

# POLITECNICO DI TORINO

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

Geo-ingegneria

Tesi di Laurea Magistrale

## **Utilizzi innovativi dell'olivina: possibilità di cattura dell'anidride carbonica**



### **Relatori**

Prof. Ing. Claudio Oggeri

Prof. Ing. Rajandrea Sethi

Prof. Ing. Nunzio Russo

### **Candidato**

Matilde Madeddu

Anno Accademico 2018/2019

# INDICE

Indice delle Figure .....	3
INTRODUZIONE .....	6
CAPITOLO 1: CAMBIAMENTI CLIMATICI: CAUSE, EFFETTI E SOLUZIONI.....	8
1.1) L'attuale situazione ambientale sul pianeta Terra.....	8
1.2) Possibili soluzioni rispetto all'attuale situazione ambientale .....	13
1.2.1) Cattura e stoccaggio della CO <sub>2</sub> : approcci e tecnologie di mitigazione .....	15
1.2.2) L'assorbimento della CO <sub>2</sub> attraverso la mineralizzazione .....	19
CAPITOLO 2: PETROGENESI DELL'OLIVINA E PROCESSO DI MINERALIZZAZIONE .....	20
2.1) Generalità e classificazione dei silicati .....	20
2.2) Olivine, un particolare tipo di silicati.....	23
2.2.1) Processo di cristallizzazione .....	24
2.2.2) Uso dell'olivina nel commercio .....	26
2.3) Processo di mineralizzazione: reazioni chimiche di sequestro di anidride carbonica.....	27
2.3.1) La carbonatazione superficiale .....	28
2.3.2) Il processo di mineralizzazione .....	28
2.3.3) Mineralizzazione: svantaggi e costi energetici.....	30
2.4) Cattura dell'anidride carbonica e sperimentazioni con l'olivina: stato dell'arte.....	32
CAPITOLO 3: CENNI GEOLOGICI SULLA ZONA DEL CANAVESE E I SUOI GIACIMENTI DI OLIVINA .....	37
3.1) Caratteri geologici della zona del Canavese .....	37
3.2) Il giacimento di olivina dei Monti Pelati.....	39
3.3) L'azienda Nuova Cives: le miniere di Vidracco e Finero .....	40
CAPITOLO 4: CARATTERIZZAZIONE DEI MINERALI OLIVINICI .....	46
4.1) Materiali e metodi .....	46
4.1.1) Il diffrattometro a raggi X .....	46
4.1.2) Il Microscopio Elettronico SEM.....	48

4.1.3) Il micro-RAMAN .....	49
4.2) Risultati della caratterizzazione dell'olivina della Nuova Cives .....	51
4.2.1) Studi diffrattometrici ai raggi X .....	51
4.2.2) Studi al Microscopio Elettronico .....	56
4.2.3) Studi al micro-Raman .....	62
4.2.4) Studi con prove meccaniche .....	65
CAPITOLO 5: APPLICAZIONE SPERIMENTALE .....	68
5.1) Obiettivi e limiti della sperimentazione .....	68
5.2) Prove sperimentali con il reattore e risultati .....	74
5.2.1) Fase A: Reazione di carbonatazione senza pretrattare il campione .....	77
5.2.2) FASE B: Reazione di carbonatazione con pretrattamento del campione .....	84
5.2.3) Fase C: Reazione di carbonatazione con desorbimento della CO <sub>2</sub> attraverso un flusso di azoto ad alte temperature .....	86
CAPITOLO 6: DISCUSSIONE E CONCLUSIONI .....	92
Bibliografia .....	94

## Indice delle Figure

FIGURA 1: MEDIA GLOBALE DELLE ANOMALIE DI TEMPERATURA RISPETTO ALLA BASELINE DELL'1850-1900 PER CINQUE DATASET. (FONTE: UK MET OFFICE HARDLEY CENTER) .....	8
FIGURA 2: SURFACE-AIR ANOMALIA DELLA TEMPERATURA PER IL 2018 RISPETTO ALLA MEDIA 1981–2010. (FONTE: DATI ECMWF ERA INTERIM, COPERNICUS SERVIZIO PER I CAMBIAMENTI CLIMATICI).....	9
FIGURA 3- VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA MEDIA DELLA SUPERFICIE (A) E VARIAZIONE DELLA PRECIPITAZIONE MEDIA (B) IN BASE A PROIEZIONI MEDIE MULTI-MODELLO PER 2081–2100 RISPETTO AL 1986–2005 (FONTE: IPCC REPORT 5).....	9
FIGURA 4: GLOBALLY AVERAGED MOLE FRACTION FROM 1984 TO 2017 OF CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> AND N <sub>2</sub> O. (FONTE: WMO GLOBAL ATMOSPHERE WATCH) .....	10
FIGURA 5: AUMENTO DELLA PRODUZIONE DI QUESTO GAS SERRA ( FONTE: WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, STATEMENT ON THE STATE OF THE GLOBAL CLIMATE IN 2018) .....	12
FIGURA 6 - GLOBAL RENEWABLE ENERGY CONSUMPTION (FONTE: HANNAH RITCHIE, MAX ROSER, RENEWABLE ENERGY: GLOBAL RENEWABLE ENERGY CONSUMPTION OVER THE LONG-RUN, 2019).....	14
FIGURA 7- INVESTIMENTI PER LE ENERGIE RINNOVABILI DIVISI PER TECNOLOGIE(FONTE: HANNAH RITCHIE, MAX ROSER, RENEWABLE ENERGY: GLOBAL RENEWABLE ENERGY CONSUMPTION OVER THE LONG-RUN, 2019) .....	15
FIGURA 8- CARBON CAPTURE AND STORAGE LE TRE FASI DEL PROCESSO DI STOCCAGGIO DELLA CO <sub>2</sub> (FONTE: FREUND P., PROGRESS IN UNDERSTANDING THE POTENTIAL ROLE OF CO <sub>2</sub> STORAGE).....	16
FIGURA 9- STRUTTURA DEL TETRAEDRO DEI SILICATI (FONTE: WIKIPEDIA USER: BENJAH-BMM27) .....	20
FIGURA 10- VARIE TIPOLOGIE DI TETRAEDRI (FONTE: G. CAROBBI, F. MAZZI, G. BERNARDINI, TRATTATO DI MINERALOGIA) .....	21
FIGURA 11- PRINCIPALI STRUTTURE DEI SILICATI (FONTE: IL GLOBO TERRESTRE E LA SUA EVOLUZIONE E. LUPIA PALMIERI, M.PAROTTO, 1993) .....	22
FIGURA 12: CRISTALLO DI OLIVINA (FONTE: WIKIPEDIA, ROB LAVINSKY, IROCKS.COM) .....	23
FIGURA 13- CARATTERI MINERALOGICI DELL'OLIVINA (FONTE: A.PECCKERILLO-D.PERUGINI INTRODUZIONE ALLA PETROGRAFIA OTTICA ED. MORLACCHI) .....	
FIGURA 14- RAPPRESENTAZIONE DELLA STRUTTURA DELL'OLIVINA (FONTE: W. A. DEER, R.A. HOWIE, J. ZUSSMAN, INTRODUZIONE AI MINERALI CHE COSTITUISCONO LE ROCCE,1994).....	24
FIGURA 15- DIAGRAMMA DI FASE DELL'OLIVINA (SISTEMA Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> - Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) (FONTE: L. MORBIDELLI, LE ROCCE E I LORO COSTITUENTI, 2014) .....	24
FIGURA 16- CRISTALLI OMOGENEI E ZONATI COSTITUITI DA SOLUZIONI SOLIDE FORSTERITE-FAYALITE (FONTE: L. MORBIDELLI, LE ROCCE E I LORO COSTITUENTI, 2014).....	25
FIGURA 17- SEQUENZA DI OTTENIMENTO DELLA CARBONATAZIONE MINERALE PER IL SEQUESTRO DI CO <sub>2</sub> (FONTE: MINERALIZATION FOR CO <sub>2</sub> SEQUESTRATION USING OLIVINE SORBENT IN THE PRESENCE OF WATER, SOONCHUL KWON 2011).....	29
FIGURA 18- DISSOLUZIONE DI OLIVINE IN ACQUA MARINA (FONTE: OLIVINE DISSOLUTION IN SEAWATER: IMPLICATIONS FOR CO <sub>2</sub> SEQUESTRATION THROUGH ENHANCED WEATHERING IN COASTAL ENVIRONMENTS FRANCESC MONTSERRAT ET.AL).....	33

FIGURA 19- AUTOCLAVE MASSIMA PRESSIONE 200 BAR E MASSIMA T 250°C (FONTE: SYNTHESIS OF MAGNESIUM CARBONATE VIA CARBONATION UNDER HIGH PRESSURE IN AN AUTOCLAVE SRECKO STOPIC 1, CHRISTIAN DERTMANN ET. AL. 2018).....	35
FIGURA 20- REAZIONE DI MINERALIZZAZIONE DELL'OLIVINA E I SUOI POSSIBILI UTILIZZI FUTURI.....	36
FIGURA 21- ERA GIURASSICA (FONTE: “LA GEOLOGIA DEL CANAVESE - 2. LA FORMAZIONE DELLE ALPI”, YOUTUBE VIDEO, POSTED BY PROLOCO VIALFRÈ, 2011 <a href="https://youtu.be/0JwL4v_IReg">HTTPS://YOUTU.BE/0JwL4v_IReg</a> ).....	37
FIGURA 22 – TRA 38 A 33 MILIONI DI ANNI FA (FONTE: “LA GEOLOGIA DEL CANAVESE - 2. LA FORMAZIONE DELLE ALPI”, YOUTUBE VIDEO, POSTED BY PROLOCO VIALFRÈ, 2011, <a href="https://youtu.be/0JwL4v_IReg">HTTPS://YOUTU.BE/0JwL4v_IReg</a> ).....	38
FIGURA 23- LOGO NUOVA CIVES (FONTE: NUOVA CIVES SRL, <a href="http://www.nuovacives.com/azienda.php">HTTP://WWW.NUOVACIVES.COM/AZIENDA.PHP</a> ).....	40
FIGURA 24- IMPIANTO NUOVA CIVES (FONTE: NUOVA CIVES SRL, <a href="http://www.nuovacives.com/azienda.php">HTTP://WWW.NUOVACIVES.COM/AZIENDA.PHP</a> ).....	40
FIGURA 25- IMPIANTO DI VIDRACCO (FONTE: NUOVA CIVES SRL, <a href="http://www.nuovacives.com/azienda.php">HTTP://WWW.NUOVACIVES.COM/AZIENDA.PHP</a> ).....	41
FIGURA 26- PROCESSO DI LAVORAZIONE (FONTE: NUOVA CIVES SRL, <a href="http://www.nuovacives.com/azienda.php">HTTP://WWW.NUOVACIVES.COM/AZIENDA.PHP</a> ).....	41
FIGURA 27- GRADONI DISCENDENTI.....	42
FIGURA 28- DETTAGLIO FOTO PER VOLATA.....	42
FIGURA 29- FASE DI RIDUZIONE PEZZATURA CON MARTELLONI E CARICO SU DUMPER.....	43
FIGURA 30- INGRESSO FRANTOIO A MASCELLE (FONTE: NUOVA CIVES SRL, <a href="http://www.nuovacives.com/azienda.php">HTTP://WWW.NUOVACIVES.COM/AZIENDA.PHP</a> ).....	44
FIGURA 31- DETTAGLIO DELLE GRANULOMETRIE DELL'AZIENDA (FONTE: NUOVA CIVES SRL, <a href="http://www.nuovacives.com/azienda.php">HTTP://WWW.NUOVACIVES.COM/AZIENDA.PHP</a> ).....	45
FIGURA 32- RIFLESSIONE DEI RAGGI X (FONTE: MORBIDELLI, APPENDICE 1).....	47
FIGURA 33-COMPONENTI INTERNE DEL SEM (FONTE: FRANCO RUSSO, IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE SEM E LA MICROANALISI A DISPERSIONE DI ENERGIA EDS NELLE SCIENZE DELLA TERRA).....	48
FIGURA 34- COMPONENTI DEL MICROSCOPIO RAMAN (FONTE: NANOPHOTONT/RAMAN-SPECTROSCOPY).....	50
FIGURA 35- SEZIONI SETTILI CAMPIONI DI VIDRACCO.....	51
FIGURA 36- SEZIONI SETTILI CAMPIONI DI FINERO.....	51
FIGURA 37- RIGAKU SMARTLAB (FONTE: CATALOGO RIGAKU).....	53
FIGURA 38- DIFFRATTOGRAMMA DEL CAMPIONE OS3.....	54
FIGURA 39- DIFFRATTOGRAMMA DEL CAMPIONE OS2F.....	55
FIGURA 40- MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM) FEI MOD. QUANTA INSPECT 200 LV.....	56
FIGURA 41- CAMPIONE VIDRACCO OS3, IN ALTO IMMAGINE AL SEM 1200 INGRANDIMENTI, IN BASSO SPETTRO DEL GRANULATO DI VIDRACCO.....	58
FIGURA 42- CAMPIONE VIDRACCO OS3, IN ALTO IMMAGINE AL SEM 8000 INGRANDIMENTI, IN BASSO SPETTRO DEL GRANULATO DI VIDRACCO.....	59
FIGURA 43- CAMPIONE FINERO OS2F, IN ALTO IMMAGINE AL SEM 5000 INGRANDIMENTI, IN BASSO SPETTRO DEL GRANULATO DI FINERO.....	60
FIGURA 44- CAMPIONE FINERO OS2F, IN ALTO IMMAGINE AL SEM 1200 INGRANDIMENTI, IN BASSO SPETTRO DEL GRANULATO DI FINERO.....	61
FIGURA 45- SPETTRO CAMPIONE OS2F AL MICRO-RAMAN.....	63
FIGURA 46- SPETTRO CAMPIONE OS3 AL MICRO-RAMAN.....	64

FIGURA 47- PROVINI CILINDRICI OTTENUTI DA CAROTAGGIO IN LABORATORIO SU BLOCCHETTI DI ROCCIA PRELEVATI DALL'ABBATTUTO .....	65
FIGURA 48- PROVINI DI VIDRACCO E FINERO DOPO LA PROVA DI CARICO .....	66
FIGURA 49- PROVINO V2 CON ACCENNO DI CONETTO DI ROTTURA ALLA MOHR-COULOMB .....	67
FIGURA 50- DIAGRAMMA SCHEMATICO DELL'APPARATO SPERIMENTALE PER L'ADSORBIMENTO DI CO <sub>2</sub> .....	69
FIGURA 51- PROFILO DI CARBONATAZIONE E RIGENERAZIONE DI CO <sub>2</sub> CON VAPORE ACQUEO (A) E SENZA VAPORE ACQUEO (B) (FONTE: MINERAL CARBONATION USING NATURAL OLIVINE SORBENT IN THE PRESENCE OF WATER VAPOR, SOONCHUL KWON ET.AL) .....	70
FIGURA 52- IMMAGINI SEM DI (A) CAMPIONE DI OLIVINA PURA, (B) DOPO CARBONATAZIONE DELL'OLIVINA IN ASSENZA DI VAPORE ACQUEO A 200° C, (C) CARBONATAZIONE CON LA PRESENZA DI VAPORE ACQUEO A 200°C, (D) SPETTRO AL SEM/EDS DEI CAMPIONI TAL QUALI PRIMA DELLA REAZIONE (FONTE: FACTORS AFFECTING THE DIRECT MINERALIZATION OF CO <sub>2</sub> WITH OLIVINE, SOONCHUL KWON ET.AL) .....	71
FIGURA 53- SPETTRI XRD DEI CAMPIONI DI PRODOTTI NON REAGITI(A) E REAGITI (B) CON CO <sub>2</sub> AL 10% A 200°C (FONTE: FACTORS AFFECTING THE DIRECT MINERALIZATION OF CO <sub>2</sub> WITH OLIVINE, SOONCHUL KWON ET.AL) .....	72
FIGURA 54- IMPIANTO UTILIZZATO PER GLI ESPERIMENTI: NEI CERCHI LE TRE UNITÀ FONDAMENTALI; IL PERCORSO DEL GAS È EVIDENZIATO CON LE FRECCHE .....	74
FIGURA 55- DETTAGLIO DELLA FORNACE CON INSERITO IL REATTORE AL SUO INTERNO .....	75
FIGURA 56- REATTORE TUBOLARE AL QUARZO CON IL CAMPIONE DI OLIVINA POSIZIONATO .....	76
FIGURA 57- GRAFICI RISULTANTI DALLA PRIMA TIPOLOGIA DI PROVE CON CONCENTRAZIONE DI GAS COSTANTE E TRE TEMPERATURE.....	78
FIGURA 58- VISTA GENERALE DI GRANULI DI OLIVINA ALL'INTERNO DEL SEM DOPO LA PROVA NELL'IMPIANTO .....	80
FIGURA 59- GRANULO DI OLIVINA PARZIALMENTE CORROSO SULLA SUPERFICIE E RELATIVO SPETTO IN CUI COMPARE ANCHE IL CARBONIO .....	82
FIGURA 60- SPETTRI RICAVATI DALLE ANALISI CON IL MICRO-RAMAN CHE MOSTRANO RISULTATI DIFFERENTI MA SEMPRE LEGATI ALLA FAMIGLIA DELLE OLIVINE O ALTRI SILICATI .....	83
FIGURA 61- GRAFICO RISULTANTE DALLA PROVA POST TRATTAMENTO CON AZOTO .....	86
FIGURA 62- CAMPIONE OS2 FASE C.....	89
FIGURA 63- CAMPIONE OS2 FASE C.....	90
FIGURA 64- CAMPIONE OS2 FASE C.....	91

## INTRODUZIONE

Nel presente lavoro verrà affrontato lo studio svolto presso il Politecnico di Torino riguardante l'analisi e le prove effettuate in laboratorio sui materiali della società Nuova Cives. Le miniere in provincia di Torino e Verbano-Cusio-Ossola, site presso Vidracco e Finero, forniscono olivina che viene utilizzata e venduta per vari tipi di lavori industriali.

Considerate le attuali problematiche ambientali e gli studi delle nuove tecnologie degli ultimi decenni (trattate nel Capitolo 1), la Nuova Cives si è interessata ai possibili utilizzi innovativi del proprio materiale e in particolare al possibile utilizzo del minerale per la cattura della CO<sub>2</sub>.

Nei laboratori DIATI (Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio delle Infrastrutture: Dipartimento di Eccellenza sui cambiamenti climatici) sono stati svolti studi sul minerale in modo da classificarlo sia da punto di vista petrografico che da quello mineralogico attraverso analisi al microscopio elettronico SEM, prove diffrattometriche e al micro Raman.

Nei laboratori DISAT (Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia) sono state invece svolte le prove tecniche di reazioni chimiche grazie all'utilizzo di un rettore, collegato ad un flusso di anidride carbonica con concentrazione all' 8% nel quale è stato posizionato un campione del materiale per far avvenire la reazione di mineralizzazione al fine di studiarne gli effetti.

Il presente lavoro di tesi è stato svolto seguendo il paper "*Factors affecting the direct mineralization of CO<sub>2</sub> with olivine*" (2011) di Soonchul Kwon allo scopo di riproporre e riprodurre il tipo di esperienza valutata in quello studio.

Grazie alla totalità delle prove è stato possibile eseguire una classificazione completa e dettagliata del minerale dell'azienda Nuova Cives e giungere ad una conclusione per quanto riguarda quelli che possono essere gli utilizzi innovativi dell'olivina.

Nello specifico dopo il Capitolo 1, il presente lavoro è strutturato come segue:

- Nel capitolo 2 saranno discusse le caratteristiche del minerale dell'olivina e, partendo dalla generale classificazione dei silicati, si arriverà a discutere delle sue caratteristiche petrografiche generali derivanti dallo studio in letteratura.

In seguito verrà analizzato il processo di mineralizzazione che può avvenire attraverso il contatto con un flusso di CO<sub>2</sub> e le reazioni chimiche coinvolte.

- Nel capitolo 3 verrà esposta la realtà della società Nuova Cives. Verrà analizzata la zona in cui queste miniere sorgono dal punto di vista geomorfologico e geologico: la zona del Canavese.
- Successivamente, nel capitolo 4 verranno illustrati i metodi utilizzati per lo studio del minerale e in seguito i risultati delle prove e la caratterizzazione dell'olivina della Nuova Cives: verranno

riportate tutte le prove eseguite con il materiale nei laboratori DIATI e quindi le prove al SEM e XRD e i risultati delle prove meccaniche.

- Nel capitolo 5 verranno invece spiegati e illustrati tutti gli esperimenti eseguiti nei laboratori DISAT con il reattore e le prove sperimentali. Si discuteranno gli obiettivi e i limiti riscontrati durante la sperimentazione; nella parte finale del capitolo, che conclude il lavoro di tesi, verranno affrontati i risultati e le valutazioni conclusive con una comparazione con i risultati attesi.

# CAPITOLO 1: CAMBIAMENTI CLIMATICI: CAUSE, EFFETTI E SOLUZIONI

## 1.1) L'attuale situazione ambientale sul pianeta Terra

“Il clima sta cambiando in tutto il nostro pianeta, in gran parte a causa delle attività umane”: così l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) condanna l'uomo come principale responsabile diretto dell'effetto serra [1]. Ciò che viene definito come *clima* è tipicamente inteso come medie delle variabili caratteristiche su periodi di un mese o più, prendendo in considerazione la variabilità nel tempo di queste quantità. Le variabili riguardano valori di superficie come la temperatura, le precipitazioni e il vento. Il periodo classico di osservazione è di 30 anni. La World Meteorological Organization definisce il clima come il fenomeno che ci si aspetta e il tempo meteorologico come la sua conseguenza (WMO) [3].

La temperatura media globale per il 2018 è stata stimata a  $0,99 \pm 0,13^{\circ}\text{C}$  al di sopra delle temperature preindustriali (1850–1900). La stima del WMO comprende cinque dataset di temperatura globale il cui andamento è visualizzato in Figura 1.

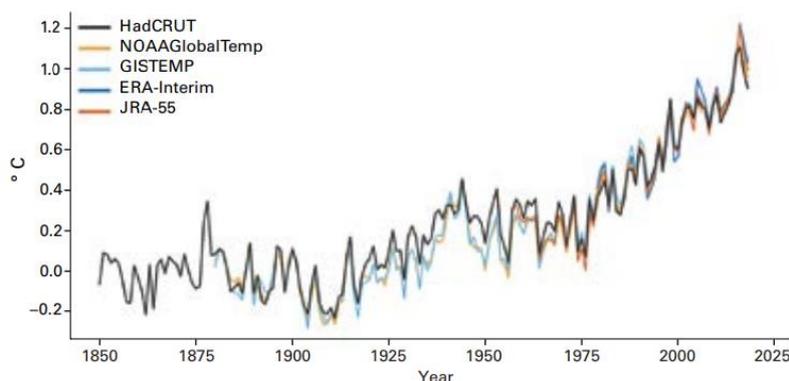


Figura 1: Media globale delle anomalie di temperatura rispetto alla baseline dell'1850-1900 per cinque dataset. (Fonte: UK Met Office e Hadley center)

La relazione dell'IPCC sugli impatti dovuti al riscaldamento globale di  $1,5^{\circ}\text{C}$  ha riferito che la media globale della temperatura per il periodo 2006-2015 era di  $0,86^{\circ}\text{C}$  al di sopra della linea di base preindustriale [4].

Temperature sopra la media sono state molto frequenti nel 2018 (Figura 2), anno che è stato classificato tra i primi 10 anni più caldi per Africa, Asia, Europa, Oceania e Sud America. Sopra l'Artico, le medie annuali, in alcuni punti, hanno ampiamente superato i  $2-3^{\circ}\text{C}$  in alcuni punti.

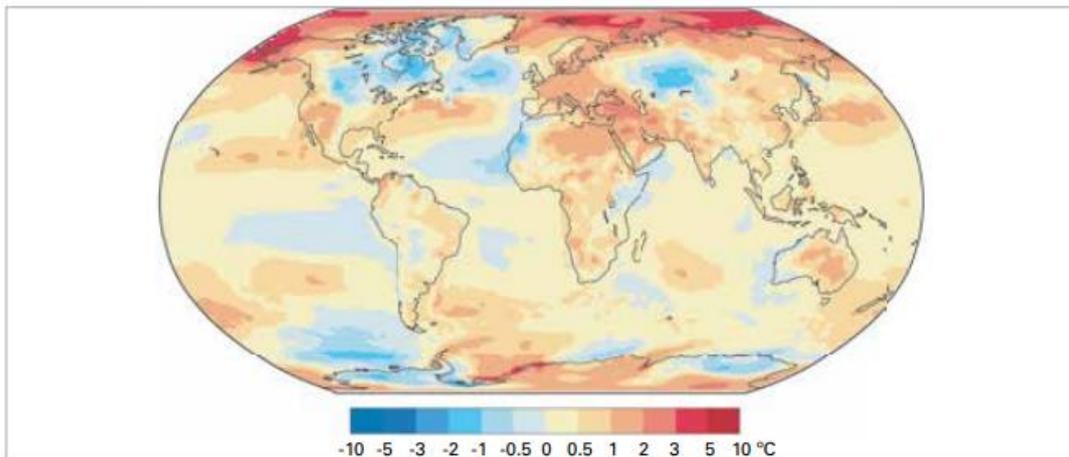


Figura 2: Surface-air anomalia della temperatura per il 2018 rispetto alla media 1981–2010. (Fonte: dati ECMWF ERA Interim, Copernicus Servizio per i cambiamenti climatici)

Anche le temperature medie globali dell'aria superficiale sulla terra e negli oceani sono aumentate negli ultimi 100 anni e le misurazioni di questi ultimi mostrano un trend in continuo aumento. Le osservazioni dei satelliti e le misurazioni in situ mostrano una tendenza a riduzioni significative di massa della maggior parte dei ghiacciai artici: il conseguente assorbimento di CO<sub>2</sub> da parte degli oceani sta avendo un effetto significativo sulla chimica dell'acqua marina [1].

Nella Figura 3 è possibile vedere le differenze tra i due scenari proposti: quello della superficie terrestre tra gli anni 1986 e 2005 e quella tra gli anni 2081-2100.

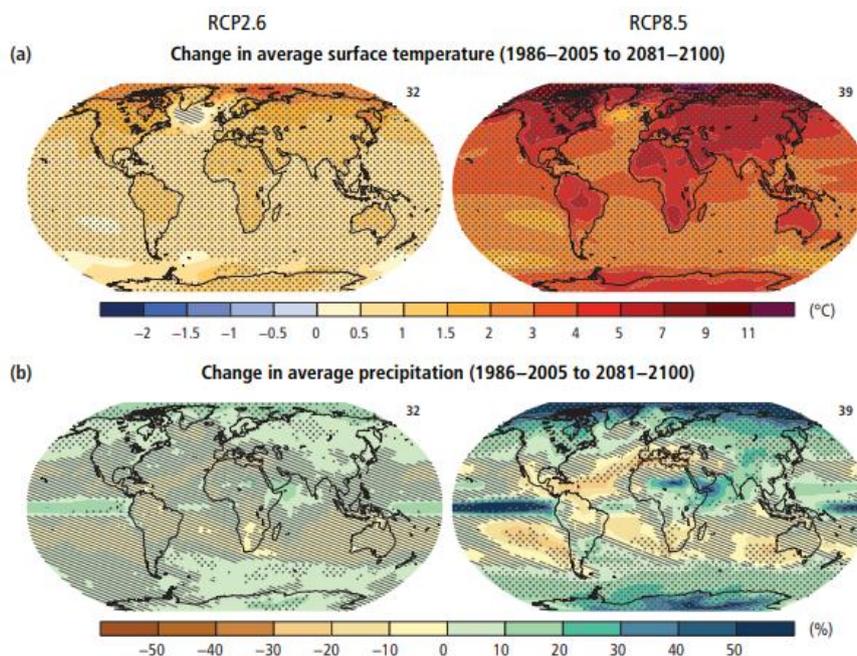


Figura 3- Variazione della temperatura media della superficie (a) e variazione della precipitazione media (b) in base a proiezioni medie multi-modello per 2081–2100 rispetto al 1986–2005 (Fonte: IPCC REPORT 5)

La parte superiore dell'immagine illustra le differenze tra i due modelli considerando la temperatura media della superficie terrestre. È facile notare come lo scenario RPC8.5 sia negativo per quanto riguarda l'aumento delle temperature che sembrano raddoppiare in tutta la superficie. Nella parte bassa dell'immagine viene visualizzato il corrispondente cambiamento delle precipitazioni negli anni. Anche in questo caso lo scenario mostra dei numeri in aumento del 50% ma non uniformemente: alle alte latitudini e nel Pacifico equatoriale probabilmente le temperature subiranno un aumento maggiore. In molte regioni a media latitudine e subtropicali asciutte, le precipitazioni medie probabilmente diminuiranno, mentre in molte regioni umide a media latitudine, le precipitazioni medie aumenteranno rispetto allo scenario RCP8.5. L'aumento delle precipitazioni e lo scioglimento dei ghiacci comporteranno in seguito un innalzamento delle acque e una conseguente scomparsa di molte coste nel pianeta [1].

Il report illustra come le prove eseguite attraverso registrazioni nei ghiacci mostrino che le concentrazioni atmosferiche di importanti gas come l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), il metano (CH<sub>4</sub>) e il protossido di azoto (N<sub>2</sub>O) sono aumentate negli ultimi secoli [1].

Livelli crescenti di GHG (effetto serra) nell'atmosfera sono i fattori chiave del cambiamento climatico atmosferico: nel 2017 le concentrazioni hanno raggiunto nuovi massimi, con frazioni molari globali di CO<sub>2</sub> a  $405,5 \pm 0,1$  ppm, metano (CH<sub>4</sub>)  $859 \pm 2$  ppb e protossido di azoto (N<sub>2</sub>O) a  $329,9 \pm 0,1$  ppb (Figura 4).

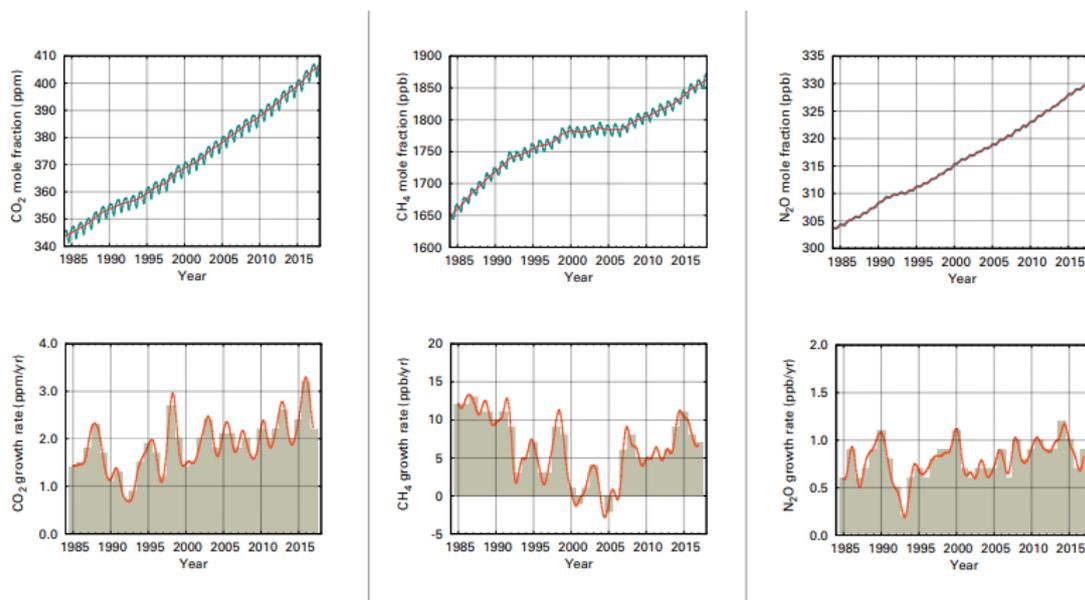


Figura 4: Globally averaged mole fraction from 1984 to 2017 of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O. (Fonte: WMO Global Atmosphere Watch)

In Figura 4, nella parte superiore, sono rappresentate le quantità molari dal 1984 al 2017 dei vari gas che contribuiscono all'effetto serra: la linea blu mostra le medie mensili, la linea rossa è la frazione

molare media mensile con le variazioni stagionali rimosse. Nella parte inferiore sono visualizzati i tassi di crescita che rappresentano aumenti delle medie annuali per CO<sub>2</sub> (ppm/anno; a sinistra), CH<sub>4</sub> (ppb/anno; centro) e N<sub>2</sub>O (ppb/anno; a destra).

Questi valori costituiscono, rispettivamente, il 146%, 257% e 122% dei livelli preindustriali (prima del 1750) e sono dati che presumibilmente continueranno ad aumentare anche nel 2019 e negli anni successivi [4].

L'effetto serra può essere causato sia da fattori naturali che da fattori antropici. Tra quelli antropici è possibile riconoscere in particolar modo l'emissione di gas serra, polveri e aerosol, la desertificazione e deforestazione. Tra i fattori naturali invece, si riscontrano fattori come le interazioni tra oceani e atmosfera, le correnti oceaniche, le attività vulcaniche e l'attività solare e le maree.

L'anidride carbonica costituisce il principale gas a effetto serra antropogenico, che raggiungerà negli anni numeri sempre maggiori.

L'uomo ha infatti man mano accresciuto l'uso di combustibili fossili (petrolio, gas naturale, carbone) a scopo energetico: in questo modo è andato ad estrarre il carbonio contenuto nel sottosuolo nelle molecole organiche di questi combustibili, bruciandole e reimmettendo così il carbonio in atmosfera in forma ossidata, ovvero la CO<sub>2</sub> [1].

I raggi solari a corta lunghezza d'onda penetrano facilmente nell'atmosfera raggiungendo in buona parte la superficie del pianeta Terra, dove vengono in parte riflessi ed in parte assorbiti dalla superficie e convertiti in calore. Il calore viene dissipato verso lo spazio sotto forma di irraggiamento infrarosso, secondo le leggi fondamentali del corpo nero di Planck. L'interferenza dei gas serra alla dissipazione della radiazione infrarossa terrestre comporta l'accumulo di energia termica in atmosfera e quindi l'innalzamento della temperatura. La maggiore concentrazione di gas implicherà un aumento sensibile della temperatura media terrestre e una maggiore evaporazione delle acque. Globalmente aumenteranno quindi anche le precipitazioni e potrebbero verificarsi con maggiore frequenza le tempeste tropicali [1].

Le misurazioni sistematiche della CO<sub>2</sub> atmosferica sono state condotte da C.D. Keeling dello Scripps Institution of Oceanography alla fine degli anni '50 nelle stazioni di Mauna Loa nelle Hawaii e al Polo Sud [58].

Nella Figura 5 è possibile osservare quanto è stato l'aumento della produzione di questo gas serra, con concentrazioni fino a 400 ppm nel 2011 (World Meteorological Organization) [3].

La Figura 5(a) mostra razioni molari di aria secca di CO<sub>2</sub> con dati forniti su scala globale dallo Scripps Institution of Oceanography (SIO) basati sulle misurazioni di Mauna Loa, Hawaii. Nella Figura 5(b) vengono visualizzati i tassi di crescita istantanei per media globale della CO<sub>2</sub> atmosferica.

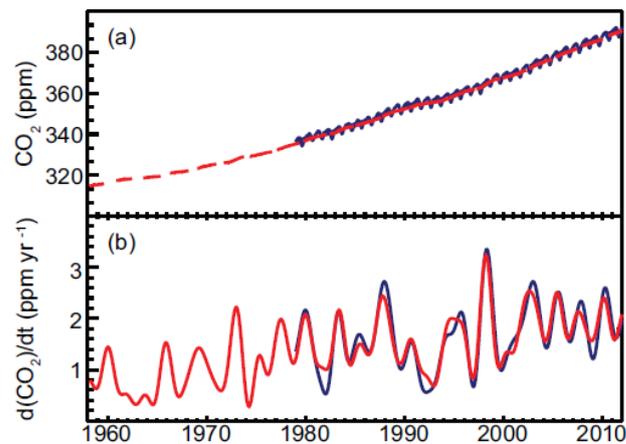


Figura 5: aumento della produzione di questo gas serra ( Fonte: World Metereological Organization, Statement on the state of the global climate in 2018)

Nonostante sia chiaro che oggi la CO<sub>2</sub> costituisce il principale responsabile dell'aumento dell'effetto serra antropicamente indotto, poiché l'energia rappresenta un fattore di primaria importanza per sostenere lo sviluppo economico mondiale, i combustibili fossili rimangono una fonte di energia strategica. La Cina, l'Unione Europea e gli Stati Uniti sono i più grandi inquinatori al mondo, responsabili complessivamente di più della metà delle emissioni globali.

Nel 2018, gli eventi meteorologici e climatici hanno interessato quasi 62 milioni di persone secondo un'analisi di 281 eventi registrati dal Centro per la ricerca sull'epidemiologia delle catastrofi (CRED). Le statistiche CRED evidenziano anche che oltre 9 milioni di persone sono state colpite dalla siccità in tutto il mondo, compresi Kenya, Afghanistan e America Centrale, così come gli hotspot migratori di El Salvador, Guatemala, Honduras e Nicaragua [3].

Inoltre, l'esposizione del settore agricolo al clima estremo, minaccia di compromettere i progressi attuati negli ultimi decenni per porre fine alla fame e alla malnutrizione [7].

## 1.2) Possibili soluzioni rispetto all'attuale situazione ambientale

L'attuale pensiero scientifico rispecchia totalmente l'idea che le attività antropiche siano, per la maggior parte, causa del riscaldamento globale avvenuto dalla seconda metà del XX secolo. Le comunità scientifiche hanno quindi creato dei veri e propri gruppi di lavoro per cercare e attuare delle soluzioni per arginare la disastrosa situazione ambientale prevista dallo studio dei modelli. A partire dal 1992 con la conferenza ONU sull'ambiente e lo sviluppo che si è tenuta a Rio de Janeiro venne stilata la *Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici* (UNFCCC). Successivamente, nel dicembre 1997 si riunirono più di 180 paesi e venne firmato il più importante trattato internazionale in materia ambientale riguardante il surriscaldamento globale: il protocollo di Kyoto (che entrò in vigore nel 2005).

Il trattato prevede, per i paesi membri, l'obbligo di operare una riduzione delle emissioni di inquinamento da anidride carbonica, metano, ossido di azoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi ed esafluoruro di zolfo. Il protocollo prevede che i Paesi industrializzati (che contribuiscono per il 61,6% alle emissioni globali di gas serra) riducano del 5% le proprie emissioni di questi gas [59].

Per fare in modo di attuare le riduzioni previste i paesi membri hanno proposto e adoperato negli anni metodi sempre più alternativi alla produzione di energia tramite combustibili fossili. Negli anni si è cercato di studiare delle strategie per adoperare le fonti di energia rinnovabile e sfruttare le risorse naturali che il pianeta ha da offrire cercando di immettere sempre meno gas serra nell'atmosfera e controllando maggiormente le emissioni. Le soluzioni con energie rinnovabili sono state negli ultimi anni fonte di incentivi e agevolazioni.

Poiché l'inquinamento atmosferico e i problemi di riscaldamento globale sono causati principalmente dallo scarico della combustione di solidi, liquidi e gas durante la produzione di energia, tali problemi possono essere affrontati solo con cambiamenti su larga scala nel settore energetico [8].

Le fonti di energia elettrica considerate negli ultimi decenni includono: fotovoltaico solare (FV), energia solare concentrata (CSP), turbine eoliche, centrali geotermiche, centrali idroelettriche, dispositivi a onde, turbine a marea, centrali nucleari e centrali a carbone dotate di cattura e tecnologia di archiviazione (CCS).

Con il fotovoltaico solare (PV) è possibile convertire la radiazione solare in elettricità a corrente continua. I materiali utilizzati oggi includono silicio amorfo, silicio policristallino, silicio microcristallino, tellururo di cadmio, solfuro di rame e indio [8]. Un materiale viene drogato per aumentare il numero di portatori di carica positivi e i semiconduttori vengono quindi uniti per formare

una giunzione che consente la generazione di elettricità quando illuminati. Il fotovoltaico può essere montato su tetti o combinato in aziende agricole. Oggi le centrali fotovoltaiche vanno da 10 a 60 MW [9].

Un altro innovativo e tecnologico metodo per produrre energia da fonti rinnovabili è lo sfruttamento del vento e l'utilizzo di turbine che convertono l'energia cinetica del vento in elettricità. La potenza che una turbina è in grado di produrre è proporzionale alla velocità istantanea del vento. L'efficienza della generazione di energia eolica aumenta con l'altezza della turbina poiché la velocità del vento generalmente aumenta con l'aumentare dell'altezza. Pertanto, le turbine più grandi catturano venti più veloci e sono generalmente situate in aree pianeggianti aperte, all'interno di passi di montagna, su creste o in mare aperto [11].

È possibile produrre energia da tante altre fonti naturali come ad esempio dal movimento delle onde o delle maree oppure da materia organica per produrre i biocarburanti. I biocarburanti sono combustibili solidi, liquidi o gassosi derivati dalla materia organica. Molti paesi usano i biocarburanti per il trasporto grazie a miscele di etanolo/benzina e biodiesel. L'etanolo è prodotto in fabbrica, generalmente da mais, canna da zucchero, grano, barbabietola da zucchero o melassa [60].

La Figura 6 mostra come negli anni l'utilizzo delle energie rinnovabili sia aumentato: nel 1965 il consumo era di circa 10000 TWh mentre nel 2016 è aumentato sino a circa 16000 TWh [61].

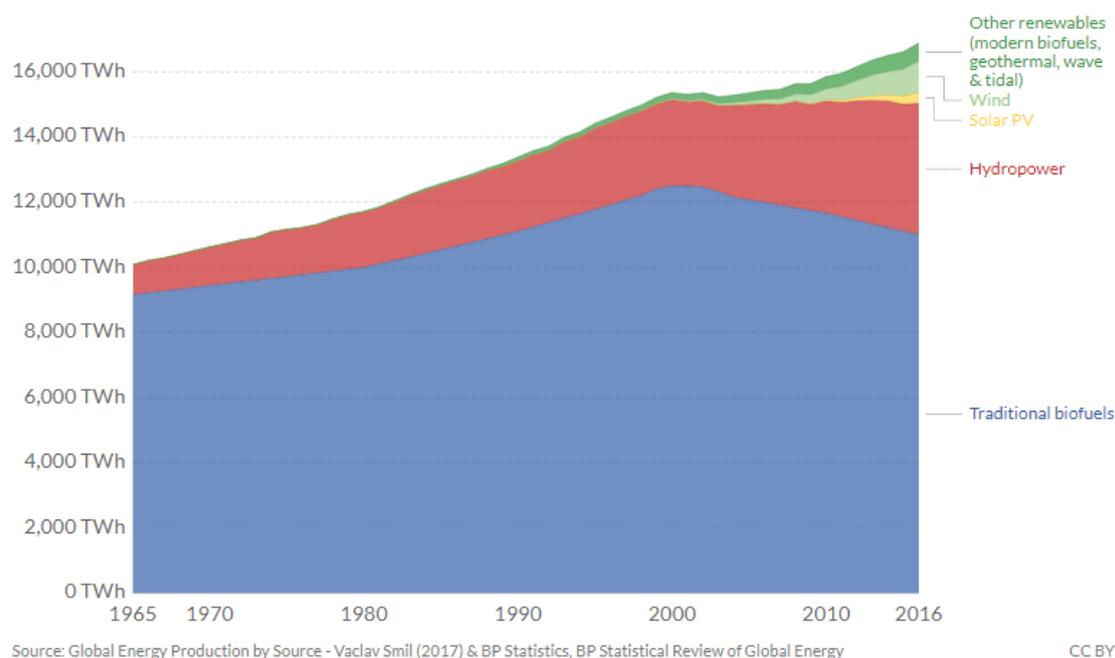


Figura 6 - Global renewable energy consumption (Fonte: Hannah Ritchie, Max Roser, Renewable Energy: Global renewable energy consumption over the long-run, 2019)

Allo stesso modo sono stati in aumento i trend per gli investimenti nelle energie rinnovabili, come visualizzato nella Figura 7. Negli anni queste tecnologie hanno acquistato sempre più credito e anche grande capacità di mercato. Nel 2015 gli incentivi per passare alle energie rinnovabili sono stati molto elevati e di conseguenza gli investimenti hanno raggiunto circa 300 miliardi; in particolare la tecnologia più produttiva è stata l'energia solare [61].

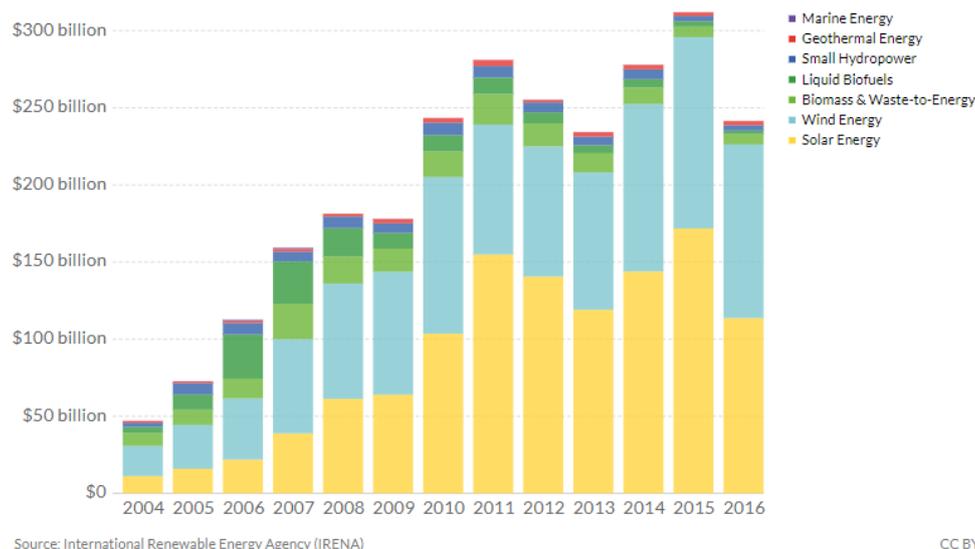


Figura 7- investimenti per le energie rinnovabili divisi per tecnologie(Fonte: Hannah Ritchie, Max Roser, Renewable Energy: Global renewable energy consumption over the long-run, 2019)

### 1.2.1) Cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>: approcci e tecnologie di mitigazione

Per arginare i danni dovuti all'eccessivo utilizzo di combustibili fossili, risulta di primaria importanza quindi agire a livello mondiale sia sull'utilizzo di queste nuove tecnologie ma anche sulla riduzione e il controllo delle emissioni di anidride carbonica, principale gas responsabile dell'effetto serra, per stabilizzare i suoi livelli di dispersione nell'atmosfera.

Per far fronte alla crescente concentrazione in atmosfera di CO<sub>2</sub> di origine antropica, esiste una tecnologia che sta entrando a far parte delle strategie disponibili che consiste nel processo di confinamento geologico dell'anidride carbonica prodotta dai grandi impianti di combustione grazie alla quale è possibile iniettare il gas in terreni con particolari caratteristiche [12].

La maggior parte delle emissioni proviene dalle centrali elettriche, dall'industria pesante e dalle raffinerie; con la tecnologia di Carbon Capture and Storage (CCS) è possibile catturare buona parte di

queste emissioni, trasportarla con dei gasdotti via terra o via mare e stoccarla in modo sicuro e permanente a grandissime profondità. Questo non fa che imitare il modo in cui la natura ha intrappolato il petrolio, il gas naturale e la CO<sub>2</sub> per milioni di anni [12]. Con il termine Carbon Sequestration si intende il processo nella sua globalità: esso comprende le fasi di cattura, trasporto e stoccaggio della CO<sub>2</sub> (Figura 8). Non tutti i siti sono idonei per questa pratica: i criteri che permettono di individuare i siti geologici idonei allo stoccaggio del gas sono di vario tipo. Una delle caratteristiche principali è la profondità. Per mantenere la CO<sub>2</sub> in condizioni supercritiche è necessario che essa sia compresa tra gli 800 e i 2000-3000 metri [12]. Non possono essere presi in considerazione per il confinamento quei siti che, pur avendo caratteristiche idonee sotto certi aspetti, risultano sprovvisti di caprock e reservoir con specifiche caratteristiche. Questi due elementi, infatti, rappresentano criteri fondamentali in quanto da essi dipende la capacità di contenimento dei fluidi.

Le formazioni geologiche in tutto il mondo possono immagazzinare fino a 2000 Gt-CO<sub>2</sub> che si confronta con un tasso di emissione di combustibili fossili oggi di ~30 Gt-CO<sub>2</sub> yr<sup>-1</sup> [12].

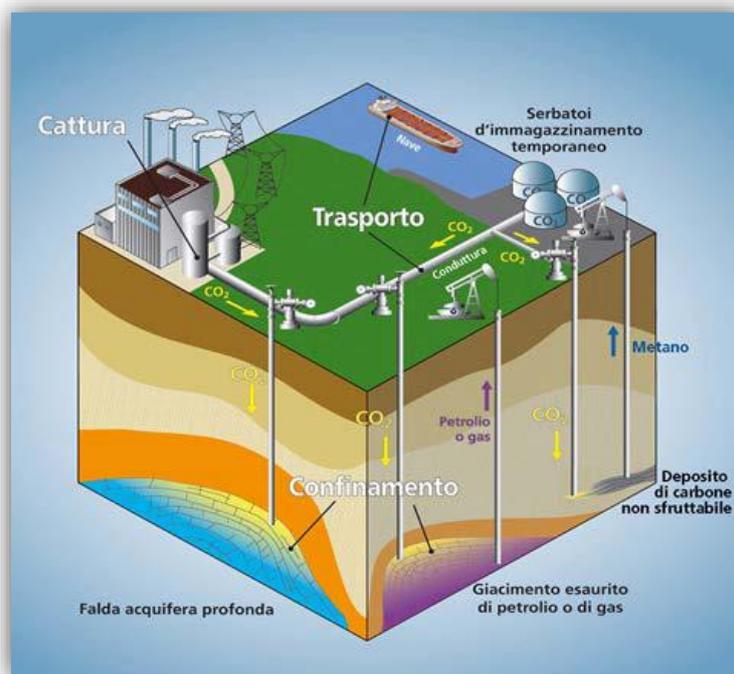


Figura 8- Carbon Capture and Storage le tre fasi del processo di stoccaggio della CO<sub>2</sub> (Fonte: Freund P., Progress in understanding the potential role of CO<sub>2</sub> storage)

Esistono tre tipi di sistemi con cui la CO<sub>2</sub> può essere rimossa dal processo e catturata: il sistema riconosciuto come il più facile per catturare il gas consiste nel separarla dal flusso di gas di combustione; questo procedimento viene detto “cattura post combustione” e prevede il “lavaggio” del flusso di gas con una soluzione di ammine. Il flusso di fumi di gas viene fatto passare all'interno di

condotti refrigeranti sino a che non viene raggiunta la giusta temperatura e la miscela di gas e anidride carbonica raggiunge la sezione di assorbimento in cui si miscela il flusso di fumi e un liquido assorbente. Da una parte si separa il liquido assorbente più la CO<sub>2</sub> contenuta nella miscela di gas iniziale, dall'altra salgono i gas puliti dall'anidride carbonica lungo un camino. La miscela di liquido assorbente e CO<sub>2</sub> entra in un nuovo condotto detto "stripper" nel quale la miscela si riscalda e grazie al calore avviene la separazione tra liquido assorbente, che torna a dividere la CO<sub>2</sub> dagli altri gas, e l'anidride carbonica che viene trasformata in CO<sub>2</sub> pura [14].

Diversamente, il problema dell'azoto può essere superato preparando il combustibile in ambiente privo di N<sub>2</sub> e separando la CO<sub>2</sub> in questo stadio: questa procedura è chiamata cattura pre-combustione.

Essa consiste nel preparare il combustibile in modo tale che gli elementi che contengono carbonio possano essere rimossi prima della combustione. Il gas può essere preparato facendo reagire il combustibile con ossigeno e vapore per formare un gas di sintesi composto principalmente da monossido di carbonio e idrogeno. Il monossido di carbonio reagisce quindi con il vapore in un reattore catalitico per dare CO<sub>2</sub> e ulteriore idrogeno. La CO<sub>2</sub> può essere così separata dall'idrogeno che viene utilizzato come combustibile per le turbine a gas di centrali elettriche.

Una terza opzione consiste nell'evitare l'introduzione dell'azoto nel sistema di combustione, utilizzando nella combustione ossigeno invece di aria: questa tecnica viene chiamata in alcuni casi denitrogenazione, ma più frequentemente combustione oxy-fuel [14].

In via sperimentale sono stati presi in considerazione anche altri metodi di separazione, come ad esempio tecniche di assorbimento con membrane, adsorbimento con sostanze solide e adsorbimenti con solventi. In ogni caso la cattura dell'anidride carbonica richiede necessariamente un dispendio di energia che riduce l'efficienza del ciclo termodinamico [14].

Una volta completata la fase di cattura dei gas e la separazione dell'azoto dall'anidride carbonica si deve affrontare il problema del trasporto poiché il serbatoio di stoccaggio può trovarsi a centinaia di chilometri lontano da dove la CO<sub>2</sub> viene catturata. Le condutture possono essere utilizzate per trasportarne grandi quantità in quanto comprimendo la CO<sub>2</sub> a oltre 70 bar di pressione essa passa in uno stato di fase densa, in cui il volume viene ridotto a circa lo 0,2% del volume del gas a temperatura e pressione normali. La dimensione di queste condutture è di norma compresa tra 300 e 750 mm di diametro [15].

Attualmente sono in funzione 2.500 km di tubature per il trasporto di CO<sub>2</sub>, prevalentemente negli Stati Uniti, con una capacità di 50 milioni di t/a di CO<sub>2</sub> [13].

Una volta separata dai fumi la CO<sub>2</sub> viene compressa e trasportata tramite gasdotto sino al giacimento in profondità. La CO<sub>2</sub> viene pompata a grande profondità in formazioni non permeabili con una

struttura che consente la non dispersione del gas. In profondità l'anidride carbonica semiliquida si dissolve nell'acqua salina circostante, nel lungo periodo essa reagisce con i minerali creando specifici carbonati solidi che intrappolano la molecola in maniera permanente. Esistono due principali tipi di rocce serbatoio utilizzati per lo stoccaggio di CO<sub>2</sub>: gli acquiferi salini profondi, che contengono acqua salina non potabile e giacimenti di petrolio e di gas esauriti [16].

Possono verificarsi tre meccanismi di intrappolamento: (1) intrappolamento residuo, (2) intrappolamento per dissoluzione e (3) intrappolamento per mineralizzazione [16].

1. L'intrappolamento residuo in cui parte della CO<sub>2</sub> iniettata rimane intrappolata nei pori più piccoli della roccia si verifica quando gli spazi interstiziali della roccia serbatoio sono così stretti che la CO<sub>2</sub> non può più muoversi verso l'alto, nonostante la differenza di densità rispetto all'acqua circostante.
2. L'intrappolamento per dissoluzione in cui parte della CO<sub>2</sub> si dissolve nell'acqua salina circostante e l'acqua arricchita di CO<sub>2</sub> è più pesante dei liquidi circostanti e tende a precipitare sul fondo del deposito.
3. L'intrappolamento per mineralizzazione in cui con il tempo, l'acqua salina arricchita di CO<sub>2</sub>, può reagire formando minerali come quelli che si incontrano nei litotipi calcarei. Certi minerali possono disciogliersi, mentre altri possono precipitare a seconda del pH e dei minerali che costituiscono la roccia serbatoio.

Il rapporto IPCC del 2005 sulla tecnologia del CCS afferma che la CO<sub>2</sub> potrebbe rimanere confinata per milioni di anni in siti di stoccaggio geologico adatti, ottimizzati e gestiti al meglio; secondo questi studi i siti probabilmente manterranno oltre il 99% della CO<sub>2</sub> iniettata per oltre 1.000 anni [16].

Un'altra possibile opzione di smaltimento e immagazzinamento della CO<sub>2</sub> è la sua conservazione negli oceani profondi.

La CO<sub>2</sub> catturata verrebbe iniettata nelle profondità degli oceani attraverso l'utilizzo di condutture. Secondo queste teorie la CO<sub>2</sub> potrebbe essere direttamente depositata sul fondo del mare a profondità superiori a 3000 m per formare un lago di CO<sub>2</sub> liquida sul fondo del mare oppure potrebbe essere immagazzinata in strutture già esistenti sul fondo dell'oceano a grandissime profondità [16].

Il probabile impatto ambientale dello stoccaggio oceanico non è attualmente ben compreso, ma dal rapporto del' IPCC del 2005 si ritiene che esso possa avere effetti negativi perché grandi concentrazioni di CO<sub>2</sub> potrebbero uccidere gli organismi oceanici e perché la CO<sub>2</sub> disciolta potrebbe interagire con l'atmosfera causando perdite.

La tecnica dello stoccaggio della CO<sub>2</sub> è ancora nella fase iniziale dello sviluppo, per cui è difficile avere un elevato grado di affidabilità. La permanenza del gas all'interno del serbatoio di stoccaggio è

un aspetto fondamentale della CCS; nel caso peggiore, se tutta la CO<sub>2</sub> immagazzinata venisse emessa in aria di colpo, si avrebbe un effetto disastroso sull'ambiente. Inoltre, le tecniche di valutazione e di monitoraggio del rischio sono ancora in fase di ricerca, in particolare per quanto riguarda lo stoccaggio geologico a lungo termine.

### 1.2.2) L'assorbimento della CO<sub>2</sub> attraverso la mineralizzazione

Tra i vari processi di separazione della CO<sub>2</sub>, l'adsorbimento attraverso la mineralizzazione è considerata, in molteplici studi, una delle tecnologie promettenti [17].

L'Olivina ((Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) è un minerale candidato per far avvenire la reazione di mineralizzazione a contatto con un flusso di anidride carbonica.

Questo materiale risulterebbe adatto allo scopo in quanto è abbondante in natura e il costo di approvvigionamento è relativamente basso (\$ 4–5/ton) [18].

La reazione che naturalmente avviene in natura è:



In questa reazione (1) il minerale dell'Olivina reagisce con l'anidride carbonica formando del carbonato di magnesio/ferro e silice. Questi prodotti sono creati spontaneamente in natura con tempi di reazione che vanno dai 100 ai 10<sup>6</sup> anni [19].

Lo scopo di questa tecnologia è quello di creare vere e proprie membrane o apparecchiature costituite da questo tipo di materiale in modo da far avvenire la reazione di carbonatazione, ma in condizioni supercritiche quindi ad alta temperatura e pressione.

Nei vari studi condotti, l'olivina è stata spesso pretrattata con separazione magnetica, lavaggi con N<sub>2</sub> e utilizzo di vapore acqueo all'interno dei reattori nei quali vengono effettuati gli studi per migliorare e studiare le diverse prestazioni di cattura [18].

Questa specifica reazione è la base su cui si basa questo lavoro di tesi per dimostrare se la mineralizzazione può avvenire sui campioni dell'olivina sottoposti alle prove in laboratorio.

## CAPITOLO 2: PETROGENESI DELL'OLIVINA E PROCESSO DI MINERALIZZAZIONE

### 2.1) Generalità e classificazione dei silicati

I silicati sono minerali caratterizzati dal gruppo tetraedrico  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  e costituiscono oltre il 90% della crosta terrestre. Silicio e ossigeno sono disposti in strutture tetraedriche al cui centro è presente uno ione di silicio (più piccolo degli atomi di ossigeno) e ai vertici quattro ioni di ossigeno: il legame tra silicio e ossigeno, è per il 50% ionico e per il 50% covalente. Ogni tetraedro presenta un eccesso di carica negativa pari a -4 in quanto il numero di ossidazione del silicio è +4 e quello dell'ossigeno -2. Ogni ossigeno è così libero di legarsi ad un altro ione silicio e unirsi a un altro tetraedro [21].

Per il processo magmatico è possibile distinguere vari stadi. Nello stadio ortomagmatico si formano i minerali delle rocce come olivine, pirosseni, anfiboli, miche, feldspati e quarzo.

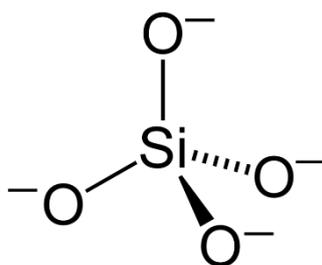


Figura 9- Struttura del tetraedro dei silicati (Fonte: Wikipedia User:Benjah-bmm27)

Nello stadio premagmatico si possono formare elementi rari come litio, boro, berillio e silicati complessi. Nello stadio idrotermale i tipici minerali sono le zeoliti. Nel processo metamorfico si possono creare silicati come i granati o silicati di alluminio. Per quanto riguarda invece i processi sedimentari si possono produrre silicati come zeoliti e l'opale [20].

La classificazione di questi minerali veniva fatta basandosi su alcune caratteristiche fisiche come la forma cristallina o la sfaldatura ma grazie a Machatschki e a Bragg intorno al 1930 si propose una classificazione basata sul tipo di struttura, definita come unica classificazione valida per composti esistenti solo allo stato cristallino.

I tetraedri dei silicati possono esistere isolati o possono polimerizzarsi ovvero unirsi in gruppi Si-O discreti e di estensione indefinita ma sempre attraverso l'unione di legami ossigeno.

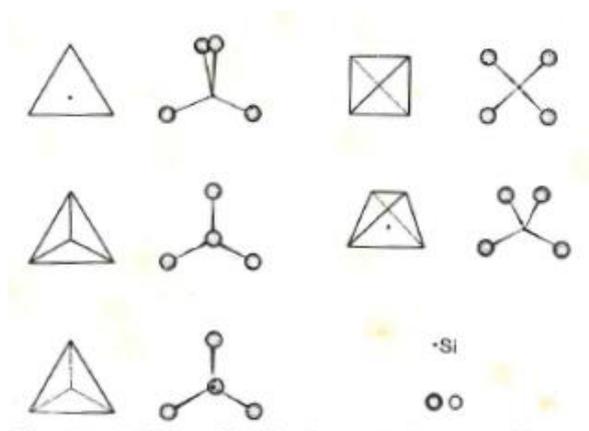


Figura 10- Varie tipologie di tetraedri (Fonte: G. Carobbi, F. Mazzi, G. Bernardini, Trattato di Mineralogia)

Nella Figura 10 è possibile visualizzare le varie tipologie di tetraedri: a sinistra le diverse rappresentazioni geometriche e a destra le relative figure prospettiche che chiariscono le posizioni dei singoli atomi.

Se il tetraedro è isolato si avranno i *nesosilicati*, mentre l'unione di più tetraedri prende il nome di *sorosilicati*. Se i tetraedri si dispongono ad anello si passa ai *ciclosilicati* con geometrie mono o tridimensionali (*tectosilicati*) [20].

I nesosilicati sono silicati a tetraedri isolati e vi appartengono le olivine, in cui gli ioni positivi sono rappresentati da magnesio e ferro. Nelle olivine costituite da tetraedri isolati, dove gli ioni di ossigeno non vengono condivisi tra i diversi tetraedri, questi sono tenuti insieme da cationi (Mg e Fe). Le olivine sono minerali duri e compatti, con una colorazione tipica verde, solidificano ad elevate temperature e hanno una densità elevata.

I sorosilicati sono silicati ad anelli di tetraedri (berillio), costituiti da anelli di 3, 4, 6 tetraedri, in cui gli atomi di ossigeno condivisi sono 2. La formula risulta  $\text{SiO}_3 \text{Si}_4\text{O}_{12} \text{Si}_6\text{O}_{18}$ .

Gli inosilicati sono silicati a catene di tetraedri; se le molecole sono costituite da catene lineari semplici di tetraedri sono detti pirosseni, scuri e densi, ricchi di Fe e Mg ( $\text{SiO}_3$ ).

I fillosilicati sono invece composti da strati di tetraedri come ad esempio le miche caratterizzate infatti dal tipico habitus tabulare. Si presentano in grossi cristalli esagonali, la cui caratteristica è la facile sfaldatura in piani paralleli che corrispondono proprio ai piani dei tetraedri.

Sono fillosilicati anche i minerali argillosi, che si formano sotto forma di masse porose come, ad esempio, la caolinite. Hanno in genere struttura microcristallina o amorfa, costituita da particelle piccole, osservabili solo al microscopio elettronico.

Se le molecole sono costituite da catene lineari doppie sono dette anfiboli, con composizione variabile e la colorazione che va dal verde al marrone-blu.

Piroseni e anfiboli tendono a sfaldarsi facilmente lungo le direzioni parallele alle catene di tetraedri [21].

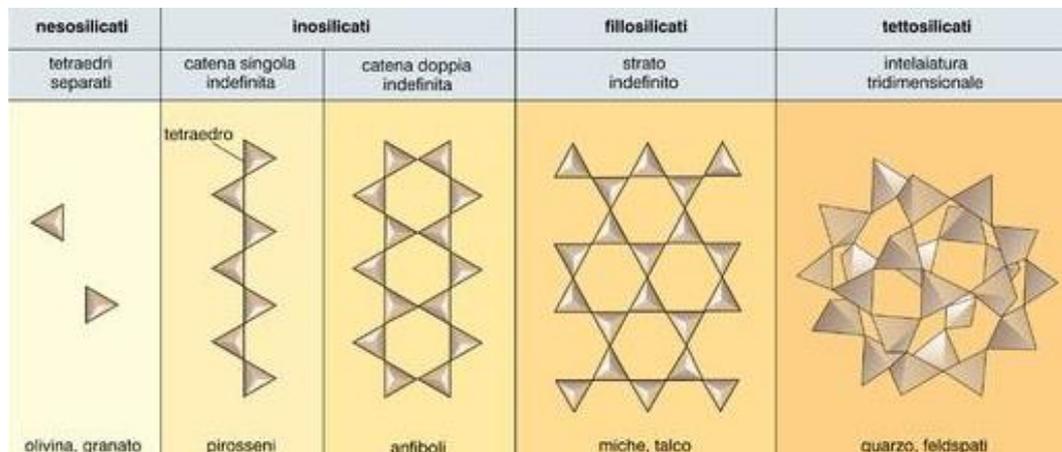


Figura 11- Principali strutture dei silicati (Fonte: Il Globo terrestre e la sua evoluzione E. Lupia Palmieri, M.Parotto, 1993)

La durezza dei minerali composti dai tetraedri dipende dalla densità e quindi dalla disposizione più o meno compatta dell'impalcatura degli atomi di silicio e ossigeno che compongono il reticolo.

Infine i tectosilicati sono silicati con tutti gli atomi di ossigeno in comune come i feldspati. Questa famiglia è molto varia; i tetraedri non hanno sempre la stessa composizione, si alternano infatti tetraedri con silicio e ossigeno e tetraedri in cui l'ossigeno è legato ad un atomo centrale di alluminio. La differenza tra i tipi di feldspato dipende dai diversi rapporti di combinazione tra i due tipi di tetraedri e dalla quantità diversa di Ca, K, Na. I feldspati sono in genere chiari ed incolori, il plagioclasio è bianco e i feldspati di potassio possono avere colori diversi dal rosa al rosso e cristallizzano in maniera diversa a seconda della temperatura [22].

## 2.2) Olivine, un particolare tipo di silicati

L'olivina (Figura 12), chiamata anche peridot, è un minerale appartenente alla classe dei nesosilicati,



Figura 12: Cristallo di olivina  
(Fonte: Wikipedia, Rob Lavinsky, iRocks.com)

costituisce una serie isomorfa compresa tra fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) e forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). Questo minerale rappresenta il tipico esempio di miscibilità tra soluzioni solide che formano un'unica fase cristallina data da miscele isomorfe in tutte le proporzioni tra forsterite e fayalite. In base alla composizione e alle percentuali di ferro e magnesio prende diversi nomi [23]. Le olivine cristallizzano da magmi poveri in silice e si trovano pertanto generalmente in rocce povere di quarzo; eccezionalmente la fayalite può in realtà coesistere col quarzo. In natura prevalgono quantitativamente i termini ricchi di magnesio. La composizione della miscela si definisce in base alle percentuali di forsterite ( $\text{Fo}_{95}$   $\text{Fo}_{80}$ ). Sono i minerali che cristallizzano alle più alte

temperature dai magmi e pertanto formano generalmente fenocristalli cioè cristalli con habitus cristallino proprio.

Per metamorfismo successivo alla loro formazione possono trasformarsi in minerali serpentinosi, o in altri minerali secondari come iddingsite, Fe-Mg smectite, carbonati, Fe-ossidi, talco [41].

I termini della serie sono suddivisi in base al contenuto di moli di forsterite e sono: forsterite, crisolito, hyalosiderite, hortonolite, ferrohortonolite e fayalite [24].

Le olivine variano di composizione da forsterite a fayalite a causa della completa sostituibilità reciproca fra  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  nella struttura. Nichel e cromo possono essere comuni nelle olivine ricche di Mg [24].

L'olivina forsteritica è un minerale fondamentale di rocce ultramafiche come ad esempio peridotiti, duniti ma anche rocce basaltiche come basalti o gabbri. Nelle rocce ultramafiche l'olivina presenta un elevato contenuto in forsterite tra il 92-85% [22].

Questo minerale è caratterizzato da cristalli tozzi, spesso rotondeggianti e attraversati da fratture. La struttura consiste in tetraedri isolati silicio-ossigeno legati da atomi di ferro e magnesio ciascuno dei quali ha sei ossigeni come vicini. Gli ossigeni sono disposti in strati paralleli al piano secondo un reticolo esagonale, i tetraedri sono diretti in senso alterno sia lungo a sia lungo b.

Nella Figura 14 al centro dei tetraedri sta l'atomo di silicio, ai vertici gli ossigeni e metà degli interstizi ottaedrici sono occupati da atomi M (Mg, Fe) e un ottavo da atomi Si. Gli atomi M1 sono localizzati ai centri di simmetria, M2 su piani di riflessione [24].

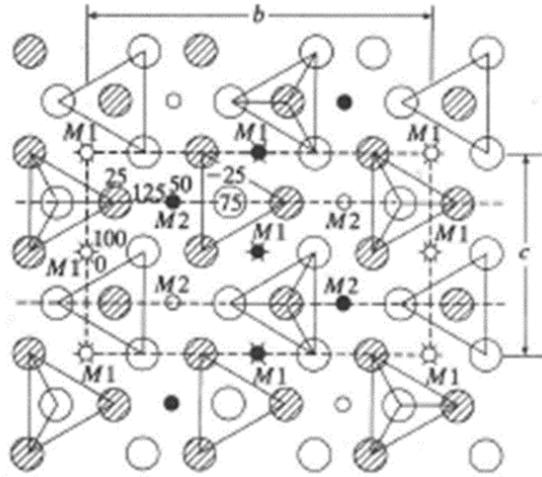


Figura 13- Rappresentazione della struttura dell'olivina (Fonte: W. A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, Introduzione ai minerali che costituiscono le rocce,1994)

### 2.2.1) Processo di cristallizzazione

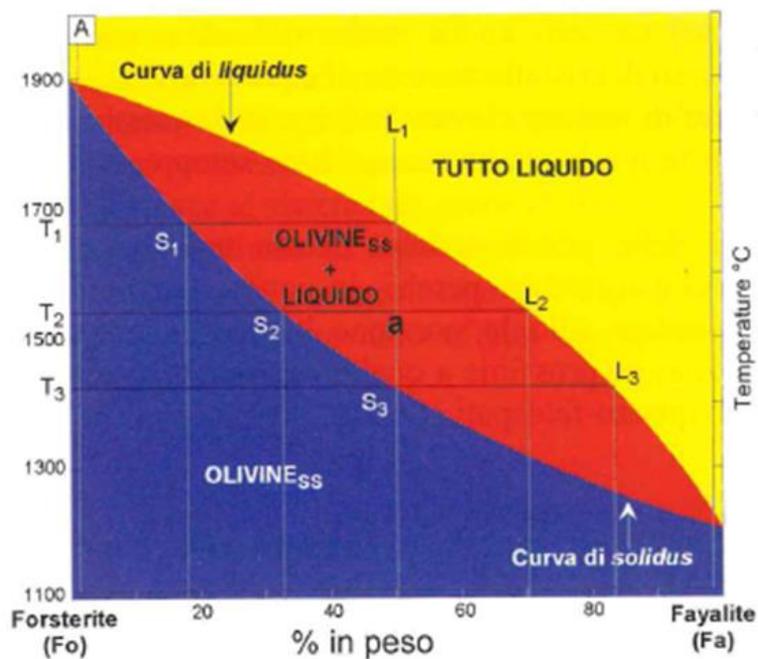


Figura 14- Diagramma di fase dell'olivina (sistema  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ ) (Fonte: L. Morbidelli, Le Rocce e i loro costituenti, 2014)

Per quanto riguarda il processo di cristallizzazione è possibile seguire il diagramma della Figura 15. Considerando un fuso silicatico con composizione  $L_1$  con 50% di forsterite, si arriva alla temperatura  $T_1$  nella quale si raggiunge la fase di liquidus.

Alla stessa temperatura si ha la fase  $S_1$  nella curva di solidus che è molto più ricca di magnesio (80%) e risulta in equilibrio con il sistema monovariante. Un nuovo liquido a temperatura  $T_2$  non potrà essere

in equilibrio con S1 ma con un nuovo solido S2. Tuttavia, se il raffreddamento avviene come un processo molto lento il solido S1 si trasforma in S2 diventando sempre più ricco di molecola fayalitica e quindi ricca di  $\text{Fe}^{2+}$ .

In condizioni di equilibrio termodinamico questo equivale a dire che il rapporto del ferro nella soluzione liquida e quello nella soluzione solida tende a mantenersi costante e, se l'abbassamento termico incrementa la concentrazione nel liquido, il ferro tende a entrare nel reticolo cristallino diluendone la concentrazione di magnesio.

La temperatura T3 rappresenta il punto di fine cristallizzazione in quanto L3 è in equilibrio con il solido S3 posizionato nella stessa isopleta del liquido iniziale L1 [23].

Quando i cristalli S1 non riescono a reagire con il liquido per trasformarsi in S2 o S3 si verifica la cristallizzazione frazionata ovvero la formazione di cristalli chimicamente zonati con composizioni più ricche di forsterite nella zona del nucleo. Per motivi di bilancio di massa le zone periferiche devono essere ricche di Fa.

Nella Figura 16 si nota come il cristallo a sinistra sia privo di zonature con una composizione omogenea. Questo primo cristallo è sempre rimasto in equilibrio chimico con il liquido, la composizione in termini molecolari è costante in tutta la sua sezione. La figura a destra rappresenta un cristallo zonato formatosi in condizioni in cui non tutte le reazioni di scambio ionico tra cristallo e liquido sono state completate. Il diagramma in basso mostra come la sua composizione vari all'interno del cristallo dal nucleo rispetto al bordo [23].

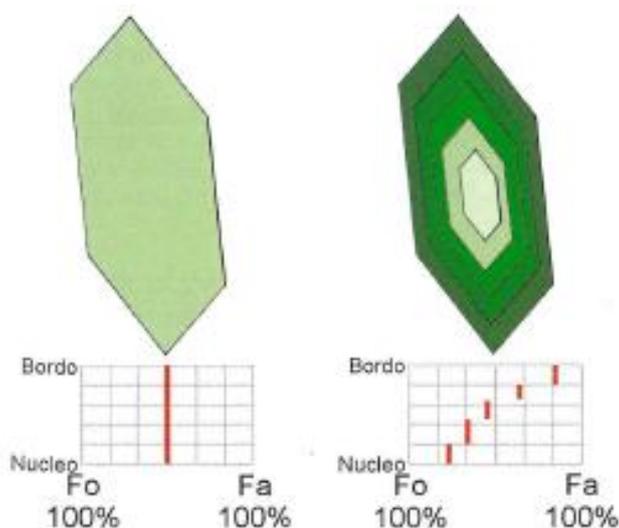


Figura 15- Cristalli omogenei e zonati costituiti da soluzioni solide forsterite-fayalite (Fonte: L. Morbidelli, Le Rocce e i loro costituenti, 2014)

### 2.2.2) Uso dell'olivina nel commercio

Gli utilizzi industriali dell'olivina sono legati alle sue caratteristiche chimico-fisiche, in particolare la resistenza alle alte temperature e la durezza.

L'olivina venne utilizzata dal 1930 come materiale refrattario in quanto in grado di resistere per lunghi periodi; venne prima introdotta negli Stati Uniti dove era selezionata come blocchi di olivina pura. Successivamente la polvere di olivina venne usata, miscelata con MgO, per formare mattoni utilizzati in fornaci per il vetro.

In passato il minerale venne utilizzato anche come fertilizzante poiché fonte di magnesio. L'olivina ha un punto di fusione di 1816 °C e un'espansione termica inferiore rispetto alla silice. Viene utilizzata come sabbia da fonderia, nella costruzione di stampi per fonderie di ottone, alluminio, magnesio e acciaio al manganese [26].

Il campo dove viene più utilizzata è quello metallurgico come slug conditioner, abrasivo senza rischio di silicosi, impermeabilizzante e per la costruzione di pavimentazioni stradali. La forsterite con alti contenuti di magnesio è utilizzata nelle fornaci per rimuovere impurità dell'acciaio, nelle fonderie e negli impianti siderurgici. L'olivina è utilizzata anche come materiale da costruzione, nelle ceramiche, con vernici e stucchi ma anche come correttore di acidità dei terreni, filtrazione delle acque e sequestro della CO<sub>2</sub> [25] [26].

L'uso commerciale delle olivine è molto comune in terreni ultra basici; in particolare la Norvegia vanta l'80% della produzione mondiale. Più piccoli produttori si trovano in Italia, Olanda, Pakistan, Myanmar, Egitto, Sud Africa, Russia (Urali), Germania, Francia, Penisola Scandinava, Brasile, Australia, Messico, Etiopia, Canada e Stati Uniti [25].

Il prezzo dell'olivina nel mercato dipende dalla qualità, dal tipo di stoccaggio e trasporto. I prezzi sono stati stimati approssimativamente nel manuale *Industrial Minerals* nel 2005 e risultano pari a 117 dollari a tonnellata per polveri fini del minerale e per gli aggregati circa 50-78 dollari per tonnellata [25].

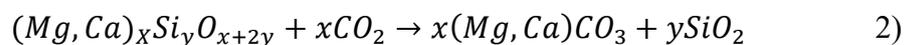
### 2.3) Processo di mineralizzazione: reazioni chimiche di scambio e sequestro di anidride carbonica

I minerali a base di magnesio, come l'olivina, sono considerati idonei come adsorbenti per la separazione della CO<sub>2</sub> dai flussi di miscele di gas: la carbonatazione minerale fornisce un'enorme capacità di immagazzinamento e la reazione assorbente è naturalmente esotermica. I prodotti della reazione di mineralizzazione sono carbonato di magnesio (MgCO<sub>3</sub>) e silice (SiO<sub>2</sub>), prodotti che potrebbero essere sfruttati come materiale per bonifiche e miglioramenti delle condizioni del suolo. Questi sottoprodotti potenzialmente utili possono contribuire in modo significativo a migliorare il rapporto costo-efficacia della cattura di CO<sub>2</sub> [27].

Grandi quantità di minerali di silicato a base di magnesio, come l'olivina ((Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e il serpentino (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), sono ampiamente presenti in tutto il mondo e su scale temporali geologiche, l'olivina viene infine trasformata in serpentino e magnesite (MgCO<sub>3</sub>) [27].

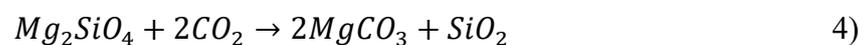
La cattura di CO<sub>2</sub> da parte di solidi cristallini si verifica quando i minerali ricchi di magnesio o di calcio reagiscono con CO<sub>2</sub> per produrre carbonati stabili che sono quasi insolubili in acqua e molto stabili.

Le reazioni sono del tipo:



Per i minerali a base di magnesio, il silicato di magnesio reagisce con CO<sub>2</sub> per formare carbonato di magnesio.

Questa reazione è naturalmente esotermica:



Le reazioni di carbonatazione sono termodinamicamente favorevoli ed esotermiche ma relativamente lente e vicino alla temperatura ambiente di 25°C. Per lo sviluppo di un sistema efficiente che consentirà l'applicazione di questa tecnica è necessaria un'accelerazione significativa della velocità di reazione di carbonatazione e quindi un aumento di temperatura sino ai 200°C.

Al fine di migliorare l'efficienza della cattura di CO<sub>2</sub> su questi minerali, sono stati sviluppati numerosi processi di pretrattamento come la separazione magnetica, il trattamento termico e il trattamento con acido [27].

### **2.3.1) La carbonatazione superficiale**

I minerali solidi di calcio e magnesio, inclusi ossidi o idrossidi, producono carbonati adsorbiti in superficie senza alcuna fase liquida.

Durante la reazione di carbonatazione, si osserva il riempimento dei pori dei minerali e lo strato di carbonato si ispessisce, impedendo l'adsorbimento di CO<sub>2</sub> nei siti dei pori più interni alla struttura del cristallo. Per questo motivo la velocità del processo, sebbene il campione continui a reagire con CO<sub>2</sub>, viene ridotta.

Dopo il rapido periodo di carbonatazione superficiale, durante la formazione di carbonati, potrebbe verificarsi la modifica della struttura dell'adsorbente indicando l'avvenuta carbonatazione del minerale a seguito della cattura della CO<sub>2</sub>.

Durante il processo di carbonatazione superficiale, un sottile strato di carbonati dunque, forma una barriera sia alla diffusione verso l'esterno di H<sub>2</sub>O che alla diffusione verso l'interno di CO<sub>2</sub>, diminuendo la velocità del processo. Data la natura molto lenta della cinetica di reazione, sono necessari sviluppi per applicazioni commerciali. La cinetica può essere migliorata aumentando la superficie, la temperatura di reazione e la pressione, o usando passaggi intermedi per arrivare alla reazione finale attraverso gradini di temperatura [27] [28].

### **2.3.2) Il processo di mineralizzazione**

La carbonatazione minerale (mineralizzazione (1)) per il sequestro di CO<sub>2</sub> si ottiene nella seguente sequenza (Figura 17) [27]:

1. pretrattamento;
2. trasporto di minerali in un impianto di mineralizzazione per catturare CO<sub>2</sub> da un impianto;
3. mineralizzazione diretta / indiretta;
4. riutilizzo / smaltimento.

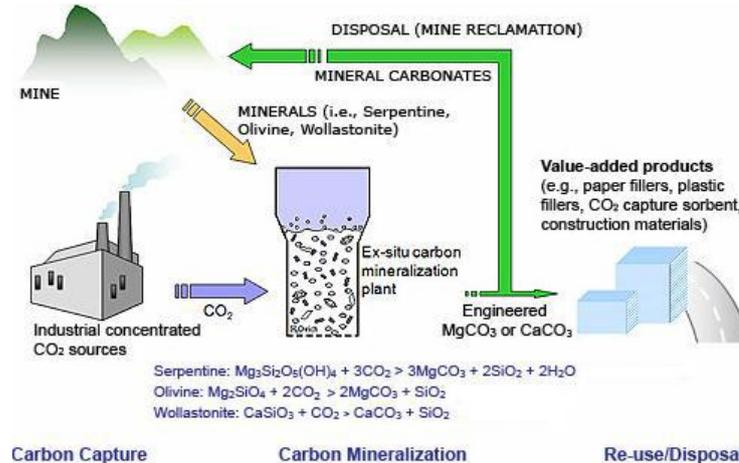


Figura 16- Sequenza di ottenimento della carbonatazione minerale per il sequestro di CO<sub>2</sub> (Fonte: Mineralization for CO<sub>2</sub> sequestration using olivine sorbent in the presence of water, Soonchul Kwon 2011)

La prima fase per la mineralizzazione è quella dei pretrattamenti al fine di aumentare la superficie attiva per un'efficace reazione: è possibile effettuare il pretrattamento con metodi meccanici o termici. Con il trattamento meccanico è possibile aumentare l'attività di reazione dei minerali. È necessario macinare il minerale con metodi ad attrito ad alta energia come ad esempio con mulini a sfere in modo da ridurre le dimensioni e aumentare la superficie di reazione.

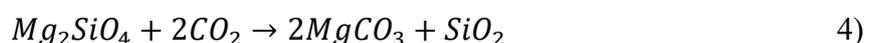
Il trattamento termico invece consiste nel riscaldare i minerali a 600-650°C in modo da aumentare la superficie reattiva e la porosità. La porosità del minerale può essere ulteriormente aumentata mediante vapore o trattamento con acqua allo stato supercritico [30].

La fase di pre-trattamento è necessaria per raggiungere un tasso di carbonatazione elevato in tempi molto brevi ma è un processo energivoro che aggiunge dei costi al processo.

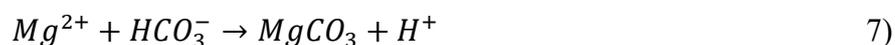
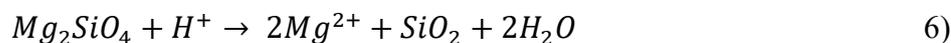
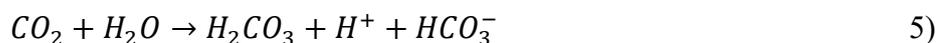
Infatti, il processo di pretrattamento dell'olivina determina una penalità energetica molto elevata che riduce significativamente la CO<sub>2</sub> evitata con carbonatazione del minerale dal 72% al 38% [27]. Pertanto, la necessità del processo di pretrattamento dovrebbero essere bilanciata con criteri pratici di progettazione del sistema e attraverso il miglioramento dell'efficienza del trattamento.

Il processo di carbonatazione può essere condotto utilizzando due metodi: la carbonatazione diretta di cui si tratta nel seguito e quella indiretta che non verrà trattata in questo lavoro di tesi.

La carbonatazione diretta è il processo più semplice nella fase gas-solido. Un processo commerciale generalmente prevede estrazione, frantumazione, macinazione dei minerali e passaggio in un impianto per la mineralizzazione [31]. La reazione è del tipo:



In questo tipo di reazioni l'acqua migliora la velocità di reazione: la CO<sub>2</sub> si dissolve nell'acqua e si dissocia in bicarbonato e H<sup>+</sup>, che si traduce in un pH che va da circa 5,0 a 5,5.



Successivamente Mg<sup>2+</sup> viene generato dalla matrice minerale dopo che Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> reagisce con H<sup>+</sup>. Infine Mg<sup>2+</sup> reagisce con bicarbonato e precipita come carbonato di magnesio [27].

I minerali di olivina estratti dalla miniera possono essere messi a contatto con dei fumi di scarico contenenti grandi percentuali di CO<sub>2</sub>; in questo modo, negli impianti adatti a far avvenire la reazione il gas può essere catturato dalla matrice solida del minerale. I prodotti della reazione saranno infine carbonato di magnesio e silice che potranno essere utilizzati per in vari campi come ad esempio nell'industria della carta o nella plastica o ancora come possibile assorbente di anidride carbonica [32].

### 2.3.3) Mineralizzazione: svantaggi e costi energetici

Le miniere di olivina e altri minerali ricchi di magnesio sono molto comuni nel nostro pianeta e questo rende il processo di reazione con l'anidride carbonica fattibile su larga scala. Tuttavia, i costi energetici sono elevati perché la velocità di formazione dei carbonati è lenta, il che comporta la necessità di ulteriori processi di pretrattamento come estrazione, frantumazione e macinazione e trattamento termico per l'attivazione dei minerali per accelerare la velocità di carbonatazione.

I costi energetici per il pretrattamento potrebbero essere dal 30% al 50% del totale dei costi del processo. I processi di cattura del carbonio, a loro volta, aumentano il consumo di energia e i costi operativi. In generale, il costo della reazione in impianto, compresa la cattura e lo stoccaggio, è compreso tra \$ 50 e \$ 70 per tonnellata di CO<sub>2</sub> sequestrata [27].

Tabella 1- Consumo totale di energia delle fasi di pretrattamento dei minerali (Fonte: Mineralization for CO<sub>2</sub> sequestration using olivine sorbent in the presence of water, Soonchul Kwon 2011)

Mineral	Pretreatment	Energy (kW-h/ton)	Reaction efficiency (%)	Mineral (kton/day)	% Total plant energy
Olivine (100%)	200mesh	18	16	286	15
	400mesh	83	61	75	26
	Ultra fine	233	81	56	55

La tabella 1 mostra il consumo totale di energia delle fasi di pretrattamento dei minerali. Il minerale giornaliero diminuisce e la reattività alla carbonatazione migliora con un aumento dei pretrattamenti aggiuntivi, ma è evidente che anche la domanda di energia aumenta notevolmente [27].

## 2.4) Cattura dell'anidride carbonica e sperimentazioni con l'olivina: stato dell'arte

Per quanto riguarda le sperimentazioni in questo settore è possibile consultare diverse ricerche svolte in tutto il mondo. In particolare, gli studi più approfonditi sono stati condotti in Olanda e negli USA.

In Olanda, il Prof. Schuiling dell'Università di Utrecht, è il creatore di una fondazione chiamata "*the smart stones: olivine foundation*" che ha sede nei Paesi Bassi e si occupa dal 2009 di promuovere e realizzare su larga scala applicazioni dell'olivina per arginare la problematica dell'anidride carbonica nell'atmosfera.

Tra i partecipanti, vengono discussi tutti i possibili utilizzi del minerale nel commercio riferendosi ad esso come "minerale intelligente" poiché in grado di far avvenire il processo di mineralizzazione con l'anidride carbonica.

In particolare la fondazione stimola le aziende a esplorare tutto ciò che questo minerale è in grado di fare per sfruttarne al meglio le possibilità. Le future previsioni ideate da questo gruppo di studiosi sono state quelle di poter utilizzare l'olivina su strutture artificiali, come strade e dighe ma anche nei parchi e sulle spiagge per ottenere un decremento delle emissioni rallentando il riscaldamento globale.

Parte delle ricerche su questo minerale è dovuta anche al professore Schuiling, il quale ha pubblicato diversi articoli su questo tema e in particolare sulla possibilità di costruire vere e proprie colline di olivina (olivine hills).

Il professore afferma che città che producono grandi quantità di CO<sub>2</sub> potrebbero e dovrebbero costruire colline di polvere di olivina con un ordine di grandezza da 10 a 20 metri, per coprire una superficie da 400 a 1.000 m<sup>2</sup>. Questo equivale a spostare tra le dieci e cinquantamila tonnellate di olivina in polvere. [33]

La polvere di olivina deve essere depositata su uno strato inferiore impermeabile costituito da due piani che formano un angolo di 170° (una pendenza laterale di 5 gradi ciascuno). La cima della collina potrebbe essere coperta di vegetazione e humus: in climi umidi non sarà necessario disporre strumentazioni speciali per l'irrigazione della collina, ma in un luogo con climi più asciutti può essere consigliabile avere una fonte di acqua sulla cima. L'acqua si infiltra dall'alto e passa attraverso la polvere di olivina, che funge da filtro gocciolante lento.

La dimensione del grano dell'olivina dovrebbe essere scelta in modo tale che una goccia d'acqua impieghi diverse settimane prima che raggiunga la barriera impermeabile sul fondo di essa, al fine di fornire un tempo di residenza sufficiente e una vita dell'opera maggiore. Il professore consiglia nei suoi articoli di utilizzare una grana più grossa di olivina in quanto potrebbe garantire che, durante piogge eccessive, l'acqua non formi pozze stagnanti.

Oltre ai progetti di costruzioni futuristiche con l'olivina sono state numerosissime in questi ultimi anni anche le pubblicazioni per quanto riguarda l'utilizzo dell'olivina per combattere l'acidificazione degli oceani [34].

Questo approccio ingegneristico è stato proposto per essere implementato in ambienti costieri, in quanto prevede che le caratteristiche dell'olivina aumentino l'alcalinità dell'acqua di mare con conseguente assorbimento di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera (Figura 18).

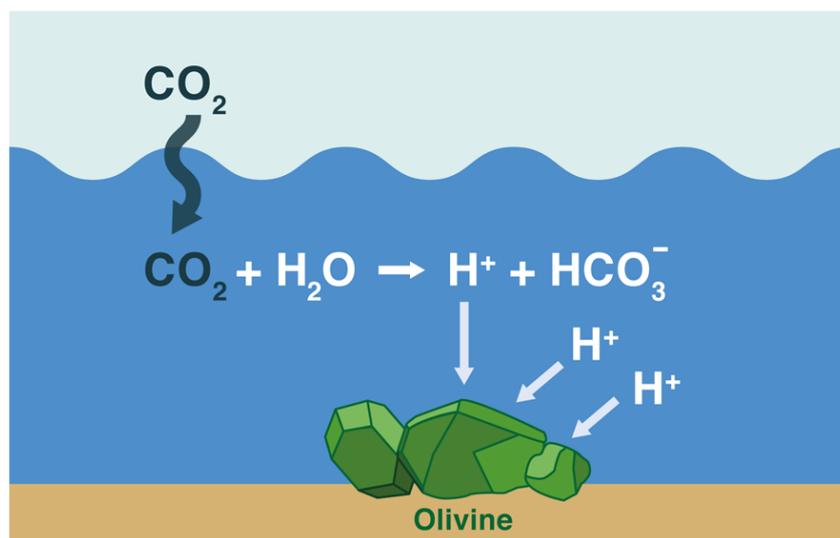


Figura 17-Dissoluzione di olivine in acqua marina (Fonte: Olivine Dissolution in Seawater: Implications for CO<sub>2</sub> Sequestration through Enhanced Weathering in Coastal Environments Francesc Montserrat et.al)

Negli esperimenti proposti in questo tipo di ricerche la dissoluzione dell'olivina nell'acqua marina ha causato un significativo aumento dell'alcalinità dell'acqua confermando così la fattibilità del concetto base [34].

Quantità specifiche di olivina e granuli di quarzo sono stati aggiunti ad un volume di acqua di mare in bottiglie di vetro da 500 ml, che sono state poi sottoposte a movimenti di rotazione continua su un agitatore rotante.

L'esperimento è stato condotto in condizioni ambientali senza regolazione della temperatura (intervallo: 13,5-20 ° C), percentuale di CO<sub>2</sub> tra 445 e 525 ppm ed è durato 88 giorni [34].

Le analisi di SEM-EDX mostrano granuli minerali di olivina prima della reazione generalmente molto angolari e con bordi acuti. Al contrario, i grani di olivina che avevano reagito durante l'intero esperimento erano generalmente più smussati suggerendo l'abrasione a causa delle collisioni dei grani durante la rotazione dei campioni.

Dal punto di vista ecologico, sono tuttavia da prendere in considerazione anche i potenziali effetti secondari di questo processo come lo scioglimento dell'olivina in acqua marina. Sebbene i processi di

diluizione del minerale in ambienti costieri marini, potrebbero impedire l'accumulo di gas serra, è importante effettuare calcoli delle concentrazioni dei prodotti di dissoluzione e tener conto dei possibili effetti negativi sull'ecosistema marino [34].

Altri tipi di ricerche in questo campo sono state concentrate particolarmente sullo studio di come l'olivina reagisce a livello molecolare e superficiale. Come già osservato, la reazione che avviene tra anidride carbonica e il minerale è un processo naturale che avviene spontaneamente in natura con tempi geologici. Parte degli studi è stata quindi interessata a capire come diminuire questi tempi di reazione aumentando le prestazioni attraverso pretrattamenti del campione con microonde, riscaldamento, macinazione, setacciatura, separazione, decomposizione termica e trattamento chimico, utilizzo di vapore acqueo o preliminari flussi di azoto per la pulizia del campione. Il principale obiettivo dei processi di pre-trattamento è quello di aumentare il tasso di carbonatazione e migliorare la cinetica del processo.

I metodi di pretrattamento tipici sono la riduzione delle dimensioni delle particelle, la separazione magnetica e il trattamento termico. La riduzione della dimensione delle particelle comprende vari metodi di macinazione per un aumento della superficie specifica. Nella separazione magnetica, le particelle di ferro indesiderate vengono separate dal resto della materia prima. Il pretrattamento, come già visto, è generalmente richiesto nei processi di carbonatazione diretta ma comporta gran dispendio di energia e nuova produzione di CO<sub>2</sub> [35].

Nel complesso, il pretrattamento potenzialmente più economico si è rivelato essere la riduzione delle dimensioni del minerale di olivina in grani sempre più piccoli [36].

Molti altri studi si sono concentrati su prove in cui si riesce a far variare la temperatura e in particolare la pressione attraverso l'uso di autoclave.

Il sequestro diretto di CO<sub>2</sub> ad alta pressione con olivina come materia prima è già stato eseguito in numerosi studi a diverse temperature e pressioni con o senza l'uso di additivi come acido carbossilico e idrossido di sodio [37]. In questi studi è riportato che le condizioni di reazione ottimali sono nell'intervallo di temperatura di 150-185°C e nella pressione nell'intervallo di 135–150 bar [38]. Inoltre è stato appurato che gli additivi hanno un'influenza positiva sul tasso di carbonatazione [39].

Il sequestro con olivina come materia prima è stato eseguito da Christiani Dertmann et. al. in un'autoclave a 175°C e 100 bar in una soluzione acquosa con CO<sub>2</sub> in fase gassosa da 0,5 a 12 h [40].

I campioni utilizzati erano stati estratti da olivina italiana che è stata trattata con una dimensione delle particelle inferiore a 200 µm. I test di carbonatazione eseguiti sono stati suddivisi per tre diverse frazioni di dimensioni delle particelle <20 µm, 20–63 µm e 100-200 µm in modo da poter valutare i parametri di processo ottimali e con il maggiore rendimento [40].

I test di carbonatazione sono stati effettuati in un'autoclave da 250 ml, come quella mostrata nella Figura 19, a 175°C e 117 bar e sono state eseguite varie prove con i campioni di olivina delle varie dimensioni per un totale da 10 a 30 g di minerale per ognuna delle prove.



Figura 18- Autoclave massima pressione 200 bar e massima T 250°C (Fonte: Synthesis of Magnesium Carbonate via Carbonation under High Pressure in an Autoclave Srecko Stopic 1, Christian Dertmann et. al. 2018)

Da questo studio in autoclave è risultato che con i parametri scelti (granulometria da 100-200  $\mu\text{m}$ , rapporto solido/liquido di 0,066 a 175°C e 117 bar) non si è ottenuta formazione di magnesite. Anche con l'applicazione delle stesse condizioni sperimentali su un campione di olivina macinato con dimensione delle particelle inferiore a 20  $\mu\text{m}$  non è stata prodotta formazione di magnesite.

Gli unici test che hanno prodotto dei risultati e la formazione di una piccola parte di cristalli magnesite sulla superficie del campione, sono stati quelli effettuati in seguito alla preparazione del campione con additivi. In questo caso il campione utilizzato è stato quello con granulometria di 20  $\mu\text{m}$  alle stesse condizioni di temperatura e pressione.

Un'altra fondazione Olandese è "*Green Minerals*" creata nel 2011 dal professor Pol Knops, un fisico che da otto anni ha fatto ricerche sullo stoccaggio di CO<sub>2</sub> mediante mineralizzazione. Il progetto del professor Knops, oltre al voler dimostrare come l'anidride carbonica viene catturata da minerali olivinici, punta alla realizzazione di particolari prodotti per un'applicazione funzionale del processo di adsorbimento del gas. Come mostrato in Figura 20 dopo la reazione di mineralizzazione il prodotto, ormai formato da carbonato di magnesio e silice, verrebbe usato per calcestruzzo nelle costruzioni, come carta adsorbente o come particolare polimero.

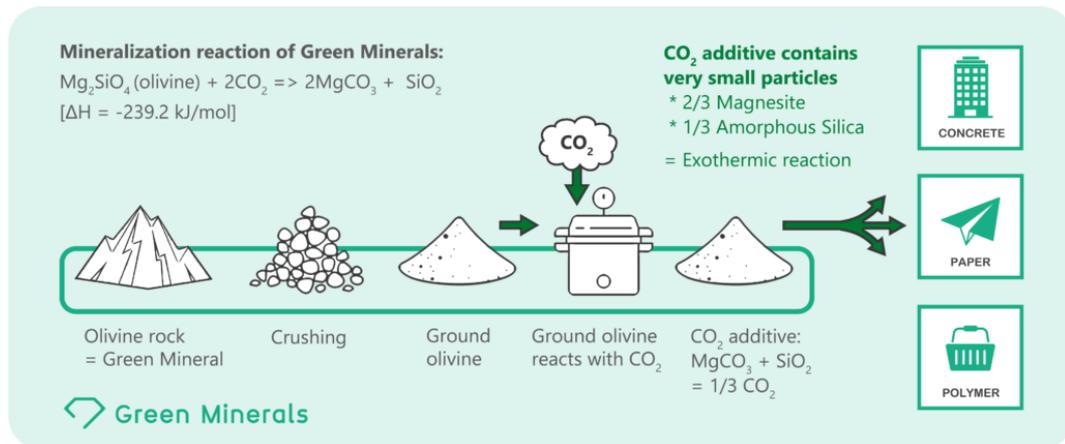


Figura 19- Reazione di mineralizzazione dell'olivina e i suoi possibili utilizzi futuri

Lo studio per queste future applicazioni è ancora in atto e attualmente sono stati proposti solo alcuni prototipi. Molte aziende olandesi e tedesche sono interessate a questo tipo di tecnologia da mettere in pratica con una diminuzione e un controllo costante delle emissioni dei cementifici e delle fabbriche. Il pensiero che sta alla base dello studio di Pol Knops è quello che un'industria dovrebbe catturare la propria CO<sub>2</sub> prodotta e utilizzarla per fabbricare i prodotti come carta o calcestruzzo in modo da creare un'economia circolare con materiali a base di anidride carbonica.

## CAPITOLO 3: CENNI GEOLOGICI SULLA ZONA DEL CANAVESE E I SUOI GIACIMENTI DI OLIVINA

### 3.1) Caratteri geologici della zona del Canavese

Per inquadrare al meglio la zona dove sorge l'azienda Nuova Cives è necessario un approfondimento su quella che è la geologia e la geomorfologia del territorio di quest'area.

Il Canavese è una regione del Piemonte estesa tra la Serra di Ivrea, il Po, la Stura di Lanzo e le Alpi Graie. Nel territorio comunale affiorano le sequenze metamorfiche della Zona Sesia-Lanzo e quelle appartenenti alla Zona del Canavese: la separazione è evidenziata da un'importante discontinuità a scala regionale conosciuta come Linea del Canavese. La Linea del Canavese congiunge la Zona Sesia-Lanzo, caratterizzata da un elevato metamorfismo alpino alla Zona del Canavese, con metamorfismo di grado molto basso [42].

Durante il Giurassico, 180 milioni di anni fa, inizia a formarsi la catena alpina che sottende la zona del Canavese. Sotto l'azione delle forze divergenti del mantello il margine più esterno della zolla Africana (Zona Sesia-Lanzo) si frammenta e viene spinto contro la fascia più interna (Zona Ivrea-Verbanese): l'intersezione tra il piano di scorrimento e la superficie topografica prende il nome di *linea insubrica*, visualizzata nella Figura 21 all'interno del cerchio [43].

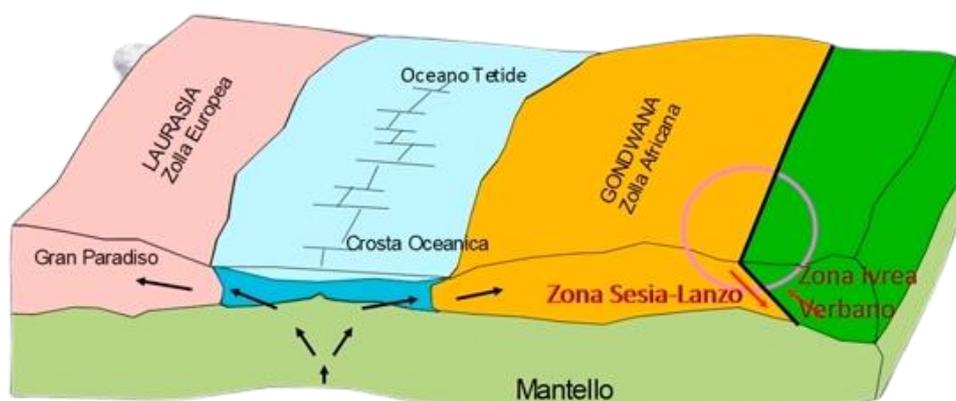


Figura 20- Era Giurassica (Fonte: “La geologia del Canavese - 2. La formazione delle Alpi”, Youtube video, posted by Proloco Vialfrè, 2011 [https://youtu.be/0Jwl4v\\_IReg](https://youtu.be/0Jwl4v_IReg))

Circa 135 milioni di anni fa si registra un'inversione della direzione della deriva di Africa e Eurasia che lentamente cominciano ad avvicinarsi. Questo movimento protratto nel tempo causa la chiusura della Tetide (braccio oceanico che separava l'Africa settentrionale dall'Europa e dall'Asia) e la formazione della catena Alpino- Himalayana. Nel Cretaceo, 90 milioni di anni fa, durante la fase

compressiva la zolla Europea si immerge al disotto di quella Africana per subduzione. Alcuni lembi della zona Sesia-Lanzo sprofondano a più di 30 km di profondità dove subiscono il metamorfismo eclogitico: inizia così la formazione delle Alpi [44].

Circa 60 milioni di anni fa si registra una nuova fase distensiva: dopo essere stata portata in profondità, la zolla europea risale verso la superficie lungo lo stesso piano di scivolamento. Durante la risalita essa trascina con sé la fascia oceanica e la parte frontale della Zolla Africana (Sesia-Lanzo). Il risultato è una sovrapposizione di falde [45]. Nel periodo compreso tra 38 e 33 milioni di anni fa, la zolla africana subisce un'ulteriore rotazione in senso antiorario e ciò provoca una compressione delle falde alpine. Questi movimenti si traducono lungo la linea insubrica come trasporto di scaglie di materiali sedimentari e vulcanici per oltre 300 km: questi materiali si incuneano tra il Sesia-Lanzo e l'Ivrea-Verbano e prendono il nome di Zona del Canavese (Figura 22).

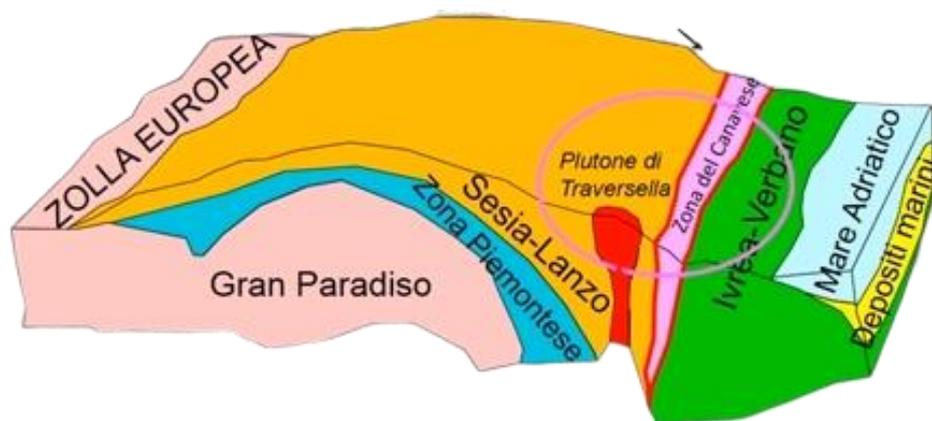


Figura 21 – Tra 38 a 33 Milioni di anni fa (Fonte: “La geologia del Canavese - 2. La formazione delle Alpi”, Youtube video, posted by Proloco Vialfrè, 2011, [https://youtu.be/0Jw14v\\_IReg](https://youtu.be/0Jw14v_IReg))

Lungo la fascia fratturata della linea insubrica si introducono inoltre materiali fusi provenienti dal mantello terrestre che producono mineralizzazioni nell'aureola metamorfica circostante di Siderite, Pirite e Magnetite. Circa 4 milioni di anni fa, l'azione incessante dell'erosione opera lo smantellamento della catena alpina che assume via via l'aspetto attuale: la falda Sesia-Lanzo viene erosa nella parte centrale per cui affiora la falda dei Calcescisti con le Pietre Verdi [43].

È possibile dunque affermare che la Zona del Canavese è costituita da un basamento cristallino polimetamorfico di età paleozoica e da una copertura sedimentaria monometamorfica di età Permiano-Cretaceo Inferiore [42].

La Zona Sesia-Lanzo è invece attualmente suddivisa in tre formazioni:

- Complesso dei Micascisti Eclogitici, costituito da rocce con impronta metamorfica eoalpina di alta pressione;

- Complesso degli Gneiss Minuti, all'interno del quale sono presenti dei litotipi con paragenesi in Facies Scisti Verdi generalmente mesoalpine;
- Seconda Zona Dioritico-Kinzigitica, formata da rocce con associazioni prealpine relitte.

### 3.2) Il giacimento di olivina dei Monti Pelati

Il giacimento di olivina sul quale è stata concentrata l'attenzione del presente lavoro, si trova presso la riserva Naturale Speciale di Torre Cives e dei Monti Pelati posti alle porte della Valchiusella. I Monti Pelati costituiscono modesti rilievi incastonati a occidente dalle colline che formano l'anfiteatro morenico di Ivrea. Il giacimento è localizzato entro la roccia peridotitica, una roccia magmatica intrusiva a carattere fortemente basico, di colore verde scuro [55].

Tali rocce peridotitiche affiorano nelle Alpi Occidentali in Zona Ivrea-Verbanese e Corpo d'Ivrea in corpi di estensione limitata, dati da scaglie tettoniche; gli affioramenti dei Monti Pelati (Baldissero-Vidracco in Canavese) e quelli di Balmuccia (Valsesia) sono tra i più noti. Le rocce peridotitiche sono di origine mantellica e si associano agli affioramenti di ofioliti, un complesso di rocce di origine oceanica, quindi formatesi lungo margini divergenti tra placche litosferiche. Il chimismo delle peridotiti è ultrabasico ( $\text{SiO}_2 < 45\%$  in peso) [56].

I minerali originari di olivina, per naturale alterazione, hanno dato luogo localmente a magnesite (carbonato di magnesio) e opale (biossido di silicio idrato) che attraversa la roccia in vene e filoncelli; la roccia è inoltre spesso attraversata, nelle fratture, da ossidi di ferro [55].

### 3.3) L'azienda Nuova Cives: le miniere di Vidracco e Finero

In Italia l'azienda Nuova Cives vanta un'esperienza maturata in oltre 50 anni di attività nell'estrazione, lavorazione e commercio di prodotti minerali di olivina.



Figura 22- Logo Nuova Cives (Fonte: Nuova Cives SRL, <http://www.nuovacives.com/azienda.php>)

L'azienda ha sede in Piemonte, in provincia di Torino, precisamente nel comune di Baldissero Canavese in prossimità della riserva naturale dei Monti Pelati.

Il minerale estratto dalla roccia peridotitica e successivamente trattato in loco proviene principalmente dai giacimenti nazionali di Finero e Vidracco, gestiti in concessione esclusiva, caratterizzati da differenti composizioni mineralogiche di olivina (Figura 24).



Figura 23- Impianto Nuova Cives (Fonte: Nuova Cives SRL, <http://www.nuovacives.com/azienda.php>)

La miniera “Bric Carlevà” di Vidracco copre una concessione mineraria di 125 ettari e una potenzialità di oltre 300 milioni di tonnellate di minerale estraibile.

La miniera “Finero”, ha una potenzialità superiore rispetto a quella di Vidracco con 250 milioni di tonnellate ed una concessione mineraria di 35 ettari.

La coltivazione delle miniere viene effettuata a cielo aperto a gradoni discendenti ed il minerale viene abbattuto con l'impiego di esplosivi.

Il processo di lavorazione viene effettuato nel moderno impianto di Vidracco (Figura 25) dove il materiale subisce una serie di fasi di trattamento prima di essere consegnato ai clienti.



Figura 24- Impianto di Vidracco (Fonte: Nuova Cives SRL, <http://www.nuovacives.com/azienda.php>)

In seguito all'abbattimento e all'estrazione il minerale grezzo tal quale viene trasportato nell'impianto in cui avviene la frantumazione e una successiva selezione: i blocchi selezionati saranno pronti per la macinazione e la riduzione in granulometrie adatte alla vendita o alle richieste dei clienti. (Figura 26)



Figura 25- Processo di lavorazione (Fonte: Nuova Cives SRL, <http://www.nuovacives.com/azienda.php>)

La Nuova Cives ha sviluppato un particolare processo di lavorazione della roccia peridotitica, grazie al quale si ricava una vasta gamma di prodotti con varie granulometrie. I giacimenti di proprietà dell'azienda presentano una roccia poco fratturata di qualità media. La coltivazione delle miniere viene

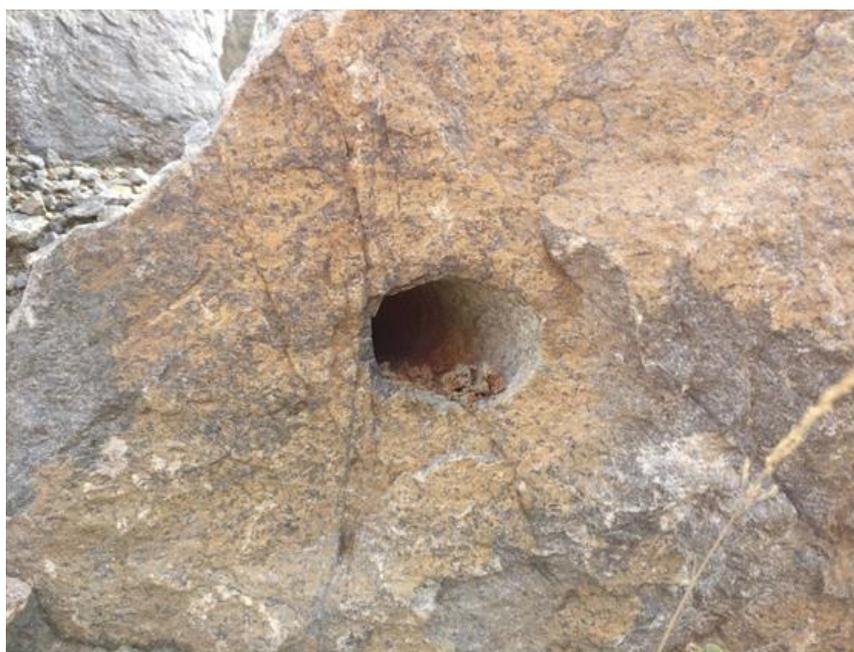
effettuata a cielo aperto a gradoni discendenti (Figura 27), tramite perforazione e sparo con utilizzo di cariche esplosive.



*Figura 26- Gradoni discendenti*

La prima operazione di raccolta del materiale dal giacimento è costituita dalla rimozione del cappellaccio di copertura per mezzo di uno scavo; il materiale asportato verrà riutilizzato in seguito per la riqualificazione ambientale della miniera come materiale di riporto (DPR 128/59).

Per quanto concerne le perforazioni (Figura 28), avendo i gradoni altezza pari a 12-15 m, al fine di effettuare una volata efficiente che non implichi proiezioni, sono effettuati fori di profondità 9-12 m caricati con 800-1000 kg di esplosivo per volata.



*Figura 27- Dettaglio foto per volata*

Data la presenza di discontinuità nella roccia il diametro di perforazione è abbastanza grande da evitare cambi di direzione da parte dell'asta. Vengono utilizzati caricamenti con cartucce in continuo o alternate con sabbia e collegate da una miccia detonante: il carico maggiore viene posizionato al piede per favorire lo scalzamento.

Inoltre, al fine di ottenere la pezzatura massima di 1 m<sup>3</sup> in entrata al frantoio a mascelle, viene garantito un interasse fra le perforazioni dell'ordine di 1,5-2 m. Nel caso in cui il blocco risulti di diametro superiore viene utilizzato un martellone per ridurre la pezzatura.

Il minerale abbattuto, viene caricato con escavatori e trasportato con dumper (Figura 29) dalla cava all'impianto di lavorazione. Qui viene frantumato, selezionato, depolverato e sottoposto a differenti e sequenziali operazioni di macinazione, vagliatura e classifica selettiva, prima di essere stoccato in silos.



*Figura 28- Fase di riduzione pezzatura con martelloni e carico su dumper*

Il minerale viene quindi ridotto in varie pezzature come ghiaioni, granelle, sabbie, farine ventilate e polveri micronizzate. La peridotite che viene estratta è formata per il 95-97% da olivina e solo per il 3-5% da pirosseni, spinelli, cromite, etc.

Quindi si può dire che l'olivina che si estrae è quasi pura. Il processo ha inizio con un frantoio a mascelle (Figura 30), il quale smaltisce giornalmente un carico pari a 40-45 dumper.



Figura 29-Ingresso frantoio a mascelle (Fonte: Nuova Cives SRL, <http://www.nuovacives.com/azienda.php>)

All'uscita dal frantoio il materiale risulta di granulometria grossolana (1-20 cm<sup>3</sup>); viene separato da quello a grana più fine e dal terreno tramite un'operazione di vagliatura e successivamente condotto, con nastro trasportatore, ad un mulino a cono. Qui la granulometria viene ridotta sino a 70 mm e il materiale viene ammassato in un cumulo protetto da una copertura spiovente.

La granulometria viene poi ridotta ulteriormente: il materiale macinato in tre mulini posti a cascata, viene stoccato a seconda della granulometria in svariati silos con pezzature tra 6 mm (granelle) e 2 µm (talcati) (Figura 31).

Quest'ultima dimensione è ottenibile per mezzo dei filtri a manica che trattengono il materiale in particolari membrane e lo rilasciano a seguito di una vibrazione delle stesse.

A seconda della domanda il materiale viene rimescolato per raggiungere il mix ottimale richiesto dal cliente.



Figura 30- Dettaglio delle granulometrie dell'azienda (Fonte: Nuova Cives SRL,  
<http://www.nuovacives.com/azienda.php>)

Gli utilizzi dell'olivina dell'azienda sono molteplici e principalmente viene venduta in diversi settori come ad esempio nelle acciaierie, nella siderurgia, come impermeabilizzazione, per sabbiature, filtrazione delle acque, come abrasivo, per pavimentazioni industriali ma anche come correttore di acidità nei terreni [41].

Lo scopo di questa tesi è stato quello di studiare se l'olivina proveniente dalle miniere Nuova Cives possa fungere anche da assorbente di anidride carbonica e possa far quindi avvenire la reazione di mineralizzazione senza l'utilizzo di pretrattamenti, i risultati dei test effettuati saranno proposti nel capitolo conclusivo.

## CAPITOLO 4: CARATTERIZZAZIONE DEI MINERALI OLIVINICI

### 4.1) Materiali e metodi

La prima fase sperimentale del presente lavoro di tesi è stata quella di studiare e classificare il materiale dell'azienda Nuova Cives sia dal punto di vista mineralogico sia attraverso l'esecuzione di prove meccaniche. I lavori sono stati eseguiti nei mesi tra maggio e settembre 2019 all'interno dei laboratori DIATI (Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture) del Politecnico di Torino.

Per le prove sono stati utilizzati i campioni di alcuni dei prodotti commerciali della Nuova CIVES che sono stati prelevati direttamente in impianto: OS3 per Vidracco e OS2F per Finero alla granulometria di circa 50-350  $\mu\text{m}$ .

Si passa di seguito a descrivere sommariamente i principi di funzionamento delle macchine utilizzate per le determinazioni analitiche.

#### 4.1.1) Il diffrattometro a raggi X

La prima tipologia di analisi eseguita sui campioni è stata la diffrattometria attraverso lo studio del minerale con i raggi X: una delle tecniche più importanti per lo studio di tutti i tipi di materia dai fluidi, alle polveri e ai cristalli.

Lo studio con i raggi X e quindi la tecnologia XRD è oggi un metodo indispensabile per la caratterizzazione dei materiali e per effettuare controlli di qualità [47].

Le tecniche di diffrazione dei raggi X vengono utilizzate per l'identificazione delle fasi cristalline di vari materiali e per lo studio la struttura atomica tridimensionale dei solidi cristallini. Le proprietà e le funzioni dei materiali dipendono in gran parte dalle strutture cristalline pertanto, le tecniche di diffrazione dei raggi X sono state ampiamente utilizzate come mezzo indispensabile nella ricerca [46]. Questo tipo di tecnologia è adoperato per determinare le posizioni degli atomi in un cristallo con una precisione dell'ordine di  $10^{-4}$  nm [48].

Nelle misure di diffrazione, viene registrato il cosiddetto *modello di diffrazione di raggi X* costituito da picchi chiamati linee di diffrazione visualizzati sull'ascissa una volta che viene recepito il segnale dell'angolo di diffrazione.

Una caratteristica importante essenziale per lo studio dei solidi cristallini è la periodicità della struttura, in cui un'unità strutturale viene periodicamente ripetuta in tre dimensioni a livello atomico.

L'unità strutturale viene chiamata *cellula unitaria* e la disposizione periodica di questi punti reticolari nello spazio costituisce il *reticolo cristallino* [48].

La diffrazione delle onde luminose si ottiene interponendo nel percorso di un raggio, un corpo opaco (il minerale in polvere), costituito naturalmente da fasci di piani reticolari paralleli e equidistanti (vedi Figura 32): vengono utilizzati i raggi X poiché la loro lunghezza d'onda è paragonabile a quella delle distanze tra i piani cristallini; i raggi, colpendo il campione, sono soggetti al fenomeno della diffrazione che si manifesta ogni volta che un'onda incontra un ostacolo e cioè ogni volta che l'onda incontra un piano reticolare [49].

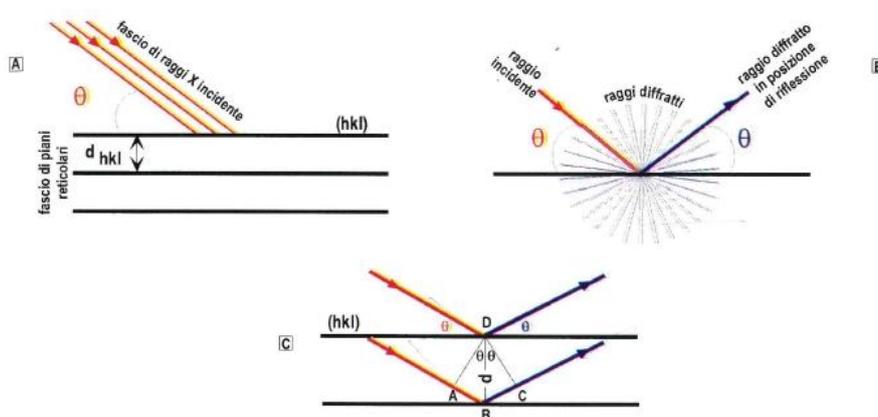


Figura 31- Riflessione dei raggi X (Fonte: Morbidelli, appendice 1)

Nella Figura 32.A è rappresentato un fascio di piani reticolari tra loro paralleli che appartengono ad un cristallo, incisi da un fascio di raggi X tra loro paralleli inclinati di un angolo  $\theta$ . Nella parte B della figura viene illustrato un reticolo atomico che genera una serie di raggi X diffratti che si propagano in tutte le direzioni e dipendono dal valore della lunghezza d'onda, dall'angolo  $\theta$  e dalla conformazione reticolare del cristallo. Tra tutti i raggi diffratti è possibile trovarne uno che si comporta come raggio riflesso da una famiglia di piani; lo stesso si verifica per il raggio X primario che incide sul piano sottostante (Figura 32C). Tra i due raggi riflessi dai due piani vi è una distanza rappresentata dai segmenti AB e BC, pari a  $2d \sin\theta$  dove  $d$  è la distanza tra i piani e  $\theta$  l'angolo del raggio incidente coi piani cristallini. Se questo valore è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda vale la relazione che prende il nome di equazione di Bragg, equazione molto importante perché nota la lunghezza d'onda del raggio  $\lambda$  e l'angolo di incidenza  $\theta$ , permette di risalire alle distanze tra i piani reticolari del cristallo  $d$  che sono caratteristici di ciascun minerale [49].

La legge di Bragg descrive il funzionamento di un diffrattometro: esso è composto da un generatore di raggi X, un portacampione e un sistema di rilevazione e registrazione dei dati [48].

Il campione viene prima di tutto ridotto in polvere con una granulometria che dovrebbe essere il più possibile omogenea e sottile, essa viene posizionata su un supporto e fatta colpire dai raggi x in un certo range di angoli: il rivelatore capta solamente i raggi per i quali è soddisfatta l'equazione di Bragg. La registrazione del segnale fornisce un tracciato detto diffrattogramma nel quale si stagliano i picchi che corrispondono ai valori angolari di  $2\theta$ , che corrispondono ad un particolare reticolo cristallino.

#### 4.1.2) Il Microscopio Elettronico SEM

Il SEM è un microscopio che non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni, ma un fascio di elettroni. Ogni situazione che richieda immagini con ingrandimenti nell'intervallo 100x-10.000 x può essere risolta con grande semplicità con l'uso del SEM. Le immagini prodotte hanno una grande profondità di campo, da 100 a 1000 volte migliore di quelle realizzabili con il microscopio ottico e un alto potere risolutivo [50].

La tecnologia del microscopio elettronico è fondamentale per effettuare studi morfologici (elettroni secondari) e indagini composizionali essendo in grado di dare immagini dove i campioni osservati si colorano di toni più o meno brillanti (tecnica back scattered) a seconda del peso dell'elemento di cui sono composti. La Figura 33 mostra in forma schematica le componenti fondamentali dell'apparecchiatura.

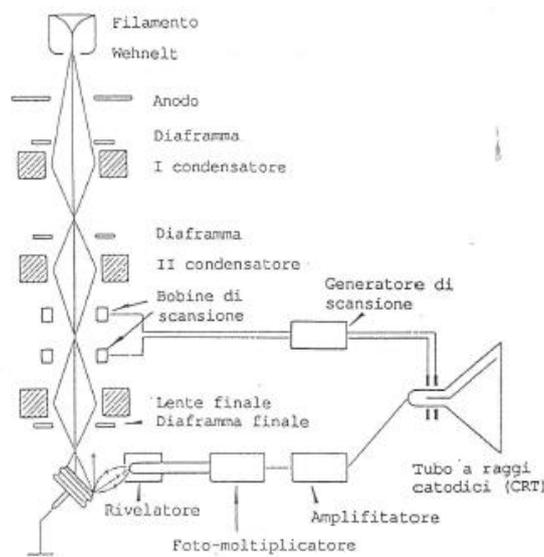


Figura 32-Componenti interne del SEM (Fonte: Franco Russo, Il Microscopio Elettronico a Scansione SEM e la Microanalisi a Dispersione di energia EDS nelle Scienze della Terra)

La sorgente di illuminazione è costituita da un cannone elettronico: formato da un filamento di tungsteno o da una sorgente di LAB6 (esaboruro di lantanio) che emette elettroni per effetto termoionico.

Gli elettroni emessi in tutte le direzioni vengono costretti dal campo elettrico di elettrodi di controllo a convergere in una regione dove si forma l'immagine della sorgente.

Un elettrodo circolare chiamato anodo al quale è applicata una tensione positiva, accelera gli elettroni con tensione variabile da 0 a 50 kV. Un sistema di lenti elettromagnetiche provvede a far convergere il fascio di elettroni sul campione. Lungo il cammino, il fascio è deflesso da campi magnetici in modo tale da ricoprire tutta la superficie del campione. Gli elettroni del fascio (elettroni primari) interagendo col campione, danno luogo a vari effetti tra cui l'emissione di elettroni secondari e retro diffusi che costituiscono i segnali più comunemente utilizzati [50].

La raccolta delle radiazioni emesse viene effettuata da opportuni rilevatori e successivamente visualizzata e studiata con il monitor di un computer.

Il SEM è generalmente abbinato a uno spettrometro a dispersione di energia (EDS) che è costituito da un rivelatore a stato solido costituito da silicio drogato con litio, dall'elettronica di conteggio, da un analizzatore multicanale che consente di analizzare i segnali a seconda della loro altezza (energia); l'analizzatore multicanale è completato da dispositivi per il trattamento e la rappresentazione dello spettro avviene su un monitor sul quale, tramite un convertitore digitale-analogico, è possibile visualizzare il contenuto di ogni canale sottoforma di uno spettro per punti. Nello spettro sono evidenziati i picchi corrispondenti ai vari elementi costituenti il campione nel punto esaminato [57].

#### **4.1.3) Il micro-RAMAN**

La spettroscopia Raman è largamente utilizzata nello studio dei materiali, sia allo stato solido che liquido o in fase di gas. La prova può essere effettuata direttamente sul campione senza nessuna preparazione: è una tecnica non distruttiva, che dà risposte in tempi brevi e non richiede particolari condizioni per l'esecuzione della misura. Quando la luce è irradiata dalle molecole, essa viene diffusa: la maggior parte della luce irradiata ha la stessa frequenza della luce incidente ma una parte di essa ha una frequenza diversa a causa dell'interazione tra oscillazione della luce e vibrazione molecolare. Il fenomeno è chiamato scattering Raman e consiste nel colpire il campione con una radiazione elettromagnetica proveniente da una sorgente laser. Questa modulazione di frequenza è specifica della vibrazione molecolare di ciascun cristallo.

Mediante uno spettro analizzatore è possibile studiare la composizione del materiale in analisi grazie alle informazioni sul suo reticolo cristallino. Questo metodo di analisi se combinato a un microscopio

prende il nome di micro-Raman. La luce diffusa del Raman contiene varie informazioni sulle molecole di una sostanza che vengono visualizzate nello spettro di risposta che lo strumento fornisce alla fine dell'analisi. Le informazioni di ciascuna lunghezza d'onda dispersa vengono convertite in numero d'onda. Sull'asse orizzontale dello spettro è possibile leggere le informazioni sulle vibrazioni molecolari e dall'asse verticale è possibile leggere la forza dell'attività.

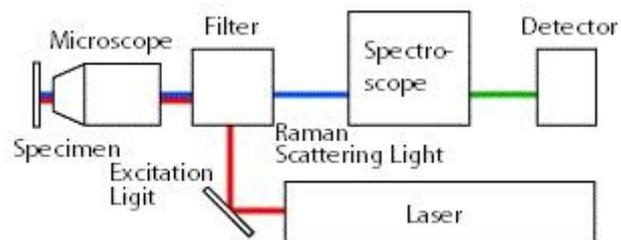


Figura 33- Componenti del microscopio Raman (Fonte: nanophotont/Raman-spectroscopy)

La configurazione di base dell'apparecchiatura (Figura 34) consiste in una sorgente luminosa per l'irradiazione del campione, uno spettrometro che disperde la luce diffusa e un rivelatore che la riveli. Per calcolare lo spettro del Raman in base alla lunghezza d'onda della luce di irradiazione, è necessario che essa sia composta da una singola lunghezza d'onda stabile [51].

## 4.2) Risultati della caratterizzazione dell'olivina della Nuova Cives

Grazie alla collaborazione dell'azienda sono stati prelevati diversi campioni di varie granulometrie provenienti sia dalla miniera di Vidracco che da quella di Finero che sono stati usati per la classificazione del minerale.

Dai campioni delle miniere sono state ricavate le sezioni sottili che sono state studiate al microscopio ottico in luce polarizzata (Figura 34-35). L'analisi ha portato all'identificazione dei vari minerali presenti con le seguenti percentuali:

- Olivina (forsterite) 65-70%
- Anfibolo 15%
- Pirosseno (enstatite) 10%
- Spinello 5-10%

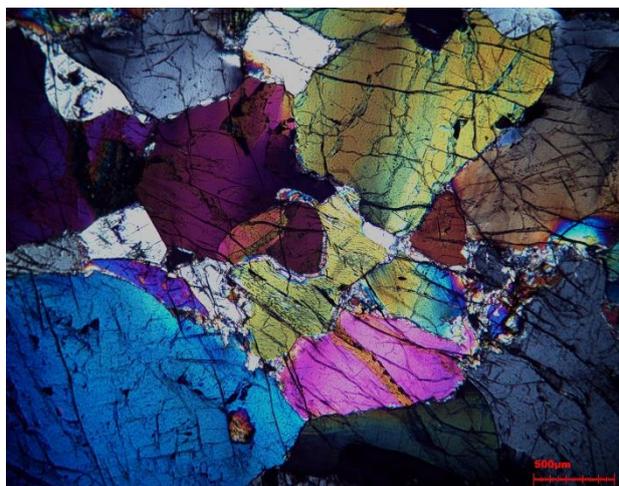
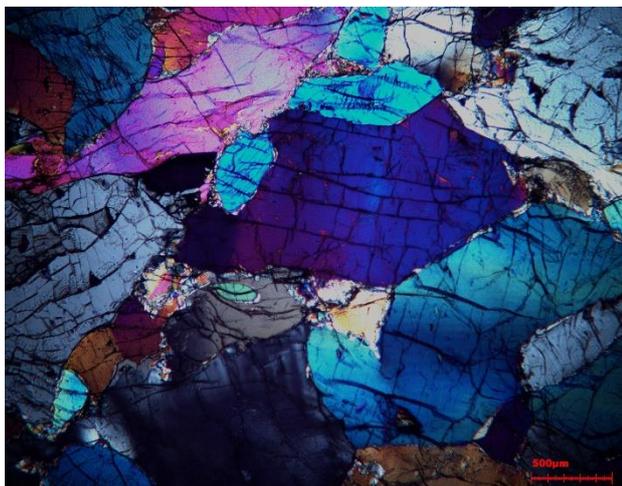


Figura 34- Sezioni sottili campioni di olivina di Vidracco

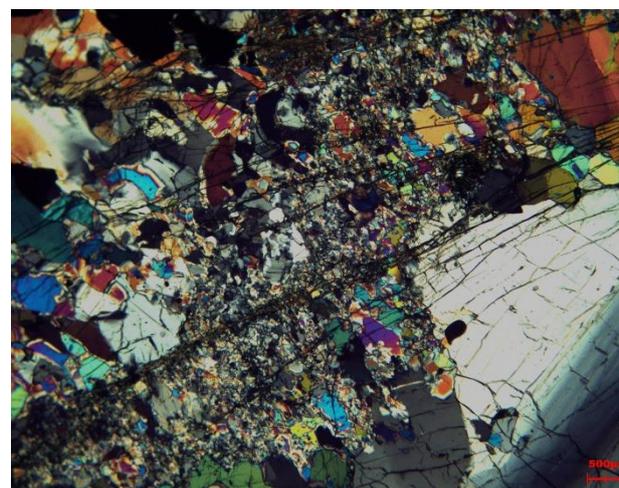
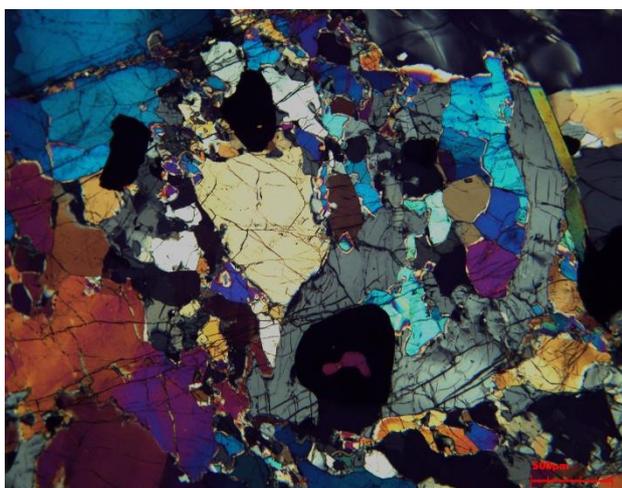


Figura 35- Sezioni sottili campioni di olivina di Finero

Dei campioni del minerale olivino provenienti dall'azienda Nuova Cives erano già stati studiati nel 2015 nei laboratori del DIATI del Politecnico di Torino.

In particolare erano stati condotti dei test di eluizione e successiva analisi del pH e concentrazione di ferro e nichel nell'eluato. Per tre campioni (tipologia OL2 e SR) sono stati utilizzati sei grammi di campione messi a contatto con acqua bi distillata in una fiala. La fiala è stata sottoposta ad agitazione per 24 ore. Il prodotto è stato filtrato e successivamente acidificato con acido nitrico concentrato fino a pH 2 ed analizzato per il contenuto di ferro e nichel con ICP-OES. I risultati sono mostrati in Tabella2 [63].

Tabella 2- Risultati analisi dell'eluato

Campione	pH <sup>(a)</sup>	Ni (µg/L)	Fe (µg/L)
OL2-I	9.93±0.02	< 1.5 <sup>(b)</sup>	10 – 250
OL2-II	9.92±0.05	< 1.5	< 0.46
SR	9.81±0.01	< 1.5	10.0 <sup>(c)</sup>

I campioni OL2 hanno mostrato risultati scarsamente ripetibili in quanto le concentrazioni di nichel erano inferiori al limite di rilevabilità. Anche il campione SR ha mostrato un eluato caratterizzato da concentrazioni di nichel e ferro inferiori al limite di rilevabilità [63].

#### 4.2.1) Studi diffrattometrici ai raggi X

Per lo studio delle strutture cristalline è stato utilizzato un diffrattometro Rigaku SmartLab SE (Figura 37) in collaborazione con i tecnici del laboratorio del dipartimento DIATI del Politecnico di Torino. I campioni OS2F per quella di Finero e OS3 per la miniera di Vidracco (50-350  $\mu\text{m}$ ), sono stati macinati e micronizzati con l'utilizzo di un mortaio a mano in agata per ridurre la loro granulometria sino a 10-50  $\mu\text{m}$ .



Figura 36- Rigaku SmartLab (fonte: catalogo Rigaku)

Una volta pronta, la polvere è stata inserita nel porta-campione all'interno del diffrattometro ed è stata fatta iniziare la prova con una scansione tra 5 e 72°.

Lo spettro di diffrazione risultante per il campione OS3 è visualizzato in Figura 38.

Dal diffrattogramma risulta che la è composta interamente da forsterite [Mg 1.805, Fe 0.195] ovvero il termine estremo magnesiaco del gruppo delle olivine.

Lo stesso vale per il campione della miniera di Finero OS2F, risultato allo stesso modo interamente forsterite pura [Mg 1.8, Fe 0.2] (Figura 39).

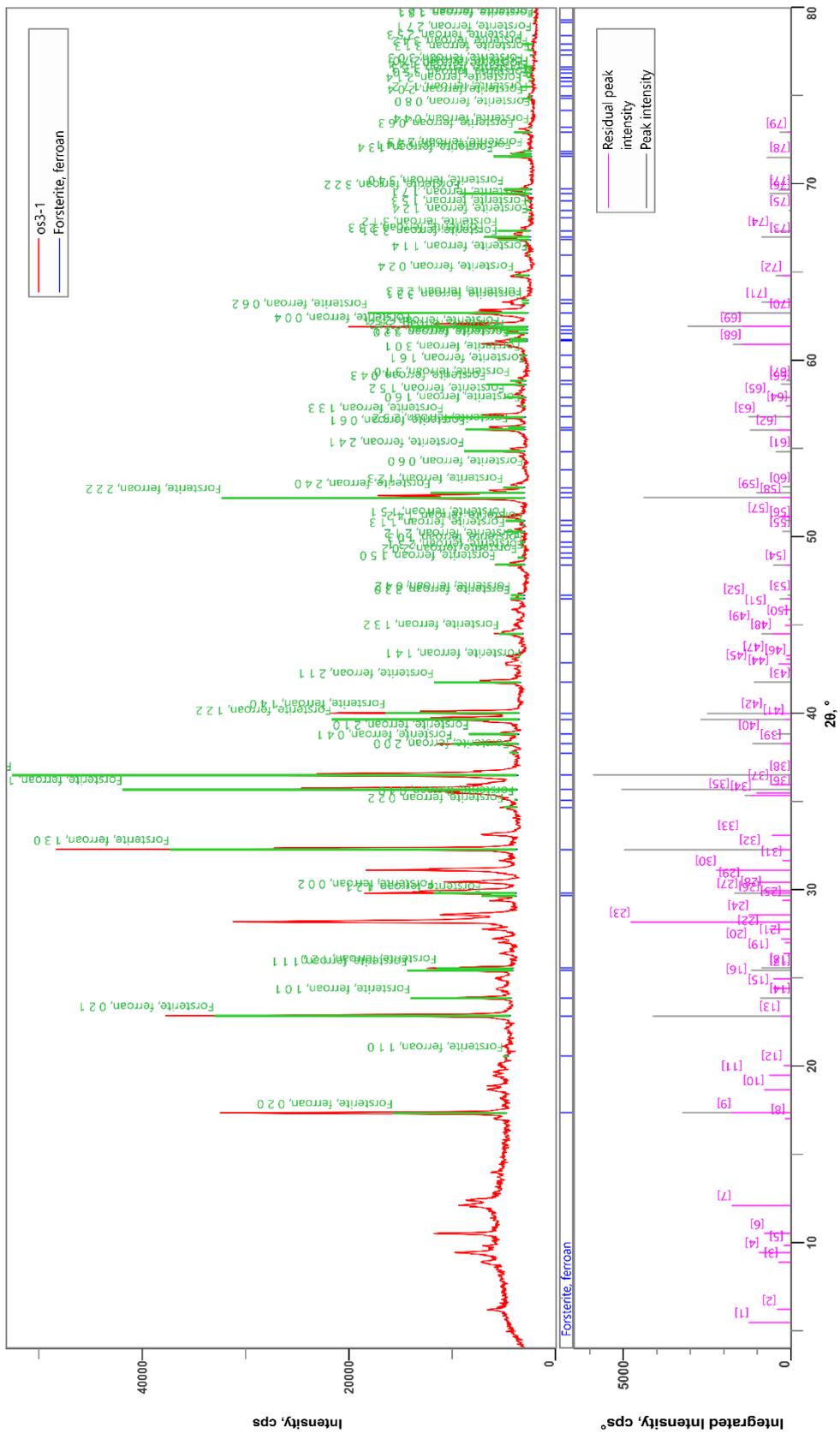


Figura 37- Diffrattogramma del campione OS3

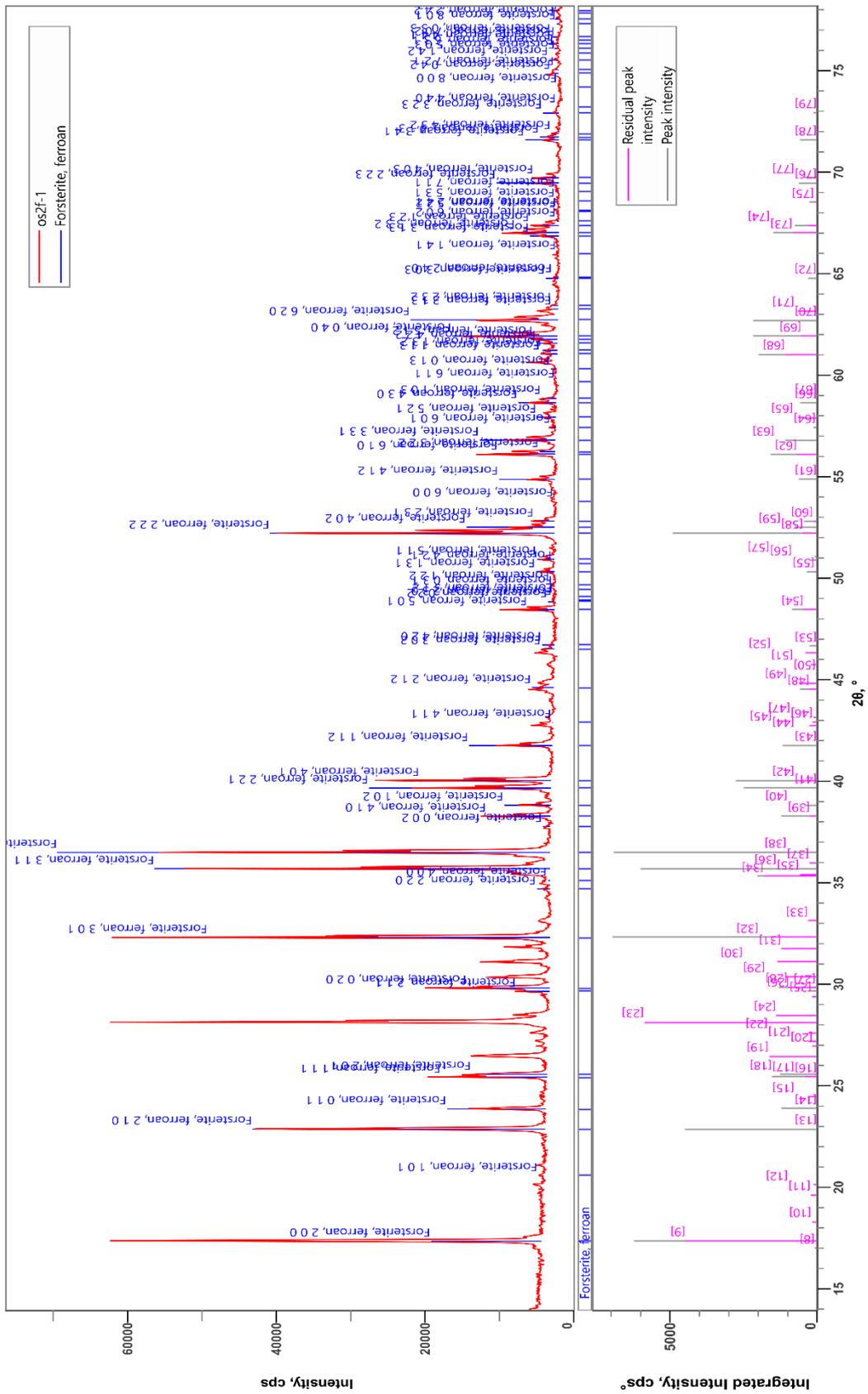


Figura 38- Diffrattogramma del campione OS2F

#### 4.2.2) Studi al Microscopio Elettronico

Lo studio al SEM/EDS, in collaborazione con i tecnici del laboratorio del dipartimento DIATI del Politecnico di Torino, è stato eseguito utilizzando un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) FEI mod. QUANTA INSPECT 200 LV in modalità alto vuoto equipaggiato con spettrometro a dispersione di energia (EDS) EDX GENESIS con detector SUTW (Figura 40).



Figura 39- Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) FEI mod. QUANTA INSPECT 200 LV

Attraverso il SEM è stato possibile eseguire determinazioni sulle caratteristiche morfologiche e composizionali dei materiali in studio, con ingrandimenti fino a circa 10000 volte le dimensioni originali. Sono stati eseguiti studi morfologici (elettroni secondari SE1) ed è stato possibile, con l'utilizzo dell'EDS, eseguire analisi chimiche semi quantitative puntuali.

Per le prove con il microscopio elettronico sul minerale dell'azienda, sono stati utilizzati gli stessi campioni della prova diffrattometrica: OS3 per Vidracco e OS2F per Finero.

I campioni di polveri, sono stati posizionati sugli stub tramite biadesivo in materiale conduttivo (carbonio) e posti all'interno dell'apparecchio; lo studio è stato svolto in alto vuoto a 20 kV, alla distanza di lavoro di 10 mm circa, con un rivelatore per elettroni secondari Everhart

Thornley Detector (ETD) e senza eseguire la metallizzazione del preparato. Si mostrano di seguito alcune immagini dei campioni tal quali studiati al SEM e i relativi spettri dell'analisi EDS.

Dagli spettri ricavati dall'analisi si può notare che i campioni risultano costituiti prevalentemente da magnesio, ferro, silicio e ossigeno confermando pertanto che trattasi di olivina di tipo forsteritico.

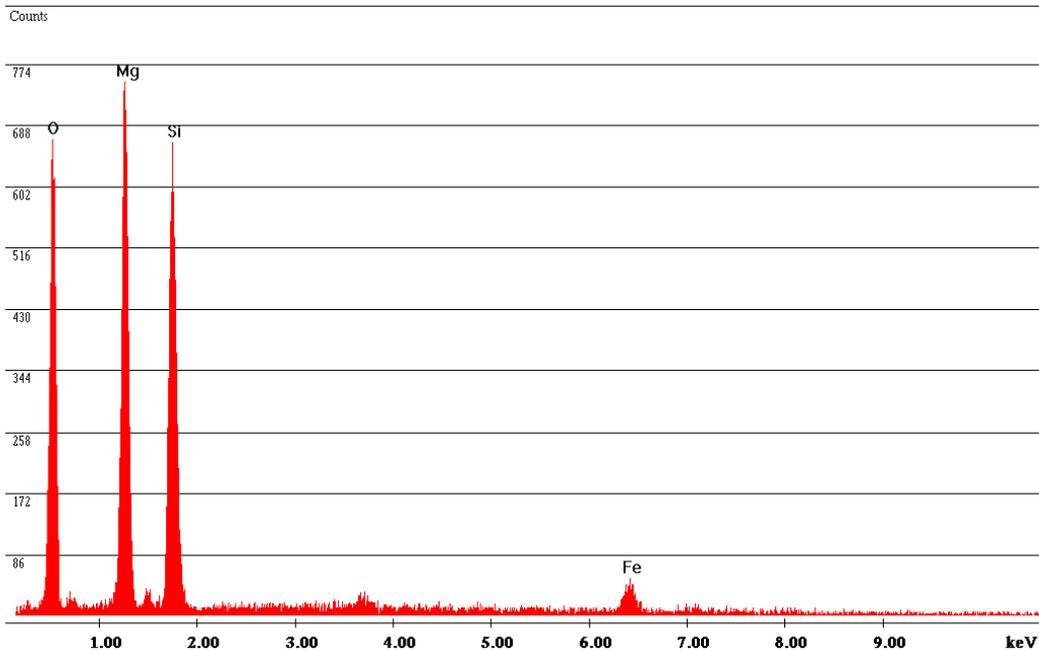
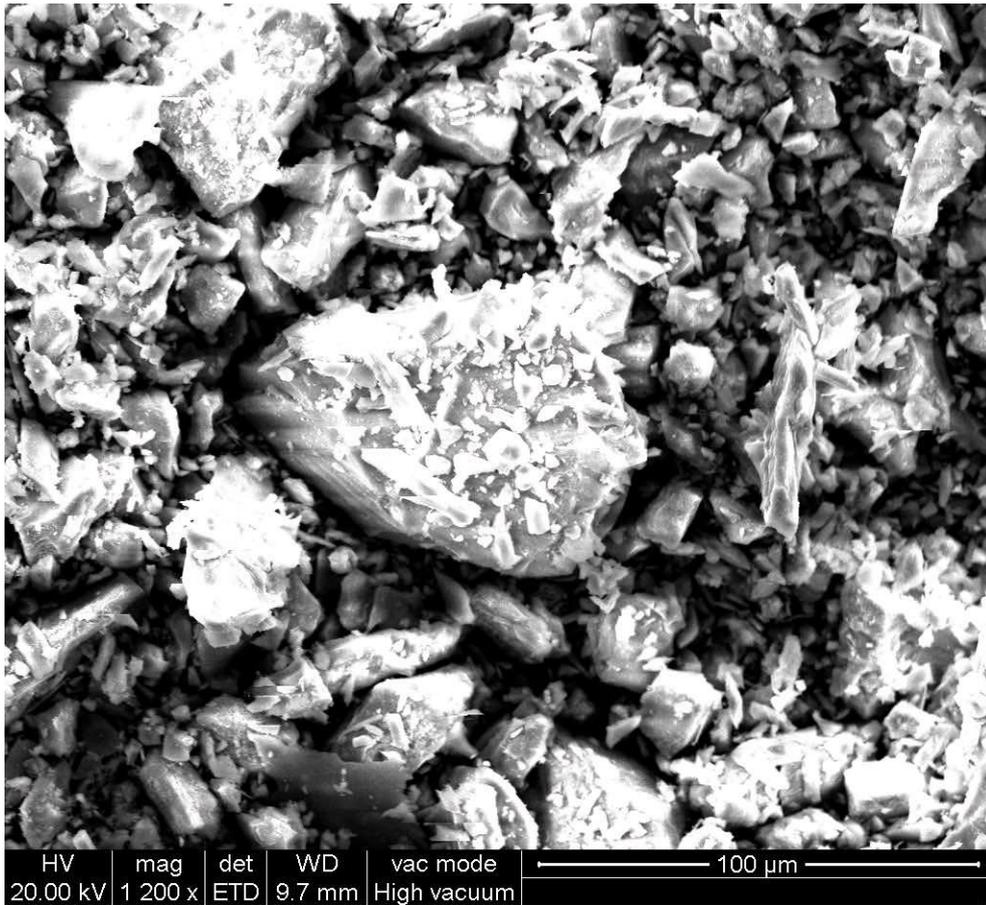


Figura 40- Campione Vidracco OS3, in alto immagine al SEM 1200 ingrandimenti, in basso spettro del granulato di Vidracco

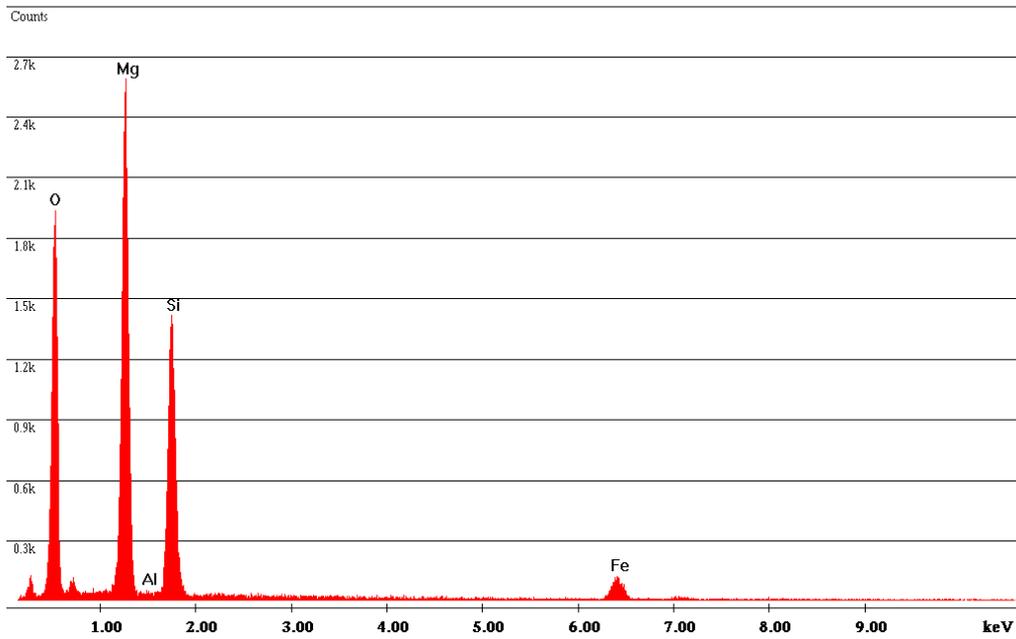
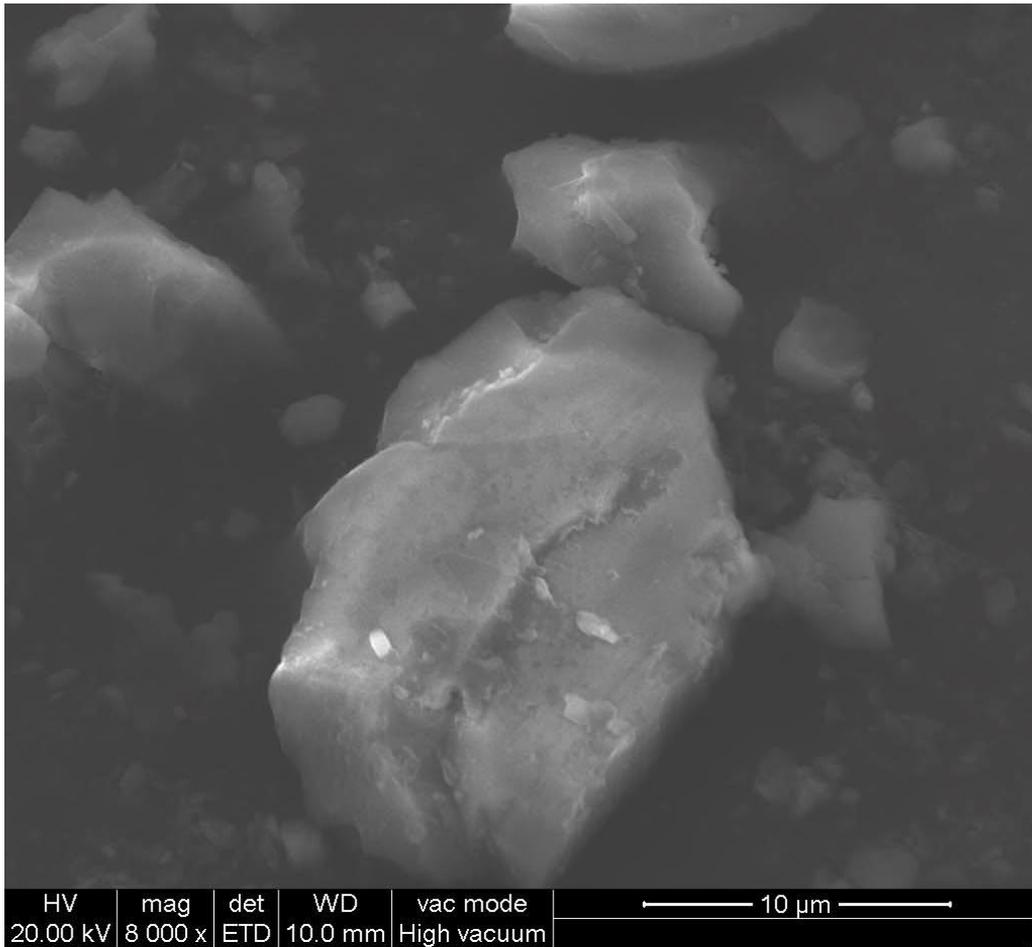


Figura 41- Campione Vidracco OS3, in alto immagine al SEM 8000 ingrandimenti, in basso spettro del granulato di Vidracco

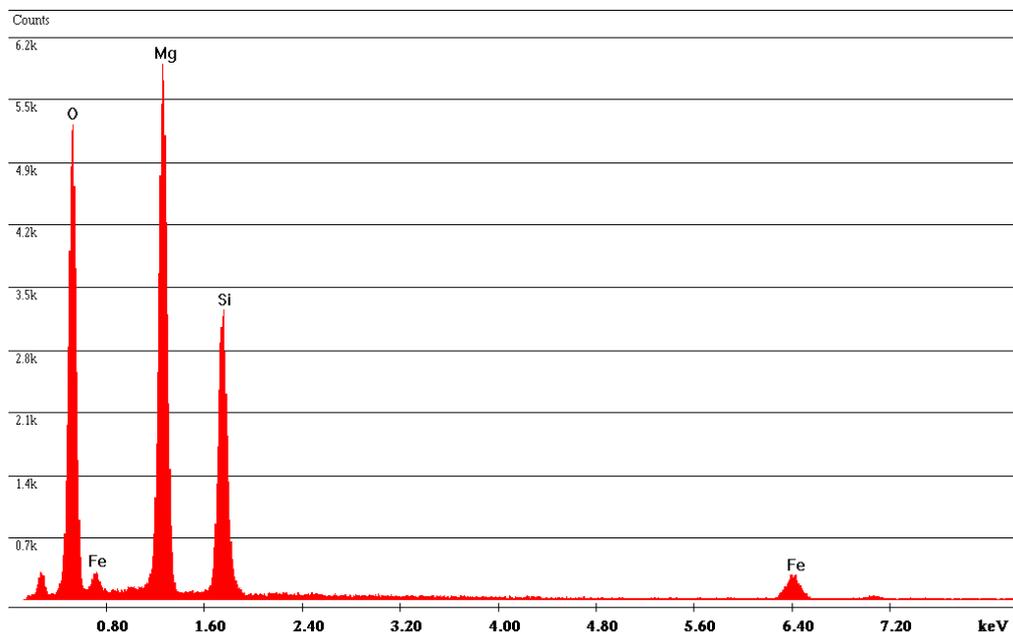
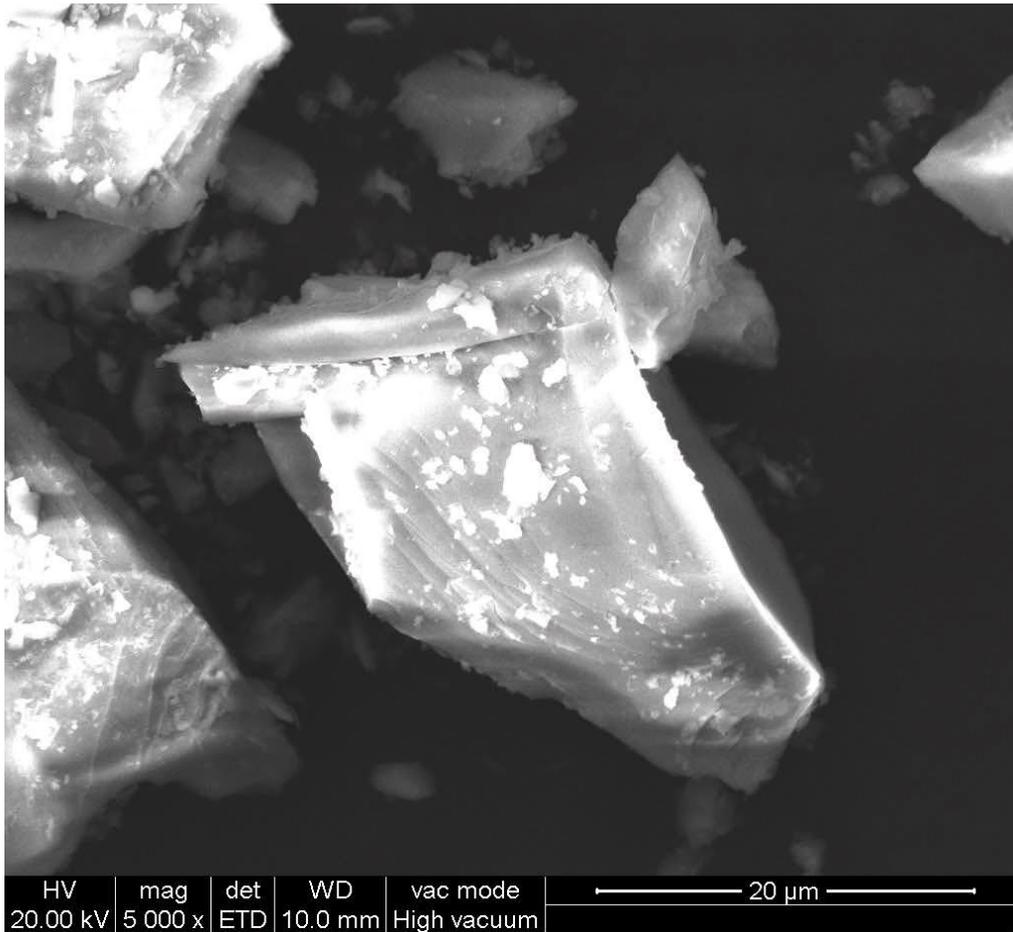


Figura 42- Campione Finero OS2F, in alto immagine al SEM 5000 ingrandimenti, in basso spettro del granulato di Finero

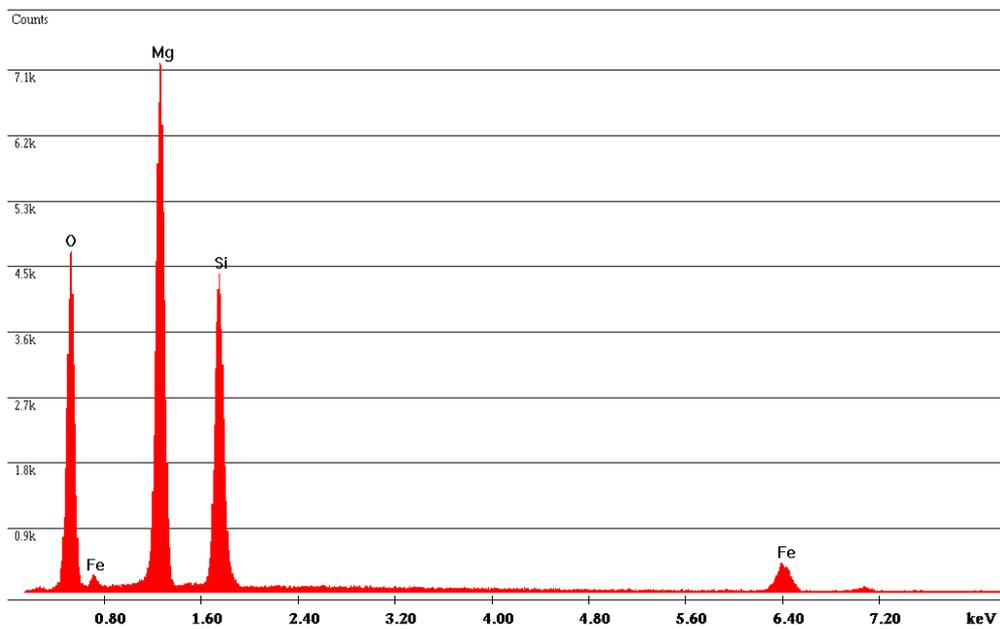
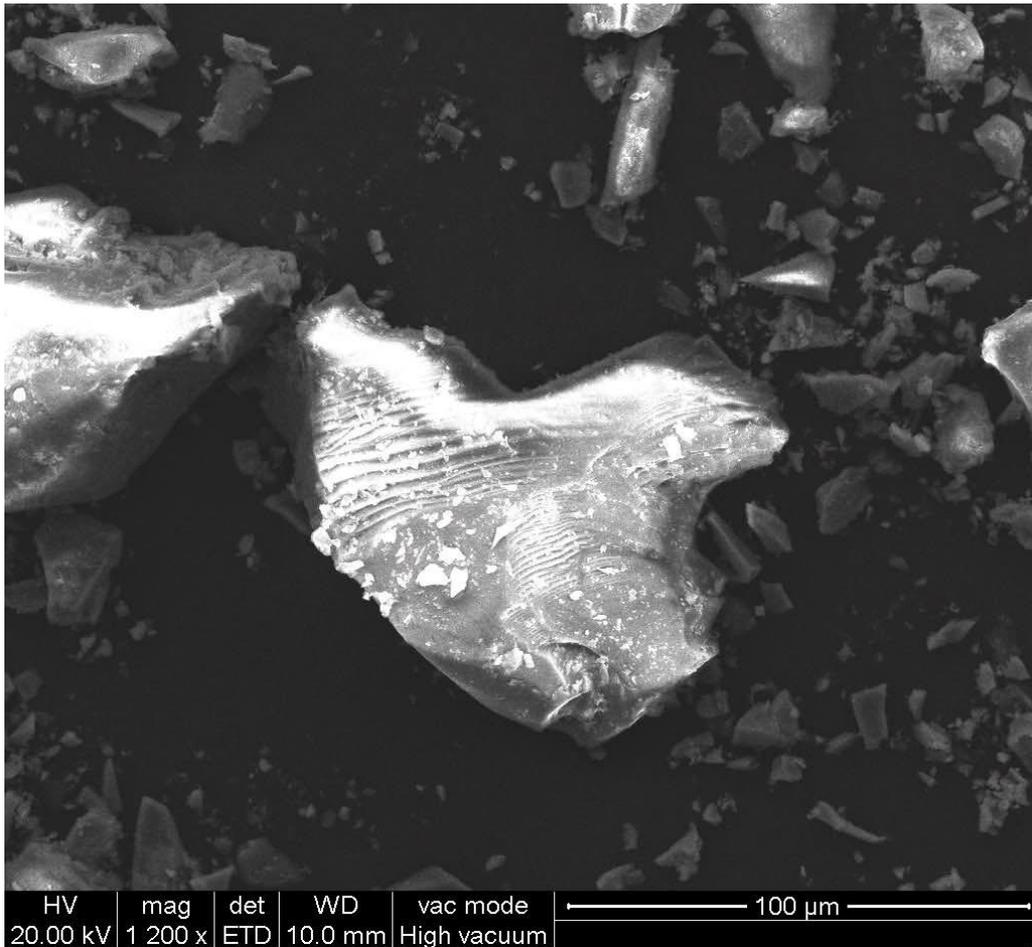


Figura 43- Campione Finero OS2F, in alto immagine al SEM 1200 ingrandimenti, in basso spettro del granulato di Finero

#### 4.2.3) Studi al micro-Raman

Gli studi al micro-Raman sono stati eseguiti mediante un Microscopio Raman Renishaw Con focale da ricerca, modello InVia basis con ottiche per eccitazione a 785 nm e 532 nm, dotato di stage motorizzato XYZ per imaging completo di PC e software per analisi.

Anche questo tipo di prova è stata svolta nei laboratori del dipartimento DIATI del Politecnico di Torino sui campioni dell'olivina della Nuova Cives.

I campioni sono gli stessi delle precedenti prove, OS2F per la miniera di Finero e OS3 per quella di Vidracco.

I risultati degli spettri sono riportati nelle Figure 43 e 44: anche in questo caso lo studio ha portato all'identificazione del minerale olivina e in particolare una composizione forsteritica ricca di magnesio.

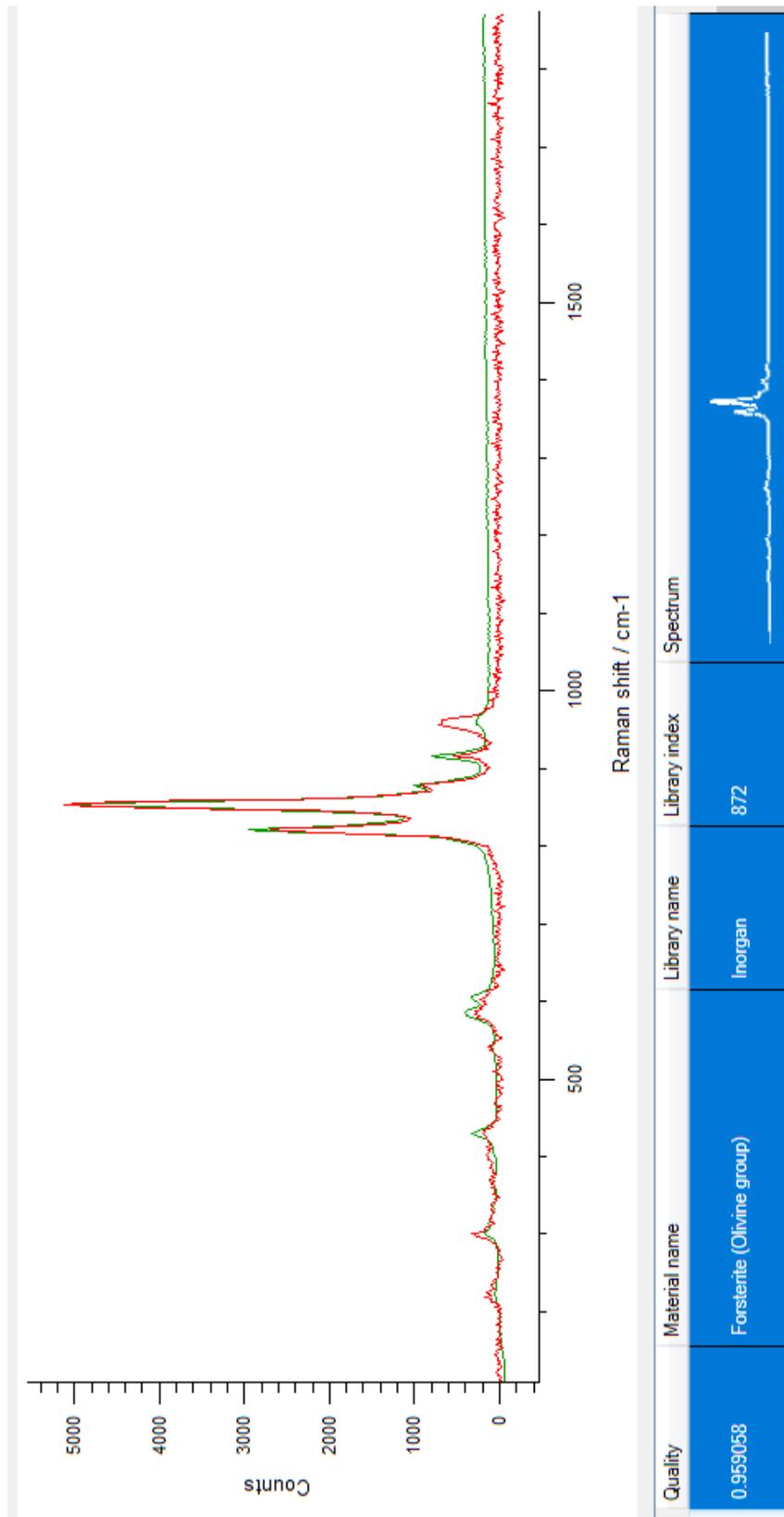


Figura 44- Spettro campione OS2F al micro-Raman

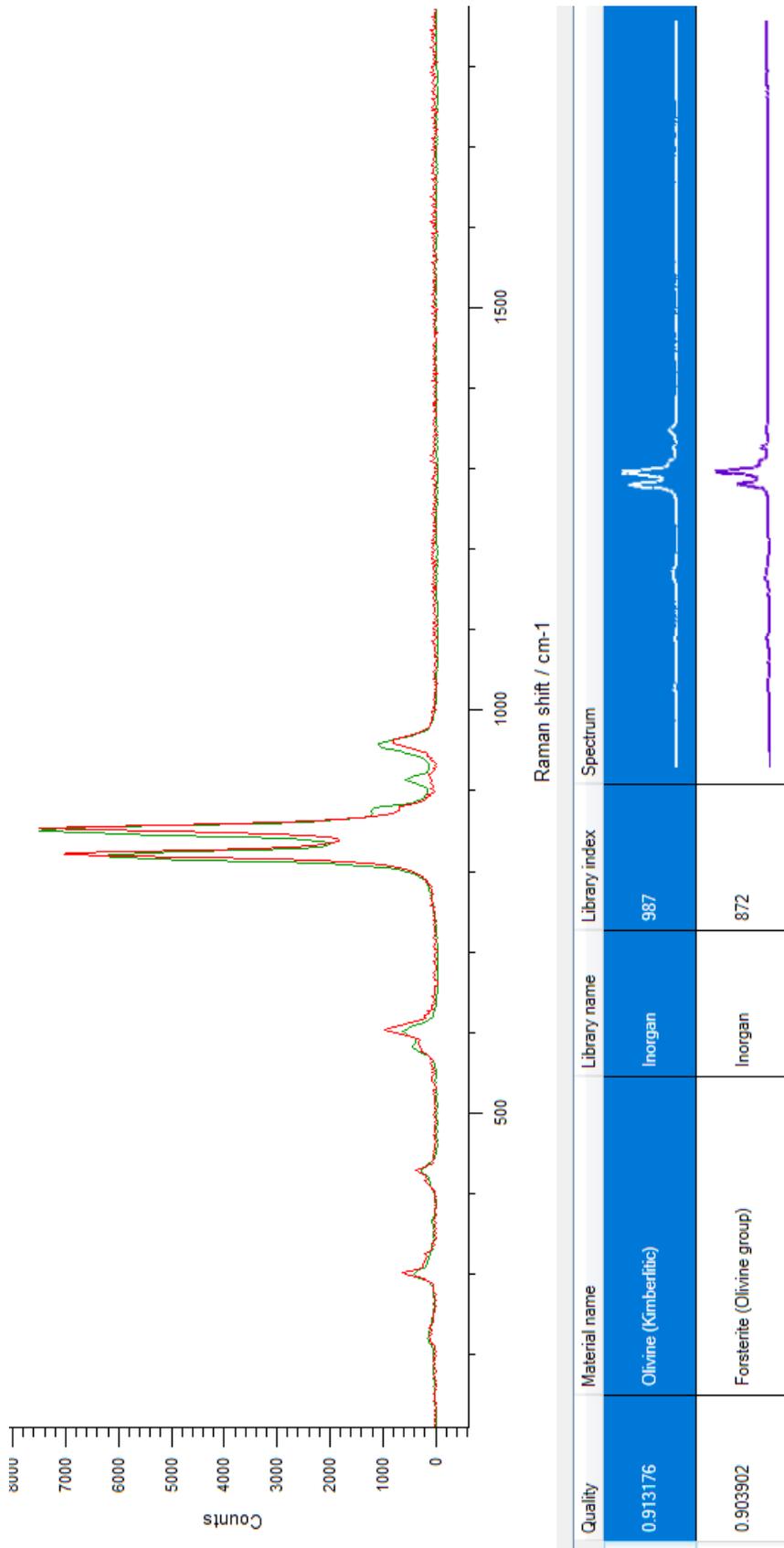


Figura 45- Spettro campione OS3 al micro-Raman

#### 4.2.4) Studi con prove meccaniche

Sono state eseguite sui campioni di olivina della Nuova Cives anche delle prove meccaniche per descrivere come le diverse forze agiscono sul materiale dell'azienda. Esse sono indispensabili per individuare le proprietà meccaniche del materiale e quello che può essere il comportamento elastico, plastico o le sue varie resistenze come quella alla rottura o alla fratturazione).

Sono stati prelevati dalle miniere di Finero e Vidracco dei campioni che sono stati utilizzati per ottenere dei provini cilindrici ottenuti da carotaggio in laboratorio (Figura 47).

Dei campioni cilindrici è stato calcolato il diametro, l'altezza e successivamente la massa e la massa volumica apparente calcolata con il metodo geometrico.



Figura 46- Provini cilindrici ottenuti da carotaggio in laboratorio su blocchetti di roccia prelevati dall'abbattuto

I campioni sono stati sottoposti ad una prova di carico eseguita con pressa oleodinamica Galdabini e la misura del carico verticale applicato è stata effettuata con cella di carico HBM da 100t, risoluzione 10N. I risultati sono visualizzati nella Tabella 2. La rottura si presenta in modo fragile per tutti i provini. Regolare è soprattutto V2, che evidenzia un accenno di conetto alla Mohr-Coulomb, mentre gli altri provini si risente della presenza di sottili venature della roccia e la rottura avviene prevalentemente con formazione di scaglie allineate lungo l'asse maggiore del provino.

Tabella 3- Risultati prova di carico

Denominazione	Diametro	Altezza	Massa	Massa vol. apparente	UCS
	[mm]	[mm]	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[MPa]
V1	53,7	127,9	944	3,25	35,8
V2	53,6	110	788	3,17	80,23
V3	53,8	106,6	794	3,27	74,35
F1	53,8	121,7	882	3,19	24,2
F2	53,6	122,3	881	3,19	31,48



Figura 47- Provini di Vidracco e Finero dopo la prova di carico



Figura 48- Provino V2 con accenno di conetto di rottura alla Mohr-Coulomb

## CAPITOLO 5: APPLICAZIONE SPERIMENTALE

### 5.1) Obiettivi e limiti della sperimentazione

L'obiettivo principale di questo lavoro di tesi sperimentale è lo studio degli utilizzi innovativi che un minerale come l'olivina potrebbe avere nel mondo moderno come riduttore e regolatore di livelli di anidride carbonica nell'atmosfera.

Come trattato nei capitoli precedenti è possibile intuire come le concentrazioni di gas serra abbiano un trend in aumento negli ultimi decenni; l'interesse scientifico su cui si fonda questo lavoro è proprio quello di studiare e analizzare un possibile utilizzo innovativo del minerale come assorbente di anidride carbonica senza che esso venga meccanicamente o termicamente condizionato e pretrattato.

Per raggiungere questo obiettivo, il presente studio si concentra sul sequestro della CO<sub>2</sub> attraverso il processo di carbonatazione minerale mediante l'utilizzo di un reattore e un flusso di anidride carbonica. L'azienda Nuova Cives, che tratta e commercia olivina, ha fornito tutti i campioni utilizzati nelle prove; l'interesse dell'azienda è stato quello di identificare un nuovo utilizzo del loro materiale e in particolare dei loro scarti in modo da poter rendere commerciabile anche quella parte di produzione che, in caso contrario, risulterebbe un rifiuto da smaltire.

La prima parte sperimentale del presente lavoro è stata quella di classificare il minerale, come illustrato nel capitolo quarto. Dalla totalità delle prove effettuate esso è risultato essere composto quasi totalmente da olivina di tipo forsteritico, sia per la miniera di Finero che quella di Vidracco.

Grazie a questa particolare composizione il minerale è risultato idoneo, per caratteristiche fisiche e chimiche, all'attuazione delle prove per lo studio della reazione di carbonatazione se a contatto con un flusso di anidride carbonica.

In particolare, tra tutta la letteratura studiata, è stato scelto di seguire il paper di Soonchul Kwon, et. al della scuola di Ingegneria Civile e Ambientale del *Georgia Institute of Technology (Atlanta)*, dal titolo "Factors affecting the direct mineralization of CO<sub>2</sub> with olivine" [52]. Esso è risultato il più idoneo poiché veniva usata un'attrezzatura e dei macchinari simili a quelli che i laboratori DISAT (Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia) del Politecnico di Torino potevano fornire per replicare l'esperimento.

Nello studio, il professor Soonchul, valuta in particolar modo la capacità di adsorbimento da parte di minerali composti da Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> attraversati da un flusso di CO<sub>2</sub> in presenza di vapore acqueo, facendo variare la temperatura tra 150-200°C.

Una composizione simile per temperature, gas di combustione e vapore acqueo potrebbe originarsi dai processi di combustione delle centrali elettriche e, pertanto, quelli utilizzati dal professor Soonchul, risultano dei parametri ideali per cercare di far avvenire la reazione di mineralizzazione con l'olivina che potrebbe essere disposta come filtro in uscita di questo tipo di gas di scarico. La prova è stata effettuata variando temperature, concentrazioni iniziali del flusso di anidride carbonica e tempi di permanenza [52].

L'apparecchiatura per l'esperimento è consistita in tre parti fondamentali: un'unità di raccolta dei gas utilizzati ( $N_2$  e  $CO_2$ ), un sistema di assorbimento della  $CO_2$  con un reattore al cui interno viene inserito il campione e in ultimo le attrezzature per l'analisi della  $CO_2$  nel flusso di gas (Figura 50).

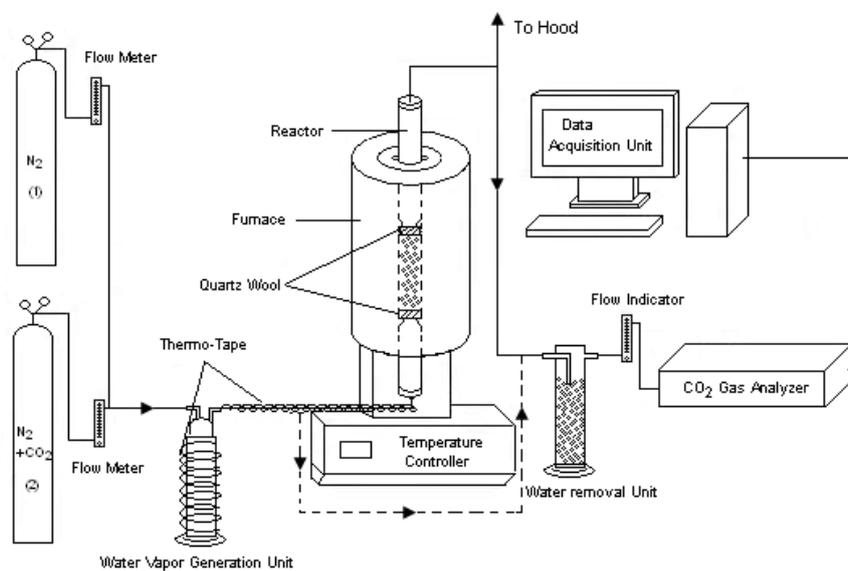


Figura 49- Diagramma schematico dell'apparato sperimentale per l'adsorbimento di  $CO_2$   
(Fonte: Factors affecting the direct mineralization of  $CO_2$  with olivine, Soonchul Kwon)

La quantità di  $CO_2$  assorbita da parte dell'olivina è stata misurata valutando le condizioni del minerale prima e dopo l'esperimento.

Dallo studio è risultato che, per temperature superiori a  $150^\circ C$ , le reazioni per la carbonatazione superficiale si verificano rapidamente: la concentrazione di  $CO_2$  nel vapore del gas effluente risulta diminuita (sino a raggiungere lo zero) in pochi minuti e poi aumenta gradualmente fino al livello iniziale di concentrazione di  $CO_2$  in ingresso (10%) (Figura 51). Questo passaggio è molto importante in quanto indica un effettivo assorbimento del gas.

La Figura 51 mostra che all'aumentare della temperatura le capacità di adsorbimento della CO<sub>2</sub> con l'olivina diminuiscono, seguendo una curva a campana indipendentemente dalla presenza di vapore acqueo.

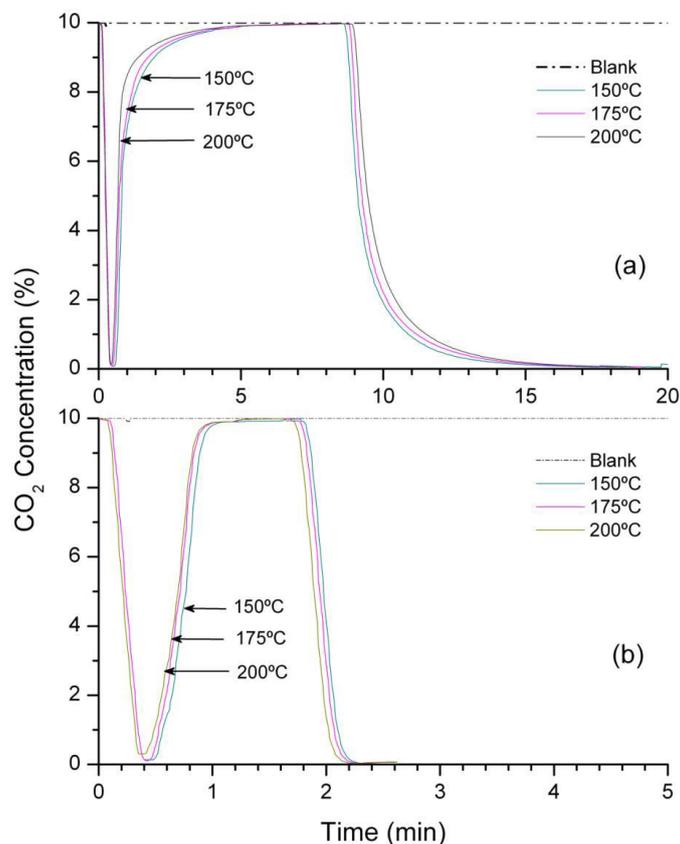


Figura 50- Profilo di carbonatazione e rigenerazione di CO<sub>2</sub> con vapore acqueo (a) e senza vapore acqueo (b) (Fonte: Mineral carbonation using natural olivine sorbent in the presence of water vapor, Soonchul Kwon et.al)

Nonostante questa tendenza, il tasso di adsorbimento ad alta temperatura è risultato più veloce di quello a bassa temperatura. Secondo Soonchul questo comportamento è il risultato di effetti termici, che aumentano l'energia e i movimenti termici a livello atomico e portano a un tasso di carbonatazione più elevato.

Una volta terminate le prove sono state studiate le immagini SEM dei campioni di olivina sia prima che dopo la reazione: esse hanno indicato differenze morfologiche tra loro (Figura 51).

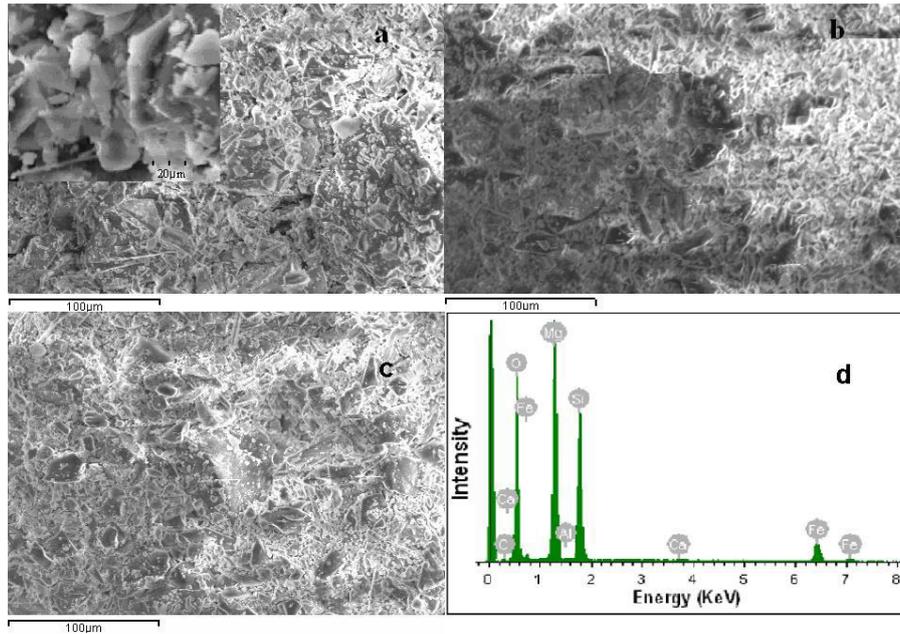


Figura 51- Immagini SEM di (a) Campione di olivina pura, (b) Dopo carbonatazione dell'olivina in assenza di vapore acqueo a 200° C, (c) Carbonatazione con la presenza di vapore acqueo a 200°C, (d) spettro al SEM/EDS dei campioni tal quali prima della reazione (Fonte: Factors affecting the direct mineralization of CO<sub>2</sub> with olivine, Soonchul Kwon et.al)

L'olivina prima della reazione è sotto forma di particelle policristalline irregolari, dopo la carbonatazione, si possono notare lievi abrasioni ed erosioni dovute alle interazioni tra le particelle [52].

La formazione di strutture irregolari è attribuita, in questo studio, all'assorbimento chimico della CO<sub>2</sub>. La modificazione strutturale dell'olivina è stata osservata a causa della formazione di carbonati: la Figura 53 mostra gli spettri XRD del campione di olivina dopo la carbonatazione in presenza di vapore acqueo a 200°C.

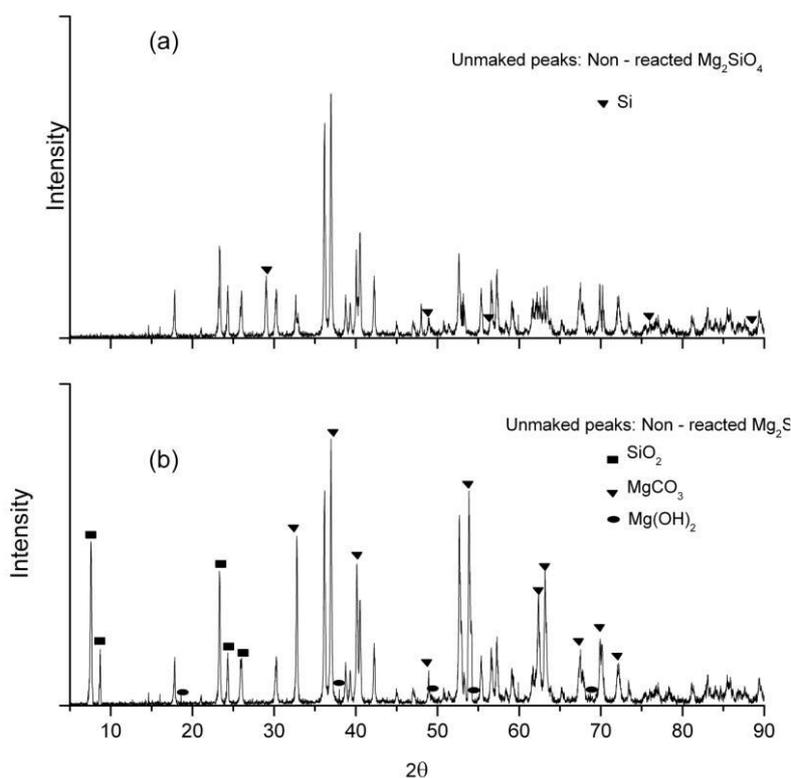


Figura 52- Spettri XRD dei campioni di prodotti non reagiti(a) e reagiti (b) con CO<sub>2</sub> al 10% a 200°C (Fonte: Factors affecting the direct mineralization of CO<sub>2</sub> with olivine, Soonchul Kwon et.al)

Lo spettro XRD del materiale che ha subito il processo di carbonatazione mostra magnesite (MgCO<sub>3</sub>), silice (SiO<sub>2</sub>).

Dell'esperimento è stato valutato che l'adsorbimento di CO<sub>2</sub> con l'olivina è probabilmente un fenomeno limitato in superficie poiché la quantità di CO<sub>2</sub> assorbita per unità di peso di olivina è relativamente piccola. Secondo gli autori nel periodo iniziale della reazione, la CO<sub>2</sub> reagisce sulla superficie dell'olivina e la reazione di formazione del carbonato procede con tempi di pochi minuti; successivamente lo strato superficiale di MgCO<sub>3</sub> si addensa, inibendo l'adsorbimento di CO<sub>2</sub> da parte dei materiali e conseguentemente diminuendo la velocità del processo chimico.

Al fine di voler studiare se anche l'olivina della Nuova Cives potesse subire un processo di carbonatazione, è stata presa in esame nel dettaglio la metodologia appena illustrata per provare a replicare l'esperienza.

Purtroppo è stato subito evidente che la sperimentazione che sarebbe stata possibile eseguire nei laboratori a disposizione sarebbe stata parzialmente diversa da quella proposta dal professor Soonchul in quanto i macchinari utilizzati supportavano potenze, portate e pressioni differenti.

In particolare, i limiti sono stati legati all'impossibilità di inserire nel processo il flusso di vapore acqueo: non è stato infatti possibile replicare la prova alle condizioni che nello studio erano state

ottimali ovvero quelle con un flusso di vapore acqueo fatto passare contemporaneamente a quello dell'anidride carbonica. In questo modo il campione trattato nel presente lavoro non ha subito nessun trattamento neanche durante la prova.

Un altro limite è legato alla portata utilizzata che non poteva superare i 100 ml/min poiché non potevano essere supportate portate maggiori dall'impianto sperimentale; quella dell'esperimento condotto nel paper arriva sino a valori di circa 500 ml/min ovvero una portata cinque volte maggiore. Per gli stessi motivi sono stati limitanti anche i valori di concentrazione del flusso di anidride carbonica (che arrivava sino al 20% nel paper) in quanto è stato possibile ottenere come massima percentuale solamente l'8%.

Anche la granulometria utilizzata all'interno del reattore è stata un fattore che ha contribuito a differenziare ulteriormente le due prove: nel reattore utilizzato nel presente lavoro è stata utilizzato un campione di olivina con i granuli di misura minima di 250  $\mu\text{m}$ ; nella pubblicazione non viene specificata la granulometria scelta ma viene inserito il risultato dell'analisi BET in cui l'area superficiale del campione risulta di 2,63  $\text{m}^2/\text{g}$  e quindi presumibilmente una granulometria assai inferiore rispetto ai valori utilizzati per il seguente studio.

Tutte queste differenze hanno portato dei risultati differenti rispetto a quelli del paper selezionato e rispetto alle attese; la descrizione dettagliata delle modalità operative e i risultati verranno illustrati nel paragrafo successivo.

## 5.2) Prove sperimentali con il reattore e risultati

Le prove condotte nel reattore del laboratorio sui campioni di olivina della Nuova Cives sono state di tre tipologie: le prime prove (A) sono state condotte a tre temperature diverse facendo reagire il campione con un flusso di anidride carbonica a concentrazione costante; durante la seconda tipologia (B) il campione è stato pretrattato con un flusso di azoto e infine nelle ultime prove svolte (C) il campione è stato sottoposto a una procedura di desorbimento con azoto ad alte temperature. Al termine di ogni tipologia di prova sono stati studiati i campioni trattati con microscopia elettronica e micro-Raman per valutare il livello di reazione avvenuto nel minerale. Per tutte le prove è stato utilizzato il campione OS2 (250-500  $\mu\text{m}$ ) setacciato a 250  $\mu\text{m}$  prendendo il sopra vaglio; anche l'apparecchiatura con cui sono stati svolti gli esperimenti è rimasta la stessa.

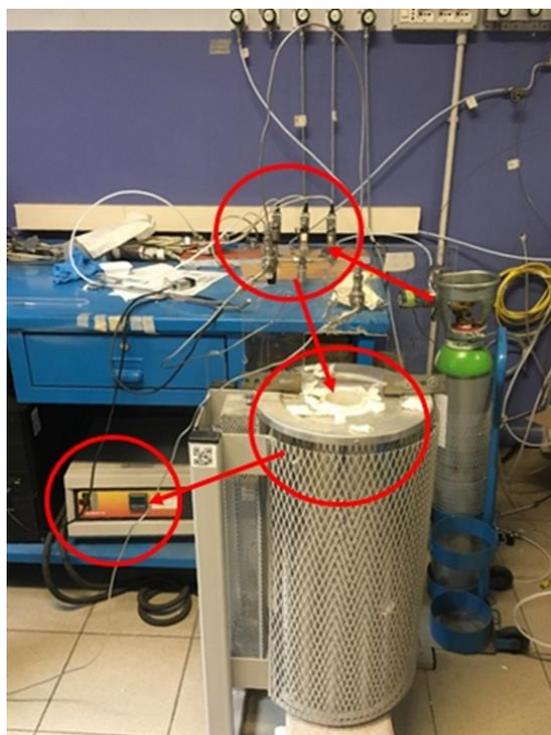


Figura 53- Impianto utilizzato per gli esperimenti: nei cerchi le tre unità fondamentali; il percorso del gas è evidenziato con le frecce

È possibile considerare il setup dell'esperimento per far avvenire la reazione di carbonatazione diviso in tre unità fondamentali (Figura 54): quella di raccolta dei gas, quella del reattore in cui è posizionato il campione all'interno di una fornace e un analizzatore collegato ad un computer dotato di software per le misurazioni.



a.



b.

Figura 54- Dettaglio della fornace con inserito il reattore al suo interno

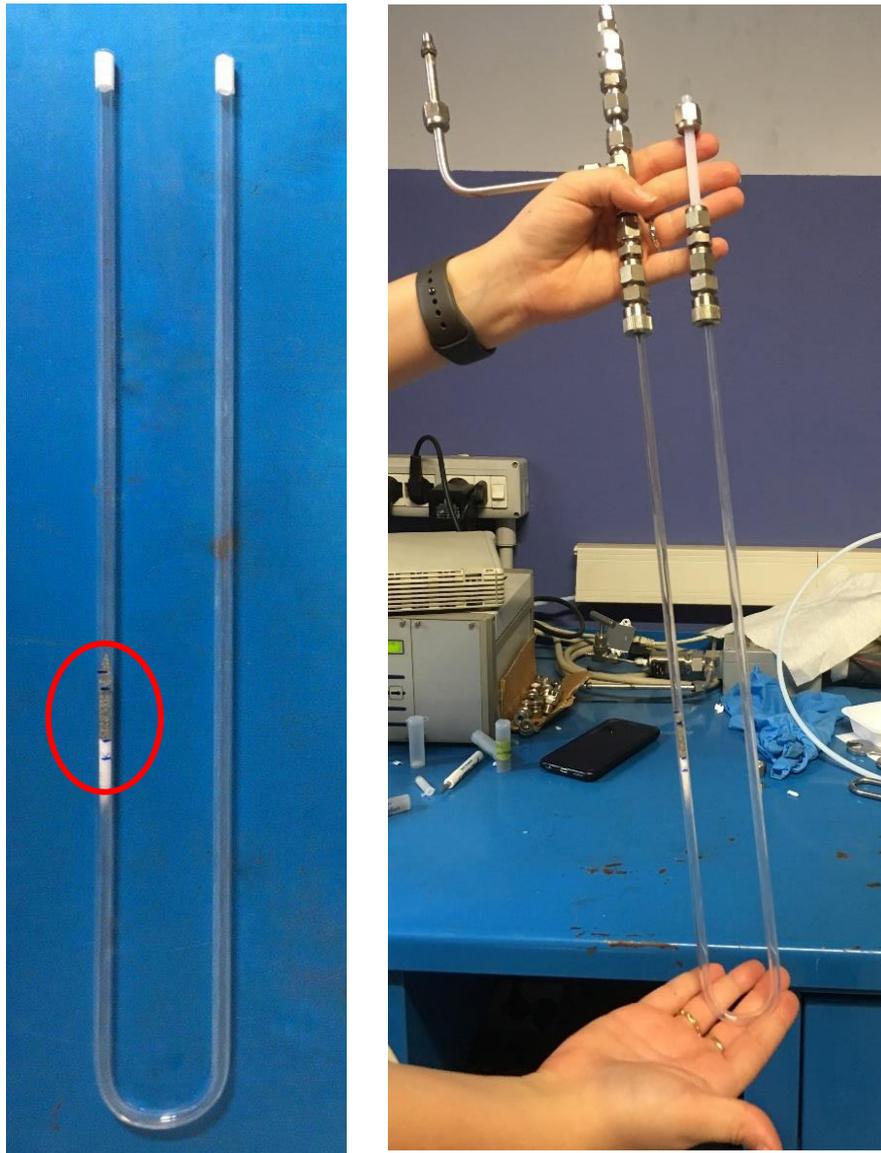


Figura 55- Reattore tubolare al quarzo con il campione di olivina posizionato

Il reattore viene posizionato all'interno della fornace (Figura 55) attraverso particolari collegamenti e viene collegato in entrata con l'unità che si occupa di trasportare i gas nell'impianto e in uscita con l'analizzatore che riporta i dati nel software. Il reattore utilizzato per la prova è un reattore tubolare di quarzo (Figura 56) come quello utilizzato nel paper; è stata posizionata della lana di quarzo all'interno del reattore in modo da isolare il campione e reggerlo all'interno del reattore. Una volta inserito il campione nel forno, prima di iniziare la prova, è stata posizionata della vermiculite nella sommità della fornace in modo che essa funga da isolante e che la temperatura rimanga costante una volta iniziata la prova. È molto importante controllare che non ci siano perdite tra i vari componenti dell'impianto in quanto questo comprometterebbe la riuscita della prova per via della dispersione di gas o calore.

### 5.2.1) Fase A: Reazione di carbonatazione senza pretrattare il campione

La prima tipologia di prove effettuate è stata condotta mantenendo un flusso costante di anidride carbonica con concentrazione dell'8% e facendo passare il flusso attraverso il reattore con una portata di 100 ml/min a tre diverse temperature: 200/175/150°C. Il reattore era stato riempito con 0,5 g di olivina del campione OS2 di granulometria minima di 250 µm. È stata scelta questa granulometria in quanto dei grani più fini avrebbero sicuramente intasato il reattore impedendo il passaggio del flusso di gas.

La sequenza operativa è stata la stessa per tutte e tre le prove a differenti temperature. Inizialmente, senza passare per il reattore collegato, ma solo in bypass, è stato fatto passare nell'impianto azoto per controllare che non ci fossero perdite dovute ai collegamenti e per stabilizzare la temperatura. Appena la temperatura è stata stabilizzata è stato possibile, attendendo pochi minuti, iniziare la prova collegando la bombola di anidride carbonica e mandando il flusso all'interno del reattore nel forno riscaldato.

La prima prova è stata effettuata con la temperatura massima di 200°C e successivamente con le altre temperature; al termine di ogni prova il forno veniva aperto e fatto raffreddare in modo tale da poter recuperare il reattore e il campione reagito e poterlo sostituire con della nuova olivina e lana di quarzo per ripetere la prova.

Per ogni step con le diverse temperature, nel mentre che la prova avanzava, i dati passavano nell'analizzatore e venivano visualizzati nel computer e tramutati in dati Excel grazie al software Labview collegato all'impianto.

È possibile visualizzare il risultato e la raccolta dei dati attraverso i grafici nei quali si legge nelle ascisse il tempo in minuti di durata della prova e nelle ordinate la concentrazione di CO<sub>2</sub>.

Per tutte e tre le temperature è stato possibile osservare quasi lo stesso comportamento: una volta fatta passare la CO<sub>2</sub> nel reattore e attraverso il campione, la percentuale si abbassava di circa 2-3 punti (arrivando da concentrazioni dell'8% a quelle del 5%) per poi risalire in pochi minuti alla concentrazione iniziale dell'8% (Figura 57).

Osservando questo comportamento è stata immediatamente notata la prima differenza con il paper del professor Soonchul in quanto in quel caso la percentuale di CO<sub>2</sub>, una volta passata all'interno del campione, arrivava vicina allo zero per poi risalire alla concentrazione di partenza, come mostrato con l'andamento della curva nella Figura 51. Questo fenomeno poteva indicare che il campione dell'olivina della Nuova Cives non avesse assorbito tutto il gas inviato al campione ma solo una parte.

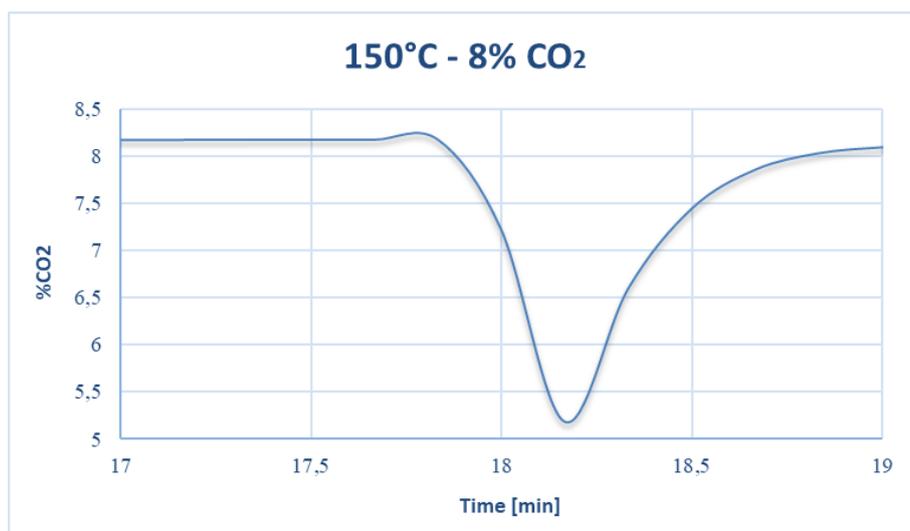
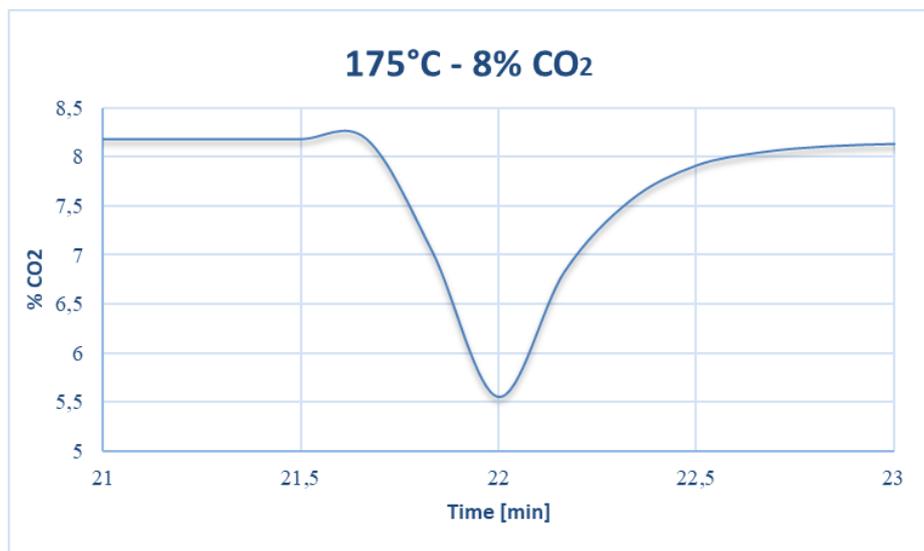
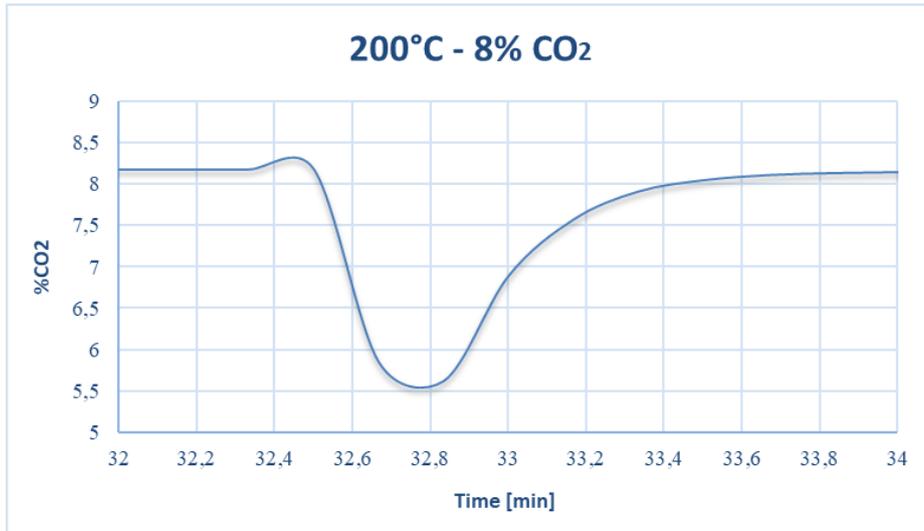


Figura 56- Grafici risultanti dalla prima tipologia di prove con concentrazione di gas costante e tre temperature

Una volta completate le prime prove nei laboratori DISAT, i campioni sono stati analizzati dalle strumentazioni presenti nel DIATI.

Come per le precedenti caratterizzazioni del minerale, i campioni reagiti alle diverse temperature sono stati studiati attraverso l'utilizzo di microscopia elettronica SEM e con l'utilizzo del micro-Raman.

Nello studio al microscopio elettronico SEM ci si è posto il problema di come analizzare il campione in quanto si potevano riscontrare delle criticità sotto diversi aspetti. Se il campione fosse stato posto sul solito supporto in carbonio che si utilizza durante lo studio dei campioni al SEM, probabilmente questo avrebbe confuso lo spettro dell'analisi degli elementi in quanto la ricerca dell'avvenuta reazione di carbonatazione partiva proprio dalla ricerca di particelle di carbonio reagite e cristallizzate sulla superficie; per ovviare a questo problema è stato utilizzato uno stub di alluminio privo del supporto biadesivo di carbonio (Figura 58); inoltre il campione non è stato metallizzato poiché non si voleva compromettere la visione di eventuali particelle reagite. Il minerale non è stato macinato per poter visualizzare i granuli così come erano usciti della prova con il reattore.

Questi accorgimenti hanno reso lo studio più difficoltoso in quanto durante la prova il raggio di elettroni colpiva i granuli del campione spesso spostandoli e rendendo l'analisi puntuale più difficoltosa.

Per lo studio al micro-Raman non ci sono stati particolari accorgimenti e il campione è stato inserito tal quale all'interno del macchinario.

Non è stata eseguita la prova con l'uso del diffrattometro in quanto si sarebbe dovuto macinare il campione e questo probabilmente avrebbe portato alla rottura degli eventuali legami creati in superficie.

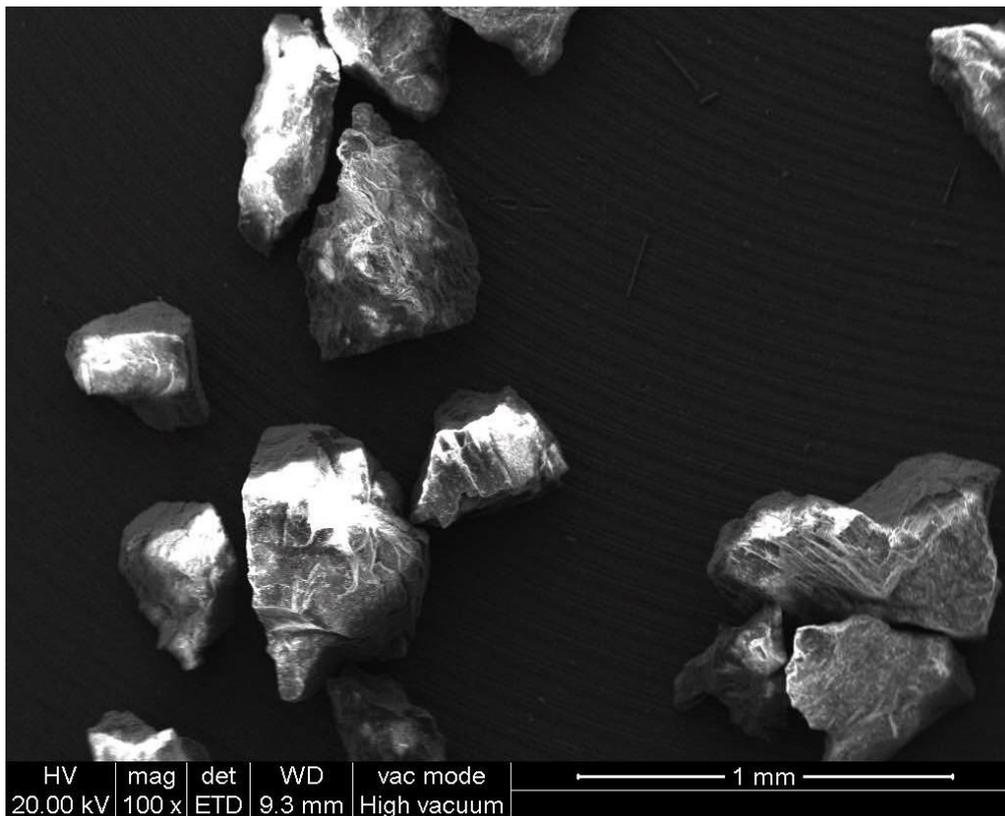
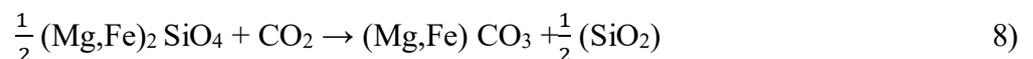


Figura 57- Vista generale di granuli di olivina all'interno del SEM dopo la prova nell'impianto

Sono stati analizzati tutti e tre i campioni, ricavati dalle tre prove a diverse temperature, con le stesse procedure.

Lo scopo dell'analisi era quella di poter trovare delle cristallizzazioni sulla superficie dei granuli dell'olivina che provassero che era effettivamente avvenuta la reazione di mineralizzazione all'interno del reattore. Dall'analisi con il microscopio elettronico sarebbe dovuta quindi risultare la presenza di carbonio, magnesio, ferro e ossigeno in alcuni punti e in altri silice e ossigeno in accordo con la reazione di diretta carbonatazione.



Purtroppo, dall'analisi attraverso lo spettro con il microscopio elettronico, non è stato possibile visualizzare questi elementi ma solo quelli che comunemente sono visibili in un campione di olivina forsteritica.

Questo comporta che probabilmente le condizioni imposte per la prova non sono state sufficienti per far avvenire la reazione in quanto il campione non ha adsorbito l'anidride carbonica la quale a sua volta non ha reagito con l'olivina per creare particelle di carbonato di magnesio. Nella Figura 59 è possibile però visualizzare alcuni granuli che sembrerebbero parzialmente corrosi sulla superficie,

dato che potrebbe indicare che il flusso di anidride carbonica avrebbe in qualche modo corrosivo e modificato l'olivina.

Tuttavia, anche dalle analisi con il micro-Raman i risultati non sono stati quelli attesi e i granuli sono costituiti da olivina come quella di partenza.

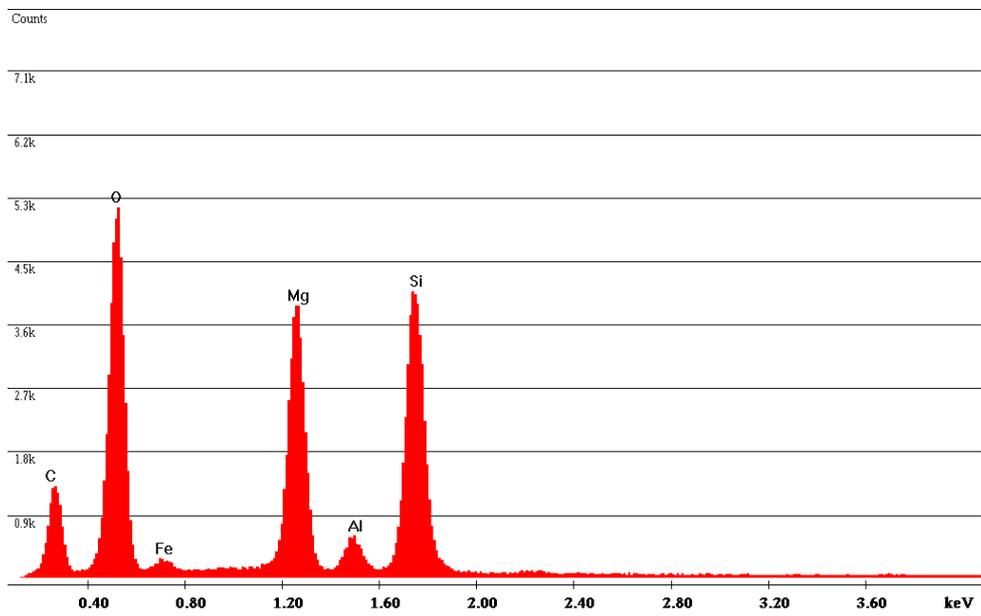
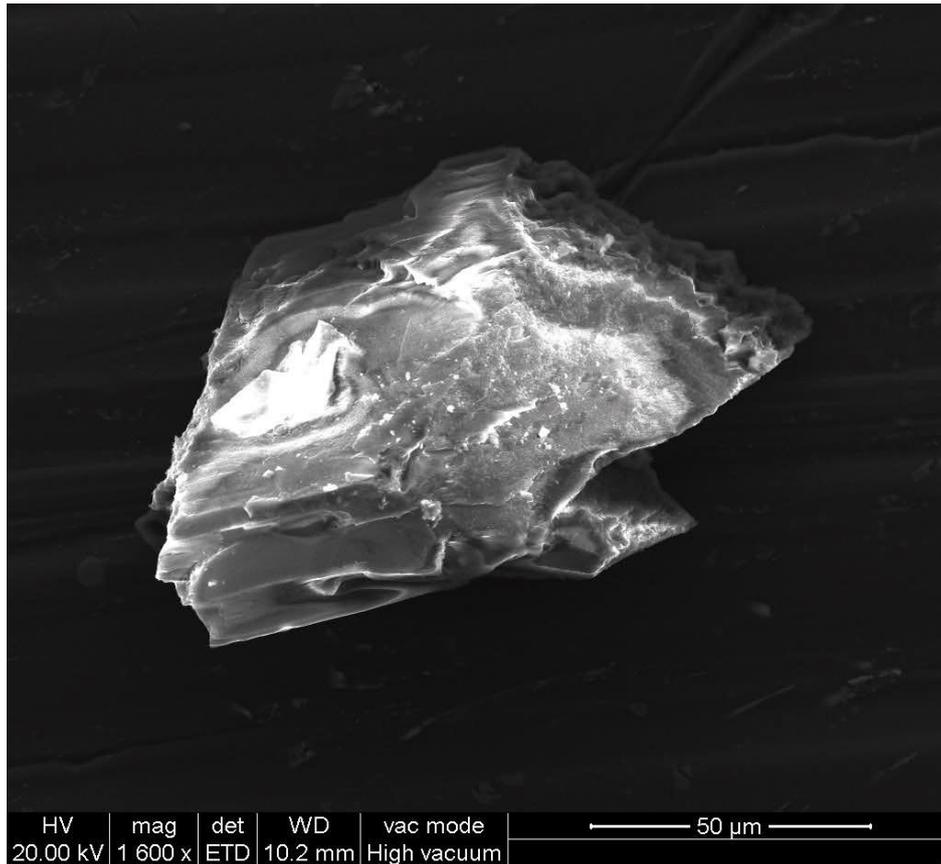


Figura 58- Granulo di olivina parzialmente corrosso sulla superficie e relativo spetto in cui compare anche il carbonio



Figura 59- Spettri ricavati dalle analisi con il micro-Raman che mostrano risultati differenti ma sempre legati alla famiglia delle olivine o altri silicati

Dalle prime prove condotte sui campioni della Nuova Cives non è stato quindi possibile dimostrare che potesse avvenire la reazione di carbonatazione senza l'utilizzo di un pretrattamento.

Probabilmente nel caso si fosse formata della magnesite sarebbe stato possibile osservare delle modifiche strutturali del granulo e un cambiamento nella sua superficie (come nel paper "*Factors affecting the direct mineralization of CO<sub>2</sub> with olivine*"); ciò è stato visualizzato solo su alcuni elementi che sono stati comunque in numero molto basso rispetto alla totalità dei granuli studiati.

Le modalità operative seguite sono state pressoché identiche a quelle del paper preso come guida per questa tesi salvo le differenze illustrate nel paragrafo precedente: il risultato di questa prova porta alla conclusione che probabilmente, senza vapore acqueo o senza pretrattamenti, con del materiale più grossolano e delle basse portate del flusso di gas, è molto difficile far avvenire la reazione a scala di laboratorio.

Questi risultati hanno portato alla decisione di replicare l'esperimento con il reattore ma utilizzando un flusso di azoto per pretrattare il campione e aumentando il tempo di contatto tra il flusso di anidride carbonica e l'olivina.

### **5.2.2) FASE B: Reazione di carbonatazione con pretrattamento del campione**

Per la seconda tipologia di prova effettuata sull'olivina della Nuova Cives è stata presa la decisione di operare ripetendo la prova con le stesse modalità ma operando un pretrattamento del campione in quanto senza condizionare il campione la prova non aveva fornito i risultati attesi.

Nella scelta di quale pretrattamento adoperare, è stata valutata la fattibilità del processo sia in funzione delle tecnologie disponibili nel laboratorio sia in funzione della velocità del trattamento in termini di costi e rendimenti.

I pretrattamenti utilizzati in questo tipo di sperimentazioni con materiali come l'olivina o il serpentino sono di diverse tipologie. Per esempio si può effettuare una macinazione sia a umido che a secco del campione per aumentarne la superficie specifica; la macinazione comporta che le particelle minerali vengano mescolate vigorosamente le une con le altre per aumentare ulteriormente la reattività creando dislocazioni nella struttura reticolare del minerale. Solitamente in questi casi il minerale viene ridotto a un diametro medio delle particelle di 75  $\mu\text{m}$  [54] ed è per questo che non è stato possibile adoperare questa tecnica di pretrattamento: il reattore, come spiegato precedentemente, poteva essere riempito solo con particelle con granulometria maggiore di 250 $\mu\text{m}$ .

Un altro tipo di pretrattamento è quello termico, con temperature maggiori di 580°C, in cui il calore provoca la progressiva rottura delle particelle che compongono il minerale e quindi anche in questo caso aumenta la superficie del minerale con cui l'anidride carbonica può reagire. Tuttavia l'energia richiesta per questo tipo di pretrattamento è notevole ed è possibile che la produzione di anidride carbonica prodotta per trattare il campione superi quella che effettivamente il campione riesce ad adsorbire; sono stati scartati anche tutti quei pretrattamenti che comportavano l'utilizzo di lavaggi acidi del campione in quanto potevano compromettere la materia prima [54].

Per questo lavoro di tesi è stato scelto di effettuare come pretrattamento un lavaggio del campione attraverso un flusso di azoto puro che, senza intaccare la struttura del campione, dovrebbe eliminare le particelle già adsorbite dal minerale ripulendo i pori e permettendo alla nuova superficie di reagire con l'anidride carbonica.

La granulometria e la tipologia di campione utilizzato per questa fase è la stessa della fase precedente: OS2 setacciato al vaglio da 250µm come granulometria minima. Anche l'apparecchiatura e il set up è rimasto lo stesso della Fase A.

La portata di azoto fatta passare all'interno del campione è stata di 100 ml/min per un'ora a 150°C: è stato scelto questo tempo e questa portata in quanto l'azoto è inerte e non si avrebbero reazioni con il campione anche in tempi maggiori.

Successivamente, sempre alla temperatura di 150°C, è stato riprodotto nuovamente l'esperimento con il passaggio di anidride carbonica con concentrazione dell'8% all'interno del reattore nel campione di olivina.

Anche in questo caso i dati ricavati dall'analisi e dal passaggio del gas sono stati raccolti e letti nel software e successivamente convertiti in grafici.

Purtroppo il risultato del grafico di questa fase è stato pressoché identico a quelli delle fasi precedenti: la curva di concentrazione dell'anidride carbonica non si è azzerata ma è rimasta anche in questo caso su valori del 5-6% indicando un andamento uguale a quello delle prove precedenti (Figura 61) da cui non era stato possibile ricavare riscontri positivi per la riuscita della reazione di carbonatazione.

Questi risultati, come dimostrato dal fatto che non è stato possibile visualizzare un abbassamento totale della curva, hanno indicato quindi che il campione, anche con queste condizioni operative, non stava assorbendo il gas.

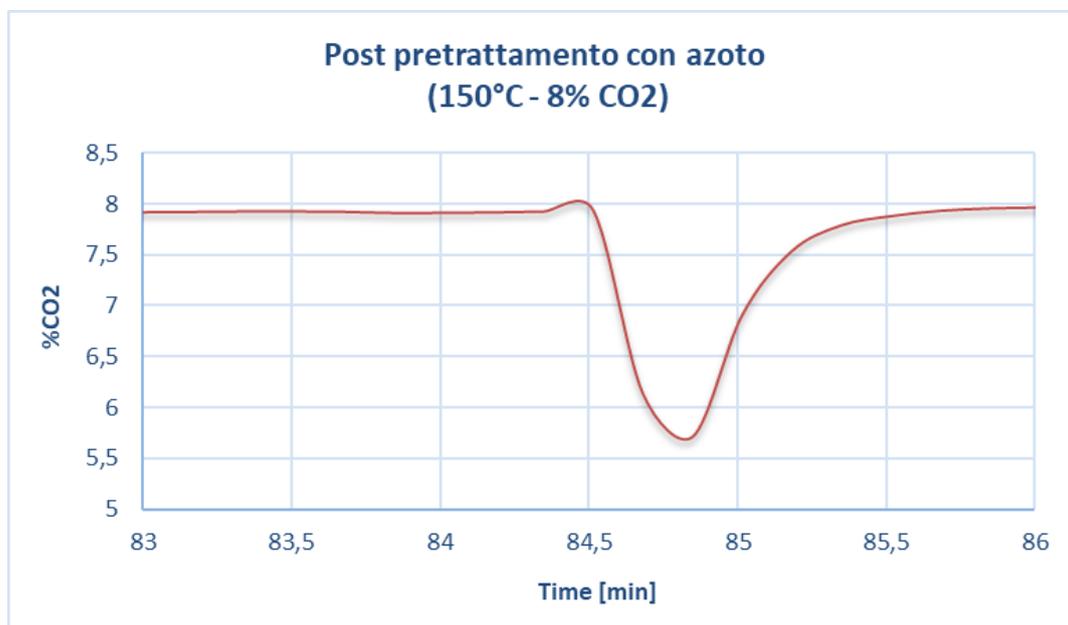


Figura 60-Grafico risultante dalla prova post trattamento con azoto

### 5.2.3) Fase C: Reazione di carbonatazione con desorbimento della CO<sub>2</sub> attraverso un flusso di azoto ad alte temperature

Una volta appurato che le modalità operative non permettevano di osservare dei risultati chiari, si è deciso di procedere in maniera differente. Anziché voler studiare come il campione adsorbiva l'anidride carbonica si è scelto di valutare quanto gas il campione era in grado di adsorbire.

È stato quindi condotto un nuovo tipo di prova con l'interesse di capire come avanzava nel tempo l'adsorbimento del gas nel campione una volta che esso era stato completamente ripulito dalla CO<sub>2</sub> che poteva già essere stata adsorbita naturalmente dal minerale.

Sempre attraverso l'uso della stessa apparecchiatura con bombole di gas, forno, reattore e analizzatore è stata quindi condotta una nuova prova su un nuovo campione dell'olivina della Nuova Cives.

Inizialmente con gradini di temperatura di 5°C al minuto è stato fatto passare dell'azoto attraverso il campione (OS2) nel reattore sino a una temperatura di 700°C. (Figura 62).

È stato quindi possibile studiare come l'anidride carbonica adsorbita naturalmente dall'olivina nell'ambiente naturale viene allontanata, quindi desorbita, e rimpiazzata da azoto: si è ottenuta così la relativa curva di desorbimento.

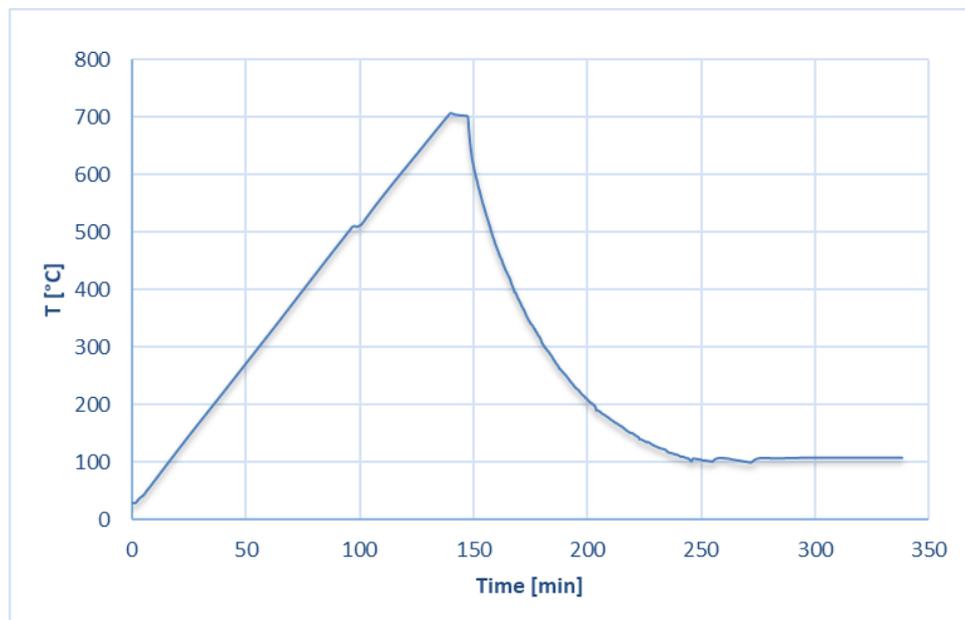


Figura 62- Crescita delle temperature sino a 700°C in funzione del tempo

Il picco di questa curva di desorbimento dell'anidride carbonica dovrebbe essere da dati di letteratura a 300-400°C; in questo caso il picco è stato riscontrato intorno ai 600-700°C. Questo picco corrisponde a quanta CO<sub>2</sub> il campione è in grado di adsorbire.

Dallo studio dell'area sottesa da questa curva è stato possibile ricavare il valore massimo di concentrazione di anidride carbonica che effettivamente potrebbe reagire con il campione ed è risultato, nel caso del presente studio, essere di sole 200 ppm ovvero una percentuale di CO<sub>2</sub> pari allo 0,02%.

È stato quindi immediatamente chiaro che questo tipo di olivina in queste condizioni operative ha avuto una bassissima capacità di assorbimento probabilmente dovuta ad una bassa area superficiale in cui può effettivamente avvenire la reazione.

In altre parole i campioni del minerale in questione si saturano immediatamente di anidride carbonica alle condizioni atmosferiche normali in cui si trovano (per natura in atmosfera la CO<sub>2</sub> è presente con concentrazioni dalle 200 alle 400 ppm).

Questo risultato è stato utile per comprendere come mai il campione, messo a contatto nel reattore con un flusso di anidride carbonica, non riesce a reagire e non ha inizio l'adsorbimento: il campione si satura così in fretta che la superficie non ha il tempo di reagire e far avvenire la reazione di carbonatazione.

Una volta terminata la fase di studio della curva di desorbimento è stata abbassata la temperatura dai 700°C sino a 100°C, aspettando che il sistema si stabilizzasse.

A questo punto l'esperimento è stato condotto come quelli già svolti; è stato però scelto di mandare un flusso di anidride carbonica alla concentrazione più bassa possibile in modo da provare a rallentare la velocità di saturazione del campione.

È stato quindi fatta passare all'interno del reattore che conteneva il campione di olivina OS2 un flusso di gas con una portata di 10 ml/min ad una concentrazione dell'1% (10000 ppm).

Anche in questo caso l'andamento è stato simile a quello delle prove precedenti: la concentrazione di abbassava leggermente senza arrivare allo zero. Questo confermerebbe la teoria che il campione si satura immediatamente anche solo a condizioni ambientali a 200 ppm: anche con la percentuale minima dell'1% non è avvenuta alcuna reazione di adsorbimento.

Si è quindi giunti alla conclusione che probabilmente questo tipo di olivina, con tali condizioni operative, ha una superficie specifica troppo bassa per far avvenire la reazione. I campioni ricavati da quest'ultima analisi sono stati comunque studiati attraverso il microscopio elettronico ma non è stato possibile notare nessun cambiamento sostanziale nella conformazione minerale.

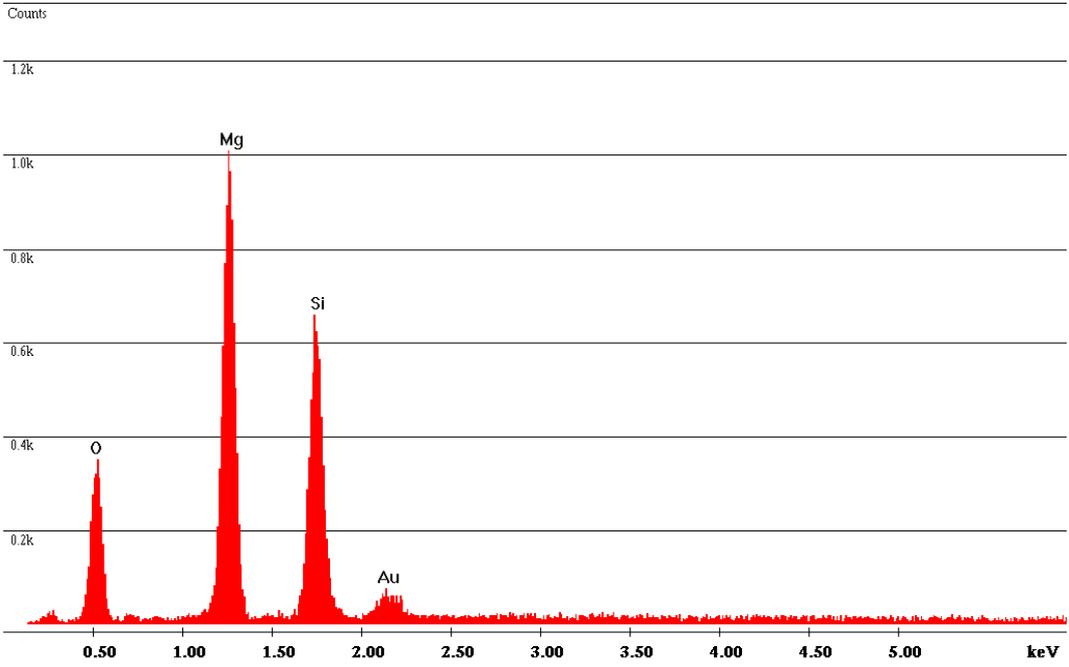
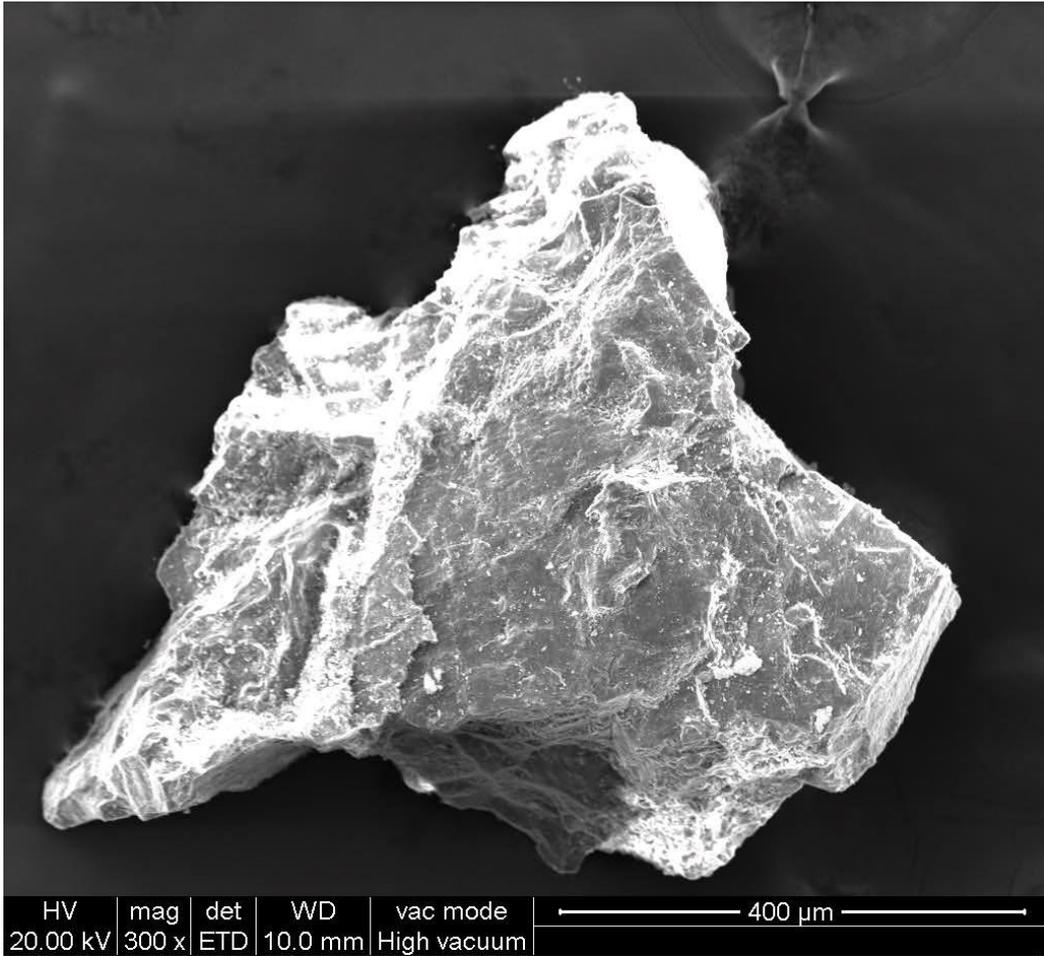


Figura 61- Campione OS2 fase C

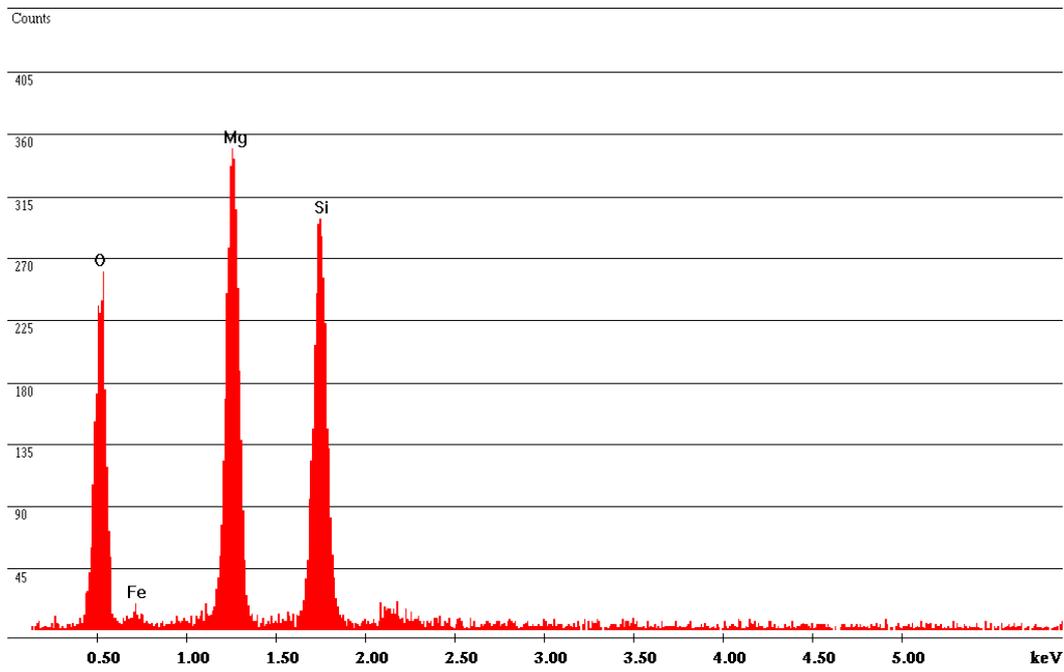
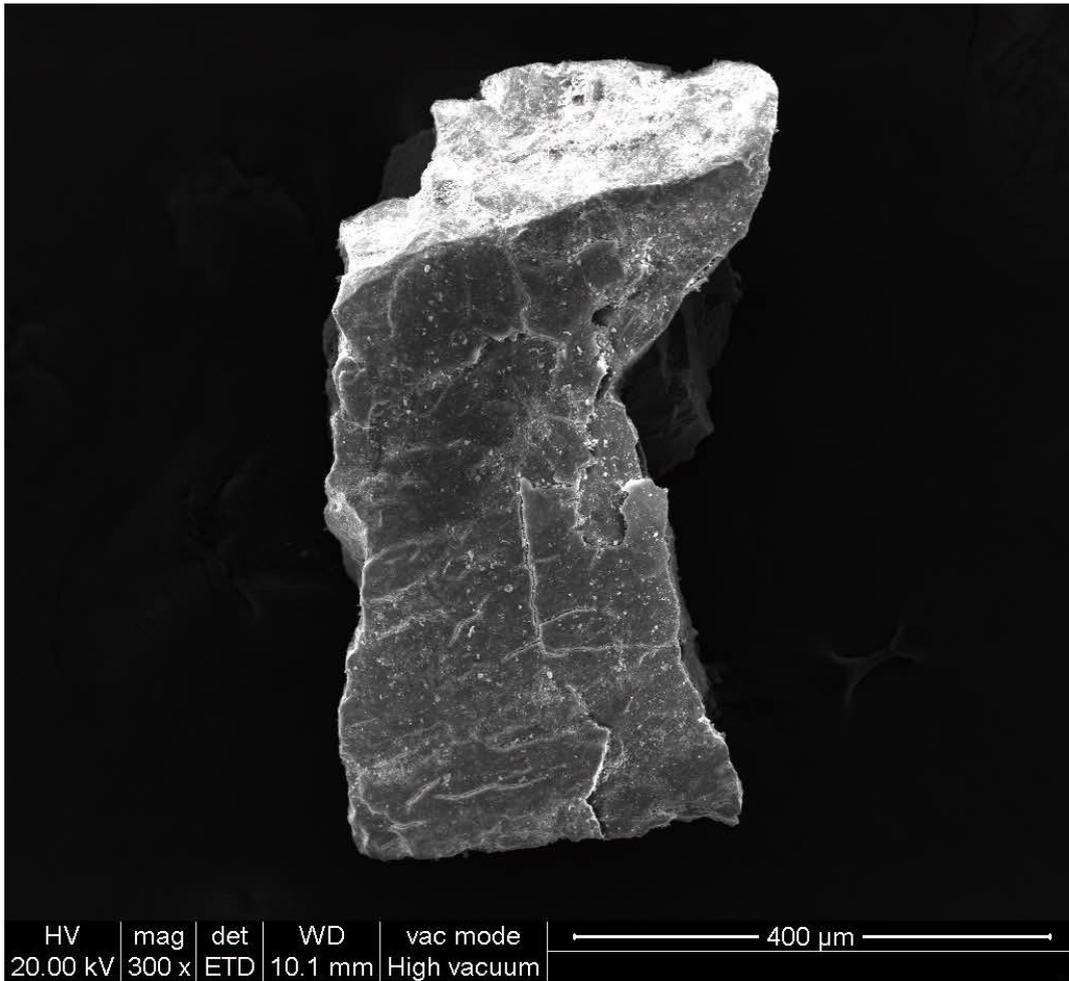


Figura 62- Campione OS2 fase C

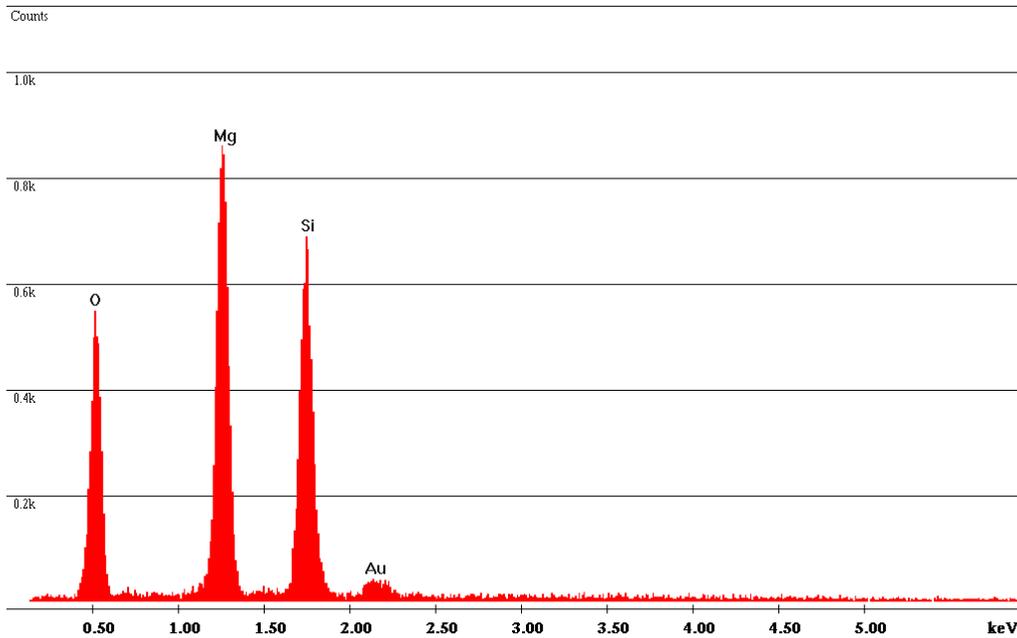
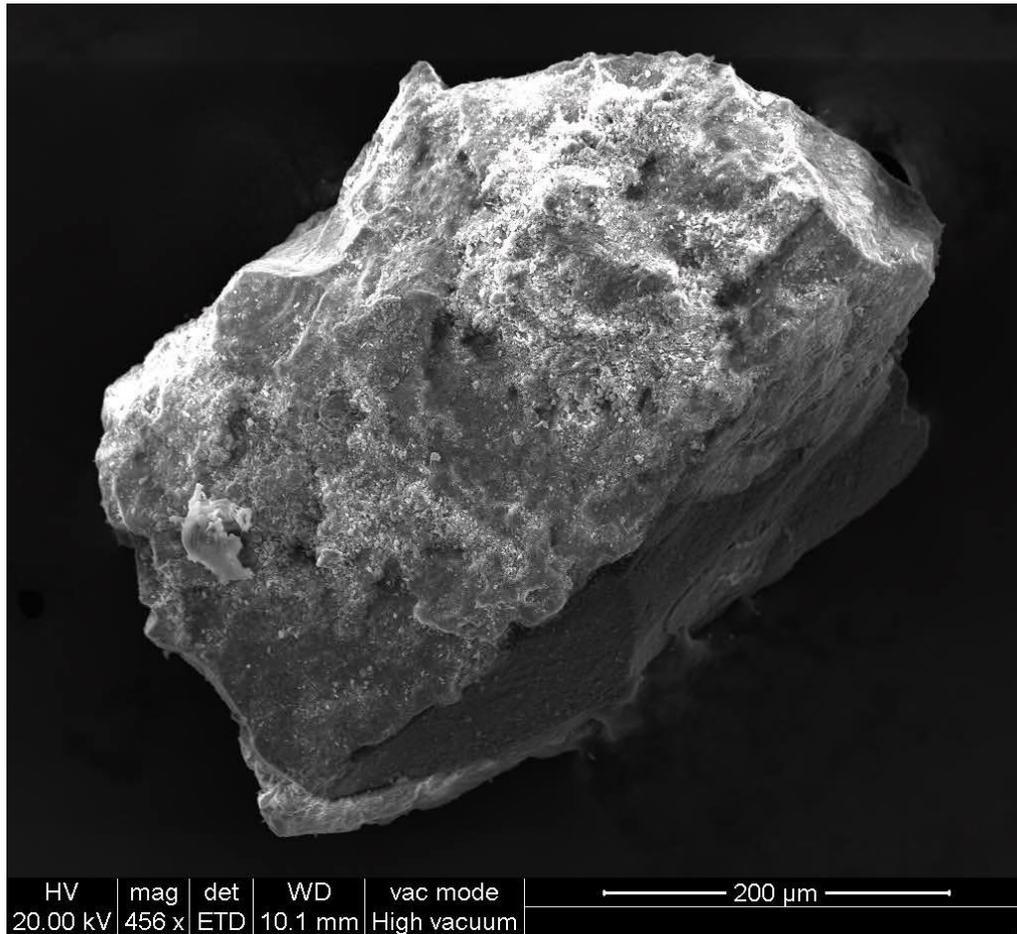


Figura 63- Campione OS2 fase C

## CAPITOLO 6: DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Questo studio ha cercato di rispondere principalmente alla domanda “È possibile dimostrare che l’olivina delle miniere della Nuova Cives è un minerale in grado di catturare l’anidride carbonica che si trova nell’atmosfera anche senza pretrattamenti e in tempi brevi?”.

A tal fine è stata condotta un’indagine sui campioni forniti dalla società Nuova Cives attraverso prove di caratterizzazione del minerale e mediante prove in laboratorio con l’utilizzo di un reattore.

I campioni non sono stati pretrattati: uno degli scopi di questa tesi è stato proprio quello di valutare se questo minerale potesse essere venduto o proposto ai clienti come adsorbente di anidride carbonica senza modifiche e condizionamenti successivi ai normali processi di lavorazione in impianto.

Le risposte dei test di caratterizzazione del materiale eseguite nel presente studio attraverso prove diffrattometriche, SEM/EDS, micro-RAMAN e prove meccaniche sono state univoche: il materiale trattato dalla Nuova Cives è olivina forsteritica e, in quanto tale, ricca di magnesio.

Per quanto riguarda le prove eseguite in laboratorio si è cercato di studiare e replicare delle modalità operative già eseguite in altri studi in modo da poter comparare i risultati tra le differenti tipologie di minerali olivinici.

In particolare, seguendo il paper del professor Soonchul Kwon della scuola di Ingegneria Civile e Ambientale del Georgia Institute of Technology “Factors affecting the direct mineralization of CO<sub>2</sub> with olivine” del 2011, è stato costruito un impianto sperimentale a scala di laboratorio per verificare se, come accade nel paper del professor Soonchul, anche l’olivina prelevata dai giacimenti della Nuova Cives è in grado di subire una reazione di carbonatazione se messa a contatto con un flusso di anidride carbonica.

I campioni dell’azienda sono stati sottoposti a differenti prove all’interno del reattore, inizialmente senza un pretrattamento del campione, e successivamente cercando di favorire la reazione attraverso alte temperature e un flusso aggiuntivo di azoto fatto passare prima del flusso di CO<sub>2</sub>.

In particolare i campioni sono stati messi a contatto all’interno del reattore con un flusso di anidride carbonica, con concentrazioni all’8% e portata di 100 ml/min, all’interno di una fornace riscaldata a varie temperature (150/175/200°C).

Il successivo studio al micro-RAMAN e al microscopio elettronico SEM/EDS dei campioni trattati, non ha rivelato che fosse avvenuta la reazione di carbonatazione attesa per l’assenza di cristalli di neoformazione sulla superficie dei granuli di olivina, come ad esempio formazioni di carbonato di magnesio o cristalli di silice. Infatti, la presenza di questi cristalli, secondo quanto riscontrato dal professor Soonchul, avrebbe confermato l’avvenuta reazione di carbonatazione.

Anche utilizzando un lavaggio con un flusso di azoto a 150°C per un tempo prolungato i risultati sono stati negativi.

Nell'ambito del presente lavoro, le modalità con cui sono state eseguite le prove sono simili a quelle utilizzate nel paper di riferimento ma con qualche variante dovuta all'impossibilità di replicare la prova con le stesse portate, potenze e granulometria del campione.

I limiti sono stati legati forse principalmente alla portata del flusso di gas che nel presente caso non poteva superare i 100 ml/min poiché non potevano essere supportate portate maggiori dall'impianto sperimentale; la portata dell'esperimento condotto nel paper arriva infatti sino a valori cinque volte maggiori. Per gli stessi motivi sono stati limitanti anche i valori di concentrazione del flusso di anidride carbonica che arrivava nel paper sino a valori del 20% contro 8% nel presente lavoro.

Inoltre un grosso limite è stato legato all'impossibilità di sperimentare quanto già verificato da Soonchul che dichiara di aver ottenuto i migliori risultati inserendo nel processo un flusso di vapore acqueo. Ancora, un fattore che ha sicuramente contribuito a frenare la reazione è stata la granulometria utilizzata all'interno del reattore durante la prova. Come confermato dallo studio della letteratura, con granulometrie maggiori di 20 µm, la reazione e cattura della CO<sub>2</sub> per adsorbimento non è favorita a causa delle basse superfici specifiche [39] [40].

Nel reattore del presente lavoro è stata utilizzato un campione di olivina con i granuli di misura minima di 250 µm in quanto, con granulometrie inferiori, il campione avrebbe intasato il reattore impedendo al flusso di CO<sub>2</sub> di arrivare all'analizzatore.

Verosimilmente è per quest'insieme di motivi che non è stato possibile arrivare allo stesso tipo di conclusioni riportate nel paper: tutte le differenze evidenziate hanno portato a risultati diversi rispetto a quelli attesi e attualmente non è stato possibile provare che effettivamente il minerale estratto dalla Nuova Cives sia in grado di catturare l'anidride carbonica in condizioni di pressione e temperatura normali e senza l'utilizzo di pretrattamenti.

Molte prove sarebbero ancora da sviluppare sul tema in oggetto: una raccomandazione per ulteriori ricerche future potrebbe essere quella di utilizzare una granulometria molto inferiore rispetto a quella utilizzata nel presente lavoro. Anche lo studio in autoclave potrebbe risultare ottimale per questo tipo di prova in modo da valutare come il campione si comporta a varie pressioni e temperature.

La questione dei pretrattamenti inoltre rimarrebbe un argomento valido da trattare in quanto sarebbe da stimare come e quanta anidride carbonica si produrrebbe pretrattando l'olivina con metodi meccanici e termici rispetto a quella che effettivamente il campione è in grado di adsorbire; sarebbe quindi da valutare tutta la fattibilità del ciclo e successivamente creare dei prototipi funzionali all'adsorbimento della CO<sub>2</sub> prodotta da sorgenti inquinanti.

## Bibliografia

- [1] IPCC, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, 2013, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- [2] IPCC, *Future Climate Extremes and Their Effects*, Intergovernmental Panel on Climate Change, *Population and Development Review*, June 2012, Vol.38, pp.383-386
- [3] World Meteorological Organization, *Statement on the state of the global climate in 2018*, Svizzera, 2019
- [4] IPCC, *Global Warming of 1.5°C*, 2018, Incheon, Republic of Korea
- [5] Freund P., *Progress in understanding the potential role of CO<sub>2</sub> storage*, in: GHGT-5. Proceedings of the 5th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Cairns (Australia), Sydney, 2000
- [6] EEA, *Climate change, impacts and vulnerability in Europe 2012, An indicator-based report*, Luxembourg Office for Official Publications of the European Union, 2012
- [7] McGregor, Glenn, *Meteorological risk :extreme temperatures in Science for disaster risk management 2017 : knowing better and losing less*, Luxembourg, Publications Office of the European Union, 2017 pp. 257-270
- [8] IPCC, *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC*, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- [9] F. Katiraei and J. R. Aguero, *Solar PV Integration Challenges*, *IEEE Power and Energy Magazine*, vol. 9, no. 3, pp. 62-71, May-June, 2011
- [10] J. W. Tester, E. M. Drake, M. J. Driscoll, M. W. Golay, W. A. Peters, *Sustainable Energy*, MIT Press, Cambridge, Mass, 2005, 846 pp
- [11] G. M. Masters, *Renewable and Efficient Electric Power Systems*, New York, 2004, 654 pp
- [12] IPCC, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, UK., 2005, pp 431
- [13] Gale J, Davison J, *Transmission of CO<sub>2</sub>. Safety and economic considerations*, 6th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Kyoto, 2002
- [14] IPCC, *Carbon Dioxide Capture and Storage (Capitolo 3) Capture of CO<sub>2</sub>*, Cambridge University Press, UK. pp 431, 2005
- [15] IPCC, *Carbon Dioxide Capture and Storage, (Capitolo 4) Trasport of CO<sub>2</sub>*, Cambridge University Press, UK. pp 431, 2005

- [16] IPCC, *Carbon Dioxide Capture and Storage (Capitoli 5,6,7)*, Cambridge University Press, UK. pp 431, 2005
- [17] Carapellucci R, Milazzo A., *Membrane systems for CO<sub>2</sub> capture and their integration with gas turbine plants*, Institution of Mechanical Engineers Part a-Journal of Power and Energy, 2003
- [18] Herzog H J., *Carbon Sequestration via Mineral Carbonation: Overview and Assessment*, MIT Laboratory for Energy and the Environment, Cambridge, Massachusetts, 2002
- [19] B. Garcia, V. Beaumont, E. Perfetti, V. Rouchon, D. Blanchet, P., *Experiments and geochemical modelling of CO<sub>2</sub> sequestration by olivine: Potential quantification*, 2012
- [20] G. Carobbi, F. Mazzi, G. Bernardini, *Trattato di Mineralogia*, vol.1, 684-688, 1983
- [21] C. Klein, *Mineralogia*, Capitolo 11, Prima Edizione Italiana, Zanichelli, p. 417- 418, 2004
- [22] A. Peccerillo, D. Perugini, *Introduzione alla petrografia ottica*, 130-133, 2003
- [23] L. Morbidelli, *Le Rocce e i loro costituenti*, terza edizione, 97-100, 2014
- [24] W. A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *Introduzione ai minerali che costituiscono le rocce*, 1994
- [25] Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker, Stanley T. Krukowsk, *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses*, 2006
- [26] B. A. Kennedy, Bruce A. Kennedy, *Surface Mining*, Second Edition, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 1990
- [27] Soonchul Kwon, *Mineralization for CO<sub>2</sub> sequestration using olivine sorbent in the presence of water vapor*, 2011
- [28] Balaz, P., E. Turianicova, M. Fabian, R.A. Kleiv, J. Briancin, A. Obut, *Structural changes in olivine (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> mechanically activated in high-energy mills*, International Journal of Mineral Processing, 2008
- [29] IPCC, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, UK., 2005, pp 431
- [30] O'Connor, W.K., D.C. Dahlin, D.N. Nilsen, R.P. Walters, and P.C. Turner, *Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid*, 25th international technical conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, Florida, 2000
- [31] O'Connor, W.K., D.C. Dahlin, D.N. Nilsen, G.E. Rush, R.P. Walters, and P.C. Turner, *CO<sub>2</sub> storage in solid form: a study of direct mineral carbonation*, 5th international conference on greenhouse gas technologies, Cairns, Australia. 2000
- [32] Lackner, K.S., C.H. Wendt, D.P. Butt, E.L. Joyce, and D.H. Sharp, *Carbon-Dioxide Disposal in Carbonate Minerals*, p. 1153-1170. , 1995

- [33] Roelof D.Schuiling, Elke Praagman, *Olivine Hills: Mineral water against climate change*, 2009
- [34] Francesc Montserrat, Phil Renforth, Jens Hartmann, Martine Leermakers, Pol Knops, Filip J. R. Meysman, *Olivine Dissolution in Seawater: Implications for CO<sub>2</sub> Sequestration through Enhanced Weathering in Coastal Environments*, 2017
- [35] Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J., *Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation*, Technol Report; Energy Research Centre of the Netherlands: Petten, The Netherlands, December 2005
- [36] Santos, R, Verbeeck,W, Knops, P., Rijnsburger, K., Pontikes, Y.,Gerven, T., *Integrated mineral carbonation reactor technology for sustainable carbon dioxide sequestration: “CO<sub>2</sub> Energy Reactor”*, Energy Procedia, 2013
- [37] Bremen, A.M., Mhamdi, A., Mitsos, A., *Mineral carbonation model status update*, Aachen, Germany, 2018
- [38] Rahmani, O., Junin, R., Tyrer, M., Mohsin, R., *Mineral carbonation of red gypsum for CO<sub>2</sub> sequestration*, Energy Fuels, 2014
- [39] Béarat, H., McKelvy, M., Chizmeshya, A., Gormley, D., Nunez, R., Carpenter, R., *Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of Passivating layer formation*, Environ Sci. Technol., 2006
- [40] Srecko Stopic, Christian Dertmann, Giuseppe Modolo, Philip Kegler, Stefan Neumeier, et. al., *Synthesis of Magnesium Carbonate via Carbonation under High Pressure in an Autoclave*, 2018
- [41] C. D’Amico- F. Innocenti, F.P. Sassi, *Magmatismo e metamorfismo*, UTET, 1987
- [42] Comune Di Castellamonte, *Piano Regolatore Generale Comunale Variante Generale Al Prgc*, 2017
- [43] Daniele Regis, Guido Venturini, Martin Engi, *Geology of the Scalero valley – Sesia Zone (Italian Western Alps)*, Journal of Maps, 2016
- [44] Roberto Compagnoni, *The Sesia-Lanzo zone, high pressure, low temperature metamorphism in the austroalpine continental margin*, Rendiconti Società Italiana della Mineralogia e Petrologia, 1977
- [45] Elter G., Elter P., Sturani C., Weidmann M., *Sur la prolongation du domaine ligure de l’Apennin dans le Monferrat e les Alpes et sur l’origine de la Nappe de la Simme s.l. des Prealpes romandes et chablaisiennes*, 1966
- [46] Rigaku Corporation and its Global Subsidiaries, *SmartLab SE Automated Multipurpose X-ray Diffractometer X-ray diffraction (XRD) analysis with advanced Guidance expert system software*
- [47] J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Frevel, *Chemical Analysis by X-Ray Diffraction*, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1938

- [48] Hideo Toraya, *Introduction to X-ray analysis using the diffraction method*, Rigaku Journal, 2016
- [49] Morbidelli Lucio, *Appendice 1: I raggi X e le loro applicazioni*, Le Rocce e i loro Costituenti 2014
- [50] Franco Russo, *Il Microscopio Elettronico a Scansione SEM e la Microanalisi a Dispersione di energia EDS nelle Scienze della Terra*, Dipartimento di scienze della terra, 1992
- [51] Howell G., Edwards M., Ian R. Lewis., *Handbook of Raman Spectroscopy*, Taylor and Francis Group, 2001
- [52] Soonchul Kwon et. al., Factors affecting the direct mineralization of CO<sub>2</sub> with olivine, 2011
- [53] Soonchul Kwon, Maohong Fan, Herbert F. M. DaCosta, Armistead G. Russell, *Mineral carbonation using natural olivine sorbent in the presence of water vapor*, 2011
- [54] Stephen A., Rackley B., *Carbon Capture and Storage*, Gulf Professional Publishing, 2010
- [55] Parchi e riserve del Canavese- Le aree protette <http://www.parks.it/parchi.canavese/par.php>
- [56] Francesco Prinetti, *Brevi note per i botanici sulle rocce ofiolitiche*
- [57] A. Armigliato, U. Valdrè, A. Armigliato [et al.], *Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*, Bologna: Università degli studi di Bologna, Laboratorio di microscopia elettronica, 1980-1981
- [58] Charles D. Keeling, J. Alexander Adams, *Atmospheric carbon dioxide variations at the South Pole*, Scripps Institution of Oceanography, University of California at Sun Diego, La Jolla, California, USA, 1976
- [59] Kyoto Protocol, *The United Nations framework convention on climate change*, United Nation 1998
- [60] Mark Z. Jacobson, *Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security*, 2008
- [61] Hannah Ritchie, Max Roser, *Renewable Energy: Global renewable energy consumption over the long-run*, 2019
- [62] Nuova Cives SRL, <http://www.nuovacives.com/azienda.php>
- [63] Claudio Oggeri, *Determinazioni chimico petrografiche su minerali di olivina per Nuova Cives Srl*, Politecnico di Torino, 2015