

Reuse and recycling in construction: novel photocatalytic nano-mortars from valorised industrial wastes

Manfredi Saeli^{a,c*}, Clara Piccirillo^b, David M. Tobaldi^c, Robert C. Pullar^c

^a *Dipartimento di Architettura, Scuola Politecnica, Università degli studi di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo, 90128, Italia*

^b *Escola Superior Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa, 4202-401, Porto, Portugal*

^c *Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica/CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal*

Highlights

The issue of materials' reuse & recycling in construction is evaluated.
Industrial wastes may be usefully valorised to produce enhanced additives for construction materials.
Production of novel functionalized photocatalytic mortar-based nanocomposites is reported.
Nanocomposite made of commercial mortar with various weight % -doped TiO₂ nanoparticle additives.
Nano-additives have no significant effects on curing or colour on mortar.

Abstract

Production of novel eco-composite nano-mortars for architectural finishing, designed to combat environmental pollution affecting building shells, is reported. Specimens consist of a natural hydraulic lime mortar matrix doped with various kinds of nano-photocatalysts, produced from valorized industrial wastes: TiO₂-hexaferrite from Fe₃O₂, and Ti(SO₄)₂-hydroxyapatite from Atlantic codfish bones. Samples were characterized and their photocatalytic activity was evaluated. Analysis showed that industrial wastes may be usefully reused to produce a new generation of sustainable, cheap and multifunctional novel building materials.

Keywords

Nanocomposite material, Natural hydraulic lime, Recycle & reuse, Industrial waste valorisation, Photocatalysis

1. RIUSO E RICICLO DI MATERIALI DI SCARTO PER UNO SVILUPPO SOSTENIBILE

Sino alla rivoluzione industriale, l'attività costruttiva è stata una delle principali industrie umane e rappresenta, ancora oggi, uno dei massimi settori produttivi. Come tutti i processi di produzione, anche l'industria delle costruzioni è soggetta a specifici vincoli e condizioni che, nel tempo, si sono presentati in molteplici forme legate, ad esempio, al reperimento delle materie prime, al superamento tecnologico imposto dalle vecchie tecniche, ad eventi specifici quali guerre o terremoti, o, più recentemente, a nuove richieste del mercato internazionale, a nuove normative, a nuove esigenze, etc.. Tuttavia, come è ben noto, tali condizionamenti sono stati di volta in volta superati per garantire sempre la costruzione di edifici che soddisfino efficacemente requisiti espressi [1]. Un esempio di tali limiti è la sovenuta limitata disponibilità di alcuni materiali da costruzione tradizionali o, addirittura, il loro completo venir meno. In area Mediterranea, ed in particolare in Grecia, l'abbandono della tecnica costruttiva del legno, avvenuto intorno al V sec. d.C., è da attribuire, principalmente, al diradamento delle foreste dalle aree collinari, facilmente raggiungibili, per ritirarsi in zone di montagna dove gli arretrati mezzi di trasporto e le inadeguate vie di comunicazione non consentivano un facile accesso ai siti. Tale problematica fece sì che col tempo, per superare le difficoltà di reperimento, trasporto

* Corresponding author. Tel.: +39-348-1218-060; e-mail: ing.arch.saeli@hotmail.it, manfredi.saeli@gmail.com

e costruzione, si iniziarono ad usare, sempre più, i materiali lapidei che, a meno di alcuni elementi tecnici che mal lavoravano se realizzati in pietra, divennero, come è risaputo, il “simbolo” della tecnologia costruttiva classica [2]. Analogamente, nell’Europa dei secc. XVII-XVIII con l’aumento demografico e la conseguente crescita delle città, assieme alle numerose guerre ed allo sviluppo della navigazione, si perpetuarono estese deforestazioni per sopperire alle ingenti richieste di legname tali da dover imporre limiti, più o meno forti, al suo uso anche per fini costruttivi [3].

Uno degli espedienti storicamente più diffusi ed efficaci per superare queste carenze di materie prime è il riciclo di materiali o il riuso selettivo di elementi tecnici e porzioni di edifici. Tra gli esempi “notevoli” accenniamo alla prassi costruttiva romana di riciclo dei materiali edili (muratura sciolta, conglomerato, pietrame, frammenti di laterizi) provenienti da incendi, terremoti o devastazioni belliche per la costruzione, ad esempio, dei nuclei delle murature a sacco [4]. Al riciclo dei materiali di scarto si affianca, spesso, quello di materiali pregiati, come avvenne a Roma con lo spoglio dei marmi del Colosseo per la fabbrica di San Pietro o dei bronzi del Pantheon per i cannoni di Castel Sant’Angelo e per il baldacchino di San Pietro.

Solo dopo lo shock petrolifero del 1973 si è iniziato a prendere coscienza di un possibile esaurimento delle risorse che, associato alle previsioni catastrofiche per la “salute” di un pianeta ormai pieno di rifiuti, ha indirizzato la coscienza pubblica ad una più accurata analisi del problema [5, 6]. Solo dagli anni ’90, tuttavia, alcuni settori industriali, assieme alla trasformazione delle materie prime, hanno iniziato a considerare fattibile, ed economicamente vantaggioso, sia la gestione del prodotto finito sino alla sua dismissione che il riciclo selettivo delle parti e la ricollocazione delle così dette “materie prime secondarie” [7]. Inizia così a prendere campo l’idea di un possibile ciclo produzione-utilizzazione più sostenibile per l’ambiente che oltre a ridurre il consumo di materie prime, l’utilizzo di energia e l’emissione di CO₂ possa anche essere una fonte concreta di guadagno [8]. Così, superati i condizionamenti di natura tecnico-scientifica, economica, normativa, sociale e culturale, anche il settore delle costruzioni, lungamente assente da questa mentalità, si sta adeguando sempre più a queste nuove esigenze, per altro particolarmente pressanti in questi ultimi anni. Frequente è, infatti, l’introduzione di componenti e materiali di provenienza extra-settoriale sia nei prodotti edilizi che, a monte, nei processi di produzione. Tutto ciò è reso possibile da un sempre più abituale approccio interdisciplinare che mette in correlazione gli operatori del settore edilizio con figure fortemente specializzate afferenti ad altre discipline quali la fisica, la chimica, le scienze dei materiali, la biologia, etc., dal perfezionamento di politiche tecnologiche attendibili e concretamente attuabili, nonché dal superamento delle riluttanze alle modifiche dei cicli di progettazione e produzione, tipiche del settore. Le materie prime secondarie sono quelle che oggi destano maggior interesse per la comunità tecnico-scientifica per il loro possibile ed efficiente reimpiego in numerose discipline, anche nelle costruzioni. Queste derivano da scarti industriali di varia natura e, più in particolare, sono costituite dai resti delle lavorazioni delle materie prime o da materiali derivati dal recupero e dal riciclaggio dei rifiuti [9]. Tra le fonti primarie secondarie annoveriamo, tra gli altri, gli scarti dell’industria siderurgica, alimentare e chimica, oggetto di questo studio.

2. FOTOCATALISI: STATO DELL'ARTE ED APPLICAZIONI IN EDILIZIA

Nel settore delle costruzioni, lo studio di nuovi materiali nanocompositi è oggi uno dei principali temi di ricerca in quanto è stato ampiamente dimostrato che le caratteristiche dei materiali tradizionali possono essere fortemente implementate garantendo, al contempo, elevati livelli di sostenibilità ambientale ed economica [10, 11]. L'inquinamento ambientale urbano - composto principalmente da ossidi di azoto (NO_x), composti organici volatili (VOC) e altre micro/nano particelle - è una delle maggiori preoccupazioni a livello internazionale per l'incremento delle malattie a carico dell'apparato respiratorio [12, 13].

Tra le proprietà dei materiali che è possibile implementare, e che può attivamente contribuire alla diminuzione dell'inquinamento atmosferico, vi è l'attività fotocatalitica. La fotocatalisi è un fenomeno chimico che vede un fotocatalizzatore decomporre composti organici ed inorganici se sottoposto ad irradiazione di luce visibile od ultravioletta (UVA). Una superficie così trattata, per di più, può diventare super-idrofobica facendo sì che sotto l'azione dell'acqua meteorica le particelle di sporco, degradate e non più aderenti al supporto, vengano lavate via attivando la così detta autopulizia, oltre che fenomeni secondari di raffrescamento passivo [10]. I progressi in questo campo, combinati con le nanoscienze e la nanotecnologia, hanno permesso di sviluppare una nuova generazione di prodotti (vetri, malte, vernici, etc.) che, oltre alla promessa di una durevole pulizia e candore (si pensi all'impiego del TX Active® dell'Italcementi nel museo dell'*Ara Pacis Augustae* o nella chiesa *Dives in Misericordiae* di Richard Meier a Roma o ai vetri autopulenti ormai molto diffusi), garantiscono, anche, minori interventi di manutenzione nonché una incoraggiante azione di mitigazione dell'inquinamento. In tal senso, i materiali fotocatalitici sono stati largamente adottati nella pratica costruttiva, dalle finiture ai rivestimenti ai complementi d'arredo [10, 14, 15]. Tra i materiali che mostrano attività fotocatalitica, il biossido di titanio (TiO₂) è considerato il fotocatalizzatore per eccellenza perché economico, chimicamente stabile, biocompatibile e poco dannoso alla salute umana ed i suoi usi, anche in edilizia, sono oggi molteplici. Inoltre, si è anche dimostrato che ad un'azione pulente e disinquinante, se ne associa una anti-batterica, molto interessante [16-18].

In questo lavoro si riportano alcuni dati preliminari condotti su nanocompositi a base di malta di calce idraulica naturale additivata con scarti industriali funzionalizzati da nanoparticelle di TiO₂. Non è questa la sede per trattare in maniera dettagliata la sintesi di tali additivi, ma ci si limiterà a fornire delle informazioni di base. Il primo composto è una polvere di TiO₂ ed esaferrite prodotta a partire da scarti provenienti da industrie siderurgiche, nella forma di Fe₂O₃, attraverso un processo di sintesi allo stato solido. L'esaferrite è una classe di materiali ceramici ferromagnetici, con struttura cristallina esagonale, largamente impiegati nelle tecnologie radar o *stealth*. Sono materiali relativamente inerti per l'ambiente e l'uomo, economici e facilmente producibili. Recentemente R. C. Pullar ne ha approfondito le potenzialità [19]. Il secondo composto è una polvere di idrossiapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HAp) funzionalizzata in una soluzione a base di Ti(SO₄)₂. L'HAp è il principale costituente minerale del tessuto osseo animale – nell'uomo il 99% del calcio presente viene immagazzinato sotto questa forma – e trova largo impiego in medicina come stimolante della crescita del tessuto osseo o per la formazione di impianti protesici. L'HAp utilizzata in questo studio è stata estratta da C.

Piccirillo dalle ossa del Merluzzo Atlantico (*Gadus morhua*) e, successivamente, funzionalizzata. Il merluzzo è largamente impiegato nella cucina portoghese per ottenere il famoso baccalà e le industrie dedite alla sua trasformazione sono molteplici. Nel corso delle sperimentazioni si è osservata una buona attività fotocatalitica nel degradare sia composti in fase gassosa (NO_x) che inquinanti liquidi [20].

3. METODOLOGIA DI PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE

I campioni di nano-malte sono stati prodotti utilizzando una calce idraulica naturale - Weber Rev 158, gentilmente fornita da Saint Gobain-Weber, stabilimento di Aveiro, Portugal, additivata coi fotocatalizzatori prima discussi, nelle percentuali in peso dell'1 wt% e del 5 wt%, al fine di testare l'effettiva e proficua funzionalizzazione del nuovo nanocomposito, la misura in cui questi intervengono nel comportamento globale della nanomalta, nonché verificarne la compatibilità chimico-fisica.

Il rapporto acqua/legante applicato è stato di 0.28 (280 gr/H₂O per 1000 gr/NHL, così come prescritto dall'azienda) e la procedura di confezionamento rispecchia la raccomandazione UNI EN 1015-2:2007. Dopo aver pesato tutti i componenti con una bilancia elettronica di precisione si è proceduto ad un primo mescolamento manuale della fase secca, per garantire una dispersione uniforme. Successivamente, il composto è stato mescolato meccanicamente per 5 minuti dopo aver aggiunto acqua distillata, scelta per evitare eventuali interferenze dei sali nell'attività fotocatalitica. Quindi, la malta è stata posta in dei cilindri di plastica ($\varnothing = 22$ mm, H = 10 mm) e lasciata indurire per 28 giorni a temperatura costante di 20 ± 2 °C, ed umidità relativa pari a RH = 95 ± 5 % per i primi 7 giorni e RH = 65 ± 5 % per i restanti 21.

I test di laboratorio effettuati sono stati: diffrattometria a raggi x per la verifica delle specie chimiche; spettroscopia a riflettanza diffusa (UV/Vis: 250–800 nm) per la determinazione delle proprietà fotocatalitiche ed energetiche; microscopie ottica ed elettronica a scansione (SEM) per verificare l'uniformità di dispersione superficiale e massiva; misura della perdita di acqua in fase di presa ed indurimento; misura dello spettro del colore secondo lo standard CIE 1976 ($L^* a^* b^*$); misura dell'attività fotocatalitica in fase liquida e gas, eseguita secondo quanto descritto da D. M. Tobaldi in [21].

4. RISULTATI PRELIMINARI

Il monitoraggio della perdita di acqua dai provini mostra, come previsto, una continua variazione di peso che si manifesta in fase culminante dopo i primi due giorni successivi al confezionamento per poi diminuire sino a raggiungere uno stato di equilibrio con l'ambiente circostante (Fig. 1). Si rileva che gli additivi assorbono quantitativi (minimi), via via, maggiori di acqua che, tuttavia, viene ceduta con curva analoga alla malta di riferimento. Le immagini ingrandite (SEM e microscopia ottica) hanno mostrate che si riesce ad ottenere una buona dispersione dell'additivo sia in superficie (responsabile dell'attività fotocatalitica) che nel corpo dei campioni delle nanomalte. Il colore presenta un lieve viraggio, verso tonalità più scure sui campioni con esaferrite, che tuttavia non altera l'aspetto finale del composto ed i cui spettri sono stati misurati.

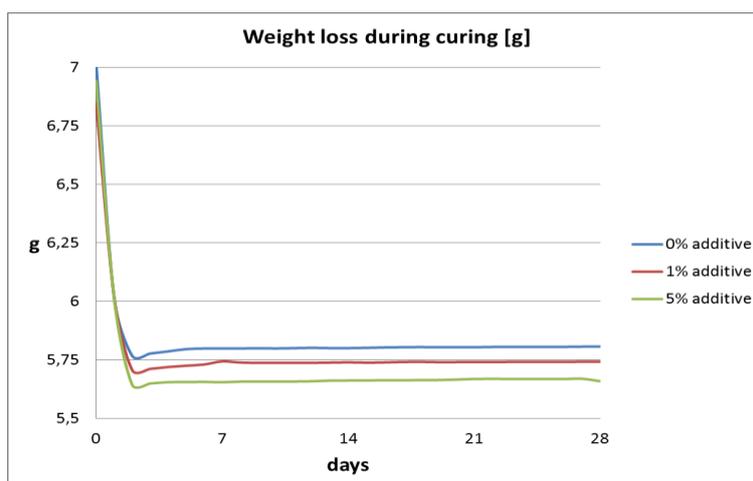


Figura 1. Perdita di peso tipo dei campioni additivati e di riferimento durante i 28 giorni di presa ed indurimento.

I test di fotocatalisi in fase gas (Fig. 2) hanno mostrato che tutti i campioni presentano un'attività fotocatalitica con picchi variabili tra 6-10% di abbattimento di inquinante (NO_x), minore dell'attività mostrata dagli additivi in purezza, non riportate nel grafico. I campioni di riferimento, malta non additivata, non presentano alcuna attività. I test in fase liquida, invece, non hanno dato risultati, fatto che, tuttavia, poco contribuisce allo studio della specifica applicazione delle malte da intonaco; di contro sarebbe opportuno un approfondimento per lo studio completo del materiale in sé, anche al fine di valutare altre applicazioni.

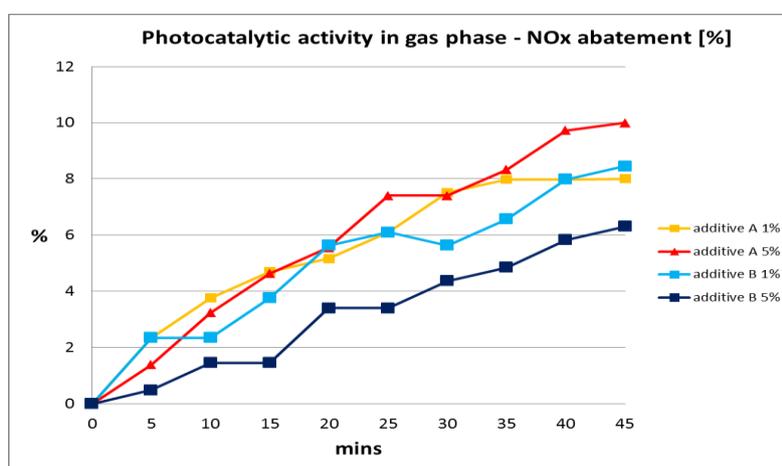


Figura 2. Attività fotocatalitica dei campioni di nanomalte additivate all'1 e 5 wt%. Allo scorrere del tempo la quantità di NO_x degradata va aumentando sino al picco massimo rilevato ai 45 minuti dopo i quali l'attività diminuisce sino a bloccarsi.

5. CONCLUSIONI

In questo studio sono stati prodotti e testati dei campioni di nanomalte per intonaco e ricoprimento alle quali sono state conferite nuove proprietà fotocatalitiche, con effetti disinquinanti ed autopulenti, a mezzo di additivi innovativi prodotti partendo dalla valorizzazione di diverse tipologie di scarti industriali. Due quantitativi di additivi sono stati impiegati (1 e 5 wt%) ed i campioni di nanomalta sono stati caratterizzati per valutarne

l'attività fotocatalitica. Le indagini preliminari mostrano che è possibile ottenere una buona dispersione dell'additivo e che questo non interferisce nel processo di presa ed indurimento e non altera significativamente il colore finale. Tutti i campioni mostrano una discreta attività fotocatalitica in fase gas, al contrario non mostrano alcuna attività di degradazione in fase liquida, fattore comunque abbastanza ininfluenza per un'applicazione ordinaria in edilizia. Nuovi studi verranno effettuati al fine di caratterizzare meccanicamente queste nuove nanomalte, nonché verificarne un'eventuale proprietà antibatterica.

6. RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare l'azienda Saint-Gobain Weber Portugal, S.A. (Zona Industrial de Taboera, 3800-055 Aveiro, Portugal) per aver gentilmente fornito la malta, ed in particolar modo gli ingegneri Luis Silva, Nuno Vieira e Pedro Sequeira. La ricerca è stata supportata tramite fondi stanziati a M. Saeli dall'Università di Palermo con la borsa Post-doc finanziata col beneficio del 5x1000 Decreto N. 447/2013 ed a R.C. Pullar tramite i fondi del programma FCT Ciência 2008 e FCT grant SFRH/BPD/97115/2013.

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] E. Rigamonti, *Il riciclo dei materiali in edilizia*, Rimini: Maggioli Editore, 1996.
- [2] P. Donati, *Legno, pietra e terra: l'arte del costruire*, Firenze: Giunti Editore, 1990.
- [3] C. Singer, *Storia della tecnologia*, Torino: Bollati Boringhieri, 1993.
- [4] J.-P. Adam, *L'arte di costruire presso i Romani: materiali e tecniche*. Milano: Longanesi, 1990.
- [5] Direttiva 75/442/EEC, sostituita dalla 91/156/EEC.
- [6] D. Meadows, Meadows Dennis, Randers Jorgen, *I nuovi limiti dello sviluppo*. Milano: Mondadori, 2006.
- [7] Direttive 2008/98/CE e 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi, 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio, D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale", etc.
- [8] Atti del Convegno "La termovalorizzazione nel ciclo di gestione dei rifiuti" Rimini, 30 giugno 2006; Maglia Stefano, *Codice dell'ambiente*, Piacenza: Casa Editrice La Tribuna, 2013.
- [9] F. Cumo, Sferra Adriana, Pennacchia Elisa, *Uso, disuso, riuso. Criteri e modalità per il riuso dei rifiuti come materiale per l'edilizia*. Milano: Franco Angeli, 2015.
- [10] M. Saeli, *Nanotechnology in construction*. Tesi di Dottorato, Università degli studi di Palermo, 2011.
- [11] M. Saeli, *Nanotechnologies in construction: new materials and high performance buildings*, Research in PhD, proceedings of the International meeting "CODAT 2011", Rome, 141-144.
- [12] S. Wang, Y. Zhao, *Air Pollution and Lung Cancer Risks*, Earth Systems and Environmental Sciences, Dec. 2011, 26–38.
- [13] T. Yorifuji et al., *Long-term exposure to traffic-related air pollution and the risk of death from haemorrhagic stroke and lung cancer in Shizuoka, Japan*, Science of The Total Environment 443 (2003), 397–402.
- [14] F. Sanchez, K. Sobolev, *Nanotechnology in concrete, a review*, Construction and Building Materials 24 (2010), pp. 2060–2071.
- [15] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, *Nanotechnology: advantages and drawbacks in the field of construction and building materials*, Construction and Building Materials 25 (2011), 582–590.
- [16] A. Fujishima et al., *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of photocatalysis and photobiology C 1 (2000), pp. 1–21.
- [17] J. Chen, C. S. Poon, *Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications*, Building and Environment 44 (2009), 1899–1906.
- [18] G. Hüsken, M. Hunger, H. J. H. Brouwers, *Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification*. Building and environment 44 (2009), 2463–2474.
- [19] R. C. Pullar, *Hexagonal Ferrites: a Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics*. Progr. in Mat. Sci., 57(7): 2012, 1191-1334.
- [20] C. Piccirillo et al.: *Calcium phosphate-based materials of natural origin showing photocatalytic activity*. J. Mater. Chem. A. 1:2013, 6452–6461.
- [21] D. M. Tobaldi, R. C. Pullar, A. Sever S` Kapin, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, *Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial TiO₂*, Materials Research Bulletin 50 (2014), 183–190.