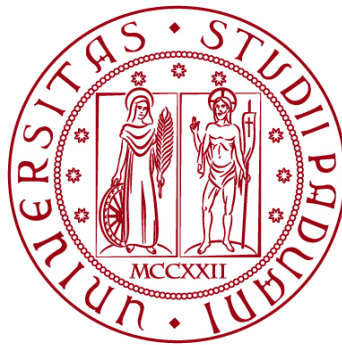


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE  
*Department Of Civil, Environmental and Architectural Engineering*

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



**TESI DI LAUREA**

## **Valorizzazione degli scarti di lavorazione del marmo e di altri materiali da cava**

**Relatore: Chiar.mo PROF. PAOLO SGARBOSSA**  
**Correlatrice: Chiar.ma PROF.SSA ROBERTA BERTANI**

**Laureanda: ALICE VOLTAN**

**ANNO ACCADEMICO 2023-2024**



## INDICE

1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI.....	4
1.1 I RISCHI AMBIENTALI DELL'INDUSTRIA DEL MARMO.....	4
1.2 IL MARMO.....	5
2. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA.....	7
3. SVILUPPO SPERIMENTALE.....	9
3.1 CARATTERIZZAZIONE CAMPIONE 1.....	9
3.2 CARATTERIZZAZIONE CAMPIONE 2.....	12
3.2.1 CARATTERIZZAZIONE PARTE GRIGIA.....	12
3.2.2 CARATTERIZZAZIONE PARTE BIANCA.....	15
3.3 REAZIONE DI CONVERSIONE DEL $\text{CaCO}_3$ .....	18
3.3.1 PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DI 1 M DEGLI ACIDI FORTI.....	18
3.4 REAZIONE CON $\text{HCl}$ .....	19
3.5 REAZIONE CON $\text{HNO}_3$ .....	22
3.6 REAZIONE CON $\text{HF}$ .....	24
3.7 REAZIONE CON $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	25
3.8 REAZIONE CON $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	27
4. CONCLUSIONE.....	28
4.1 POSSIBILI APPLICAZIONI DI $\text{CO}_2$ .....	29
4.2 POSSIBILI APPLICAZIONI DI $\text{CaCl}_2$ .....	30
4.3 POSSIBILI APPLICAZIONI DI $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .....	30
4.4 POSSIBILI APPLICAZIONI DI $\text{CaF}_2$ .....	31
4.5 POSSIBILI APPLICAZIONI DI $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .....	31
4.6 POSSIBILI APPLICAZIONI DI $\text{CaSO}_4$ .....	32
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	33

## **1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI**

L'utilizzo di rifiuti solidi non gestiti è un crescente problema ambientale per molti paesi; pertanto, sono stati condotti diversi studi per trovare una soluzione economica ed ecologica per questo tipo di scarti, tra cui il marmo.

Fin dai tempi antichi, il marmo è uno dei materiali più utilizzati per scopi edilizi e decorativi, rappresentando infatti il 50% della produzione mondiale di pietre naturali. Dalla lavorazione di questo materiale però vengono prodotte innumerevoli polveri di scarto.

Scopo di questa tesi è quindi l'analisi di due campioni di polveri derivanti da taglio di blocchi di marmo in cave della provincia di Verona, parzialmente addensate con acqua, e la realizzazione di processi chimici per la loro valorizzazione attraverso la conversione in altri prodotti chimici di uso commerciale.

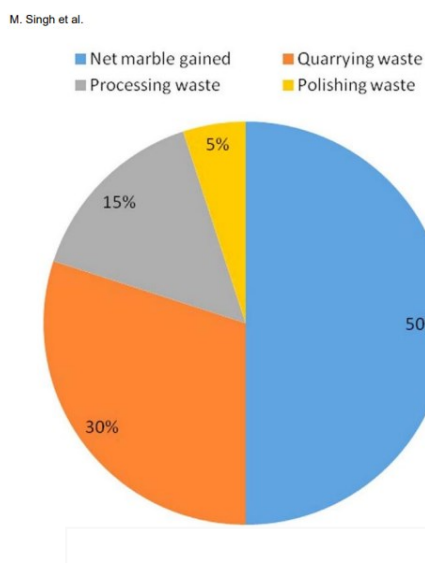
### **1.1 I rischi ambientali dell'industria del marmo**

L'industria del marmo è caratterizzata da un elevato consumo energetico, da una significativa produzione di materiali di scarto e da un inquinamento ambientale dovuto a emissioni gassose e di particolato, polvere, rumore e disturbo degli habitat naturali.

Durante la lavorazione del marmo, infatti, si producono particelle fini poi rilasciate nell'ambiente, producendo in questo modo fanghi di marmo caratterizzati da un'alta alcalinità. Questo materiale di scarto, soprattutto dopo l'essiccamento, provoca rischi per l'ambiente come l'inquinamento da polvere e occupa terreni agricoli e altre aree vicine rendendoli sterili. Inoltre, gli accumuli di materiale nei letti dei corsi d'acqua tendono a ostacolare il fluire dell'acqua e a impermeabilizzare il fondo del canale favorendo i fenomeni alluvionali in caso di precipitazioni intense, oltre a creare condizioni distruttive per le aree circostanti contaminando anche le riserve idriche superficiali e sotterranee.

Per dare una panoramica globale del problema ambientale legato all'estrazione e al taglio del marmo, si può affermare che la produzione di scarti è stimata in circa tre milioni di tonnellate annue, inoltre si prevede un aumento della quantità di rifiuti prodotti a causa della maggiore domanda di marmo nel settore edile. Stati Uniti, Francia, Belgio, India, Spagna, Italia, Egitto, Turchia, Brasile, Portogallo e Grecia sono tra i paesi con una notevole quantità di marmo.

La figura 1 mostra la percentuale di rifiuti prodotti nell'industria del marmo, per lo più scaricati come materiali inutilizzati.



**Figura 1: Percentuale di rifiuti prodotti nell'industria del marmo**

Oltre ai problemi ambientali non è da sottovalutare il pericolo per i lavoratori nelle cave. Il rischio più comune è quello di incidenti durante il taglio o la movimentazione dei blocchi, nonché eventi che stanno aumentando notevolmente proprio proprio a causa della crescente richiesta di marmo. Un ulteriore problema, per la salute dei lavoratori e degli abitanti dei borghi attraversati dal traffico veicolare è quello di pneumoconiosi ovvero malattie polmonari dovute all'inalazione di polveri, come nel caso della silicosi.

## 1.2 Il marmo

Tutti i marmi hanno origine dai calcari ovvero rocce formatesi dalla compressione del carbonato di calcio proveniente da materiale di origine marino, come gusci di diverse specie animali e alghe. Eventi geologici e tempo provocano radicali trasformazioni in questi materiali, in questo modo il carbonato di calcio si organizza in bianchi cristalli di calcite ottenendo così prodotti stabili.

I minerali che si costituiscono dal carbonato di calcio sono:

- ❖ L'**aragonite** è un polimorfo composto da carbonato di calcio cristallizzato nel sistema rombico bipiramidale, dove generalmente l'habitus dei cristalli è prismatico. Essa si caratterizza per una maggiore densità, dovuta alla maggiore coordinazione del calcio e il suo campo di stabilità si

colloca a pressione più alta e a temperatura più bassa. L'aragonite di origine inorganica solitamente si presenta in cristalli sottili e allungati riuniti in ciuffi, soprattutto all'interno di fratture, microfratture, porosità e cavità di rocce gessose o calcaree. Questo minerale può assumere diversi aspetti che vanno da incolore o bianco, a giallo, rosa, viola, grigio, blu, bruno, bruno-rossastro o verde e varia dal trasparente al translucido, con una lucentezza che cambia da vitrea a resinosa. L'aragonite è il principale minerale costituente delle parti dure di moltissimi organismi marini come, per esempio, le conchiglie di molluschi e le loro perle, lo scheletro di cnidari come le madrepore e altri ancora. Essa è presente quindi in ambiente sedimentario, ma si può formare anche in depositi fumarolici e in cavità vulcaniche;

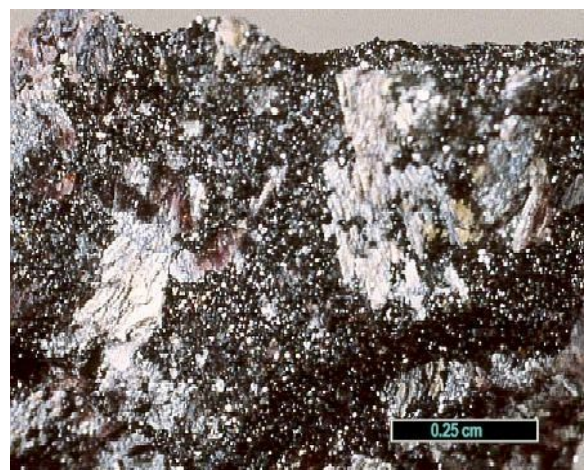
- ❖ La **vaterite** è un minerale polimorfo costituito da carbonato di calcio cristallizzato nel sistema esagonale;
- ❖ La **calcite** è tra i minerali più comuni in assoluto, diffusa specialmente in quasi tutte le rocce sedimentarie, specialmente in quelle allochimiche carbonatiche, come calcari e dolomite. Minerale tra i più vari come forma e colore, si presenta in natura tendenzialmente romboedrico, ma anche tabulare e prismatico. Può dare origine ad aggregati granulari, colonnari o lamellari, come nelle grotte, oppure ad accrescimenti zonati; inoltre, costituisce il componente principale dell'esoscheletro dei coralli. Il colore, a seconda delle inclusioni, può variare dal bianco, al rosa, al giallo, al bruno fino al verde. La calcite trova applicazione come filler in materie plastiche, vernici e inchiostri, prodotti farmaceutici, cosmetici, materiali da costruzione e asfalti e come integratore nutrizionale negli alimenti per animali.



**Aragonite**



**Calcite**



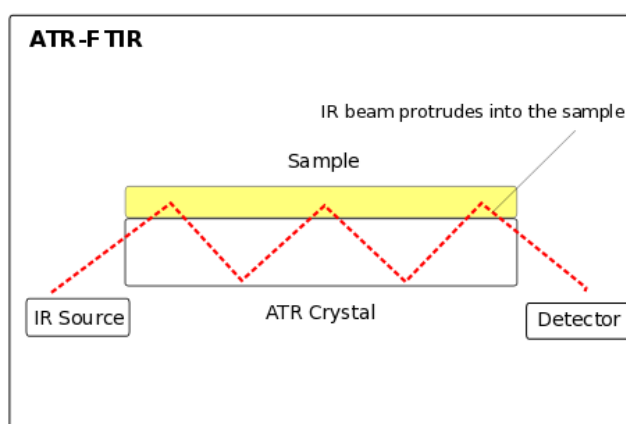
**Vaterite**

*Figura 2: I principali materiali naturali a base di  $\text{CaCO}_3$*

## 2. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

- ❖ Microscopia ESEM: le misure microscopiche con ESEM permettono di studiare la morfologia e la composizione di materiali con un alto contenuto di acqua, senza la necessità di disidratare i campioni o di ricoprirli con materiali conduttivi (tipicamente carbonio o oro) che ne possono alterare composizione e morfologia. Infatti, impostando all'interno della camera una determinata temperatura e pressione, possiamo controllare l'umidità relativa che si viene a creare nella camera, mantenendo il nostro campione relativamente umido. Per quanto riguarda i materiali non conduttivi, essi possono in opportune condizioni sperimentali essere studiati tal quali, ottenendo sia informazioni morfologiche che composizionali, mediante determinazioni in fluorescenza a raggi X;
- ❖ Spettroscopia FTIR: la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier è una tecnica utilizzata nel campo della caratterizzazione dei materiali per lo studio dei legami chimici. Se esposte alla radiazione infrarossa, le molecole del campione assorbono selettivamente le radiazioni di lunghezze d'onda specifiche che causano il cambiamento del momento di dipolo delle molecole del campione. Di conseguenza, i livelli di energia vibrazionale delle molecole del campione si trasferiscono dallo stato fondamentale allo stato eccitato. In un tipico spettro infrarosso troviamo in ascissa il numero d'onda del fotone incidente, e in ordinata la trasmittanza. Le vibrazioni possono essere di due tipi: stiramento del legame chimico (stretching) e deformazione dell'angolo di legame (bending).

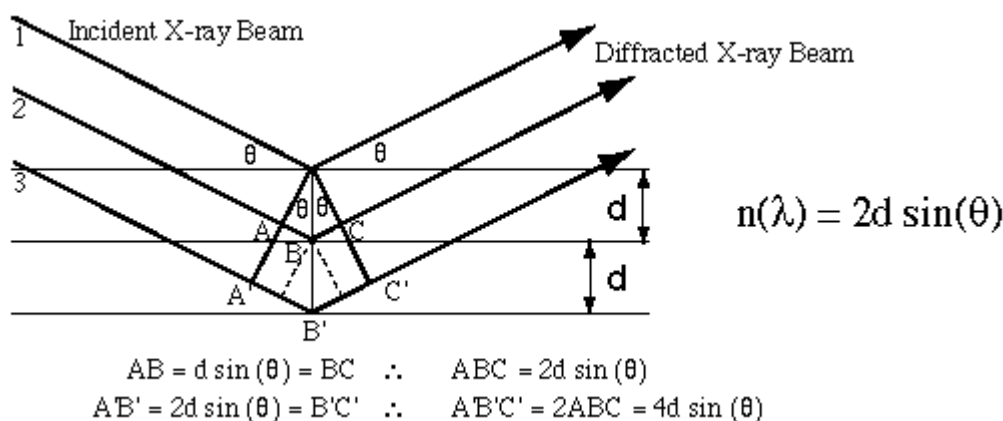
Oltre alla classica spettroscopia infrarossa in trasmissione, esiste una tecnica che si basa sul principio della riflettanza attenuata totale (ATR). (Figura 3)



*Figura 3: Il fenomeno della riflettanza totale attenuata*

In questo caso la radiazione infrarossa passa attraverso un particolare cristallo, trasparente all'IR, che permette all'onda elettromagnetica di essere riflessa al suo interno molte volte. La superficie del campione è pressata sulla superficie superiore del cristallo (ZnSe o Ge), quindi la radiazione IR dallo spettrometro entra nel cristallo, si riflette attraverso il cristallo e penetra all'interno del campione per qualche frazione di micron venendone in piccola parte assorbita (o attenuata). Dopo alcune riflessioni l'attenuazione dell'intensità del raggio IR è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro, dando uno spettro FT-IR in riflettanza totale attenuata (ATR);

- ❖ Spettroscopia XRD: la diffrazione a raggi X (XRD - X-ray diffraction) è una tecnica analitica che fornisce delle informazioni sull'identificazione della struttura e della fase dei materiali cristallini. (Figura 4)



**Figura 4: La diffrazione a raggi X in un materiale cristallino e la legge di Bragg**

I piani cristallini del cristallo bersaglio agiscono come specchi che riflettono il fascio di raggi-X.

Se i raggi emessi da una famiglia di piani sono fuori fase (come nel caso di angolo di incidenza arbitrario) non viene prodotto un fascio rinforzato.

Se i raggi emessi sono in fase, sono prodotti fasci rinforzati. Per raggi riflessi da piani differenti, per essere in fase la distanza extra percorsa da un raggio dovrebbe essere un intero multiplo della lunghezza d'onda  $\lambda$ ; cioè deve valere ad esempio che  $A'B' + B'C' = n \lambda$ . Se  $d$  è la distanza tra i piani cristallografici, sapendo che l'angolo è fissato (perché cercato) dallo strumento che esegue l'analisi, l'unica incognita è appunto  $d$ . Eseguendo la determinazione nelle 3 dimensioni dello spazio, si riesce a ricostruire, oggi attraverso sofisticati software, la struttura cristallina del materiale in esame.

Oggi è possibile eseguire la diffrazione di raggi X di polveri, senza avere a disposizione un cristallo, tecnica molto veloce ed economica che permette di quantificare le varie componenti di un campione



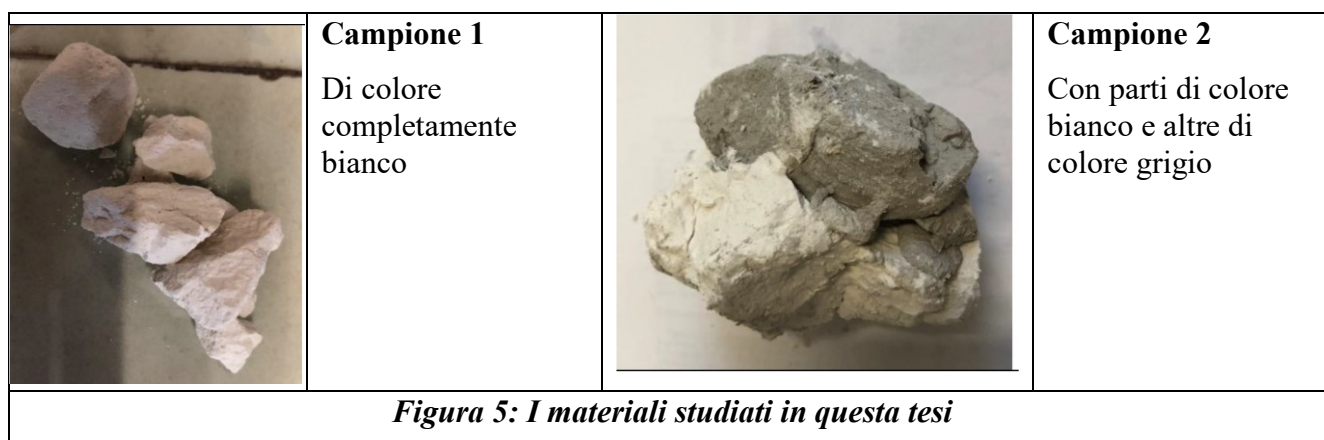
solido e di ricavare anche informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti. Si possono ottenere le seguenti informazioni:

- ❖ Riconoscimento e studio quantitativo delle fasi del campione, attraverso il confronto con un amplissimo data base;
- ❖ Studio della granulometria del campione (dimensioni medie dei domini di scattering coerente);
- ❖ Studio delle transizioni di fase che riguardino significative variazioni strutturali.

### 3. SVILUPPO SPERIMENTALE

Sono stati studiati due campioni costituiti da polveri (parzialmente addensate con acqua, che è utilizzata nel taglio) derivanti da taglio di blocchi di minerali marmorei provenienti da cave della provincia di Verona e mostrati in Figura 5.

Trattasi in generale di materiale polverulento, di granulometria molto sottile, e quindi potenzialmente molto reattivo.



#### 3.1 Caratterizzazione del Campione 1

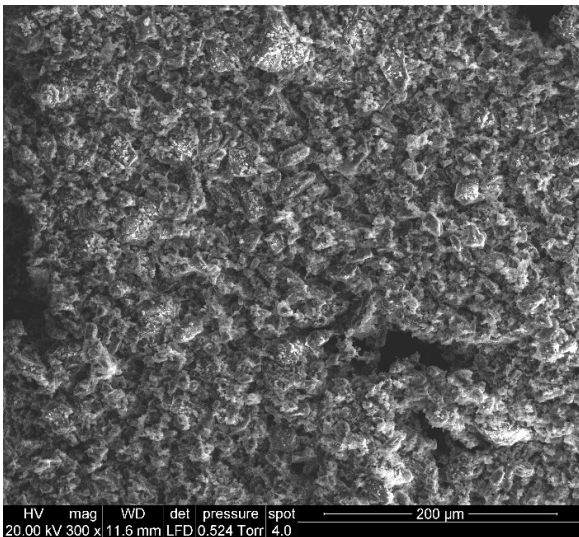
Dalle analisi risulta che il materiale è inizialmente una miscela tra  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$ . Quest'ultimo aumenta nel tempo per reazione del primo con  $\text{CO}_2$  atmosferica a seguito della reazione

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , come si può ben osservare dalla comparsa di gocce d'acqua nel contenitore in cui un po' di polvere asciutta viene conservata. Dopo circa un mese esposto all'aria, in laboratorio il materiale è praticamente tutto  $\text{CaCO}_3$  puro.

Si valuta un contenuto di acqua nel materiale iniziale circa dell'1% w/w: campione prelevato nella parte interna e lasciato in stufa 1 notte a 105°C.

Nella analisi media su un'area a 200X, si ritiene siano presenti, nel campione iniziale,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  in rapporto circa 1:1 .

Seguono immagini registrate con microscopio elettronico ESEM. (Figura 6)



**Figura 6: Immagine morfologica del campione a 300X**

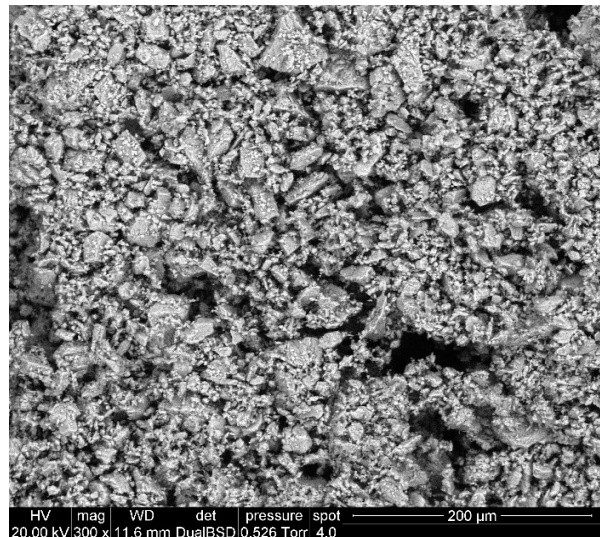
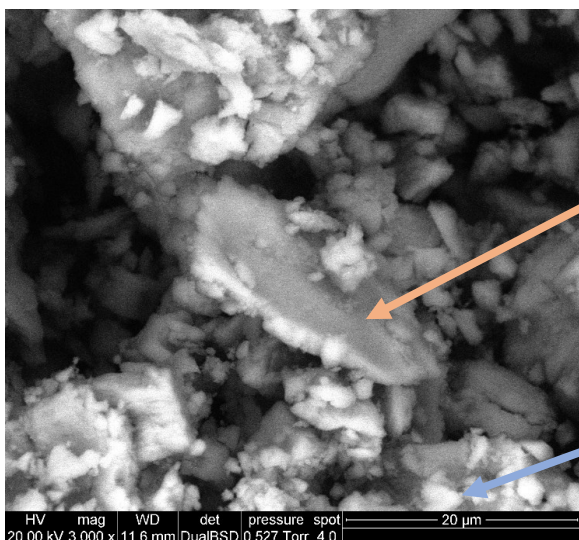


Immagine del campione a 300X raccolta in modo da evidenziare le differenze composizionali: sono più chiari i componenti con specie atomiche a massa atomica maggiore.

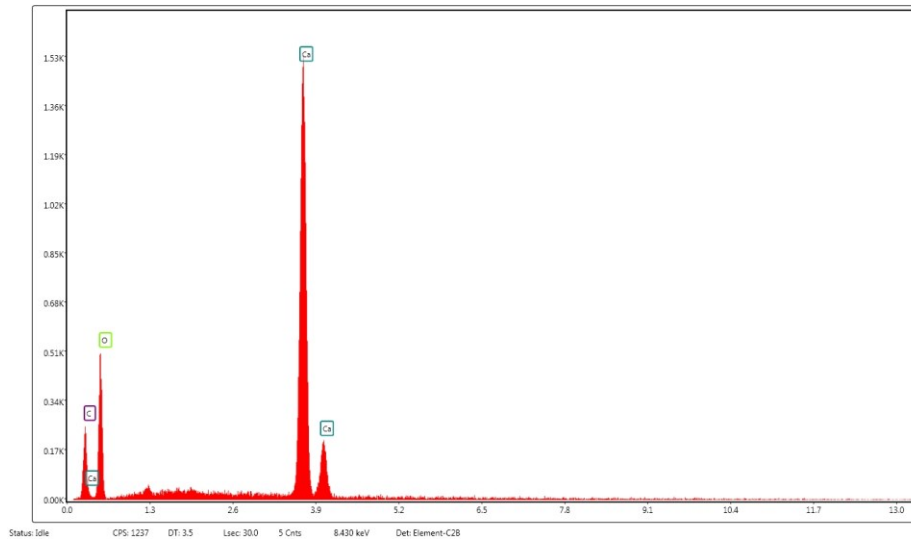


Element	Weight%	Atomic%
C	9,17	15,32
O	51,98	65,22
Ca	38,85	19,46

Dai rapporti atomici si deduce che i cristalli più grandi sono di  $\text{CaCO}_3$

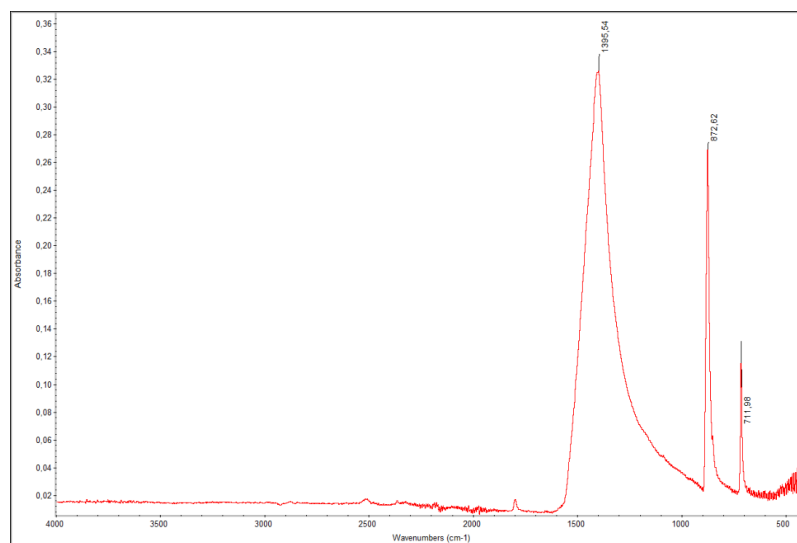
C	7,51	13,6
O	44,33	60,27
Ca	48,16	26,13

Le particelle più piccole, dato che il carbonio è presente in rapporto atomico inferiore sono un misto di carbonato e idrossido di calcio circa 1:1



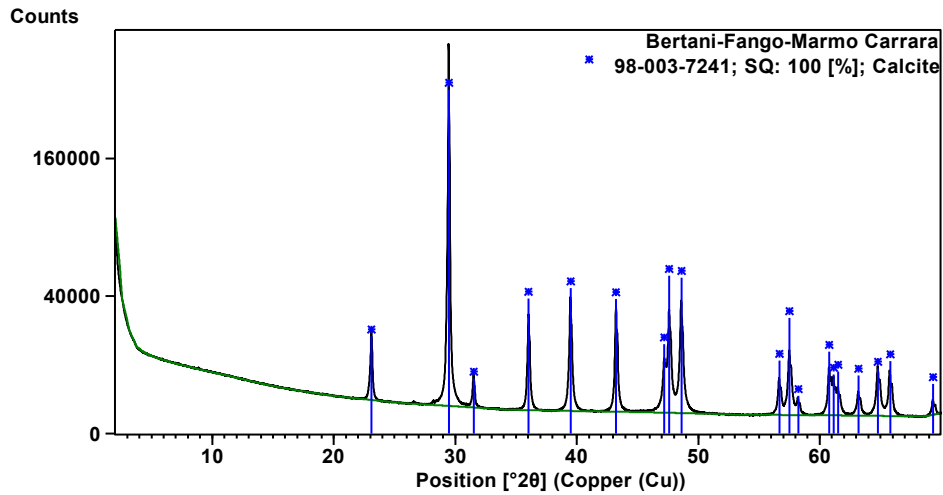
**Figura 7: Analisi in fluorescenza a raggi X del campione 1 a 200X**

Lo spettro FT IR in ATR mostra dei segnali a  $1395\text{ cm}^{-1}$ ,  $872\text{ cm}^{-1}$  e  $712\text{ cm}^{-1}$ , che sono caratteristici di  $\text{CaCO}_3$ . (Figura 8)



**Figura 8: Spettro FT IR in ATR del campione 1**

Infine, dallo spettro XRD si osserva presenza esclusiva di  $\text{CaCO}_3$ : la presenza di gocce di acqua nella scatoletta contenitrice conferma l'avvenuta carbonatazione dell'idrossido/ossido presente inizialmente. (Figura 9)



*Figura 9: Lo spettro XRD del campione 1.*

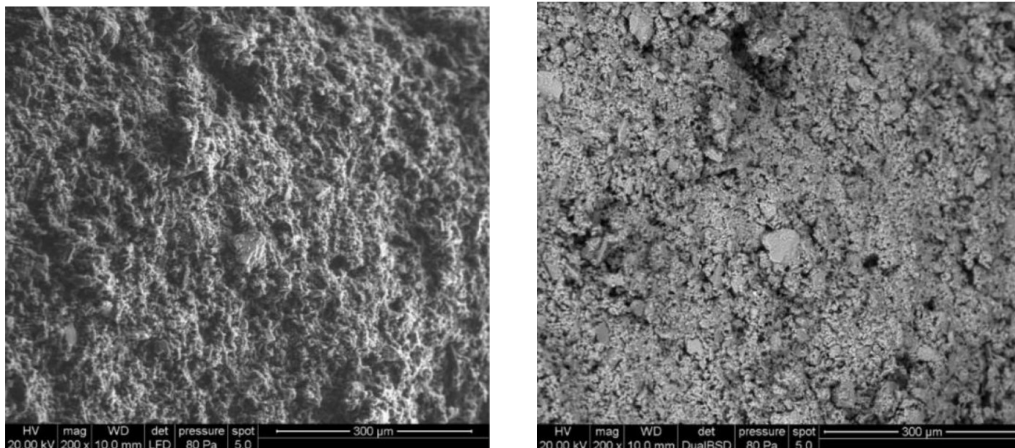
### 3.2 Caratterizzazione campione 2

Dalle analisi risulta che la parte bianca e la parte grigia contengono entrambe dolomite ( $\text{CaMgCO}_3$ )<sub>2</sub> e miche, in diversa proporzione.

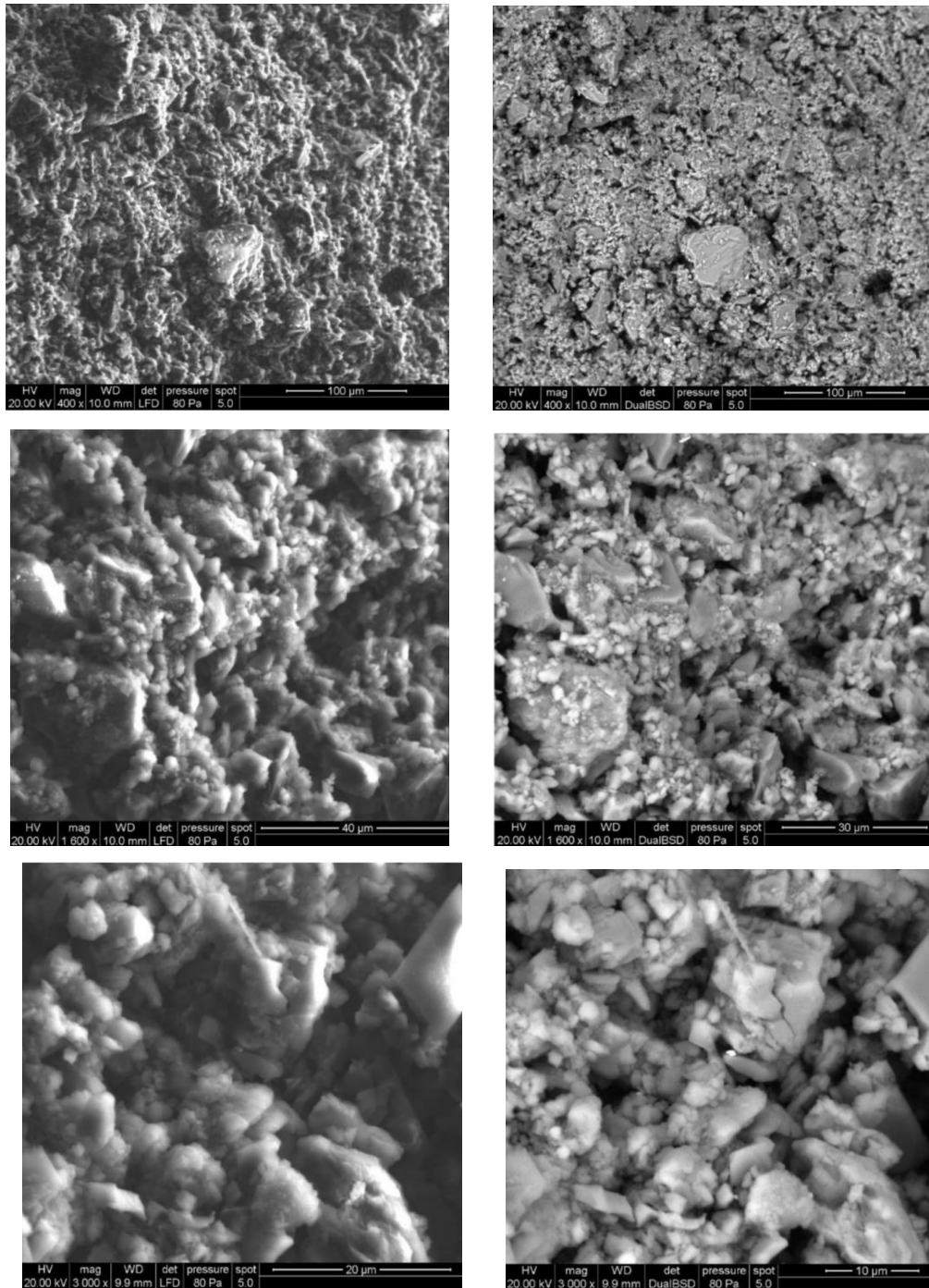
La differente colorazione è dovuta alla diversa forma e dimensione dei cristalli di dolomite.

#### 3.2.1 Caratterizzazione parte grigia

Seguono immagini ESEM caratterizzate da vari ingrandimenti in cui sono visibili frammenti di varia forma e dimensione. (Figura 10)







**Figura 10: Immagini ESEM del campione 2 a vari ingrandimenti**

Dai dati di fluorescenza a raggi X la composizione della parte grigia del campione 2 è data da:

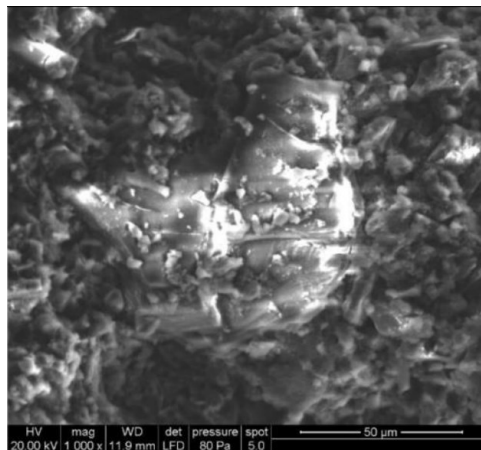
Element	Weight %	Atomic %
C K	8,04	13,48
O K	51,08	64,31
Mg K	3,98	3,3
Al K	0,65	0,48
Si K	0,76	0,55

S K	0,28	0,18
Ca K	35,21	17,69

Il materiale contiene particelle di dimensioni differenti e di diversa composizione. Sono in particolare presenti miche (biotite) assieme a dolomite.

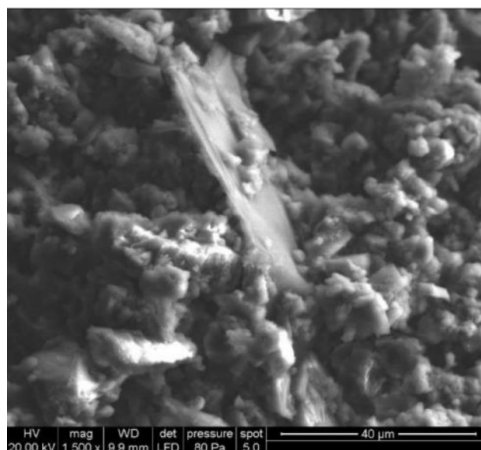
La composizione mineralogica (in percentuale) delle miche è data da:

K<sub>2</sub>O 9.87  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.48  
 SiO<sub>2</sub> 45.57  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33.10

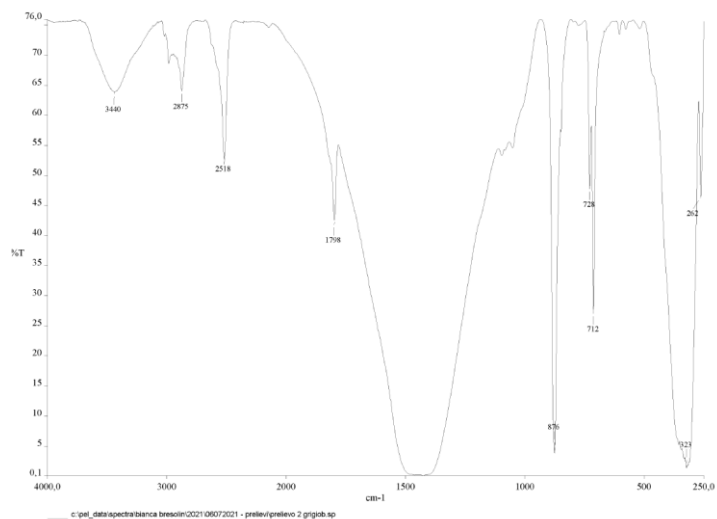


La composizione mineralogica (in percentuale) della dolomite è data da:

CaCO<sub>3</sub> 53,6  
 MgCO<sub>3</sub> 42.0  
 CaO 31.7  
 MgO 20.4  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.30  
 SiO<sub>2</sub> 5.50  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50

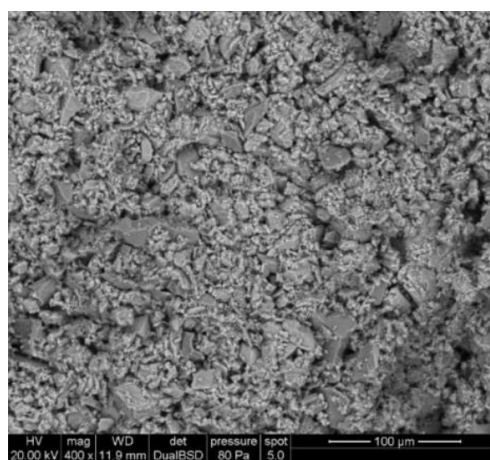
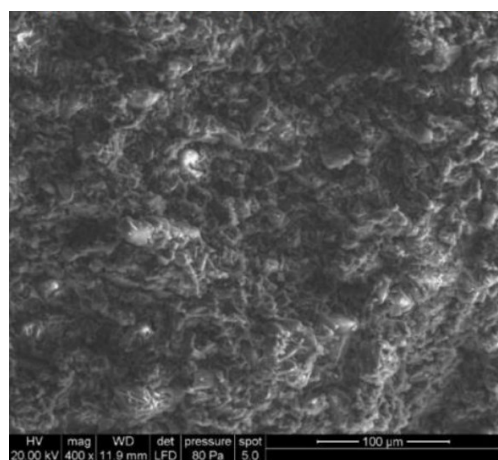
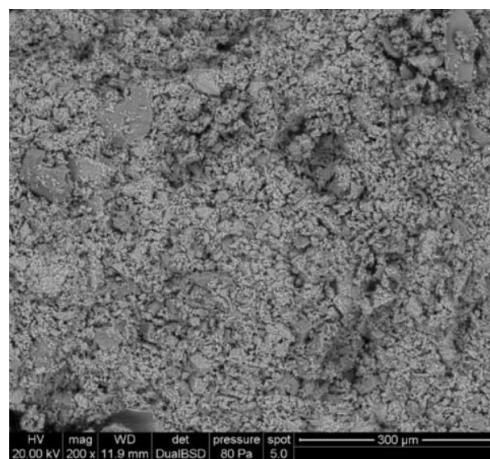
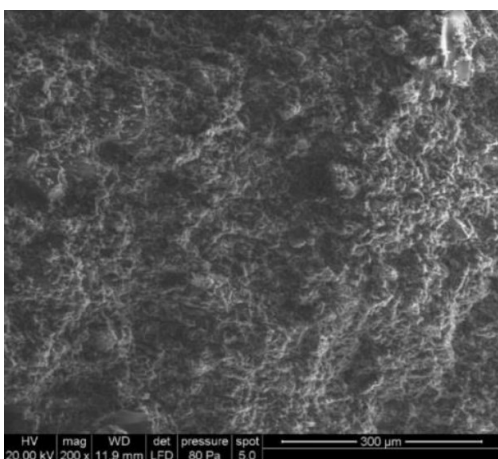


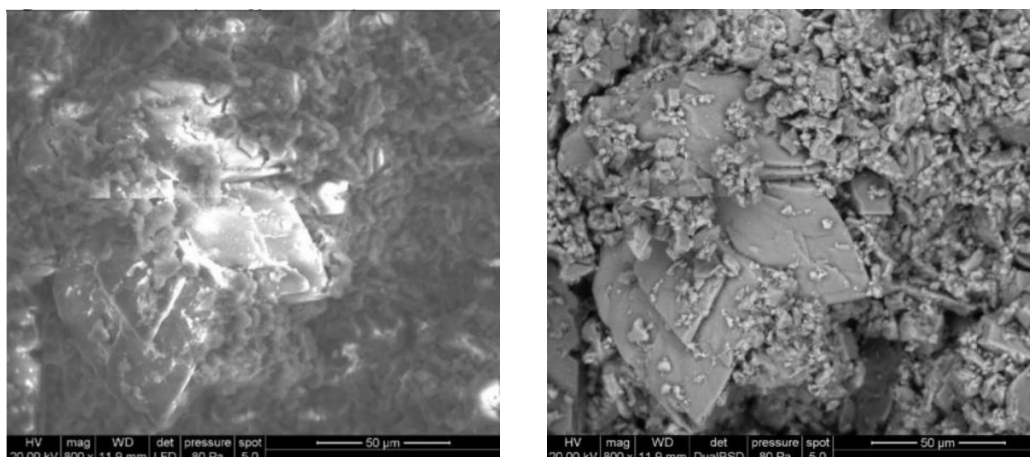
Lo spettro FTIR conferma la presenza di dolomite, (Ca,Mg)CO<sub>3</sub>, con i segnali a 1435 e 874 cm<sup>-1</sup>. Sono inoltre caratteristici della dolomite assorbimenti a 2626 cm<sup>-1</sup> (qui spalla del segnale a 2518 cm<sup>-1</sup>) e a 728 cm<sup>-1</sup>, qui a fianco al segnale a 712 cm<sup>-1</sup> della calcite. (Figura 11)



**Figura 11: Spettro FT IR della parte grigia del campione 2**

### 3.2.2 Caratterizzazione parte bianca





**Figura 12: Immagini ESEM a vari ingrandimenti del campione 2 parte bianca**

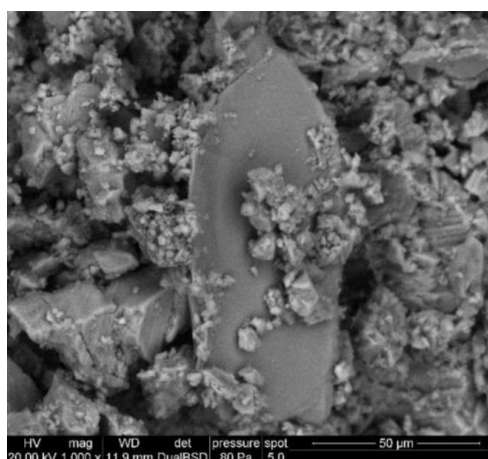
La composizione della parte bianca del campione 2 è data da:

Element	Weight %	Atomic %
C K	9,58	15,90
O K	51,99	64,79
Mg K	0,62	0,51
Ca K	37,81	18,81

Il materiale contiene particelle di dimensioni differenti e di diversa composizione. Sono in particolare presenti miche (biotite) assieme a dolomite, ma apparentemente in quantità minore rispetto alla parte grigia.

La composizione delle miche è data da:

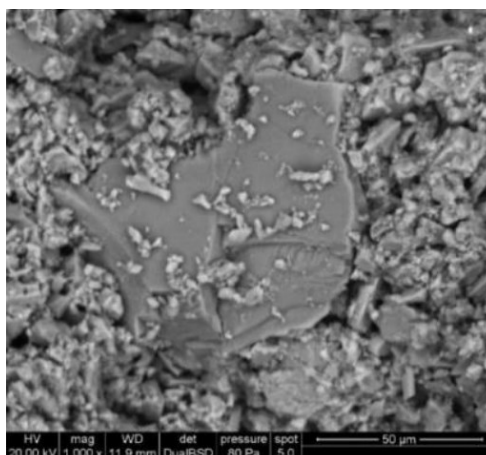
Element	Weight %	Atomic %
O K	47,67	62,07
F K	1,82	1,99
Mg K	13,69	11,73
Al K	7,62	5,88
Si K	14,20	10,53
K K	5,37	2,86
Ti K	0,78	0,34
Ca K	8,85	4,60



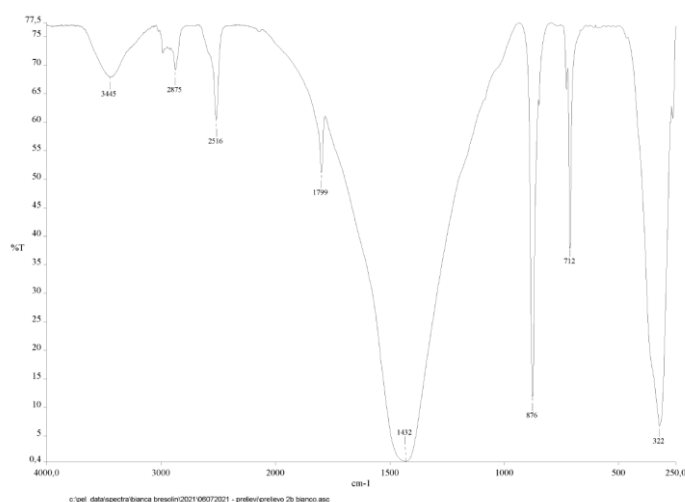


La composizione della dolomite è data da:

Element	Weight %	Atomic %
C K	7,89	13,01
O K	51,35	63,57
Mg K	10,22	8,32
Ca K	30,54	15,09



Con il seguente spettro FTIR si notano i picchi caratteristici precedentemente descritti. Lo spettro FTIR conferma la presenza di dolomite,  $(Ca,Mg)CO_3$ , con i segnali a  $1432$  e  $876\text{ cm}^{-1}$ . Sono inoltre caratteristici della dolomite assorbimenti a  $2626\text{ cm}^{-1}$  (qui spalla del segnale a  $2516\text{ cm}^{-1}$ ) e a  $728\text{ cm}^{-1}$ , qui a fianco al segnale a  $712\text{ cm}^{-1}$  della calcite, meno intenso rispetto a quanto osservato nello spettro della parte grigia. (Figura 13)



**Figura 13: Spettro FT IR in ATR della parte bianca del campione 2**

Riassumendo, la composizione del campione 2, considerando sia parte grigia sia bianca, è data da:

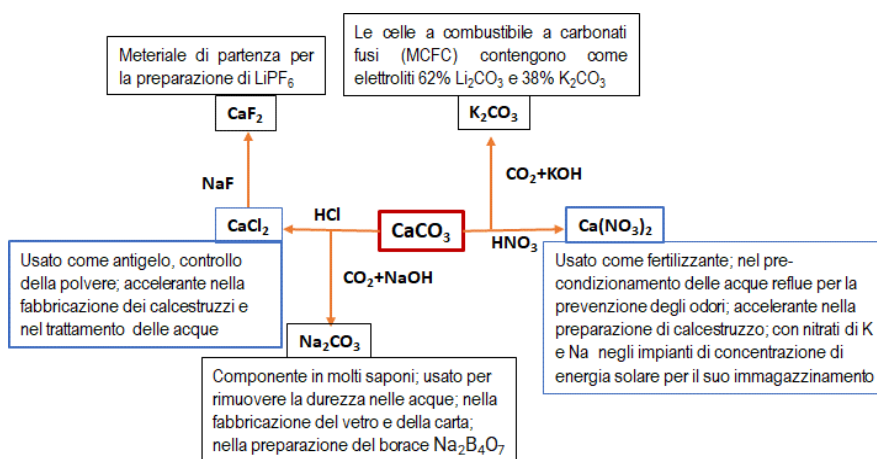
average composition at 400x of the grey part			average composition at 400x of the white part		
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C	6,44	11,31	C	7,47	12,95
O	48,03	63,33	O	48,63	63,32
Mg	3,5	3,04	Mg	2,44	2,09
Al	0,26	0,21	Si	0,28	0,21
Si	0,42	0,31	S	0,25	0,16
S	0,25	0,16	Ca	40,93	21,27
K	0,28	0,15	Al and K < 0.1%		
Ca	40,82	21,49			

### 3.3 Reazioni di conversione del CaCO<sub>3</sub>

Le reazioni sono state condotte sul campione 1 perché più puro. Di seguito sono illustrate le reazioni, le rese dei prodotti ottenuti e la loro caratterizzazione chimica.

Le reazioni consistono nel trattamento con acidi forti per la conversione del carbonato di calcio nei sali corrispondenti degli acidi usati e comportano la contemporanea liberazione di CO<sub>2</sub>, che è stata però intrappolata in una base forte in modo da condurre un processo più ecocompatibile. Si fa notare che anche il carbonato ottenuto dall'intrappolamento di CO<sub>2</sub> è un prodotto commercializzabile.

Il processo generale si può schematizzare come segue:



#### 3.3.1 Preparazione delle soluzioni 1 M degli acidi forti usati

Sono state inizialmente preparate soluzioni 1 M degli acidi utilizzati a partire dai prodotti commerciali:

- ❖ HCl commercializzato al 37% in peso con  $d = 1.183 \text{ g/mL}$ , MM 36.46, quindi corrispondente a 12.18 M; per preparare 1 litro di soluzione di HCl circa 1M quindi si sono diluiti 82 mL di soluzione concentrata in 1 litro di soluzione;
- ❖ HNO<sub>3</sub> commercializzato al 67% in peso con  $d = 1.37 \text{ g/mL}$ , MM 63.01, quindi corrispondente a 14.57 M; per preparare 1 litro di soluzione di HNO<sub>3</sub> circa 1M quindi si sono diluiti 69 mL di soluzione concentrata in 1 litro di soluzione;
- ❖ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> commercializzato all'85 % in peso con  $d = 1.685 \text{ g/mL}$ , MM 97.99, quindi corrispondente a 14.62 M; per preparare 1 litro di soluzione di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> circa 1M quindi si sono diluiti 68 mL di soluzione concentrata in 1 litro di soluzione;
- ❖ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> commercializzato al 95 % in peso con  $d = 1.84 \text{ g/mL}$ , MM 98.08, quindi corrispondente a 17.02 M; per preparare 1 litro di soluzione di HNO<sub>3</sub> circa 1M quindi si sono diluiti 76 mL di soluzione concentrata in 1 litro di soluzione.

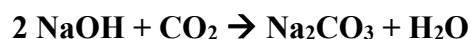
### 3.4 Reazione con HCl (acido cloridrico)

10 g di campione (0.1 moli) sono stati aggiunti lentamente a 200 ml di una soluzione di HCl 1 M, osservando la liberazione di CO<sub>2</sub> che è stata intrappolata in una soluzione di NaOH (8 g in circa 50 ml di H<sub>2</sub>O) utilizzando il dispositivo mostrato in Figura 14.

Quando la reazione appare terminata, osservando la completa dissoluzione di CaCO<sub>3</sub>, si controlla il pH e si aggiunge un piccolo eccesso di CaCO<sub>3</sub> per essere sicuri di non avere HCl in eccesso.

Successivamente si controlla che il pH sia tra 6.5 e 7 e si lascia reagire fino al giorno dopo. Infine, si filtra su carta l'eventuale materiale non reagito e si concentra all'evaporatore rotante, ottenendo un olio che viene tirato a secco con la pompa.

Le reazioni attese sono le seguenti:



Quantità attesa di CaCl<sub>2</sub> (MM 110.99): 11.1g

Resa: 10.85 g (97.75 %)

Quantità attesa di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MM 105.99): 10,60 g.

Resa: 8.85 g (83.5 %)

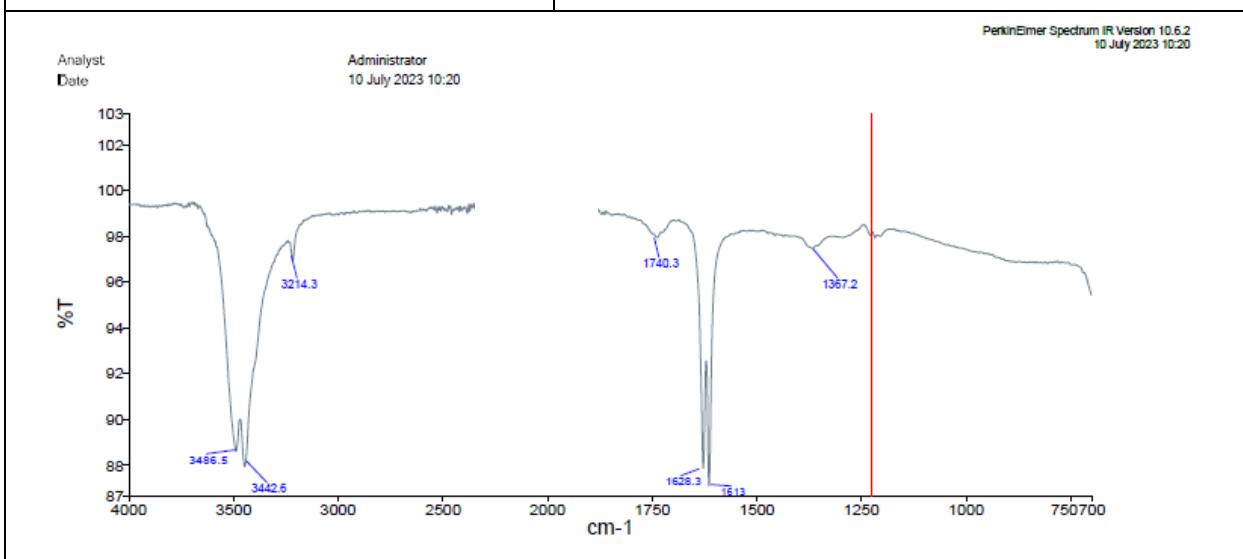


**Figura 14: Dispositivo allestito in laboratorio per le reazioni studiate di trattamento con acidi forti di CaCO<sub>3</sub> e contemporaneo intrappolamento di CO<sub>2</sub>.**

L'analisi semiquantitativa condotta su CaCl<sub>2</sub> mediante fluorescenza a raggi X fornisce i seguenti dati

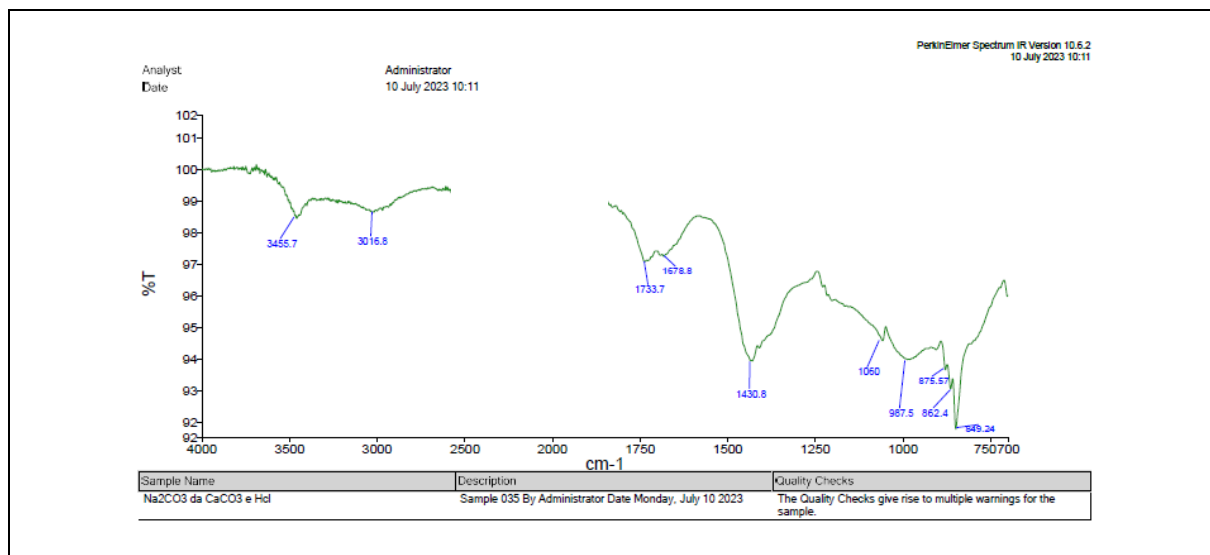
Element	Weight%	Atomic%
Mg	0,51	0,59
Al	0,36	0,38
Cl	47,05	37,69
Ca	29,16	20,66
O	22,92	40,68

Considerando i rapporti atomici si osserva un rapporto quasi perfetto 1 Ca: 2 Cl come atteso. Sono presenti ancora impurezze di Mg e Al che si potrebbero eliminare in un successivo processo di purificazione.



**Figura 15: Spettro FT IR in ATR di CaCl<sub>2</sub>**

Sono ben visibili solo i segnali a circa 3400cm<sup>-1</sup> e a circa 1600 cm<sup>-1</sup> dell'acqua di cristallizzazione



**Figura 16: Spettro FT IR in ATR di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Oltre ai segnali dell'acqua sono visibili i segnali a circa 1430cm<sup>-1</sup> e a 850cm<sup>-1</sup> dello ione carbonato

Un' ipotesi di utilizzo immediato di CaCl<sub>2</sub> (anche non purissimo) potrebbe essere rappresentata dall'uso in soluzioni acquose (che si potrebbero ottenere direttamente dalla produzione) al 26% in peso che hanno temperatura di congelamento di -32°C da utilizzare sulle strade come antighiaccio in inverno. Infatti, il calcio cloruro è altamente igroscopico (rapidissimamente assorbe l'acqua dall'aria) ed è difficile ottenerlo cristallino (elevato calore di formazione dei cristalli) e industrialmente lo si ricava da soluzioni concentrate al 70% circa in peso e poi raffreddate a contatto con pareti metalliche molto fredde ottenendo il materiale in scaglie con cristalli di varie dimensioni e vari livelli di idratazione. Raffreddando la soluzione acquosa di cloruro di calcio a pressione atmosferica, si precipita ghiaccio fino al 29,85%, sale esaidrato (CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O) fino al 49,84%, sale tetraidrato (CaCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O) in forma alfa fino al 52,38% e in forma beta fino al 56,63% monoidrato (CaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O) oltre e fino al rapporto CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O pari a 1.

Lo spargimento sulle strade delle soluzioni di CaCl<sub>2</sub> consente un'azione più uniforme e l'uso di quantità inferiori di cloruro di calcio. In caso di neve ghiacciata si potrebbe usare anche in fase solida. In ogni caso potrebbe essere un processo a chilometro zero che restituirebbe almeno in parte

all'ambiente il calcio sottratto in cava. Le figure 17 a e b mostrano la trasformazione del ghiaccio a contatto rispettivamente con acqua e cloruro di calcio dopo lo stesso tempo (5 minuti).



*Figura 17 a*



*Figura 17 b*

*Il ghiaccio a contatto con una soluzione di CaCl<sub>2</sub> si scioglie mentre non lo fa nella sola acqua nello stesso tempo*

### 3.5 Reazione con HNO<sub>3</sub> (acido nitrico)

200 ml di HNO<sub>3</sub> (circa 1 M) sono stati aggiunti lentamente a 10 g di campione osservando la liberazione di CO<sub>2</sub> che è stata intrappolata in una soluzione di KOH (11,6 g in circa 50 mL di H<sub>2</sub>O). Quando la reazione appare terminata, osservando la completa dissoluzione di CaCO<sub>3</sub>, si controlla il pH e si aggiunge un piccolo eccesso di CaCO<sub>3</sub> per essere sicuri di non avere HNO<sub>3</sub> in eccesso. Successivamente si controlla che il pH sia tra 6.5 e 7 e si lascia reagire fino al giorno dopo. Infine, si filtra su carta e si concentra all'evaporatore rotante, ottenendo un olio che viene tirato a secco con la pompa.

Le reazioni attese sono le seguenti:



Quantità attesa di Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (MM 164.09): 16.41 g.

Resa: 15.78 g (96.2 %)

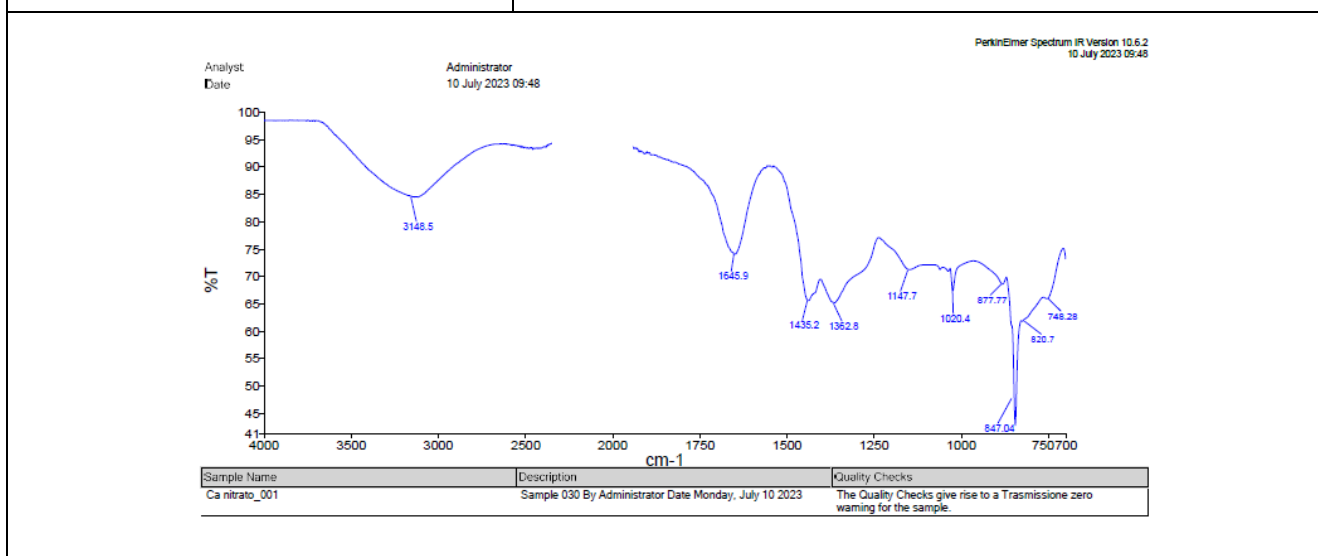
Quantità attesa di  $K_2CO_3$  (MM 138.21): 13.82 g.

Resa: 11.45 g (82.8 %)

L'analisi semiquantitativa condotta su  $Ca(NO_3)_2$  mediante fluorescenza a raggi X fornisce i seguenti dati:

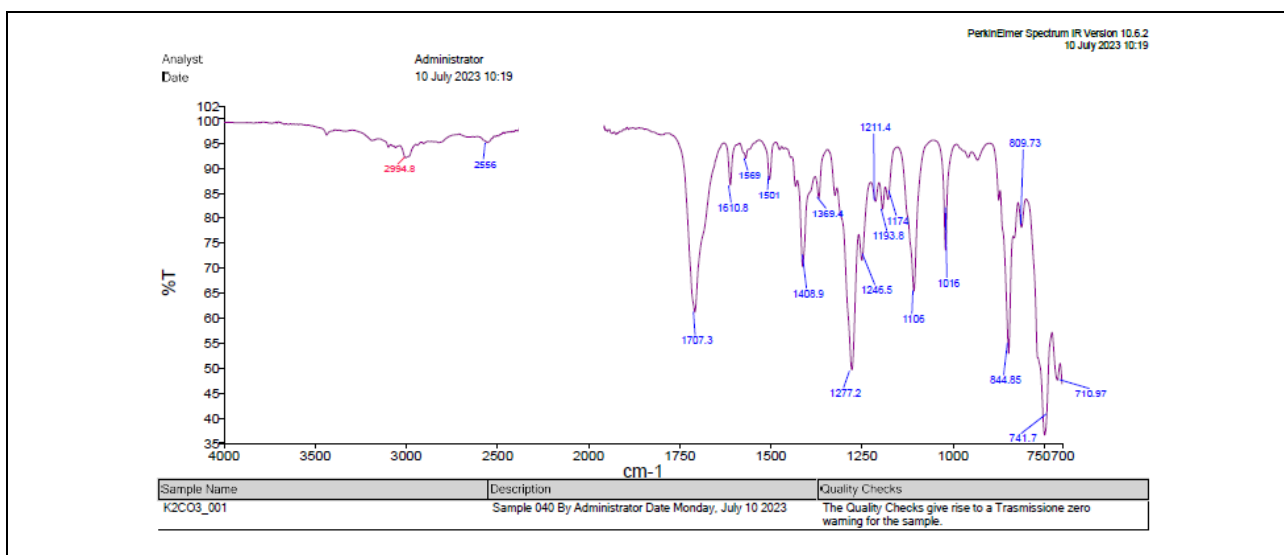
Element	Weight%	Atomic%
Mg	0,13	0,005
Al	0,35	0,013
Si	1,28	0,05
Ca	25,36	0,63
N	17,10	1,22
O	55,78	3,49

Si può osservare che il rapporto tra Ca e N è molto vicino a quello atteso



**Figura 18: FT IR in ATR di  $Ca(NO_3)_2$**

Oltre ai segnali dell'acqua è ben visibile la doppia banda a circa 1400 e 1300  $cm^{-1}$  dello ione nitrato assieme al segnale sharp a 1020  $cm^{-1}$



**Figura 19: Spettro FT IR in ATR di  $K_2CO_3$**

In realtà dallo spettro FTIR sembra trattarsi di una miscela di carbonato (segnali a 1360, 1016, 844, 710  $cm^{-1}$ ) e bicarbonato,  $KHCO_3$  (segnali a 1707, 1408, 1277, 1106  $cm^{-1}$ )

### 3.6 Reazione con HF (acido fluoridrico)

1.20 g di  $CaCO_3$  vengono sospesi in circa 10 mL di acqua e 1.5 mL di HF al 40% vengono aggiunti. Si osserva la liberazione di  $CO_2$  e la dissoluzione di  $CaCO_3$  mentre lentamente si forma un nuovo precipitato bianco che è  $CaF_2$  ottenuto solido per lenta evaporazione sotto cappa aspirante. Si lascia proseguire la reazione fino a che non è più osservata evoluzione di  $CO_2$ . Il composto bianco ottenuto viene lavato con acqua e lasciato essiccare sotto cappa, come si vede dalla Figura 20.



**Figura 20:  $CaF_2$  dalla reazione di  $CaCO_3$  con HF**



La reazione attesa è la seguente:



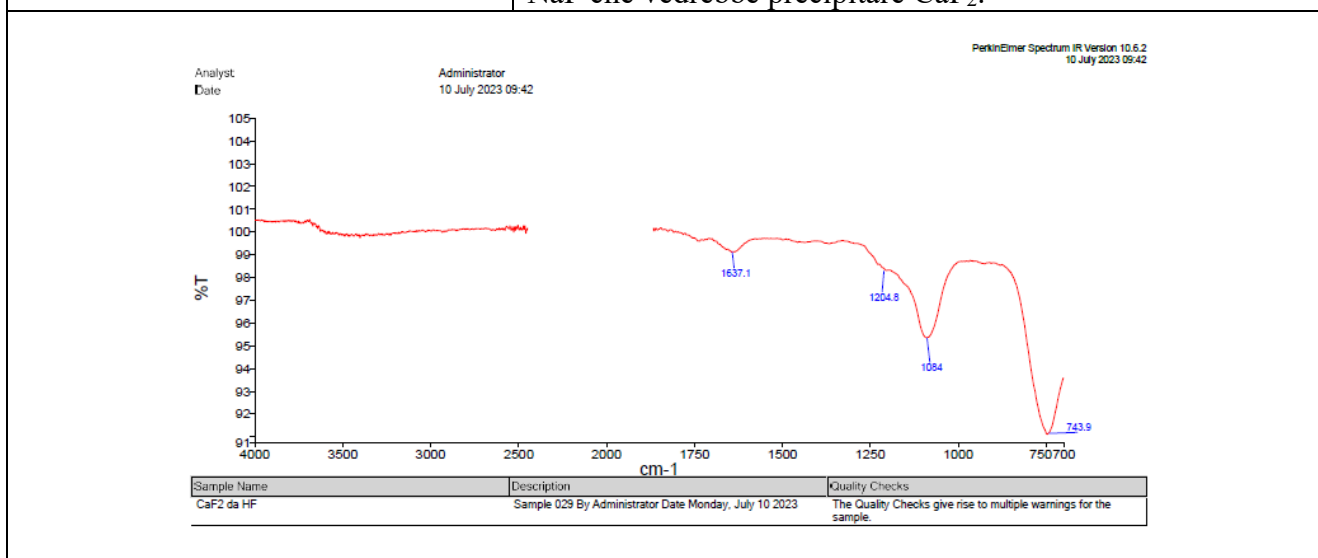
Quantità attesa di  $\text{CaF}_2$  (MM 78.07): 0.936 g.

Resa: 0.879 g (93.9 %)

L'analisi semiquantitativa condotta su  $\text{CaF}_2$  mediante fluorescenza a raggi X fornisce i seguenti dati:

Element	Weight%	Atomic%
F	31,49	36,72
Mg	0,26	0,23
Al	0,35	0,29
Si	1,38	1,09
Ca	36,6	20,23
O	29,92	41,44

Si può osservare che considerando i rapporti atomici si osserva un rapporto quasi perfetto 1 Ca: 2 F come atteso. Sono presenti ancora impurezze di Mg, Al e Si che si potrebbero eliminare in un successivo processo di purificazione. Si fa notare che in questo caso sia il composto di partenza che il prodotto finale sono solidi. Pertanto, le modalità di reazione vanno accuratamente ottimizzate. Per questo è più utile la reazione di  $\text{CaCl}_2$  (solubile) con NaF che vedrebbe precipitare  $\text{CaF}_2$ .



**Figura 21: FT IR in ATR di  $\text{CaF}_2$**

Sono visibili solo impurezze dovute a silice e allumina perché  $\text{CaF}_2$  è trasparente all'IR

### 3.7 Reazione con $\text{H}_3\text{PO}_4$ (acido fosforico)

80 ml di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (circa 1 M) sono stati aggiunti lentamente a 12 g di campione osservando la liberazione di  $\text{CO}_2$ . Quando la reazione appare terminata, perché non evolve più  $\text{CO}_2$ , si controlla il pH e si aggiunge un piccolo eccesso di  $\text{CaCO}_3$  (0.1 g) per essere sicuri di non avere  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in

eccesso. Si controlla che il pH sia tra 6.5 e 7. Si forma una sospensione lattiginosa che lascio reagire per circa 1 ora, come mostrato in figura 22. Poi filtro su gutch e lavo con acqua.



**Figura 22: La reazione di  $\text{CaCO}_3$  con  $\text{H}_3\text{PO}_4$**

La reazione attesa è la seguente:



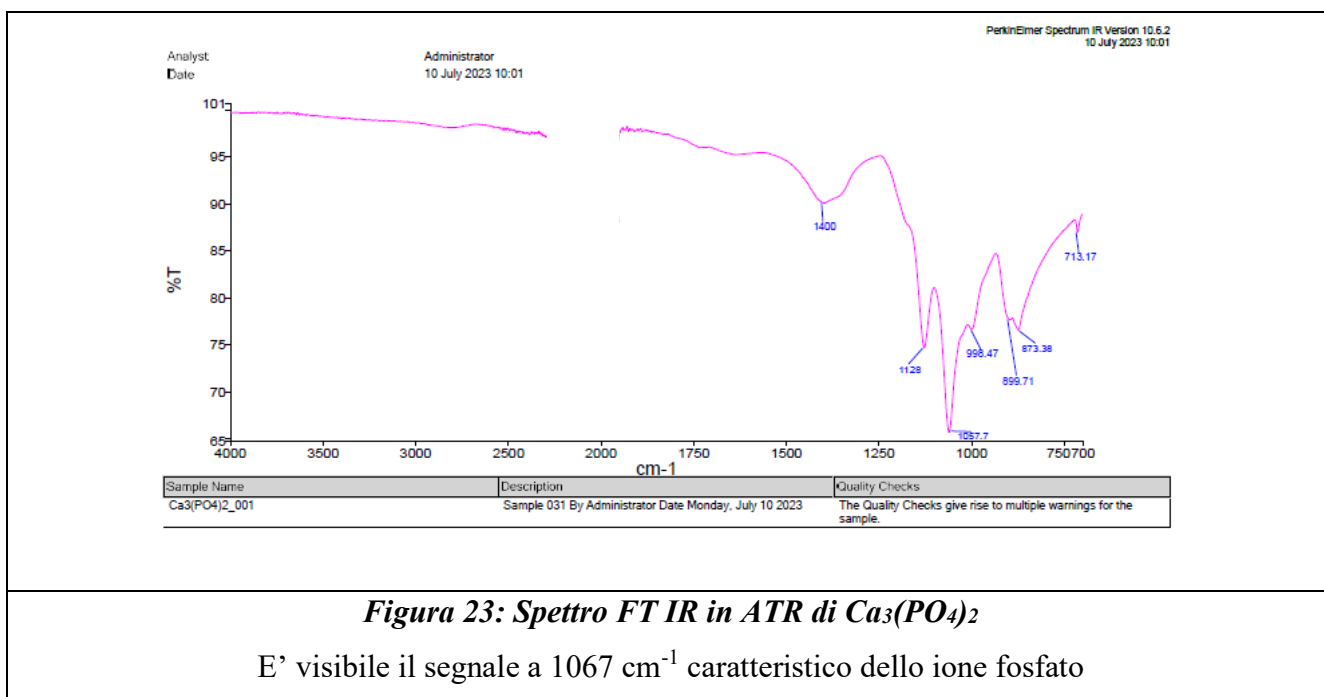
Quantità attesa di  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (MM 310.18): 37.22 g.

Resa: 34.46 g (92.3 %)

L'analisi semiquantitativa condotta su  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  mediante fluorescenza a raggi X fornisce i seguenti dati:

Element	Weight%	Atomic%
Mg	0,12	0,005
Al	0,25	0,009
Si	1,08	0,003
Ca	40,76	1,02
P	20,07	0,66
O	37,72	2,36

Si può notare un corretto rapporto atomico tra Ca e P



**Figura 23: Spettro FT IR in ATR di  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**

E' visibile il segnale a  $1067 \text{ cm}^{-1}$  caratteristico dello ione fosfato

### 3.8 Reazione con $\text{H}_2\text{SO}_4$ (acido solforico)

80 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (circa 1 M) sono stati aggiunti lentamente a 10 g di campione osservando la liberazione di  $\text{CO}_2$ . Quando la reazione appare terminata, perché non evolve più  $\text{CO}_2$ , si controlla il pH e si aggiunge un piccolo eccesso di  $\text{CaCO}_3$  (0.1 g) per essere sicuri di non avere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in eccesso. Si controlla che il pH sia tra 6.5 e 7. Si forma una sospensione lattiginosa che lascio reagire per circa 1 ora. Poi filtro su gutch e lavo con acqua.

La reazione attesa è la seguente:



Quantità attesa di  $\text{CaSO}_4$  (MM 136.15): 13.61 g.

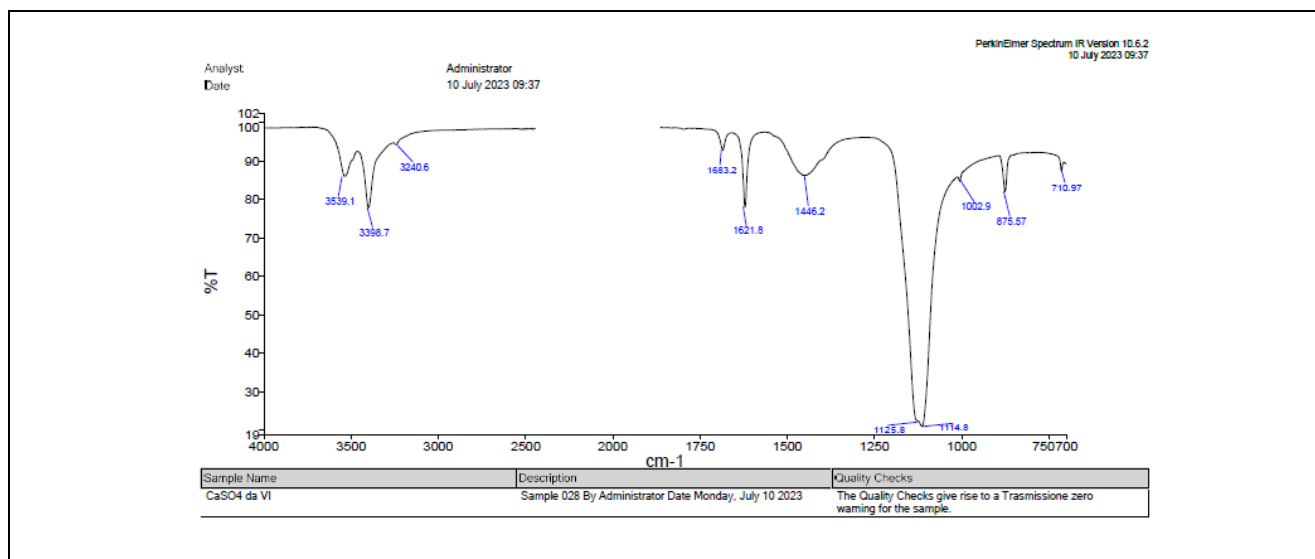
Resa: 11.95 g (87.8 %)

L'analisi semiquantitativa condotta su  $\text{CaSO}_4$  mediante fluorescenza a raggi X fornisce i seguenti dati:

Element	Weight%	Atomic%
Mg	0,15	0,006
Al	0,39	0,014
Si	1,48	0,05

Si può notare un corretto rapporto atomico tra Ca e S

Ca	28,14	0,70
S	22,10	0,69
O	55,78	3,49



**Figura 24: Spettro FT IR in ATR di CaSO<sub>4</sub>**

È visibile la banda a circa 1100 cm<sup>-1</sup> caratteristica dello ione solfato, assieme ai segnali dell'acqua

Si può notare che nel caso delle reazioni con acido solforico e acido fosforico si parte da un composto non solubile in acqua per arrivare ad un altro non solubile in acqua, per cui i corrispondenti solfato e fosfato di calcio risultano necessariamente di purezza non elevata. Una via alternativa che sarà esplorata è quella di utilizzare direttamente le soluzioni acquose di CaCl<sub>2</sub> dalle quali sarà più facile osservare la precipitazione di solfato o fosfato di calcio per reazione coi corrispondenti acidi o sali sodici solubili.

#### 4. CONCLUSIONE

Al netto di quanto esaminato è possibile affermare che, facendo reagire il composto protagonista della tesi (CaCO<sub>3</sub>) con i cinque acidi scelti, è possibile ottenere sostanze utilizzabili in ambiti commerciali. Inoltre, si ottiene l'anidride carbonica che a sua volta può essere recuperata e anche se con processi complessi trasformata in molti altri prodotti come: combustibili (benzina, metano...), sostanze chimiche, fibre e gomme sintetiche e può essere utilizzata anche nel campo dell'edilizia e nel settore agricolo e ortofrutticolo.

Possiamo quindi entrare nel vivo delle nostre conclusioni elencando i possibili utilizzi dei profitti ottenuti mediante le reazioni precedentemente illustrate.

## 4.1 Possibili applicazioni di CO<sub>2</sub>:

L'anidride carbonica derivante dalla reazione del nostro composto con i vari acidi scelti non solo può essere recuperata, ma può anche essere trasformata in una miriade di prodotti. Nel nostro caso, è stata recuperata semplicemente per trasformazione in carbonati di basi forti.

Molti studi dimostrano che, in media, ogni anno si potrebbero “recuperare” circa 500 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub>, evitando quindi che finiscano nell'atmosfera e iniziando a vedere questa sostanza non come un problema da risolvere ma piuttosto come una risorsa. Si stima che ad oggi vengano utilizzate circa 230 Mt di anidride carbonica da parte dei diversi settori industriali a livello globale. Tra questi, il maggiore consumatore è rappresentato dall'industria dei fertilizzanti, per la quale vengono utilizzati circa 130 Mt, seguita dal settore petrolifero e del gas, che consuma dalle 70 alle 80 Mt di CO<sub>2</sub> per la tecnica di Enhanced Oil Recovery (EOR). I combustibili che possono essere prodotti oggi attraverso la conversione della CO<sub>2</sub> sono il metano, il metanolo, la benzina e i combustibili destinati all'aviazione. Essendo ancora costosa ed energivora, a causa della dipendenza dai processi di produzione dell'idrogeno, la sintesi di questi combustibili risulta interessante per applicazioni come l'aviazione dove l'uso di altri vettori energetici a basse emissioni di carbonio (e.g. l'idrogeno) è estremamente difficoltoso. Diverse aziende hanno già costruito impianti pilota che producono metano e metanolo impiegando CO<sub>2</sub> e idrogeno, arrivando a consumare centinaia di tonnellate di CO<sub>2</sub> all'anno. Tuttavia, i costi stimati per la produzione di metano e metanolo sono dalle 2 alle 7 volte superiori rispetto ai loro equivalenti convenzionali, a seconda della regione del mondo in cui vengono effettuati il calcolo e la produzione. I processi studiati sono ad esempio:

(a) la sintesi diretta del metanolo mediante la reazione  $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

(b) la sintesi indiretta sviluppando l'elettrocatalisi per la CO<sub>2</sub> e la riduzione di H<sub>2</sub>O in CO e H<sub>2</sub> (syngas), che può essere convertito in metanolo mediante i processi tradizionali ( $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ ).

Per quanto riguarda il settore dei prodotti chimici invece, la CO<sub>2</sub> può essere impiegata per la produzione di sostanze chimiche, polimeri, fibre e gomme sintetiche ed i processi impiegati in questo campo passano generalmente dalla produzione del metanolo.

Passando invece all'ambito dell'edilizia, è in corso lo sviluppo di tecnologie in grado di realizzare materiali da costruzione derivanti dall'anidride carbonica. In base alle materie prime ed ai processi di realizzazione dei materiali si distinguono tre opzioni principali: il processo di indurimento del calcestruzzo nel quale l'anidride carbonica si va a sostituire all'acqua, la sostituzione di componenti

del materiale stesso con la CO<sub>2</sub> ed infine la reazione di carbonatazione che viene fatta avvenire tra l'anidride carbonica e i materiali residuali di processi industriali o di produzione di energia.

Per concludere, anche il settore alimentare per la produzione di bibite gassate, quello agricolo e ortofrutticolo sono interessati all'impiego dell'anidride carbonica per migliorare i rendimenti dei processi biologici; infatti, è noto che si può incrementare la coltivazione in appositi impianti di microalghe permettendo di usare queste ultime come fonti di biocarburante.

#### **4.2 Possibili applicazioni di CaCl<sub>2</sub>:**

- ❖ Usato nella costruzione e manutenzione autostradale per spolveratura (infatti l'umidità assorbita dall'aria impedisce la formazione di polvere), controllo di neve e ghiaccio, mantenimento della compattezza del terreno e solidificazione di terreni sciolti e sabbiosi se miscelato con silicato di sodio;
- ❖ Utilizzato nella produzione di sali di calcio;
- ❖ Utilizzato nella produzione di cemento, nonché additivo per calcestruzzo a basse temperature, che consente l'accelerazione dei processi di indurimento e presa;
- ❖ Utilizzato nella produzione di formaggio, salamoia e birra;
- ❖ Utilizzato per l'essiccazione dell'aria e dei gas;
- ❖ Utilizzato nel trattamento delle acque reflue: rimuove fluoruri, fosfati, metalli pesanti e rifiuti oleosi;
- ❖ Utilizzato nell'estrazione mineraria;
- ❖ Utilizzato nella produzione della carta, sia nei processi di disinchiostrazione che per il miglioramento della ritenzione del colorante in quanto fornisce una durezza artificiale dell'acqua che aiuta a fissare i coloranti della carta stessa;
- ❖ Utilizzato come additivo per i fluidi di completamento di pozzi petroliferi e per fango di perforazione, permette inoltre l'essiccazione delle frazioni di petrolio.

#### **4.3 Possibili applicazioni di Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:**

- ❖ Utilizzato come fertilizzante azotato in agricoltura;
- ❖ Utilizzato nel precondizionamento delle acque reflue per la prevenzione delle emissioni di odori;

- ❖ Utilizzato negli additivi acceleranti del calcestruzzo;
- ❖ Poiché la dissoluzione del nitrato di calcio anidro è altamente endotermica il nitrato di calcio viene talvolta utilizzato per impacchi freddi, rigenerabili;
- ❖ Utilizzato nell'assorbimento e immagazzinamento di energia nelle centrali solari a concentrazione;
- ❖ Utilizzato come fluido termovettore al posto dell'olio diatermico.

#### **4.4 Possibili applicazioni di $\text{CaF}_2$ :**

- ❖ Determina un aumento della conduttività dell'elettrolita e un miglioramento dell'efficienza dell'energia utilizzata nella produzione dell'alluminio;
- ❖ Utilizzato nella manifattura di lenti e finestre per dispositivi ottici, spettroscopi e telescopi. Inoltre, ha un basso indice di rifrazione ed è quindi necessario per coperture anti-riflesso;
- ❖ Permette il passaggio di basse lunghezze d'onda;
- ❖ Opportunamente drogato, ha proprietà termoluminescenti ed è usato nei dosimetri termoluminescenti per misurare la radioattività;
- ❖ Recentemente è stato sviluppato un processo che porta a  $\text{PF}_5$ , intermedio fondamentale nella produzione di  $\text{LiPF}_6$ , componente base delle batterie a litio.

#### **4.5 Possibili applicazioni di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :**

- ❖ Utilizzato come antiagglomerante;
- ❖ Utilizzato come agente lievitante nella produzione del formaggio;
- ❖ Utilizzato come integratore alimentare per carenze di calcio, come il carbonato di calcio ed il citrato di calcio. Si trova anche nel latte di bovino;
- ❖ Utilizzato come materia prima nella produzione di acido fosforico e fertilizzanti
- ❖ Impiegato nella produzione della ceramica;
- ❖ Impiegato nella cura di difetti ossei o come sostituto ad un innesto osseo quando un trapianto non è possibile.

#### 4.6 Possibili applicazioni di $\text{CaSO}_4$

- ❖ Utilizzato come materiale per l'edilizia, nella realizzazione dello stucco; nel controllo del processo di idratazione del cemento e del calcestruzzo e come gesso nelle produzioni artistiche;
- ❖ In agricoltura è impiegato come fertilizzante perché contribuisce all'approvvigionamento di calcio per le radici delle piante, contrasta fenomeni di putrefazione e corregge l'alcalinità dei terreni;
- ❖ Nel settore alimentare, conosciuto come E516 usato nel trattamento delle farine, e come coagulante nel tofu;
- ❖ In medicina usato come eccipiente per la preparazione di compresse, per immobilizzare articolazioni a seguito di fratture; si usa anche in odontoiatria;
- ❖ Utilizzato come reagente chimico, ad esempio in reazione con carbonato di ammonio forma il solfato di ammonio e nella produzione di acido solforico.

È quindi evidente che ci siano svariate soluzioni possibili per ovviare al fatto di considerare le polveri di marmo dei meri rifiuti: da essi, infatti, è possibile ricavare ulteriori composti che potrebbero essere impiegati in molteplici ambiti, permettendo quindi di risparmiare nell'uso di materie prime, sostituendole con questi materiali fino ad ora considerati di scarto.



## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Blengini G.A., Mathieux F., Mancini L., Nyberg M., Viegas H.M.; *Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills*; Joint Research Centre (European Commission); 2019
- C.J. Cobo-Ceacero, C.M.T. Cotes-Palomino, C. Martínez-García, J.M. Moreno-Maroto, M. Uceda Rodríguez; *Use of marble sludge waste in the manufacture of eco-friendly materials: applying the principles of the Circular Economy*; *Environ Sci Pollut Res Int*, 26(35):35399-35410; 2019
- Allam M. E., Bakhoun E. S., Garas G. L.; *RE-USE OF GRANITE SLUDGE IN PRODUCING GREEN CONCRETE*; *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*; VOL. 9; ISSN 1819-6608; 2014
- E. Junca, J. R. de Oliveira, D. C. R. Espinosa, J. A. S. Teno'rio; *Iron recovery from the waste generated during the cutting of granite*; *International Journal of Environmental Science and Technology*; volume 12 pages 465–472; 2015
- Shehbaz Ahmad, Mansoor Ul Hassan Shah, Asmat Ullah, Syed Nasir Shah, Muhammad Saad Rehan, Irfan Ahmed Khan e Muhammad Imran Ahmad; *Sustainable Use of Marble Waste in Industrial Production of Fired Clay Bricks and Its Employment for Treatment of Flue Gases*; *ACS Omega*; 6, 35, 22559–22569; 2021
- Marco Lezzerini, Letizia Luti, Andrea Aquino, Gianni Gallelo, Stefano Pagnotta; *Effect of Marble Waste Powder as a Binder Replacement on the Mechanical Resistance of Cement Mortars*; *Appl. Sci.*; 12(9), 4481; 2022
- Begashaw Worku Yifru, Bahiru Bewket Mitikie *Partial replacement of sand with marble waste and scoria for normal strength concrete production*; *Springer Nature*; 2,1938; 2020
- Manpreet Singha, Kailash Choudhary , Ansumano Srivastava Kuldip Singh Sangwanb; *A study on environmental and economic impacts of using waste marble powder in concrete*; *Journal of Building Engineering*; Volume 13, pages 87-95; 2017
- Esra Tugrul Tunc; *Recycling of marble waste: A review based on strength of concrete containing marble waste*; *Journal of Environmental Management*; Volume 231, pages 86-97; 2019
- Rania Hamza, Salah El-Haggar, Safwam A. Khedr; *Marble and Granite Waste: Characterization and Utilization in Concrete Bricks*; *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*; Vol. 1 No. 4; November 2011

- Afonso Rangel Garcez de Azevedo, Markssuel Teixeira Marvila, Laimara da Silva Barroso, Euzébio Bernabé Zanelato, Jonas Alexandre, Gustavo de Castro Xavier, Sergio Neves Monteiro; *Effect of Granite Residue Incorporation on the Behavior of Mortars*; *Materials* 12, 1449; 2019
- Santiago Yagüe 1, Cristina González Gaya, Victor Rosales Prieto, Alberto Sánchez Lite; *Sustainable Ecocements: Chemical and Morphological Analysis of Granite Sawdust Waste as Pozzolan Material*; *Materials*, 13, 4941; 2020
- Tomáš Vrbický, Richard Pirikryl; *Recovery of Some Critical Raw Materials from Processing Waste of Feldspar Ore Related to Hydrothermally Altered Granite: Laboratory-Scale Beneficiation*; *Minerals*, 11, 455; 2021
- Daniel Brunel; *Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals*; *Microporous and Mesoporous Materials*; 27, 329–344; 1999