossido di carbonio in atmosfera: (420 ppm, maggio 2022, osservatorio Mauna Loa)

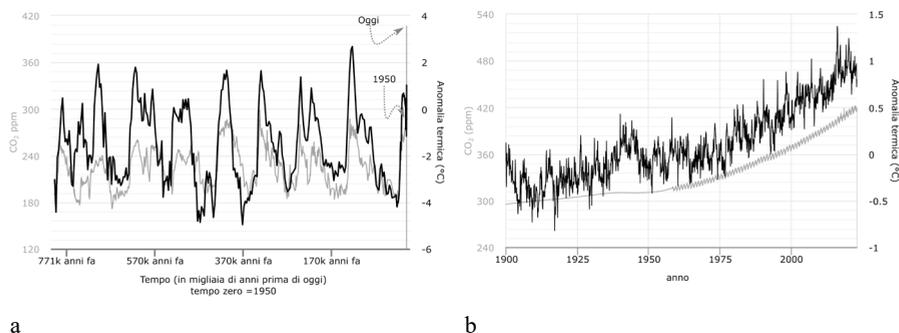


Fig. 4. a) variazioni di concentrazione della CO₂ (grigio chiaro) in atmosfera alla scala dei tempi geologici e correlazione con le variazioni di temperatura (nero); b) variazioni di concentrazione della CO₂ (grigio chiaro) in atmosfera dal 1900 ad oggi e correlazione con l'anomalia termica (nero).

La concentrazione dell'anidride carbonica nell'atmosfera ha subito, nel tempo geologico, cicli di aumento e decremento piuttosto regolari, come mostrato in Fig. 4a. La figura riporta l'andamento della concentrazione di CO₂ così come ricostruito dall'analisi dei ghiacci delle calotte polari (dati NOAA). Sull'asse delle ascisse è riportato il tempo in milioni di anni prima dell'era moderna (il tempo 0 è l'anno 1950). Nel tempo geologico, la concentrazione massima di CO₂ è stata pari a 300 ppm. Dal tempo 0 (1950) in avanti si registra un progressivo aumento della concentrazione di CO₂ in atmosfera, fino ad arrivare alle 420 ppm del maggio 2022 (Fig. 4b). È interessante notare i due picchi di concentrazione ed il corrispondente aumento di temperatura tra il 1900 e il 1950, il primo, meno intenso, in corrispondenza della Prima Guerra Mondiale, il secondo, più importante, in corrispondenza dell'aumento della attività industriale bellica durante la Seconda Guerra Mondiale. Dal 1950 in poi, con il boom economico e l'industrializzazione dei paesi occidentali, l'andamento della concentrazione di CO₂ in atmosfera diventa monotono e crescente.

⁴ NASA, *Climate Change and Global Warming*. (2023). *Earth Science Communications*, cit.

Variatione della temperatura globale (+1,01°C a partire dal 1880)

Così come la concentrazione della CO₂ ha subito variazioni cicliche nel tempo geologico, allo stesso modo la temperatura globale è variata ciclicamente. A partire dalla pesante industrializzazione dei paesi occidentali degli anni '50 però l'andamento è stato mediamente crescente a livello globale (Fig. 5). È importante ricordare a questo proposito che localmente sono possibili diminuzioni della temperatura, ma che il dato in costante aumento è quello medio globale.

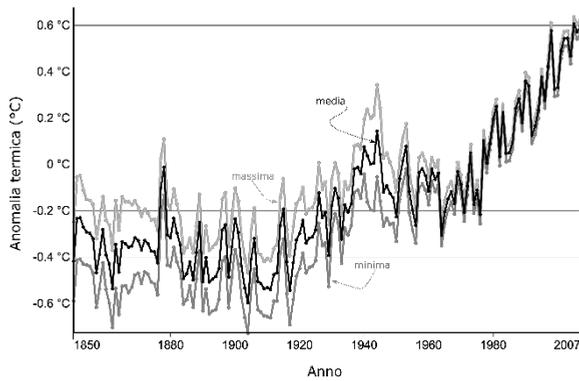


Fig. 5. Anomalia termica media (nero), minima (grigio scuro) e massima (grigio chiaro) nel tempo.

Estensione areale dei ghiacci artici (-13%/decade) e copertura totale dei ghiacci (427 Gt/anno)

I due andamenti sono molto simili tra loro (Fig. 6a e 6b):

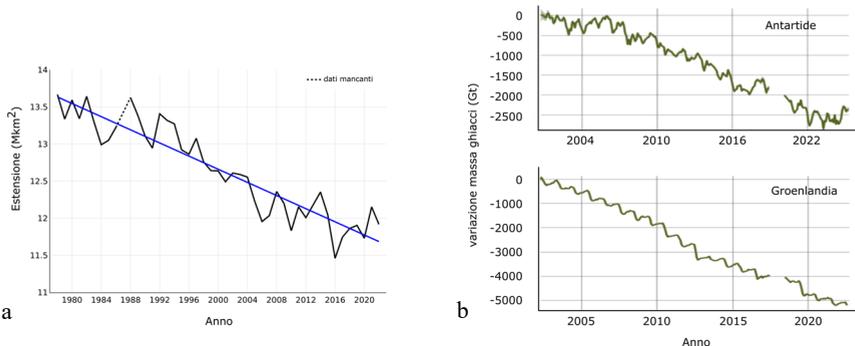


Fig. 6. a) diminuzione della copertura dei ghiacci artici. Dati NSIDC; b) variazione della massa delle coperture glaciali in Antartide e Groenlandia.

Dati: NASA.

Livello dei mari (+10 cm dal gennaio 1993)

Nel grafico di Fig. 7 è riportato l'andamento del livello medio dei mari a partire dal 1900:

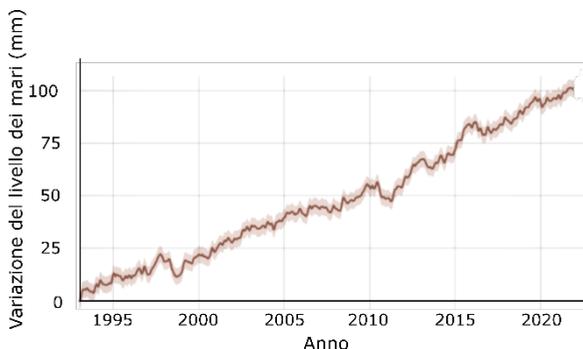


Fig. 7. Variazione del livello dei mari nel tempo.

Dati: NSIDC.

Calore «aggiunto» agli oceani (+337 ZJ a partire dal 1955)

Il calore degli oceani è l'energia associata alle variazioni di temperatura media dell'oceano (in superficie ed in profondità). Il riscaldamento degli oceani contribuisce per circa il 93% del totale dell'energia termica immagazzinata dal sistema Terra (Fig. 8a). La superficie degli oceani (cioè i primi 700 m di profondità circa) contribuisce più della parte profonda a questo effetto di immagazzinamento, sia per la profondità di penetrazione della luce, che per i meccanismi di trasporto del calore in profondità, legati alla circolazione delle acque. Inoltre, la capacità degli oceani di immagazzinare calore dipende anche dalla latitudine.

Il calore totale guadagnato dagli oceani a partire dagli anni '50 è stato di più di 300ZJ. Per rendere l'idea del significato di questo valore, basti pensare che si tratta del calore che andrebbe fornito ad un volume d'acqua pari a due volte il Mar Nero, per portarlo ad ebollizione. Nel periodo 1993-2021, il guadagno di calore è stato di 0.64-0.80 W/m². L'aumento di calore degli oceani contribuisce all'innalzamento del livello dei mari, alle ondate di calore, alla diminuzione dell'estensione delle barriere coralline e alla diminuzione della superficie dei ghiacci. Il rilascio di calore da parte degli oceani inoltre contribuisce ad un ulteriore aumento della temperatura dell'atmosfera.

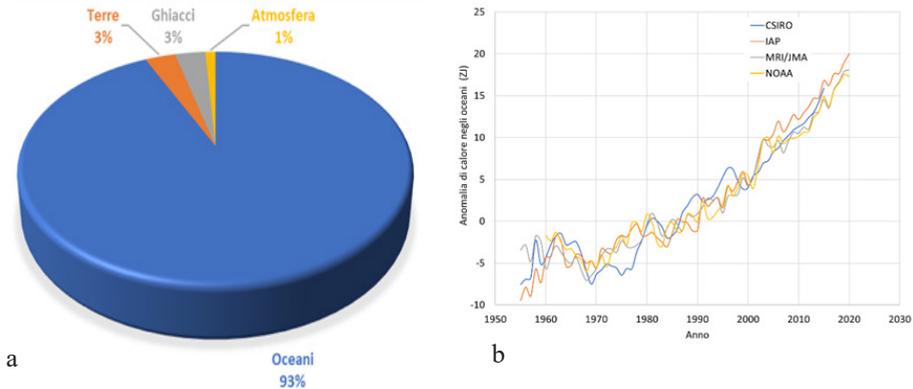


Fig. 8. a) I maggiori serbatoi di calore del sistema Terra; b) Dati NOAA/NCEI World Ocean Database.

Fonte: World Ocean Database | National Centers for Environmental Information (NCEI). (2023). <https://www.ncei.noaa.gov/products/world-ocean-database>

1.4. Tecniche di stoccaggio della CO₂

Come riportato anche nell'ultimo rapporto IPCC¹, un'unica tecnica di abbattimento della concentrazione della CO₂ in atmosfera non garantisce di poter limitare l'aumento della temperatura globale entro i limiti previsti dagli accordi internazionali.

Il portfolio di approcci attualmente a disposizione fa riferimento a molte tecniche chimiche quali la riduzione catalitica e fotoelettrochimica, l'utilizzo di miscele di ammine e complessi di coordinazione di poliammine, l'utilizzo di reazioni di riduzione del carbonio tramite complessi metallorganici di metalli di transizione. Tutte queste tecniche, efficaci dal punto di vista della cattura dell'anidride carbonica, portano però alla produzione di rifiuti tossici che devono essere tenuti in considerazione sia in termini di sicurezza, sia in termini di costi di gestione.

Un'altra tecnica importante, benché costosa in termini energetici (è stimato che possa assorbire il 25-40% dell'energia prodotta da una centrale termoelettrica, senza considerare i costi di trasporto e delle infrastrutture) è lo stoccaggio geologico. Lo stoccaggio geologico dell'anidride carbonica è oggetto della direttiva europea 2009/31/Ce attuata con D.Lgs 14 settembre 2011 n. 162. Lo stoccaggio geologico prevede l'iniezione dell'anidride carbonica come fluido supercritico all'interno di formazioni rocciose, e richiede un

monitoraggio continuo post trattamento. Le formazioni rocciose normalmente prese in considerazione sono le formazioni saline profonde, i depositi profondi di carbone fossile non sfruttabili perché economicamente sfavorevoli, i reservoir esauriti di gas e combustibili fossili. In questi ultimi due casi, allo stoccaggio della CO₂ si accompagna il recupero dei residui di combustibile fossile imprigionato nella porosità e/o fratturazione della roccia, chiamato *enhanced oil recovery* (EOR) o *enhanced gas recovery* (EGR).

Alcuni progetti prevedono lo stoccaggio della CO₂ all'interno di formazioni basaltiche, circa 2.5 km sotto il Mare del Nord. L'utilizzo di formazioni basaltiche, come vedremo tra poco, ha il grande vantaggio di sfruttare appieno alcune importanti reazioni di alterazione della roccia, garantendo, in tempi piuttosto lunghi, lo stoccaggio di grandi volumi di anidride carbonica anche parzialmente mineralizzata.

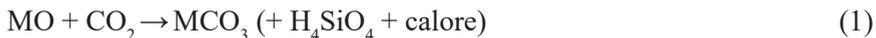
2. La mineralizzazione dell'anidride carbonica negli ambienti naturali

Per reazioni di mineralizzazione della CO₂ si intendono quelle reazioni che provocano la precipitazione dell'anidride carbonica in fase minerale stabile, così da sottrarla all'atmosfera.

2.1. Le reazioni di alterazione dei minerali (silicatici)

In generale, si tratta di reazioni di alterazione di minerali (si considerano innanzitutto i silicati in quanto abbondanti nelle rocce), che avvengono naturalmente all'interfaccia roccia/fluido e che permettono cattura e immagazzinamento a lungo termine della CO₂ sottraendola in modo permanente all'ambiente.

La reazione generica è la seguente:



dove MO è l'ossido di un metallo generico, MCO₃ il suo carbonato e H₄SiO₄ l'acido silicico prodotto dalle reazioni di dissoluzione dei silicati. In natura la reazione avviene grazie all'interazione tra la roccia e i fluidi circolanti, ricchi in biossido di carbonio.

La solubilità della CO₂ in acqua (pura), riportata nel grafico di Fig. 9a, dipende da temperatura, pressione e salinità della soluzione. Il pH del sistema – a sua volta controllato dalla mineralogia – controlla la speciazione della CO₂ disciolta (Fig. 9b). Anche la speciazione dell'anidride carbonica in acqua dipende da temperatura e salinità della soluzione.

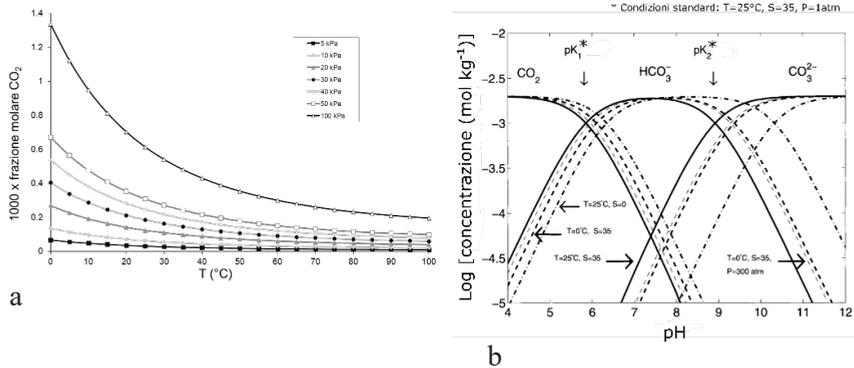


Fig. 9. a) Solubilità della CO₂ in acqua espressa in frazione molare $\times 10^3$, dati da *CRC Handbook* 97th ed.; b) Speciazione dell'acido carbonico in funzione del pH. Nel grafico sono riportate anche le curve al variare di pressione e temperatura.

Fonti: a) D.R. Lide (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data* (84th ed.), CRC Press, 2003; b) R.E. Zeebe, D.A. Wolf-Gladrow, *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes* (1st ed.), Elsevier Science, 2001.

La prima reazione di mineralizzazione è stata proposta in letteratura da Seifritz⁵ quale metodo alternativo (o meglio, sinergico) allo stoccaggio geologico. Nel suo lavoro del 1990, egli propone la reazione di alterazione della wollastonite (CaSiO₃) in presenza di fluidi ricchi in anidride carbonica come riferimento per la cattura della CO₂. La reazione è esotermica e dunque spontanea:



Lo stesso autore si pone in maniera dubitativa di fronte alle cinetiche e dunque all'applicabilità della reazione al tema del cambiamento climatico, sottolineando la necessità di ulteriori valutazioni.

Ciò che è certo è che per indurre la mineralizzazione della CO₂ è necessario un ambiente basico ed arricchito in alcuni cationi, quali calcio, magnesio ed eventualmente ferro. Un chimismo di questo tipo è garantito da rocce basiche ed ultrabasiche (basalti, peridotiti ed ofioliti).

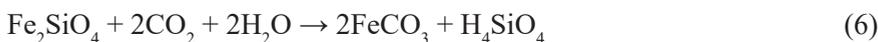
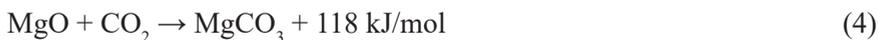
Basalti, peridotiti ed ofioliti, meglio se con concentrazione totale di ossido di magnesio e di calcio superiore al 20% in peso o eventualmente inferiore, a patto che tali ossidi siano prontamente disponibili alla reazione di mineralizzazione⁶, sono quindi le rocce più adatte alla cattura geologica (*in situ*) sia

⁵ W. Seifritz, *CO₂ disposal by means of silicates*, in «Nature», 1990 345:6275, 345(6275), 486-486. <https://doi.org/10.1038/345486b0>.

⁶ B.P. McGrail, H.T. Schaefer, A.M. Ho, Y.J. Chien, J.J., Dooley, C.L. Davidson, *Potential for*

onshore che *offshore* (cioè su terra emersa o su fondo oceanico). Le stesse rocce però sono adatte alla cattura minerale anche in condizioni *ex situ*, quindi non più tramite la iniezione di CO₂ nel sottosuolo, ma tramite la reazione della CO₂ (anche atmosferica) con rocce cavate o scarti di miniera. I processi *ex situ* hanno generalmente costi energetici elevati a causa dei trattamenti cui il materiale deve essere sottoposto, ed in ogni caso le velocità di reazione sono piuttosto basse.

Altre reazioni naturali di alterazione della roccia in presenza di fluidi circolanti arricchiti in CO₂ sono le seguenti:



Le reazioni (3) e (4) corrispondono esattamente alla reazione generale (1), ma senza produzione di acido silicico. Gli ossidi di calcio e magnesio però sono molto raramente disponibili direttamente, anche in presenza di materiale alterato. Le reazioni che coinvolgono silicati sono invece quelle più significative in natura.

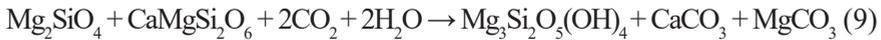
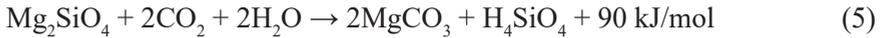
Come risulta evidente dai dati calorimetrici, tutte queste reazioni sono esotermiche, quindi spontanee. Le cinetiche di reazione però continuano ad essere estremamente lente: la carbonatazione dei silicati è un processo che in natura avviene in tempi lunghi, e che deve essere accelerato per poter rappresentare un valido approccio allo stoccaggio della CO₂ su larga scala. Per fare ciò è necessario che l'ossido del metallo sia facilmente disponibile. Inoltre la cinetica di carbonatazione deve essere accelerata per via fisica e chimica (mediante fluidi ad elevata temperatura, trattamenti chimici di estrazione degli ossidi, pressioni di esercizio elevate), con conseguente aumento dei costi in termini economici ed energetici.

Le reazioni (5) e (6) di alterazione dell'olivina avvengono naturalmente nei basalti ed è per questo che lo stoccaggio geologico in scudi basaltici

carbon dioxide sequestration in flood basalts, in «Journal of Geophysical Research: Solid Earth», 2006, 111(12). <https://doi.org/10.1029/2005JB004169>. Cfr. anche B.P. McGrail, H.T. Schaef, V.A. Glezakou, L.X. Dang, A.T. Owen, *Water reactivity in the liquid and supercritical CO₂ phase: Has half the story been neglected?*, in «Energy Procedia», 2009, 1(1), 3415-3419. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2009.02.131>.

rappresenta una alternativa chimicamente valida allo stoccaggio geologico in formazioni sedimentarie quali ad esempio i reservoir di gas.

Nelle serpentiniti lo schema di reazione parte dall'alterazione della forsterite e dei pirosseni (enstatite e diopside come minerali/modello) in presenza di acqua e anidride carbonica per formare serpentino, il quale reagirà con i fluidi a dare carbonato (reazioni [7], [8] e [9]):



2.2. Le reazioni di carbonatazione negli oceani

Altre reazioni di mineralizzazione della CO₂ in ambienti naturali sono quelle che avvengono negli oceani. Come già detto, la speciazione della CO₂ in acqua dipende dal pH. L'oceano è un sistema tampone (e anche i sali disciolti hanno un ruolo in questa sua azione) e controlla la speciazione dell'anidride carbonica, quindi la pressione parziale della CO₂ disciolta. Sappiamo che gli oceani rappresentano il maggior dissipatore di CO₂ atmosferica e che partecipano al ciclo geochimico del carbonio sia a livello geologico globale che a livello locale (Fig. 1). Il ciclo geologico del carbonio avviene su due scale temporali: il ciclo profondo del carbonio (*deep carbon cycle*) alla scala dei milioni di anni, ed il ciclo di compensazione del carbonio, (*carbon compensation cycle*) alla scala delle migliaia di anni. Esistono poi dei cicli su scala temporale ancora più breve, che sono la "pompa di solubilità" (*solubility pump*), legata alla circolazione delle acque negli oceani, e la "pompa biologica" (*biological pump*), legata alle reazioni di mineralizzazione biogenica dovute alla attività planctonica. Queste due pompe in particolare sono collegate alle stesse reazioni di mineralizzazione che abbiamo già visto, in termini molto generali, rappresentate dalla reazione (1).

La "pompa biologica", in particolare, rappresenta un sistema estremamente efficiente di mineralizzazione della CO₂: il plancton precipita carbonato di calcio che assolve alle funzioni vitali di protezione e filtraggio dell'organismo. Quando questo muore, il carbonato di calcio affonda. Affondando può andare incontro a due destini: 1) sedimentazione, seppellimento e quindi conservazione ed ingresso nei cicli geochimici di lungo periodo, 2) dissoluzione e quindi ritorno ai cicli geochimici di breve periodo. Si valuta che circa il 25% del carbonio derivante dal particolato venga incluso nei sedimenti ed entri nei cicli geologici di lungo periodo del carbonio.

2.3. Applicazioni delle reazioni naturali ai sistemi antropici

Reazioni di carbonatazione

La carbonatazione rappresenta la tecnica “classica” di mineralizzazione della CO_2 , essendo lo ione carbonato parte della speciazione della CO_2 in acqua. La reazione può avvenire anche allo stato solido, ma le cinetiche e le rese la rendono sfavorita.

Reazioni analoghe a quelle di alterazione delle rocce sono sfruttate nella passivazione degli scarti di miniera e dei rifiuti industriali ed urbani. Chimicamente (per quanto concerne la composizione della frazione inorganica) i rifiuti assomigliano molto alle rocce che abbiamo visto essere le migliori candidate per le reazioni di mineralizzazione (rocce basiche ed ultrabasiche) quanto a pH, abbondanza di cationi bivalenti e disponibilità alla reazione.

Per quanto riguarda gli scarti di miniera, data la pezzatura e la possibilità di spanderli su grandi superfici aumentandone così la velocità e la resa di reazione, la velocità di reazione è più elevata rispetto a quella delle rocce massive, e potrebbe essere ulteriormente accelerata ricorrendo all'utilizzo di fluidi a temperature o pressioni elevate. Questo però, come accade nelle rocce, comporta un dispendio economico ed energetico che deve essere giustificato dall'aumento di resa.

Anche i rifiuti industriali ed i rifiuti solidi urbani possono essere utilizzati nei processi di mineralizzazione del diossido di carbonio. I materiali di risulta delle attività produttive presentano alcuni vantaggi rispetto alla roccia: innanzitutto non richiedono attività mineraria, frantumazione o macinazione, sono economici ed abbondanti. In genere sono vicini alle aree industriali, dunque i costi di trasporto sono ridotti. Dal punto di vista chimico, i rifiuti industriali sono generalmente basici, ricchi di calcio e magnesio, e possono quindi fornire le condizioni ideali per uno stoccaggio sicuro della CO_2 . Inoltre, con la carbonatazione, parte dei metalli contenuti nei rifiuti viene immobilizzata nel reticolo cristallino dei carbonati di nuova formazione, permettendo di abbattere efficacemente la tossicità dei rifiuti stessi.

Un'altra applicazione delle reazioni naturali di carbonatazione è l'*ocean liming* (OL). La tecnica fu proposta per la prima volta da Kheshgi nel 1995⁷ quale tecnica geoingegneristica potenzialmente in grado di ridurre la concentrazione atmosferica di CO_2 . Si tratta di una tecnica che, nella sua forma

⁷ H.S. Kheshgi, *Sequestering atmospheric carbon dioxide by increasing ocean alkalinity*, in «Energy», 1995, 20(9), 915-922. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(95\)00035-F](https://doi.org/10.1016/0360-5442(95)00035-F).

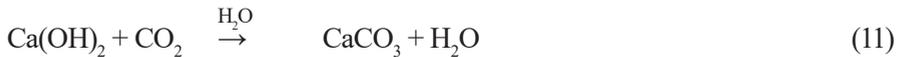
iniziale, prevedeva l'utilizzo diretto di carbonato di sodio (Na₂CO₃, minerale trona), come nella reazione (10).



Il carbonato di sodio gettato nelle acque degli oceani assolve ad una doppia funzione: i) aumenta localmente il pH, favorendo la dissoluzione della CO₂ atmosferica e la sua speciazione in ioni bicarbonato, ii) aumenta localmente l'alcalinità delle acque (TA: *total alkalinity* in geochimica intesa come somma pesata della concentrazione dei cationi). In queste condizioni, la precipitazione di carbonati di calcio è estremamente favorita.

Da notare che sia il carbonato di sodio che il bicarbonato di sodio (minerale nahcolite) sono molto solubili in acqua (30.7 g/100 mL a 25°C per la trona, 10.3 g/100 mL a 25°C per la nahcolite ⁷). Per essere sottratto definitivamente, il carbonio deve poter reagire, in forma di carbonato o bicarbonato, con altri cationi quali il calcio o il magnesio. Sono state proposte alcune variazioni del metodo che prevedono l'utilizzo diretto di ossido (idrossido) di calcio o di bicarbonato di sodio.

Il metodo può anche essere applicato al di fuori del sistema oceano, ad esempio per la mineralizzazione diretta di fumi di combustione. In questo caso la reazione proposta è la seguente:



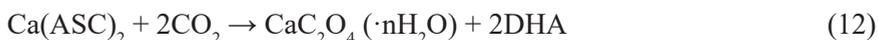
A causa della bassissima solubilità dell'idrossido di calcio (minerale portlandite) in acqua (0.360 g/100 mL a 20°C ⁷), il sistema di cattura deve necessariamente partire da una sospensione. Il pH è estremamente elevato (14) e, gorgogliando i fumi di combustione nella sospensione, questa agisce da trappola per l'anidride carbonica. L'anidride carbonica viene rapidamente convertita in ioni carbonato (Fig. 9b). La successiva reazione di stoccaggio è immediata e viene prodotto carbonato di calcio, la cui solubilità estremamente bassa in acqua (0.00066 g/100 mL a 20°C ⁷) permette la cattura in fase solida stabile. Le cinetiche del sistema sono rapide a causa dell'elevato pH, e la resa arriva ad essere del 100% (a patto che il materiale in sospensione abbia un'elevata area superficiale e che quindi non venga passivato in superficie dalla reazione).

Reazioni di precipitazione di ossalati

Una reazione alternativa a quella di carbonatazione è la reazione di precipitazione di ossalati.

Le tecniche comuni di riduzione del C(IV) a C(III), come riportato nel paragrafo 1.4, sono tecniche chimiche con un impatto ambientale non trascurabile, in quanto prevedono l'utilizzo di complessi metallorganici dei metalli di transizione. Recentemente è stata proposta una tecnica di mineralizzazione della CO₂ basata sulla riduzione del carbonio da parte dell'acido ascorbico (vitamina C)⁸. La vitamina C è un antiossidante molto diffuso in tutti i prodotti alimentari da banco (E300, E301, E302 ed E303 sono tutti additivi alimentari – acido ascorbico il primo e sali dell'acido ascorbico gli altri – comunemente indicati sulle etichette dei prodotti alimentari confezionati) ed è abitualmente utilizzata come integratore alimentare.

La reazione di riduzione può essere schematizzata come segue:



dove Ca(ASC)₂ è il sale di calcio dell'acido ascorbico (ascorbato di calcio), CaC₂O₄ (·nH₂O) è l'ossalato di calcio *n*-idrato, DHA è l'acido deidroascorbico.

Nella reazione tipo si è scelto di utilizzare il calcio come catione di riferimento data la sua disponibilità, ma esso potrebbe essere sostituito da altri cationi bivalenti.

La reazione avviene in due passaggi:

i) riduzione del carbonio da C(IV) a C(III) con formazione di acido ossalico in soluzione e ossidazione della vitamina C ad acido deidroascorbico. Questo secondo evento è irreversibile. Il passaggio di ossido-riduzione è limitante per la velocità di reazione;

ii) Precipitazione dell'ossalato di calcio. Data la bassissima solubilità, questa avviene rapidamente.

L'ossalato di calcio ha una solubilità molto bassa e ben nota (0.00061 g/100 mL a 20°C⁷), leggermente più bassa di quella del carbonato di calcio ed è un cristallo di una certa importanza a livello biologico, in quanto è il maggior costituente inorganico di numerose biomineralizzazioni patologiche e non.

La reazione di cattura genera in maggior parte ossalato di calcio bivalente (minerale weddellite), mentre l'ossalato di calcio monoidrato (minerale whewellite) può essere presente come prodotto secondario.

⁸ L. Pastero, N. Curetti, M.A. Orteni, M. Schiavoni, E. Destefanis, A. Pavese, *CO₂ capture and sequestration in stable Ca-oxalate, via Ca-ascorbate promoted green reaction*, in «Science of The Total Environment», 2019, 666, 1232-1244. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.114>. Cfr. anche L. Pastero, A. Marengo, R. Boero, A. Pavese, *Non-conventional CO₂ sequestration via Vitamin C promoted green reaction: Yield evaluation*, in «Journal of CO₂ Utilization», 2021, 44, 101420. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101420>.

Così come il carbonato di calcio, anche l'ossalato di calcio può essere considerato un serbatoio di anidride carbonica allo stato solido. Data la stabilità della fase, l'anidride carbonica è intrappolata in maniera definitiva all'interno del reticolo cristallino e può essere eventualmente recuperata tramite trattamento termico. Rispetto alla carbonatazione, la cattura in ossalati ha una resa stechiometricamente doppia ed ha il vantaggio di non restituire direttamente carbonato all'ambiente in caso di dissoluzione.

Come nel caso dei carbonati, il calcio può essere sostituito totalmente o parzialmente da altri cationi, ad esempio nel caso in cui il metodo venga applicato ad acque reflue.

3. Conclusioni

L'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile prevede 17 obiettivi comuni alle Nazioni sottoscrittrici, obiettivi che devono essere raggiunti entro il 2030. La lotta al cambiamento climatico è uno tra i traguardi comuni individuati dagli accordi internazionali e si basa sul contenimento delle emissioni e sulla contemporanea riduzione delle concentrazioni dei gas serra in atmosfera. L'anidride carbonica è uno tra i più importanti gas serra per concentrazione e tempo di residenza in atmosfera ed è prodotta in maniera massiccia dall'attività antropica. È ormai chiaro alla comunità internazionale che l'abbattimento della concentrazione di CO₂ in atmosfera non possa essere ottenuto utilizzando un'unica tecnica, ma debba necessariamente passare attraverso l'applicazione di un portfolio di tecniche ad azione sinergica. Fra queste, la mineralizzazione della CO₂ è un approccio interessante al problema in quanto processo spontaneo ed in grado di immobilizzare grandi quantità di anidride carbonica in reticoli cristallini stabili (carbonati ed ossalati), impedendone il ritorno in forma gassosa nel ciclo globale a breve termine del carbonio ed intrappolandola nel ciclo geologico (della durata di migliaia o milioni di anni) del carbonio. Proprio prendendo spunto dalle reazioni naturali di mineralizzazione del carbonio, è possibile applicare tecniche analoghe, ma a più alta resa, alle attività antropiche, accoppiando la riduzione delle emissioni alla cattura in forma cristallina stabile.

