

# NOBILITAZIONE CARTONGESSO RICICLATO

## *Risultati del Progetto SARR*

Lingua	Parole Chiave
IT	Economia Circolare, Cartongesso riciclato, Trattamento Rifiuti, Proprietà fotocatalitiche, Proprietà antimicrobiche/antimuffa

**Data:** Marzo 2021

**Autori:** Vari

**DSMN Università Cà Foscari di Venezia**

**Crossing srl**

**Chimicambiente srl**



**FORESTAORO VENETO**



## Allegato A1



Un moltiplicatore di opportunità.  
Da non lasciarsi sfuggire.

# **DELIVERABLE PROGETTO SARR AZ. 2.2 DATI TECNICI SULLE CARATTERISTICHE DEL MATERIALE FINITO**

MARZO 2021

DSMN Università Ca' Foscari  
Crossing srl  
Chimicambiente srl



## PREMESSA

Uno degli scopi dell'azione 2.2 del progetto SARR è quello di individuare un sistema efficace per il recupero del cartongesso, in modo da conferirne caratteristiche “nobilitate” rispetto al suo stato di partenza. Durante le ultime fasi del progetto SARR, l'attenzione è stata focalizzata su questo obiettivo, proponendo due processi di modifica chimica del gesso recuperato dal cartongesso di scarto. A tal proposito, il suddetto Deliverable si dividerà in due fasi operative, sulla base del trattamento applicato:

- **Sezione 1**: Conferimento della proprietà fotocatalitica;
- **Sezione 2**: Conferimento della proprietà antimicrobica/antimuffa.

Oggi giorno, l'uomo passa la maggior parte del suo tempo in ambienti chiusi, dove l'aria è più ricca di inquinanti (VOC, NO<sub>x</sub> e CO), presenti a causa di sottoprodotti di combustione, equipaggiamento d'ufficio (come stampanti o computer) oppure materiali di costruzione.

Questo Deliverable vuole contribuire alla ricerca scientifica che si concentra nel migliorare questa situazione d'inquinamento aereo, cercando di rimuovere gli inquinanti mediante varie tecniche, tra le quali si ricordano l'assorbimento, l'ozonizzazione e l'ossidazione fotocatalitica.<sup>1</sup>

Quest'ultima è la tecnologia che il Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi (DMSN) dell'Università Ca' Foscari di Venezia ha selezionato per la modifica chimica del gesso di riciclo, data la buona capacità di eliminare inquinanti anche a bassa concentrazione (nell'ordine di parti per milione) e, soprattutto, data la possibilità di lavorare a temperatura ambiente,<sup>2</sup> accogliendo le esigenze dei partner di progetto.

L'ossidazione fotocatalitica si basa sull'interazione tra un catalizzatore semiconduttore e la luce ultravioletta: i fotoni vengono assorbiti dal semiconduttore su cui si generano degli squilibri di carica negativa, in grado di ossidare gli inquinanti organici, portando alla produzione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Figura 1).<sup>1-5</sup>

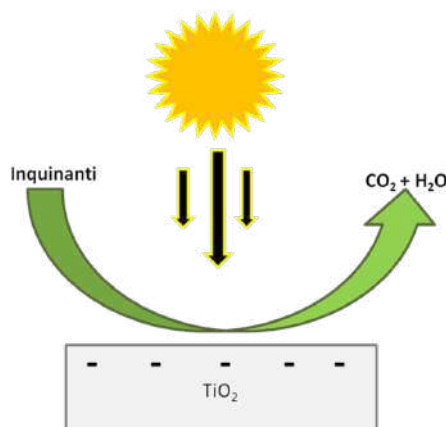


Figura 1. Schema Ossidazione Fotocatalitica.

La modifica chimica condotta durante la prima fase operativa è stata realizzata aggiungendo al gesso recuperato varie quantità di **TiO<sub>2</sub> P-25** (Degussa), costituita dalle fasi di anatasio e rutilo in rapporto di circa 3:1. Questo composto chimico è stato scelto poiché è un catalizzatore semiconduttore, facilmente reperibile e dal basso costo, ma, soprattutto, il più attivo fotocataliticamente.<sup>6</sup>

La modifica chimica condotta, invece, durante la seconda fase operativa è stata realizzata, collaborando con il gruppo di ricerca di Crossing srl.

Si sono “nobilitate” le caratteristiche del gesso riciclato rispetto al suo stato di partenza, applicandovi la tecnologia sviluppata da Crossing srl, valutandone la stesura e l’eventuale interazione con il colore applicato.

Due dei temi più d’interesse nel campo dell’edilizia, infatti, sono la salubrità degli edifici e la durabilità delle opere. È noto, infatti, che il danneggiamento, anche profondo, della pietra, dipende dall’attacco di microorganismi, quali, per esempio, muffe, batteri, microbi ed alghe.

Da ciò ne deriva il deterioramento di intonaci, rivestimenti, pitture e affreschi, con conseguente nascita di problematiche, come l’infiltrazione acquosa e l’insorgere di allergie cutanee e respiratorie.<sup>7</sup>

La ricerca scientifica per la produzione di antimicrobici è in continuo sviluppo, non solo per un’applicazione nell’ambito dell’edilizia ma anche, per esempio, nell’ambito del packaging alimentare, dei tessuti e nel campo sanitario.<sup>8-11</sup>

In commercio sono disponibili molte classi differenti di agenti antimicrobici sia di origine organica sia di origine inorganica, raggruppabili in quattro categorie differenti:<sup>9</sup>

1. Ossidanti, come cloro e perossidi;
2. Composti elettrofili, come argento, mercurio e rame;
3. Biocidi organici, come formaldeide e isotiazolinoni;
4. Biocidi cationici, come i composti quaternari di ammonio (QAs).

La ricerca di Crossing srl si è focalizzata sullo sviluppo di biocidi cationici, in particolare proprio sui sali di ammonio quaternario (Figura 2), in quanto manifestanti sia natura battericida che fungicida.

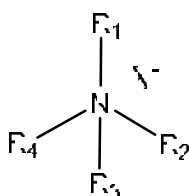


Figura 2. Sale di Ammonio Quaternario (QAs), dove X<sup>-</sup> rappresenta l'anione che bilancia la carica positiva dell'azoto.

Le proprietà antimicrobiche dei QAs sono definite dall'interazione tra l'atomo di azoto quaternario, caricato positivamente, e le teste con parziale carica negativa degli acidi fosfolipidici, costituenti la membrana cellulare batterica. L'attività battericida e fungicida del sale di ammonio quaternario è direttamente proporzionale alla lunghezza della sua catena alchilica, la quale infatti conferisce lipofilità al composto, permettendone la penetrazione tra le catene idrofobiche della membrana cellulare batterica, con la conseguente uccisione/inibizione del batterio stesso.<sup>12-13</sup>

Si riporta di seguito la procedura applicata e i risultati osservati per entrambe le fasi operative.



## SEZIONE 1 - CONFERIMENTO DELLA PROPRIETA' FOTOCATALITICA

Il DSMN UNIVE ha, dapprincipio, creato dei piccoli campioni per valutare la quantità più vantaggiosa di  $\text{TiO}_2$  da aggiungere, in termini di stabilità fisica del prodotto di gesso finale e di effetto fotocatalitico. Una volta definito il rapporto gesso/ $\text{TiO}_2$  migliore si è proceduto con un piccolo scale up passando da provini dalle dimensioni di  $2 \times 2 \times 0.5$  cm a lastre dalle dimensioni di  $25 \times 18 \times 0.5$  cm.

Sono stati confezionati quattro diversi campioni di gesso (recuperato dal cartongesso di scarto di tipo "standard"), miscelandolo con percentuali in peso differenti di  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P-25) e, per ciascuno, si è fatto il rispettivo doppiante per valutare la ripetibilità dell'esperimento.

3g di gesso recuperato sono stati amalgamati con differenti percentuali di P-25 (1, 3, 7 e 10% in peso) e con acqua (q.b.), al fine di ottenere una "pappetta" facilmente maneggevole, riposta quindi in una formina quadrata ( $2 \times 2 \times 0,5$  cm). I campioni sono stati lasciati riposare all'aria per 24h e, successivamente, sono stati fatti asciugare per una notte intera in stufa a  $40^\circ\text{C}$  (Tabella 1, Provini Tal Quali). Già componendo i provini, si è osservato che i campioni con il 7% e il 10% in peso di P-25 hanno una consistenza friabile e dunque rimangono difficilmente compatti. Le percentuali in peso dell'1% e del 3% tengono la forma e non si sgretolano. Una volta asciutti, i provini sono stati tinti con un colorante che mimasse l'inquinante.<sup>4,5</sup> Si è scelto a tale scopo una soluzione  $10^{-2}$  M di blu di metilene in acqua. Il campione esplica la sua capacità fotocatalitica deteriorando il colorante sopra applicato: più il colore sbiadisce e più il provino è attivo all'ossidazione fotocatalitica. Una volta colorato il gesso modificato lo si lascia asciugare all'aria per 24 h (Tabella 1, Provini Tinti).

**Tabella 1. Aspetto dei provini tal quali e tinti confezionati dopo l'asciugatura.**

Provini Tal Quali	Provini Tinti	+ % in peso di $TiO_2$
		0%
		1%
		3%
		7%
		10%

I provini sono stati esposti alla luce di una lampadina alla distanza di 25 cm, per un totale di 120 h. L'attività fotocatalitica è stata monitorata cromaticamente mediante documentazione fotografica per tutto il periodo di esposizione. In Tabella 2 si riportano le immagini dell'inizio e della fine del monitoraggio per un confronto.

**Tabella 2. Monitoraggio dell'effetto fotocatalitico.**


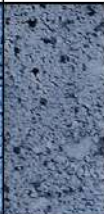

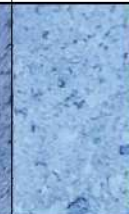
24 h	120 h	+ % in peso di $TiO_2$
		0%
		1%
		3%
		7%
		10%

I provini presentanti le percentuali in peso di P-25 mostrano fin da subito (dopo solo 24 h di esposizione) un cambiamento di colore rispetto il provino di cartongesso tal quale. Il colore sbiadisce notevolmente dimostrando così una buona capacità fotocatalitica. Come già si era accennato, i provini addizionati con il 7% e il 10% di  $TiO_2$  P-25 (soprattutto con il 10%) si sono sgretolati rendendo tale sistema inefficace. Sembra, tuttavia, che l'attività fotocatalitica sia la stessa

dalla percentuale di  $\text{TiO}_2$  P-25 del 3% in peso al 10%, per cui il provino con un'attività più efficace, considerando anche la sua stabilità fisica in quanto non si sgretola, è proprio quello addizionato al 3% in P-25.

Dati i buoni risultati, si è proceduto alla composizione di una lastra dalle dimensioni di 25x18x0.5 cm, applicandovi la stessa procedura di modifica chimica ma aggiungendovi solo il 3% in peso di  $\text{TiO}_2$ , essendo il buon compromesso tra stabilità fisica del prodotto finale e l'effetto fotocatalitico. La lastra, infatti, rimane compatta, anche una volta dipinta, e si presenta al tatto solida. Si riporta in Tabella 3 il monitoraggio cromatico dopo varie ore di esposizione alla luce della lampadina, per un totale di 120 h:

**Tabella 3. Monitoraggio dell'effetto fotocatalitico.**

24 h	72 h	100 h	120 h
			

Come si può osservare dalla Tabella 3, si ha un'evidente variazione cromatica nel tempo della lastra di gesso riciclato. Il blu di metilene, che come già affermato mima l'inquinante, schiarisce notevolmente durante il periodo di esposizione, confermando la buona attività fotocatalitica della  $\text{TiO}_2$  P-25, anche solamente al 3% in peso.



## SEZIONE 2 - CONFERIMENTO DELLA PROPRIETA' ANTIMICROBICA/ANTIMUFFA





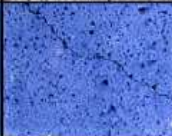
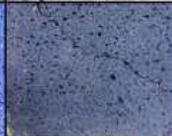
Il DSMN UNIVE ha collaborato con Crossing srl per la modifica chimica del gesso riciclato fotocatalitico, conferendogli proprietà antimicrobico e/o antimuffa permanente.

Si è proceduto con la produzione di due lastre di gesso fotocatalitico con la stessa metodologia descritta nella Sezione 1. Per la valutazione visiva dell'attività fotocatalitica, invece, si sono esposte le due lastre alla luce del giorno, mimando le consuete condizioni di esposizione quotidiana solare.

Le due lastre sono state confezionate con le dimensioni di 8,5x11x0,5 cm e sono state preparate con il gesso riciclato, finemente sminuzzato, arricchito con un 3% in peso di TiO<sub>2</sub>. Una delle due è stata colorata con il Blu di Metilene per la valutazione dell'attività fotocatalitica mentre l'altra è stata lasciata tal quale. Su di entrambe è stato steso, mediante aerografo, un film con all'interno un agente antimicrobico disciolto in un solvente organico.

Si riporta il monitoraggio in Tabella 4:

**Tabella 4. Monitoraggio dell'effetto fotocatalitico e del coating antimicrobico.**

	0 h	1 mese	2 mesi
Tal Quale			
+ Blu di Metilene			

Come si può osservare dalle immagini sopra riportate non è possibile distinguere il film di antimicrobico applicato, in quanto, una volta asciutto, risulta incolore e inodore. Come si può osservare dalla Tabella 4, già dopo un mese di esposizione alla luce solare, per la lastra colorata con il blu di metilene, si osserva una buona attività fotocatalitica, in quanto il colore perde notevolmente di intensità. Ancora più evidente è l'effetto fotocatalitico dopo due mesi, poiché il colore scolorisce in maniera consistente. Molto interessante è il fatto che non sembra esservi alcuna interazione tra il blu di metilene e l'antimicrobico poiché i campioni ottenuti con e senza il trattamento antimicrobico si comportano nella stessa maniera. Confrontando le immagini di Tabella 3 (Monitoraggio dell'effetto fotocatalitico del gesso privo di coating antimicrobico) con quelle di Tabella 4 si osserva che la decolorazione è analoga. Dai dati ottenuti si può supporre, quindi, che il coating antimicrobico non generi una barriera al trattamento fotocatalitico ovvero non inibisce la reattività



tra la titania e l'atmosfera circostante, rimanendo attivo come antimicrobico, positivo sia ai batteri Gram-positivi che Gram-negativi e non permettendo fenomeni di rilascio.

L'antimicrobico rimane incolore, non mettendo in evidenza alcun ingiallimento sulla lastra trattata, nemmeno dopo 2 mesi di esposizione al sole.

I test sono stati condotti secondo 2 metodologie operative:

1. Deposizione di film antimicrobici mediante spruzzatura
2. Miscelazione della formulazione antimicrobica con la matrice del cartongesso

Sulla base dei test condotti su lastre di dimensioni ridotte, è stata selezionata una tipologia di film antimicrobico da testare su lastre di dimensioni maggiori presso un partner di progetto.

Dopo aver verificato le interazioni del coating depositato con il trattamento catalitico e l'alterazione dell'aspetto del coating dopo esposizione alla luce, è stata depositata una tipologia di coating su lastre di cartongesso di dimensione 21x30 cm per verificare le proprietà antibatteriche/antimuffa dei campioni di cartongesso trattati presso i laboratori di Chimicambiente.

Crossing ha proceduto i test di scale-up trattando con la propria tecnologia di film antimicrobici 3 lastre di cartongesso di superficie 1 m<sup>2</sup> che sono state esposte a diverse condizioni ambientali e confrontate con 3 lastre di cartongesso non trattate. 25 g di base coating contenente l'agente antimicrobico/antimuffa sono stati diluiti con 120 ml di solvente. La soluzione è stata spruzzata mediante aerografo su 3 lastre di cartongesso, applicando per ciascuna lastra 2 strati di coating. Le lastre così trattate sono state esposte a diverse condizioni atmosferiche e confrontate con lastre non trattate esposte nelle stesse condizioni. Gli effetti del trattamento sono stati valutati a distanza di tempo tramite comparazione fotografica. I test sono tuttora in corso per verificare l'effetto a lungo termine del trattamento antimicrobico/antimuffa. (Tabella 5)

**Tabella 5. Lastre di cartongesso trattate con coating Crossing ed esposte a diverse condizioni ambientali, dopo 3 mesi dal trattamento.**

Esposizione	
<p>Lastra collocata esternamente sotto una tettoia, a riparo da pioggia</p>	
<p>Lastra collocata esternamente non riparata</p>	

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> A. H. Mamaghani, “*Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art*”, App. Cat. B: Env., 203 (2017) 247-269.
- <sup>2</sup> J. Auvinen, “*The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality*”, Atmospheric Env., 24 (2008) 4101-4112.
- <sup>3</sup> K. Zajac, “*Improved Self-Cleaning Properties of Photocatalytic Gypsum Plaster Enriched with Glass Fiber*”, Materials, 12 (2019) 357.
- <sup>4</sup> Z. Shayegan, “*TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase –A review*”, Chem. Eng. J., 334 (2018) 2408-2439.
- <sup>5</sup> M. Janus, “*Preliminary Studies of Photocatalytic Activity of Gypsum Plasters Containing TiO<sub>2</sub> Co-Modified with Nitrogen and Carbon*”, Pol. J. of Chem. Tech., 17, 2 (2015) 96-102.
- <sup>6</sup> M. A. Fox, “*Heterogeneous Photocatalysis*”, Chem. Rev., 93 (1993) 341.
- <sup>7</sup> <https://www.ingenio-web.it/5320-muffe-sulle-pareti-carta-didentita-per-capirne-di-piu>
- <sup>8</sup> S. B. Bataillona, P. Tattavinc, M. B. Malletb, A. J. Gougeonb, *Int. J. Of Antimicrobial Agents*, 39 (2012) 381-389.



**FORESTARO VENETO**



euteknos

- <sup>9</sup> K. Vasilev, A. Cavallaro, P. Zilm, *Molecules*, 23 (2018) 585.
- <sup>10</sup> P. Li, Y. Gao, Z. Sun, D. Chang, G. Gao, A. Dong, *Molecules*, 22 (2017) 12.
- <sup>11</sup> E. S. Park, W. S. Moon, M. J. Song, M. N. Kim, K. H. Chung, J. S. Yoon, *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 47 (2001) 209.
- <sup>12</sup> JJ. Merianos, *Disinfection, Sterilization and Preservation*, Block SS, V (2001) 283-320.
- <sup>13</sup> B. Simoncic, B. Tomsic, *Textile Research J.*, 80 (2010) 1721-1737.