

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **ELECTROOXIDACIÓN DEL CONDENSADO DE HUMEDAD EN LOS MODULOS ESPACIALES**

### **TUTORES ACADÉMICOS**

Prof. Guido Saracco

Prof. Ing. Debora Fino

Prof. Paolo Spinelli

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Valletta V, Ester Eliana  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008



I FACOLTA' DI INGEGNERIA

# *Attestato*

*Sig. VALLETTA VALENTE Ester E.*

*Visti i risultati degli esami speciali e di Laurea  
da Lei conseguiti, in base ai poteri conferitimi,  
in nome della legge La proclamo Dottore  
Magistrale in Ingegneria Chimica con voti*

*100 /110*

*Antonello Barresi*  
*Il Presidente del Consiglio dell'Area  
di Formazione in Ingegneria Chimica  
Prof. Antonello Barresi*

*Torino, 9 ottobre 2008*

## **RINGRAZIAMENTI**

Giunta al termine di questo lavoro desidero ringraziare ed esprimere la mia riconoscenza nei confronti di tutte le persone che, in modi diversi, mi sono state vicine e hanno permesso e incoraggiato sia i miei studi che la realizzazione e stesura di questa tesi. I miei più sentiti ringraziamenti vanno a chi mi ha seguito durante la redazione del lavoro di tesi:

Il mio primo pensiero, ovviamente, va ai miei genitori, a cui dedico questo lavoro di tesi: Mamma, senza il tuo aiuto non avrei mai raggiunto questa meta. Sono davvero grata per tutto il sostegno economico, ma più di ogni altra cosa di quell'aiuto tacito o esplicito che è venuto dal tuo cuore: a tutte quelle volte che mi hai incoraggiata vedendomi presa dai libri, da un esame e da questa tesi, ma soprattutto per la soddisfazione che hai saputo donarmi, dimenticandoti del mio "caratterino", non di certo facile. Mi auguro che tutti i sacrifici spesi siano in questo modo, almeno in parte, ripagati. Papà, che sei stato nei miei pensieri ogni minuto della mia esistenza, donandomi la forza per andare avanti, da te ho imparato che il lavoro costante porta sempre i suoi frutti, e che non bisogna arrendersi mai davanti alle difficoltà.

Ai miei nonni e allo zio Lino, soprattutto per avermi accolta come una figlia per questi due anni, senza pretese, dandomi tutto il sostegno emozionale ed economico necessario per non farmi mai sentire che ero da sola in un paese straniero. Per la loro pazienza e fiducia incondizionate, che mi hanno spinto a dare sempre il massimo per raggiungere questa meta.

Gino Rutigliano, per la fiducia fin da subito dimostratami quando ho accettato questo argomento di tesi e per avermi seguito durante lo svolgimento del lavoro con consigli e confronti che mi hanno aiutato ad intraprendere, ogni volta, le scelte più appropriate. Che con estrema pazienza ha sopportato i miei sbalzi di umore e le mie paranoie quando, sotto stress, mi sfogavo in modo particolare con lui. Se ho raggiunto questo traguardo lo devo anche alla sua continua presenza, per avermi fatto capire che potevo farcela, incoraggiandomi a "non mollare mai". Sei una gran persona, un buon amico, e un eccellente ingegnere.

Come non ringraziare tutti gli **Amici dell'Università** e in modo particolare i miei *“Compagni di corso, di Progetti universitari e di Spritz”* con i quali ho condiviso più da vicino questi ultimi due anni di intenso studio (ma anche di piacevoli svaghi), Marielbis *“La coinqui”*, Alejandro, Adolfo, Miguel *“Chileno”* per darmi sempre quella spinta necessaria quando mi mancavano le energie e la pazienza, e anche Carlos *“Carlangas”* e Juan *“Juanchis”* che da lontano hanno saputo darmi tutta la comprensione e forza di volontà di cui avevo bisogno, e a tutta la comunità Venezuelana di Doppia Laurea.

Ora, più di tutti, possono comprendere il mio grado di soddisfazione.

Rimarrà in me il piacevole ricordo di questi 5 anni di studio che ho trascorso *“a tempo pieno”* nella mia Università di origine, la UCV, e per aver trovato quasi sempre professori disponibili al dialogo e a confrontarsi con le idee altrui, qualità non da tutti. In modo particolare desidero ringraziare quei docenti del dipartimento di Ingegneria Chimica che hanno contribuito, con consigli e suggerimenti, al raggiungimento di questo traguardo, per me importante

Desidero ringraziare tutte quelle persone con cui ho iniziato e trascorso i miei studi, con cui ho scambiato qualche pensiero, qualche idea, qualche risata all'interno del dipartimento. In diversi modi hanno contribuito nel mio percorso formativo, aiutandomi a credere in me stessa, suscitando in me nuovi interessi e soprattutto mi hanno suggerito, direttamente o indirettamente, le modalità per poterli raggiungere.

Ottobre 2008

*Torino.*

Valletta V, Ester E

## **ELECTROOXIDACIÓN DEL CONDENSADO DE HUMEDAD EN LOS MODULOS ESPACIALES**

**Tutor Académico: Prof Guido Saracco, Prof Paolo Spinelli, Prof Debora Fino.**  
**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año**  
**2008, 153 p.**

**Palabras Claves:** Electrooxidación, Electroquímica, Contaminantes orgánicos, dip-coating, Voltametría cíclica, Rayos X, SEM, EDX

**Resumen:** En estos últimos años se han cumplido numerosos avances y esfuerzos con el fin de evitar el impacto ambiental de la síntesis química a nivel industrial, buscando la mejora en términos de selectividad y rendimiento. Una de las grandes aplicaciones de la electroquímica es el tratamiento de las aguas donde generalmente están presentes contaminantes orgánicos que deben ser eliminados transformando las sustancias a través de la oxidación en componentes biodegradables, u oxidándolas drásticamente hasta la obtención de  $\text{CO}_2$ . En una celda electroquímica el ánodo es el electrodo donde se desarrollan las reacciones de oxidación. En el presente estudio se dio particular importancia a la investigación y obtención de ánodos de  $\text{SnO}_2$  drogados con  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  soportados sobre Titanio, mecánicamente estables, con un elevado sobrepotencial de oxígeno y resistentes a la corrosión con la principal finalidad de oxidar satisfactoriamente las moléculas orgánicas contaminantes presentes en la humedad condensada del aire en una órbita espacial, donde la necesidad de un ambiente apto para la supervivencia de la tripulación es de vital importancia. Se considera la preparación del electrodo a través de la técnica Dip-coating y la caracterización del revestimiento, empleando diversas técnicas de análisis de tipo electroquímico en particular la Voltametría Cíclica y, de análisis estructural de la superficie específicamente la Difracción de rayos X, la Microscopía de escanión electrónica (SEM) y el Análisis químico (EDX). Adicionalmente, en el presente trabajo fue proyectado y construido un sistema de purificación continua del agua a través de una celda electroquímica con doble compartimiento anódico, acoplada a un reactor foto-catalítico y a un electro-dializador.

# INDICE

## INTRODUZIONE

CAPITOLO 1.....	3
L'ACQUA NEI MODULI SPAZIALI.....	3
<b>1.1 ACQUA DI CONDENSA DEI MODULI SPAZIALI.....</b>	<b>3</b>
1.1.1 <i>Disponibilità limitata dell'acqua</i> .....	3
1.1.2 <i>Il riciclaggio dell'acqua a bordo della Stazione Spaziale Internazionale</i> .....	6
Fig 1.6.- <i>Componente ELM-PS del laboratorio Kibo</i> .....	8
1.1.3 <i>Componente ELM-PS del laboratorio kibo</i> .....	8
CAPITOLO 2.....	9
LA PROBLEMATICA NEL TRATTAMENTO DELLE ACQUE.....	9
<b>2.1 IL CICLO DELL'ACQUA.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 RISERVE E TEMPO DI RESIDENZA.....</b>	<b>9</b>
<b>FIG. 2.1: IL CICLO DELL'ACQUE.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 EMERGENZA ACQUA: UNA RICCHEZZA CHE NON SI PUÒ VENDERE</b>	<b>10</b>
2.3.1 <i>Quanta ne consumiamo?</i> .....	11
2.3.2 <i>Quando viene inquinata l'acqua?</i> .....	11
<b>2.4 LE CAUSE DEL DISASTRO.....</b>	<b>11</b>
2.4.1 <i>Le soluzioni possibili</i> .....	12
<b>2.5 NORMATIVE SULLE ACQUE POTABILI.....</b>	<b>13</b>
2.5.1 <i>Parametri microbiologici</i> .....	13
2.5.2 <i>Parametri chimici</i> .....	14
2.5.3 <i>Parametri indicatori</i> .....	16
CAPITOLO 3.....	19
LE TECNICHE DI BONIFICA DELLE ACQUE.....	19
<b>TRATTAMENTO E DEPURAZIONE DELL'ACQUE REFLUE.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 .-TRATTAMENTO AVANZATO AOP.....</b>	<b>19</b>
3.1.1 <i>Ozonizzazione</i> .....	24
3.1.2 <i>Cl<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub></i> .....	28
3.1.3 <i>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	30
3.1.3 <i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</i> .....	31
3.1.4 <i>O<sub>3</sub>/UV</i> .....	31
3.1.5 <i>Processo Fenton</i> .....	31
3.1.6 <i>Processo Foto-Fenton</i> .....	32
3.1.7 <i>Fotocatalisi</i> .....	32
3.1.8 <i>Ultrasuono</i> .....	32
CAPITOLO 4.....	35
OSSIDAZIONE ELETTROCHIMICA.....	35
<b>4.1 TECNOLOGIE ELETTROCHIMICHE PER LA BONIFICA DELL'ACQUA</b>	<b>36</b>
<b>4.2 OSSIDAZIONE ELETTROCHIMICA : UN'ALTERNATIVA PER LA</b>	
<b>BONIFICA DEI REFLUI.....</b>	<b>36</b>
4.2.1 <i>Ossidazione anodica diretta</i> .....	36
4.2.2 <i>Ossidazione anodica indiretta</i> .....	38
<b>4.3 REAZIONE D'OSSIDAZIONE ELETTROLITICA. SVILUPPO DEGLI</b>	
<b>ACIDI.....</b>	<b>39</b>
4.3.1 <i>Meccanismi</i> .....	40

<b>4.4 PERCORSO DELL'AZOTO ORGANICO NEI TRATTAMENTI ELETTRO-OSSIDATIVI.....</b>	<b>41</b>
4.4.1 <i>L'influenza della natura della membrana di separazione.....</i>	44
<b>4.5 LA NATURA DELL'ELETTRODO E LA SUA PREPARAZIONE. POLARIZZAZIONE CHIMICA E LA SOVRATENSIONE .....</b>	<b>46</b>
<b>CAPITOLO 5 .....</b>	<b>53</b>
<b>ELETTROCATALISI.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1 FONDAMENTI DI ELETTROCATALISI.....</b>	<b>53</b>
<b>5.2 SVILUPPO ANODICO DI OSSIGENO.....</b>	<b>54</b>
<b>5.3 ASPETTI CINETICI DEL REATTORE ELETTROCHIMICO.....</b>	<b>58</b>
<b>CAPITOLO 6.....</b>	<b>60</b>
<b>ELETTRODI.....</b>	<b>60</b>
<b>6.1 MATERIALI ELETTRODICI.....</b>	<b>60</b>
6.1.1 <i>Elettrodo di Ti/SnO<sub>2</sub>.....</i>	61
6.1.2 <i>Elettrodi di Ti/SnO<sub>2</sub>- Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</i>	63
6.1.3 <i>Elettrodi Boro-Doped Diamond (BDD).....</i>	64
6.1.4 <i>Elettrodi di Ti/IrO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</i>	65
6.1.5 <i>Elettrodi RP-121.....</i>	66
6.1.6 <i>Elettrodi di Pt e PbO<sub>2</sub>.....</i>	66
6.1.7 <i>Elettrodi di IrO<sub>2</sub>.....</i>	67
6.1.8 <i>Elettrodi TiO<sub>2</sub>.....</i>	67
<b>CAPITOLO 7 .....</b>	<b>70</b>
<b>TECNICHE DI PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI .....</b>	<b>70</b>
<b>7.1 ELETTRODI DI TI/SNO<sub>2</sub>- SB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .....</b>	<b>70</b>
<b>7.1.1 .....</b>	<b>PARTE SPERIMENTALE</b>
7.1.1.1 <i>Metodo spray/brush coating.....</i>	70
7.1.1.2 <i>Elettrodeposizione.....</i>	72
<b>CAPITOLO 8.....</b>	<b>76</b>
<b>8.1 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....</b>	<b>76</b>
8.1.1 <i>VOLTAMMETRIE CICLICHE.....</i>	76
8.1.2 <i>Il Processo di scarica. Elettrodo a potenziale costante.....</i>	77
8.1.3 <i>Movimento delle particelle in soluzione.....</i>	77
8.1.4 - <i>L'elettrolita di supporto .....</i>	79
8.1.5 <i>Il processo di scarica. La scansione di potenziale .....</i>	79
8.1.6. - <i>La scarica di Pb<sup>2+</sup> all'elettrodo durante una scansione lineare di potenziale .....</i>	80
8.1.7 - <i>Potenziale di picco.....</i>	81
8.1.8 - <i>Corrente di picco - Altezza del picco (h<sub>picco</sub>) .....</i>	82
8.1.9 <i>I metodi Voltammetrici.....</i>	82
8.1.10 - <i>Voltammetria a scansione rapida lineare.....</i>	82
8.1.11 - <i>Voltammetria ciclica .....</i>	83
8.1.12.- <i>Lo strumento .....</i>	84
<b>8.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA .....</b>	<b>84</b>
<b>8.2.1 X-RAY DIFFRACTION .....</b>	<b>84</b>
8.2.1.2 <i>La Legge di Bragg .....</i>	85
8.2.1.3 <i>Determinazione della Legge di Bragg.....</i>	85
<b>8.2.2 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE SEM-EDAX.....</b>	<b>86</b>
<b>8.2.3 SPETTROSCOPIA EDX .....</b>	<b>88</b>
<b>CAPITOLO 9.....</b>	<b>91</b>
<b>RISULTATI TEST DI CARATTERIZZAZIONE .....</b>	<b>91</b>
<b>9.1 ELETTRODO PREPARATO PER BRUSH-COATING.....</b>	<b>91</b>

---

9.1.1 Caratterizzazione ciclovoltammetriche .....	91
9.1.2 Studio Cinetico della reazione di sviluppo di ossigeno .....	97
<b>9.1.3 RISULTATI XRD .....</b>	<b>100</b>
<b>9.1.4.- RISULTATI SEM/EDS.....</b>	<b>103</b>
<b>9.1.5 RISULTATI EDS.....</b>	<b>104</b>
<b>CAPITOLO 10 .....</b>	<b>108</b>
<b>PROGETTAZIONE DELL'IMPIANTO .....</b>	<b>108</b>
<b>10.1 PREMESSA.....</b>	<b>108</b>
<b>10.2 CELLA ELETTROCHIMICA PREESISTENTE .....</b>	<b>108</b>
<b>10.2.1 DESCRIZIONE DELLE APPARECCHIATURE .....</b>	<b>108</b>
10.2.2 Modalità operative .....	111
<b>10.3 PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DEL NUOVO IMPIANTO.....</b>	<b>115</b>
10.3.1 Nuova cella elettrochimica. ....	116
10.3.3 Reattore foto catalitico .....	121
10.3.4 Elettrodializzatore.....	123
10.3.5 Serbatoio .....	123
10.3.7 Carrello .....	126
10.3.8 Cicli di funzionamento dell'impianto .....	126
10.3.9 Dimensionamento del sistema di pompaggio e tubazioni per il nuovo impianto. ....	127
10.3.9.1 Le perdite di carico all'imbocco della pompa ed NPSH.....	131
<b>10.4 PERCHÉ UN IMPIANTO DI QUESTO TIPO? .....</b>	<b>133</b>
<b>CAPITOLO 11 .....</b>	<b>137</b>
<b>ANALISI CHIMICI .....</b>	<b>137</b>
<b>11.1 ANALISI DI LABORATORIO.....</b>	<b>137</b>
11.1.1 Carbonio Organico Totale (TOC).....	142
11.1.2 pH.....	143
11.1.3 Conducibilità .....	145
11.1.4 NH <sub>3</sub> .....	146
11.1.5. Nitrati.....	147
11.1.6 Nitriti.....	148
11.1.7 Cloro Totale .....	148
11.1.8 Concentrazione del Cloro Libero/Cloro totale.....	149
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>151</b>
<b>APPENDICE .....</b>	<b>154</b>

## INTRODUZIONE

L'acqua è una delle sostanze più importanti e, se non ci fosse, nessuna forma di vita potrebbe esistere. Infatti circa il 70% del peso del nostro corpo è costituito da acqua mentre alcune varietà molto semplici di piante e di animali sono composte da acqua per il 99%. Anche ciò che mangiamo e beviamo è costituito in gran parte da acqua.

Il consumo medio di acqua potabile (acqua che può essere bevuta senza nuocere alla salute) è di 250 litri circa al giorno per persona. Ci sono paesi che hanno pochissima acqua a disposizione, solo 10 litri al giorno a persona e spesso però questa acqua non è potabile.

Ogni volta che utilizziamo l'acqua questa passa dalla categoria delle acque pulite a quella delle acque usate e quindi diventa sporca. L'inquinamento idrico è causato da quattro fattori principali: 1) scarichi urbani, 2) scarichi industriali, 3) utilizzo di fertilizzanti, diserbanti e pesticidi chimici in agricoltura, 4) Accumulo di rifiuti non biodegradabili.

La soluzione più immediata e la più sbrigativa è mercificare e privatizzare l'acqua, lasciando alle grandi multinazionali, la gestione delle risorse idriche. La privatizzazione non è certamente una buona alternativa, soprattutto nei termini di prezzo. Un sistema pubblico, garantirebbe a tutti il minimo indispensabile di sopravvivenza ed inoltre come accade per tutte le infrastrutture d'interesse collettivo, non ci sarebbero speculazioni. Il sistema pubblico favorirebbe la ricerca, con l'adozione di nuove apparecchiature per il depuramento dell'acque. La normativa vigente concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano corrisponde alla *Direttiva 98/83/CE del 3 novembre 1998*.

Andando oltre ai limiti terrestri; a bordo di un modulo spaziale l'acqua è una risorsa limitata e costosa. L'acqua è una delle risorse più cruciali per gli astronauti che devono vivere e lavorare nello spazio. Il motivo è che lo spazio di conservazione per l'acqua è limitato e che l'acqua non è continuamente disponibile, in quanto deve essere portata dalla Terra. Per minimizzare il consumo di acqua, il suo impiego deve essere quanto più possibile efficace. L'acqua da riciclare a bordo della nave spaziale fa parte di tre vaste categorie: acqua di igiene, urina e condensati di umidità.

Il condensato di umidità è acqua, contenente gli agenti inquinanti organici volatili idrofili, che è recuperata dall'aria del modulo spaziale attraverso uno scambiatore di calore

Lo scopo principale del presente lavoro è appunto la progettazione e messa in funzionamento di un impianto di depurazione elettrochimica dell'acqua inquinata, la quale contiene svariati agenti organici che seguono la composizione stabilita dalla NASA per le acque di condensa nei moduli spaziali. A questo scopo vengono progettati degli elettrodi stabili di titanio dopati con stagno e antimONIO, attraverso diverse tecniche di preparazione, termica o elettrolitica, capaci di ossidare elettrochimicamente gli inquinanti organici in modo da ridurre la loro concentrazione avvicinandoci sempre di più ai limiti richiesti dalla normativa della NASA, sfruttando principalmente i processi di ossidazione avanzata AOP come un processo dove l'unica risorsa è la energia elettrica, in modo da evitare il trasporto, consumo e ulteriore stoccaggio di sostanze chimiche per la depurazione delle acque di condensa, minimizzando i costi globali. Si cerca inoltre, di sfruttare l'energia solare UV attraverso un reattore foto catalitico, ed un elettrodializzatore, che permetteranno di realizzare una purificazione più spinta dell'acqua dopo essere stata trattata nella cella elettrochimica.

Il presente lavoro è strutturato in 11 capitoli. Il 1° capitolo mette in evidenza la realtà spaziale in quanto alle necessità idriche e di sopravvivenza in un ambiente ingravido e ridotto. Riassume le principali caratteristiche dei sistemi per la raccolta dell'umidità dell'aria attraverso un sistema di condensazione in assenza di gravità, e in fine si presentano i principali sviluppi tecnologici raggiunti fino all'attualità riguardanti i moduli spaziali più recenti e prospettive future.

Nel 2° capitolo, si enfatizza l'importanza delle acque terrestri, l'emergenza alla quale ci affrontiamo grazie all'inquinamento globale e ai cambiamenti climatici attuali, e posteriormente le possibili soluzioni a questo problema di enormi dimensioni .

Nel 3° capitolo, si presentano i processi più utilizzati per la bonifica delle acque reflue nell'ambito dei processi di ossidazione avanzata mediante lo sfruttamento della energia elettrica, questi tipi di tecniche vengono utilizzate con successo per decomporre molte sostanze chimiche nocive e portarle a livelli accettabili .

Nel 4° capitolo si stabiliscono i fondamenti teorici base dell'ossidazione elettrochimica, presentando i diversi metodi, diretti e indiretti che permettono la bonifica attraverso percorsi reattivi diversi. Si mette in evidenza l'importanza della natura del materiale elettrodico, nell'ossidazione degli inquinanti , e delle membrane di scambio ionico, parte essenziale in questi tipi di processi. E in fine vengono spiegate le diverse tecniche esistenti di preparazione degli elettrodi catalizzati.

Nel 5° capitolo, si approfondiscono i fondamenti teorici sull'elettrocatalisi attraverso una serie di concetti che permettono di spiegare posteriormente i fenomeni sperimentali mediante il trattamento dei dati numerici.

Il capitolo 6°, presenta i diversi materiali elettrodici esistenti, in base alle caratteristiche morfologiche, strutturali e elettriche. Vengono espone le differenze più marcate tra i diversi tipi di elettrodi, in quanto a efficienza nell'ossidazione di inquinanti, costi di produzione, e tecniche di preparazione, estrapolati da una ricerca approfondita di lavori precedentemente realizzati in ambito elettrochimico.

Nel capitolo 7 si presenta la parte sperimentale per la preparazione degli elettrodi progettati per l'impianto, attraverso diverse tecniche precedentemente spiegate nel capitolo 4. Dettagliando accuratamente i singoli passi per il raggiungimento dello scopo principale della tesi .

Nel capitolo 8 verranno spiegati i metodi o tecniche di caratterizzazione principali implementati nell'arco di questo studio per la determinazione delle caratteristiche elettrochimiche e morfologiche degli elettrodi. Tra questi si hanno: La Voltammetria Ciclica, le curve di polarizzazione, Analisi Raggi X , la microscopia elettronica a scansione SEM, e la tecnica EDX.

Il capitolo 9 presenta i risultati più rilevanti dei test di caratterizzazione degli elettrodi progettati, realizzati sotto diverse condizioni, per cercar di capire come la natura e la tecnica di preparazione degli stessi influisce particolarmente nelle prestazioni .

Nel capitolo 10 vengono forniti tutti i particolari per la progettazione dell'impianto elettrochimico. Si spiega in dettaglio la conformazione tecnica ed strutturale della cella precedentemente costruita e ulteriormente tutti i miglioramenti e cambiamenti per la realizzazione del nuovo impianto, enfatizzando negli aspetti di dimensionamento delle apparecchiature, strumenti, e particolarmente nel disegno della cella elettrochimica come punto innovativo per il raggiungimento degli obiettivi principali della tesi.

Il capitolo 11, infine, riassume i risultati delle prove chimiche che sono state realizzate nella vecchia cella già montata nel laboratorio di elettrochimica. Il primo passo che è stato fatto, è quello di inquinare l'acqua secondo la composizione dei condensati di umidità fornita dalla NASA, in modo da simulare le condizioni alle quali si trovano le acque nell'orbita spaziale. Una volta messa in funzionamento la cella, vengono analizzati svariati campioni di acqua ottenendo l'evoluzione dei parametri in funzione del tempo, quali TOC, pH, conducibilità, concentrazione di ammoniaca, nitrati e nitriti e del cloro in soluzione.

## CAPITOLO 1

## L'ACQUA NEI MODULI SPAZIALI

## 1.1 ACQUA DI CONDENZA DEI MODULI SPAZIALI

## 1.1.1 Disponibilità limitata dell'acqua

A bordo di un modulo spaziale l'acqua è una risorsa limitata e costosa. L'acqua è una delle risorse più vitali per gli astronauti che devono vivere e lavorare nello spazio. Il motivo è che lo spazio di conservazione per l'acqua è limitato e che l'acqua non è continuamente disponibile, in quanto deve essere trasportata dalla Terra. Il sistema per mantenere la vita a bordo è progettato per riciclare quanta più acqua possibile, comprese l'urina, l'acqua di igiene, acqua per fuel cells e l'acqua di condensa.



**Fig. 1.1: Nodo della Stazione Spaziale Internazionale in sala integrazione**

Per minimizzare il consumo d'acqua, il suo impiego deve essere quanto più possibile efficace. Ad esempio, per fare una doccia sulla Terra si utilizzano circa

50 litri di acqua, mentre un astronauta usa meno di quattro litri per l'igiene personale e, in totale, non più di 10 litri al giorno.

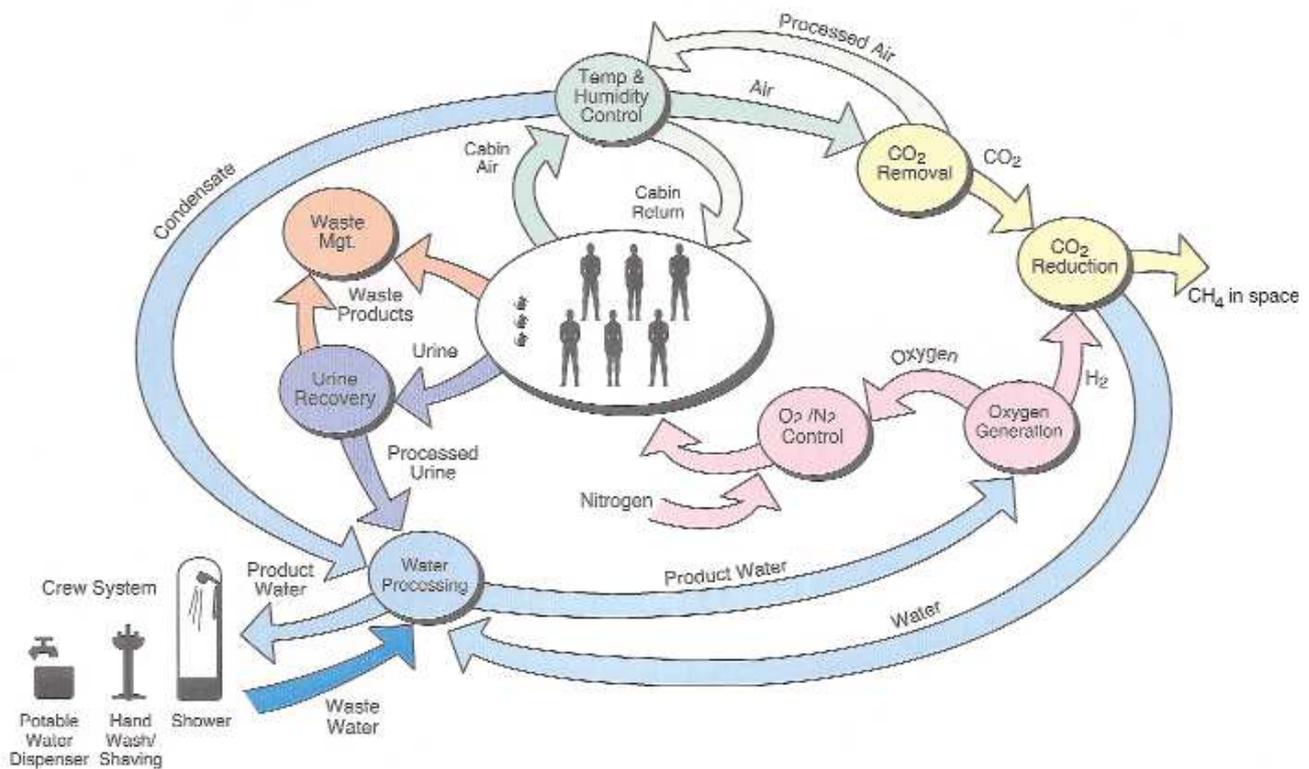
L'acqua da riciclare a bordo della nave spaziale fa parte di tre vaste categorie: acqua di igiene, urina e condensati di umidità. Il condensato di umidità è acqua, contenente gli agenti inquinanti organici volatili idrofili, che è recuperata dall'aria del modulo spaziale attraverso uno scambiatore di calore condensante.

Generalmente, il condensato di umidità è il flusso dell'acqua di scarico che può più facilmente essere purificato in modo da rispettare le caratteristiche di specificità dell'acqua potabile per consumo umano; che sono più restrittive rispetto alle leggi che governano gli usi d'acqua sulla Terra.

Il sistema di ricupero dell'acqua di condensa è eseguita nel seguente modo: l'aria calda e umida viene soffiata attraverso una superficie fredda, su cui si formano piccole gocce d'acqua (condensa). A bordo della ISS (International Space Station) ci si trova però in condizioni di assenza di peso, il che significa che le gocce d'acqua non sono più pesanti dell'aria e quindi non scivoleranno dalla superficie per essere raccolte sul fondo. Una soluzione a questo problema consiste nel fare ruotare la superficie. Questa rotazione, permette di sfruttare la forza centrifuga che porta le gocce verso l'esterno della superficie, dove attraverso dei piccoli fori, possono essere raccolte in un accumulatore di condensa. È inoltre possibile utilizzare superfici con rivestimenti idrofili unitamente ai cosiddetti "slurper" (piccoli fori con tubi di aspirazione sul retro). Il rivestimento idrofilo viene utilizzato per fare aderire l'acqua alla superficie, e gli "slurper" la aspirano.

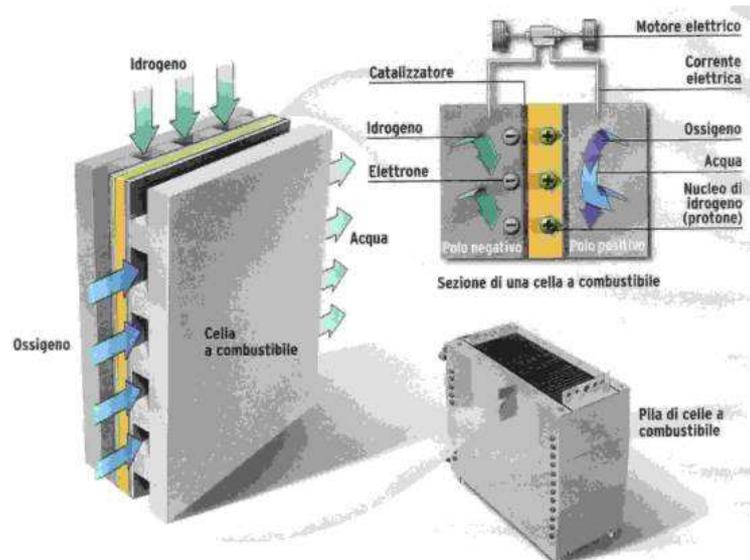
Il sistema di supporto alla vita della ISS svolge diverse funzioni:

- mantiene pulita l'aria della cabina (filtrandola per rimuoverne le particelle e i microrganismi). Rimozione di biossido di carbonio e tracce contaminanti dall'atmosfera di cabina,
- una miscelazione di gas e pressione dell'aria adeguate,
- una temperatura e umidità ottimale per mantenere un ambiente abitabile. Se il livello di umidità è troppo elevato, il sistema di supporto alla vita si assicura che il vapore acqueo in eccesso nell'aria venga rimosso. Come spiegato nel paragrafo precedente, con il cibo e le bevande un astronauta consuma circa 2,7 litri di acqua al giorno. La maggior parte di quest'acqua viene espulsa dall'organismo, sia allo stato liquido (sotto forma di urina o sudore) sia come vapore (attraverso i pori o la respirazione). Il vapore acqueo che fuoriesce dall'organismo se non venisse eliminato dall'aria, la Stazione assomiglierebbe ben presto ad una sauna e gli astronauti avrebbero difficoltà a respirare.



**Fig.1.2: Schema rigeneratore del sistema di sopravvivenza e di controllo dell'ambiente**

L'acqua di elevata purezza necessaria al fabbisogno dell'equipaggio, è generata nei moduli spaziali durante il loro viaggio interplanetario, attraverso delle celle combustibile con idrogeno e ossigeno, che devono essere miscelati nelle giuste percentuali. Questo limita la produzione d'acqua soprattutto per viaggi di lunga durata.



**Fig. 1.3: Il funzionamento di una cella a combustibile**

Le reazioni all'interno di una fuel cell (o cella a combustibile), come quella alcalina sono: all'anodo (+) gli ioni  $\text{OH}^-$ , derivati dalla dissociazione del  $\text{KOH}$ , partecipano alla seguente reazione di ossidazione:



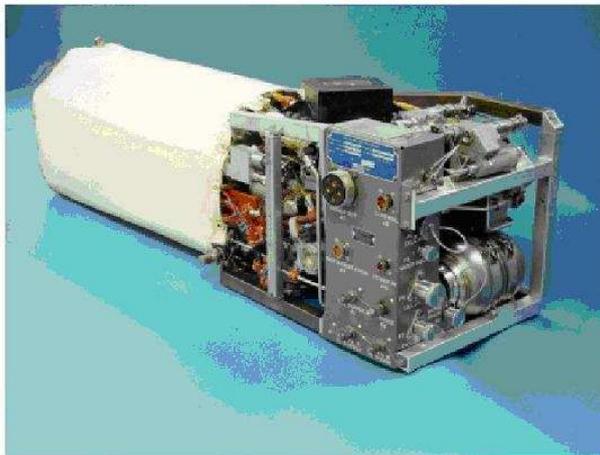
Reazione di riduzione al catodo:



La reazione totale è:



Tra gli elettrodi si forma dell'acqua allo stato gassoso che viene allontanata dalla cella.



**Fig. 1.4: Cella a combustibile alcaline (AFC) dello Space Shuttle. Fornisce tutta l'elettricità e anche l'acqua potabile durante il volo. Produce 12 kilowatts di elettricità, e occupa 154 litri.**

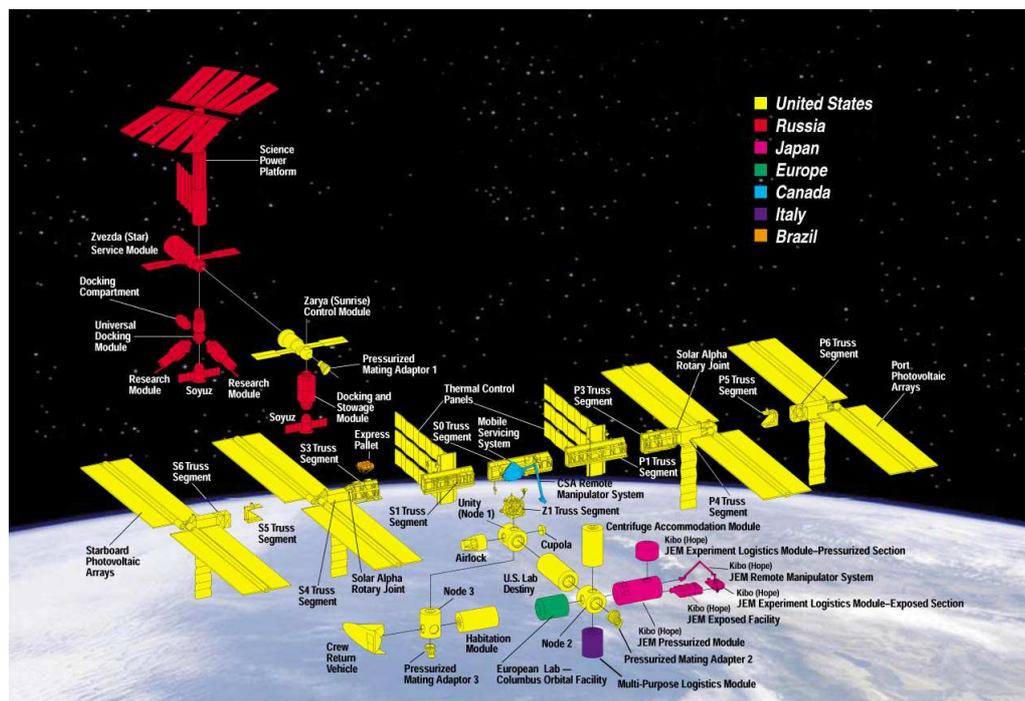
Per quanto riguarda, invece il nodo spaziale, cioè la base permanente orbitante, saranno necessari dei pannelli solari che devono prontamente allinearsi con il giusto orientamento lungo orbita.

### 1.1.2 Il riciclaggio dell'acqua a bordo della Stazione Spaziale Internazionale

Dopo essere stata raccolta, l'acqua condensata deve essere depurata rimuovendo sia i batteri sia gli ioni e le molecole indesiderate, per salvaguardare la salute dell'equipaggio. La depurazione viene eseguita in varie fasi:

1. Quando l'acqua da depurare entra nel depuratore, un separatore di fluidi rimuove le bolle di gas dal liquido. Quindi gas e acqua possono essere trattati separatamente, richiedendo apparecchiature e processi più semplici per le fasi successive.
2. Dopo che il gas è stato rimosso, l'acqua viene filtrata con un apposito filtro. Tutte le particelle che presentano un diametro superiore a 0,5 micron rimangono intrappolate nel filtro (per capire la differenza, si pensi che lo spessore medio di un capello umano è di circa 10 micron).
3. Successivamente, l'acqua viene forzata attraverso una superficie contenente materiale assorbente e per lo scambio ionico. In questa fase, dall'acqua viene rimossa la maggior parte degli agenti contaminanti.
4. A questo punto, rimangono soltanto alcune piccole molecole da rimuovere prima che gli astronauti possano riutilizzare l'acqua. Queste molecole vengono eliminate riscaldando l'acqua ad oltre 100°C e facendola, quindi, passare attraverso un catalizzatore.

Se dopo avere eseguito questo processo di filtrazione vi sono ancora particelle residue, l'acqua, dopo essere stata raffreddata, viene ancora sottoposta al trattamento. Quando l'acqua fuoriesce dal depuratore, è più pulita dell'acqua che la maggior parte di noi beve sulla Terra.



**Fig. 1.5: Disegno schematico dell' International Space Station**

Nella figura è schematizzata la stazione spaziale internazionale che orbita costantemente intorno alla Terra. Hanno partecipato alla realizzazione tutte le nazioni più potenti e ricche del mondo.

Le nazioni che maggiormente hanno investito sono Stati Uniti e Russia, le quali sono i primi paesi ad aver inviato astronauti nello Spazio. La Stazione Spaziale Internazionale (in lingua inglese International Space Station o ISS) rappresenta un avamposto permanente della presenza umana nello spazio, è abitata continuativamente dal 2 novembre 2000 da almeno 2 astronauti. L'equipaggio, da allora, è stato sostituito più volte, con cadenza semestrale. Segue i programmi Skylab (americano) e Mir (russo).

La ISS è un progetto congiunto di cinque agenzie spaziali, la canadese (CSA), l'europea (ESA), la giapponese (JAXA - già NASDA), l'agenzia russa (RKA) e quella americana (NASA).

L'Agência Espacial Brasileira (AEB Brasile) partecipa tramite un contratto separato con la NASA. Anche l'Agenzia Spaziale Italiana similmente partecipa tramite un contratto separato per diverse attività pur partecipando anche come membro ESA essendo l'Italia un membro fondatore dell'agenzia.

La stazione spaziale si trova in una orbita attorno alla Terra ad un'altitudine di circa 350 km, in quella che viene normalmente definita LEO (*low Earth orbit*, orbita terrestre bassa). L'altezza dell'orbita può variare di qualche chilometro a seconda della resistenza atmosferica. L'orbita ha un periodo di circa 92 min. Al 14 agosto 2007, la stazione spaziale aveva completato più di 50000 orbite.

È servita principalmente dagli Space Shuttle, dalla Sojuz, dalla Progress, e presto dall'ATV, che è in fase di sperimentazione. Al momento la stazione ha la capacità di ospitare un equipaggio di tre persone. Fino all'Expedition 13, tutti i membri (permanenti) dell'equipaggio provenivano dal programma spaziale americano o russo. Con l'Expedition 13 è salito a bordo della stazione Thomas Reiter, astronauta ESA proveniente dalla Germania. L'ISS è stata visitata da molti altri astronauti, un certo numero dei quali di altri paesi (e da 2 turisti spaziali).

I paesi europei sono uniti dall'agenzia ESA, che è l'acronimo di European Agency Space e hanno collaborato alla realizzazione di Columbus che viene attaccato al nodo 2 attraverso un braccio meccanico. Il nodo 2 è stato montato nei laboratori dell'Alenia Space in corso Marche a Torino e lanciato nello spazio grazie allo shuttle nel febbraio 2008.

Il laboratorio Columbus è il principale contributo dell'ESA alla ISS.

Lungo 6,5 metri e largo 4,5 il laboratorio è di forma cilindrica e permetterà fino a tre astronauti di lavorare contemporaneamente in condizioni di massimo comfort e in maniche di camicia.

Lungo le pareti ci saranno 16 grandi scaffali per riporre il materiale per gli esperimenti, l'equipaggiamento e tutte le altre attrezzature, come ad esempio:

- il biolaboratorio, dove si svolgono esperimenti su tessuti cellulari, piantine e animali;
- un laboratorio di scienza dei fluidi, dove gli scienziati possono studiare il comportamento dei liquidi in assenza di gravità;
- una struttura per studiare le proprietà dei metalli;
- moduli dove studiare gli effetti della microgravità sull'organismo umano.

Altri esperimenti verranno invece realizzati su piattaforme all'esterno di Columbus, che verranno utilizzate per esporre campioni di materiali differenti o batteri alle rigide condizioni dello spazio e per scattare fotografie della Terra, del Sole o di lontane galassie.

Inoltre sebbene non costantemente collegato all'ISS i Multi-Purpose Logistics Module (MPLM) diventano un componente della stazione spaziale durante le missioni dello Shuttle. L'MPLM si collega al Node 1 e viene utilizzato per rifornire la stazione e come supporto logistico. Si specula che durante l'ultima missione dello Shuttle almeno un modulo MPLM rimanga collegato in modo definitivo alla stazione. Questo richiederebbe

delle modifiche al modulo e alla stazione e allo stato attuale non ci sono piani per una integrazione definitiva di nessuno dei tre moduli.

All'inizio di marzo del 2008 la missione STS-123 ha trasportato sulla stazione l'Experiment Logistics Module - Pressurized Section - ELM PS del Japanese Experiment Module. Si tratta del primo modulo del laboratorio giapponese. Il 31 maggio 2008 è stato lanciato il Discovery con la missione STS-124 che ha trasportato sulla stazione il Japanese Logistic Module - Pressurized Module (JLM PM) e il Remote Manipulator System - JEM RMS, che costituiscono la seconda parte del laboratorio giapponese. Il laboratorio Kibo sarà completato dalla terza ed ultima missione prevista, la STS-127, che nel 2009 installerà sulla stazione l'Experiment Logistics Module - Exposed Section ELM-ES e l'Exposed Facility - EF.



**Fig 1.6.- Componente ELM-PS del laboratorio Kibo**

### **1.1.3 Componente ELM-PS del laboratorio kibo**

Dopo gli Stati Uniti e la Russia, l'Italia è il terzo Paese al mondo per partecipazione alla Stazione Spaziale Internazionale. Indipendentemente dalla partecipazione dell'ESA, l'Italia ha contribuito alla Stazione Spaziale con i tre moduli polivalenti di logistica MPLM, costruiti dall'Alenia Spazio per conto dell'Agenzia Spaziale Italiana. Concepiti per poter integrare lo scompartimento dello Space Shuttle, contengono gli scompartimenti pressurizzati e porteranno i vari strumenti per gli esperimenti a bordo della ISS. La progettazione del modulo europeo "Columbus" è ispirata in gran parte a questi tre elementi.

L'Alenia Spazio ha costruito inoltre i Nodi 2 e 3 della stazione e la struttura di osservazione Cupola e partecipa alla progettazione e alla costruzione del veicolo di rifornimento e per il re-boost della stazione spaziale ATV (*Automated Transfer Vehicle*).

L'impegno dell'Italia al progetto è quantificato in circa 520 milioni di euro (dal 1996 al 2003) tramite i programmi ESA e di più di 260 milioni di euro tramite il programma nazionale. I costi del programma nazionale sono quasi esclusivamente concentrato sullo sviluppo del modulo MPLM.

## CAPITOLO 2

# LA PROBLEMATICHE NEL TRATTAMENTO DELLE ACQUE

### 2.1 IL CICLO DELL'ACQUA

Il ciclo dell'acqua -conosciuto tecnicamente come ciclo idrologico- consiste nella circolazione dell'acqua all'interno dell'idrosfera terrestre, includendo i cambiamenti di stato fisico dell'acqua tra la fase liquida, solida e gassosa. Il ciclo idrologico si riferisce ai continui scambi di massa idrica tra l'atmosfera, la terra, le acque superficiali, le acque sotterranee e gli organismi. Oltre all'accumulo in varie zone (come gli oceani che sono le più grandi zone di accumulo idrico), i molteplici cicli che compie l'acqua terrestre includono i seguenti processi fisici: evaporazione, condensazione, precipitazione, infiltrazione, scorrimento e flusso sotterraneo.

La massa totale d'acqua del ciclo rimane essenzialmente costante, così come l'ammontare d'acqua in ciascuna riserva, quindi, in media, la quantità d'acqua che lascia una riserva è pari a quella che ritorna ad essa.

### 2.2 RISERVE E TEMPO DI RESIDENZA

Nel contesto del ciclo idrologico una riserva rappresenta l'acqua contenuta in uno dei differenti passi del ciclo. La riserva più grande è rappresentata dagli oceani, che raccolgono il 97% dell'acqua del pianeta; quindi c'è l'acqua in forma solida dei ghiacciai. L'acqua contenuta negli organismi rappresenta la riserva più piccola.

Il volume nelle riserve d'acqua fresca, particolarmente quelle disponibili per l'impiego da parte dell'uomo, costituisce le importanti risorse idriche.

Il tempo di residenza è il tempo medio nel quale le molecole d'acqua si trovano in una riserva; è una misura dell'età media dell'acqua nella riserva anche se una parte vi si trattiene per un tempo inferiore, un'altra parte per un tempo superiore. Le acque sotterranee possono trascorrere oltre 10.000 anni sotto la superficie; l'acqua che trascorre in questa riserva a tempi particolarmente lunghi è denominata acqua fossile. L'acqua conservata nel suolo vi rimane brevemente, perché è distribuita in uno strato sottile per tutta la Terra e viene rapidamente perduta per evaporazione, traspirazione, flussi d'acqua corrente o per infiltrazioni nella falda freatica. Dopo l'evaporazione l'acqua rimane nell'atmosfera mediamente per 12 giorni prima di precipitare di nuovo al suolo.

Il metodo più comune per il calcolo del tempo di residenza è quello della conservazione della massa.



Fig. 2.1: Il ciclo dell'acqua

### 2.3 EMERGENZA ACQUA: UNA RICCHEZZA CHE NON SI PUÒ VENDERE

Parlare di emergenza acqua a livello planetario quando lo stesso pianeta terra è coperto di acqua per il 75% della sua superficie può sembrare assurdo ma purtroppo è così.

Se infatti escludiamo la percentuale di acqua salata (97%) e quella intrappolata nei ghiacci (2%) siamo rimasti con un misero 1% a disposizione del genere umano ed il discorso inizia a farsi preoccupante.

Poi dobbiamo aggiungere l'esplosione demografica dell'ultimo secolo (dove la popolazione umana è praticamente triplicata) ed il conseguente aumento dei consumi, nella spaventosa percentuale del 600%. E siamo arrivati alle soglie del tracollo, con scenari futuri inquietanti.

Quando si parla di crisi prossima ventura (riferiti ai paesi "occidentali" e "civilizzati") vuol dire che stiamo comunque cingicando ignorando lo stato di emergenza in cui già ora i paesi deboli (perch' poveri, in via di sviluppo, geograficamente collocati in zone aride, ecc) debbono far fronte.

Traducendo in numeri stiamo parlando di una differenza tra i 500-800 litri d'acqua disponibili a persona nei cosiddetti paesi industrializzati ed i 60-150 a disposizione di una persona che vive in un paese debole.

Occorre prendere coscienza del problema ed affrontarlo a tutti i livelli per scongiurare proprio quegli scenari apocalittici che prevedono tra meno di un ventennio di paragonare l'acqua al petrolio: un bene prezioso in via d'esaurimento.

Il primo passo nella giusta direzione sarebbe quello di definire l'acqua come bene comune, bisogno primario e diritto inalienabile, affidandone la gestione alle autorità pubbliche.

L'acqua è una delle sostanze più importanti e, se non ci fosse, nessuna forma di vita potrebbe esistere. Infatti circa il 70% del peso del nostro corpo è costituito da acqua mentre alcune varietà molto semplici di piante e di animali sono composte da acqua per il 99%. Anche ciò che mangiamo e beviamo è costituito in gran parte da acqua

### **2.3.1 Quanta ne consumiamo?**

In Italia il consumo medio di acqua potabile (acqua che può essere bevuta senza nuocere alla salute) è di 250 litri circa al giorno per persona. Ci sono paesi che hanno pochissima acqua a disposizione, solo 10 litri al giorno a persona e spesso però questa acqua non è potabile

### **2.3.2 Quando viene inquinata l'acqua?**

Ogni volta che utilizziamo l'acqua questa passa dalla categoria delle acque pulite a quella delle acque usate e quindi diventa sporca. L'inquinamento idrico è causato da quattro fattori principali: .1) scarichi urbani, 2) scarichi industriali, 3) utilizzo di fertilizzanti, diserbanti e pesticidi chimici in agricoltura, 4) Accumulo di rifiuti non biodegradabili.

La maggior parte dell'acqua impiegata dalle industrie e in agricoltura viene prelevata dai laghi e dai fiumi, utilizzata e poi restituita inquinata agli stessi per arrivare infine al mare. A volte l'acqua inquinata può andare a contaminare quella sotterranea nelle falde acquifere compromettendone la potabilità. In agricoltura si utilizzano fertilizzanti, tra cui l'azoto, che spesso non vengono completamente utilizzati dalle piante, ne trattenuti nel terreno. Essi divengono quindi inquinanti che la pioggia dilava nei laghi, fiumi e mari sconvolgendo gli equilibri naturali di questi medi ambienti

## **2.4 LE CAUSE DEL DISASTRO**

L'emergenza acqua è dovuta a una congiuntura di fattori:

- 1) L'Aumento della popolazione mondiale comporta una sempre crescente richiesta di questa risorsa.
- 2) L'inquinamento causa l'esclusione di importanti fonti di approvvigionamento:
  - a. Gli scarichi civili riversano nei fiumi una tale quantità di materia organica da bloccare le naturali potenzialità auto depurative dell'acqua.
  - b. Gli scarichi industriali riversati direttamente nei fiumi o in mare, o che arrivano indirettamente a fiumi e laghi attraverso le precipitazioni metereologiche.

c. I fertilizzanti e i pesticidi usati in agricoltura provocano l'inquinamento delle falde acquifere.

3) I cambiamenti climatici globali. L'effetto serra causato dall'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera ha infatti gravi ripercussioni sull'assetto idrico del pianeta. Nelle regioni aride comporterà un aumento annuo della temperatura con conseguente calo delle precipitazioni del 10% circa. Mentre nelle regioni a clima freddo o temperato porterà a un aumento delle precipitazioni nei periodi invernali (di 2-3 volte) e a una loro diminuzione del 20-40% nei periodi primaverili.

Nel mondo, solo il 5% dell'acqua di scarico è depurato.

Sebbene l'acqua sia un bene rinnovabile, dunque, la carenza delle risorse idriche, unita ad forte aumento dei consumi (in seguito ad uno sviluppo evidentemente insostenibile), ha portato a una riduzione drammatica della disponibilità di acqua pro capite (dal 1950 al 2000 la media è scesa dai 16.800 metri cubi ai 6.800) e soprattutto ha inasprito le naturali disuguaglianze nella distribuzione dell'acqua. Tutto ciò ha dato vita ad una situazione in cui, mentre pochi popoli (e poco numerosi) sono in grado di sfruttare e sperperare enormi quantità d'acqua, un numero sempre crescente di persone è tagliato fuori in maniera sempre più massiccia da questa indispensabile risorsa di vita.

I Paesi industrializzati consumano il 58% dell'acqua disponibile, mentre in Africa ed altrove, donne e bambini percorrono ogni giorno decine di chilometri, per recuperarla nell'unico pozzo disponibile. In Kenya, la popolazione spende il 9% del proprio reddito per acquistare l'acqua; in Nigeria si raggiunge il 18%. In 50 anni, la disponibilità d'acqua in Africa e in Asia, si è ridotta drasticamente. La crescente scarsità della risorsa idrica, sta già scatenando conflitti interni. Gli stati che hanno a disposizione fiumi, tendono a sequestrare l'acqua, costruendo sul proprio territorio delle dighe. Sono molte le guerre sull'acqua in corso tra Turchia, Siria e Iraq, Somalia e Uganda, tra India, Pakistan e Bangladesh.

#### **2.4.1 Le soluzioni possibili**

Oggi l'acqua è gestita come una qualsiasi merce di scambio; un bene che si appresta a diventare - proprio per la sua ridotta disponibilità - l'affare del ventunesimo secolo: l'oro blu.

La soluzione più immediata e la più sbrigativa è mercificare e privatizzare l'acqua, lasciando alle grandi multinazionali, la gestione delle risorse idriche. Saranno loro a fissare il prezzo di mercato, ad investire i soldi sulla depurazione delle acque, impedendone sprechi e speculazioni. Questo significa, mentre prima l'acqua era un diritto umano, ora è di chi può permettersi di pagarla a caro prezzo, escludendo una buona parte dell'umanità, che non ha le possibilità economiche per acquistarla. La privatizzazione non è certamente una buona alternativa, soprattutto nei termini di prezzo. Un sistema pubblico, garantirebbe a tutti il minimo indispensabile di sopravvivenza ed inoltre come accade per tutte le infrastrutture d'interesse collettivo, non ci sarebbero speculazioni. Il sistema pubblico favorirebbe la ricerca, con l'adozione di nuove apparecchiature per il depurazione e il riciclaggio dell'acqua, soluzione poco attendibile per le imprese private, che tenderebbero a minimizzare i costi, per rientrare subito con quanto investito.

*“In quanto fonte di vita insostituibile per l'ecosistema, l'acqua è un bene vitale che appartiene a tutti gli abitanti della Terra in comune. A nessuno, individualmente o come gruppo, è concesso il diritto di appropriarsene a titolo di proprietà privata.*

*L'acqua è patrimonio dell'umanità. La salute individuale e collettiva dipende da essa”.*

(“Il manifesto dell'acqua”, a cura Comitato Internazionale per il Contratto Mondiale sull'Acqua)

## 2.5 NORMATIVE SULLE ACQUE POTABILI

La normativa vigente definisce le «acque destinate al consumo umano» come: *“le acque trattate o non trattate, destinate ad uso potabile, per la preparazione di cibi e bevande, o per altri usi domestici, a prescindere dalla loro origine, siano esse fornite tramite una rete di distribuzione, mediante cisterne, in bottiglie o in contenitori.”*

Secondo l'articolo 4 del Decreto Legislativo 2 febbraio 2001 n. 31 (“Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano”) *“le acque destinate al consumo umano devono essere salubri e pulite”*, prive di microrganismi e parassiti o di sostanze che possano rappresentare un pericolo per la salute umana.

Le sostanze che possono trovarsi disciolte nell'acqua sono sali che derivano dalla naturale dissoluzione dei minerali che costituiscono rocce e suoli. Sono particelle con carica positiva o negativa. L'acqua potabile è quindi una soluzione di ioni in concentrazione ottimale. Questi sono indispensabili alla salute umana in quanto contribuiscono a mantenere costante la concentrazione delle soluzioni saline in cui sono immerse le cellule di ogni essere vivente.

Il decreto 31/01 determina i requisiti di qualità delle acque destinate al consumo umano tramite una serie di parametri i cui valori non devono superare determinate concentrazioni:

### 2.5.1 Parametri microbiologici

Riguardano un elevatissimo numero di microrganismi che possono rappresentare un rischio sanitario; sono cioè agenti patogeni responsabili di malattie a trasmissione fecale o orale. L'acqua funge da veicolo nella diffusione dell'infezione perciò deve essere analizzata allo scopo di identificare quei parametri microbiologici indicatori certi di una contaminazione fecale.

**Tabella 2.1: Parametri microbiologici determinati per legge (D. Lgs. 31/01).**

Parametro	Valore di parametro (numero/100ml)
Escherichia coli (E. coli)	0
Enterococchi	0

Per le acque messe in vendita in bottiglie o contenitori sono applicati i seguenti valori:

Parametro	Valore di parametro
Escherichia coli (E. coli)	0/250 ml
Enterococchi	0/250 ml
Pseudomonas aeruginosa	0/250 ml
Conteggio delle colonie a 22°C	100/ml
Conteggio delle colonie a 37°C	20/ml

### 2.5.2 Parametri chimici

Questi elementi e composti sono tossici o nocivi per la salute nel caso di contaminazioni massicce. Possono derivare da cause naturali o da attività umane. Inoltre molti di essi – ad esempio i metalli pesanti (cadmio, cromo, piombo, arsenico, mercurio, nichel, ecc.)- possono accumularsi nell'organismo e dare ripercussioni nocive sulla salute a lungo termine. Anche numerosi composti organici figurano tra i principali contaminanti chimici. Essi sono sostanze, naturali o derivanti da attività antropiche, che contengono carbonio. Tra questi, i composti artificiali possono essere molto dannosi per la salute, in alcuni casi addirittura cancerogeni, e presentare lunghissimi tempi di decomposizione (trielina, tetracloroetilene, idrocarburi, aloformi, pesticidi, antiparassitari).

**Tabella 2.2: Parametri chimici determinati per legge (D. Lgs. 31/01).**

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura	Note
Acrilammide	0,10	µg/l	Nota 1
Antimonio	5,0	µg/l	
Arsenico	10	µg/l	
Benzene	1,0	µg/l	
Benzo(a)pirene	0,010	µg/l	
Boro	1,0	µg/l	
Bromato	10	µg/l	Nota 2
Cadmio	5,0	µg/l	
Cromo	50	µg/l	
Rame	1,0	mg/l	Nota 3
Cianuro	50	µg/l	
1, 2 dicloroetano	3,0	µg/l	
Epicloridrina	0,10	µg/l	Nota 1
Fluoruro	1,50	mg/l	
Piombo	10	µg/l	Note 3 e 4
Mercurio	1,0	µg/l	
Nichel	20	µg/l	Nota 3
Nitrato (come NO <sup>3</sup> )	50	mg/l	Nota 5
Nitrito (come NO <sup>2</sup> )	0,50	mg/l	Nota 5
Antiparassitari	0,10	µg/l	Note 6 e 7
Antiparassitari-Totale	0,50	µg/l	Note 6 e 8
Idrocarburi policiclici aromatici	0,10	µg/l	Somma delle concentrazioni di composti specifici; Nota 9
Selenio	10	µg/l	
Tetracloroetilene	10	µg/l	Somma delle

Tricloroetilene			concentrazioni dei parametri specifici
Triometani-Totale	30	µg/l	Somma delle concentrazioni di composti specifici; Nota 10
Cloruro di vinile	0,5	µg/l	Nota 1
Clorito	200	µg/l	Nota 11
Vanadio	50	µg/l	

Indipendentemente dalla sensibilità del metodo analitico utilizzato, il risultato deve essere espresso indicando lo stesso numero di decimali riportato in tabella per il valore di parametro.

Nota 1	Il valore di parametro si riferisce alla concentrazione monomerica residua nell'acqua calcolata secondo le specifiche di rilascio massimo del polimero corrispondente a contatto con l'acqua.
Nota 2	Ove possibile, ci si deve adoperare per applicare valori inferiori senza compromettere la disinfezione. Per le acque di cui all'articolo 5 comma 1, lettere a), b) e d), il valore deve essere soddisfatto al più tardi entro il 25 dicembre 2008. Il valore di parametro per il bromato nel periodo compreso tra il 25 dicembre 2003 ed il 25 dicembre 2008 è pari a 25 µg/l.
Nota 3	Il valore si riferisce ad un campione di acqua destinata al consumo umano ottenuto dal rubinetto tramite un metodo di campionamento adeguato e prelevato in modo da essere rappresentativo del valore medio dell'acqua ingerita settimanalmente dai consumatori. Le procedure di prelievo dei campioni e di controllo vanno applicate se del caso, secondo metodi standardizzati da stabilire ai sensi dell'articolo 11 comma 1 lettera b). L'Autorità sanitaria locale deve tener conto della presenza di livelli di picco che possono nuocere alla salute umana.
Nota 4	Per le acque di cui all'articolo 5, comma 1, lettere a), b) e d), questo valore deve essere soddisfatto al più tardi entro il 25 dicembre 2013. Il valore di parametro del piombo nel periodo compreso tra il 25 dicembre 2003 ed il 25 dicembre 2013 è pari a 25µg/l. Le regioni, le Aziende sanitarie locali ed i gestori d'acquedotto, ciascuno per quanto di competenza, devono provvedere affinché venga ridotta al massimo la concentrazione di piombo nelle acque destinate al consumo umano durante il periodo previsto per conformarsi al valore di parametro; nell'attuazione delle misure intese a garantire il raggiungimento del valore in questione deve darsi gradualmente priorità ai punti in cui la concentrazione di piombo nelle acque destinate al consumo umano è più elevata.
Nota 5	Deve essere soddisfatta la condizione $[(\text{nitrito})/50+(\text{nitrito})] / 3 \leq 1$ , ove le parentesi quadre esprimono la concentrazione in mg/l per il nitrato (NO <sub>3</sub> ) e per il nitrito (NO <sub>2</sub> ), e il valore di 0,10 mg/l per i nitriti sia rispettato nelle acque provenienti da impianti di trattamento.
Nota 6	Per antiparassitari s'intende: - insetticidi organici - erbicidi organici - fungicidi organici - nematocidi organici - acaricidi organici - algicidi organici - rodenticidi organici - sostanze antimuffa organiche - prodotti connessi (tra l'altro regolatori della crescita) e i pertinenti metaboliti, prodotti di degradazione e di reazione. Il controllo è necessario solo per gli antiparassitari che hanno maggiore probabilità di trovarsi in un determinato approvvigionamento d'acqua.
Nota 7	Il valore di parametro si riferisce ad ogni singolo antiparassitario. Nel caso di aldrina, dieldrina, eptacloro ed eptacloro epossido, il valore parametrico è pari a 0,030 µg/l.

Nota 8	"Antiparassitari - Totale" indica la somma dei singoli antiparassitari rilevati e quantificati nella procedura di controllo.
Nota 9	I composti specifici sono i seguenti: - benzo(b)fluorantene - benzo(k)fluorantene - benzo(ghi)perilene - indeno(1, 2, 3-cd)pirene
Nota 10	I responsabili della disinfezione devono adoperarsi affinché il valore parametrico sia più basso possibile senza compromettere la disinfezione stessa. I composti specifici sono: cloroformio, bromoformio, dibromoclorometano, bromodiclorometano.
Nota 11	Per le acque di cui all'art. 5, comma 1, lettere a), b), e d), questo valore deve essere soddisfatto al più tardi entro il 25 dicembre 2006. Il valore di parametro clorito, nel periodo compreso tra il 25 dicembre 2003 e il 25 dicembre 2006, è pari a 800 µg/l.

### 2.5.3 Parametri indicatori

La maggior parte di questi parametri è tipica delle caratteristiche naturali delle acque potabili distribuite; altri indicatori invece, derivano dai trattamenti di potabilizzazione. E' necessario pertanto verificare sia le qualità organolettiche e chimico-fisiche delle acque, sia l'efficacia degli eventuali trattamenti di potabilizzazione. I limiti di parametro, in questo caso, non sono vincolanti.

**Tabella 2.3: Parametri indicatori determinati per legge (D. Lgs. 31/01).**

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura	Note
Alluminio	200	µg/l	
Ammonio	0,50	mg/l	
Cloruro	250	mg/l	Nota 1
Clostridium perfringens (spore comprese)	0	Numero/100 ml	Nota 2
Colore	Accettabile per i consumatori e senza variazioni anomale		
Conduttività	2500	µScm <sup>-1</sup> a 20° C	Nota 1
Concentrazione ioni idrogeno	□ 6,5 e □ 9,5	Unità pH	Note 1 e 3
Ferro	200	µg/l	
Manganese	50	µg/l	
Odore	Accettabile per i consumatori e senza variazioni anomale		
Ossidabilità	5,0	mg/l O <sub>2</sub>	Nota 4
Solfato	250	mg/l	Nota 1
Sodio	200	mg/l	
Sapore	Accettabile per i consumatori e senza variazioni anomale		
Conteggio delle colonie a 22 °C	Senza variazioni anomale		

Batteri coliformi a 37°C	0	Numero/100 ml	Nota 5
Carbonio organico totale (TOC)	Senza variazioni anomale		Nota 6
Torbidità	Accettabile per i consumatori e senza variazioni anomale		Nota 7
Durezza *			Il limite inferiore vale per le acque sottoposte a trattamento di addolcimento o di dissalazione
Residuo secco a 180°C **			

Indipendentemente dalla sensibilità del metodo analitico utilizzato, il risultato deve essere espresso indicando lo stesso numero di decimali riportato in tabella per il valore di parametro.

\* valori consigliati: 15-50° F.

\*\* valore massimo consigliato: 1500 mg/L.

Nota 1	L'acqua non deve essere aggressiva.
Nota 2	Tale parametro non deve essere misurato a meno che le acque provengano o siano influenzate da acque superficiali. In caso di non conformità con il valore parametrico, l'Azienda sanitaria locale competente al controllo dell'approvvigionamento d'acqua deve accertarsi che non sussistano potenziali pericoli per la salute umana derivanti dalla presenza di microrganismi patogeni quali ad esempio il cryptosporidium. I risultati di tutti questi controlli debbono essere inseriti nelle relazioni che debbono essere predisposte ai sensi dell'articolo 18, comma 1.
Nota 3	Per le acque non frizzanti confezionate in bottiglie o contenitori il valore minimo può essere ridotto a 4,5 unità di pH. Per le acque confezionate in bottiglie o contenitori, naturalmente ricche di anidride carbonica o arricchite artificialmente, il valore minimo può essere inferiore.
Nota 4	Se si analizza il parametro TOC non è necessario misurare questo valore.
Nota 5	Per le acque confezionate in bottiglie o contenitori, l'unità di misura è «Numero/250 ml».
Nota 6	Non è necessario misurare questo parametro per approvvigionamenti d'acqua inferiori a 10.000 m3 al giorno.
Nota 7	In caso di trattamento delle acque superficiali si applica il valore di parametro: a 1,0 NTU (unità nefelometriche di torbidità) nelle acque provenienti da impianti di trattamento.

Un'acqua può essere dichiarata potabile solo dopo essere stata analizzata secondo le norme di legge.

Il monitoraggio delle acque destinate al consumo umano avviene attraverso:

- i **controlli interni** eseguiti dal gestore dell'acquedotto;
- i **controlli esterni** eseguiti dall' Azienda Unità Sanitaria Locale competente fissati sulla base di programmi elaborati secondo i criteri generali dettati dalla Regione riguardanti:
  - o l'ispezione degli impianti;
  - o la fissazione dei punti di prelievo dei campioni da analizzare;

o la frequenza dei campionamenti intesi a garantire al significativa rappresentatività delle acque distribuite durante l'anno.

I campioni d'acqua su cui effettuare le analisi vengono prelevati dalle Aziende Sanitarie Locali in punti stabiliti dal medesimo decreto:

- punti di captazione;
- impianti di adduzione;
- impianti di accumulo;
- impianti di potabilizzazione;
- le reti di distribuzione degli acquedotti ( compresi i rubinetti degli utenti).

La frequenza dei campionamenti è proporzionale alla portata o al numero di abitanti serviti da ciascuno acquedotto. I campioni vengono analizzati dall'ARPA la quale trasmette i dati delle proprie analisi all'ASL che ha effettuato il prelievo e questa, in assenza di situazioni anomale, autorizza all'uso dell'acqua potabile analizzata.

## CAPITOLO 3

# LE TECNICHE DI BONIFICA DELLE ACQUE

### TRATTAMENTO E DEPURAZIONE DELL'ACQUE REFLUE

#### 3.1 .-TRATTAMENTO AVANZATO AOP

Il Processo Avanzato di Ossidazione (AOPs), insieme alle tecnologie con ozono e UV, in congiunzione con il perossido di idrogeno e il catalizzatore, per la riduzione dei composti organici residui e TOC, può offrire una soluzione potente per il trattamento delle acque. Il processo AOP è utilizzato con successo per decomporre molte sostanze chimiche nocive e portarle a livelli accettabili, senza produrre sotto prodotti nocivi o fanghi che richiedono un'ulteriore trattamento

Lo sviluppo del processo AOPs è un tentativo di produrre il non-selettivo e rapido radicale idrossile OH<sup>•</sup> per ossidare gli inquinanti. I processi AOP maggiormente utilizzati sono H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV. Agenti ossidanti tali come il perossido d'idrogeno, e l'Ozono vengono aggiunti all'acqua contaminata e vengono attivati con la luce UV per formare una specie ossidante chiamata radicale idrossile, via la seguente reazione:

$$O_3/H_2O_2 + UV \longrightarrow 3(\bullet OH)$$
 . Il radicale idrossile reagisce con i contaminanti disciolti, iniziando una rapida cascata di reazioni ossidanti che in definitiva ossidano completamente (mineralizzano) i contaminanti

Tutti i processi di ossidazione avanzata (AOP) vengono caratterizzati per una funzione comune: La capacità di sfruttare l'elevata reattività dei radicali OH<sup>•</sup> nei processi di ossidazione tramite i quali è possibile raggiungere il completo abbattimento e la mineralizzazione degli inquinanti .

Le diverse AOP vengono considerate e presentate in modo critico d'accordo alle diverse funzioni specifiche, facendo riferimento, in quanto possibile, alle reali applicazioni per l'abbattimento degli inquinanti nell'acqua.

Queste tecnologie consistono principalmente in una fase convenzionale di separazione (processi di adsorbimento, tecniche di strippaggio) e in metodi nei quali si distruggono gli inquinanti (ossidazione chimica/riduzione)

L'ossidazione chimica mira alla mineralizzazione degli inquinanti verso biossido di carbonio, acqua e inorganici o, al meno, alla loro trasformazione in prodotti meno pericolosi. Ovviamente dai metodi basati sulla distruzione chimica, quando è adeguatamente sviluppata, si ottengono soluzioni complete al problema dell'abbattimento degli inquinanti, diversamente da i metodi nei quali si realizza soltanto una fase di separazione con il conseguente problema della disposizione finale. Frequentemente si osserva che gli inquinanti che non si prestano ai trattamenti biologici possono essere

caratterizzati da una elevata stabilità chimica e/o una elevata difficoltà per essere completamente mineralizzati. In questi casi, è necessario adottare sistemi reattivi molto più efficienti rispetto a quelli adottati nei processi di purificazione convenzionale.

In tabella sono riportati i metodi maggiormente studiati per la degradazione d'inquinanti in soluzione acquosa:

**Tabella 3.1 .- Nuovi metodi per trattare le acque inquinate. \* Il solo irradiazione UV non è considerato un metodo AOP**

Sistema	Tipo
Elettroni accelerati, raggi gamma; effetto sinergico in presenza di $O_3/O_2$ , $TiO_2$ , $H_2O_2$ o usando metodi combinati	Ossidazione Radio-Indotta
$O_3$ o $O_3/H_2O_2$	Ozonizzazione (AOP)
UV o UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ e UV/ $O_3/H_2O_2$	Ossidazione foto-indotta (AOP*)
$H_2O_2/Fe^{2+}$ o $H_2O_2/Fe^{2+} (Fe^{3+})/UV$	Processo Fenton-like o Processo di Fenton foto-assistito (AOP)
Luce UV/VIS usando $TiO_2$ , $ZnO$ , $CdS$ (Eventualmente elettroattivato) e ferro porfirine	Trattamento foto-catalitico(AOP)
Sonolisi dell'acqua	Trattamento ad ultrasuoni

### Sondaggio Generale

I processi di ossidazione avanzata anche se fanno uso di diversi sistemi reattivi, sono tutti caratterizzati dalla stessa funzione chimica: produzione di radicali OH. I radicali OH sono specie straordinariamente reattive, questi attaccano la maggior parte delle molecole organiche con tassi di reazione costanti generalmente nell'ordine di  $10^6$   $10^9$   $M^{-1} s^{-1}$  (Tabella 3.1). Essi sono anche caratterizzati da certa selettività all'attacco il quale è un attributo utile per un ossidante utilizzato nel trattamento delle acque reflue e per la risoluzione dei problemi di inquinamento.

Questi radicali sono organismi viventi con una vita molto breve dotati di un meccanismo di ossidazione ancora più forte rispetto all'ozono. Ciò avviene perché i radicali hanno un alto potenziale di ossidazione.

**Tabella 3.2: Potenziale di ossidazione degli agenti ossidanti**

Sostanza	Potenziale (V)
Fluoro (F)	2,87
Idrossiradicale (OH)	2,86
Ossigeno atomico (O)	2,42
Molecola di ozono(O <sub>3</sub> )	2,07
Perossido di idrogeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,78
Cloro (Cl)	1,36
Diossido di cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,27
Molecola di ossigeno (O <sub>2</sub> )	1,23

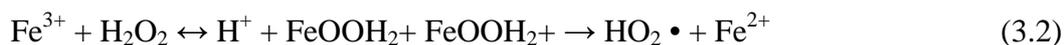
La versatilità degli AOP è anche rafforzata poiché questi offrono diversi percorsi possibili per la produzione di radicali OH consentendo così una miglior conformità con le richieste dei trattamenti specifici.

Ecco le reazioni che stanno alla base di alcuni processi di ossidazione avanzata:

a) Reazione Fenton:



b) Reazione di Fenton a pH = 2.7-2.8 (Fenton-like process):

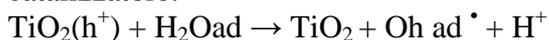


segue la reazione di Fenton, cioè il ferro può essere considerato un vero e proprio catalizzatore

c) Processi fotocatalitici:

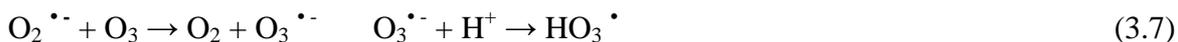


Mentre gli elettroni vanno ad interagire con l'ossigeno o i metalli presenti in soluzione, le buche positive interagiscono con le molecole e gli ioni adsorbiti sulla superficie del catalizzatore:



d) Ozonizzazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ambiente alcalino:





L'ambiente di reazione sposta gli equilibri in direzione delle specie scritte in grassetto, così da promuovere una buona produzione di radicali idrossilici.

Soltanto le acque reflue con un contenuto di COD relativamente basso (5.0 g/L) possono essere effettivamente trattati per mezzo di queste tecniche, in quanto, contenuti maggiori di COD possono richiedere un consumo molto più elevato di reagenti costosi. Reflui che hanno un contenuto massivo di inquinanti possono essere convenientemente trattati attraverso l'ossidazione umida o l'incenerimento.

L'ossidazione umida fa uso di ossigeno o aria per conseguire l'ossidazione degli inquinanti ad elevate temperature (130-300°C) e pressioni (0.5-20 Mpa). Poiché l'ossidazione è un processo esotermico, un semplice bilancio termico dei reflui con un contenuto di COD superiore a approssimativamente 20g /L sottoposti a ossidazione umida autotermica, può dare una idea dei consumi di combustibile che dovrebbero essere presi in considerazione per raggiungere temperature di combustione più basse durante il trattamento. Per questi reflui, la valutazione dei costi dal consumo di combustibile, potrebbe essere presa come un criterio di selezione per la applicazione dei trattamenti AOP o di ossidazione umida.

### Commenti di confronto

I punti seguenti devono essere considerati per un corretto confronto tra le tre tecniche AOP maggiormente applicate ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  and  $\text{O}_3/\text{UV}$ ).

- **Influenza dell'ambiente di processo**

L'impiego degli AOP è, tuttavia, limitato dai numerosi inconvenienti a cui si deve ancora porre rimedio. Prima fra tutti si trovano le condizioni d'utilizzo che impongono ambienti molto controllati.

Il pH di una soluzione influenza il tasso di generazione dei radicali. È importante considerare che durante il processo di fotoossidazione il pH medio della reazione diminuisce dovuto alla formazione di specie acide. Pertanto, è necessario regolare il pH dell'acqua trattata ad un valore (generalmente valutata attraverso test di laboratorio) che consenta il raggiungimento della massima efficienza di abbattimento di sostanze inquinanti. Per la maggior parte degli inquinanti questo range di valori si trova tra un pH 3.0 e 5.0.

Un apprezzabile svantaggio si riscontra anche nei trattamenti di miscele complesse. I vari componenti presenti nelle acque di scarico potrebbero interferire con gli intermedi di reazione, oppure mostrare bande d'assorbimento alla stessa frequenza dei cromofori destinati all'ossidazione fotoindotta, iniziando così il processo di degradazione.

Da non dimenticare, infine, il costo elevato dei composti (come  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) che, secondo i dati riportati in letteratura, destinerebbe l'impiego giustificato di un metodo AOP solo alle acque con un valore relativamente contenuto di COD ( $\leq 5$  g/L)

### Clasificazione

#### ▪ Processi omogenei:

1) Senza apporto di energia esterna:

- Ozonizzazione in mezzo alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )
- Ozonizzazione con perossido di idrogeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ )
- Perossido di idrogeno e catalizzatore ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

2) Con apporto di energia esterna:

i) *Energia procedente di radiazione ultravioletta (UV)*

- Ozonizzazione e radiazione ultravioletta ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )
- Perossido di idrogeno e radiazione ultravioletta ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )
- Ozono, perossido di idrogeno e radiazione ultravioletta ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )
- Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

ii) *Energia procedente di ultrasuono (US)*

- Ozonizzazione e ultrasuono ( $\text{O}_3/\text{US}$ )
- Perossido di idrogeno e ultrasuono ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ )

iii) *Elettrochimica*

- Ossidazione elettrochimica

#### ▪ Processi eterogenei:

- Ozonizzazione catalitica ( $\text{O}_3/\text{Cat.}$ )
- Ozonizzazione fotocatalitica ( $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ )
- Fotocatalisi eterogenea ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ )

Dal punto di vista impiantistico, i sistemi che prevedono l'impiego di ozono e perossido sono costituiti da:

- Generatore di ozono
- Reattore UV
- Reattore catalizzatore
- Assorbitore di ozono e serbatoio di ossidazione
- Distrittore di ozono esausto
- Dispositivo di monitoraggio dell'ozono disciolto.

#### • Applicazioni

I trattamenti AOPs danno buoni risultati nell'applicazione ad acque contenenti composti organici volatili (COV), idrocarburi policiclici aromatici (PAHs), policloro bifenili (PCBs), alcool ed etere.

- **Campi d'impiego**

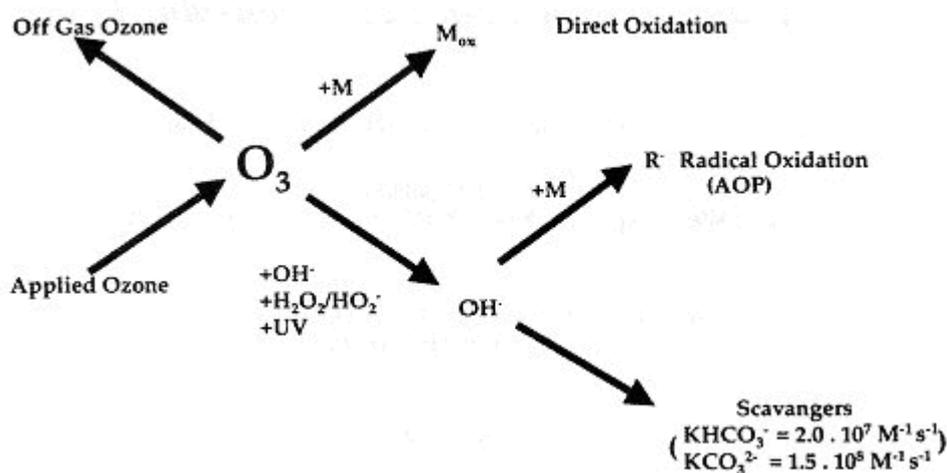
I processi AOPs hanno una vasta gamma di applicazioni, in particolare per l'ossidazione di composti refrattari, riduzione di TOC e COD presenti nei seguenti processi:

- Bonifica acque/riuso/riciclo
- Forniture acque potabili
- Reflui civili e industriali
- Acque di processo
- Industrie elettroniche e farmaceutiche.

Trovano largo impiego anche in impianti di uso civile quali: piscine, bagni medicinali, sanatori e ospedali.

Il principale vantaggio di questi processi è rappresentato dal fatto che si tratta di tecnologie di trattamento applicabili *in situ*: non sono richiesti trasferimenti di materiale, con conseguenti precauzioni e aggravii economici per il trasporto [1].

Il processo di ossidazione è schematicamente rappresentato in figura 3.1.



**Fig. 3.1: Reazione tra ozono e solidi dissolti**

### 3.1.1 Ozonizzazione

L'ozono (simbolo chimico  $O_3$ ), forma allotropica dell'ossigeno, è uno dei più forti ossidanti di facile ed immediata disponibilità. Instabile e reattivo, tanto da non poter essere stoccato in bombole, deve la sua fortuna alle molteplici funzioni che esercita in campo potabile ed industriale. Disinfettante per eccellenza, è impiegato con successo nella potabilizzazione delle acque ad uso umano e, in campo industriale, è soluzione eccellente nella rimozione dei colori, odori, tensioattivi, fenoli e microinquinanti organici.

Generatori d'ozono all'ossigeno con produzioni specifiche sempre più elevate ampliano i confini e gli orizzonti "dell'ozono" le cui attuali possibilità applicative spaziano in molteplici settori. Nel caso della depurazione delle acque reflue, l'ozonizzazione

rappresenta una tecnologia dalle ampie potenzialità: a partire da processi a valenza propedeutica fino a quelli di finissaggio che molto bene si combinano con il recupero dell'ossigeno nel processo biologico, sempre cuore del trattamento.

Si tratta dei processi di preozonizzazione dei reflui caratterizzati da matrici organiche difficili da demolire per via biologica (COD biotossici o recalcitranti) che, preozonizzati, sono successivamente avviati alle sezioni biologiche quando il rapporto BOD/COD risulta maggiore di 0,3.

Al positivo effetto di incremento della biodegradabilità per ossidazione chimica con ozono, si unisce il risparmio economico derivante dalla possibilità di alimentare l'impianto biologico con l'ossigeno recuperato dal processo di ozonizzazione. Esempio tipico di questo schema di impianto è lo smaltimento dei percolati di discarica di media età a scarso indice di biodegradabilità. Analoghe considerazioni valgono per tutti i processi di finissaggio delle acque già depurate per via biologica, i cui residui difficili da smaltire sono definitivamente risolti con ozonizzazione semplice, in pressione e/o catalizzata.

I diversi gradi di intervento dell'ozono, a cinetica variabile, comportano impianti più o meno raffinati e costosi; tutti rilasciano ossigeno ed ozono residuo che, opportunamente riconvertito in ossigeno puro, viene convenientemente recuperato nelle vasche di aerazione biologica a fango concentrato o nella successiva digestione aerobica dei fanghi di supero.

La figura 3.1 mostra che l'ossidazione con ozono è costituita da:

- Reazione diretta con ozono.
- Reazione indiretta di ossidatori secondari, come radicali liberi OH.

In pratica, avvengono entrambe le reazioni di ossidazione diretta ed indiretta. Un tipo di reazione dominerà, a seconda di vari fattori, come temperatura, pH e composizione chimica dell'acqua. Per determinare il ruolo che i radicali OH giocano nell'ossidazione dell'ozono, viene usato il valore Rc. Esso rappresenta il livello di ozono rispetto al livello dei radicali OH.

$$Rc = [OH]/[O_3] \quad (3.9)$$

Quando nell'acqua viene applicato dell'ozono, il valore varia tra  $10^{-6}$  e  $10^{-9}$ . Durante il processo esso assumerà un valore di  $10^{-8}$  nella seconda fase

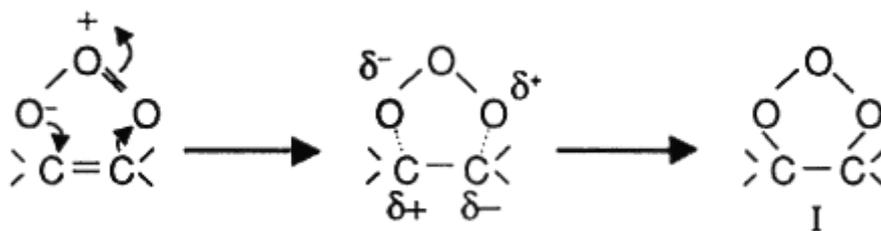
Come accennato in precedenza i due tipi di reazioni sono dirette e indirette:

- **Reazioni dirette**

La struttura dell'ozono può fungere da dipolo 1-3, un agente elettrofilo e un agente nucleofilo durante le reazioni. Questi tre tipi di reazioni si presentano solitamente nelle soluzioni che contengono le sostanze inquinanti organiche. Vengono qui di seguito discussi questi tre tipi di meccanismi di reazione.

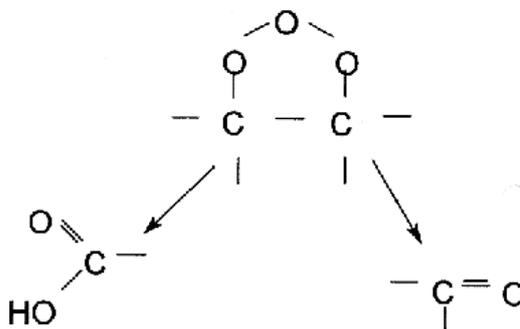
### **Ciclo addizione (meccanismo Criegee)**

In conseguenza alla sua struttura dipolare, una molecola dell'ozono può subire un ciclo dipolare 1-3 che con composti saturi (legami doppi o tripli). Ciò conduce alla formazione di un composto detto ozonide (I), vedi figura 3.2.



**Fig. 3.2: Ciclo addizione dipolare**

In una soluzione protonica, come l'acqua, l'ozonide primario degenera in un'aldeide, un cheton o uno ione zwitter, vedi figura 3.2. Lo ione zwitter infine degenererà ulteriormente in perossido di idrogeno ed in residui carbossilici.

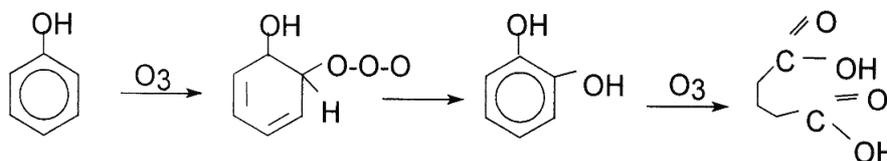


**Fig. 3.3: Disintegrazione di ozonide**

### Reazioni elettrofiliche

Le reazioni elettrofiliche si presentano nelle soluzioni molecolari che hanno un'alta densità elettronica e principalmente nelle soluzioni che contengono un livello elevato di composti aromatici. Composti aromatici che sono sostituiti dai donatori di elettroni (come OH e NH<sub>2</sub>), hanno un'alta densità elettronica sui composti del carbonio in posizione para e orto. In conseguenza in tali posizioni i composti aromatici reagiscono attivamente con l'ozono.

Sotto, possiamo vedere un esempio di reazione fra ozono ed fenolo. I gruppi fenolici reagiscono relativamente rapidamente con l'ozono.



**Fig.3.4: Reazione tra fenolo e ozono**

## Reazioni nucleofiliche

Le reazioni nucleofile avvengono principalmente dove c'è scarsità di elettroni e specialmente in composti di carbonio che contengono gruppi accettori di elettroni, come -COOH e -NO<sub>2</sub>. Per i gruppi accettori di elettroni, la velocità di reazione è molto più bassa. Dai dati sopra menzionati, sembra che l'ossidazione diretta della materia organica tramite ozono sia

un meccanismo di reazione abbastanza selettivo, durante il quale l'ozono reagisce rapidamente con la materia organica che contiene legami doppi, gruppi aromatici attivati o ammine. E' inoltre noto che l'ozono reagisce più rapidamente con i composti organici ionizzati e dissociati che con composti neutri (non-dissociati).

Per la maggior parte dei composti inorganici presenti in acqua potabile, la velocità di reazione è relativamente alta. Il principale meccanismo di reazione per l'ossidazione dei composti inorganici è determinato dal trasferimento dell'atomo di ossigeno supplementare dell'ozono nei composti inorganici. Per i composti inorganici, la velocità di reazione è inoltre più alta nei composti ionizzati e dissociati.

Riassumendo, l'ozono ossida selettivamente e parzialmente i composti organici. Tantissimi composti inorganici sono ossidati velocemente e completamente.

- **Reazioni indirette**

A differenza di quelle dell'ozono, le reazioni dei radicali OH sono altamente selettive. Reazioni indirette in un processo di ossidazione con ozono possono essere molto complesse. Una reazione indiretta avviene secondo le seguenti fasi:

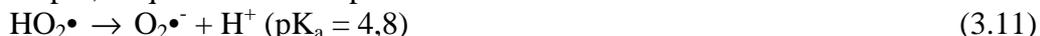
1. Attivazione
2. Reazioni a catena di radicali
3. Termine

### *Attivazione*

La prima reazione che avviene è la decomposizione accelerata dell'ozono tramite un attivatore. Esso può essere una molecola OH:

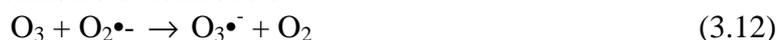


Tale radicale ha un equilibrio acido/base a un pH di 4,8. A valori superiori tale radicale non si scinde più, in quanto forma superossido radicali:



### *Reazione a catena di radicali*

A questo punto avviene una reazione a catena di radicali durante la quale si formano radicali OH. Il meccanismo di reazione è:



I radicali OH formati reagiscono con l'ozono secondo il seguente meccanismo di reazione:



Durante l'ultima reazione, si formano radicali  $\text{HO}_2\bullet$ , che possono avviare la reazione ancora una volta. Di conseguenza, si sviluppa una reazione a catena, mantenute dai cosiddetti promotori.

I promotori sono sostanze che trasformano i radicali OH in radicali di superossido. Varie sostanze possono trasformarsi in promotori, incluse le molecole organiche (vedi tabella 3.3).

**Tabella 3.3: Esempi di attivatori, promotori e inibitori**

Attivatori	Promotori	Inibitori
$\text{OH}^-$	Humic acid	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	Aryl-R	$\text{PO}_3^{4-}$
$\text{Fe}^{2+}$	Alcoli primari e secondari	Acidi umici
		Aril-R
		Tert-butil alcoli (TBA)

Le sostanze nocive sono decomposte in sostanze meno nocive, o persino completamente mineralizzato in mezzi come acqua, anidride carbonica ed azoto. Durante il POA, l'ossidazione è in gran parte determinata dai radicali OH. Tali radicali sono composti o atomi molto reattivi che hanno un periodo radioattivo molto breve (10  $\mu\text{s}$  ad una concentrazione di  $10^{-4}$  M). Ciò causa una reazione non selettiva e diretta di un radicale OH con i solidi dissolti. Questi radicali possono essere iniziati nell'acqua attraverso un certo tipo di sostanza (attivatore). Per un POA, si usa spesso l'ozono insieme al perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), o ozono radiazioni UV, o perossido di idrogeno e radiazione UV.

### 3.1.2 $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$

Nei processi elettrochimici indiretti, l'ossidante elettrochimico più usato è il cloro o l'ipoclorito. In più altri ossidanti altri ossidanti che possono essere prodotti per via elettrochimica sono perossido di idrogeno, reagente Fenton, perossido di solfato e ozono (Juttner, 2000).

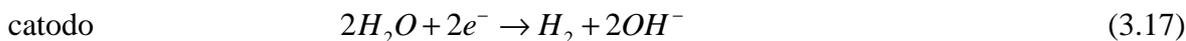
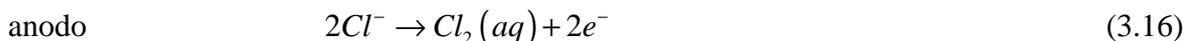
Il cloro e l'ipoclorito generato elettrochimicamente possono essere usati per distruggere inquinanti ossidabili, sia organici che inorganici. In presenza di grosse concentrazioni di cloro, maggiori di 3g/l, questi possono essere eliminati quasi totalmente (Szpyrkowicz, 1994; Naumczyk, 1996; Vlyssides, 1997).

Un possibile lato negativo, nell'uso di questo ossidante, potrebbe essere quello, che se la concentrazione di cloruri nel refluo è bassa è necessario aggiungere una elevata quantità di NaCl per aumentare l'efficacia del processo (Ling, 1994).

Come già indicato, gli inquinanti possono essere degradati anche da  $\text{H}_2\text{O}_2$ , prodotto per via elettronica e da ozono, che viene usato per diversi scopi; tra cui la disinfezione dell'acqua. L'elettrossidazione mediata in genere necessita di condizioni acide.

Il cloro e l'ipoclorito, come mediatori, rivestono particolare importanza, perché spesso sono già presenti in diversi tipi di scarichi industriali e non è necessario il loro recupero dagli effluenti purificati. Quest'ultima particolarità fa sì che questi mediatori siano particolarmente competitivi verso il cobalto e l'argento offrendo la possibilità di condurre il processo a minor costo.

Le principali reazioni che sono coinvolte nell'elettrolisi di una soluzione acquosa di  $Cl^-/Cl_2$  in un reattore a cella unica, sono:



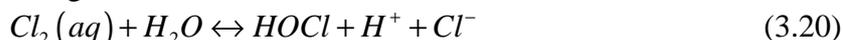
La velocità della reazione 3.16. il cui potenziale normale è 1.151 V vs SCE, può essere controllata cinematicamente o dal trasporto di massa, a seconda della densità di corrente applicata, dalla concentrazione dello ione cloruro e dalle condizioni idrodinamiche, che a loro volta dipendono dall'agitazione e dall'evoluzione del gas all'anodo e al catodo. Se la concentrazione locale di cloro disciolto supera la sua solubilità, la sovra saturazione porterà alla formazione di bolle di cloro gas:



Il cloro in acqua può anche formare ioni triclورو, sebbene la loro concentrazione sia generalmente insignificante nelle condizioni applicate per il trattamento degli inquinanti



Nel momento in cui il cloro diffonde dall'anodo verso il bulk della soluzione, si idrolizza e di sproporziona attraverso la seguente reazione.



Se nel bulk della soluzione il pH è neutro o alcalino, l'acido ipocloroso formatosi si dissocerà negli ioni :

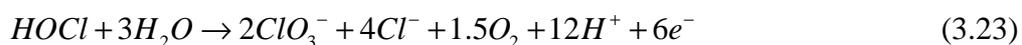


All'anodo può avvenire, a seconda delle condizioni del reattore, la seguente reazione parassita:

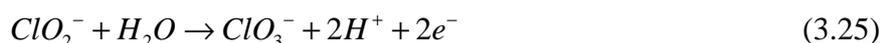


La reazione (3.20) e la reazione (3.22) producono protoni; il pH nello strato di diffusione vicino all'anodo diminuisce e il cloro gas è il prodotto principale in questa zona (Czarnetzki,1992).

Una parte dell'acido ipocloroso diffonde dal bulk e ritorna verso l'anodo, dove è nuovamente ossidato:



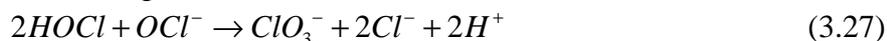
Probabilmente (Czarnetzki,1992) la reazione (3.23) avviene attraverso una serie di reazioni, come:



Al catodo l'evoluzione dell'idrogeno (3.17) avviene portando un pH alto, così le specie di cloro attivo che diffondono nello strato di diffusione del catodo dal bulk della soluzione formano gli ioni  $OCl^-$ , che a loro volta possono essere ridotti:



La combinazione delle reazioni (3.26) e (3.25) e (3.24) limita la concentrazione massima di ipoclorito che può essere raggiunta nel reattore a circa 0.1M (Boxall, 1992). Inoltre queste reazioni di perdita possono avvenire anche nel bulk della soluzione, ma a temperatura ambiente hanno una velocità insignificante (Czarnetzki, 1992):



Assumendo che la velocità delle reazioni di perdita di cloro, dovute alla sua riduzione catodica e ossidazione anodica a  $ClO_3^-$ , oltre la quantità consumata nella reazione omogenea con l'inquinante organico, siano molto più basse rispetto alla velocità di generazione, e quindi possano essere considerate insignificanti, la variazione della concentrazione di  $Cl_2$  nel tempo può essere descritta dalla seguente equazione che deriva dalla legge di Faraday:

$$\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = \frac{\Phi IA}{nFV} \quad (3.30)$$

dove I è la densità di corrente ( $A/m^2$ ),  $\Phi$  efficienza faradica per la reazione di evoluzione del cloro, n numero di elettroni, F la costante di Faraday e V il volume ( $m^3$ ).

### 3.1.3 $O_3/H_2O_2$

Nell'ambiente, il perossido di idrogeno si può trovare in concentrazioni molto basse. Il perossido di idrogeno gassoso è prodotto dalle reazioni fotochimiche nell'atmosfera che circonda la terra. Può anche essere trovato nell'acqua in piccola quantità. Il perossido è un composto contenente ioni perossido ( $O_2^{2-}$ ). Gli ioni perossido consistono in legame singolo:  $(O-O)^{2-}$ . È un forte ossidante. Il perossido di idrogeno presenta la formula chimica  $H_2O_2$  e la seguente formula strutturale:  $H-O-O-H$

La molecola del perossido di idrogeno contiene un atomo di ossigeno supplementare, rispetto alla molecola di acqua più stabile. Il legame fra i due atomi di ossigeno, il cosiddetto legame perossido, si rompe quando si formano due radicali H-O, che come detto in precedenza reagiscono rapidamente con altre sostanze, mentre si formano nuovi radicali ed avviene una reazione a catena. Le soluzioni di perossido di idrogeno assomigliano all'acqua e possono essere dissolte in acqua senza sosta. Ad alte concentrazioni tali soluzioni emanano un'irritante odore acido. Il perossido di idrogeno è infiammabile. A basse temperature diventa solido. La quantità di perossido di idrogeno in soluzione è espressa in peso percentuale. Per il trattamento delle acque vengono usate concentrazioni di perossido di idrogeno di 35 o 50 %.

Il perossido di idrogeno si scinde in acqua secondo la reazione seguente:



Gli ioni  $HO_2^-$  reagiscono con l'ozono, causando la produzione di radicali. Vengono prodotte due molecole di ozono per ogni due radicali OH:



I composti  $OH\cdot$  sono radicali che contengono un potenziale elettronico molto alto, che lo rende uno degli ossidanti più potenti mai noti al genere umano. L'attivazione dei radicali

OH è un processo molto complesso, che può avvenire secondo diversi meccanismi di reazione.

### 3.1.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

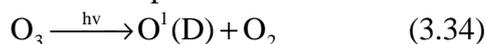
Questo processo è realizzato attraverso l'invio di luce UV (con  $\lambda < 280\text{nm}$ ) in una soluzione inquinata contenente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'invio di luce UV porta la rottura omolitica di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



Quest'ultima reazione è notevolmente influenzata dal pH, e in particolare è favorita in condizioni alcaline, molto probabilmente dovuta ad un più alto coefficiente di adsorbimento molare dell'anione HO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

### 3.1.4 O<sub>3</sub>/UV

Il processo ozono/UV (con) è anch'esso un metodo di trattamento avanzato, e rispetto al precedente ha il vantaggio che l'ozono ha un coefficiente di estinzione maggiore di quello dell'acqua ossigenata (3600M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> rispetto a 240M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> a 254nm). Questo processo, tuttavia porta alla produzione di radicali OH attraverso una serie di reazioni piuttosto complesse che portano a un comportamento chimico non ben definito.

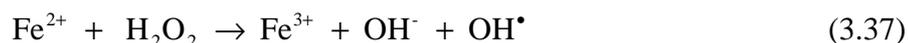


L'uso di questa tecnica non solo dà un maggiore adsorbimento della luce UV, ma da meno problemi per gli inquinanti aromatici.

### 3.1.5 Processo Fenton

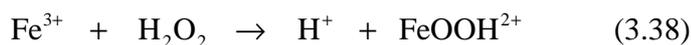
Fenton inventò questo processo nel secolo scorso, e molti ricercatori in questi ultimi anni hanno avuto un rinnovato interesse per questa tecnica, dove si è dimostrato che i reagenti Fenton sono capaci di distruggere una notevole quantità di composti tossici come i fenoli e sostanze erbicide.

La produzione dei radicali OH si sviluppa a traverso la reazione tra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sali di ferro:



Questa è una via semplice per produrre i radicali OH, in quanto non è richiesto né alcun reagente particolare e né alcun apparato particolare. Altri vantaggi di questa tecnica è che i sali di ferro sono disponibile in natura e non sono tossici e che H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è facilmente maneggiabile e non dà problemi ambientali.

Questo processo non può essere spiegato solamente con la reazione precedente, ma recenti studi hanno sottolineato che in condizione di pH tra 2.7 e 2.8 può avvenire la riduzione di ioni Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> (Fenton-like):



In queste condizioni, i sali di ferro sono considerati veri e propri catalizzatori.

### 3.1.6 Processo Foto-Fenton

Il processo Fenton migliora notevolmente se si accoppia con le radiazioni UV-VIS (>300 nm). In queste condizioni è permesso la rigenerazione di  $\text{Fe}^{2+}$ , dai complessi  $\text{Fe}^{3+}$  che si verificano nelle reazioni Fenton.

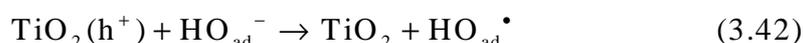
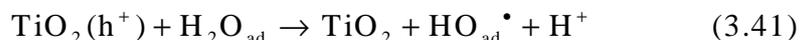


Inconveniente di questa tecnica è che è richiesto un forte controllo di pH e che si formano dei fanghi che potrebbero portare ai problemi di deposizione.

### 3.1.7 Fotocatalisi

Il processo di fotocatalisi fa uso di un ossido metallico semiconduttore come catalizzatore e di ossigeno come agenti ossidante. Molti catalizzatori sono stati testati ma quello che sembra avere dato migliori risultati è la  $\text{TiO}_2$  con struttura cristallina in forma di anatasio che dà buone performance e buona stabilità. In un processo di fotocatalisi il primo effetto è l'adsorbimento della radiazione UV con la formazione della coppia elettrone-buca.

La formazione degli elettroni permette la reazione di riduzione dei metalli e la dissoluzione dell'ossigeno con la formazione di radicali superossido  $\text{O}_2^-$ , mentre le buche sono capaci di adsorbire l'acqua o  $\text{OH}^-$  con formazione dei radicali  $\text{OH}^\bullet$ :



Queste reazioni sono di grande importanza nei processi di degradazione ossidativa, dovuto all'alta concentrazione delle specie  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$ , che vengono adsorbite sulle superfici delle particelle. Sfortunatamente una parte significativa di elettrone-bucca si ricombina riducendo così l'energia che è realmente necessaria alle reazioni di fotocatalisi. Nonostante i notevoli sforzi dei ricercatori ancora nessun progetto è stato applicato su scala industriale.

### 3.1.8 Ultrasuono

La radiazione ultrasonica è stata proposta recentemente come una tecnica di degradazione di composti organici inquinanti. Le radiazioni ultrasoniche portano alla formazione e al collasso di micro bolle, generando un'alta temperatura locale, dove le bolle sono i promotori delle reazioni di degradazione organiche. L'acqua posta in ultrasuoni genera i radicali  $\text{OH}^\bullet$  mediante le radiazioni ionizzanti. In presenza di titanio, le proprietà catalitiche che degradano i composti organici utilizzano come sorgente di energia, proprio le radiazioni ultrasoniche. Sotto le radiazioni ultrasoniche, in presenza di  $\text{TiO}_2$ , l'acqua è decomposta direttamente generando radicali  $\text{OH}^\bullet$  e  $\text{H}^\bullet$ :



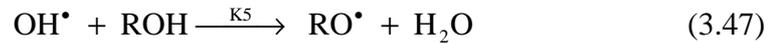
L'ossigeno viene decomposto per formare atomi di ossigeno, i quali a sua volta reagiscono con l'acqua per formare ulteriori  $\text{OH}^\bullet$  radicali:



L'energia termica della radiazione ultrasonica porta alla generazione di una buca nelle vicinanze della superficie della titanio. La buca positiva può reagire con l'acqua producendo ancora radicali OH:



Il simbolo h è la buca positiva. L'inquinante organico viene distrutto attraverso la reazione con radicali OH per formare radicali RO·:



Due reazioni finali sono considerate; la reazione del RO con il radicale OH e la ricombinazione del radicale OH per formare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



Come la concentrazione di ossigeno disciolto è aumentata fornendo l'ossigeno, il tasso di degradazione dei composti organici aumenta.

**BIBLIOGRAFIA**

[1] [www.ozono.it](http://www.ozono.it)

[2] <http://www.raniereditore.it/pdf/siad62005.pdf>

## CAPITOLO 4

# OSSIDAZIONE ELETTROCHIMICA

In generale l'ossidazione elettrochimica dei composti organici in soluzioni acquose non deriva da un trasferimento diretto d'elettroni tra la superficie dell'elettrodo e il reagente, ma da una reazione di trasferimento d'atomi d'ossigeno. Di solito il primo stadio del trasferimento d'ossigeno è la dissociazione dell'acqua con formazione dei radicali OH, che vengono adsorbiti sui siti attivi della superficie dell'anodo.

Il secondo stadio è l'attacco dei radicali OH alle molecole organiche trasportate dal cuore della soluzione alla superficie dell'elettrodo. Durante questo stadio c'è anche la reazione parallela di sviluppo dell'ossigeno; poiché questa reazione comporta un'indesiderata dispersione di corrente, che riduce l'efficienza globale di corrente per l'ossidazione della sostanza organica, si preferiscono materiali anodici con elevata sovratensione d'ossigeno.

D'altra parte però durante l'ossidazione c'è una diminuzione dell'attività anodica dovuta alla formazione di prodotti polimerici intermedi, che si adsorbono sulla superficie dell'elettrodo e che possono essere ossidati solo ad elevati potenziali anodici nella regione di scarica dell'acqua con simultaneo sviluppo d'O<sub>2</sub>.

Le principali applicazioni per i trattamenti elettrochimici sono la conversione e la combustione elettrochimica.

Il materiale dell'elettrodo è chiaramente un parametro importante nell'ossidazione elettrochimica dei prodotti organici poiché il meccanismo ed i prodotti di alcune reazioni anodiche sono conosciuti per dipendere dal materiale dell'anodo. Per esempio, l'ossidazione anodica del fenolo produce idrochinone e del benzochinone su un anodo Ti/IrO<sub>2</sub> e anidride carbonica su un anodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

I processi elettrochimici offrono diverse promesse come approcci per la prevenzione e la bonifica dei problemi di inquinamento.

Tra le caratteristiche più attraenti, possono descriversi le seguenti:

-Versatilità: ossidazioni e riduzioni dirette/indirette, fasi di separazione, funzioni biocide, concentrazioni o diluzioni; può trattare diversi inquinanti: gassosi, liquidi e solidi, e può trattare da microlitri a milioni di litri.

-Efficienza energetica: Questi processi hanno generalmente richieste di temperature molto basse rispetto ai processi omologhi non elettrochimici (esempio: incenerimento termico); i potenziali possono essere controllati e gli elettrodi e celle possono essere disegnati per minimizzare le perdite energetiche dovuti a una scarsa distribuzione della corrente, cadute di tensione e reazioni parallele.

-Flessibilità all'automatizzazione: Le variabili elettriche utilizzate nei processi elettrochimici (I,E) sono particolarmente adeguate per facilitare l'acquisizione dei dati, l'automatizzazione del processo e controllo

-Compatibilità ambientale: L'elettrone è un reagente pulito, e l'elevata selettività di molti di questi processi può essere sfruttata per la prevenzione di sottoprodotti non desiderati

-Efficienza dei costi: Le apparecchiature e operazioni sono generalmente semplici e, se correttamente disegnati, avranno costi molto bassi.

Per tanto, continua una intensa attività di ricerca con l'obiettivo di scoprire le tecniche più efficienti, processi, materiali tecnologie e applicazioni di elettrochimica per la bonifica e/o la prevenzione dei problemi di inquinazione.

#### 4.1 TECNOLOGIE ELETTROCHIMICHE PER LA BONIFICA DELL'ACQUA

Lo sviluppo, disegno e applicazione delle tecnologie elettrochimiche nel trattamento dei reflui è stato focalizzato in modo particolare in varie tecnologie come l'elettrodeposizione, elettrocoagulazione, elettroflotazione e elettroossidazione.

Elettrodeposizione: Le polveri metalliche che possono formarsi sulla superficie di elettrodi di carbonio sono facilmente separate attraverso metodi fisici, e questo è sufficiente per realizzare un recupero del metallo con una purezza piuttosto elevata

Elettrocoagulazione: Questo processo coinvolge la generazione di coagulanti in situ, per dissoluzione elettrica di ioni di allumina e ferro da elettrodi di allumina e ferro, rispettivamente. I vantaggi più importanti dell'elettrocoagulazione includono l'elevata efficienza di rimozione delle particelle, facilità di un trattamento compatto, costi relativamente bassi e la possibilità di una automatizzazione completa. L'elettrocoagulazione è molto effettiva per la rimozione dei colloidali trovati nell'acqua naturale e questo riduce contemporaneamente la turbidità e il colore.

Elettroflotazione: è un processo semplice per l'eliminazione degli inquinanti che galleggiano sulla superficie di un corpo idrico grazie a piccole bolle di gas generate dall'acqua di elettrolisi. La efficienza di rimozione degli inquinanti dipende dalla misura delle bolle formate. Il consumo di energia è correlato con il disegno della cella, con i materiali degli elettrodi e con le condizioni di operazione.

#### 4.2 OSSIDAZIONE ELETTROCHIMICA : UN'ALTERNATIVA PER LA BONIFICA DEI REFLUI

I trattamenti per una ossidazione elettrochimica /incenerimento, dei reflui possono essere suddivisi in due importanti categorie:

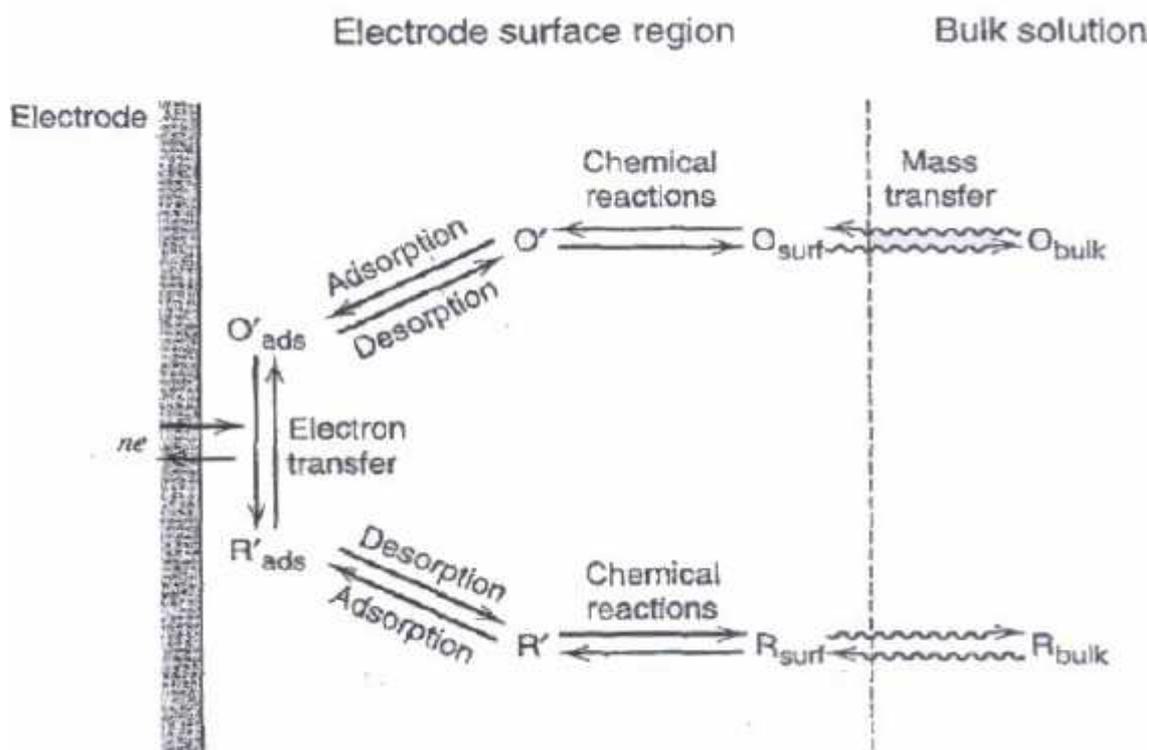
- Ossidazione anodica diretta
- Ossidazione anodica indiretta

##### 4.2.1 Ossidazione anodica diretta

L'ossidazione elettrochimica degli inquinanti può avvenire direttamente all'anodo attraverso la generazione di "ossigeno attivo" adsorbito fisicamente (radicali idrossili adsorbiti,  $\bullet\text{OH}$ ) o "ossigeno attivo" chemiadsorbito (ossigeno nel lattice d'ossido,  $\text{MO}_{x+1}$ ). Questo processo viene generalmente chiamato "ossidazione anodica" o "ossidazione diretta" e il percorso di questa ossidazione anodica è stata descritta da Comminellis e la combustione completa del substrato organico o la sua conversione in prodotti parziali di ossidazioni.

Per comprendere in che modo i parametri sperimentali influiscono al funzionamento di una cella è opportuno approfondire gli aspetti termodinamici e cinetici delle reazioni elettrochimiche. Un processo elettrochimico può essere schematizzato come mostrato in seguito in Fig. 4.2

Il caso più semplice vede coinvolti; il trasporto di massa della sostanza elettroattiva dalla soluzione alla superficie dell'elettrodo, il trasferimento degli elettroni all'interfaccia elettrodo-soluzione. Poiché la velocità della reazione, e quindi la corrente misurata, può essere misurata dal trasporto di massa oppure dalla velocità di trasferimento di carica, lo stadio più lento determinerà la velocità globale del processo. Tipo di elettrolita, natura delle specie elettroattive presenti e condizioni a cui si opera ( potenziale applicato, solvente , condizioni fluidodinamiche, concentrazione delle specie elettroattiva), determineranno il controllo della reazione da parte del trasporto di massa o di trasferimento elettronico.



**Fig 4.1.- Schema dei processi di trasferimento tra l'elettrodo e il bulk della soluzione**

L'ossidazione anodica non richiede l'aggiunta di grandi quantità di reagenti chimici nei reflui o l'alimentazione di  $O_2$  per il catodo; inoltre, in questo processo non si sviluppano inquinanti secondari e non si richiedono molti accessori. Tutti questi vantaggi convertono all'ossidazione anodica in un processo molto attraente rispetto ad altri processi di ossidazione.

Come si è detto precedentemente, il parametro più importante in questo processo è ovviamente il materiale dell'anodo. Inoltre, le specie intermedie sono un punto chiave nella valutazione dei dati, in effetti, una varietà di metaboliti si producono generalmente durante l'ossidazione del substrato organico di partenza. Si possono ottenere specie intermedie iniziali durante il processo, a partire dai composti aromatici, e i derivati idrossilici, però, nelle fasi finali del processo di ossidazione, diversi acidi carbossilici vengono prodotti, e nell'ultima fase di solito si genera acido ossalico. La formazione di questi acidi

incrementa il tempo del processo e possono aumentare le limitazioni che riguardano il trasporto di massa ; comunque, certi tipi di materiali anodici sono molto efficienti per la eliminazione di questi , rispetto ad altri materiali.

La possibilità di realizzazione di questo processo dipende da 3 parametri:

1. La generazione chimica o fisica dei radicali OH adsorbiti
2. La natura del materiale anodico
3. La competizione con il processo di sviluppo della reazione di ossigeno.

Le reazioni anodiche non richiedono né l'aggiunta di alcuni agenti chimici né l'alimentazione di ossigeno al catodo. Inoltre non si ha tendenza a produrre prodotti secondari e c'è una minore complessità d'impianto. Tutti questi vantaggi potrebbero attrarre i ricercatori verso questo processo rispetto alle altre tecniche di ossidazione. Come precedentemente commentato, il parametro più importante per il processo è il materiale con cui è fatto l'anodo. I materiali investigati sono molteplici:

- Carbonio vetroso;
- Ti/RuO<sub>2</sub>;
- Ti/Pt-Ir;
- Fibre di carbonio;
- MnO<sub>2</sub>;
- Pt-carbon black;
- Acciaio inox con carbonio vetroso;

Sfortunatamente nessuno di loro ha sufficiente attività e allo stesso tempo buona stabilità.

Tra gli anodi più studiati e più utilizzati abbiamo:

- Pt;
- PbO<sub>2</sub>;
- IrO<sub>2</sub>;
- SnO<sub>2</sub>;
- Film conduttivo di diamante;

#### 4.2.2 Ossidazione anodica indiretta

Per quanto riguarda l'ossidazione indiretta, l'ossidante elettrochimico più utilizzato è probabilmente il cloro, o l'ipoclorito. Inoltre, il perossido, reagente Fenton, perossidisolfato e l'ozono sono ossidanti prominenti che possono essere prodotti elettrochimicamente .

Il Cloro e l'ipoclorito generati anodicamente possono essere utilizzati per distruggere inquinanti ossidabili; in molti casi, inquinanti inorganici e organici possono essere eliminati in presenza di elevate concentrazioni di Cloro, tipicamente più di 3 g/L. La possibile formazione di intermedi organici clorurati o di prodotti finali impediscono una vasta applicazione di questa tecnica. Un'altro inconveniente riguarda la bassa

concentrazione del cloro nell'acque reflue, che comporta l'aggiunta di elevate quantità di sali per incrementare l'efficienza del processo. Gli inquinanti possono inoltre essere degradati attraverso il perossido d'idrogeno generato elettrochimicamente.

L'ozono generato elettricamente è anche segnalato per il trattamento dell'acque reflue. Farmer et al hanno proposto un altro tipo di tecnica di elettrossidazione mediata per il trattamento di miscele e reflui molto pericolosi.; in questo caso, ioni metallici, chiamati usualmente mediatori, vengono ossidati all'anodo da uno stato stabile, di bassa valenza ad uno stato reattivo, con elevata valenza, potendo così attaccare direttamente gli inquinanti organici. La reazione può anche produrre radicali idrossili liberi, i quali sono molto utili per la distruzione degli inquinanti organici.

Successivamente i mediatori sono rigenerati all'anodo, creando un ciclo chiuso. I mediatori tipici sono  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . L'elettrossidazione mediata ha bisogno di un ambiente acido; purtroppo, il conseguente inquinamento da metalli pesanti aggiunti limita l'applicazione.

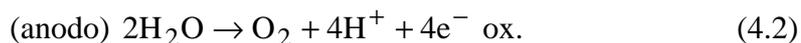
### 4.3 REAZIONE D'OSSIDAZIONE ELETTROLITICA. SVILUPPO DEGLI ACIDI

Come già precedentemente detto l'ossidazione elettrochimica dei composti organici in soluzioni acquose non deriva da un trasferimento diretto di elettroni tra la superficie dell'elettrodo e il reagente, ma da una reazione di trasferimento d'atomi d'ossigeno.

Di solito il primo stadio del trasferimento d'ossigeno è la dissociazione dell'acqua con formazione dei radicali OH, che vengono adsorbiti sui siti attivi della superficie dell'anodo.



Il secondo stadio è l'attacco dei radicali OH alle molecole organiche trasportate dal cuore della soluzione alla superficie dell'elettrodo. Durante questo stadio c'è anche la reazione parallela di sviluppo dell'ossigeno:

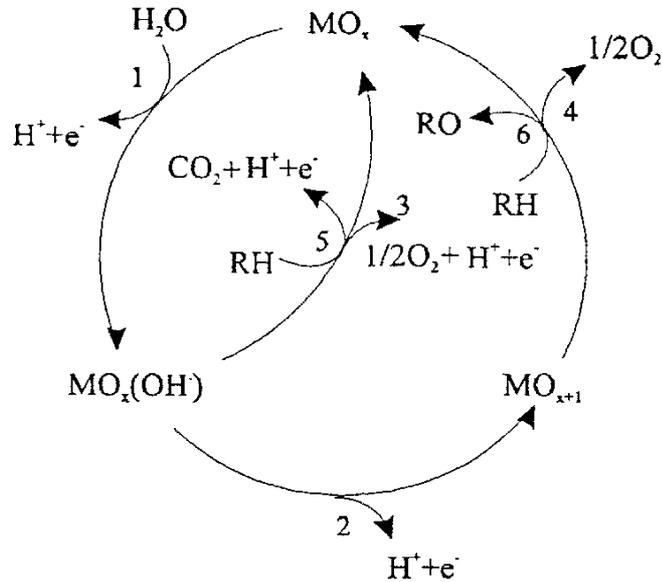


Poiché questa reazione comporta un'indesiderata dispersione di corrente, che riduce l'efficienza globale di corrente per l'ossidazione della sostanza organica, si preferiscono materiali anodici con elevata sovratensione d'ossigeno. D'altra parte però durante l'ossidazione c'è una diminuzione dell'attività anodica dovuta alla formazione di prodotti polimerici intermedi, che si adsorbono sulla superficie dell'elettrodo e che possono essere ossidati solo ad elevati potenziali anodici nella regione di scarica dell'acqua con simultaneo sviluppo di  $\text{O}_2$ .

Le principali applicazioni per i trattamenti elettrochimici sono la conversione e la combustione elettrochimica.

Il materiale dell'elettrodo è chiaramente un parametro importante nell'ossidazione elettrochimica dei prodotti organici poiché il meccanismo ed i prodotti di alcune reazioni anodiche sono conosciuti per dipendere dal materiale dell'anodo. Per esempio, l'ossidazione anodica del fenolo produce idrochinone e del benzochinone su un anodo  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  e un'anidride carbonica su un anodo  $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ .

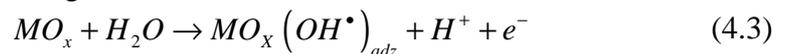
## 4.3.1 Meccanismi



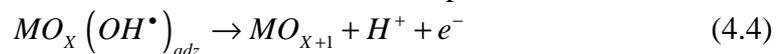
**Fig. 4.2:** Schema dell'ossidazione elettrochimica di componenti organici in anodo diretto (reazione 1, 2, 3, 4) e non diretto (reazione 1, 5, 6). M indica un sito attivo nel anodo.

Eseguendo la figura 4.2 è rappresentato uno schema delle reazioni principali che avvengono in un processo d'ossidazione elettrochimica di composti organici su ossidi anodici (MO<sub>x</sub>), come TiO<sub>2</sub>.

Nel primo stadio l'H<sub>2</sub>O in soluzione acida si scarica sull'anodo per produrre radicali OH che vengono adsorbiti secondo la seguente reazione:



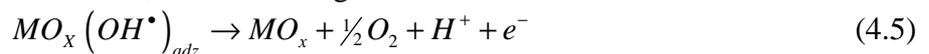
Nello stadio successivo i radicali OH, che sono stati adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo, possono effettuare un trasferimento d'ossigeno dall'ossidrilico adsorbito, alla struttura di base dell'ossido anodico con formazione d'ossidi superiori MO<sub>x+1</sub>:



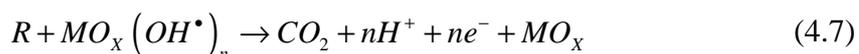
Possiamo quindi osservare due stati superficiali anodici nei quali è presente l'ossigeno attivo:

- sulla superficie anodica si trova ossigeno attivo adsorbito (radicali OH adsorbiti);
- nel reticolo degli ossidi superiori MO<sub>x+1</sub> è presente ossigeno attivo chemiadsorbito.

In assenza di composti ossidabili in soluzione questi due tipi d'adsorbimento potrebbero sviluppare ossigeno molecolare, secondo le seguenti reazioni:

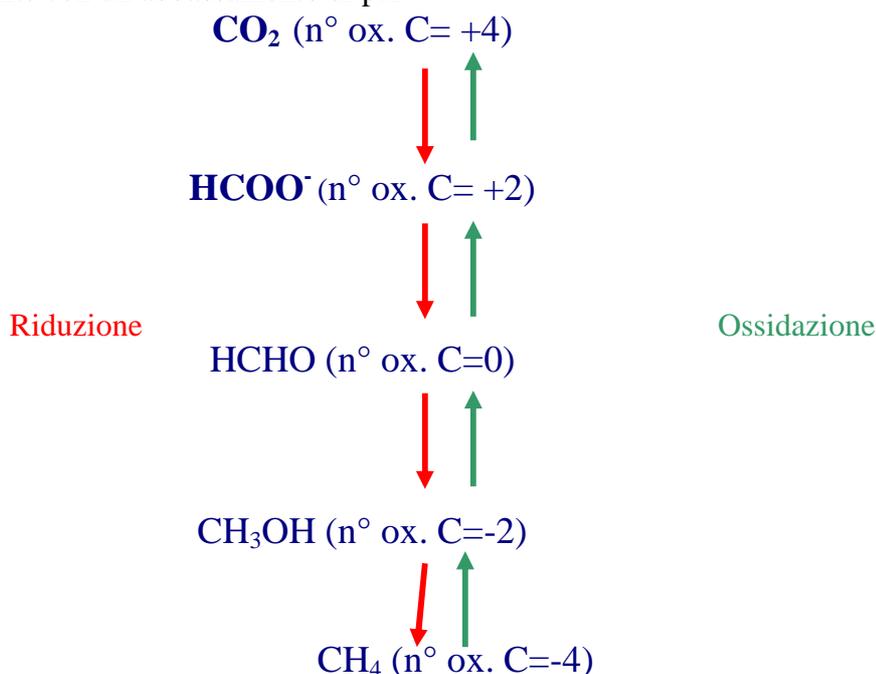


In presenza di composti organici ossidabili, l'ossigeno adsorbito (OH<sup>•</sup>) provoca la combustione completa dei composti organici; l'ossigeno chemiadsorbito (O<sub>2</sub> attivo: MO<sub>x+1</sub>) porta all'ossidazione parziale.



dove R è il composto organico e RO è il composto organico parzialmente ossidato.

Nella figura 4.3 si può notare che partendo da un contaminante organico, come un alcano (nel caso illustrato  $CH_4$ ), attraverso vari step di reazione si può arrivare ad ottenere la  $CO_2$ . Come si nota, vi è la formazione di alcoli, successivamente aldeidi/chetoni, e infine di acidi carbossilici. Questo spiega come la formazione di acidi carbossilici sia presente nei processi di ossidazione elettrochimica, dimostrato con analisi in spettrofotometria, HPLC, e più semplicemente con un abbassamento di pH.



**Fig 4.3.-Percorso di ossidazione di un composto organico**

#### 4.4 PERCORSO DELL'AZOTO ORGANICO NEI TRATTAMENTI ELETTRO-OSSIDATIVI.

Nelle acque di condensa (vedi appendice 1) sono presenti diverse molecole organiche che contengono azoto che nelle reazioni di ossidazione danno vita ad ammine e infine ad ammoniaca. Le molecole presenti nella composizione dell'acqua di condensa che contengono atomi di azoto sono:

- il caprolattame ( $C_6H_{10}ONH$ ) che è l'inquinante principale;
- l'urea ( $NH_2CONH_2$ );
- 4-acetilmorfolina;
- N-N dimetilformaammide;
- Dibutilammina
- ione ammonio;
- ioni nitrito.

La composizione completa delle acque di condensa è presente nell'appendice 1.

La presenza di tutte queste molecole che contengono azoto e che anch'esse partecipano alle reazioni di ossidazione e creano un ulteriore parametro che non solo deve essere monitorato ma anche controllato.

Il controllo, si rende necessario, perché le reazioni di ox-red portano alla generazione di  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  che sono sostanze molto nocive e hanno dei limiti molto bassi; in modo particolare i nitriti che hanno un limite di 0,1 ppm e lo ione ammonio di 0,5 ppm. Nell'appendice 2 abbiamo la tabella con i parametri organolettici, chimico-fisici, microbiologici e con i limiti per tutte le principali sostanze organiche e inorganiche.

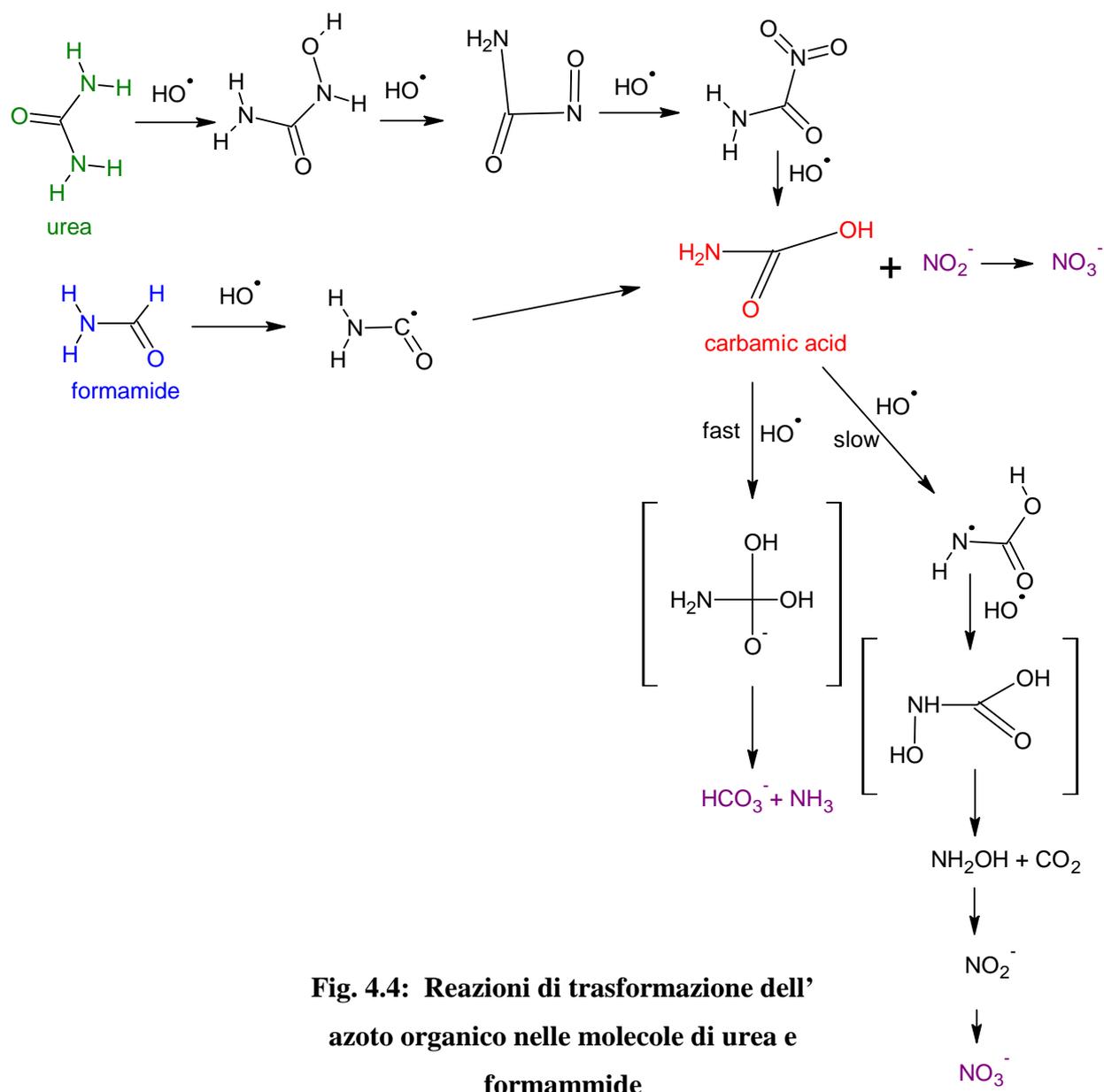
Il percorso dell'azoto organico nei processi elettrocatalitici dipende dallo stato di ossidazione iniziale dell'azoto nei prodotti organici, dalla presenza/assenza d'ossigeno e, in pochi casi, dalla struttura delle molecole organiche. Inoltre, il rapporto fra ione ammonio e ione nitrato è sintomatico del meccanismo iniziale di trasformazione. La trasformazione dello ione ammonio nello ione nitrato è trascurabile; lo ione ammonio si forma direttamente dal rilascio di azoto come ammoniaca, quando lo stato di ossidazione dell'azoto è -3.

Diversamente, la formazione del nitrato può essere ottenuta attraverso il rilascio del gruppo nitro, con la formazione dello ione nitrito, che per ulteriore ossidazione porta allo ione nitrato, o comunque attraverso una sequenza di punti ossidativi.

Per molecole che hanno l'azoto con numero di ossidazione -3, in virtù di quello appena citato, è chiaro che la differenza principale è nella natura della molecola che assume un significato importante per il decorso dell'azoto ammoniacale verso i nitrati o l'ammoniaca. Un altro parametro che influenza il decorso delle reazioni è la presenza di H estraibile sull'atomo di carbonio.

Sperimentalmente si è dimostrato che la formammide si degrada facilmente e dà un rapporto  $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-] = 2/1$ ; mentre l'urea che ha tempi di degradazione più lunghi dà un rapporto  $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-] = 1/2$ .

L'atomo di carbonio nella struttura dell'urea presenta ossidazione +4 e ha un legame estraibile con l'idrogeno, quindi l'attacco dell'.OH è forzato sulla parte  $-\text{NH}_2$ . Questa prima via è molto lenta, come dedotto sopra per formammide e determina una lenta velocità di scomparsa dell'urea. Ciò è dovuto al fatto che, probabilmente, si ha la trasformazione di un gruppo amminico in un gruppo nitroso, seguita dalla separazione degli ioni del nitrito, che si ossidano velocemente a nitrato.



**Fig. 4.4: Reazioni di trasformazione dell'azoto organico nelle molecole di urea e formammide**

Oltre la formazione del nitrato, il 30% dell'azoto è convertito in ioni ammonio. Poiché in questa circostanza si presenta una trascurabile formazione di ammonio da nitrito e nitrato, il rapporto  $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-]$  suggerisce che, dopo l'attacco (lento) sull'atomo di N, può avvenire un attacco dell' OH· sull'atomo di carbonio, probabilmente conducendo alla formazione dell'acido carbammico. Assumendo l'acido carbammico come intermedio chiave, dopo il distacco del primo gruppo amminico (che porta alla formazione del nitrato nella quantità stechiometrica), il secondo gruppo amminico dovrebbe seguire lo stesso "percorso" della formammide. Questo implica che il secondo atomo di azoto potrebbe formare, approssimativamente, il 30% di ione ammonio e il 15% di ione nitrato dell'ammontare stechiometrico.

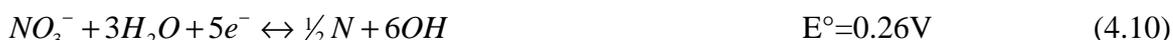
A conclusione di tutto ciò, per i composti che hanno un H estraibile sull'atomo di C, predomina la formazione di ioni ammonio su gli ioni nitrato, il cui rapporto dipende dalla struttura delle molecole interessate. Invece per i composti che non contengono un H

estraibile, urea, l'azoto viene trasformato lentamente in ioni nitrato. Questo comportamento è riferito all'esistenza di diversi step nella degradazione iniziale.

Quando il carbonio presenta un legame con un H estraibile, la degradazione procede, principalmente, attraverso l'attacco del radicale OH sull'atomo di carbonio portando alla formazione dello ione ammonio. Quando, invece, il carbonio non è legato ad un idrogeno estraibile, l'attacco del radicale avviene sull'atomo di azoto, favorendo così la formazione degli ioni nitrato.

Tra i vari processi esistenti, la riduzione elettrochimica sembra essere quella più promettente in quanto non influenzata dalla co-presenza di altri inquinanti. I vantaggi che potenzialmente può offrire sono molteplici: non è necessaria l'aggiunta di reagenti chimici prima o dopo del processo, non c'è produzione di fanghi.

Le principali reazioni catodiche coinvolte nella riduzione elettrochimica dei nitrati sono (Paidar, 1999):



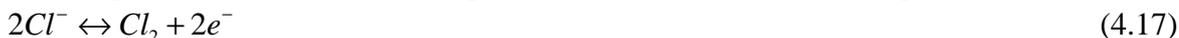
L'evoluzione di idrogeno può essere una reazione catodica parassitaria:



Nel caso altri ioni non siano presenti, la principale reazione anodica è l'evoluzione di ossigeno:



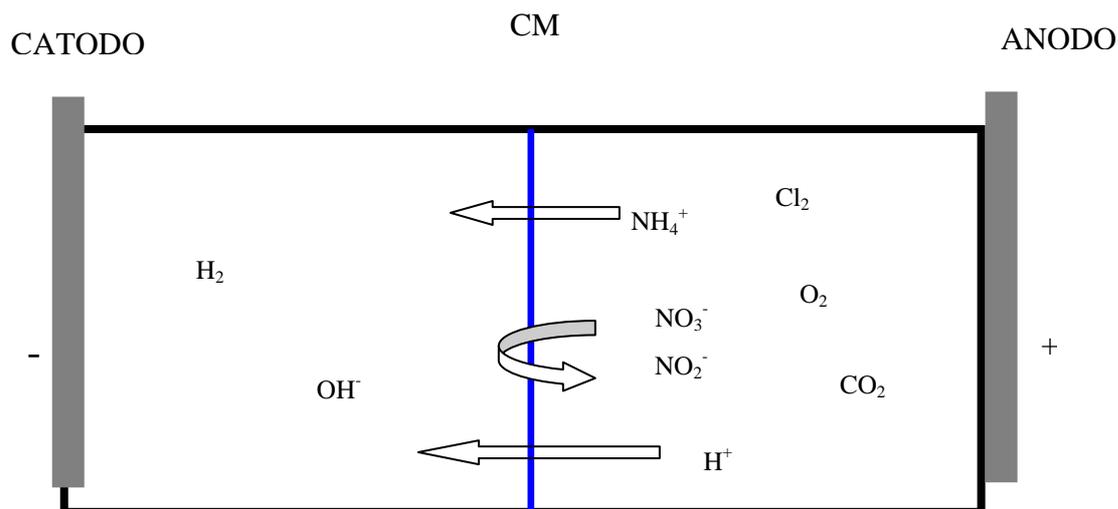
Se sono presenti ioni  $Cl^-$ , all'anodo può evolvere cloro, secondo la seguente reazione:



#### 4.4.1 L'influenza della natura della membrana di separazione.

La presenza di una membrana di separazione che serve a dividere la soluzione elettrolitica catodica dalla soluzione inquinante anodica, crea delle notevoli variazioni sulle concentrazioni di ammoniaca e nitrati. Non solo la natura della membrana modifica le concentrazioni, ma anche il potenziale di ox-red della soluzione vicino all'anodo.

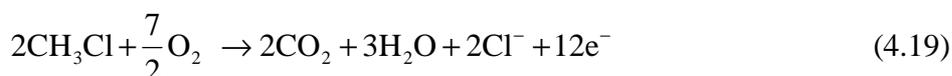
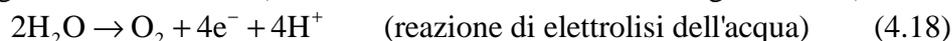
La presenza di una membrana cationica, cioè quelle membrane che permettono solamente il passaggio dei cationi, impediscono agli ioni nitrito/nitrato di spostarsi dall'anodo verso il catodo; mentre lo ione ammonio può allontanarsi dalla soluzione anodica e concentrarsi nella soluzione catodica.



**Fig.4.5: Generazione delle varie specie all'interno di una cella elettrochimica con membrana cationica (CM).**

Come si può notare dalla figura 4.5, oltre alle specie azotate, sono presenti diversi gas e ioni, oltre agli intermedi delle reazioni di ossidazione (principalmente acidi carbossilici).

Il cloro deriva dalle reazioni di ossidazione delle molecole organiche che al loro interno contengono atomi di cloro (es. cloruro di metile, cloruri di magnesio, etc.):



A questo punto, visto l'ambiente fortemente ossidante i cloruri si ossidano a cloro:



La molecola di  $\text{NH}_3$ , che come abbiamo visto si ottiene dalle reazioni di ossidazioni degli organici, per via dell'ambiente anodico fortemente acido, dovuto alla reazione di elettrolisi dell'acqua, si trasforma immediatamente in ione ammonio:



Lo ione ammonio così generato, si muove dal comparto anodico a quello catodico attraverso la membrana per elettromigrazione ionica. Arrivato nel comparto catodico, la presenza di una forte concentrazione di ioni ossidrili, dovuta alla reazione al catodo di elettrolisi dell'acqua, porta alla formazione di ammoniaca:



La scomparsa dello ione ammonio evita di generare un gradiente di concentrazione, che potrebbe generare un flusso diffusivo contro corrente al flusso elettromigrativo.

Al contrario dello ione ammonio, gli ioni nitrito/nitrato, non possono attraversare la membrana cationica e quindi necessariamente tendono a concentrarsi nel comparto anodico. Con il passare del tempo di permanenza in cella elettrochimica i nitriti si ossidano a nitrati che man mano vanno concentrandosi e non possono subire alcuna reazione in quanto si trovano nel loro stato di ossidazione più alto, visto che all'anodo non possono

svilupparsi reazioni di riduzione, soprattutto quando le specie organiche sono ormai state completamente ossidate. Tutto questo può essere spiegato attraverso la misura di un elettrodo ORP che determina il potenziale di ox-red della soluzione inquinante presente all'anodo.

Da quanto emerso risulta necessario prevedere a valle del processo una separazione chimico o fisica che permetta l'abbattimento dei nitrati. Una soluzione che si sta studiando è l'adsorbimento su zeoliti che sono in grado di adsorbire tutte le specie anioniche. Eventuali specie interferenti possono essere gli ioni cloruro, che in ambiente ossidante si trovano in bassa concentrazione, e i bicarbonati ma che in ambiente acido si trovano anch'essi a bassa concentrazione. Inoltre la presenza della membrana cationica impedisce gli eventuali anioni presenti nella soluzione elettrolitica (nel nostro caso è stato usato come elettrolita il solfato di sodio).

#### **4.5 LA NATURA DELL'ELETTRODO E LA SUA PREPARAZIONE. POLARIZZAZIONE CHIMICA E LA SOVRATENSIONE**

Importante, nei processi elettrochimici, è la scelta del materiale elettrodico, al quale è richiesta una considerevole stabilità ed una elevata efficienza di corrente, accompagnata da basse sovratensioni per le reazioni in gioco.

Oltre alla natura fisico-chimica dell'elettrodo, è particolarmente importante la disposizione dei centri attivi sulla sua superficie, in quanto tutte le reazioni elettrocatalitiche implicano la formazione o la rottura di legami. Agendo su questo aspetto è quindi possibile aumentare la velocità del processo.

Le deposizioni superficiali possono essere realizzate mediante metodi fisici, usati in particolare per la deposizione di metalli nobili, come "physical vapour deposition" (PVD) (sputtering, laser ablation), chemical vapour deposition (CVD) e "metal-organic chemical vapour deposition" (MOCVD), mediante metodi chimici, tra i quali, la tecnica sol-gel, oppure mediante tecniche elettrochimiche come la elettrodeposizione<sup>[3]</sup>. Tra i più importanti ci sono:

- 1) Decomposizione termica o spray /brush coating
- 2) Spray Pyrolysis
- 3) Metodo Sol-Gel
- 4) Elettrodeposizione
- 5) Dip-Coating
- 6) Chemical Vapor Deposition

In seguito si descrivono in dettaglio ogni tecnica di preparazione degli elettrodi e le procedure sperimentali

- **Metodo di decomposizione termica**

Consiste nella deposizione, sul metallo base, del rivestimento ottenuto dalla decomposizione termica di sali od ossidi di metalli precursori.

Il substrato (metallo di supporto) viene preventivamente sabbiato e sottoposto ad un getto di acido cloridrico bollente per 30 min o acido ossalico al 10%. Si applicano, per spazzolamento, i sali o gli ossidi precursori disciolti in una miscela d'isopropanolo. Un primo essiccamento si effettua per 10 min alla temperatura di 80°C; si scalda per ulteriori 5min a temperature maggiori, (450-500°C) in base al tipo di rivestimento. Al

raffreddamento del materiale a temperatura ambiente si ripetono le operazioni precedenti sino ad ottenere lo spessore di rivestimento desiderato (dell'ordine di alcuni  $\mu\text{m}$ ). Un ultimo riscaldamento, alla temperatura del trattamento, viene fatto per circa un'ora<sup>[5]</sup>. Le due operazioni d'essiccamento, per far evaporare il solvente, e riscaldamento a temperatura elevata, per la formazione d'ossidi tramite decomposizione termica, generano una perdita di materiale di rivestimento. Nel caso del Pt e dello Sn i composti utilizzati, aventi elevata volatilità (come lo  $\text{SnCl}_4$ ), forniscono basse rese di deposito, con perdite di materiale oscillanti fra il 40 ed il 60% in peso.

Gli anodi di  $\text{SnO}_2$  su titanio vengono preparati utilizzando la spray/brush coating con una soluzione di cloruro di stagno seguita da una decomposizione termica. Si ha una diffusa consapevolezza che le proprietà, come la stabilità, la conduttività e l'attività elettrocatalitica vengono determinate da diversi fattori. Possibilmente le più importanti sono la natura e la concentrazione di ogni dopante (l'antimonio viene considerato come il miglior dopante per le applicazioni elettrochimiche di rivestimenti di  $\text{SnO}_2$  su Ti) e le condizioni termiche del trattamento. Altri rivestimenti per il titanio, includono metalli preziosi, ossidi dimensionalmente stabili e  $\text{PbO}_2$ , un altro parametro importante che determina in modo particolare la stabilità del  $\text{SnO}_2$  è la preparazione della superficie di titanio prima del rivestimento; diversi studi e pubblicazioni hanno esaminato y pretrattamenti disponibili ed il loro successo nella produzione di anodi stabili.

Inoltre, i films di biossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) dopati con Antimonio Sb (V) o Fluoruro F hanno interessanti proprietà elettrochimiche in diversi processi elettrodici, come la bassa temperatura di combustione elettrochimica degli inquinanti organici. La necessità di ottimizzare le proprietà catalitiche e la stabilità a lungo termine sotto condizioni estreme di polarizzazione sono richieste per molti di questi processi, spingendo studi completi delle proprietà fisico chimiche e la loro dipendenza dai parametri di preparazione del supporto elettrocatalitico. La preparazione di questi elettrodi è complessa. I metodi tradizionali di preparazione, basati in una spazzolatura iniziale delle soluzioni di precursori sul supporto richiesto, seguito da riscaldamento alla temperatura di pirolisi, coinvolge perdite elevate e non controllabili di composti prima della decomposizione finale. Per questo, metodi alternativi devono essere testati [1].

- **Spray Pyrolysis**

La tecnica a spruzzo viene utilizzata industrialmente per fluidi pseudo-plastici. La soluzione da spruzzare viene scaldata preventivamente per avere l'evaporazione istantanea del solvente e una migliore adesione del film sul substrato. Con questa tecnica si possono depositare film di spessore di circa  $50\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>.

E' il metodo più vecchio, ma anche il più semplice; i composti precursori, che devono avere una bassa temperatura di ebollizione, vengono nebulizzati con l'aiuto di un gas vettore per ottenere una nebbia che prima di entrare in contatto con il supporto riscaldato e ossidarsi, perde il solvente e si vaporizza. Si forma così un deposito compatto e ben aderente al supporto stesso, praticamente si sovrappongono degli strati molecolari.

I reagenti chimici vengono selezionati in modo che altri prodotti oltre a quello desiderato, siano volatili alla temperatura di deposizione. Questa tecnica è molto impiegata per la deposizione di ossidi ed è stato un processo lungamente utilizzato per la produzione di elettrodi conduttori trasparenti di  $\text{SnO}_2$  su vetro. Questo metodo garantisce films di ossido omogenei, policristallini e di eccellente qualità elettriche o ottiche. Diversi aspetti del metodo della spray pyrolysis applicati su elettrodi di  $\text{SnO}_2$  supportati sono stati studiati e discussi per diversi ricercatori. In particolare, la dipendenza della crescita del film ai

parametri come la temperatura del substrato, la soluzione precursora, e il flusso di gas, sono stati analizzati in dettaglio.

Correlazioni tra la composizione della soluzione di precursori e lo spessore di film depositato (ossido), e la resistività elettrica furono prese in considerazione [2].

I vantaggi della Spray Pyrolysis sono principalmente:

- La Spray pyrolysis può essere semplice e poco costosa
- I substrati con geometrie complesse possono essere rivestiti
- Si ottengono rivestimenti uniformi e di elevata qualità
- Basse temperature di cristallizzazione
- La porosità può essere facilmente adattata

- **Il metodo Sol-Gel**

Con il termine sol-gel si indica una sospensione colloidale in grado di solidificare formando un gel. Il prodotto poroso ottenuto viene quindi purificato chimicamente e scaldato ad alte temperature, formando ossidi di elevata purezza. Il gel può anche essere addizionato di sostanze dopanti con lo scopo di conferire particolari proprietà al solido vetroso ottenuto. Può essere sfruttato in diversi ambiti produttivi, tra i quali la produzione di ceramiche, la fabbricazione di pezzi per colatura del fuso, per la produzione di aerogel e rivestimenti molto sottili di ossidi metallici.

Il processo sol-gel viene sfruttato per ottenere materiali vetrosi o ceramici. Questo processo implica il passaggio da una fase liquida di sol a una fase solida di gel. Il processo sol-gel viene utilizzato per ottenere materiali caratterizzati dal possedere varie proprietà: polveri ultra-fini, ceramiche e vetri monolitici, fibre ceramiche, membrane inorganiche, rivestimenti in film sottile e aerogel. La chimica dei sol-gel rappresenta quindi un approccio notevolmente versatile per la fabbricazione di questi materiali. In tal modo gli scienziati sono riusciti a produrre i materiali più leggeri che siano noti e alcune ceramiche caratterizzate dalla più alta tenacità che si conosca.

Il sol è costituito da particelle solide del diametro di poche centinaia di nanometri, solitamente sali inorganici di metalli, sospesi in fase liquida. In un tipico processo sol-gel, una serie di reazioni di idrolisi e di polimerizzazione formano, a partire da un sol, una sospensione colloidale; successivamente le particelle passano a una nuova fase gel in cui in una macromolecola solida è immerso e inglobato un liquido. In particolare, l'idrolisi tende a generare legami -OH mentre tramite polimerizzazione tali legami tendono a trasformarsi in nuovi legami -O-.

Le applicazioni dei prodotti sol-gel derivati sono numerose e varie. Uno dei più grandi campi di applicazione riguarda la produzione di *film sottili*, depositabili su un substrato solido tramite spin coating o dip coating. Altri metodi includono lo spruzzo, l'elettroforesi, la stampa a getto di inchiostro o il roll coating. I rivestimenti ottici, rivestimenti protettivi e decorativi, e componenti ottico-elettronici possono essere applicati a vetri, metalli e altri tipi di substrato sfruttando questi metodi.

- **Il metodo di Elettrodeposizione**

Elettrodeposizione è un Processo elettrochimico mediante il quale viene depositato un sottile strato di metallo su una superficie, in genere metallica, con lo scopo di prevenire la corrosione, di aumentare la resistenza a trazione e di migliorare l'aspetto esteriore.

Durante l'elettrodeposizione, l'oggetto da ricoprire viene immerso nel cosiddetto "bagno", una soluzione di un sale del metallo scelto per la placcatura, e viene connesso all'elettrodo negativo di una sorgente di elettricità esterna. Un altro conduttore, in genere un composto del metallo ricoprente, viene invece connesso all'elettrodo positivo. È necessaria una corrente elettrica continua di basso voltaggio, di solito compreso fra 1 e 6 V: quando la corrente attraversa la soluzione di sali, gli atomi del metallo ricoprente si depositano sull'oggetto, che rappresenta l'elettrodo negativo. Contemporaneamente, nuovi atomi metallici vengono ceduti al bagno dall'anodo, cioè dall'elettrodo positivo, cosicché la loro concentrazione nella soluzione viene mantenuta costante fino a quando l'oggetto non è completamente ricoperto.

Se l'anodo non è costituito da un composto dello stesso metallo, circostanza che si verifica raramente, l'equilibrio fra la quantità di metallo che si deposita sul catodo e quella presente nel bagno viene mantenuto per mezzo di periodiche aggiunte dall'esterno, come avviene nel caso dell'oro e del cromo. I materiali non conduttori vengono ricoperti con uno strato di materiale conduttore, spesso di grafite, prima di essere placcati; queste tecniche si usano, ad esempio, per realizzare gli stampi in cera o in plastica utilizzati nella galvanoplastica e le matrici per i dischi di registrazione.

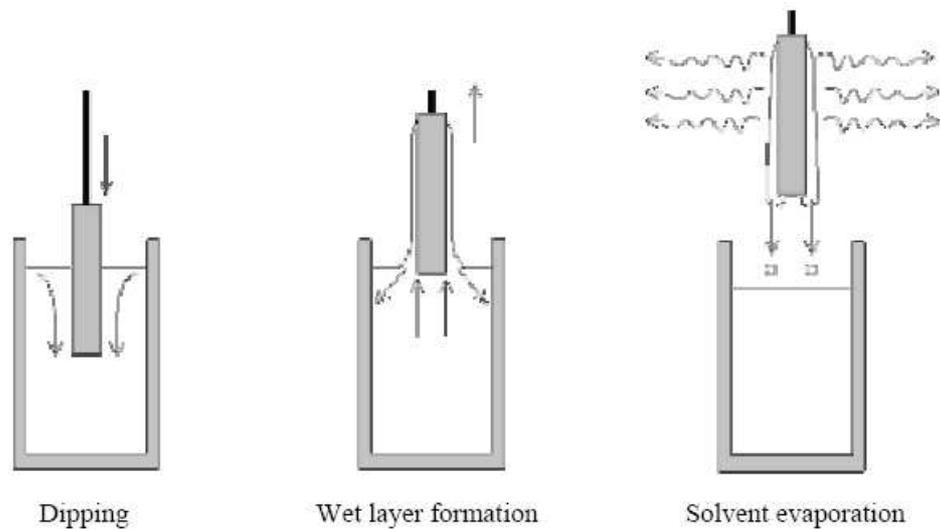
Per assicurare un'elevata adesione fra lo strato di placcatura metallica e l'oggetto, quest'ultimo deve essere perfettamente pulito: in genere viene immerso in una soluzione acida o caustica oppure viene usato con funzione di anodo in un bagno di pulizia. Per eliminare invece le rugosità della superficie, e per rendere la grana degli strati superficiali adatta a garantire una buona lucidatura, la densità di corrente elettrica (cioè gli ampere per metro quadrato di superficie del catodo) e la temperatura devono essere controllate in modo accurato. Spesso, per migliorare l'uniformità della superficie, vengono aggiunti al bagno colloidali o altre sostanze speciali.

- **Dip-Coating**

Il dip-coating è la più semplice delle tecniche di ricoprimento: il substrato viene immerso in una soluzione e successivamente estratto a velocità costante; viene quindi lasciato ad asciugare e quindi trattato alla temperatura desiderata. Lo spessore del film è funzione della velocità d'estrazione, della viscosità della soluzione e della sua natura<sup>[3-6]</sup>.

La preparazione attraverso la tecnica di dip-coating può essere divisa in 4 fasi:

- Preparazione e scelta del substrato
- Deposizione dei layers sottili
- Formazione del film
- Densificazione attraverso un trattamento termico



**Fig 4.6:Passi del processo dip-coating [3].**

La Fig 4.6 mostra il processo dip-coating, il quale può essere diviso in 5 fasi: immersione, start-up, deposizione, evaporazione e drenaggio- Nel metodo dip-coating, il substrato viene lentamente immerso e ritirato da un serbatoio contenente la soluzione, con una velocità uniforme, in funzione di ottenere un rivestimento uniforme.

- **Chemical Vapor deposition (CVD)**

La Chemical Vapour Deposition (CVD) è un processo molto versatile impiegato nella produzione di rivestimenti, polveri, fibre e componenti monolitici. Inoltre attraverso la CVD è possibile produrre qualsiasi elemento metallico o non metallico, includendo il carbonio o silicone, così come composti tipo ossidi, nitrati, intermetallici e molti altri. Questa tecnologia è attualmente un fattore essenziale per la manifattura di semiconduttori ed altri componenti elettronici.

La CVD può essere definita come la deposizione di un solido su una superficie calda dalla reazione chimica in fase vapore. La velocità di deposizione della CVD è elevata e si ottengono rivestimenti sottili.

Gli impianti per la CVD generalmente sono semplici, non richiedono di sottovuoti significativi, e generalmente si adatta a diverse variazioni di processo. Questa flessibilità permette variare la composizione durante la deposizione dei componenti.

La CVD comunque non è un processo senza svantaggi. Tra questi, il più importante potrebbe essere il fatto che a temperature di 600°C e oltre è molto versatile, e la stabilità termica del substrato può limitare l'applicabilità. Un altro svantaggio è la richiesta di precursori chimici i quali hanno elevate pressioni di vapore e sono molto pericolosi e a volte estremamente tossici. I sottoprodotti di queste reazioni sono anche tossici e si richiede di una neutralizzazione che viene tradotto in costi aggiuntivi.

Depositare un rivestimento su un substrato genera un materiale composto e, come conseguenza, le proprietà della superficie sono molto diverse del materiale di partenza o bulk.

Quindi la Chemical Vapour Deposition è un processo di sintesi nel quale i costituenti chimici reagiscono in una fase vapor vicina o sopra la superficie calda del substrato generando un deposito di solido. I precursori organo metallici vengono trasportati dentro la camera del reattore utilizzando idrogeno come gas di trasporto. L'elevata temperatura dentro la camera decompone i precursori e gli atomi liberi si ricombinano formando un composto semiconduttore. Questo ha luogo sul substrato ottenendo un film solido

Abbina diverse discipline scientifiche ed ingegneristiche che includono la termodinamica, la fisica del plasma, cinetica, fluido dinamica e ovviamente la chimica.

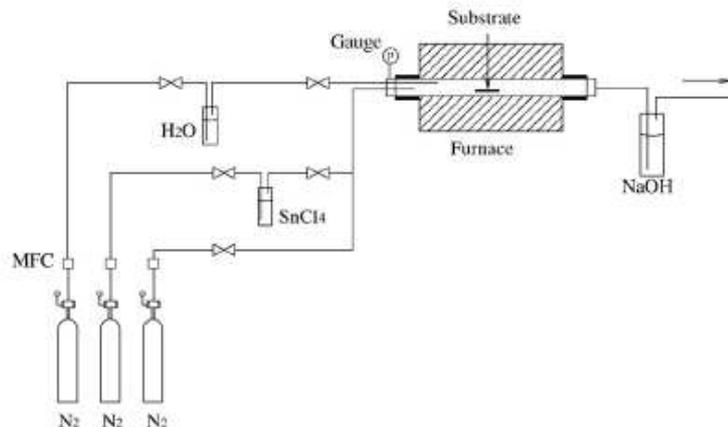
Le reazioni chimiche utilizzate nel processo CVD sono numerose e includono la decomposizione termica (pirólisi), riduzione, idrolisi, disproportionation, ossidazione, carbonizzazione e nitrizzazione. Queste reazioni possono essere impiegate separatamente o in combinazione.

Queste reazioni possono essere attivate da diversi metodi. I più importanti sono:

-L'attivazione termica che ha luogo ad elevata temperatura,  $>900^{\circ}\text{C}$ , anche se la temperatura può essere abbassata considerabilmente se vengono utilizzati precursori organici metallici (MOCVD).

-L'attivazione del plasma che ha luogo a temperature più basse.

Si può osservare nella seguente figura (4.7) il diagramma generale di deposizione un sistema CVD. In questo impianto il precursore viene trasportato dal thermostated bubbler verso il reattore utilizzando azoto  $\text{N}_2$  come gas di trasporto. Il reattore consiste in un tubo di 700 mm di lunghezza e 30 mm di diametro. Questo viene riscaldato isotermicamente mediante un forno elettrico, il quale ha una lunghezza di 150 mm<sup>[4]</sup>.



**Fig 4.7.- Diagramma del sistema CVD**

Un'analisi teorico, è in molti casi, una fase essenziale, se eseguita appropriatamente, predirà quello che avviene nella reazione, qual è la composizione risultante del deposito, che tipo di struttura si può aspettare (ad esempio arrangemento geometrico degli atomi) e qual è il meccanismo di reazione. Questo analisi può prevedere una guida per un programma sperimentale. Dovuto alla complessità del fenomeno CVD, un accurato e completo modello della reazione CVD, deve essere raggiunto in questa fase.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] L. LIPP , D. PLETCHER. “The Preparation and Characterization of Tin Dioxide Coated Titanium Electrodes”.*Electrochemical Acta*, Vol 32, N° 7, pp 1091-1099, 1997
- [2] B.CORREA-LOZANO,CH.COCOMNINELLIS, A.DE BATTISTI. “Physicochemical Properties of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Films Prepared by the Spray Pyrolysis Technique”
- [3] LORENZI ANDREA. “Materiali in Film e in Bulk con Particolari Proprietà Ottiche, Elettriche e Sensoristiche”. Tesi di Laurea. Università degli Studi di Ferrara.
- [4] PEIDONG YAO, XUEMING CHEN, HAO WU, DAHUI WANG. “Active Ti/SnO<sub>2</sub> anodes for pollutants oxidation prepared using Chemical Vapor Deposition” *Scienze Direct. Surface and Coatings Technology* (2008)
- [5] MARCO PANIZZA, CRISTINA BOCCA and GIACOMO CERISOLA. “Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants”. *Wat.Res.* Vol.34, N° 9, pp. 2601-2605, 2000
- [6] ISAMU KURISAWA, MASA AKI SHIOMI, SHIGEHARU OHSUMI, MASASHI IWATA, MASA HARU TSUBOTA. “Development of positive electrodes with an SnO<sub>2</sub> coating by applying a sputtering technique for lead-acid batteries”. *Journal of Power Sources* 95 (2001) 125-129

## CAPITOLO 5 ELETTROCATALISI

### 5.1 FONDAMENTI DI ELETTROCATALISI

Per la rimozione di inquinanti in tracce e biorefrattari, negli ultimi anni, la ricerca ha dimostrato che si può ricorrere ai processi elettrochimici diretti e indiretti. Questi ultimi generano il reagente (ossidante) che svolgerà la sua azione nel bulk della soluzione.

I processi elettrochimici sono possibili solo se avvengono all'interno di una cella contenente catodo e anodo e in cui sia mantenuta la neutralità elettrica. La quantità di riduzioni, intesa come il numero di elettroni coinvolti, al catodo eguaglia la quantità di ossidazioni all'anodo. Questo è possibile grazie al moto degli ioni all'interno della soluzione: gli anioni si muovono verso l'anodo mentre i cationi verso il catodo, in modo tale da mantenere il bilancio di carica.

La velocità di trasferimento di carica verso un elettrodo può essere determinata sulla base dell'intensità di corrente  $i$ .

La quantità di carica coinvolta nel processo elettrodico è espressa dalla seguente equazione:

$$q = \int i dt \quad (5.1)$$

dove  $q$  è la carica,  $i$  è l'intensità di corrente;  $t$  è il tempo.

Se  $i$  è costante si ha:

$$q = it \quad (5.2)$$

dalla seconda legge di Faraday

$$dm = \frac{q}{nF} dt \quad (5.3)$$

dove :  $m$  è la massa reagita

Integrando e sostituendo  $q$  con l'equazione (5.2):

$$m = \frac{it}{nF} \quad (5.4)$$

Dove  $F$  è la costante di Faraday (96485 C/mol),  $n$  è il numero di elettroni scambiati.

Per una reazione anodica o catodica generica del tipo



si può, utilizzando l'equazione di Nernst (Skoog, 1992) determinare la relazione tra la concentrazione delle specie elettroattive e il potenziale:

$$E = E^0 + 2.3 \left( \frac{RT}{nF} \right) \log \left[ \frac{C_{ox}(0,t)}{C_{red}(0,t)} \right] \quad (5.6)$$

dove:  $E^0$  è il potenziale standard,  $R$  è la costante universale dei gas (8,314 J/Kmol),  $T$  è la temperatura (K).

Il potenziale di cella  $E_e^{CELLA}$  per convenzione è definito come:

$$E_e^A - E_e^C = E_e^{CELLA} \quad (5.7)$$

dove:

$E_e^C$  rappresenta il potenziale all'equilibrio riferito al catodo;  $E_e^A$  il potenziale di equilibrio riferito all'anodo.

Se nella cella passa la corrente, si ha:

$$E_e^{CELLA} = E_e^A - E_e^C + \sum \eta - iR_{CELLA} \quad (5.8)$$

dove:  $\sum \eta$  è la somma delle sovratensioni,  $iR_{CELLA}$  è la caduta ohmica.

La possibilità di applicare le tecnologie elettrochimiche al trattamento delle acque inquinate, sta prendendo sempre più piede, grazie al fatto che permette una maggiore facilità di controllo del processo, rende fattibile una possibile automatizzazione del processo, ma soprattutto consente di operare in condizioni sperimentali poco stabili, quali ampie variazioni di temperatura, brusche interruzione di esercizio e variazioni quantitative e qualitative nell'alimentazione. Aspetti questi ultimi che rappresentano importanti limitazioni nei processi biologici di depurazione, oggi maggiormente usati per i trattamenti delle acque inquinante.

In materia di elettrocatalisi, La ricerca fondamentale mira a stabilire una guida concettuale alla selezione e al "disegno" di nuovi materiali; l'industria vede perciò in essa la possibilità di migliorare le prestazioni elettrocatalitiche riducendo parte dei costi. Il risparmio può venire, come detto in precedenza, selezionando attentamente gli elettrocatalizzatori da utilizzate ma anche minimizzando eventuali cadute di potenziale.

Infatti, il voltaggio esterno applicato dipende da una sommatoria di fattori, alcuni dei quali dipendono dalla corrente  $i$  come si può osservare nella equazione (5.8)

L'andamento dei sovra potenziali evidenzia una crescita logaritmica, al crescere della corrente, mentre la caduta ohmica cresce linearmente con essa; ne segue che i problemi di caduta ohmica influenzano la velocità della reazione quanto più questa è elevata.

Compito dell'elettrocatalisi è quello di minimizzare  $\eta_a$  e  $\eta_b$ , e poiché tali termini sono caratteristici dei materiali elettrodici essa si propone di cercare quei materiali sui quali i sovra potenziali risultano particolarmente bassi. Invece, la caduta ohmica rappresenta per lo più un problema d'ingegneria elettrochimica della cella, anche se le due quantità sono collegate.

Il valore minimo di differenza di potenziale al quale avviene l'elettrolisi,  $\Delta V$ , è determinato dalla termodinamica (il  $\Delta E$  della equazione di Nernst) e non dipende dal materiale elettrodico. Per ottimizzare i costi industriali è necessario ottenere un valore di  $\Delta V$  il più vicino possibile a quello termodinamico. Un metodo in fase di studio per ottenere questo, è sostituire alle reazioni elettrodiche tradizionali, aventi valori grandi di  $\Delta E$ , altre reazioni che hanno valori di  $\Delta E$  più bassi, sfruttando una reazione ausiliaria che avvenga al catodo. Ad esempio, nel processo di produzione di cloro, la reazione anodica è lo sviluppo di cloro mentre quella catodica è rappresentata dallo sviluppo di idrogeno ( $\Delta E = 2.2$  V); sostituendo quest'ultima con la riduzione di ossigeno (catodi depolarizzati con ossigeno), il  $\Delta E$  nominale si riduce di 1V e il  $\Delta V$  diminuisce del 30% ( $\eta_c$  diventa minore).

## 5.2 SVILUPPO ANODICO DI OSSIGENO

Prima di effettuare un'analisi dei vari meccanismi che caratterizzano la reazione di sviluppo di ossigeno, è opportuno premettere che i parametri diagnostici saranno valutati considerando un caso particolare dell'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_o \left\{ \exp \left[ \left( \frac{n - \gamma_e}{\nu} - r\beta \right) \frac{F\eta}{RT} \right] - \exp \left[ - \left( \frac{\gamma_e}{\nu} + r\beta \right) \frac{F\eta}{RT} \right] \right\} \quad (5.9)$$

Dove:

$i_o$  = densità di corrente di scambio

$n$  = numero di elettroni trasferiti, ad eccezione di quello coinvolti nel r.d.s

$\nu$  = coefficiente stechiometrico

$r$  = elettroni scambiati nel r.d.s

$\beta$  = fattore di simmetria

$\gamma_e$  = numero d'ordine dello step precedente l'rds

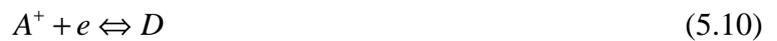
$F$  = costante di Faraday

$\eta$  = sovra potenziale

$R$  = costante universale dei gas

$T$  = temperatura espressa in gradi Kelvin.

Considerando la seguente reazione di trasferimento mono-elettronico, mono-stadio:



Sia la reazione di elettroneazione (trasferimento di un elettrone dall'elettrodo ad una specie accettrice presente in soluzione ( $A^+$ ), che si trasforma in un'altra specie ( $D$ ) come quella di de-elettroneazione (processo inverso a quello sopra descritto) avvengono contemporaneamente e con differente velocità.

Il valore della densità di corrente netta viene espresso dall'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_o \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\beta)F\eta}{RT} \right] - \exp \left[ - \frac{\beta F\eta}{RT} \right] \right\} \quad (5.11)$$

Da tale espressione si evince come piccole variazioni di sovratensione producano grandi variazioni di densità di corrente e, di conseguenza, grandi variazioni di velocità della reazione.

L'andamento della corrente in funzione del sovra potenziale è rappresentato in figura (5.2)

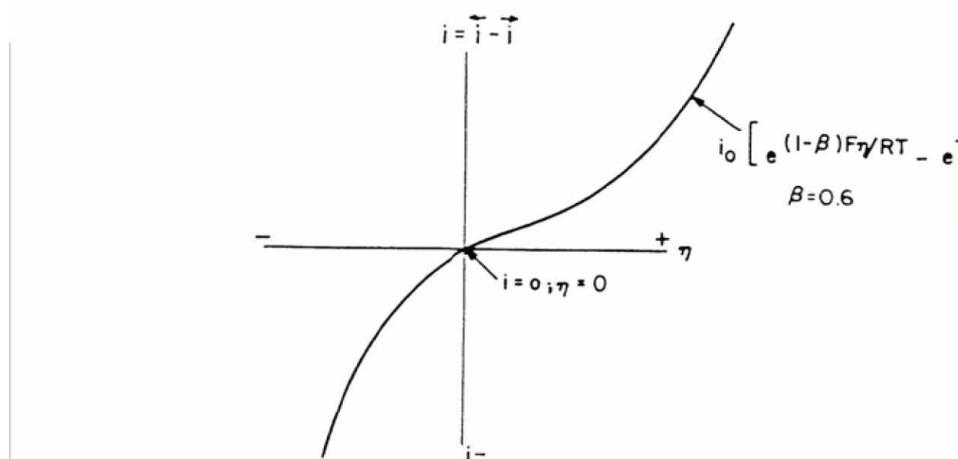


Fig (5.2) –Equazione di Butler Volmer

Nel grafico si possono evidenziare 2 zone limiti: alto campo e basso campo.

### 1) Approssimazione di basso campo

Quando la sovratensione è molto piccola (formalmente, quando  $\eta F / RT \ll 1$ ; nella pratica, quando  $\eta$  è inferiore a 0.01 V circa) si possono espandere i termini esponenziali in serie di Taylor e si ottiene:

$$i = i_o \left\{ \left[ \frac{1 + (1 - \beta) F \eta}{RT} + \dots \right] - \left[ 1 + \left( \frac{-\beta F \eta}{RT} \right) + \dots \right] \right\} = i_o \frac{\eta F}{RT} \quad (5.12)$$

Ne segue che la densità di corrente è direttamente proporzionale alla sovratensione: infatti, a bassi valori di  $\eta$ , l'interfaccia elettrodo-soluzione si comporta alla stregua di un conduttore ohmico. Quando si verifica una piccola sovratensione positiva, la corrente è anodica ( $\eta > 0, i > 0$ ), mentre quando è piccola e negativa, la corrente è detta catodica ( $\eta < 0, i < 0$ ). Inoltre, come avviene per i conduttori ohmici, possiamo invertire la relazione e calcolare la ddp che deve sussistere se, tramite un circuito esterno, è stata impostata una densità di corrente.

### 2) Approssimazione di alto campo

Quando la sovratensione è molto grande (superiore a circa 0.1V), l'equazione di Butler-Volmer assume un'altra forma limite; nel caso di una sovratensione grande e positiva (l'elettrodo in considerazione funge da anodo), la seconda esponenziale dell'equazione (5.12) è molto minore della prima e si può trascurare. In tal caso si ottiene l'equazione (5.13)

$$i = i_o \exp \frac{(1 - \beta) F \eta}{RT} \quad (5.13)$$

Viceversa quando la sovratensione è grande ma negativa (il che corrisponde al caso catodico), l'esponenziale che si può trascurare è la prima e ne viene che:

$$i = i_o \exp \left\{ -\frac{\beta F \eta}{RT} \right\} \quad (5.14)$$

Scrivendo le equazioni (5.13) e (5.14) in forma logaritmica, otteniamo le equazioni (5.15) e (5.16)

$$\ln(i) = \ln i_o + \frac{(1 - \beta)}{RT} F \eta \quad (5.15)$$

$$\ln(-i) = \ln i_o - \frac{\beta}{RT} F \eta \quad (5.16)$$

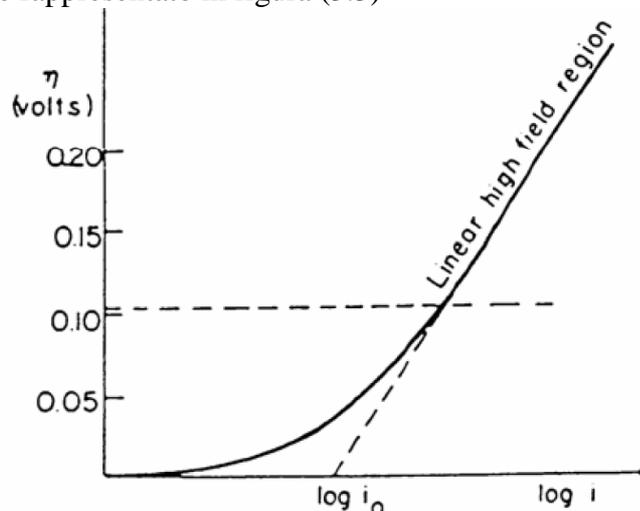
Focalizziamo la nostra attenzione al secondo caso; risolvendo per  $\eta$  e passando ai logaritmi decimali, otteniamo un'equazione di primo grado, espressione di una retta sul

pian  $\eta$ -log*i* Tale retta prende il nome di retta di Tafel ed è spesso indicata più semplicemente come:

$$\eta = \frac{2.303RT}{(1-\beta)F} \log i_o + \frac{2.303RT}{(1-\beta)F} \log i \quad (5.17)$$

$$\eta = a + b \log i \quad (5.18)$$

Il grafico generale è rappresentato in figura (5.3)



**Fig (5.3) .- Retta di Tafel**

La sua importanza risulta evidente dalle informazioni che si possono ottenere:

- a) estrapolando fino a  $\eta=0$ , cioè fino al valore del potenziale di equilibrio, si ottiene l'intercetta; conoscendo il valore di  $\beta$ , il termine  $i_o$  può essere quindi facilmente ricavato
- b) b) dalla pendenza  $b$  della retta data definita come

$$b = \left( \frac{\partial \eta}{\partial \log i} \right)_t \quad (5.19)$$

possiamo avere informazioni circa il meccanismo di reazione; detto parametro risulta infatti essere una caratteristica intrinseca della reazione considerata. E' opportuno tenere presente che la  $b$  che viene ricavata dalla reazione menzionata sopra è un parametro apparente ed è influenzato dalle ipotesi considerate (es. isoterma di assorbimento considerata); inoltre, il sovra potenziale  $\eta$  è funzione del pH della soluzione elettrolitica poiché:

$$\eta = E - E^\circ \quad (5.20)$$

in cui

$$E = E^o - 0.059 pH \quad (5.21)$$

La  $b$  di Tafel e l'ordine di reazione  $R$ , definito come:

$$R = \left( \frac{\partial \log i}{\partial \log c_{A^+}} \right)_{\eta, T} \quad (5.22)$$

Sono i parametri diagnostici che permettono di verificare se le ipotesi fatte circa il meccanismo di reazione sono verosimili o meno.

### 5.3 ASPETTI CINETICI DEL REATTORE ELETTROCHIMICO

Considerando costanti potenziale elettrodo, densità di corrente e tutti parametri inerenti della soluzione da trattare, l'andamento del reattore può essere calcolato mediante un bilancio di massa supponendo il comparto anodico (dove accade la reazione) come un reattore a flusso pistone PFR (grazie ai promotori di flusso prima descritti) mentre la vasca di mescolamento viene considerata perfettamente miscelata CSTR. In figura 5.4 viene schematizzato il sistema, su cui si realizza il analisi.

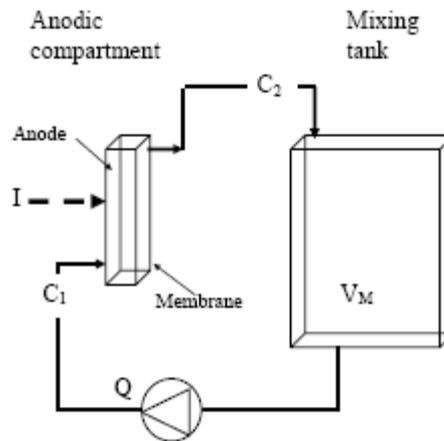


Fig 5.4.-Schema del sistema elettrolitico

Scrivendo per il comparto anodico:

$$Q(C_1 - C_2) = \frac{I}{zF} = K_M A C_1 \quad (5.23)$$

definendo:

$$\alpha = 1 - \frac{K_M A}{Q} \quad (5.24)$$

ne deriva che:

$$C_1 = \frac{C_2}{\alpha} \quad (5.25)$$

e per la vasca di mescolamento:

$$V_M \left( \frac{dC_2}{dt} \right) = Q(C_2 - C_1) = Q \left( 1 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (5.26)$$

Dove:

A: area anodica ( $m^2$ )

C: concentrazione di materia organica inquinante ( $mg\ l^{-1}$ )

$C_1$ : concentrazione anodica all'ingresso dello scomparto anodico ( $mg\ l^{-1}$ )

$C_2$ : concentrazione all'uscita dello scompartimento anodico ( $mg\ l^{-1}$ )

$I$ : corrente elettrica inviata (A)

$K_M$ : coefficiente di trasporto nel reattore elettrochimico ( $m\ s^{-1}$ )

Q: flusso di riciclo fra lo scomparto anodico e vasca di mescolamento ( $m^3\ s^{-1}$ )

t: tempo (s)

$V_M$ : volume della vasca di miscelamento ( $m^3$ )

$\alpha$ : parametro di modello

Integrando l'equazione finale, si ottiene l'equazione che permette di ricavare la variazione della concentrazione della molecola organica rispetto alla concentrazione originale:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-t \left( \frac{K_M A}{V_M \alpha} \right)} \quad (5.27)$$

Questa equazione presuppone una cinetica di primo grado rispetto alla molecola in studio, condizione confermata dai dati sperimentali.

## CAPITOLO 6 ELETTRODI

### 6.1 MATERIALI ELETTRODICI

Per il materiale anodico, l'attività catalitica verso l'ossidazione organica dipende dal valore del sovrapotenziale di evoluzione di ossigeno. La tabella 6.1 fa il confronto tra i materiali più estensivamente investigati per l'anodo.

**Tabella 6.1.- Potenziale di evoluzione dell'ossigeno per diversi anodi , V vs NHE**

Anodo	Valore	Condizioni
Pt	1,3	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pt	1,6	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
IrO <sub>2</sub>	1,6	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Grafite	1,7	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PbO <sub>2</sub>	1,9	1M HClO <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub>	1,9	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pb-Sn(93:7)	2,5	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ebonex (Ossidi di Titanio)	2,2	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Si/BDD	2,3	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ti/BDD	2,7	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DiaChem	2,8	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Per una migliore comprensione sullo sviluppo degli elettrodi, il potenziale richiesto per la formazione di ossidanti tipici vengono riportati nella Tabella 6.1; IrO<sub>2</sub>, Pt e grafite mostrano valori molto piccoli di sovrapotenziale di evoluzione d'ossigeno. Questo indica che l'effettiva ossidazione degli inquinanti in questi anodi deve avvenire soltanto a valori di densità di corrente molto bassi o in presenza di elevate concentrazioni di Cloruri o mediatori metallici.

Quando la densità di corrente è elevata, si può aspettare una diminuzione significativa dell'efficienza della corrente, dovuta alla produzione d'ossigeno.

**Tabella 6.2.- Potenziali di formazione per alcuni reagenti chimici**

Ossidanti	Potenziale di formazione
H <sub>2</sub> O/OH·(Radicale idrossile)	2,80
O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> (Ozone)	2,07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (Perossodisolfato)	2,01
MnO <sub>2</sub> /MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Ione permanganato)	1,77
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Perossido di idrogeno)	1,77
Cl <sup>-</sup> /ClO <sup>2-</sup> (biossido di cloro)	1,57
Ag <sup>+</sup> /Ag <sup>2+</sup> (Ione Argento)	1,5
Cl <sup>-</sup> /Cl <sup>2</sup> (Cloro)	1,36
Cr <sup>3+</sup> /Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (Dicromo)	1,23
H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> (Ossigeno)	1,23

Lo sviluppo di ossigeno avviene ad un potenziale di circa (1.23 V), quindi, osservando la tabella 5.2 si deduce che l'ossidante più adatto per evitare la formazione d'ossigeno sono i radicali idrossili perché hanno un potenziale di formazione elevato.

Le industrie scaricano una grande varietà di inquinanti organici nelle loro acque reflue che devono essere trattate per evitare impatti severi all'ecosistema. Esistono diversi metodi per il trattamento dell'acque reflue industriali che contengono inquinanti organici, che includono l'ossidazione biologica, adsorbimento, estrazione con solvente, incenerimento e ossidazione chimica.

In passato, l'ossidazione anodica è stata profondamente studiata per il trattamento dell'acque reflue. L'elevata efficienza d'ossidazione, i tassi di velocità di reazione, e la facilità d'operazione hanno fatto di questa una alternativa molto attrattiva al processo convenzionale per la degradazione degli inquinanti organici. È ben conosciuto che l'assemblaggio degli elettrodi anodici è il cuore del processo d'ossidazione anodica. L'efficienza dell'ossidazione degli inquinanti dipende fortemente dalle proprietà degli anodi. Esistono attualmente numerosi tipi di materiali elettrodici che sono stati investigati, i più importanti includono Pt [1], grafite[2,3], PbO<sub>2</sub> [4-5], SnO<sub>2</sub> [6,7,8], IrO<sub>2</sub> [9-10], Pt-Ir [11], RuO<sub>2</sub> [12], MnO<sub>2</sub> [13,14], TiO<sub>2</sub> [15,16], e boro-doped diamond (BDD) [17]. Gli elettrodi BDD esibiscono elevate efficienze per l'ossidazione degli inquinanti [17], però questi sono molto costosi. D'altra parte, è abbastanza difficile produrre elettrodi BDD che abbiano una elevata area superficiale utilizzando le tecniche convenzionali CVD. Inoltre, l'applicazione di questi elettrodi sintetici per il trattamento dell'acque reflue è limitata.

I materiali per elettrodi anodici più utilizzati vengono descritti in seguito:

### 6.1.1 Elettrodo di Ti/SnO<sub>2</sub>

Il crescente interesse per l'ossidazione elettrochimica degli inquinanti organici nell'acque reflue dell'industrie ha portato ad un approfondimento della ricerca su nuovi materiali e sui meccanismi coinvolti durante l'ossidazione. Lo studio di diversi anodi dimostra che l'anodo di Ti/SnO<sub>2</sub> è uno dei migliori candidati per l'ossidazione elettrochimica.

L'anodo di Ti/SnO<sub>2</sub> permette la quasi completa eliminazione del contenuto totale di carbone (TOC). L'elevata efficienza degli anodi di SnO<sub>2</sub> per la combustione degli organici è dovuta all'accumulo di radicali OH sulla superficie prodotto dell'ossidazione dell'acqua.

Studi recenti, riportano l'utilizzo di un processo MOCVD per la deposizione di films di SnO<sub>2</sub> su substrati di Ti, come una tecnica che permette un elevato controllo della microstruttura [18].

Gli elettrodi di SnO<sub>2</sub> sono molto attrattivi per i processi d'ossidazione anodica. Ricercatori come Kotz ed altri hanno realizzato studi sull'ossidazione anodica di inquinanti basata sugli elettrodi di SnO<sub>2</sub>.

Cominellis facendo delle ricerche sull'ossidazione anodica del fenolo su diversi elettrodi, trovò che gli elettrodi basati su SnO<sub>2</sub> hanno una elevata capacità per ossidare completamente il fenolo rispetto ad altri ossidi metallici come il PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> e Pt.

Generalmente, i films di SnO<sub>2</sub> vengono preparati per deposizione con vapore, spray pyrolysis, sol-gel sputtering, la tecnica di brush-dry-bake, e deposizione chimica con

vapore. Il ricercatore Duvemenil ed altri, hanno investigato la deposizione chimica con vapore dei metalli organici (MOCVD), la quale è condotta sotto una atmosfera ricca d'ossigeno. Questo aumenta ovviamente il costo di preparazione degli elettrodi.

I films preparati utilizzando la tecnica CVD hanno dei granuli di  $\text{SnO}_2$  molto più grandi rispetto a quelli che si ottengono utilizzando i metodi convenzionali come brush-dry-bake, sol-gel, o la spray pyrolysis. Inoltre, l'area superficiale specifica dei nuovi elettrodi di  $\text{Ti/SnO}_2$  potrebbe essere più piccola rispetto a quelli preparati con i metodi convenzionali. Questo rileva che l'elevata attività elettrocatalitica dei nuovi elettrodi di  $\text{Ti/SnO}_2$  non viene causata dall'incremento dell'area superficiale specifica.

Le ragioni per cui diversi elettrodi di  $\text{Ti/SnO}_2$  hanno diverse attività catalitica per l'ossidazione degli inquinanti sono molto complesse, e non sono molto chiare. Una ragione importante è la differenza nella struttura del cristallo.

Un'altra ragione importante che causa la differenza di attività è la differenza nella quantità d'impurezze carboniche. L'evoluzione d'ossigeno è conosciuta come una delle principali reazioni elettrochimiche secondarie nel processo d'ossidazione anodica degli inquinanti. Siccome questa reazione può avere luogo molto più facilmente nel carbone che sullo  $\text{SnO}_2$ , l'attività elettrocatalitica degli elettrodi di  $\text{Ti/SnO}_2$  per l'ossidazione di inquinanti potrebbe incrementare man mano l'impurezze di carbone diminuiscono. L'uso della miscela di  $\text{SnCl}_4$  e acqua come precursore, e non di chimici organici, risulta in una diminuzione, come detto precedentemente, dell'impurezze di carbone. Questo migliora l'attività catalitica per i nuovi elettrodi di  $\text{Ti/SnO}_2$ .

Gli effetti delle variabili operazionali nell'attività degli elettrodi di  $\text{Ti/SnO}_2$  si possono osservare in Tabella 6.3. Si è trovato che il valore di pH e la densità di corrente possono influenzare significativamente l'efficienza dell'ossidazione. Inoltre, gli effetti della concentrazione dell'elettrolita e la temperatura di reazione sull'ossidazione sono meno importanti. Tenendo conto dei costi di operazione, le condizioni d'operazione sono: temperatura di reazione  $30^\circ\text{C}$ ; concentrazione dell'elettrolita  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6.8; e densità di corrente  $100 \text{ A m}^{-2}$ . Inoltre, è stato rilevato che gli elettrodi potrebbero lavorare costantemente sotto le condizioni sopra menzionate[19].

**Tabella 6.3.- Ossidazione del Fenolo sotto diverse condizioni (Fenolo iniziale 500 mg/L; COD iniziale 1175 mg/L)**

Densità di corrente [ $\text{A m}^{-2}$ ]	pH Iniziale	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ [ $\text{mgL}^{-1}$ ]	Temperatura di reazione [ $^\circ\text{C}$ ]	COD Residuo [ $\text{mg/L}$ ]	CE [%]
100	2,1	1500	30	500	35
100	6,8	1500	30	37	59
100	12,4	1500	30	0	62
100	6,8	2000	30	35	59
100	6,8	1500	50	45	59
200	6,8	1500	30	346	43
300	6,8	1500	30	596	30

### 6.1.2 Elettrodi di $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Uno dei materiali anodici particolarmente interessante come candidato per i processi elettrolitici è l'ossido di stagno. Questo è un materiale alternativo, poco costoso e stabile. Quando viene dopato, ha una elevata conduttività ed è molto stabile almeno in piccola scala, in acidi, e soluzioni neutre ed alcaline. Inoltre ha un elevato sovrapotenziale di sviluppo d'ossigeno e può essere impiegato per l'ossidazione in un range di specie organiche ed inorganiche. Per esempio, in anni recenti, Stucki et al, e più tardi Comminellis et al. hanno pubblicato diversi brevetti descrivendo l'uso di  $\text{SnO}_2$  su titanio come anodi per la completa o parziale distruzione degli inquinanti organici in effluenti. Inoltre, in laboratorio, il  $\text{SnO}_2$  viene molto impiegato in forma di rivestimento su vetro come un elettrodo ottico trasparente, però in elettrolisi, il substrato normalmente è titanio (Ti).

Gli anodi di  $\text{SnO}_2$  su titanio vengono preparati utilizzando la spray/brush coating con una soluzione di cloruro di stagno seguita da una decomposizione termica. Si ha una diffusa consapevolezza che le proprietà, come la stabilità, la conduttività e l'attività elettrocatalitica vengono determinate da diversi fattori. Possibilmente le più importanti sono la natura e la concentrazione di ogni dopante (l'antimonio viene considerato come il miglior dopante per le applicazioni elettrochimiche di rivestimenti di  $\text{SnO}_2$  su Ti) e le condizioni termiche del trattamento. Altri rivestimenti per il titanio, includono metalli preziosi, ossidi dimensionalmente stabili e  $\text{PbO}_2$ , un altro parametro importante che determina in modo particolare la stabilità del  $\text{SnO}_2$  è la preparazione della superficie di titanio prima del rivestimento; diversi studi e pubblicazioni hanno esaminato y pretrattamenti disponibili ed il loro successo nella produzione di anodi stabili. Due brevetti molto recenti riportano in modo dettagliato la caratterizzazione di films di  $\text{SnO}_2$  dopati con Sb su vetro ed altri substrati preparati attraverso la spray pyrolysis. Altri studi si focalizzano nella preparazione e sviluppo di anodi pratici di  $\text{SnO}_2$  su titanio per il trattamento delle acque reflue [20].

Inoltre i films di Biossido di Stagno ( $\text{SnO}_2$ ) dopati con Antimonio Sb (V) o Fluoruro  $\text{F}^-$  hanno interessanti proprietà elettrochimiche in diversi processi elettrodi, come la bassa temperatura di combustione elettrochimica degli inquinanti organici. La necessità di ottimizzare le proprietà catalitiche e la stabilità a lungo termine sotto condizioni estreme di polarizzazione sono richieste per molti di questi processi, spingendo studi completi delle proprietà fisicochimiche e la loro dipendenza dai parametri di preparazione del supporto elettrocatalitico. La preparazione di questi elettrodi è complessa. I metodi tradizionali di preparazione, basati in una spazzolatura iniziale delle soluzioni di precursori sul supporto richiesto, seguito da riscaldamento alla temperatura di pirolisi, coinvolge perdite elevate e non controllabili di composti prima della decomposizione finale. Per questo, metodi alternativi devono essere testati. La spray pyrolysis in particolare, sembra soddisfare molti richieste per la preparazione dei films elettrodi.

Diversi aspetti del metodo della spray pyrolysis, applicati sugli elettrodi basati in  $\text{SnO}_2$  sono stati precedentemente studiati e discusse. In particolare, la dipendenza sulla crescita del film dei parametri di preparazione, come: la temperatura del sustrato, la soluzione precursora, e il flusso di gas di trasporto, sono stati studiati in dettaglio. In queste ricerche sono state prese anche in considerazione le correlazioni tra la composizione della soluzione dei precursori e lo spessore di film depositato (ossido caricato), e la resistività elettrica.

La caratterizzazione dei films d'ossido si estende a importanti proprietà come la testura superficiale, la superficie depositata, e la composizione e microstruttura del bulk.

Gli elettrodi di  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  vengono fabbricati anche attraverso un'altra tecnica, con dei rivestimenti compatti, utilizzando un nuovo e semplice processo di elettrodeposizione. Diversi studi hanno fatto il confronto tra questi elettrodi e quelli preparati utilizzando il metodo dip-coating, ottenendo come risultato che gli elettrodi preparati per elettrodeposizione hanno una lunga vita di servizio (service life) e una elevata attività catalitica per l'ossidazione degli inquinanti organici.

### 6.1.3 Elettrodi Boro-Doped Diamond (BDD)

In anni recenti, un nuovo tipo di materiale elettrodico, chiamato boron-doped-diamond (BDD) ha ricevuto molta attenzione per l'ossidazione degli inquinanti organici perché esibisce una significativa stabilità chimica ed elettrochimica, una elevata conduttività, e questo permette di raggiungere elevati tassi di mineralizzazione ad elevati efficienze di corrente. Inoltre l'ossidazione elettrochimica attraverso gli elettrodi BDD di diverse specie organiche è stata studiata estensivamente. (Che et al, 2005; Chen 2004). Gli elettrodi BDD emergono come un eccellente materiale per diverse applicazioni, come la elettrosintesi, accumulo d'energia, elettroanalisi, ecc. Questi anodi presentano proprietà molto utili che includono una elevata resistenza alla corrosione, stabilità termica elevata, e una buona conduttività termica.

Molti lavori sono stati pubblicati riguardo all'applicazione degli elettrodi BDD per l'eliminazione di diversi inquinanti nell'acque reflue. Ricercatori come Panizza e Cerisola hanno studiato questo argomento nel dettaglio, e presentano una recensione sull'applicazioni di elettrosintesi di questi elettrodi di diamante. Ricerche sulle applicazioni degli elettrodi BDD per l'eliminazione di inquinanti persistenti si sono focalizzate nella degradazione di coloranti, fenoli, e molto recentemente in ausiliari tessili a bassa biodegradabilità. In effetti, l'uso di elettrodi di BDD è molto attrattivo per questo tipo di applicazione, perché la rimozione della domanda chimica d'ossigeno (COD) può essere realizzata con elevate efficienze di corrente utilizzando BDD come anodi, pero specialmente dovuto al fatto di che può essere raggiunta la completa mineralizzazione dei composti organici, e della loro ossidazione a  $\text{CO}_2$ [21]

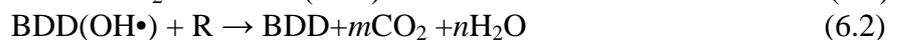
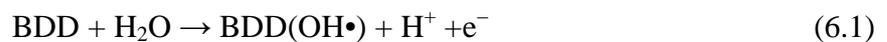
I composti fenolici sono inquinanti comuni in molti reflui industriale compresi quelli provenienti da pesticidi, coloranti, industrie farmaceutiche e petrolchimiche. Molti di questi composti sono conosciuti per gli elevati livelli di tossicità e per la loro persistenza, per cui viene richiesto il recupero o l'eliminazione prima della discarica o il riuso di questi reflui. Dentro di queste tecniche, l'ossidazione elettrochimica appare come un delle più promettenti per il trattamento dei reflui industriali acquosi che contengono piccole quantità di composti aromatici. L'utilizzo di nuovi materiali anodici come il diamante dopato con boro (BDD) permette il raggiungimento di elevate efficienze nell'uso dell'energia elettrica e, come conseguenza, la forte diminuzione dei costi di operazione di questa tecnologia[22]

Allo scopo di ottenere una combustione completa dei composti organici, la applicazione dei potenziali deve essere elevata, per evitare che avvengano reazioni di polimerizzazione, che possano disattivare l'elettrodo. A potenziali elevati, il processo di

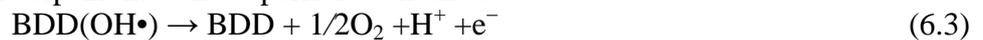
combustione coinvolge reazioni di ossidazione indiretta, nelle vicinanze dell'elettrodo, per i radicali OH•, e anche per forti ossidanti generati per l'ossidazione dell'elettrolita di supporto, come il perossido d'idrogeno, persulfato o perossocarbonato.

La scoperta più interessante realizzata in diversi studi è stata che la combustione di composti organici può essere quasi completa per molte molecole complesse, come i coloranti. Inoltre, nel caso di molecole molto semplice, come i fenoli e certi metaboliti, si è osservata la conversione anzi ch  la combustione in misura significativa (per condizioni di operazione analoghe)[21]

Cominellis ha proposto un meccanismo per l'ossidazione di organici con l'evoluzione concomitante d'ossigeno, dove si assume che l'ossidazione e l'evoluzione d'ossigeno hanno luogo sull'elettrodo BDD via i radicali idrossidi intermedi, generati dalla scarica dell'acqua.



La reazione (6.2)   in competizione con la reazione di scarica dei radicali idrossili a O<sub>2</sub> senza alcuna partecipazione della superficie dell'anodo:



Molti studi hanno cercato di confrontare il comportamento degli elettrodi BDD rispetto ad altri, come il SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, per l'ossidazione degli inquinanti organici.

La disattivazione degli elettrodi pu  essere evitata sviluppando l'elettrolisi ad elevati potenziali anodici nella regione di scarica dell'acqua dovuta alla partecipazione di intermediari di evoluzione d'ossigeno.

In lavori precedenti, si   descritto un modello matematico che permette prevedere l'evoluzione della domanda chimica d'ossigeno (COD) e l'efficienza della densit  di corrente nel tempo, durante l'ossidazione di organici su elettrodi BDD. Il modello viene formulato in un reattore elettrochimico perfettamente miscelato che opera in modo batch con un sistema di ricircolo sotto condizioni galvanostatiche. I risultati teorici hanno dimostrato essere in accordo con i dati sperimentali durante l'ossidazione del 2-naftol, e il 4-clorofenolo.

Lo scopo principale   applicare il modello, originalmente formulato per l'elettrolisi galvanostatica, a elettrolisi con multipli steps di corrente o ad una elettrolisi con un controllo semicontinuo di corrente per osservare come pu  essere usato per raggiungere la mineralizzazione degli inquinanti organici con elevate velocit  di reazione, elevate efficienze di corrente e basso consumo energetico [24]

#### 6.1.4 Elettrodi di Ti/IrO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

L'elezione di questi ossidi   basata sulle loro caratteristiche: IrO<sub>2</sub>   un ossido ben conosciuto con elevata conduttivit  metallica presentando una buona resistenza alla dissoluzione anodica, ed   generalmente impiegato come materiale elettrodico per la OER.

Il Pentossido di Niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, presenta una eccellente resistenza alla corrosione anodica, comportamento simile al Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e inoltre   poco costoso. Il contenuto di IrO<sub>2</sub> in

un intervallo tra 40-50% , per  $[\text{IrO}_2] < 40\text{mol}\%$ , la resistenza del film è molto elevata, mentre per rivestimenti che presentano  $[\text{IrO}_2] > 60\text{mol}\%$  sono eccellenti elettrocatalizzatori per OER. Ricerche fondamentali hanno dimostrato che oltre ai fattori come il materiale dell'elettrodo, temperatura, e densità di corrente, la efficienza del EOP dipende fortemente dalla natura chimica dell'elettrolita.

### 6.1.5 Elettrodi RP-121

Il catalizzatore più attivo che sia stato sviluppato per l'ossidazione degli inquinanti organici in acqua è il RP-121. Contiene elevati livelli di Platino e Rutenio (20 and 5 wt %) ed una elevata area superficiale ( $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e un supporto di carbone attivato.

L'impregnazione del carbone attivato con metalli nobili riduce l'area superficiale di un 25%. Dati sperimentali per il RP-121 mostrano una veloce ossidazione di alcoli e una moderata ossidazione di glicoli a temperatura ambiente. Generalmente, le prestazioni della ossidazione catalitica in fase acquosa dipende a molteplici fattori.

I meccanismi multistadi di ossidazione richiedono la diffusione dei reagenti sul sito in superficie cataliticamente attivo, il quale può coinvolgere un adsorbimento diretto nel sito attivo, o un adsorbimento dei reagenti sul supporto seguito da una diffusione nel sito attivo. I reagenti devono quindi combinarsi nel sito attivo e ossidarsi. I sottoprodotti di reazione devono desorbire e diffondere fuori dal sito attivo.

Ogni uno di questi stadi possono essere limitati, e in generale, l'attività catalitica viene determinata da 5 fattori predominanti:

- 1) La velocità di reazione superficiale
- 2) La resistenza di diffusione nei pori
- 3) La resistenza di diffusione nel film
- 4) I gradienti di temperatura intra-particellari
- 5) Gradienti di temperatura nel film

Per i catalizzatori in fase acquosa, il tasso di ossidazione dipende principalmente dai fattori 1 e 2. Il fattore 1 dipende dalla composizione del catalizzatore, il numero di siti attivi, e dall'area superficiale, che oltre ad aumentare i siti catalitici disponibili, fornisce anche una superficie di adsorbimento per gli inquinanti. Il fattore 2 dipende principalmente dalla struttura del supporto.

L'eccellente attività d'ossidazione del RP-121 è dovuta alla composizione dei siti catalitici e all'elevata area superficiale del supporto di carbone attivato, che permette un elevato carico di metalli nobili ed un adsorbimento moderatamente forte degli inquinanti[25].

### 6.1.6 Elettrodi di Pt e $\text{PbO}_2$

Le ricerche fatte in questi ultimi decenni, si sono concentrate soprattutto sull'utilizzo di Pt e  $\text{PbO}_2$  ottenendo buone efficienze di rimozione con densità di corrente piuttosto alte ( $80\text{-}160 \text{ A/m}^2$ ). Questi materiali anodici sono stati usati per diversi inquinanti (anilina, fenolo, glucosio, acido cloroanilico, etc.). Un importante ricerca è stata il trattamento di urina con una percentuale di rimozione del 95%.

L'elettrodo di  $\text{PbO}_2$  è relativamente economico e ha buona efficienza di ossidazione, tuttavia l'inconveniente principale è la formazione di ioni  $\text{Pb}^{2+}$  (dovuti alla corrosione elettrochimica), i quali causano inquinamento dell'acqua.

L'elettrodo di Pt ha costi più elevati, ma non ha inconvenienti dovuti ad eventuali rilasci, spesso viene accoppiato con il Ti ed è stato utilizzato per svariati inquinanti: urina, erbicidi, inquinanti organici, coloranti, etc. L'elettrodo di Pt ha efficienza più basse con i composti organici.

L'elettrodo di grafite è anche stato ampiamente usato sia come singolo elettrodo e sia in aggiunta all'elettrodo di Ti/Pt per aumentare le performance di trattamento.

### 6.1.7 Elettrodi di IrO<sub>2</sub>

IrO<sub>2</sub> è stato ampiamente testato come elettrocatalizzatore per lo sviluppo di ossigeno. La bassa efficienza di corrente per l'ossidazione degli organici è dimostrata in numerose pubblicazioni. In realtà la bassa attività di questo anodo (ad esempio nell'ossidazione del benzochinone) potrebbe essere relativa al basso valore di corrente impiegato. Con questo materiale è stato ottenuto una bassa efficienza di corrente e alta efficienza di rimozione per tempi di processo lunghi, dovuti alla competizione tra l'ossidazione di organici e la reazione di sviluppo di ossigeno.

### 6.1.8 Elettrodi TiO<sub>2</sub>

Il TiO<sub>2</sub> è di solito usato nel trattamento delle acque come un fotocatalizzatore, ma dopato con Nb e/o Ta, il TiO<sub>2</sub> migliora la propria conducibilità, permettendo il suo uso come elettrocatalizzatore per l'ossidazione di inquinanti. L'elettrodo di TiO<sub>2</sub> sono stabili a bassa densità di corrente (sotto 30 A/m<sup>2</sup>), in quanto ad alta densità di corrente hanno una durata di vita molto più bassa.

Un altro ossido di titanio conduttivo è l'Ebonex, che consiste in un miscela di ossidi non stechiometrici Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, ottenuto da riscaldamento di TiO<sub>2</sub> in presenza di H<sub>2</sub>.

L'applicazione di questo tipo di materiale nell'ossidazione diretta è stata realizzata con composti come Fenolo e Tricloro Etilene.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] L.MARINCIC,F.B.LEITZ, J Appl. Electrochem .8 (1978) 333
- [2] N. KANNAN, S.N. SIVADURAI, L.J. BERCHMANS, R. VIJAYAVALLI, J. Environ. Sci. Health. A. 30 (1995) 2185.
- [3] Y.M. AWAD, N.S. ABUZAID, J. Environ. Sci. Health. A. 32 (1997) 1393
- [4] D.W. KIRK, H. SHARIFIAN, F.R. FOULKES, J. Appl. Electrochem. 15 (1985) 285.
- [5] A.M. POLCARO, S. PALMAS, F. RENOLDI, M. MASCIA, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 147.
- [6] R. COSSU, A.M. POLCARO, M.C. LAVAGNOLO, M. MASCIA, S. PALMAS, F. RENOLDI, Environ. Sci.Technol.32 (1998) 3570
- [7] R. KOTZ, S. STUCKI, B. CARCER, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 14.
- [8] CH. COMNINELLIS, Trans. Ichem. E. Part B. 70 (1992) 219.
- [9] CH. COMNINELLIS, Trans. Ichem. E. Part B. 70 (1992) 219.
- [10] J.D. RODGERS,W. JEDRAL, N.J. BUNCE, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1453.
- [11] O.J. MURPHY, G.D. HITCHENS, L. KABA, C.E. VEROSTKO, Water Res. 26 (1992) 443.
- [12] J.NAUMCZYK, L. SZPYRKOWICZ, F.Z.GRANDI,Water Sci. Technol. 34 (1996) 17.
- [13] G. RAJALO, T. PETROVSKAYA, Environ. Technol. 17 (1996) 605.
- [14] N.N. RAO, K.M. SOMASEKHAR, S.N. KAUL, L. SZPYRKOWICZ, J. Chem.
- [15] O. WERES, M.R. HOFFMANN, USA patent 5, 419, 824, 1995.
- [16] J.M. KESSELMAN, O.WERES, N.S. LEWIS, M.R. HOFFMANN, J. Phys. Chem. B,
- [17] X.M. CHEN, F.R. GAO, G.H. CHEN, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 185.
- [18] P. DUVERNEUILA, F. MAURYB,\*, N. PEBEREB, F. SENOCQB, H. VERGNESA  
“Chemical Vapor Deposition of SnO<sub>2</sub> Coatings on Ti plates for the Preparation of Electrocatalytic anodes” Surface and Coatings Technology 151-152 (2002) 9-13

- [19] PEIDONG YAO, XUEMING CHEN, HAO WU, DAHUI WANG. "Active Ti/SnO<sub>2</sub> anodes for pollutants prepared using chemical vapor deposition" . Scienze Direct. Surface and Coatings Technology (2008)
- [20] L.LIPP, D. PLETCHER. "The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes". Electrochemical Acta, Vol 32, N°. 7, pp 1091-1099, 1997
- [21] M.J. PACHECO, A. MORAO, A. LOPES, L. CIRIACO, I. GONCALVES. "Degradation of phenols using boron-doped diamond electrodes: A method for quantifying the extent of combustion" Electrochimica Acta 53 (2007) 629-636
- [22] P. CANIZARES, J. LOBATO, R. PAZ, M.A. RODRIGO, C. SAEZ "Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes".Water Research 39 (2005) 2687-2703
- [23] M. PANIZZA, G. CERISOLA . "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". Electrochimica Acta 51 (2005) 191-199.
- [24] M. PANIZZA , AGNIESZKA KAPALKA , CH. COMNINELLIS . "Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis" .Electrochimica Acta 53 (2008) 2289-2295.
- [25] J.E ATWATER, J.R AKSE, J.M. RODARTE. "Silicon carbide coated granular activated carbon: a robust support for low temperature aqueous phase oxidation catalysts".

## CAPITOLO 7

# TECNICHE DI PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI

### 7.1 ELETTRODI DI $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Uno dei materiali anodici particolarmente interessante come candidato per i processi elettrolitici è l'ossido di stagno. Questo è un materiale alternativo, poco costoso e stabile. Quando viene dopato, ha una elevata conduttività ed è molto stabile almeno in piccola scala, in acidi, e soluzioni neutre ed alcaline. Inoltre ha un elevato sovrapotenziale di sviluppo d'ossigeno ed essendo molto selettivo, può essere impiegato per l'ossidazione di svariate specie organiche ed inorganiche.

Sono stati impiegati due metodi per la preparazione dell'elettrodo. Il metodo spray/brush coating e successivamente l'elettrodeposizione.

In seguito verrà spiegata in dettaglio la preparazione sperimentale degli elettrodi.

#### 7.1.1 PARTE SPERIMENTALE

##### 7.1.1.1 Metodo spray/brush coating

###### 1) Pretrattamenti del supporto di Titanio (Ti)

Il supporto catalitico è una lastra di titanio purissimo (99,7%) di dimensioni 150x150 mm con spessore di 2 mm, acquistato dalla Sigma Aldrich.

Il pretrattamento del substrato di titanio, prima di aver effettuato la deposizione con  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ , è critica per la fabbricazione di elettrodi stabili. Un elevato numero di studi descrivono le procedure per il pretrattamento [1-2]. In generale si descrivono procedure di attacco basico e acido con soluzioni concentrate di idrossido di sodio al 40 %, e attacchi acidi con acido cloridrico HCl o Acido ossalico in un range di temperature tra 333-373 K, con trattamenti tra 5 min-4 h. In questi studi è stato riscontrato che l'attacco utilizzando HCl è stato molto più aggressivo rispetto all'acido ossalico. La forza di aggressione dell'attacco incrementa con la temperatura e la concentrazione dell'acido. Non sono stati osservati miglioramenti nello sviluppo degli elettrodi sottoposti a deposizione finché questi non sono stati sottoposti ad un trattamento di sabbiatura. È stata chiaramente questa la chiave per la fabbricazione dei depositi stabili di  $\text{SnO}_2$ .

La seguente sequenza è stata eseguita per il pretrattamento dei supporti di titanio:

- a) L'intera superficie del titanio è stata sabbiata accuratamente con una carta abrasiva WS-FLEX 18-C della Hermes
- b) I substrati hanno subito un attacco basico in idrossido di sodio NaOH al 40 % per 2 ore.

- c) La superficie, dopo l'attacco basico, è stata quindi sottoposta a un attacco acido in acido cloridrico bollente con una concentrazione di 11.5 M per 60 sec.
- d) Dopo l'attacco acido, i substrati di titanio sono stati puliti con acqua distillata e asciugati in aria.
- e) Il supporto di titanio dopo gli attacchi è stato posizionato dentro l'ultrasuono modello LDS 2 della FALC Instruments (Fig 7.1) in un beaker con 2-propanolo per un tempo di 30 min a una temperatura di 60°C, e una potenza pari a 50KHz.



**Fig 7.1.- Ultrasuono**

Questa procedura di pulizia incrementa la rugosità della superficie, migliorando l'adesione del film e massimizzando l'area specifica degli elettrodi.

La procedura di sabbiatura produce un disordine elevato e un danneggiamento della superficie dove il ripetuto contatto con le particelle di allumina della carta abrasiva producono diversi tagli e sottili crateri sulla superficie esterna del supporto. L'attacco acido della superficie, invece produce una abrasione più regolare con crateri circolari. Quando il titanio viene contemporaneamente sabbiato è sottoposto ad attacco acido, i crateri non si evidenziano come nel singolo attacco, perciò non giustifica l'utilizzo delle due tecniche per la preparazione della superficie, atta a depositare il film catalitico. Quindi è ragionevole presumere che la sabbiatura e l'attacco acido hanno diversi ruoli; la sabbiatura migliora notevolmente la rugosità della superficie, mentre l'attacco acido, che non è utilizzato per migliorare la adesione del film, serve semplicemente a rimuovere il diossido di titanio sempre presente sulla superficie (questo spiega perché la sabbiatura deve avvenire prima dell'attacco acido e della stessa deposizione). Il periodo nel bagno ad ultrasuono è essenziale per rimuovere dalla superficie l'allumina della carta abrasiva che si è depositata durante la sabbiatura.

## 2) Deposizione sulla superficie di Titanio

I depositi di  $\text{SnO}_2$  sono stati depositati secondo la procedura investigata da Kotz et al[3], chi ha studiato l'influenza del Sb (III) dentro la soluzione. Le proprietà dei films dopati con Antimonio vengono riportati nei suoi studi[4].

I depositi sono stati preparati immediatamente dopo i trattamenti preliminari. I passi per la deposizione sono i seguenti.

a) Preparazione della soluzione:

La soluzione consiste in 20 % w/v di  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 0.2% w/v  $\text{SbCl}_3$  in 2- propanolo

b) Applicazione della soluzione

Un film sottile di soluzione viene applicato sulla superficie di titanio del substrato a temperatura ambiente attraverso un pennello soffice (soft hair paintbrush). L'eccesso di alcool è stato eliminato per evaporazione riscaldando in un forno a 363K per 10 min. Questo passo è stato ripetuto due volte.

c) Dopo due applicazioni della soluzione, il film o layer di ossido è stato formato termicamente per riscaldamento a 773 K per 20 min in un forno con una storta che permette un flusso continuo di ossigeno di 0.21 L/min.

d) I passi a, b e c vengono ripetuti fino ad ottenere uno spessore del layer di  $\text{SnO}_2$  desiderato. Nel presente caso la procedura è stata ripetuta per 12 e 24 volte per i supporti di titanio utilizzati per la caratterizzazione degli elettrodi.

Lo spessore medio depositato si può stimare dall'incremento di peso del substrato di Titanio assumendo una densità di  $\approx 7 \text{ g cm}^{-3}$  per  $\text{SnO}_2$ . L'incremento di peso è proporzionale al numero di layer applicati, e in questo caso sono stati applicati 24 layers. Per questo numero di applicazioni, l'aumento di peso è stato da 4.5gr equivalente ad un spessore medio di 2.42 mm.

f) Dopo delle 24 applicazioni, lo spessore di deposito richiesto è stato raggiunto, e le piastre sono state calcinate a 773 K per 1 ora.

### 7.1.1.2 Elettrodeposizione

Gli elettrodi di  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  vengono fabbricati anche attraverso un'altra tecnica, con dei rivestimenti compatti, utilizzando un nuovo e semplice processo di elettrodeposizione [5]. Diversi studi hanno fatto il confronto tra questi elettrodi e quelli preparati utilizzando il metodo dip-coating[6], ottenendo come risultato che gli elettrodi preparati per elettrodeposizione hanno una lunga vita di lavoro (service life) e una elevata attività catalitica per l'ossidazione degli inquinanti organici.

Parte Sperimentale:

1) Pretrattamento dei supporti di titanio

Gli elettrodi di titanio devono subire gli stessi trattamenti preliminari descritti in precedenza nel caso della spray/brush coating

2) Elettrodeposizione

a) Determinazione della quantità di massa di Stagno e Antimonio da depositare

Stabilire la quantità in massa di Stagno Sn che deve depositarsi sul supporto tenendo conto della superficie dell'elettrodo e della massa dello stesso dipende fortemente dalla regolazione del tempo durante il quale si fa passare una densità di corrente specifica.

Determinando la superficie dell'elettrodo, in questo caso per le piastre campione con superficie pari a  $12.25 \text{ cm}^2$ , e applicando una densità di corrente pari a  $10 \text{ mA/cm}^2$ , si determina la corrente totale che si deve applicare per la deposizione. Tenendo conto della superficie dell'elettrodo e della massa dello stesso si determinano i moli di Stagno e Antimonio che devono depositarsi sul supporto. Quindi in funzione della massa da depositare si calcola il tempo per la elettrodeposizione.

Si è stabilita una deposizione di stagno pari a  $0.025 \text{ gr/cm}^2$ , quindi la massa di Stagno da depositare in tutta la superficie della piastra è pari a 0.31 grammi.

Per la deposizione della suddetta quantità di Stagno applicando una densità di corrente pari a  $122 \text{ mA}$ , occorre un tempo pari a 34 min.

La determinazione della massa di Antimonio da depositare dipende dal rapporto molare Stagno/Antimonio pari a  $94/6$  [6]. Sapendo i moli di Stagno depositati si determinano i moli di Antimonio. Applicando la stessa densità di corrente il tempo necessario è pari a 2.17 min.

b) Preparazione delle soluzioni per la elettrodeposizione

-Soluzione di  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

La soluzione per la deposizione dello Stagno viene fatta dissolvendo 5 gr di cloruro di stagno penta idratato in 400 ml di Acido Solforico al 97% di purezza.

-Soluzione di  $\text{SbCl}_3$

La soluzione per la deposizione dell'antimonio viene realizzata aggiungendo 4 gr di Cloruro di Antimonio in 300ml di Acido Citrico al 0.5N.

c) Strumentazione per la elettrodeposizione

Per la applicazione della corrente è stato impiegato un potenziostato BB140 tensione da 0-100V e correnti da 0 a 1Amp della Eutron (Fig 7.2). La soluzione di Cloruro di Stagno in acido solforico è stata immessa in un beaker dove vengono introdotti sia l'elettrodo di titanio che ha subito i pretrattamenti, e che, come detto precedentemente funge da catodo, dove avviene la reazione di riduzione dello stagno in soluzione ( $\text{Sn}^{4+}$ ) a stagno elementare ( $\text{Sn}^0$ ), e da un elettrodo che funge da anodo. Si lavora in galvanostatica, dove si stabilisce una densità di corrente costante, mentre il potenziale (V) varia nel tempo. Trascorso il tempo necessario per la deposizione, la cella viene scollegata per fare la deposizione dell'antimonio.

Gli elettrodi una volta lavati con acqua distillata, vengono messi dentro la soluzione di cloruro di antimonio in acido citrico. Viene applicata la stessa densità di corrente a potenziale variabile. Passato il tempo di deposizione rispettivo, la cella viene scollegata.



**Fig 7.2.- Potenziostato**

La procedura di elettrodeposizione viene ripetuta per 5 volte.

- d) Calcinazione
- e) Una volta depositati i layer di Stagno e Antimonio, il supporto viene calcinato per 3 ore a 550°C.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] C.P DE PAULI, S . TRASSATTI, J Electroanal.Chem. 396, 161 (1995)
- [2] G.P.VERCESI, J.ROLEWICZ , C.COMNINELLIS, Thermochem.Acta 176,31 (1991)
- [3] R.KOTZ, S.STUCKI, B.CARCER. J Applied Electrochem. 2, 14 (1991)
- [4] S.TRASSATTI, G.LODI. “Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B (Edited by S. Trassatti)” , p .592. Elsevier, New York (1980).
- [5] HAI-YANG DING, YU-JIE FENG , JUN-FENG LIU. “Preparation and properties of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes by electrodeposition”.
- [6] ISAMU KURISAWA, MASAOKI SHIOMI, SHIGEHARU OHSUMI, MASASHI IWATA, MASAHARU TSUBOTA. “Development of positive electrodes with an SnO<sub>2</sub> coating by applying a sputtering technique for lead-acid batteries”

## CAPITOLO 8

# TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

In questo capitolo verranno spiegati i metodi o tecniche di caratterizzazione principali implementati nell'arco di questo studio per la determinazione delle caratteristiche elettrochimiche e morfologiche degli elettrodi. Tra questi si hanno: La Voltammetria Ciclica, le curve di polarizzazione, Analisi Raggi X, la microscopia elettronica a scansione SEM, e la tecnica EDX.

### 8.1 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

#### 8.1.1 VOLTAMMETRIE CICLICHE.

La voltammetria è una tecnica di analisi basata sulla misura della corrente che passa attraverso un elettrodo immerso in una soluzione contenente specie chimiche elettroattive (che si possono cioè ossidare o ridurre), quando esso è sottoposto ad una variazione di potenziale. L'elettrodo, chiamato elettrodo di lavoro, può essere costituito da materiali di vario tipo e possiede generalmente una superficie molto piccola per poter assumere velocemente il potenziale imposto in modo accurato. Può essere solido (in oro, platino o grafite vetrosa), oppure può essere costituito da una goccia di mercurio che pende da un capillare. Se l'elettrodo è costituito da una goccia di mercurio che cade ritmicamente dal capillare, si parla più propriamente di polarografia. Storicamente, quest'ultima è stata la prima tecnica messa a punto, ma attualmente è poco usata.

La voltammetria è una tecnica molto versatile e, in ambito di ricerca, consente di effettuare studi su molteplici aspetti delle reazioni elettrochimiche, quelle cioè che avvengono con scambi di elettroni tra reagenti e prodotti. Per queste reazioni è possibile studiare le leggi che governano la dipendenza della corrente elettrica dal potenziale imposto all'elettrodo. Questa dipendenza è, generalmente, molto complessa, così come sono complesse le reazioni redox e l'ambiente in cui esse avvengono.

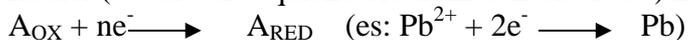
L'applicazione delle diverse tecniche voltammetriche è alla base quindi della comprensione delle leggi che regolano vari fenomeni elettrochimici e ha una ricaduta di grande importanza in vari campi tecnologici, quali:

- lo studio di materiali resistenti alla corrosione (la corrosione, infatti, non è altro che una conseguenza di una serie di reazioni elettrochimiche)
- la scoperta e la messa a punto di nuovi processi elettrodici per l'industria chimica (si tenga presente che mediante reazioni elettrochimiche si producono milioni di tonnellate di alluminio, cloro, soda, ecc.)
- la produzione di nuovi tipi di pila in grado di immagazzinare velocemente quantitativi di energia sempre più grandi.

Una delle applicazioni più importanti e diffuse della voltammetria resta comunque la determinazione quantitativa di specie chimiche in soluzione che abbiano la possibilità di essere ossidate o ridotte, a livelli a volte inferiori ai  $\mu\text{g/L}$ .

### 8.1.2 Il Processo di scarica. Elettrodo a potenziale costante

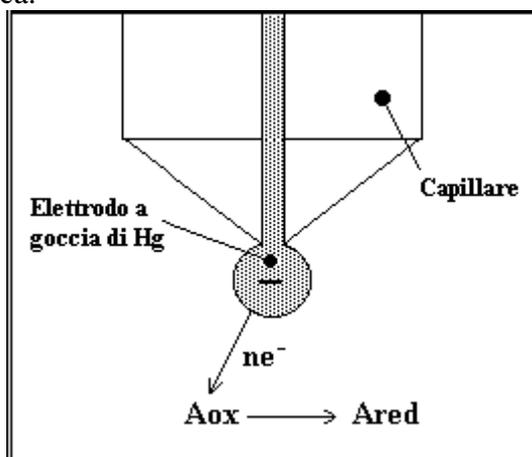
Per comprendere appieno il meccanismo su cui si basa la tecnica voltammetrica possiamo prendere in considerazione un modello elementare: supponiamo che un elettrodo di lavoro sia immerso in una soluzione contenente una specie elettroattiva  $A_{OX}$ , in grado di ridursi (ovvero di acquisire elettroni dall'elettrodo) in base alla reazione:



e che all'elettrodo venga imposto un potenziale nettamente più riducente (ovvero più basso, cioè più negativo) del potenziale di riduzione della specie in oggetto.

In questo modo si realizzeranno le condizioni per far avvenire la scarica di  $A_{OX}$  sulla superficie dell'elettrodo.

Supponiamo infine di registrare la corrente elettrica che attraversa l'elettrodo mentre  $A_{OX}$  si riduce, ovvero si scarica.



**Fig. 8.1 – Processo di scarica della specie  $A_{OX}$  su un elettrodo a goccia di mercurio.**

L'elettrodo è caricato negativamente e possiede un potenziale tale che possa avvenire il passaggio di elettroni alla specie  $A_{OX}$  (es.  $Pb^{2+}$ ) che si riduce formando la specie  $A_{RED}$  (es.  $Pb$ ).

Affinché la scarica (e quindi il passaggio di corrente attraverso l'elettrodo) avvenga è necessario che  $A_{OX}$ , partendo dalla soluzione in cui si trova, raggiunga l'elettrodo e che accetti elettroni da quest'ultimo. Il processo è quindi governato da due fattori cinetici:

- la velocità ( $v_d$ ) con cui la specie chimica arriva all'elettrodo
- la velocità ( $v_e$ ) di scambio degli elettroni tra elettrodo e soluzione.

Per realizzare una voltammetria di tipo analitico - quantitativo bisogna fare in modo di prendere in considerazione processi redox, o di realizzare condizioni operative, tali per cui la seconda sia maggiore della prima ( $v_e \gg v_d$ ), ovvero tali per cui la scarica di  $A_{OX}$  sulla superficie dell'elettrodo sia pressoché istantanea.

In questo modo l'intensità della corrente di scarica può dipendere quasi esclusivamente da  $v_d$  e quindi dalle modalità con cui  $A_{OX}$  raggiunge l'elettrodo.

### 8.1.3 Movimento delle particelle in soluzione

I processi che consentono ad una specie chimica di muoversi in una soluzione sono tre:

- convezione
- migrazione
- diffusione

La convezione, indipendentemente dal processo di scarica, si realizza quando una soluzione è sottoposta ad agitazione, oppure quando in essa si verificano delle disomogeneità, come ad esempio un gradiente di temperatura o di densità. In questo caso le molecole del solvente e degli analiti si muovono con un moto più o meno turbolento che diventa sempre più laminare, man mano che ci si avvicina alla superficie dell'elettrodo. Lo strato di soluzione a stretto contatto con la superficie dell'elettrodo è invece praticamente stazionario.

Le particelle si muovono più o meno disordinatamente a seconda del tipo di sollecitazione a loro imposta. Nelle immediate vicinanze dell'elettrodo il moto diventa sempre più attenuato e laminare. Nello strato a stretto contatto con l'elettrodo, le particelle hanno velocità nulla.

La migrazione è il movimento causato dalla forza di attrazione del campo elettrico generato dall'elettrodo nei confronti di ogni ione di carica opposta e dalla contemporanea forza di repulsione da parte di ogni ione con la stessa carica.

L'elettrodo caricato negativamente attira a sé le particelle caricate positivamente e respinge quelle con carica negativa con una forza che diminuisce esponenzialmente al crescere della distanza.

La diffusione è il movimento spontaneo che si genera in una soluzione da parte di quelle specie chimiche sottoposte ad un gradiente di concentrazione (ovvero ad una situazione tale per cui una zona è più ricca di altre). Con il processo di diffusione il sistema tende a ripristinare la sua omogeneità.

Durante il processo di scarica la parte di soluzione a stretto contatto con l'elettrodo diventa sempre più povera di Aox, rispetto al resto della soluzione. Il gradiente di concentrazione che scaturisce richiama la specie elettroattiva dalla soluzione lontana verso l'elettrodo.

La velocità di diffusione è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione e quindi alla concentrazione della specie elettroattiva.

Dei tre fenomeni descritti in precedenza, solo la diffusione è correlabile alla concentrazione della specie elettroattiva che si scarica, detta anche depolarizzante.

Ecco perché in voltammetria bisogna prendere le adeguate misure affinché durante il processo di scarica la specie chimica in oggetto si possa muovere nella soluzione prevalentemente per diffusione. Man mano che le particelle di Aox si scaricano all'elettrodo, gli strati nelle immediate vicinanze si impoveriscono via via di questa specie chimica. Questo provoca un moto da parte delle particelle che provengono dagli strati più lontani con una velocità proporzionale al gradiente di concentrazione che si viene a creare.

In particolare, per limitare i fenomeni di convezione si mantiene costante la temperatura della soluzione, lavorando generalmente a temperatura ambiente; non si agita la soluzione durante l'analisi.

#### 8.1.4 – L'elettrolita di supporto

Per limitare invece la migrazione si cerca invece di schermare l'elettrodo; si aggiungono cioè alla soluzione un elettrolita di supporto i cui ioni non si scaricano nelle condizioni analitiche. Tale elettrolita, aggiunto in concentrazione elevata può essere un semplice sale o un acido, o una base oppure un tampone o un complessante e il suo compito principale è quello di circondare l'elettrodo con ioni che abbiano la stessa carica del depolarizzante e di ridurre così l'attrazione elettrostatica verso quest'ultimo.

Le condizioni alle quali deve obbedire un elettrolita di supporto, nei confronti del depolarizzante, sono:

- essere chimicamente inerte
- non ostacolare la diffusione e lo scambio elettronico sulla superficie dell'elettrodo
- avere un potenziale di scarica diverso (di almeno 100-200 mV)
- avere una elevata conducibilità ionica, per garantire una bassa resistenza al passaggio di corrente

#### 8.1.5 Il processo di scarica. La scansione di potenziale

Perfezioniamo ora il modello precedente: supponiamo ora, invece di mantenere costante il potenziale dell'elettrodo, di variare quest'ultimo nel tempo, di effettuare cioè una **scansione** dei potenziali in senso crescente o decrescente.

Se prendiamo in considerazione gli aspetti cinetici, quando una specie elettroattiva è sottoposta ad una scansione di potenziali, si possono verificare tre casi:

1. Lo scambio di elettroni tra elettrodo e soluzione è più veloce della variazione di potenziale e quindi della velocità di diffusione ( $v_s > v_d$ ). In questo modo il potenziale dell'elettrodo corrisponde in ogni istante a quello previsto dalla legge di Nernst: si è in presenza cioè di una coppia redox rapida o reversibile o, comunque, che non presenta sovratensioni e il processo di scarica all'elettrodo è legato unicamente alla diffusione.

2. La velocità di trasferimento degli elettroni è minore della velocità di diffusione ( $v_s < v_d$ ). Il sistema redox, in questo caso è detto lento o irreversibile o è caratterizzato da forti fenomeni di sovratensione: il suo potenziale è infatti "in ritardo" rispetto a quello previsto dalla legge di Nernst.

3. Le due velocità sono simili. La coppia redox ha caratteristiche intermedie e il processo di scarica è regolato sia dalla diffusione che dalla velocità di trasferimento degli elettroni.

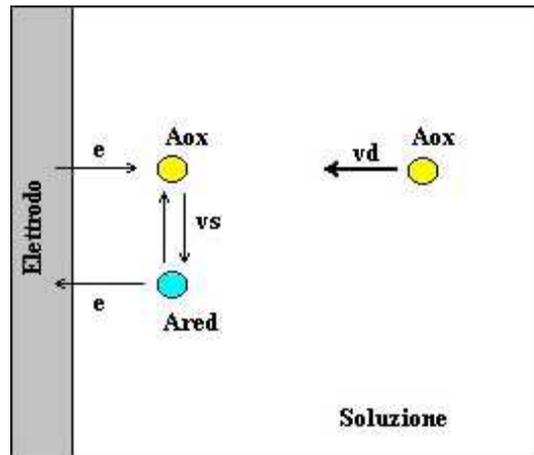


Fig. 8.2 – Processo di scarica durante la scansione del potenziale

Il fenomeno é governato da due fattori:

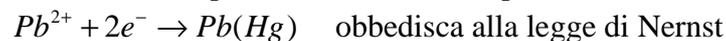
- la velocità di scambio (vs) degli elettroni tra elettrodo e sistema redox
- la velocità di diffusione (vd) della specie elettroattiva verso la superficie dell'elettrodo

### 8.1.6. – La scarica di $Pb^{2+}$ all'elettrodo durante una scansione lineare di potenziale

Per semplicità consideriamo di effettuare una scansione lineare e veloce di potenziale, nel caso in cui il sistema redox sia rapido (ovvero reversibile e privo sovratensioni), in modo tale che obbedisca sempre alla legge di Nernst e che, durante la scarica, non si verificano fenomeni di adsorbimento sull'elettrodo o reazioni chimiche collaterali e che lo strato di diffusione rimanga costante.

Un caso reale é descritto nella Fig 8.3 che rappresenta il grafico che si ottiene quando si registra la variazione di corrente elettrica che attraversa un elettrodo a goccia stazionaria di mercurio, mentre si effettua una scansione rapida e riducente (da potenziali alti verso potenziali bassi) in una soluzione acquosa contenente  $Pb^{2+}$  e KCl 0.1 M come elettrolita di supporto.

Le condizioni operative sono cioè tali per cui la reazione:

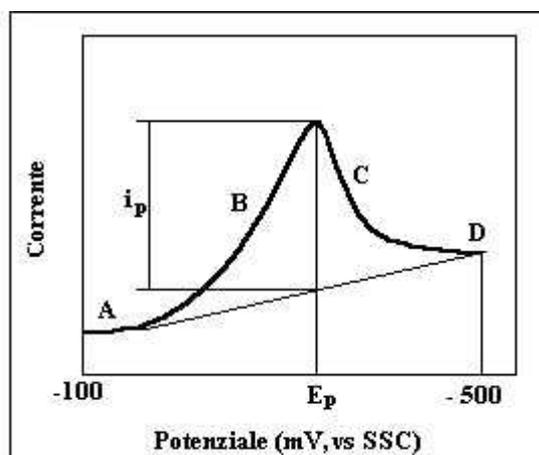


$$E = E^\circ + \frac{0.1984T}{2} \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb(Hg)]}$$

(8.1)

dove i potenziali sono espressi in mV,  $E^\circ$  é il potenziale standard della coppia  $Pb^{2+}/Pb$ , pari a  $-365$  mV (riferito a SSC),  $T$  é la temperatura in K;  $[Pb^{2+}]$  é la concentrazione dello ione piombo nella soluzione e  $[Pb(Hg)]$  é la concentrazione del piombo metallico nell'amalgama di mercurio.

Se prendiamo in considerazione il grafico potenziale/corrente registrato durante la scansione, possiamo evidenziare 4 tratti caratteristici (Fig 8.3):



**Fig 8. 3 – Voltammogramma relativo alla scarica di  $Pb^{2+}$**

Corrente residua iniziale (tratto A della Fig 8.3). Il potenziale non é sufficiente a far avvenire la scarica del  $Pb^{2+}$ , la corrente che si misura, chiamata residua, è dovuta a diverse cause, come la resistenza della cella, la scarica di tracce di ossigeno, la corrente capacitiva e il rumore di fondo del circuito.

Parte ascendente del picco (tratto B). In prossimità del potenziale di scarica, la curva si impenna verso l'alto: gli ioni  $Pb^{2+}$  si scaricano a velocità sempre maggiore sull'elettrodo e lo strato di diffusione si impoverisce sempre più, determinando un flusso spontaneo di altri ioni  $Pb^{2+}$  dalla soluzione limitrofa (bulk solution). La velocità degli ioni  $Pb^{2+}$  verso lo strato di diffusione é proporzionale alla loro concentrazione nella soluzione. Contemporaneamente, la scarica degli ioni  $Pb^{2+}$  determina la comparsa e il progressivo aumento di Pb sullo strato superficiale del mercurio (con il quale forma un amalgama).

Parte discendente del picco (tratto C). Nello strato di soluzione a stretto contatto con l'elettrodo la concentrazione di  $Pb^{2+}$  é nullo e lo strato di diffusione viene drasticamente impoverito. La corrente diminuisce perché la velocità di scansione del potenziale é così elevata che la specie elettroattiva non riesce a raggiungere in tempo l'elettrodo. A questi valori di potenziale, tutti gli ioni  $Pb^{2+}$  che

arrivano all'elettrodo vengono ridotti immediatamente e la loro concentrazione nello strato di diffusione é molto bassa. La corrente tende quindi a diminuire (tratto D).

La reversibilità totale o parziale e/o la presenza o assenza di fenomeni di sovratensione del sistema redox sottoposto a scansione voltammetrica si riflette sulla qualità dei tracciati potenziale/corrente: sistemi poco reversibili (o con alta sovratensione) saranno caratterizzati da picchi più o meno distorti, arrivando addirittura a casi in cui la coppia é completamente irreversibile (o presenta una sovratensione così elevata) e la scarica non consente di registrare un picco significativo.

### 8.1.7 - Potenziale di picco

Il punto di massimo del picco é il punto in cui la metà degli ioni  $Pb^{2+}$  che raggiungono l'elettrodo si scaricano, quindi il rapporto  $Pb^{2+}/Pb(Hg)$  all'interfaccia

elettrodo/soluzione diventa uguale a 1. In questo punto si può dimostrare che il potenziale non si discosta molto dal potenziale standard della coppia redox (tenendo ovviamente conto anche dell'ambiente creato dall'elettrolita di supporto). Il potenziale di picco costituisce quindi il parametro voltammetrico che consente di caratterizzare qualitativamente una coppia redox e quindi di riconoscerne la presenza in soluzione.

### 8.1.8 - Corrente di picco - Altezza del picco ( $i_{p, \text{picco}}$ )

La corrente corrispondente all'altezza del picco è proporzionale alla concentrazione della specie elettroattiva in soluzione:

$$i_p = K \cdot [Pb^{2+}] \quad (8.2)$$

e costituisce quindi il parametro voltammetrico sfruttabile dal punto di vista di un'analisi quantitativa.

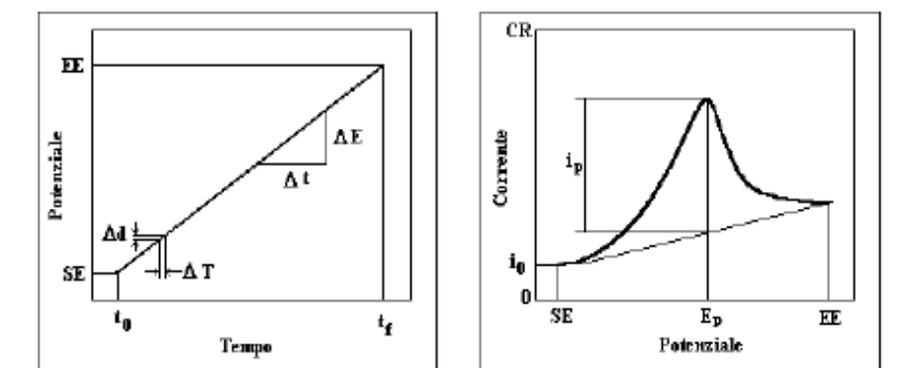
### 8.1.9 I metodi Voltammetrici

Prenderemo ora in considerazione le tecniche voltammetriche, che più si sono affermate, a partire dai primi lavori di Heyrowsky.

#### 8.1.10 - Voltammetria a scansione rapida lineare

(Rapid scan Voltammetry – Linear Sweep Voltammetry, LSV) È la tecnica più semplice. Consiste nell'applicare all'elettrodo di lavoro (goccia pendente di mercurio o elettrodo solido) una scansione rapida di potenziale che varia in modo lineare (20 – 100 mV/s). La scansione parte da un potenziale a cui non avviene la scarica e finisce oltre al potenziale di scarica.

I fenomeni che avvengono durante la scansione del potenziale sono già stati descritti con precedenza. La corrente capacitiva, che aumenta all'aumentare della velocità di scansione e non può essere completamente compensata elettronicamente, limita fortemente le prestazioni della tecnica. I limiti di rivelabilità sono dell'ordine dei mg/l.



**Fig 8.4 – Voltammetria a scansione lineare**

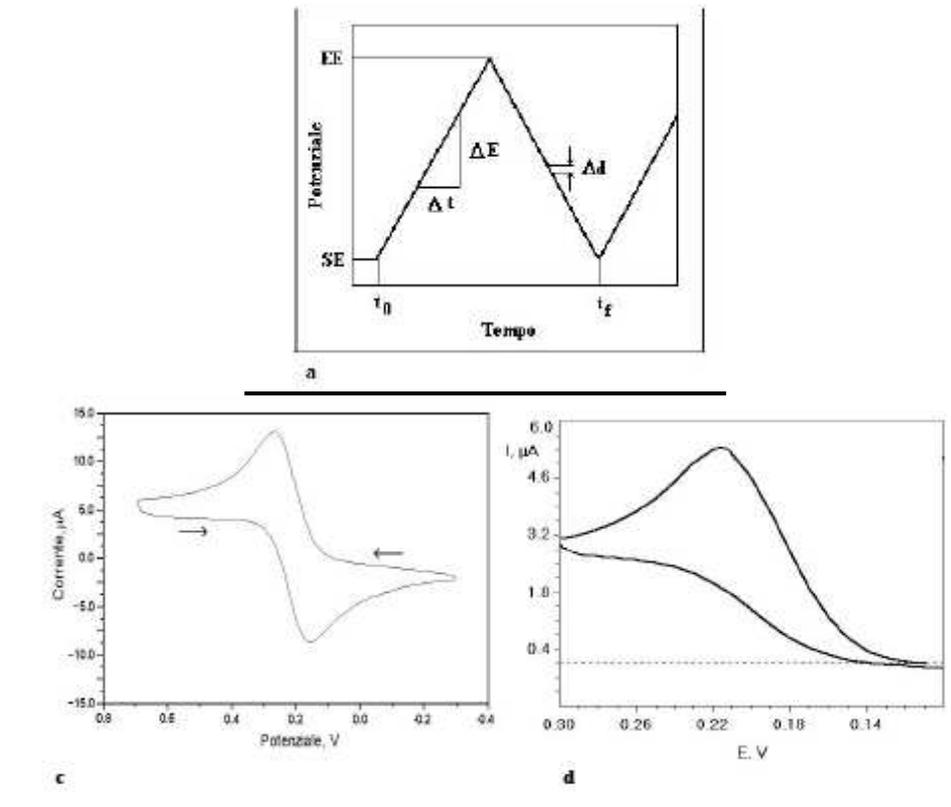
a- Scansione anodica del potenziale; b- Registrazione del voltammogramma; c- Parametri tipici di una scansione anodica

SE = Potenziale iniziale (Start potential); EE= Potenziale finale (End potential);  $t_0$  e  $t_f$  = tempo iniziale e finale della scansione;  $i_0$  = corrente all'inizio della scansione;  $i_p$  = corrente di picco;  $E_p$  = Potenziale di picco;  $\Delta d$  (Delta E between data) = incremento di potenziale all'interno del quale misurare l'incremento di corrente, durante la scansione;  $\Delta T$  = tempo

di campionamento; CR Fondo scala della corrente (Current range); Velocità di scansione (Scan speed) =  $\Delta E/\Delta t$ .

### 8.1.11 - Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica é una tecnica voltammetrica destinata allo studio del comportamento teorico delle coppie redox. Si tratta di una particolare LSV che prevede di applicare all'elettrodo di misura una scansione triangolare in modo da indurre prima l'ossidazione (o viceversa) e poi la riduzione (o viceversa) di una specie elettroattiva.



**Fig. 8.5 – Voltammetria ciclica**

a- Scansione anodica del potenziale; b- Parametri tipici di una scansione anodica;  
 b- Voltammogramma ciclico di un sistema reversibile: soluzione di  $K_3Fe(CN)_6$   $5 \cdot 10^{-3}$  M in  $KNO_3$  1M. Scansione con elettrodo di Pt.

Nella zona catodica (inferiore) avviene la reazione:  $Fe(CN)_6^{3-} + e \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$

Nella zona anodica (superiore) avviene la reazione:  $Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e$

c- Voltammogramma ciclico di una soluzione di acido L-ascorbico  $10^{-3}$  M in  $NaClO_4$  0.1 M.

Scansione con elettrodo a goccia di mercurio. Il sistema é fortemente irreversibile: l'onda catodica (inferiore) é del tutto assente.

Per ricavare informazioni sulla reversibilità del sistema redox le seguenti relazioni risultano molto utili perché consentono di ricavare il numero di elettroni coinvolti nel processo e il potenziale standard della coppia:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.1984T}{n} \quad (8.3)$$

e

$$E^\circ = E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (8.4)$$

dove  $E_{pa}$  = potenziale del picco anodico, in mV e  $E_{pc}$  = potenziale del picco catodico.

In genere la tecnica non è utilizzata per l'analisi quantitativa, vista la sua scarsa sensibilità.

### 8.1.12.- Lo strumento

I costituenti principali di un moderno polarografo sono:

Una cella di misura

Un circuito potenziostatico

Un PC corredato di un software adatto

La cella di misura è costituita da un contenitore di vetro o di teflon, nel quale pescano un tubo per l'erogazione dell'azoto e 3 elettrodi: l'elettrodo di lavoro (working electrode) costituito da un capillare collegato ad una riserva di mercurio, o da un elettrodo solido; l'elettrodo di riferimento (reference electrode), normalmente si tratta di un elettrodo ad Ag/AgCl, KCl saturo o 3 M; il contro elettrodo (auxiliary electrode), costituito da un semplice filo di platino inserito in un cilindro di teflon.

Il circuito potenziostatico permette di imporre la scansione di potenziale programmata tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento mentre viene misurata la corrente circolante nella cella, tra elettrodo di lavoro e contro elettrodo.

Il sistema di gestione è costituito da un software residente in un PC interfacciato tramite una linea seriale al sistema di misura. Questo software ha il compito di inviare al sistema di misura i parametri di una scansione, di controllarne l'esecuzione e gestire i dati di corrente e potenziale ricevuti.

## 8.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

### 8.2.1 X-RAY DIFFRACTION

L'uso della diffrazione di raggi X per lo studio della struttura dei solidi cristallini fu proposta per la prima volta da Von Laue nel 1912, e quindi sviluppata da Bragg.

Se la materia è organizzata in condizioni di regolarità estrema, vale a dire in un cristallo perfetto, lo *spettro* della radiazione rifratta è costituito da un insieme di raggi discreti, ciascuno prodotto in una particolare direzione rispetto sia ai raggi X incidenti sia al cristallo. La legge che governa la geometria di questi fenomeni può essere espressa nella forma delle equazioni di Laue o dell'equazione di Bragg, e poiché storicamente queste equazioni hanno

costituito la fondazione di questo settore scientifico, esse hanno ancora un predominante rilievo quando si inizia ad affrontare la materia.

### 8.2.1.2 La Legge di Bragg

La legge di Bragg fa riferimento alla semplice equazione:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (8.5)$$

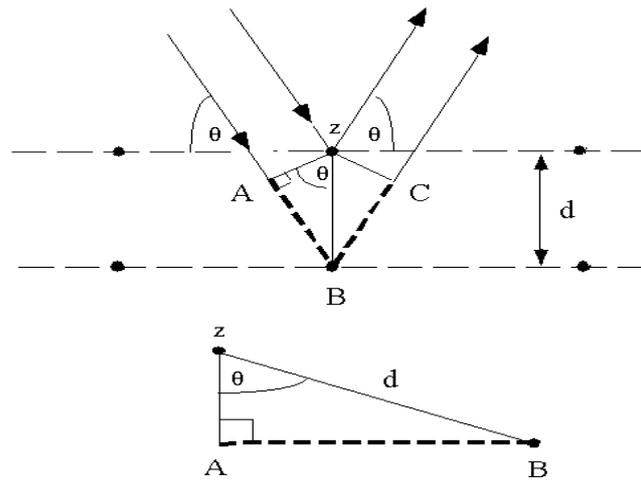
determinata dal fisico inglese Sir W. H. Bragg e da suo figlio Sir W. L. Bragg nel 1913 per spiegare come mai le facce di clivaggio dei cristalli sembrano riflettere i raggi X a certi angoli di incidenza ( $\theta$ ). La variabile  $d$  è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e la variabile  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del raggio X incidente ;  $n$  è un numero intero.

Questa osservazione è un esempio di interferenza d'onda dei raggi X comunemente conosciuta come diffrazione dei raggi X (*X-ray diffraction*, XRD), ed era un'evidenza diretta per la struttura atomica periodica dei cristalli postulata da diversi secoli. I Bragg, padre e figlio, furono insigniti del premio Nobel per la fisica nel 1915 per il loro lavoro nella determinazione delle strutture dei cristalli cominciando con NaCl, ZnS e diamanti. Sebbene la legge di Bragg fu usata per spiegare il pattern d'interferenza dei raggi X diffusi dai cristalli, è stata sviluppata la diffrazione per studiare la struttura di tutti gli stati della materia con ogni raggio, ovvero con ioni, elettroni, neutroni e protoni, con lunghezza d'onda simile alla distanza tra le strutture atomiche o molecolari d'interesse.

### 8.2.1.3 Determinazione della Legge di Bragg

La legge di Bragg può facilmente ottenuta considerando le condizioni necessarie per ottenere la fase dei raggi coincidenti quando l'angolo d'incidenza è uguale all'angolo di riflessione. I raggi del fascio incidente sono sempre in fase e paralleli fino al punto nel quale il raggio superiore incontra lo strato superiore dell'atomo z (figura 7.11). Il secondo raggio continua fino al successivo strato dove è scatterato dall'atomo B. Il secondo raggio deve attraversare una distanza maggiore  $AB + BC$  se i due raggi devono continuare a viaggiare adiacenti e paralleli. Questa distanza extra deve essere un multiplo intero della lunghezza d'onda (7.7) affinché la fase dei due raggi sia la stessa:

$$n\lambda = AB + BC \quad (8.6)$$



**Figura 8.6 - Determinazione della Legge di Bragg usando la geometria della riflessione ed applicando la trigonometria. Il raggio inferiore deve attraversare una distanza extra ( $AB + BC$ ) per continuare a viaggiare parallelo ed adiacente al raggio superiore.**

Riconoscendo  $d$  come l'ipotenusa del triangolo rettangolo  $Abz$ , si può usare la trigonometria per mettere in relazione  $d$  e  $\theta$  con la distanza  $(AB + BC)$ . La distanza  $AB$  è opposta a  $\theta$ , pertanto,

$$AB = d \sin \theta \quad (8.7)$$

Poichè  $AB = BC$ , l'equazione (7.8) diventa

$$n\lambda = 2AB \quad (8.8)$$

Sostituendo l'equazione (7.9) nell'equazione (7.8) si ottiene:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8.9)$$

Ottenendo la Legge di Bragg. La posizione della superficie non altera il modo in cui si può ottenere la Legge di Bragg.

### 8.2.2 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE SEM-EDAX

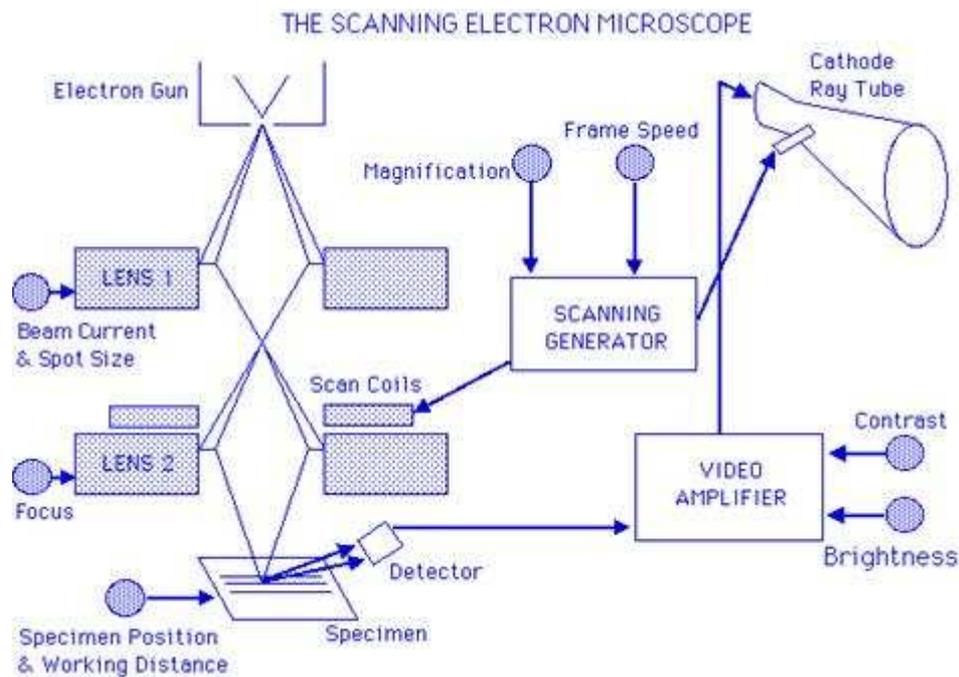
In linea di principio un microscopio elettronico opera come un normale microscopio ottico qualora si usasse luce con lunghezza d'onda bassissima. Poiché però i normali dispositivi ottici non deviano gli elettroni, si ricorre a lenti elettrostatiche o a lenti magnetiche che, agendo sulla carica elettrica degli elettroni, ne provocano la deviazione. Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento incandescente che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range che va da 20 a 100

mila volt. Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore ( elettrostatico o magnetico ), incide sul campione, viene raccolto su un obiettivo ( elettrostatico o magnetico ) e passando attraverso un oculare va ad incidere, o su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica formando l'immagine per l'osservazione visiva. Naturalmente quanto descritto avviene nel vuoto ultra spinto assicurato da un sistema di pompe.

In queste condizioni, la lunghezza d'onda degli elettroni va da 0.1 a 0.005 Å (1 angström =  $10^{-10}$  metri ) in modo da risultare alcune decine di migliaia di volte più piccola della luce visibile.

Pur non raggiungendo i limiti teorici, il microscopio elettronico fornisce fino a 150.000 – 200.000 ingrandimenti, con un potere risolutivo dell'ordine del milionesimo di millimetro ( millimicron ).

Il microscopio elettronico a scansione, indicato con la sigla SEM (Scansion Electron Microscope), fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solitamente solidi, con risoluzione media di 2,5 nanometri (riferita al segnale "generato" dagli elettroni secondari).



**Fig 8.7.- Microscopio elettronico a scansione**

Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido è percorsa lungo un *tracciato a reticolo* con un fascio elettronico finemente focalizzato. Un tracciato a reticolo è una forma di scansione simile a quella usata nei tubi a raggi catodici, in cui un raggio elettronico è fatto scorrere sulla superficie lungo una linea retta orizzontale, riportato alla posizione precedente e traslata verticalmente di un incremento fisso: questo processo è ripetuto finché non è stata indagata tutta l'area prescelta della superficie.

Quando una superficie è "investita" da elettroni ad elevata energia sono prodotti diversi tipi di *segnali*, alla base della microscopia elettronica a scansione sono

principalmente due i segnali che interessano: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi (backscatterati).

Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nm (nanometri) e scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza (del campione). Gli SE forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici; per rilevarli si fa uso di uno scintillatore/fototubo preceduto da uno stadio acceleratore. L'immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo, come se l'osservatore fosse allo stesso livello del diaframma interno e guardasse l'oggetto illuminato da un'ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rivelatore.

Gli elettroni retrodiffusi, o segnale BSE (Back-Scattered Electron), sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni (singole a grande angolo o multiple, elastiche e non) del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche  $\mu\text{m}$ ), alla topografia e alla struttura cristallina del campione.

I prodotti dell'interazione vengono raccolti da opportuni rivelatori ed i segnali ottenuti, vengono inviati a modulare l'intensità del fascio del tubo a raggi catodici. Il movimento di scansione della sonda e del pennello elettronico del tubo è controllato unicamente da un generatore, che ad ogni posizione della sonda sul preparato ne fa corrispondere una definita del pennello sullo schermo del tubo, la cui luminosità dipende quindi dall'intensità del segnale raccolto.

### 8.2.3 SPETTROSCOPIA EDX

Con il termine spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) si indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione. La strumentazione è comunemente costituita da un microscopio elettronico a scansione tipo SEM-EDX. Schematicamente si può descrivere il principio di funzionamento nel seguente modo: un emettitore costituito da un filamento di tungsteno, o di esaboruro di lantanio, più costoso ma con migliore rendimento energetico con guadagno in termini di sensibilità, che viene portato oltre i 1000°C per riscaldamento elettrico, funge da sorgente di elettroni per effetto termoionico. Il fascio elettronico così generato viene dapprima accelerato da una differenza di potenziale di 0,3-30 KV e quindi passa prima attraverso un collimatore elettromagnetico per essere deflesso, in modo da generare la scansione, e finalmente collimato verso il piatto contenente il campione in esame. Il rivelatore, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, può essere del tipo a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) o a dispersione di energia (EDS), ognuno con rispettivi pro e contro:

- Rivelatore WDS: sfrutta le caratteristiche ondulatorie dei fotoni X. È costituito da un cristallo ricurvo, il "cerchio di Rowland", con un determinato passo  $d$  del reticolo cristallino, sul quale sono disposti il campione e il contatore di fotoni. Seguendo la legge di Bragg, solamente una determinata lunghezza d'onda sarà riflessa sul contatore, lunghezza d'onda che può essere variata ruotando il rivelatore.

- Rivelatore EDS: sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X è un opportuno materiale. È caratteristicamente rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di  $-192^{\circ}\text{C}$  con azoto liquido. Il cristallo di germanio ad elevata purezza rappresenta una moderna evoluzione più efficiente. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione di corrente elettrica, che viene sensibilmente amplificata, generata per interazione tra fotoni e cristallo. Sono i rivelatori attualmente più utilizzati.

Tutto l'apparato del microscopio presenta all'interno un vuoto di  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  mbar generato da una pompa ionica, in modo tale da ridurre le interazioni tra elettroni e molecole gassose, effetto spurio. Uno schermo fluorescente fornisce la classica immagine generata dal SEM.

L'analisi EDX sfrutta l'emissione di raggi X di determinata lunghezza d'onda. Essendo di natura elettromagnetica, i raggi X obbediscono con buona approssimazione alla legge di Lambert-Beer.

Quando un fascio di elettroni incide su un campione gli elettroni degli strati K o L vengono espulsi e il sistema assume configurazione ad alta energia. A seguito del rilassamento elettronico, avviene che un elettrone L cade in un orbitale libero dello strato K o un elettrone M torna nel guscio L occupando un orbitale vuoto; l'emissione di energia può seguire due vie: viene emesso un fotone di lunghezza d'onda corrispondente ai raggi X ovvero il quanto di energia genera l'effetto fotoelettrico intra-atomico promuovendo l'espulsione di un elettrone definito *elettrone Auger*.

**BIBLIOGRAFIA**

[1][http://ww2.unime.it/dipfisica/Tesine/MICROSCOPIA\\_ELETTRONICA.htm](http://ww2.unime.it/dipfisica/Tesine/MICROSCOPIA_ELETTRONICA.htm)

[2][http://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia\\_EDX](http://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_EDX)

## CAPITOLO 9

### RISULTATI TEST DI CARATTERIZZAZIONE

In questo capitolo vengono sposti i risultati ottenuti attraverso le diverse tecniche d'analisi sia per l'elettrodo derivato dalla tecnica del brush coating sia per l'elettrodo da elettrodeposizione.

#### 9.1 ELETTRODO PREPARATO PER BRUSH-COATING

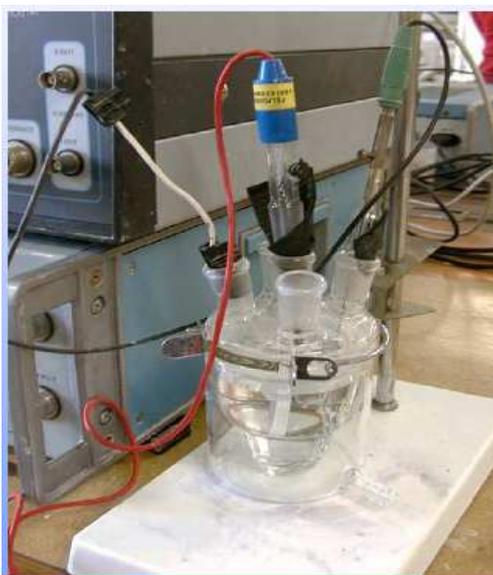
##### 9.1.1 Caratterizzazione ciclovoltammetriche

L'elettrodo preparato con la tecnica di brush-coating, è stato sottoposto a misure elettrochimiche utilizzando una cella a tre elettrodi costituita da:

- Elettrodo di riferimento:  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ( $E_{\text{Rif}} = 0,64\text{V}$  vs NHE)
- Controelettrodo (altrimenti detto elettrodo ausiliario): Pt
- Elettrodo di lavoro:  $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ , che sarà oggetto di analisi.

L'elettrodo di lavoro è stato rivestito da un lato completamente di paraffina; mentre dall'altro, è stato rivestito su tutti i bordi, sempre con la paraffina, in modo da lasciare una superficie esposta ai fenomeni elettrodici di dimensioni 2 x 2 cm. Il contatto elettrico è stato fatto attraverso un comune coccodrillo.

I tre elettrodi, posti all'interno di una cella (fig 9.1), sono immersi in una soluzione elettrolitica di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M. L'accorgimento principale nel montare una cella per prove voltammetriche, è quella di affacciare il più vicino possibile l'elettrodo di lavoro con l'elettrodo di riferimento.



**Fig 9.1.- Cella elettrolitica**

Questa condizione, si rende necessaria, per ridurre la resistenza che si ha tra i 2 elettrodi.

Il sistema di acquisizione dati è costituito da una interfaccia elettrochimica Voltalab PGZ 301 Dinamic-EIS Voltammetry della Radiometer Copenhagen (fig 9.2), dotato di

interfaccia per spettroscopia di Impedenza AC (FRA) e di modulo di generazione di rampe lineari di potenziale (SCANGEN)



**Fig 9.2.- Potenziostato VoltaLab 40**

Tutte le misure elettrochimiche sono state eseguite alla temperatura ambiente di 297 K. Si sono effettuate delle voltammetrie cicliche a diversa velocità di scansione (20, 50,100,200 mV/s).

Inoltre sono state eseguite delle voltammetrie cicliche aggiungendo alla soluzione elettrolitica dell' urea, inquinante organico presente nell'acqua di condensa, a diverse velocità di scansione (20, 50,100,200 mV/s), con la finalità principale di determinare il comportamento e la natura del materiale elettrodico sintetizzato, quando è sottoposto ad una scansione di potenziale.

La scansione di potenziale è stata eseguita in un intervallo, chiamato finestra di potenziale, scelto in modo da evitare la scarica di ossigeno, che avviene ad alti potenziali anodici secondo la reazione

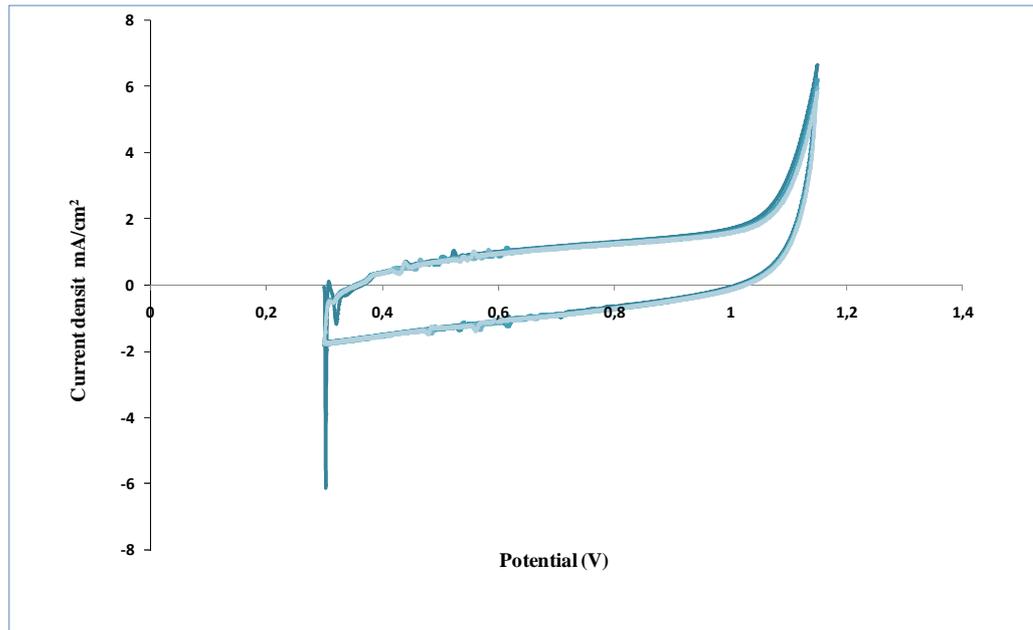


e la scarica di idrogeno, che avviene ad alti potenziali catodici secondo la reazione:



Il campo di potenziale scansionato, andava da un valore minimo di 0.0 V a valori di 1.2-1.3 V . L'obiettivo era verificare l'elevata sovratensione per la reazione di sviluppo di O<sub>2</sub> e quindi accertare la possibilità di sfruttare la finestra di potenziali elettrodici per reazioni d'interesse chimico. Comninellis discute l'impiego di elettrodi del tipo Ti/SnO<sub>2</sub> come elettrocatalizzatori per la combustione/conversione di inquinanti organici presenti nelle acque di scarico.

In seguito, si evidenziano i grafici delle voltammetrie cicliche realizzati con 4 cicli a 100 mV/s con o senza la presenza di Urea.

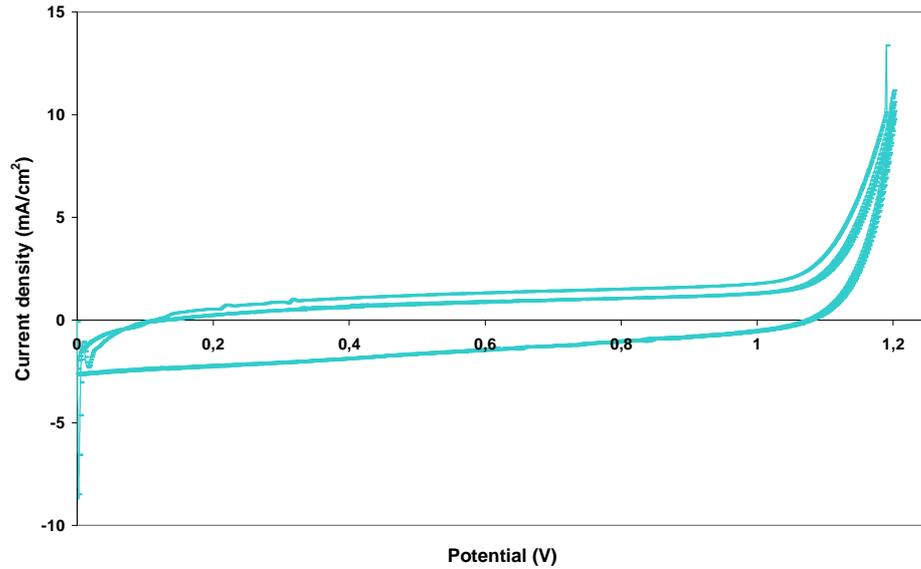


**Fig 9.3.- Voltagramma ciclico senza Urea a 100mV/s**

Nel voltagramma ciclico della Fig 9.3 è stata realizzata la scansione di potenziale nell'intervallo da 0.3 V a 1.50 V. Sono stati effettuati 4 cicli voltammetrici in una soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M in assenza di Urea. Si può osservare dal picco anodico che la corrente ottenuta equivale a circa  $5.80 \text{ mA/cm}^2$  per un valore di potenziale di 1.15V . Il picco anodico che si sviluppa al potenziale di 1.15 V, è attribuibile alla reazione di elettrolisi dell'acqua che porta allo sviluppo di ossigeno.

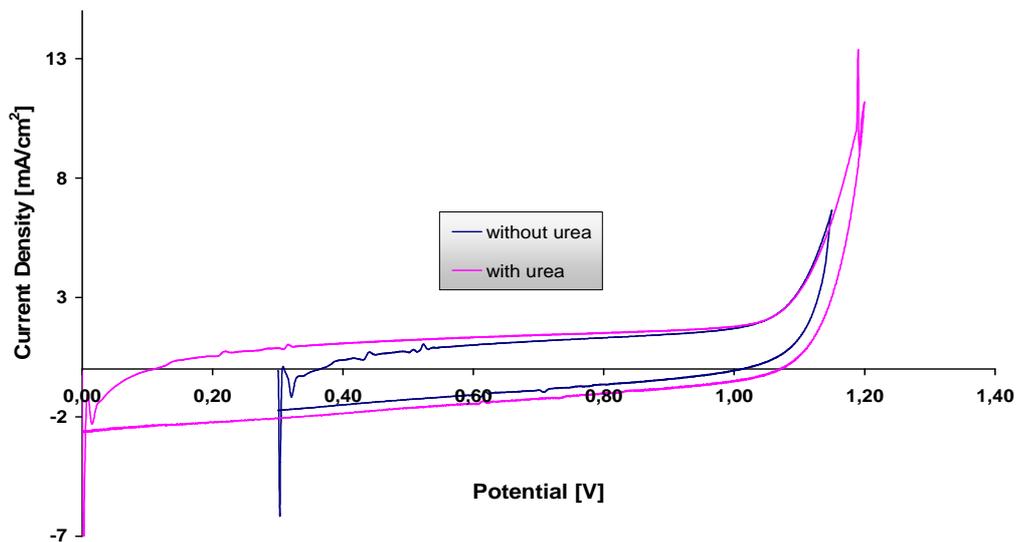
Il seguente grafico Fig (9.4) mostra 4 cicli voltammetrici realizzati in presenza di Urea utilizzando la stessa cella precedentemente spiegata. L'intervallo di potenziale va da 0 V a 1.50 V. Come si può evidenziare, se si realizza un confronto con la prova senza l'Urea, allo stesso potenziale di 1.15 V, la densità di corrente raggiunta è pari a  $2,89 \text{ mA/cm}^2$  .

Questo decremento della corrente è dovuta principalmente alla passivazione della superficie dell'elettrodo , grazie alla deposizione di un film polimerico che si sviluppa nell'ossidazione dell'urea, generando un resistenza addizionale che si traduce in una diminuzione della densità di corrente.



**Fig 9.4.- Voltagramma ciclico in presenza di Urea a 100mV/s**

In seguito si presentano in 4 grafici diversi i 4 cicli corrispondenti alle voltammetrie cicliche realizzate ad una velocità di 100mV/s, dove si confrontano i risultati ottenuti per le soluzioni con e senza urea, in modo da poter osservare le principali variazioni della corrente prodotte durante la scansione di potenziale, dovute alle eventuali ossidazioni elettrochimiche.



**Fig 9.5 Voltammogramma ciclico dell'anodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>5</sub>O<sub>2</sub> a 100mV/s - 1° Ciclo**

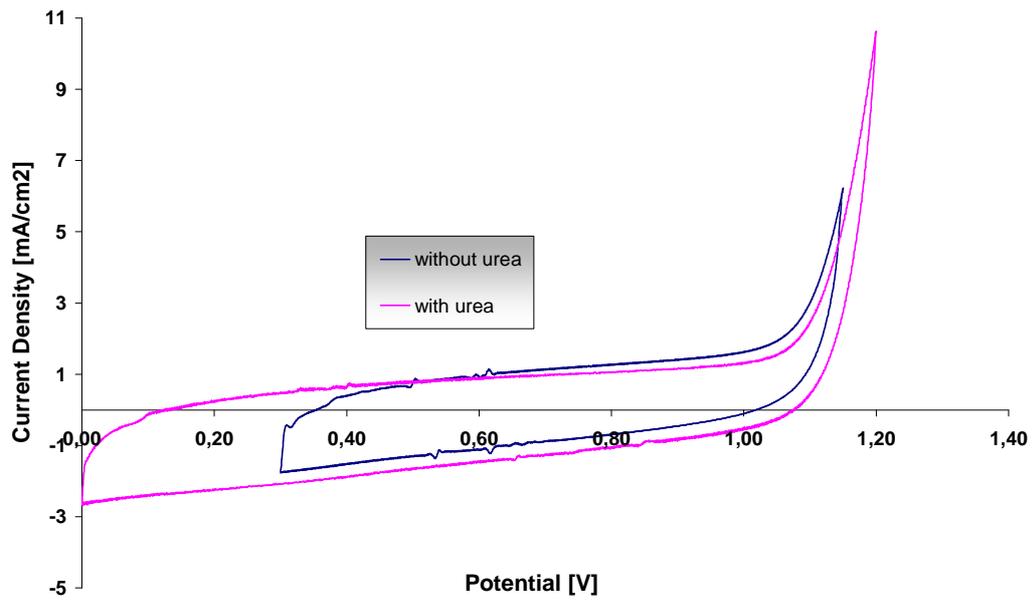


Fig 9.6.- Voltammogramma ciclico dell'anodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>5</sub>O<sub>2</sub> a 100mV/s - 2° Ciclo

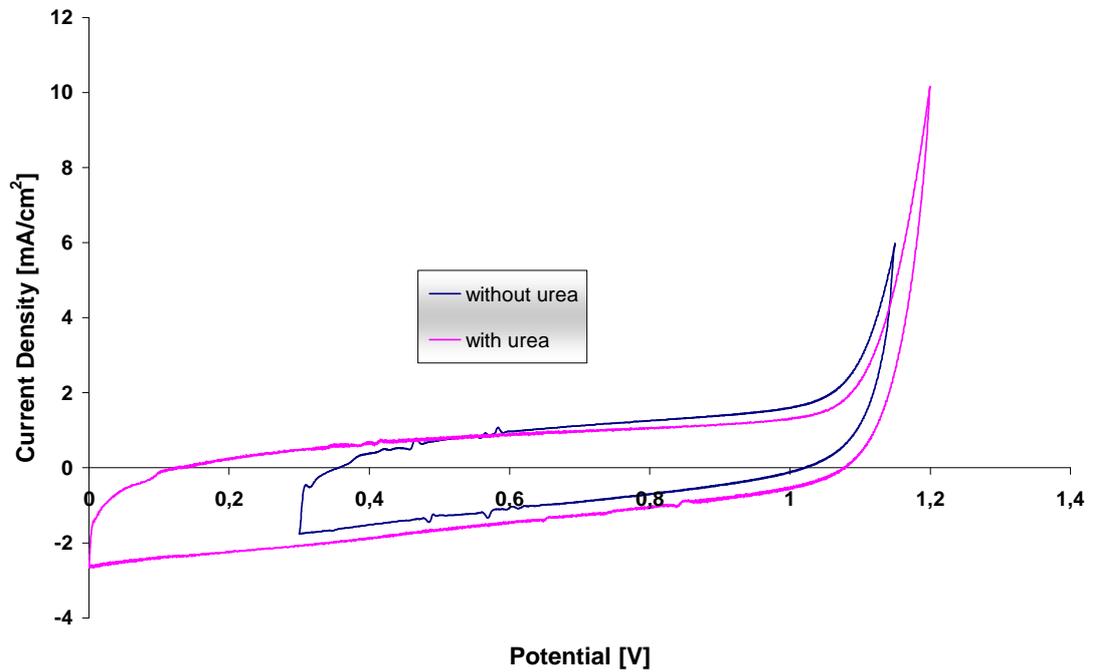
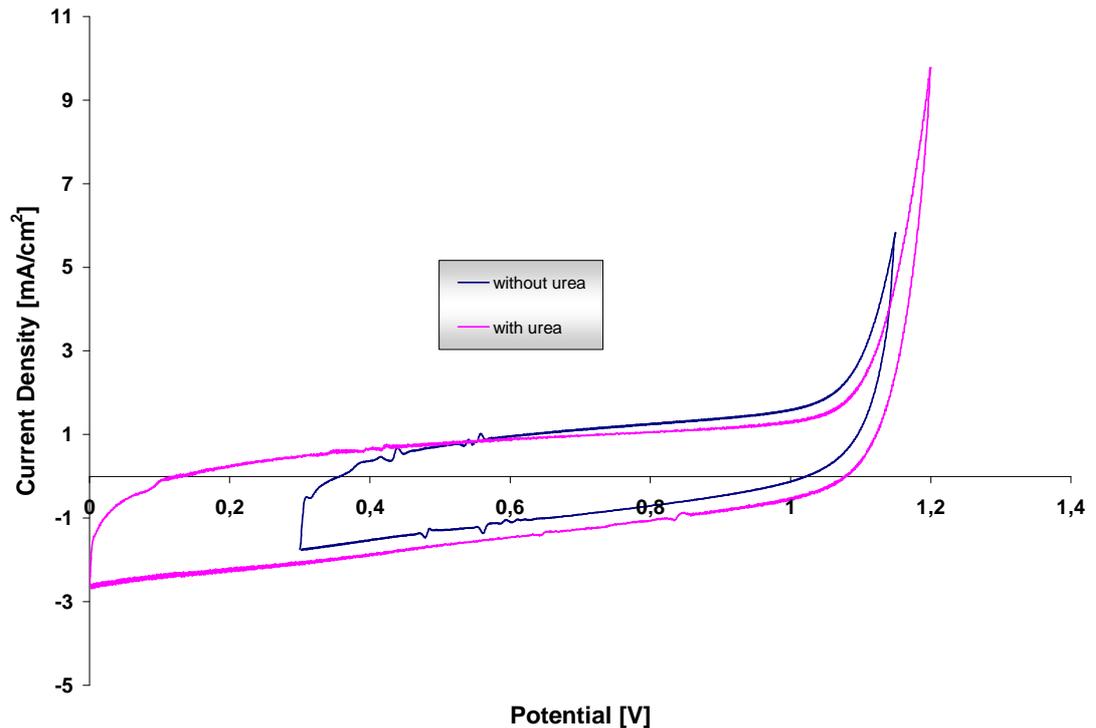


Fig 9.7.- Voltammogramma ciclico dell'anodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>5</sub>O<sub>2</sub> a 100mV/sc- 3° Ciclo



### 9.8- Voltammogramma ciclico dell'anodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_5\text{O}_2$ a $100\text{mV/s}$ - 4° Ciclo

I grafici precedenti evidenziano la variazione della densità di corrente tra i vari cicli ottenuti con e senza urea dalle voltammetrie cicliche. I cicli, in assenza di urea, sono stati realizzati partendo da un potenziale di 0,35 V fino a un potenziale di 1,15 V, mentre in presenza di urea, la scansione è stata fatta da 0 V a 1,2 V.

Come si può osservare nel primo ciclo (fig. 9.5), la corrente registrata nella scansione di potenziale con urea, porta a valori di corrente maggiori rispetto alla prova priva di inquinante, in tutto l'intervallo di potenziale registrato prima dei picchi anodici. Questo, è attribuibile ad una eventuale reazione parziale di ossidazione dell'urea, già a valori di potenziale piuttosto bassi. Inoltre si evidenzia che ad un potenziale di 1,15 V la corrente registrata nella prova con la soluzione elettrolitica, raggiunge un valore pari a  $6,65\text{ mA/cm}^2$  mentre per il caso con Urea si ottiene un valore pari a  $6,25\text{ mA/cm}^2$ . La differenza in questo primo ciclo è poco apprezzabile, dimostrando che nel 1° ciclo di scansione di potenziale, non vi è alcuna formazione di film o deposito di sostanza organica.

Nelle figure restanti (9.6), (9.7) e (9.8) corrispondenti al ciclo 2,3 e 4 della voltammetria si evidenzia che la differenza di densità di corrente all'inizio della scansione non è così accentuata tra i due casi rispetto al ciclo 1 (fig 9.5); ma si osserva una diminuzione notevole delle densità di corrente in tutti i cicli con e senza urea. Questa diminuzione, è attribuibile alla leggera passivazione del film metallico depositato sull'elettrodo<sup>[1,2,3]</sup>, dove gli eventuali ossidi possono formare degli ossidi superiori, provocando un possibile aumento della resistività. Inoltre, ogni qual volta si sottopone un elettrodo immerso in un bagno di soluzione, a potenziali via via sempre più positivi, si generano delle bollicine di gas attribuibili all'ossigeno (elettrolisi dell'acqua) che in parte si formano e creano una barriera resistiva. Una volta raggiunto il valore di 0,516 V, si evidenzia per tutti e tre i cicli, un'inversione via via sempre più marcata, tra la corrente sviluppata con e senza urea.

Questo comportamento, si deve esclusivamente alla passivazione dell'anodo, dovuta alla formazione di un film polimerico sulla superficie, che disattiva i siti disponibili per l'ossidazione dell'urea, incrementando la resistenza di cella. Tuttavia, facendo un'analisi più accurata dei cicli con urea, si nota, come la corrente, dopo la prima scansione, rimane invariata. Questo, può essere giustificato sostenendo che solo nel primo ciclo si deposita il film; mentre nei successivi sembra che non aumenti più lo spessore del film.

In quanto alla corrente di picco anodico, si può constatare dai grafici, che, man mano va avanti la voltammetria ciclica, a parità di potenziale (1,15 V), la corrente per entrambi casi, tende a diminuire. In seguito si presenta un tabella riassuntiva con i valori di picco per i quattro cicli, in modo da evidenziare la diminuzione costante di corrente nel tempo.

**Tabella 9.1.- Densità di corrente per i quattro cicli voltammetrici a 100mV/s**

Ciclo Voltammetrico	Densità di Corrente di picco (mA/cm <sup>2</sup> ) a 1.5 V	
	Senza Urea	Con Urea
1°Ciclo	6,65	6,25
2°Ciclo	6,12	5
3°Ciclo	5,82	4,52
4°Ciclo	5,65	4,34

### 9.1.2 Studio Cinetico della reazione di sviluppo di ossigeno

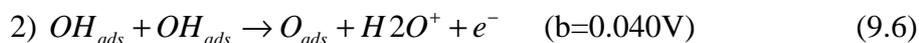
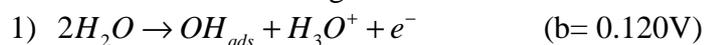
Ora passiamo alla caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi.

I meccanismi per la reazione di sviluppo di ossigeno in ambiente acido possono essere i seguenti:

- Formazione chimica dell'ossigeno



- Formazione elettrochimica dell'ossigeno



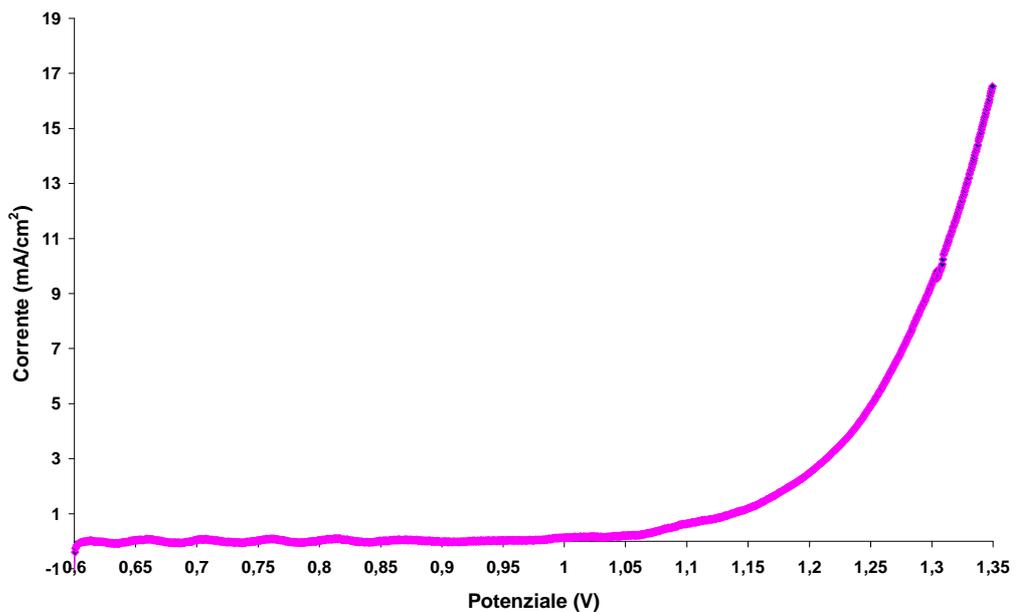


Lo studio della cinetica di una reazione, per via elettrochimica, è prassi piuttosto comune. Nel caso delle reazione di sviluppo di ossigeno, il compito è abbastanza semplice poiché per questa reazione è stata proposta una serie di meccanismi modello da cui è possibile ricavare l'equazione cinetica e verificarla per ogni meccanismo possibile, ipotizzando i diversi stadi cineticamente determinanti.

Per definire la cinetica della reazione di OER per il materiale elettrodico preparato, sono state eseguite delle curve di polarizzazione utilizzando come elettrolita Solfato di Sodio 0,5 M.

Le curve di polarizzazione rappresentano misure di corrente eseguite a potenziale variabile, ad una velocità di scansione tale da permettere al sistema di raggiungere condizioni di quasi stazionarietà. Riportando in scala semilogaritmica i dati di densità di corrente (espressa in mA/cm<sup>2</sup>) in funzione del potenziale (V) applicato, viene localizzata una zona detta linearità di Tafel la cui pendenza fornisce il valore di b.

Il potenziale è stato fatto variare ad una velocità di 1mV/s, partendo da un valore di 1.1V<sub>SCE</sub> fino ad un valore di 1.35 V; la strumentazione utilizzata è stata la stessa precedentemente descritta per l'analisi ciclovoltammetrica.



**Fig 9.9.-** Curva di polarizzazione elettrodo preparato per brush-coating (1mV/s)

Il grafico in fig. 9.9, permette di determinare il valore di sovra potenziale di ossigeno per l'elettrodo catalizzato con la tecnica del brush coating. Questo parametro, è fondamentale per l'efficienza di rimozione degli inquinanti. Un più alto valore di sovrapotenziale di ossigeno, permette di lavorare in un campo di differenze di potenziale più ampio, senza che vi sia sviluppo di ossigeno.

Il potenziale, determinato attraverso una polarizzazione, ha permesso di stimare un valore di 1,3-1,35 V in cui si è registrato un picco di corrente anodica attribuibile all'elettrolisi dell'acqua. Considerando che, le prove sono state eseguite con un elettrodo di riferimento al calomelano ( $E_0=0,64$  V), il potenziale effettivo di ossidazione dell'acqua diventa:

$$E_{O_2/H_2O} = 1.23V + 0.64V = 1.99V$$

(9.7)

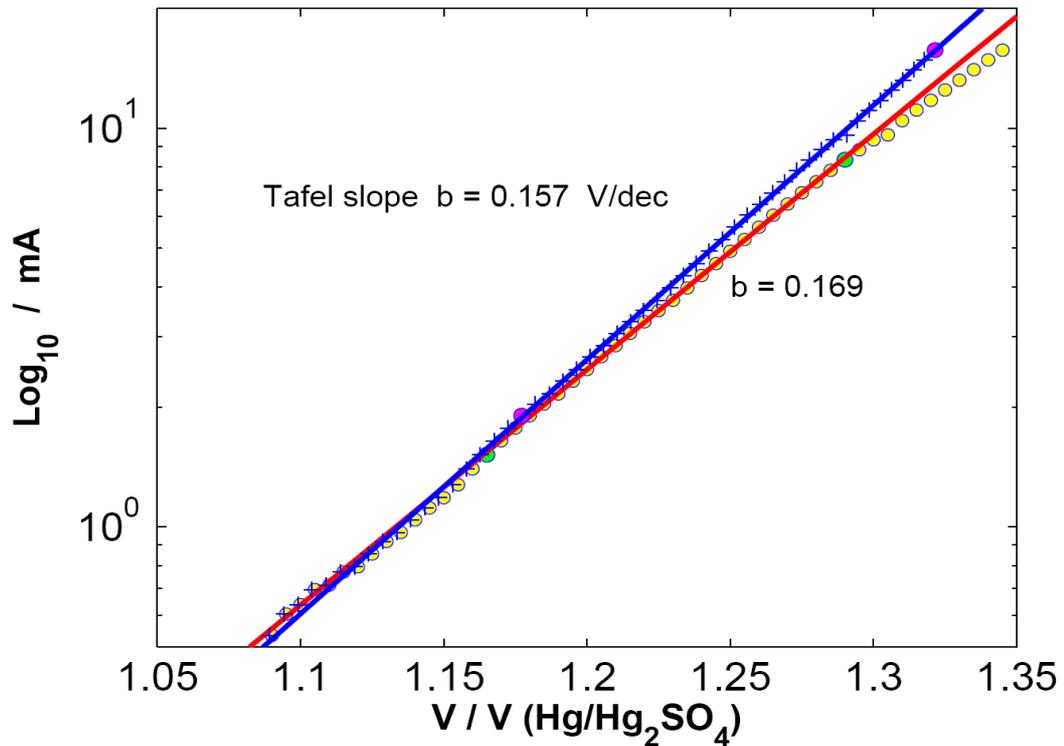
Inoltre, è necessario tener conto, che per ogni salto di pH, vi è una differenza di  $-0,059 V$ , è considerando il pH della soluzione elettrolitica circa uguale a 8, dovremmo aggiungere al valore calcolato:

$$E_{O_2/H_2O} = 1.23V + 0.64V + (0.059 \times 8) = 2.46V \quad (9.8)$$

Il sovra potenziale risulterà:

$$E_{O_2/H_2O} - E^\circ_{O_2/H_2O} = 2.46V - 1.23V = 1.23V \quad (9.9)$$

Il seguente grafico evidenzia la curva di Tafel ottenuta per l'elettrodo prodotto dal brush Coating. Si può osservare sul grafico una regressione lineare dei valori sperimentali che corrisponderebbe alla curva rossa, mentre la regressione lineare attraverso la equazione di Tafel viene evidenziata dalla curva Blu.



**Fig 9.10.- Curva di Tafel elettrodo per brush coating**

— *Regressione Lineare dei dati sperimentali*

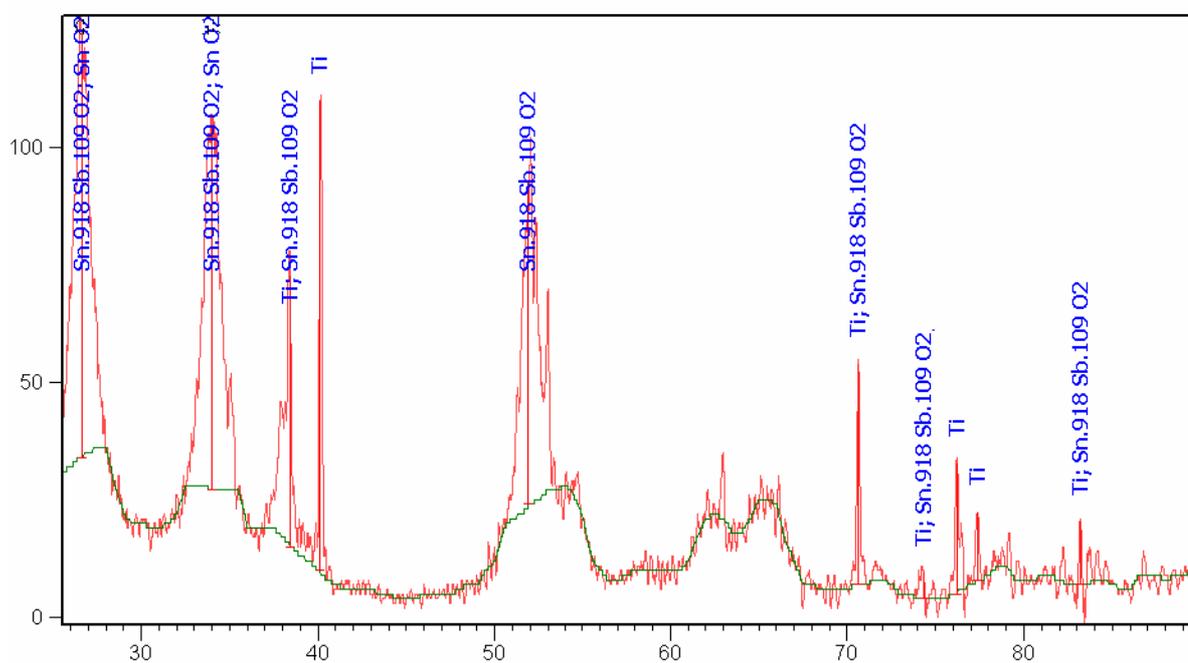
— *Regressione Lineare della curva di Tafel*

Come si può vedere dal diagramma di Tafel precedente, si è ottenuta una pendenza tafeliana maggiore di  $120\text{mV}$  per decade, quindi si può asserire che lo stadio cineticamente



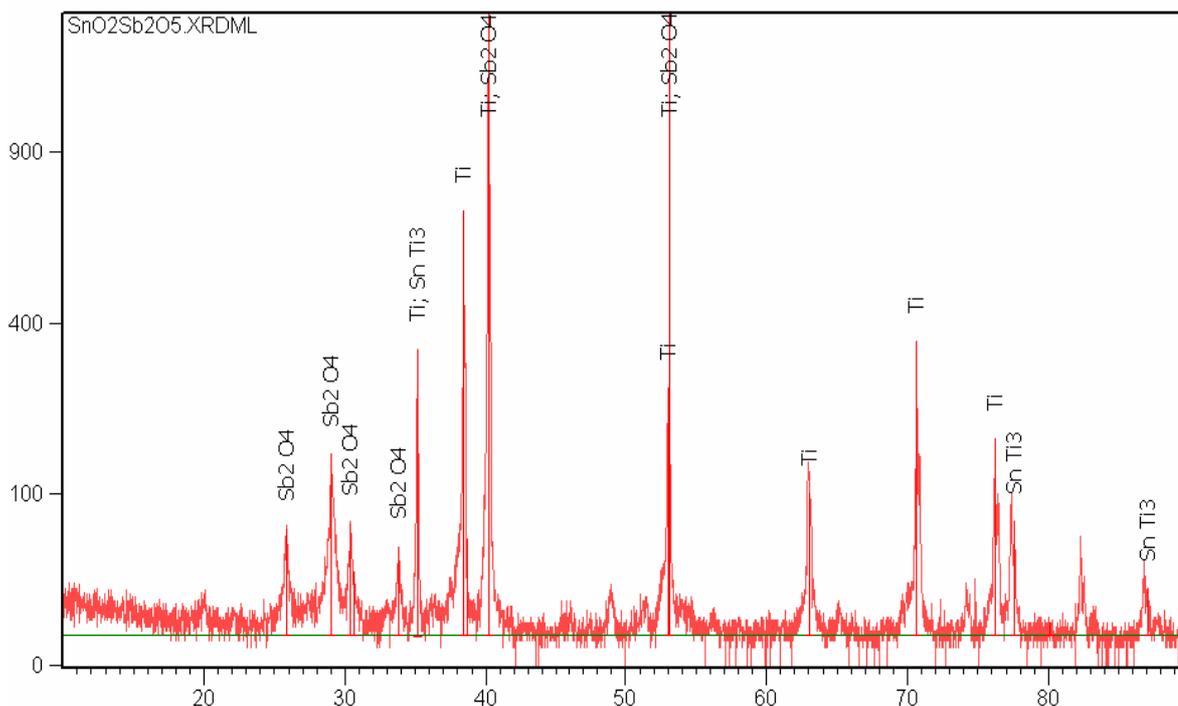
**Tabella 9.2.- Codici di Riferimento elettrodo 24 deposizioni**

Formula Chimica	Codice di Riferimento	Score(%)
$\text{Sn}_{.918} \text{Sb}_{.109} \text{O}_2$	01-088-2348	72
$\text{SnO}_2$	01-072-1147	74

**Fig 9.12- Raggi X elettrodo brush-coating 12 deposizioni****Tabella 9.3 Codici di riferimento X-Ray elettrodo 12 deposizioni**

Formula Chimica	Codice di Riferimento	Score(%)
Ti	01-089-2762	69
$\text{Sn}_{.918} \text{Sb}_{.109} \text{O}_2$	01-088-2348	49
$\text{SnO}_2$	01-072-1147	67

Dagli spettri ai raggi X, si evidenzia, in entrambi i casi, la presenza di ossido di stagno e di un ossido misto di stagno e antimonio. Inoltre, si nota come nel caso di 12 deposizioni non si riesce a ricoprire uniformemente la superficie in titanio dell'elettrodo, dato dalla presenza dei picchi tipici di uno spettro del titanio. La larghezza dei picchi è piuttosto ampia e quindi è possibile stabilire che le dimensioni dei cristalli non sono di grandi dimensioni. Solo i picchi attribuibili al titanio sono molto stretti, giustificandone le dimensioni rilevanti. Da questi dati, si evince che si è riusciti a depositare l'ossido di stagno e non l'ossido di antimonio, data la presenza unicamente dell'ossido misto.



**Fig 9.13- Raggi X elettrodo per elettrodeposizione**

**Tabella 9.4 Codici di riferimento X-Ray elettrodo per elettrodeposizione**

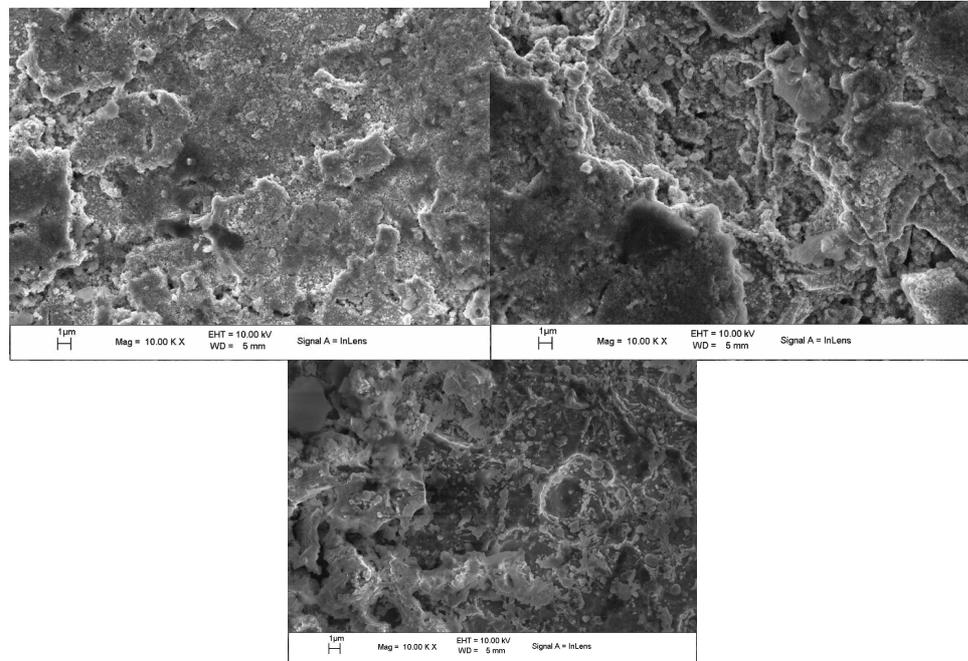
Formula Chimica	Codice di Riferimento	Score(%)
SnTi <sub>3</sub>	00-065-3527	28
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	00-003-0575	34
Ti	01-089-4893	57

Dallo spettro dei raggi X ottenuto per elettrodeposizione si evidenziano numerosi picchi attribuibili alla struttura del titanio e taluni relativi all'ossido di antimonio. Dai risultati, è evidente che non solo non vi è stata una copertura uniforme degli ossidi metallici, ma la quantità di stagno depositato è piuttosto ridotta ed è legata al supporto dell'elettrodo (SnTi<sub>3</sub>). L'elettrodeposizione non ha portato a risultati soddisfacenti, legato probabilmente alla mancanza di condizioni stabili della corrente galvanostatica.

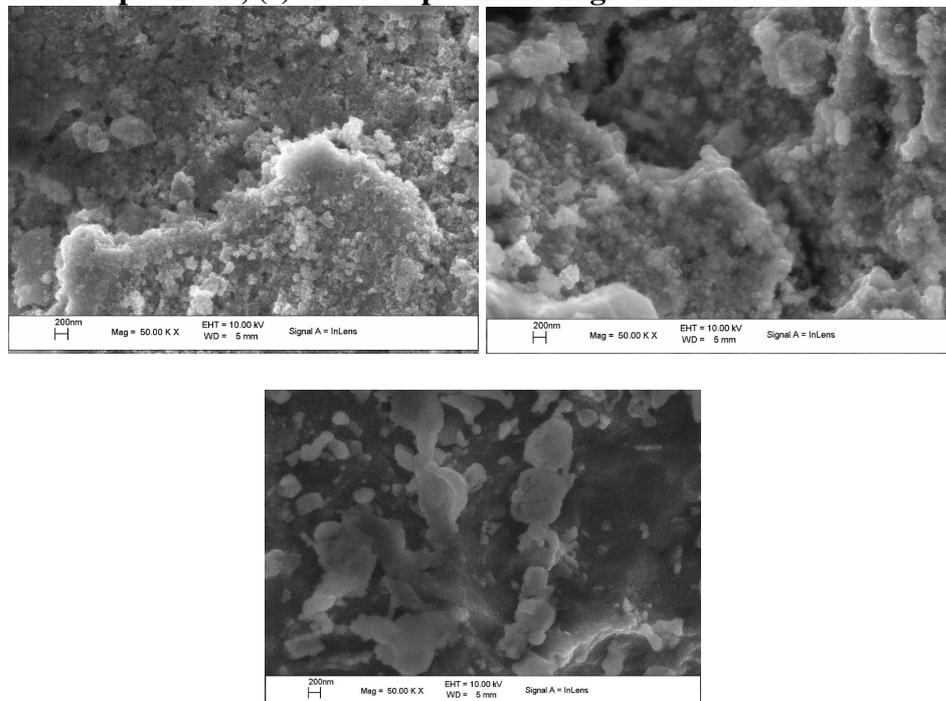
### 9.1.4.- RISULTATI SEM/EDS

Le prove sono state effettuate al SEM/EDS (FESEM-LEO 50/50 VP con colonna Gelmini) di Dronero (Cn) su elettrodi di dimensioni 0,5 X 0,5 cm a cui è stata applicata una scarica di 10 KeV.

In seguito si presentano le immagini ottenute al SEM per gli elettrodi sintetizzati con entrambe le tecniche con ingrandimenti di 10000 e 50000 volte. Queste prove ci permettono di comprendere meglio la morfologia dei cristalli e la qualità del ricoprimento sull'elettrodo.



**Fig 9.14.- Scansione elettronica (a)brush coating 24 deposizioni, (b) brush coating 12 deposizioni, (c) elettrodeposizioni. Ingrandimento 10000X**



**Fig 9.15.- Scansione elettronica (a)brush coating 24 deposizioni, (b) brush coating 12 deposizioni, (c) elettrodeposizioni. Ingrandimento 50000X**

Dall'immagini ricavate con ingrandimenti a 10000 x si nota come negli elettrodi catalizzati con la tecnica del brush coating, quello con 24 deposizioni ha una struttura molto più omogenea rispetto a quella con 12 deposizioni. Un'altra caratteristica, dell'elettrodo con 24 deposizioni è la presenza di cristalliti di maggiori dimensioni rispetto all'elettrodo preparato con meno deposizioni. Questo porta ad avere un struttura molto più compatta, con minori frammentazioni e minore superficie specifica, con conseguente diminuzione della resistività del film metallico. Nell'elettrodo con 12 deposizioni sono visibili diverse zone d'ombra, attribuibili alla presenza di titanio e quindi a un non completo rivestimento del supporto dell'elettrodo.

Gli elettrodi, invece preparati con la tecnica per elettrodeposizione, presentano delle zone scure piuttosto estese, a testimonianza di un ancora minor efficienza della tecnica utilizzata per rivestire l'elettrodo con il film catalitico, giustificata, come già detto in precedenza, dalla mancata stabilità della corrente applicata all'elettrodo per la deposizione. In questo caso, i cristalliti sembrano essersi agglomerati in dimensioni maggiori, che portano ad avere una minor superficie, con conseguente aumento della cristallinità che porterebbe a dei benefici, purtroppo fortemente limitati dalla scarsa deposizione del film sul supporto.

### 9.1.5 RISULTATI EDS

La composizione chimica della superficie degli elettrodi è stata ricavata utilizzando la tecnica EDS a zone specifiche dei diversi campioni. In questo modo isolando una piccola superficie del materiale si riesce a determinare la percentuale e la natura della struttura depositata, così come gli spettri che evidenziano i picchi di ogni specie presente.

**Tabella 9.5-Composizione ottenuta dal EDS per elettrodo 24 deposizioni**

Elemento	Weight(%)
O	29,72
Ti	-0,22
Sn	56,47
Sb	2,06
Totale	88,03

**Tabella 9.6-Composizione ottenuta dal EDS per elettrodo 12 deposizioni**

Elemento	Weight(%)
O	27,63
Ti	0,22
Sn	44,97
Sb	3,31
Totale	76,13

**Tabella 9.7-Composizione ottenuta dal EDS elettrodo per elettrodeposizione**

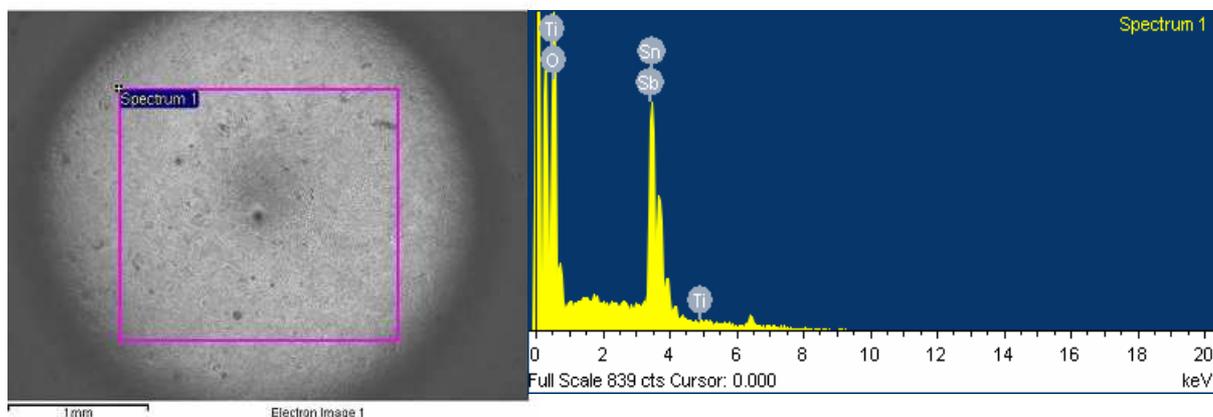
Elemento	Weight(%)
O	28,14
Ti	48,8
Sn	0,06
Sb	0,68
Totale	93,58

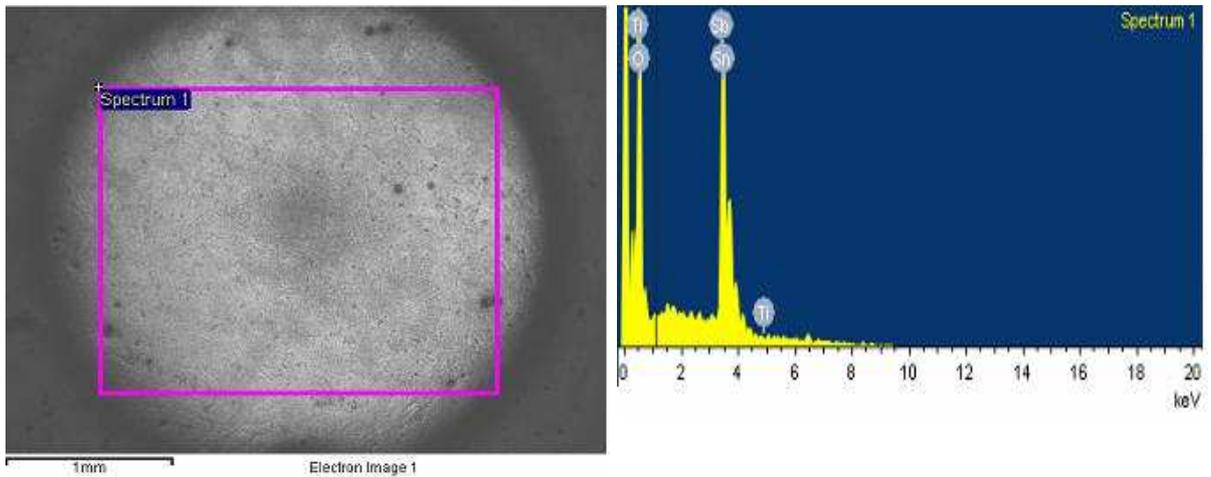
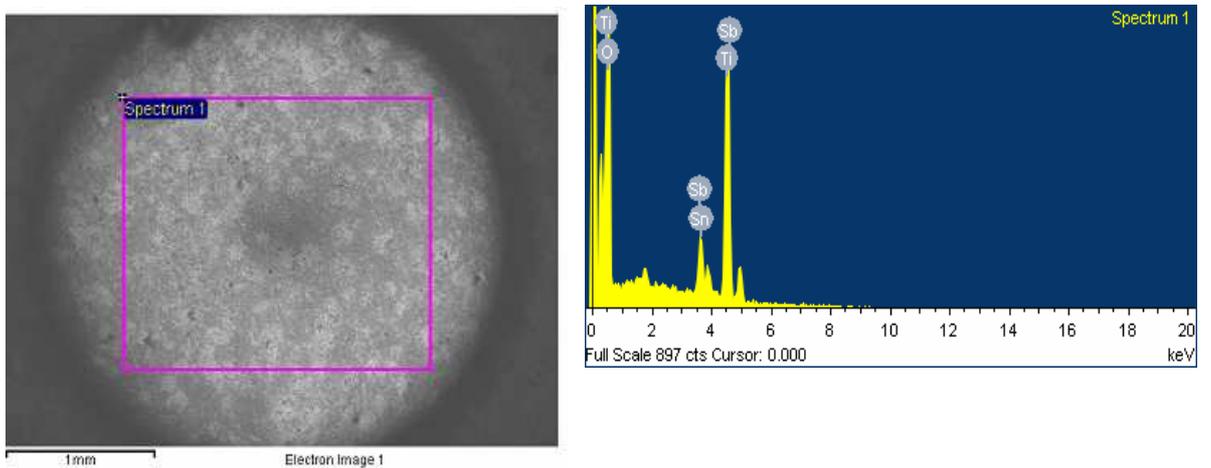
Dai risultati dell'analisi chimica EDS riportati nelle tabelle precedenti si può evidenziare come varia la composizione sui diversi elettrodi a seconda della tecnica impiegata o per il numero di deposizioni.

L'elettrodo catalizzato dalla tecnica brush coating con 24 deposizioni (tabella 9.5), come accennato precedentemente dall'immagini del SEM, non presenta in pratica zone scure attribuibili al titanio, e infatti, la percentuale ottenuta è piuttosto bassa, indicando appunto un'efficienza completa del ricoprimento superficiale. Il rapporto molare tra stagno e antimonio è uguale a 28.

Nel caso dell'elettrodo con 12 deposizioni (tabella 9.6),c'è una piccola percentuale di titanio, giustificata anche dalle immagini al SEM, che mostrano una superficie più frastagliata, con perdita di conducibilità e di zone con minor attività catalitica, dovuto alla presenza di ossido di titanio. Questo spiega le zone scure che si evidenziano attraverso le immagini precedenti. Il rapporto molare tra stagno e antimonio, è in questo caso più basso rispetto al precedente è pari a 14, dovuto ad un maggior deposito di antimonio rispetto al caso precedente

Dall'analisi chimico dell'elettrodo catalizzato attraverso l'elettrodeposizione (tabella 9.7), si nota una elevata percentuale di titanio attribuibile come detto in precedenza alla scarsa deposizione ottenuta. Inoltre la percentuale di stagno è praticamente inesistente; mentre è presente una piccola percentuale di antimonio evidenziata dagli agglomerati osservati nell'immagine ad ingrandimento 50000x (fig 9.15 c)



**Fig 9.16.- Sezione e spettro dell'elettrodo 24 deposizioni per la prova EDS****Fig 9.17. Sezione e spettro elettrodo 12 deposizioni per la prova EDS****Fig 9.18.- Sezione e spettro dell'elettrodo per elettrodeposizione per la prova EDS**

Dagli spettri ottenuti per gli elettrodi catalizzati attraverso il brush coating si evince la presenza dei picchi corrispondenti alle strutture dello stagno e antimonio e anche da un picco corrispondente al titanio ma di dimensioni piuttosto piccole, giustificando l'analisi precedentemente fatta. Lo spettro dell'elettrodo per elettrodeposizione invece presenta dei picchi di dimensioni piuttosto ridotte attribuibile all'antimonio, e alla presenza di un picco di dimensioni apprezzabili corrispondente, invece al titanio.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] P. DUVERNEUIL, F. MAURY, N. PEBERE, F. SENOCQ, H. VERGNESA. "Chemical vapor deposition of SnO<sub>2</sub> coatings on Ti plates for the preparation of electrocatalytic anodes". Surface and Coatings Technology 151-152 (2002) 9-13
- [2] L.LIPP , D.PLETCHER. "The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes" Electrochemical Acta, Vol 32, N°. 7, pp 1091-1099, 1997
- [3] WOJCIECH SIMKA , JERZY PIOTROWSKI, GINTER NAWRAT. "Influence of anode material on electrochemical decomposition of urea"
- [4] PEIDONG YAO, XUEMING CHEN, HAO WU, DAHUI WANG "Active Ti/SnO<sub>2</sub> anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition" Science Direct. Surface and Coatings Technology (2008)

## CAPITOLO 10

# PROGETTAZIONE DELL'IMPIANTO

### 10.1 PREMESSA

In questo capitolo vengono illustrate le apparecchiature utilizzate nel corso della sperimentazione. Si precisano le modalità operative e la configurazione ritenuta ottimale per le apparecchiature utilizzate. Sono menzionate le principali metodologie d'analisi dei campioni ottenuti nel corso delle prove.

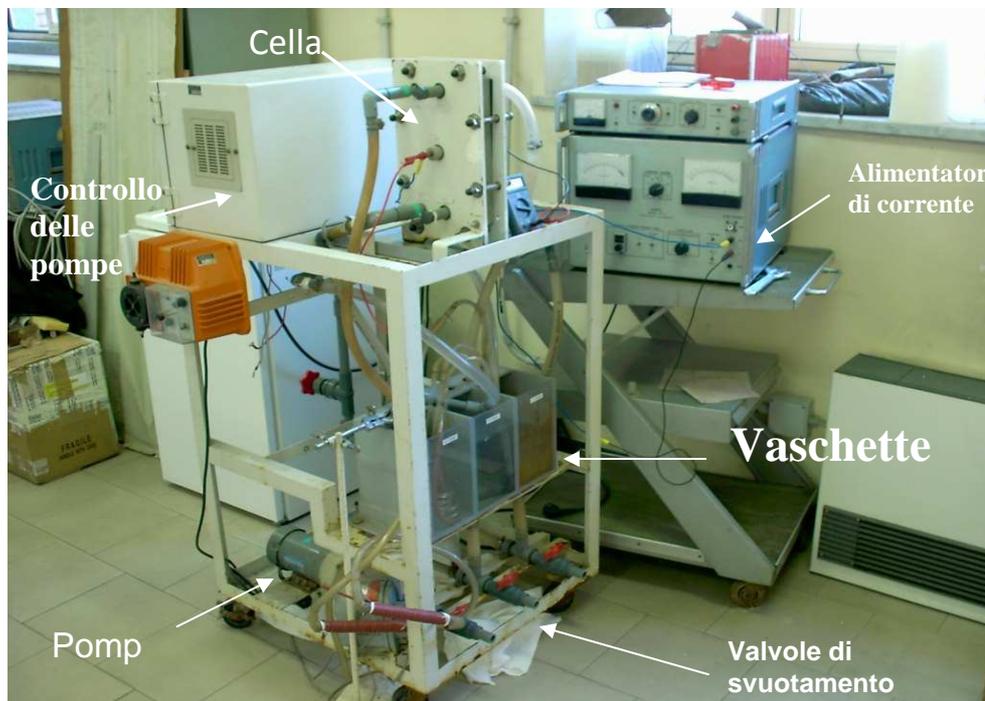
Nella prima parte è descritta la cella elettrochimica, con la quale sono state effettuate le prime prove di trattamento dell'acqua inquinata con i composti che si riscontrano nel modulo spaziale.

Successivamente, nella seconda parte, è stata sviluppata la progettazione e realizzazione di un nuovo impianto di rigenerazione dell'acqua di condensa nei moduli spaziali.

### 10.2 CELLA ELETTROCHIMICA PREESISTENTE

#### 10.2.1 DESCRIZIONE DELLE APPARECCHIATURE

L'impianto d'elettrolisi (modello TS-2-10 della TOKUYAMA SODA Co.) è costituito essenzialmente da: una cella elettrolitica, alimentatore di corrente, tre vaschette, tre pompe, valvole di svuotamento e tubazioni di collegamento.



**Fig.10.1: Impianto d'elettrolisi**

L'alimentazione di corrente avviene attraverso un'apparecchiatura, annessa all'impianto, che non si comporta esattamente come un raddrizzatore di corrente in quanto trasforma la

corrente da alternata in continua, ma permette un'oscillazione del 20% circa rispetto al valore efficace di corrente.

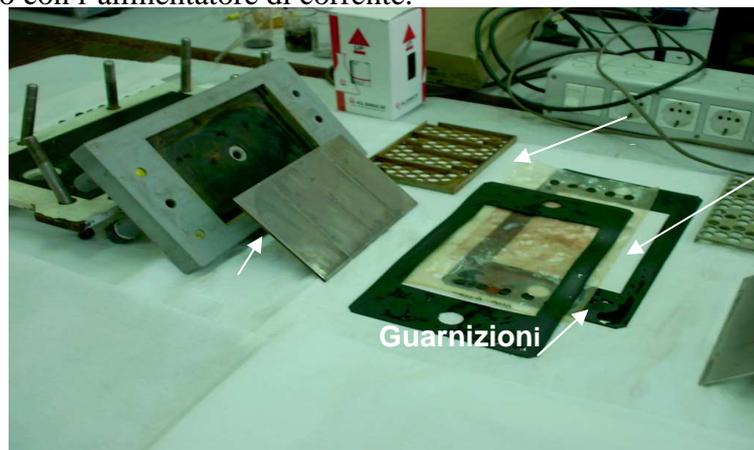


**Fig. 10.2: Alimentatore di corrente**

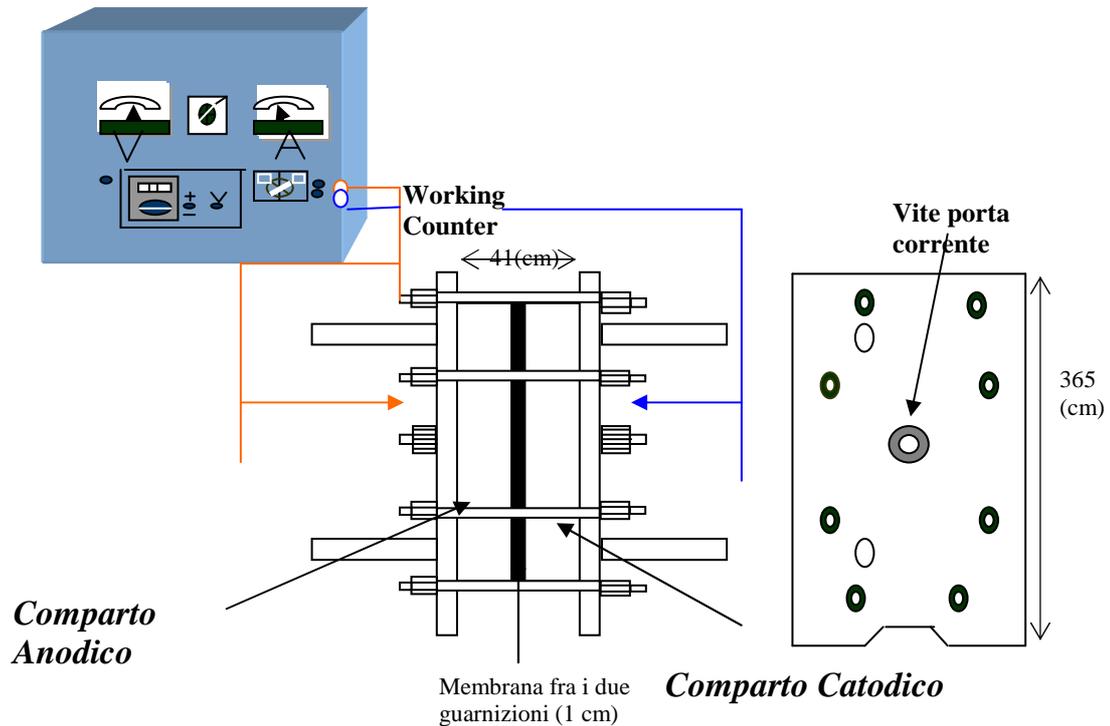
E' possibile fissare un valore di corrente costante, sino ad un massimo di 10 [A], e misurare la variazione di potenziale applicato agli elettrodi tramite un voltmetro di tipo analogico; si è usato anche un tester per verificare la corrente che arriva agli elettrodi e il cambiamento della differenza di potenziale durante tutta la durata della sperimentazione. L'alimentatore può funzionare nel modo galvanostatico oppure potenziostatico (Current rectifier); in questo studio si è sempre lavorato nel modo galvanostatico.

La cella elettrolitica è divisa in due semicelle che contengono due elettrodi rettangolari d'uguali dimensioni ( $175 \times 111.4 \text{ mm}^2$ , per una superficie totale di  $195 \text{ cm}^2$  d'elettrodo). Le due semicelle sono tenute assieme mediante piastre d'acciaio bullonate.

Per separare il comparto anodico da quello catodico si è dotato la cella di una membrana anionica semipermeabile. Nella figura sottostante si mostrano i componenti della cella prima di essere montata, mentre nella figura 10.4 si vede uno schema della cella montata e il collegamento con l'alimentatore di corrente.



**Fig. 10.3: Componenti della Cella**



**Fig. 10.4: Schema della cella montata**

Un altro parametro importante per valutare le prestazioni di una cella elettrochimica è la miscelazione. Un aumento della miscelazione idraulica nei reattori elettrochimici può esercitare un effetto positivo agevolando il trasporto degli ioni che partecipano nelle reazioni elettroniche e nelle zone di reazione omogenea.

Le reazioni che avvengono agli elettrodi, molte volte sviluppano dei prodotti di elettroossidazione in fase gas:  $O_2$  e  $Cl_2$  all'anodo e  $H_2$  al catodo.

Le bollicine di gas, aderendo agli elettrodi, diminuiscono la efficienza dei processi elettrochimici stessi, in quanto diminuisce la superficie elettroattiva disponibile per le reazioni elettroniche. Applicando una agitazione forzata aumentano le forze di taglio in prossimità degli elettrodi e diminuisce la quantità delle bolle sulla superficie dell'elettrodo, andando potenzialmente a migliorare le prestazioni del reattore.

Oltre a variare la portata di ricircolo, che viene effettuata attraverso le valvole di regolazione, poste a valle delle pompe, la cella è dotata di griglie che, poste sulle superficie degli elettrodi, forzano il liquido da trattare in un percorso a zig-zag, aumentando così la turbolenza del flusso.



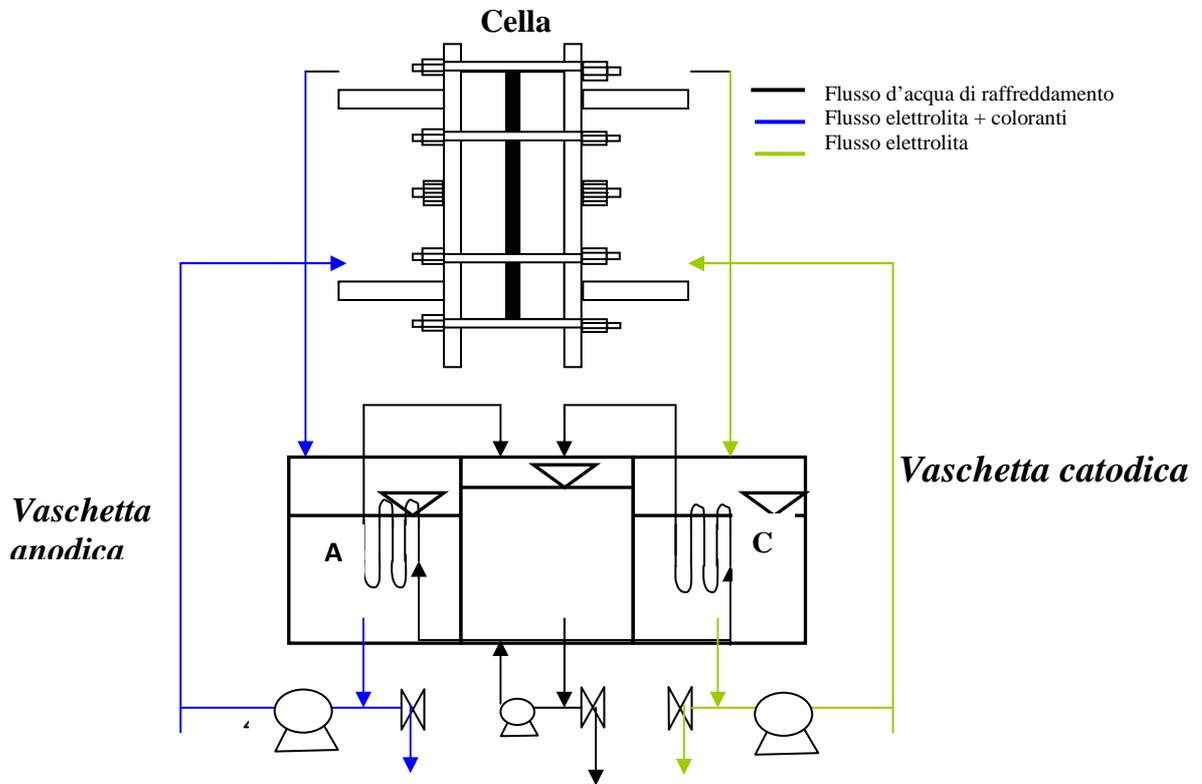
**Figura 10.5:** a) Griglie, b) Percorso del liquido

### 10.2.2 Modalità operative

Il liquido (4 litri) da trattare, contiene per tutte le prove i nostri inquinanti (appendice 1), viene rifornito al comparto anodico, dove avviene l'ossidazione, mediante una pompa di circolazione e, in uscita, viene nuovamente riversato nella vaschetta.

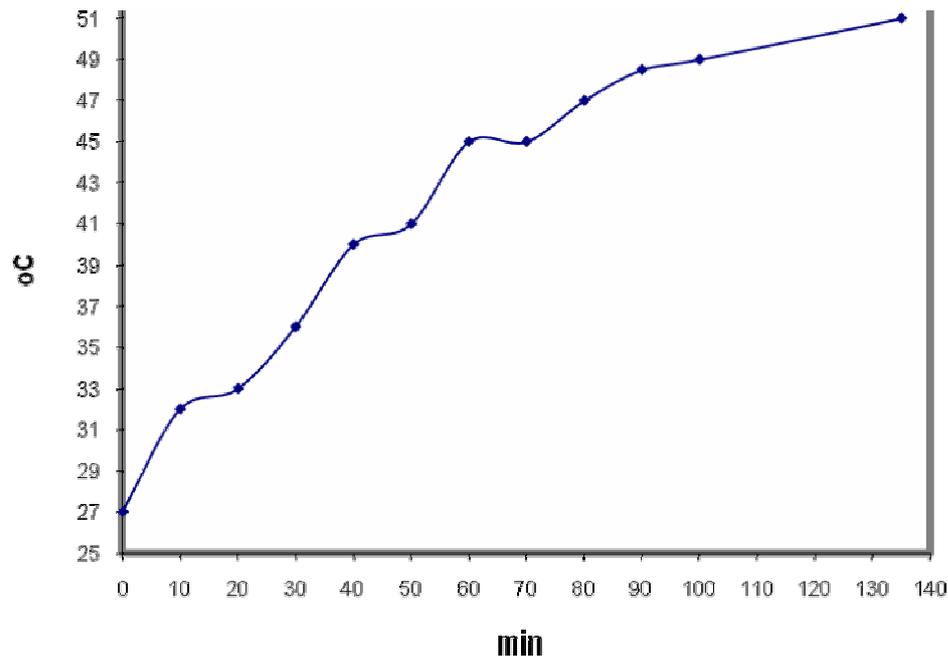
Nel comparto catodico il liquido fluente è privo di carico organico, avendo il solo scopo di assicurare continuità elettrica, e viene tenuto in circolazione come il fluido anodico, da un'apposita pompa. Le pompe di circolazione dei due comparti consentono una regolazione continua delle portate, mediante valvole di regolazione alla mandata, fino ad un massimo di 12,4 l/min.

La vaschetta di mezzo contiene soltanto acqua ed è usata in queste prove per regolare la temperatura dei comparti anodico e catodico, mediante l'uso di serpentine di vetro, nel quale circola l'acqua, la quale è cambiata (senza fermare la pompa) quando si registra un innalzamento della temperatura non superiore a 1° centigrado. Nella figura 6.6 si vede lo schema di flusso dell'impianto.



**Fig. 10.6:** Schema dei flussi

La temperatura è mantenuta, mediante i serpentine, fra 30-36°C, l'introduzione di questi serpentine è stata necessaria giacché l'incremento di temperatura arrivava fino a più di 50° C e, in queste condizioni, la membrana veniva notevolmente danneggiata. L'incremento di temperatura è dovuto alla generazione di calore, naturale in un processo elettrochimico dove mediante la termodinamica elettrochimica si può stabilire che la generazione di calore è della forma  $Q = nFV - \Delta H$ . Possono verificarsi inoltre, altri fenomeni che influenzano il processo, come il calore dovuto alle resistenze che trova la corrente attraverso le soluzioni. Nella figura 6.7 si mostra l'andamento della temperatura facendo funzionare l'impianto senza il controllo della temperatura (4A di corrente, elettrolita solfato di sodio 0,02N).



**Fig. 10.7: Andamento della temperatura senza controllo termico**

#### **-Elettrodi**

Si è utilizzato un'anodo al Ti/Pt provvisto da TOKUYAMA SODA (Japan). Questo permette un'ossidazione selettiva del carico organico, presentando una bassa concentrazione di siti attivi sulla superficie ed un'elevata concentrazione di lacune d'ossigeno. Con la formazione d'ossidi superiori  $MO_{x+1}$  viene favorito il meccanismo di conversione a scapito della combustione elettrochimica. Il catodo è fatto d'acciaio inossidabile austenitico delle stesse dimensioni dell'anodo.

#### **-Membrana**

E' stata utilizzata una membrana semipermeabile sia anionica che cationica, poiché si è voluto mantenere separati i comparti anodici e catodici, in modo da evitare fenomeni di riduzione catodica delle sostanze organiche disciolte. Inoltre, con questo modo d'operare si evita la formazione di coppie d'intermedi di reazione di tipo redox che potrebbero formarsi, causando consumi indesiderabili di corrente. L'effetto dell'utilizzo della membrana è quello di mantenere all'anodo pH acidi e al catodo pH basici. Tuttavia è anche vero che l'utilizzo di tale membrane provoca una certa dissipazione energetica poiché aumenta la resistenza del sistema.

La membrana anionica corrisponde ad un modello AMI-7001S, fornito da Membrane International INC. Questa membrana è costituita da un gel di polistirene incrociato con divinilbenzene, avendo come gruppo funzionale un ammonio quaternario. Possiede una resistenza elettrica minore di  $40 \Omega\text{cm}^2$ , ed è stabile termicamente fino ad una temperatura massima di  $40^\circ\text{C}$  e tollera livelli di pH in un range da 1 a 10.

In quanto la membrana cationica utilizzata, corrisponde al modello CMI-7000S, fornita dal medesimo produttore delle membrane anioniche. Il materiale è analogo a quello della membrana anionica, mentre il gruppo funzionale in questo caso corrisponde all'acido sulfonico. Ha una resistenza elettrica minore di  $30 \Omega\text{cm}^2$ . La temperatura limite tollerata dalla membrana corrisponde a  $90^\circ\text{C}$ , e la stabilità chimica dipende anche dal pH che oscilla in un range da 1-10.

### -Elettrolita

L'elettrolita per le differenti prove è stato dosato in concentrazione pari a 0,02N e 0,04N, che permette una buona mobilità delle cariche, non troppe resistenza elettrica, e soprattutto è in accordo con le regolazioni ambientali italiane (DL 152/11-5-99) per lo scarico sugli effluenti liquidi nei fiumi.

Si sono effettuate prove con solfato di sodio in acqua distillata (per evitare eventuali fenomeni di sporco ed intasamento della membrana dovuti alla presenza di Calcio e Magnesio, presenti nell'acqua della rete idrica, i quali precipitano in presenza di carbonati).

### -Metodologie d'analisi

La rivelazione delle concentrazioni di nitrati e ammoniaca nei campioni delle soluzioni trattate è stata analizzata mediante il colorimetro ORBECO-HELLIGE Model 975 – MP “Water Analysis System”, fornito da ANALYTICAL CONTROL S.p.a.

Per misurare i valori di pH e conducibilità è stato utilizzato inoLab 740 con terminale 740, da WTW

La misurazione dell'andamento del valore del TOC è stato effettuato mediante lo spettrofotometro UV-VIS DR 5000, da HACH e LANGE attraverso la metodologia H-Lange .



**Fig. 10.8: Colorimetro ORBECO-HELLIGE Model 975 – MP “Water Analysis System”**



**Fig. 9.9:** pHmetro inoLab 740



**Fig. 10.10:** Spettrofotometro UV-VIS DR 5000, da HACH e LANGE

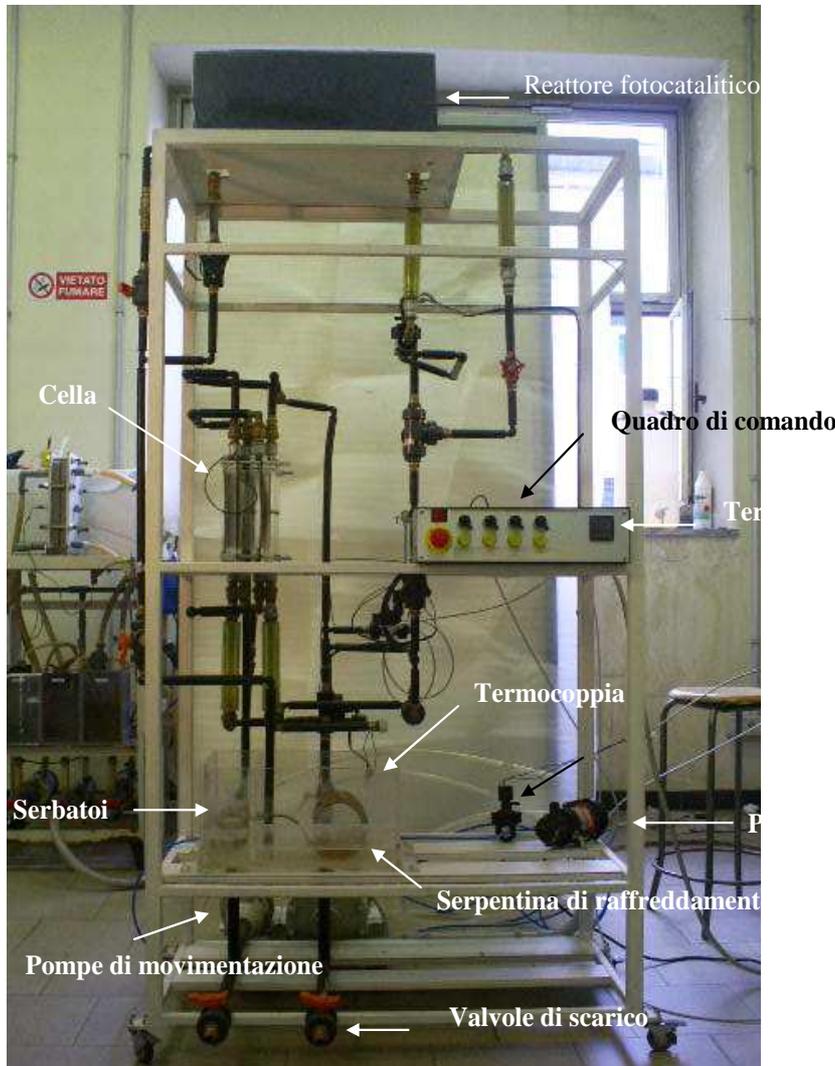
### 10.3 PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DEL NUOVO IMPIANTO

Il nuovo impianto per la rigenerazione dell'acqua di condensa dei moduli spaziali contempla tre apparecchiature: cella elettrochimica, reattore fotocatalitico e elettrodializzatore (fig 10.11).

Nella figura 10.25 si evidenziano le suddette apparecchiature e i vari collegamenti tra di loro. Il sistema di purificazione può essere considerato un sistema chiuso. L'acqua da trattare viene inserita nella vasca e da qui, attraverso un sistema di pompaggio e valvole, la portata può circolare in tre modalità a seconda dell'obiettivo della sperimentazione.

Nella prima modalità l'acqua è trattata soltanto con la cella elettrochimica, come avveniva nella cella utilizzata nel laboratorio. Mentre con la chiusura delle opportune valvole, la portata di acqua viene inviata solo al reattore fotocatalitico. L'ultima modalità è la più

completa in quanto vengono utilizzate tutte due apparecchiature in successione. Prima il passaggio dell'acqua viene nella cella elettrochimica e poi nel reattore fotocatalitico. Un ulteriore ampliamento del sistema può avvenire con l'utilizzo di un nuovo elettrodializzatore che viene inserito in serie nella parte finale del ciclo di rigenerazione. Di seguito si descrive nello specifico le varie apparecchiature progettate per il sistema.



**Fig 10.11.- Impianto per l'ossidazione elettrocatalitica**

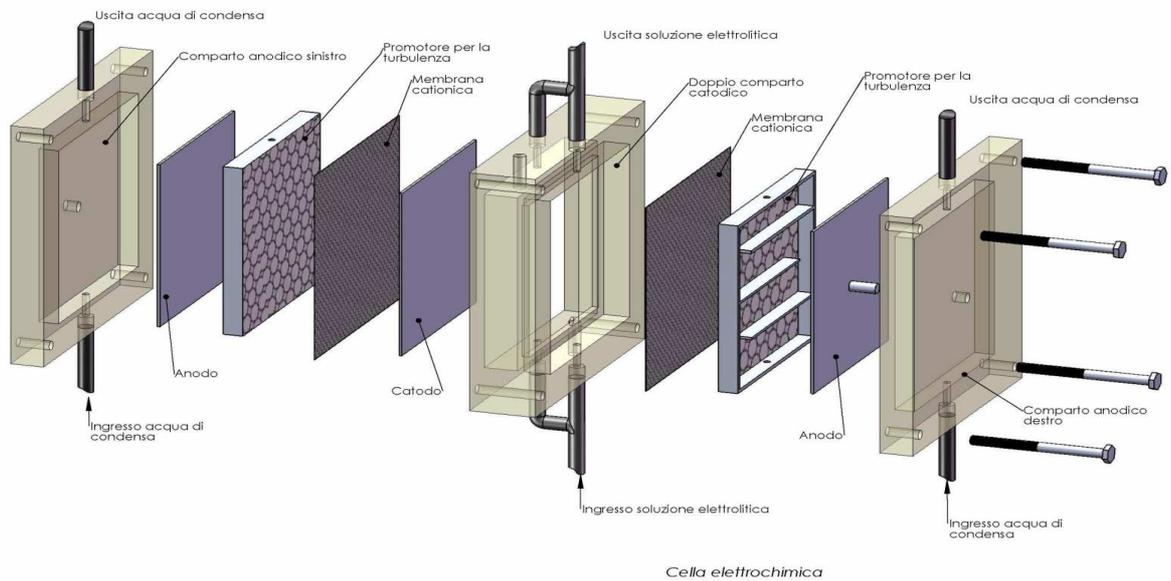
### 10.3.1 Nuova cella elettrochimica.

La nuova cella elettrochimica, rappresentata nella (figure 10.12 e 10.13), a differenza della cella utilizzata in precedenza, ha due compartimenti anodici (con 2 elettrodi) e un compartimento catodico (1 solo elettrodo), con la finalità di avere una maggior superficie di contatto acqua/elettrodo favorendo le reazioni di ossidazione superficiale. La superficie di ogni elettrodo è di  $225 \text{ cm}^2$  ( $150 \times 150 \text{ mm}$ ). La soluzione inquinata viene inviata dal basso in entrambi i compartimenti anodici mentre nel comparto centrale, viene inviata la soluzione elettrolitica che lambisce entrambe le superfici.

Poiché entrambe le superfici del catodo devono essere a contatto con la soluzione elettrolitica era necessario studiare un sistema che mantenesse immobile l'elettrodo stesso. È stata disegnata una cornice per appoggiare il catodo da un lato, mentre dall'altro lato si sfrutta un connettore cilindrico che permette sia di condurre la corrente e sia per impedire il movimento laterale del catodo

L'intera cella elettrochimica è fatta di materiale PERSPEX. Questo materiale resiste molto bene all'attacco dell'acqua, degli alcali, delle soluzioni acquose di sali inorganici e della maggior parte degli acidi diluiti. È anche utilizzato perché è un isolante elettrico e quindi evita di prendere per contatto eventuali scariche. Una delle caratteristiche principale è la sua trasparenza anche ad alti spessori permettendo la visualizzazione di tutte le parti.

Il PERSPEX, come tutti i materiali plastici, è termicamente isolante. La massima temperatura d'esercizio è 80 °C, quindi è adatto per prove elettrocinetiche visto che non si arriva mai a certe temperature.



**Fig10.12: Disassemblaggio della cella elettrochimica**



**Fig 10.13 – Cella elettrochimica assemblata**

### 10.3.2 Strumentazione principale del nuovo impianto

Complessivamente, l'impianto viene costituito da una serie di strumenti ed una rete di tubazioni quali caratteristiche principali vengono descritte in seguito. Per un maggior approfondimento delle specifiche tecniche andare all'appendice.

- Valvole

L'impianto è costituito da tre tipi diverse di valvole; valvole di regolazione, elettrovalvole e valvole on-off

Il presente quadro specifica ogni sigla, posizione e funzionamento di tutte le valvole del sistema, che possono essere dettagliate nello schema principale dell'impianto in (fig 10.25)

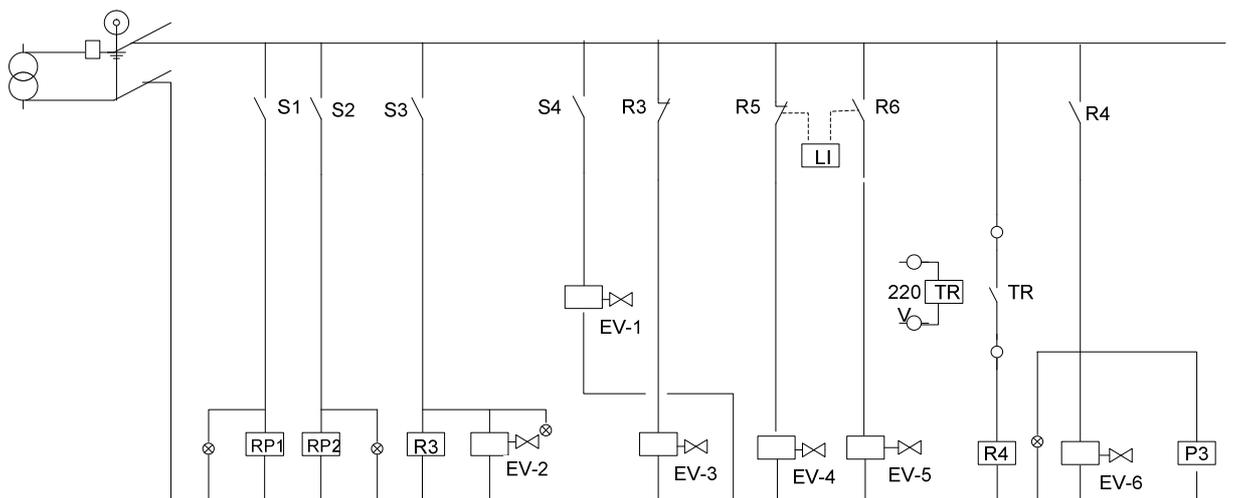
**Tabella (10.1).- Specificazione delle valvole dell'impianto**

Sigla Valvola	Tipologia	Funzione
V-1	Valvola a sfera on-off	Permette lo scarico della soluzione elettrolitica
V-2	Valvola a sfera on-off	Permette lo scarico dell'acqua inquinata
V-3	Valvola a sfera on-off	Scarico laterale dell'acqua inquinata dal reattore fotocatalitico
V-4	Valvola a sfera on-off	

VR-2	Valvola di regolazione	Valvola per la regolazione del flusso dell'elettrolita verso la cella a valle della pompa P1
VR-1	Valvola di regolazione	Valvola per la regolazione del flusso dell'acqua inquinata verso la cella a valle della pompa P2
EV-1	Elettrovalvola	Valvola normalmente chiusa, che sollecitata permette il passo dell'acqua inquinata verso il reattore fotocatalitico
EV-2	Elettrovalvola	
EV-3	Elettrovalvola	Valvola normalmente aperta per il ricircolo dell'acqua inquinata al serbatoio
EV-4	Elettrovalvola	Valvola che permette l'ingresso dell'acqua inquinata dal basso del reattore fotocatalitico attraverso il flussimetro F-4
EV-5	Elettrovalvola	Permette lo scarico dell'acqua dal basso del reattore
3W-1	Valvola a sfera a tre vie	Permette il passo del flusso sia verso il flussimetro F-3 sia verso F-4
3W-2	Valvola a sfera a tre vie	Permette il passo del flusso d'acqua sia verso l'elettrodializzatore sia verso il serbatoio dell'acqua inquinata.

- Impianto elettrico

In seguito si presenta il circuito elettrico progettato per il nuovo impianto



**Fig 10.14.- Mappa del sistema elettrico dell'impianto**

Dove:

S1 = Selettore n° 1, comanda la pompa P1  
 S2= Selettore n° 2, comanda la pompa P2  
 S3= Selettore n°3, comanda chiusura e apertura della valvola EV2  
 S4 =Selettore 4, regola apertura e chiusura della valvole EV1  
 RP1= Relè pompa P1  
 RP2=Relè pompa P2  
 RP3= Relè pompa P3  
 R3 = Relè valvola EV3  
 R4= Relè valvola EV6  
 R5=Relè valvola EV4  
 R6= Relè valvola EV5  
 TR =Termoregolatore  
 LI = Regolatore di livello

L'impianto elettrico evidenziato in precedenza lavora a una tensione di sicurezza di 24 V dato che nell'impianto circola acqua che potrebbe generare dei corto circuiti con il sistema elettrico regolatore.

Come accennato, le elettrovalvole sono normalmente aperte (EVNC) in condizioni di riposo, questo vuol dire che senza essere eccitate si mantengono aperte fin ch  non vengano alimentate dal selettore corrispondente.

Le pompe centrifughe P1 e P2 hanno comandi separati tramite i selettori S1, S2 .

Il sistema di raffreddamento   costituito da un Termoregolatore (Appendice 7) alimentato con una tensione di 220 V AC; da una termocoppia Pt-100 la quale manda un segnale in tensione. Questo sistema di regolazione come detto precedentemente ha due livelli di temperatura , uno massimo di 50 C ed un livello minimo di 25 C. Inoltre una pompa P3 collegata al sistema di regolazione della temperatura e alla elettrovalvola EV6 permette il passo dell'acqua di raffreddamento una volta superata la soglia massima di temperatura momento in cui viene dato il segnale di apertura della valvola EV6.

La regolazione del livello nel reattore fotocatalitico viene fatta attraverso un controllore di livello che comanda le elettrovalvole EV4 e EV6. Il controllore ha due livelli, uno minimo e uno massimo. Se il livello scende dal limite inferiore viene chiusa la valvola EV4 mentre EV5   normalmente aperta. Mentre se si supera il limite massimo viene aperta la valvola EV4 e chiusa la valvola EV5



**Fig 10.15.- Impianto elettrico per la nuova cella elettrochimica**

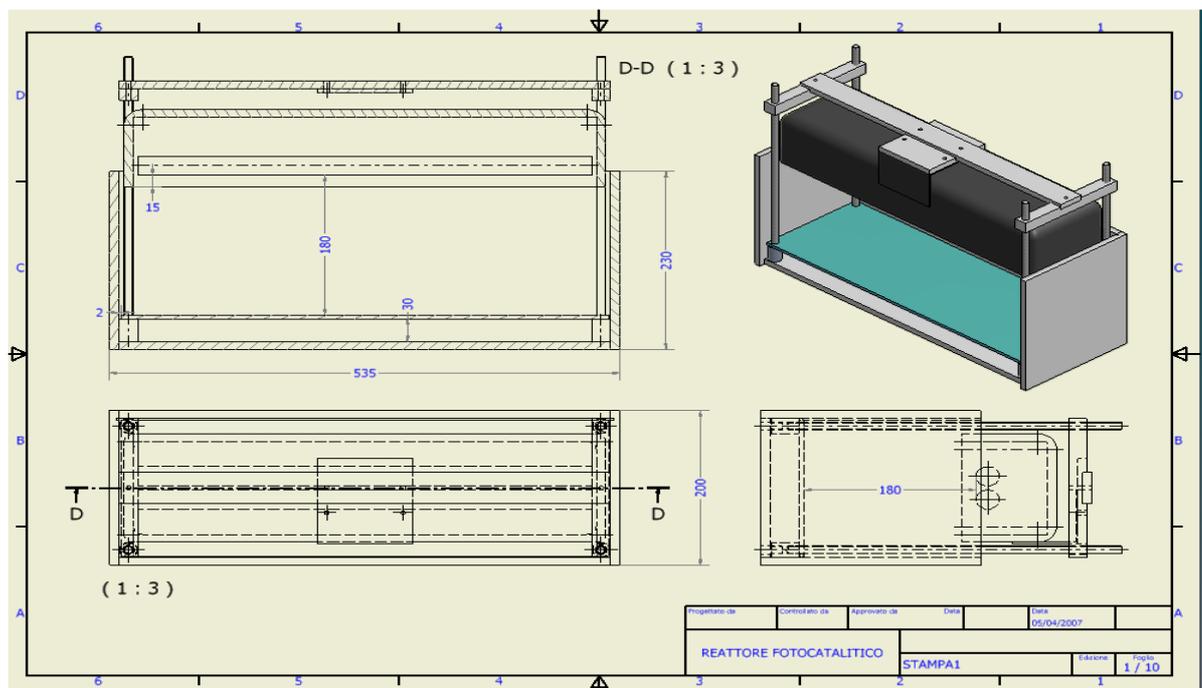
### 10.3.3 Reattore foto catalitico

Il nuovo reattore fotocatalitico (fig.10.16) è un parallelepipedo di forma rettangolare della stessa dimensione della lampada UV utilizzata. Quando si lavora con la lastra di quarzo, sul fondo del reattore scorre un film di acqua che sfrutta una superficie catalitica di 511x176 mm (895,56 cm<sup>2</sup>). Come si può vedere nella figura 10.16, con questa metodologia di lavoro, la portata di acqua entra sopra la lastra da una lato ed esce con la stessa altezza dal lato opposto, favorendo così un tempo alto di permanenza. Per controllare il flusso e il tempo di permanenza all'interno del reattore, sarà necessario disporre di una valvola di regolazione di portata e di eventuali flussometri per la stima delle portate.

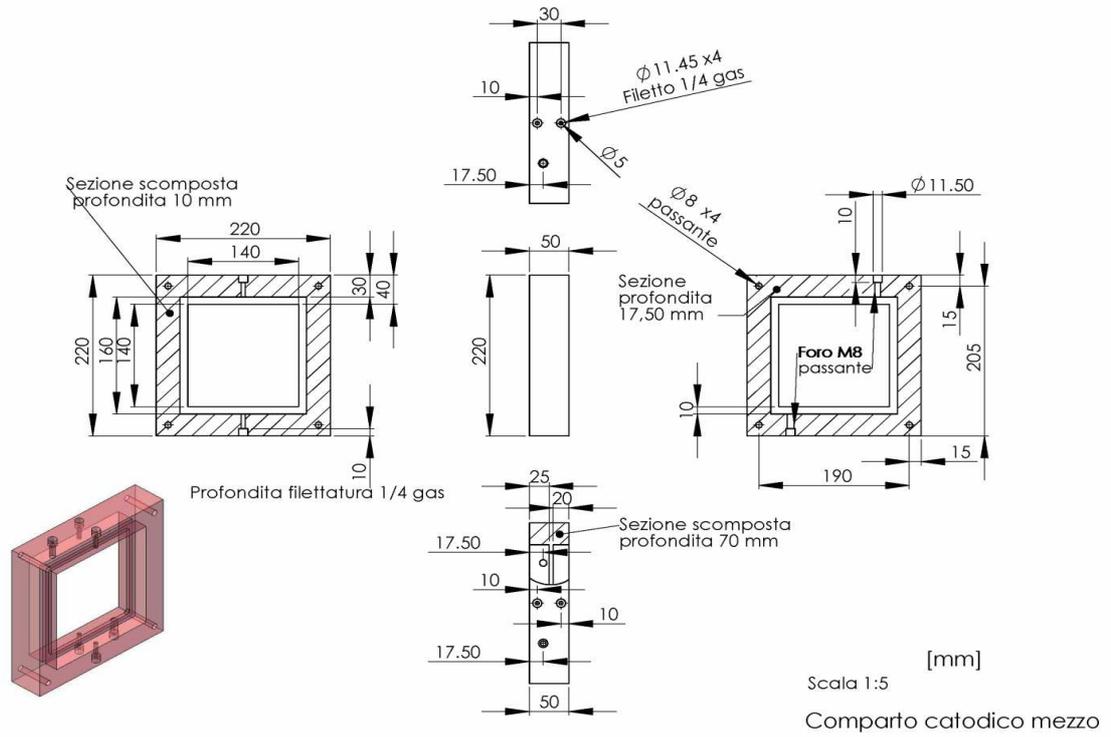
Invece quando si lavora in un letto fluido di anelli rashing, l'ingresso dell'acqua inquinata dovrà entrare nella parte sottostante del reattore per favorire la turbolenza e quindi il mescolamento dell'acqua.

La distanza ottima tra la lampada UV e la superficie dell'acqua per cui si ottiene la massima resa è stabilito a 15 cm. Per realizzare differenti esperimenti a diversa altezza si sostiene la lampada con una piattaforma che s'incasta in quattro leve che permettono tirare su e giù la lampada.

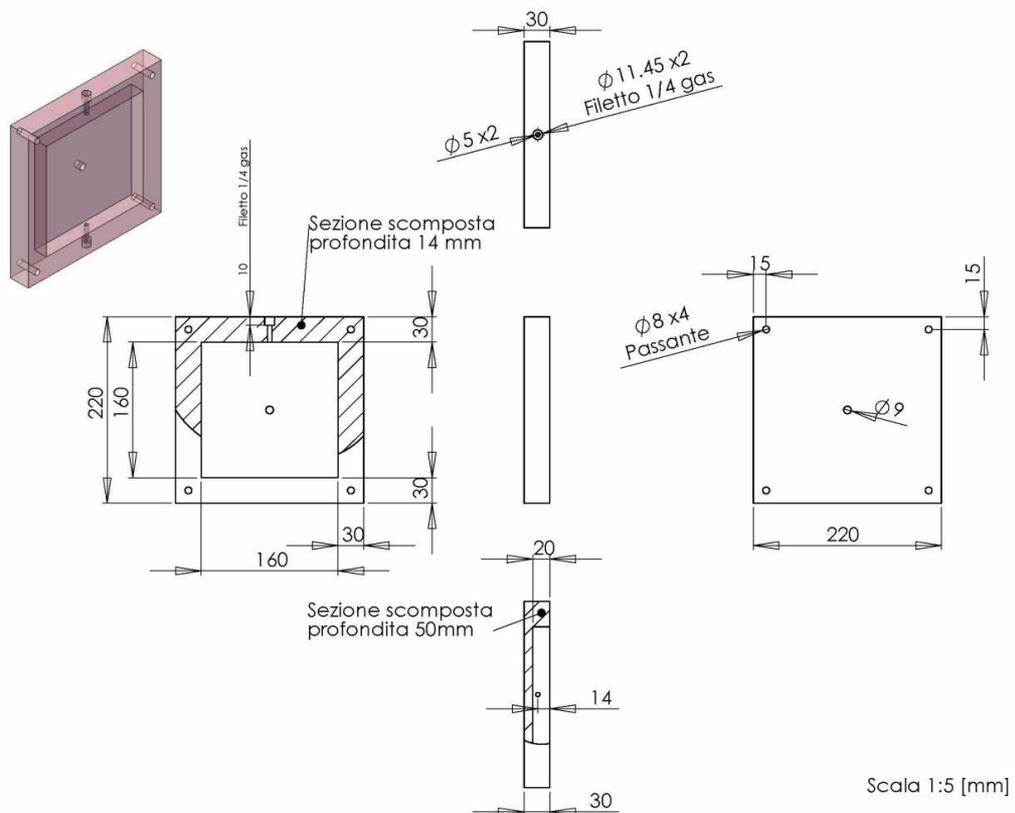
Per esempio la massima altezza che può arrivare (come si mostra nella figura 10.16) è di 18 cm dalla superficie dell'acqua, è la minima di 13 cm.



**Fig 10.16.- Reattore fotocatalitico**



**Fig. 10.17a: Disegno del comparto del comparto catodico della cella elettrochimica**



**Fig. 10.17b: Disegno del comparto anodico sia del lato sinistro che del destro**

### 10.3.4 Elettrodializzatore

L'inserimento in serie di un elettrodializzatore che tratta l'acqua nell'ultimo step, dopo il reattore fotocatalitico, permette di purificare l'acqua da eventuali ioni disciolti e inoltre permette di recuperare un'acqua ricca d'ioni che può essere sfruttata come soluzione elettrolitica. Come si vede dalla figura 10.18, la soluzione dal comparto anodico dell'elettrodializzatore può essere inviata nel comparto catodico della cella elettrochimica quando si lavora con membrana cationica. Invece, con membrana anionica, si fa arrivare la soluzione dal comparto catodico dell'elettrodializzatore.

### 10.3.5 Serbatoio

Un ulteriore lavoro è stato lo sviluppo della progettazione del serbatoio per l'acqua e per la soluzione elettrolitica (fig 10.19 ; 10.20 e 10.21).

Il serbatoio consta di due vasche, la più grande per l'acqua da trattare con capacità di 15 litri, mentre che l'altra per la soluzione elettrolitica con capacità di 5 litri. È stato realizzato in Perspex per facilitare la visione del livello di liquido contenente.

Per quanto riguarda la refrigerazione si è pensato a delle serpentine che vengono inserite nel fondo delle due vasche. Il liquido refrigerante è l'acqua di rete. Lo scarico dell'acqua è aiutato da una pompa inserita a valle della linea di refrigerazione.

### 10.3.6 Sistema di refrigerazione e regolazione della temperatura dell'impianto

Il monitoraggio e la regolazione della temperatura delle acque trattate nell'impianto, è un parametro di notevole importanza per il corretto funzionamento della cella elettrolitica dato che le membrane di scambio ionico all'interno della stessa hanno dei limiti fisici in quanto alla temperatura di lavoro.

Il sistema di regolazione della temperatura viene suddiviso in due parti essenziali:

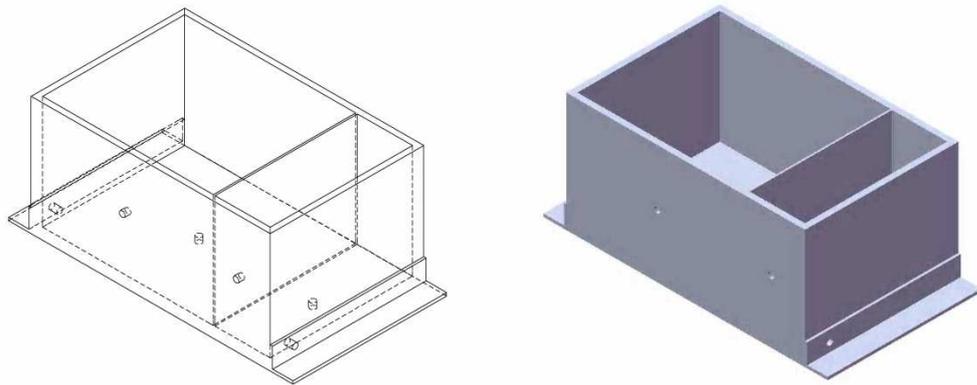
- 1) Una termocoppia, sonda Pt 100, 6 mm, che è collegata ad un sistema di controllo e regolazione della temperatura della Omron modello digitale E5CN-U
- 2) Serpentino di raffreddamento.

La termocoppia viene inserita nel serbatoio dell'acqua inquinata, questa fa la misura della temperatura costantemente e trasmette l'informazione a un sistema di rivelazione il cui è stato programmato o settato a due temperature , una minima e una massima. La massima temperatura sopportabile dalle membrane per evitare rischi di danneggiamento è di 50°C. Una volta che la termocoppia manda il segnale massimo al sistema di rivelazione, questo interviene sulla elettrovalvola EV-6 , che si apre e permette il passo dell'acqua di raffreddamento direttamente dal rubinetto che è costantemente aperto. Quest'acqua è pompata grazie alla potenza impressa dalla pompa P<sub>3</sub>.

Il serpentino di rame inserito sia nel fondo del comparto della soluzione elettrolitica, sia nel comparto dell'acqua inquinata consiste in un tubo di rame di diametro 6 mm . La costruzione del serpentino è stata realizzata attraverso un'attrezzatura meccanica che permette il piegamento in spirale del tubo.

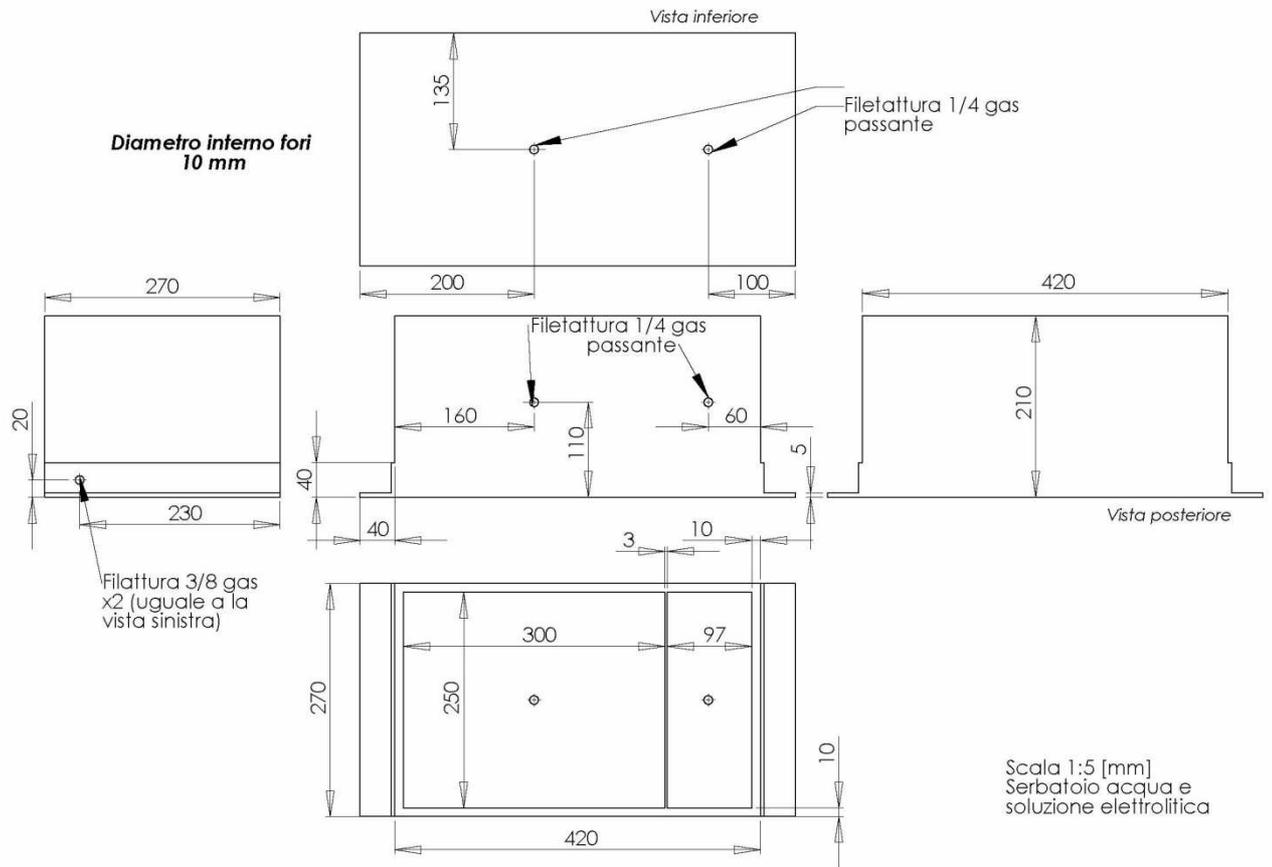
Il collegamento esterno del serpentino con la tubazione dell'acqua di raffreddamento attraverso la parete del serbatoio di Pirex è stato fatto utilizzando dei raccordi esterni rapidi, e il collegamento tra i due serpentini separati dalla parete divisoria del serbatoio viene fatto attraverso un raccordo passa parete in acciaio inox Stanley steel .

La tubazione per il trasporto dell'acqua di raffreddamento è di Polietilene, ed è collegata alla pompa P<sub>3</sub> come si può osservare .



Scala 1:5 [mm]  
Serbatoio acqua e soluzione elettrolitica

**Fig 10.19.- Serbatoio acqua e soluzione elettrolitica**



**Fig. 10.20 : Serbatoio dell'acqua e della soluzione elettrolitica**



**Fig. 10.21: Serbatoio dell'acqua e della soluzione elettrolitica**

### 10.3.7 Carrello

L'ultimo disegno realizzato è la struttura dove si impianterà tutta l'installazione (fig 10.22).

Consta di quattro piani. Nel primo piano vanno le pompe che spingono i flussi di liquido che vengono dalle vasche che sono incastrate nel piano sopra. Le pompe devono dare impulso sufficiente per fare arrivare i flussi di liquido fino al livello superiore dove ci sarà la cella elettrochimica e successivamente sulla sommità c'è il reattore fotocatalitico. Al piano inferiore e a valle del reattore fotocatalitico viene collocato un elettrodializzatore.

### 10.3.8 Cicli di funzionamento dell'impianto

L'impianto descritto precedentemente, ha la facoltà di funzionare in 3 modi o cicli diversi.

- 1) Cella elettrolitica
- 2) Cella elettrolitica e reattore foto catalitico
- 3) Cella elettrolitica, reattore fotocatalitico ed elettrodializzatore

Nel ciclo n°1, l'impianto funziona soltanto lavorando con la cella elettrolitica, ed evitando il passo dell'acqua sia al reattore sia all'elettrodializzatore agendo correttamente sulle valvole.

In questo caso, sia la pompa P1 sia la pompa P2 vengono avviate simultaneamente per permettere il flusso dell'acqua inquinata e della soluzione elettrolitica nel modo più contemporaneo possibile verso la cella. Due valvole di regolazione a valle delle pompe, VR-1 e VR-2, devono essere aperte per permettere il passo dell'acqua e della soluzione elettrolitica rispettivamente, verso due flussimetri  $F_1$  ed  $F_2$  i quali permettono di regolare visualmente i flussi delle due correnti, di acqua inquinata, nei valori prestabiliti. Le correnti di ingresso alla cella elettrolitica provengono dal basso, e lo scarico della cella è localizzato nella parte superiore, da dove escono le correnti sia dell'acqua sia della soluzione che vengono poi riciclate ai corrispettivi compartimenti nel serbatoio inferiore. Per il ricircolo dell'acqua inquinata, l'elettrovalvola EV-3 e la valvola on-off V4 devono mantenersi aperte.

Nel ciclo n°2, la cella elettrolitica funziona in serie con il reattore fotocatalitico. Questo ciclo permette di far percorrere l'acqua inquinata attraverso la cella, e poi essere ulteriormente trattata nel reattore. Durante questa procedura, la elettrovalvola EV-2 deve essere aperta, mentre la valvola EV-3 deve rimanere chiusa. Questo permette il passo dell'acqua che proviene dalla cella verso l'alto e non il ricircolo al serbatoio inferiore. Il flusso poi raggiunge la valvola a 3 vie 3W-1, la quale ha il compito di deviare il flusso sia verso il flussimetro  $F_3$  sia verso il flussimetro  $F_4$ . Se il flusso viene deviato verso il flussimetro  $F_3$ , la valvola EV-4 deve mantenersi chiusa, mentre la valvola  $V_3$  aperta. In questa modalità, il flusso ingrossa lateralmente nel reattore, ed scorre a film sulla lastra di quarzo. In caso contrario, il flusso passa attraverso il flussimetro  $F_4$ , quindi la valvola EV-4 deve aprire, e l'ingresso dell'acqua avviene dal basso, dove attraversa una serie di anelli rashing posti nella base del reattore. Lo scarico dal reattore foto catalitico può avvenire anche, sia lateralmente o dal basso. Se si scarica lateralmente la valvola di regolazione V-3 deve essere aperta, mentre se si scarica dal basso si deve aprire la valvola EV-5. Dopo che l'acqua viene scaricata dal reattore, trova una valvola a tre vie 3W-2, che permette sia

il ricircolo al serbatoio dell'acqua inquinata, sia all'elettrodializzatore che corrisponderebbe alla terza modalità di lavoro o terzo ciclo.

Il terzo ciclo corrisponde al percorso più completo di tutto il sistema, dove l'acqua inquinata viene trattata nelle tre zone dell'impianto. In questo caso, il percorso iniziale attraverso la cella e dopo attraverso il reattore si mantengono invariati come spiegato in precedenza, dopo di che, agendo sulla valvola a tre vie 3W-2, si permette l'ingresso dell'acqua all'interno dell'elettrodializzatore, per finalmente, scaricare al serbatoio inferiore attraverso il collegamento tra questo e l'elettrodializzatore.

Si può anche considerare un quarto ciclo di funzionamento, dove l'acqua inquinata da trattare viene fatta passare prima dal reattore e dopo dall'elettrodializzatore in modo di bypassare la cella elettrolitica. Questo si riesce chiudendo inizialmente la valvola on-off V-4 e mantenendo aperta la EV-2, per poi continuare in modo analogo al ciclo anteriore.

### 10.3.9 Dimensionamento del sistema di pompaggio e tubazioni per il nuovo impianto.

Il dimensionamento delle pompe durante la progettazione è essenziale per il corretto funzionamento di tutto il sistema. In pratica, il problema di trasportare fluidi si pone generalmente in questi termini: fissata una certa portata, necessaria ad esempio per soddisfare la necessità di produzione, occorre determinare sia le perdite di carico che il diametro della tubazione capace di smaltire quella produzione in modo tale che ad essi corrisponda la soluzione economicamente più conveniente.

Tenendo presente che in generale il diametro della tubazione più economico è quello per il quale risulta minima la somma delle spese fisse e di quelle di esercizio riferite alla produzione di energia, è evidente che la risoluzione del problema non è semplice. Il problema di trovare il diametro delle tubazioni che risponda al criterio economico sopra enunciato può essere risolto o scegliendo il valore della velocità ( $U_m$ ) da dare al fluido fra quelli già praticamente sperimentati oppure ricavando il valore del diametro dall'equazione della continuità:

$$Q = u_m \cdot \gamma \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (10.1)$$

Sul calcolo delle perdite di carico per i liquidi, nella pratica impiantistica, i problemi che possono presentarsi relativamente alle perdite di carico per i liquidi sono di tre tipi:

- 1) Noti la portata, il diametro, la scabrezza relativa  $\frac{\epsilon}{d}$  e la lunghezza della tubazione, le caratteristiche del fluido (densità e viscosità) e la velocità con cui il fluido si muove nella tubazione, calcolare le perdite di carico
- 2) Fissate la portata, le perdite di carico, le caratteristiche del fluido e la lunghezza della tubazione, calcolare il diametro
- 3) Note le perdite di carico, il diametro, la lunghezza e la scabrezza relativa della tubazione e le caratteristiche del fluido, calcolare la portata.

Nella progettazione del nuovo impianto, i calcoli sono stati realizzati basandosi nell'opzione di calcolo numero 1.

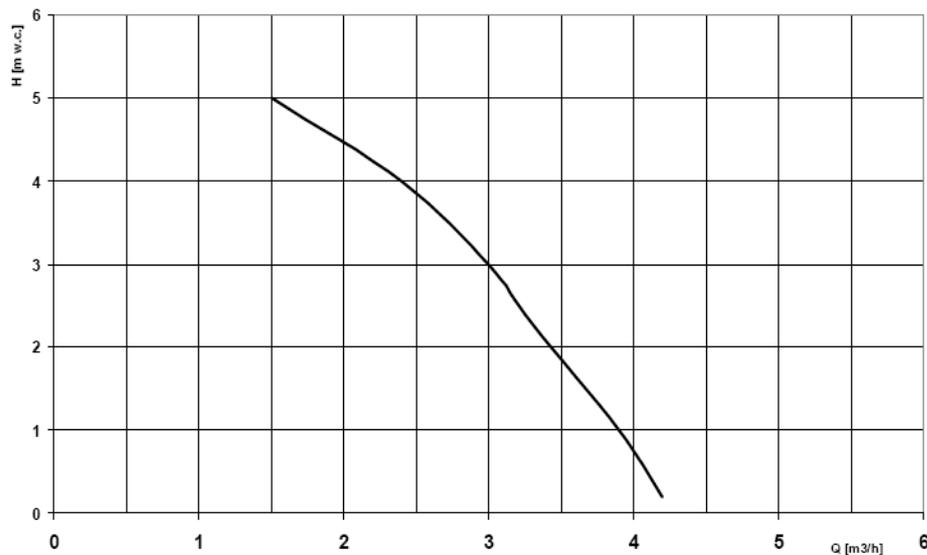
Avendo a disposizione dei cataloghi con delle caratteristiche principali delle pompe centrifughe sul mercato, come la portata ( $\text{m}^3/\text{h}$ ), la prevalenza  $H$  (m) e la potenza (kw) , sono state scelte due pompe centrifughe per realizzare il calcolo delle perdite di carico (Appendice 5 e 6).

Le pompe scelte per essere installate nell'impianto corrispondono come detto in precedenza a pompe centrifughe orizzontali, monoblocco, albero a sbalzo, tenuta meccanica interna e bilanciata.

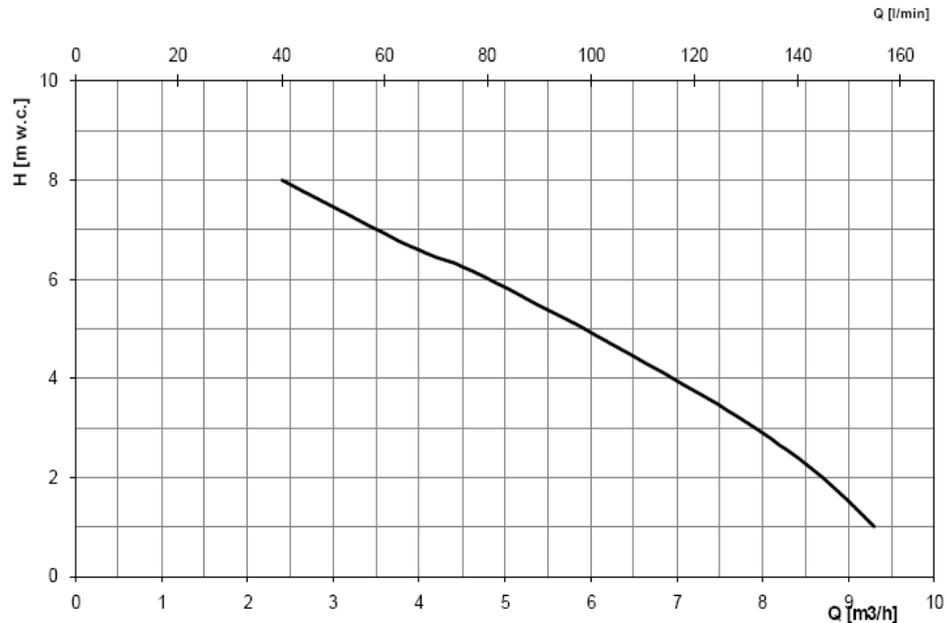
La Pompa  $P_1$ , collegata alla vasca della soluzione elettrolitica, corrisponde alla pompa OMA20A, ha una girante sospesa aperta da 85 mm, un peso approssimato di 5 Kg. È costituita da un motore elettrico trifase CVE con una potenza da 0,25 kW, e numero di giri di 2800 rpm. Lavora a portate massime da  $5\text{m}^3/\text{h}$ .

La Pompa  $P_2$ , collegata alla vasca dell'acqua inquinata, corrisponde alla pompa OMA30A, ha una girante da 105 mm, però originariamente era da 95 mm. Questo cambio di dimensione della girante trova giustificazione per via che si lavora a basse portate e con una elevata perdita di carico. Analogamente a  $P_1$  , ha un motore trifase da 0,55 kW, e gira a 2800 r.p.m. Il peso netto è approssimativamente di 10 Kg. Può lavorare a portate massime di  $9\text{m}^3/\text{h}$ .

In seguito si presentano dei grafici prevalenza  $H$  (m) in funzione della portata  $Q$  ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) delle pompe, forniti dai fabbricanti.



**Fig 10.22. Curva  $H$  vs  $Q$  per la pompa centrifuga OMA20A  $P_1$**



**Fig 10.23. Curva prevalenza H (m) in funzione della portata Q (m<sup>3</sup>/h) della pompa OMA30A P<sub>2</sub>**

In seguito si presentano i calcoli principali per la determinazione delle perdite di carico corrispondenti sia per il comparto dell'acqua inquinata, sia per il comparto della soluzione elettrolitica nel serbatoio inferiore a monte e valle delle pompe.

**Pompa P<sub>2</sub>** :A monte della pompa

Dati noti:

Diametro della tubazione di aspirazione a monte della pompa P<sub>2</sub>: 20 mm

Portata Q fornita dal catalogo : 9 m<sup>3</sup>/h

Portata scelta Q per l'impianto : 0,4 m<sup>3</sup>/h

Prevalenza H catalogo : 9 m

Potenza massima P dal catalogo : 0,55 kw

1) Determinazione dell'area della tubazione S (m<sup>2</sup>):

$$S = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} = \left( \frac{20 \text{ mm}}{1000} \right)^2 \cdot \frac{\pi}{4} = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (10.2)$$

2) Determinazione della velocità V (m/s) del fluido nella tubazione attraverso l'equazione della continuità:

$$V = \frac{Q_{\text{Scelta}}}{S} = \frac{0,4 \text{ m}^3 / \text{h}}{(3600 \text{ s}) \cdot 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} = 0,35 \text{ m/s} \quad (10.3)$$

3) Determinazione del numero di Reynolds

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot V \cdot d}{\eta} = \frac{1000 \text{ Kg} / \text{m}^3 \cdot 0,35 \text{ m} / \text{s} \cdot (20 \text{ mm} / 1000)}{1 \cdot 10^{-2} \text{ Kg} / \text{m} \cdot \text{s}} = 7059,42 \quad (10.4)$$

4) Determinazione di  $f$  (coefficiente di attrito)

Dalla figura presente nell'appendice 12, si ricava  $\frac{\varepsilon}{d}$  per tubi di acciaio commerciale di 1 inch

$$\frac{\varepsilon}{d} = 2 \cdot 10^{-3}$$

E quindi dal diagramma di Moody si ottiene  $f$

$$f = 0,026$$

5) Lunghezza  $L$  equivalente dal piano della pompa al fondo del serbatoio

Corrisponde alla somma dei tratti orizzontale e verticale dalla pompa al serbatoio più la lunghezza equivalente di un gomito a  $90^\circ$ . Questa lunghezza equivalente del gomito viene determinata tramite un grafico.

$$L_1 = 0,35 \text{ m}$$

$$L_{\text{eqv}} \text{ gomito} = 0,35$$

$$L_{\text{eqv}} \text{ totale} = L_1 + L_{\text{eqv}} \text{ gomito} = 0,7 \text{ m}$$

6) Determinazione delle perdite di carico  $\gamma$ 

Si ha :

$$\sum \gamma = \frac{f \cdot l \cdot V^2}{2 \cdot g \cdot d} = \frac{(0,7 \text{ m}) \cdot (0,026) \cdot (0,35 \text{ m/s})^2}{2 \cdot 9,8 \text{ m/s}^2 \cdot (20 \text{ mm}/1000)} = 0,0058 \text{ m.c.l} \quad (10.5)$$

La quantità di energia da fornire dall'esterno ad un liquido per farlo muovere entro un condotto, si calcola mediante l'equazione di Bernoulli. Infatti se l'energia potenziale di una massa unitaria di liquido, rappresentata dal valore del carico idraulico che essa ha in una posizione (2) di un settore dell'impianto è superiore al valore del carico idraulico che la stessa possedeva in una posizione (1) e, per di più, lungo il percorso da (1) a (2) il liquido è soggetto a perdite di carico, per mantenere stazionario il moto del liquido occorre fornire dall'esterno al liquido una energia  $H$ , espressa da:

$$H = \frac{P_2 - P_1}{\gamma} + \frac{V_2^2 - V_1^2}{2 \cdot g} + h_2 - h_1 + \sum \gamma \quad (10.6)$$

proprio in base all'equazione di Bernoulli.

L'energia  $H$  è detta prevalenza totale (o prevalenza manometrica della pompa). La prevalenza manometrica di una pompa rappresenta dunque la quantità di energia che la pompa deve trasferire all'unità di peso di liquido per farlo passare da una posizione ad energia minore ad un'altra posizione ad energia maggiore.

### 10.3.9.1 Le perdite di carico all'imbocco della pompa ed NPSH

Perché il liquido di alimentazione arrivi agevolmente alla pompa, occorre che esso abbia un contenuto energetico tale da superare sia le resistenze proprie della tubazione, sia le perdite che inevitabilmente si hanno all'imbocco della pompa, dovute a moti vorticosi, a restringimento di sezione, ecc. Le perdite di carico all'imbocco della pompa dipendono esclusivamente dalle caratteristiche costruttive della pompa e per una stessa pompa aumentano con la portata e variano a seconda della natura del liquido da pompare. La pressione minima necessaria all'imbocco della pompa per impedirne la cavitazione per evaporazione del liquido, si indica NPSH (Net Positive Suction Head). In riferimento al circuito del sistema del nuovo impianto (fig 10.11), applicando il teorema di Bernoulli due sezioni 1-1 e 2-2, si ha:

$$\frac{P_1}{\gamma} + h_1 + \frac{V_1^2}{2 \cdot g} = \frac{P_2}{\gamma} + h_2 + \frac{V_2^2}{2 \cdot g} + \sum \gamma_a + NPSH \quad (10.7)$$

Dove  $P_1$  rappresenta la pressione assoluta agente sul liquido alla sezione 1-1.  $P_2$  la pressione assoluta agente sul liquido alla sezione 2-2,  $\sum \gamma_a$ , le perdite di carico per le resistenze complessive nella tubazione di aspirazione, NPSH la pressione minima sopra definita,  $V_1$  la velocità alla sezione 1-1 ed  $V_2$  la velocità alla sezione 2-2.

Poiché la sezione 1-1 è molto maggiore della 2-2 si può trascurare  $V_1$  rispetto a  $V_2$ ; e se si prende come piano di riferimento quello di alimentazione della pompa, si ha  $h_2=0$ . Considerando poi che il valore minimo di  $P_2$ , per il quale la pompa va in cavitazione, è uguale alla tensione di vapore ( $P_v$ ) del liquido alla temperatura a cui si trova, si ha in definitiva:

$$NPSH = \frac{P_1 - P_v}{\gamma} + h_1 - \frac{V_2^2}{2 \cdot g} - \sum \gamma_a \quad (10.8)$$

Con l'equazione precedente si può calcolare il valore di NPSH disponibile ( $NPSH_d$ ). Vi è altresì, l'NPSH indicato dal costruttore ( $NPSH_i$ ) della pompa in un grafico che lo riporta in funzione della portata e relativo ad un certo liquido.

$$NPSH_d = \frac{P_1 - P_v}{\gamma} + h_1 - \frac{V_2^2}{2 \cdot g} - \sum \gamma_a = \frac{(10000 - 7397) \text{ Kg/m}^3}{2 \cdot 9,8 \text{ m/s}^2} + 0,27 \text{ m} - 0,0058 \text{ m} = 2,86 \quad (10.9)$$

Attraverso il grafico che riporta l' $NPSH_i$  fornito dal costruttore in funzione della portata ed relativo ad un certo liquido, si può stabilire attraverso un confronto tra i due NPSH se la pompa è utilizzabile o meno.

La pompa è utilizzabile quando  $NPSH_d > NPSH_i$

La pompa non è utilizzabile quando  $NPSH_d < NPSH_i$

Nel caso del nuovo impianto, le pompe sono state installate in modo da evitare a tutti i costi l'effetto nocivo e indesiderato della cavitazione, per la quale la pompa comincia a vibrare fino a farsi rumorosa e la prevalenza cade nettamente. Installando le pompe sotto battente

idraulico, cioè sotto il battente del liquido dentro il serbatoio, è il modo più corretto di evitare l'entrata d'aria alla pompa.

La stabilità, in base all'NPSH, la possibilità di utilizzare una pompa in un certo punto dell'impianto, si tratta di determinare quale portata e quale prevalenza, inserita nel circuito, è in grado di fornire. Allo scopo si fissa anzitutto il numero di giri a cui la pompa dovrà funzionare ed a cui corrisponde una certa curva Q-H. Poi si deve applicare il teorema di Bernoulli a tutto il circuito:

$$\frac{P_1}{\gamma} + h_1 + \frac{V_1^2}{2 \cdot g} + H = \frac{P_2}{\gamma} + h_2 + \frac{V_2^2}{2 \cdot g} + \sum \gamma \quad (10.10)$$

E si ricava H:

$$H = \frac{P_2 - P_1}{\gamma} + h_2 - h_1 + \frac{V_2^2 - V_1^2}{2 \cdot g} + \sum \gamma \quad (10.11)$$

Nell'ipotesi che sia  $V_1 = V_2 = \text{cost}$  e che  $P_2 = P_1$ , l'eqz precedente diviene

$$H = \Delta h + \sum \gamma = \Delta h + \frac{f \cdot l \cdot V^2}{2 \cdot g \cdot d} \quad (10.12)$$

Dalla equazione (10.12) precedente si rileva che la prevalenza è influenzata dalle perdite di carico e quindi dalla velocità (o dalla portata). Fissando a piacere valori di velocità o di portata, si possono ricavare i corrispondenti valori di H, che riportati in un grafico H/Q individuano una curva di andamento parabolico.

Per la determinazione delle perdite di carico a valle della pompa e della prevalenza si hanno i seguenti dati:

➤ Dati tubazione:

Diametro tubazione mandata (mm) = 16 mm

I seguenti dati corrispondono alle lunghezze equivalenti dei diversi accessori presenti nella tubazione..

Leqv di 9 gomiti a 90° = 2,52

Leqv di due T normali = 3,2

Valvola di regolazione della mandata = 7 m

Riduzione d/D = 3/4 (25mm a 18 mm) = 0,28

Riduzione d/D = 1/3 (18mm-1/4 inch) = 0,22

Attraverso le equazioni utilizzate, in precedenza, si calcolano le seguenti grandezze:

Area superficiale tubazione  $S = 2 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$

Velocità tubazione  $V = 0,55 \text{ m/s}$

Lunghezza totale dei tubi = 2,92 m

Lunghezza equivalente totale = 13,22 m

Dislivello = 1,25 m

Numero di Reynolds =  $8,82 \cdot 10^3$

$\varepsilon/d = 2 \cdot 10^{-3}$

Coefficienti di attrito  $f$  dal diagramma di Moody (Appendice 8) = 0,025

Perdite di carico  $\sum \gamma = 0,3925$  m.c.a

Prevalenza  $H$

$$H = \Delta h + \sum \gamma = \Delta h + \frac{f \cdot l \cdot V^2}{2 \cdot g \cdot d} = 1,25 \text{ m} + 0,3925 \text{ m} = 1,6425 \text{ m} \quad (10.13)$$

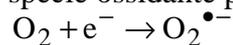
Nell'appendice 9 si presentano i dati e i risultati per i calcoli del dimensionamento delle pompe  $P_1$  e  $P_2$

## 10.4 PERCHÉ UN IMPIANTO DI QUESTO TIPO?

Come si può notare dal layout, questo impianto prevede di lavorare sia con la singola apparecchiatura e sia accoppiando i diversi sistemi.

Questo è fatto in modo da poter sia sviluppare singolarmente l'efficienza di ogni singola operazione e sia poter constatare se ci sono eventuali benefici lavorando con più sistemi in serie.

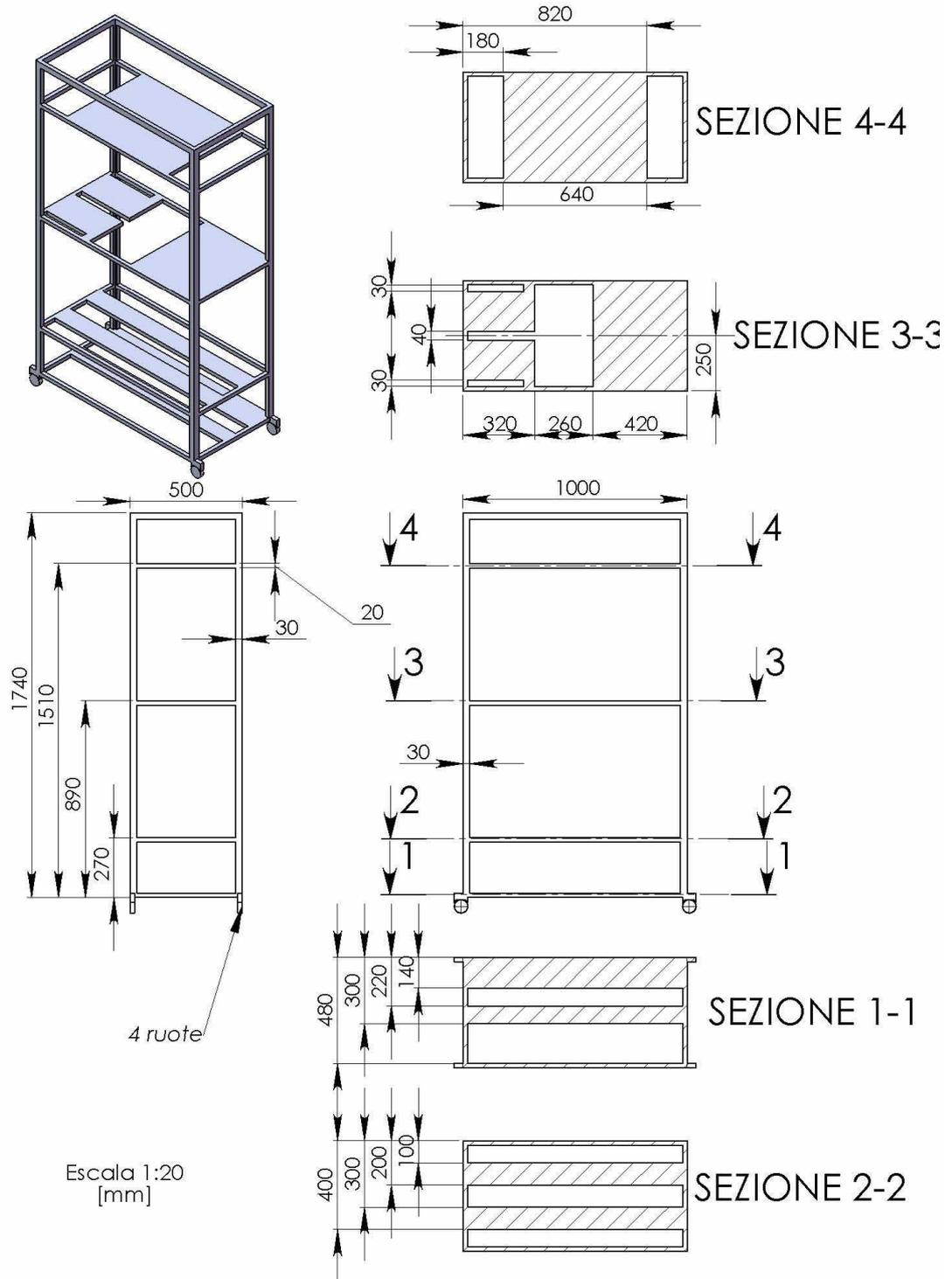
L'idea di utilizzare questi 3 processi nasce dal fatto che i sistemi fotocatalitici hanno bisogno dei cosiddetti "carrier traps", cioè molecole in grado di bloccare gli  $e^-$  eccitati in modo da evitare la loro rapidissima ricombinazione con le buche positive, che sono quelle responsabili sia della formazione degli OH radicali nonché delle reazioni di ossidazione degli inquinanti. Uno dei migliori carrier traps è sicuramente l'ossigeno che per nostra fortuna si forma per reazione di elettrolisi nell'acqua nella cella elettrochimica e quindi non è necessario un sistema ausiliario di apporto di ossigeno nel reattore di fotocatalisi. La reazione che blocca gli elettroni è la reazione già vista nel cap. 5 e che porta attraverso diversi percorsi alla formazione di acqua ossigenata e successivamente di  $\text{OH}^\bullet$ , che è la specie ossidante più forte oggi conosciuta:



(10.14)

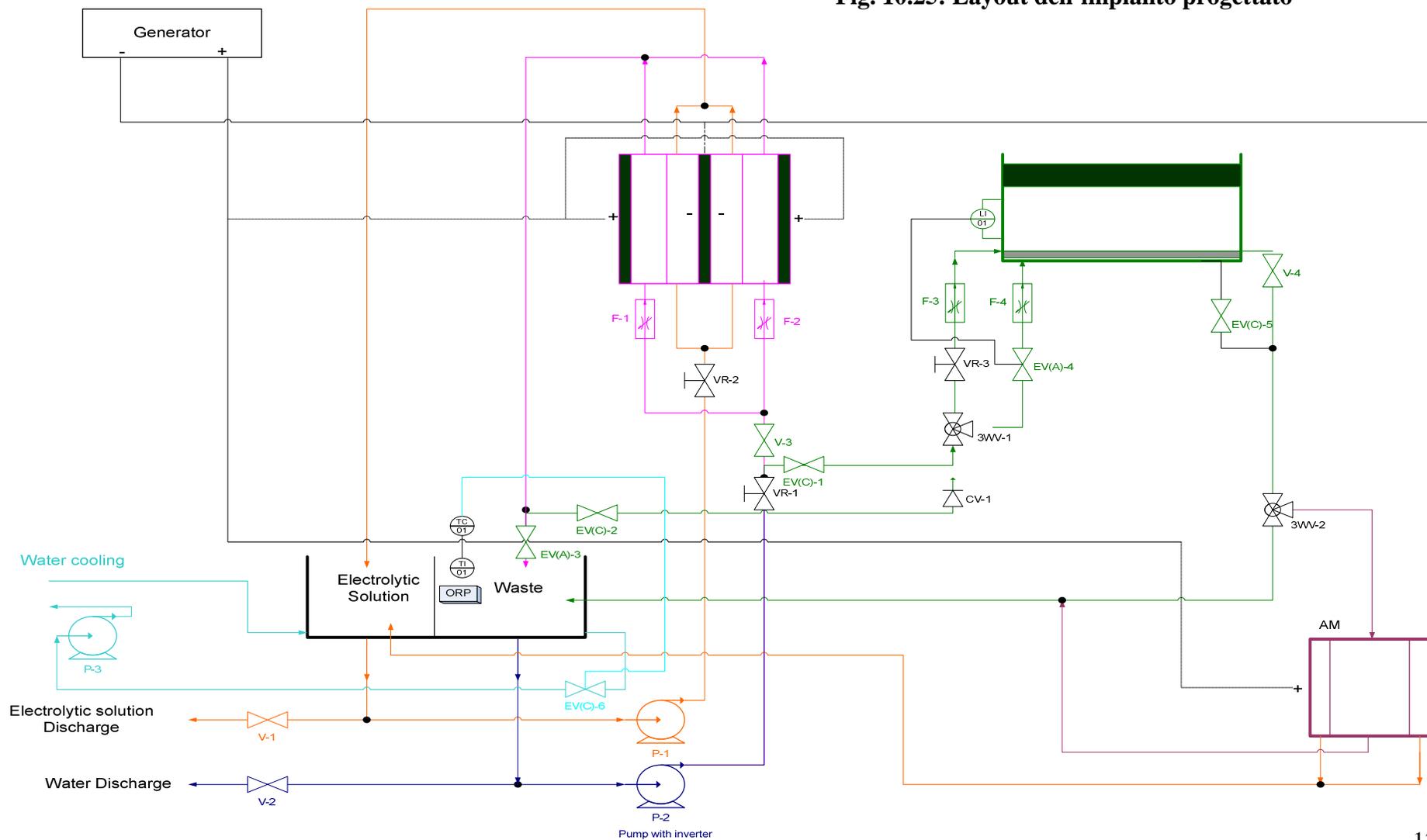
In particolare, nel nostro progetto ci veniva richiesto di utilizzare il meno possibile "consumabili" per rigenerare l'acqua e questo è stato proprio il primo motivo che ci ha spinto verso i sistemi accoppiati. La richiesta di non utilizzare specie reagenti nasce per 2 motivi: problemi di spazio nei moduli e rischi dovuti all'immagazzinamento di eventuali reagenti.

Analogo discorso può essere fatto per l'elettrodializzatore, questo oltre ad abbattere eventuali specie inquinanti di natura ionica permette di ottenere del brine water, cioè acqua ricca di ioni che può essere utilizzata come apporto di ioni alla soluzione elettrolitica, come già spiegato nel paragrafo 10.3.3.



**Fig. 10.24: Disegno del carrello dove sostiene l'impianto**

Fig. 10.25: Layout dell'impianto progettato





**CAPITOLO 11****ANALISI CHIMICI****11.1 ANALISI DI LABORATORIO**

Sono state effettuate diverse prove elettrochimiche utilizzando una vecchia cella già montata nel laboratorio di elettrochimica. Questa cella può essere schematizzata come un reattore batch con un ricircolo esterno a cui viene applicata una corrente galvanostatica di pochi ampere. La cella ha due elettrodi divisi da una membrana che può essere sia cationica che anionica a seconda della prova effettuata. L'elettrodo anodico, che è l'elettrodo su cui avvengono le reazioni di ossidazione, è un elettrodo catalizzato  $\text{TiO}_2+\text{Pt}$ . Il primo passo che è stato fatto, è quello di inquinare l'acqua secondo la composizione dei condensati di umidità fornita dalla NASA (vedi appendice 1). La prima prova, visti i volumi troppo piccoli di inquinante, si sono immessi solamente le sostanze organiche con quantità superiori a 10  $\mu\text{l}$ ; mentre per tutte le altre prove, grazie all'utilizzo di una micropipetta, sono stati introdotti tutti gli inquinanti. Inoltre, partendo dalle concentrazioni ioniche, si è cercato di combinare anione con catione, in modo da introdurre diversi sali che davano l'esatta concentrazione di tutte le specie ioniche presenti nell'acqua. Inizialmente si sono effettuate prove su acqua di rubinetto per avere una soluzione che avesse una buona conducibilità elettrica.

Durante le prove sono stati monitorati diversi parametri:

- **Intensità di corrente:**

E' indice della concentrazione ionica nella soluzione e quindi del contenuto energetico che può essere sfruttato dalle specie inquinanti per le reazioni. Una alta intensità di corrente non solo favorisce il decorso delle reazioni ma anche i flussi di natura elettromigrativa che sono responsabili di movimenti di ioni tra la soluzione inquinante e quella elettrolitica presente nel comparto catodico. Questi vantaggi si pagano però come maggior consumo energetico.

- **Determinazione del Total Organic Carbon (TOC)**

Il Total Organic Carbon, spesso abbreviato in (TOC), è una misura della quantità di carbonio legato in un composto organico ed è spesso utilizzato come indicatore non-specifico della qualità delle acque o nell'analisi dei fumi risultanti dai processi di combustione come indice del livello di completezza della combustione stessa.

È un'analisi molto importante nella determinazione dei contaminanti organici nell'acqua potabile e nell'acqua per uso farmaceutico, mentre nell'industria si usa per le analisi sull'acqua di raffreddamento e quella usata nella fabbricazione di semiconduttori. Le analisi possono essere condotte in maniera continua, mediante analizzatori in linea, oppure in laboratorio.

### Classificazione del carbonio in un campione d'acqua

In un campione d'acqua il carbonio è solitamente presente sia sotto forma di composti inorganici (carbonati, bicarbonati e anidride carbonica) che di composti organici in fase disciolta e/o sospesa. Le sostanze organiche più comunemente presenti nelle acque naturali sono gli acidi fulvici e quelli umici. Per differenziare le diverse frazioni di carbonio sono stati individuati tre parametri:

- **TC** Carbonio totale (somma di TIC e TOC)
- **TIC** Carbonio inorganico totale
- **TOC** Carbonio organico totale che a sua volta è presente in due differenti fasi:
  - **DOC** *Carbonio organico disciolto* - frazione organica di carbonio che passa attraverso una membrana filtrante da 0,45 µm
  - **POC** *Carbonio organico particolato* frazione di carbonio trattenuta dalla membrana.

Il TOC è determinato, analizzando separatamente su due aliquote dello stesso campione, il TC e il TIC. Il TC è determinato misurando lo sviluppo di CO<sub>2</sub>, proveniente dall'ossidazione di tutto il Carbonio presente nella prima aliquota di campione mediante un fortissimo ossidante come il persolfato, utilizzando un opportuno detector fornito direttamente da HACH-LANGE e lo strumento di DR5000 che fornisce direttamente la concentrazione in mg/L (o ppm). La determinazione del TIC si ottiene dalla misura della CO<sub>2</sub> che si sviluppa per effetto dell'acidificazione della seconda aliquota di campione. L'abbassamento del pH nel campione, determina la trasformazione degli ioni dell'acido Carbonico in CO<sub>2</sub> disciolta, che viene a sua volta "purgata" dalla soluzione e rivelata dal detector.

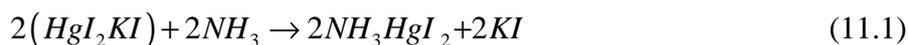
- **Ammoniacca:**

Con il metodo colorimetrico si determina l'ammoniacca totale presente in soluzione (NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

La tossicità, però, viene attribuita solo a NH<sub>3</sub>, la cui presenza in un'acqua dipende dal pH, dalla temperatura e dalla forza ionica.

L'analisi viene fatta con un colorimetro sfruttando il reattivo di NESSLER. Si tratta di un'analisi in assorbimento nel visibile, che deve essere effettuata sul campione (incolore) dopo averlo trattato con un reagente (soluzione alcalina di tetraiodomercurato di potassio) in grado di formare un complesso colorato, la cui λ di massimo assorbimento cade a 420nm.

In ambiente alcalino il reattivo di Nessler forma, in presenza di piccole concentrazioni di NH<sub>3</sub>, una colorazione gialla. Le probabili reazioni sono le seguenti:



Con il tempo, il complesso  $NH_2HgI_3$  tende a flocculare; la determinazione colorimetrica, però, non può essere eseguita immediatamente dopo l'aggiunta del reattivo perchè lo sviluppo del colore avviene gradualmente. Calcio, Magnesio, Ferro e Zolfo possono provocare, in presenza del reattivo di Nessler, un intorbidamento della soluzione.

È una reazione molto sensibile, che permette di rivelare presenza di ammoniaca anche a concentrazioni dell'ordine di 0,1 mg/l (0,1 ppm); l'intensità del colore prodotto è proporzionale al tenore di ammoniaca libera nel campione. La reazione è stata messa a punto da J. Nessler nel 1856.

- **Nitrati:**

Derivano dalle reazioni di ossidazioni dell'azoto presente nei composti organici. Anche per queste analisi si sono sfruttate delle reazioni che portano allo sviluppo di un colore e in base alla sua intensità, utilizzando un colorimetro, se ne è determinata la concentrazione. I test per i nitrati che usano il metodo di riduzione e diazotizzazione sono stati effettuati a 565 nm.

- **pH:**

Permette di conoscere lo sviluppo di ossigeno e quindi di  $H^+$ , attraverso le reazioni di elettrolisi dell'acqua, e anche avere un'idea delle possibili reazioni di ossidazione organica che portano alla formazione di acidi carbossilici.

- **Conducibilità:**

Permette di determinare il contenuto di ioni disciolti all'interno della soluzione, che a sua volta direttamente è proporzionale all'intensità di corrente di cella.

- **Cloro libero/combinato:**

Per una prova è stata fatta una misura della concentrazione del cloro sia legato alle molecole

e sia come cloro disciolto. Il cloro può essere una misura indice del potenziale di ossido-riduzione della soluzione acquosa.

Le prove hanno avuto una durata di 3/4 ore, e ogni 60 minuti sono stati fatti dei prelievi dalla vasca che contiene l'inquinante, per effettuare tutte le analisi. Inoltre sull'alimentatore di corrente è stato possibile conoscere la reale corrente di passaggio in cella attraverso letture continue dell' amperometro.

Le prove sono state fatte introducendo sia membrana cationica che anionica, nonché diverse correnti di passaggio e due diverse concentrazioni (0.02 e 0.04 N di  $Na_2SO_4$ ) di

soluzione elettrolitica introdotta nel serbatoio catodico. La concentrazione di 0.02 N di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  è sotto i limiti di legge degli scarichi in acque superficiali e quindi la soluzione elettrolitica non dà alcun problema di smaltimento.

I risultati sono visualizzati nelle successive tabelle, dove ci sono i dati di concentrazione e di corrente in funzione del tempo.

**Tabella 11.1 : Prova 1 con membrana cationica e soluzione elettrolitica 0.02 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$**

Tempo di trattamento [min]	Corrente effettiva [A]	TOC [mg/l]	$\text{NH}_3$ [mg/L]	$\text{NO}_3$ [mg/L]	$\text{NO}_2$ [mg/L]	Ph	[mS/cm]	Cloro Libero (mg/L)	Cloro totale (mg/L)
<b>0.00</b>	<b>0,4</b>	<b>90,2</b>	<b>21,92</b>	<b>0,252</b>	<b>0</b>	<b>9,33</b>	<b>162,5</b>	-	-
120	5	74,4	18,8	4,8	0,01	2,127	2140	0,04	0,06
150	6,8	73,7	24,1	7,6	0,003	1,871	1474	0,1	0,11
180	7	74,8	21,8	8,71	0,095	1,84	2250	0,04	0,05
240	7	74,8	19,9	8,92	0,038	1,81	1949	0,06	0,06
<b>300</b>	<b>7</b>	<b>72,3</b>	<b>21,8</b>	<b>9,33</b>	<b>0,054</b>	<b>1,802</b>	<b>4720</b>	<b>0,06</b>	<b>0,06</b>

**Tabella 11.2 .- Prova 2 con membrana cationica e soluzione elettrolitica 0.02 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a corrente costante .**

Tempo di trattamento [min]	Corrente effettiva [A]	TOC [mg/l]	$\text{NH}_3$ [mg/L]	$\text{NO}_3$ [mg/L]	$\text{NO}_2$ [mg/L]	pH	[mS/cm]	Cloro Libero (mg/L)	Cloro totale (mg/L)
<b>0</b>	<b>2</b>	<b>90,2</b>	<b>21,92</b>	<b>0,252</b>	<b>0</b>	<b>9,33</b>	<b>162,5</b>	-	-
60	2	81,8	29,9	3,4	0,027	2,323	388	0,2	0,17
120	2	78,3	22,3	5,89	0,03	2,071	3350	0,13	0,11
180	2	76,4	38,9	7,05	0	1,974	1568	0,04	0,06
240	2	64,9	25,6	7,52	0,011	1,899	4530	0,011	0,04
<b>300</b>	<b>2</b>	<b>64,7</b>	<b>19</b>	<b>7,6</b>	<b>0,001</b>	<b>1,891</b>	<b>4450</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>

**Tabella 11.3 : Prova 3 con membrana anionica e soluzione elettrolitica 0.02 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Tempo di Trattamento [min]	Corrente effettiva [A]	TOC [mg/l]	NH <sub>3</sub> [mg/L]	NO <sub>3</sub> [mg/L]	NO <sub>2</sub> [mg/L]	pH	[mS/cm]	Cloro Libero (mg/L)	Cloro Totale (mg/L)
<b>0</b>	<b>0,6</b>	<b>90,2</b>	<b>21,92</b>	<b>0,252</b>	<b>0</b>	<b>9,33</b>	<b>162,5</b>	-	-
60	0,8	79,4	32,6	3,69	0,034	2,993	192,6	0,06	0,03
120	0,8	79	20,1	5	0,035	2,664	1162	0,09	0,04
180	0,8	78,7	27,1	5,51	0,017	2,564	1364	0,02	0,02
240	0,8	77	25,8	6,02	0,015	2,436	1733	0,06	0,05
300	0,8	76	20,9	6,05	0,012	2,376	1337	0,07	0,08
360	0,8	75,3	29,4	6,13	0,016	2,329	1159	0,05	0,16
420	0,8	71,2	22,9	6,47	0,02	2,308	1360	0,06	0,17
<b>480</b>	<b>0,8</b>	<b>56,4</b>	<b>22,9</b>	<b>6,68</b>	<b>0,017</b>	<b>2,284</b>	<b>1611</b>	<b>0,05</b>	<b>0,09</b>

**Tabella 11.4.-Prova 4 con membrana cationica e soluzione elettrolitica 0.02 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

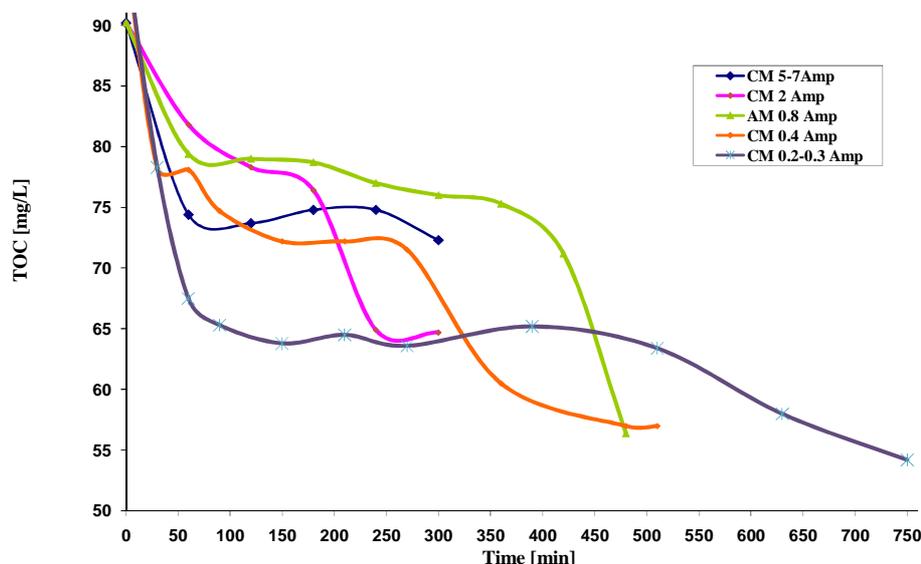
Tempo di Trattamento [min]	Corrente effettiva [A]	TOC [mg/l]	NH <sub>3</sub> [mg/L]	NO <sub>3</sub> [mg/L]	NO <sub>2</sub> [mg/L]	pH	Conducibilità [mS/cm]	Cloro Libero (mg/L)	Cloro Totale (mg/L)
<b>0</b>	<b>0,34</b>	<b>96</b>	<b>23,04</b>	<b>0,198</b>	<b>7,66</b>	<b>8,15</b>	<b>95,7</b>	<b>0,04</b>	<b>0,06</b>
30	0,26	78,2	4,7	0,444	3,53	5,1	50,8	0,02	0,03
60	0,2	78,1	3,3	0,481	8,77	5,76	38,2	0,05	0,06
90	0,24	74,7	5,1	0,453	12,7	4,1	66	0,05	0,05
150	0,25	72,2	6,42	0,483	5,93	3,95	73,9	0,04	0,05
210	0,35	72,2	6,62	0,557	6,3	4,05	77,7	0,03	0,04
270	0,36	71,5	6,47	0,623	6,32	3,85	116,8	0,002083	0,05
390	0,39	60,5	7,56	0,695	7,36	3,82	158,2	0,03	0,05
<b>510</b>	<b>0,395</b>	<b>57</b>	<b>7,02</b>	<b>0,752</b>	<b>13,6</b>	<b>3,73</b>	<b>179,5</b>	<b>0,03</b>	<b>0,06</b>

**Tabella 11.5.- Prova 5 con membrana cationica e soluzione elettrolitica 0.02 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Tempo di Trattamento [min]	Corrente effettiva [A]	TOC [mg/l]	NH <sub>3</sub> [mg/L]	NO <sub>3</sub> [mg/L]	NO <sub>2</sub> [mg/L]	pH	Conducibilità [mS/cm]	Cloro Libero (mg/L)	Cloro Totale (mg/L)
0	0,32	96	23,25	0,201	7,54	7,32	96,8	0,04	0,06
30	0,2	78,3	2,22	0,193	4,69	4,65	41,9	0,04	0,07
60	0,25	67,5	2,75	0,244	4,13	4,1	63,4	0,03	0,06
90	0,26	65,3	2,98	0,269	7,99	4,01	69,1	0,04	0,08
150	0,27	63,8	3,14	0,354	8,03	4,01	81,2	0,05	0,06
210	0,28	64,5	3,45	0,359	8,15	4,05	82,3	0,04	0,06
270	0,31	63,6	2,26	0,392	9,33	3,98	83,5	0,04	0,05
390	0	0	2,47	0,485	10,9	3,97	95,7	0,03	0,05
510	0	0	2,36	0,548	11,05	3,65	103,7	0,03	0,05

In seguito si presentano dei grafici rappresentative delle tendenze dei diversi parametri misurati durante le prove in laboratorio sia per membrana cationica che anionica.

### 11.1.1 Carbonio Organico Totale (TOC)



**Fig 11.1.- Concentrazione di TOC in funzione del tempo**

Come detto in precedenza, la misura del carbonio organico totale è una grandezza che ci permette di conoscere l'abbattimento di inquinanti per mineralizzazione completa a anidride carbonica e CO<sub>2</sub> e quindi sono il parametro principale che ci permette di stimare l'attività elettrocatalitica del nostro elettrodo.

Nel grafico 11.1 sono visibili gli andamenti del TOC in funzione del tempo utilizzando membrana cationica e anionica a diversa intensità di corrente. Da un'analisi preliminare, risulta evidente come l'aumento dell'intensità di corrente sia controproducente per l'abbattimento degli inquinanti. Questo perché l'aumento di corrente porta ad avere una

maggior differenza di potenziale di cella, così che sulla superficie dell'elettrodo si sviluppi non solo le possibili reazioni di ossidazione degli inquinanti ma soprattutto la reazione di elettrolisi dell'acqua, che porta a un notevole sviluppo di ossigeno e ioni  $H^+$  che rendono l'ambiente anodico sempre più acido. Il forte sviluppo d'ossigeno genera un film gassoso che può aderire all'elettrodo provocando un aumento notevole della resistività e diventando un ostacolo per l'arrivo di eventuali altre molecole dal bulk del liquido alla superficie dell'elettrodo.

È stato fatto anche un test con l'utilizzo di una membrana anionica, che ha portato a una buona diminuzione del carico inquinante ma solo dopo diverse ore di trattamento. Tuttavia, il suo uso non è giustificato, in quanto ostacola il passaggio dello ione ammonio, che come detto in precedenza si genera nel comparto anodico, non può migrare dalla soluzione inquinata alla soluzione elettrolitica di  $Na_2SO_4$ . Questo provoca un aumento della concentrazione di inquinanti azotati, specie fortemente tossiche, che successivamente dovranno essere eliminati attraverso l'uso di una zeolite.

Un'altra caratteristica della curva è che nel primo tratto di tutte le prove, si ha una forte diminuzione del valore di TOC che giustifica una maggior efficienza catalitica causata dalla alta velocità di ossidazione delle specie inquinanti. Dopo circa 1 ora l'andamento diventa quasi asintotico perché le specie che non hanno subito un'ossidazione completa a  $CO_2$  e  $H_2O$ , hanno subito delle ossidazioni parziali con formazione di acidi carbossilici, che sono conosciute come sostanze biorefrattarie.

Nella prova effettuata con membrana cationica CMX dopo circa 270 min si è invertita per circa 15 min la polarità degli elettrodi, per tentare di rompere eventuali film polimerici o gassosi a contatto con la superficie dell'elettrodo. Questo sembra aver dato un nuovo impulso alle reazioni di ossidazione con un'ulteriore diminuzione della concentrazione di TOC.

### 11.1.2 pH

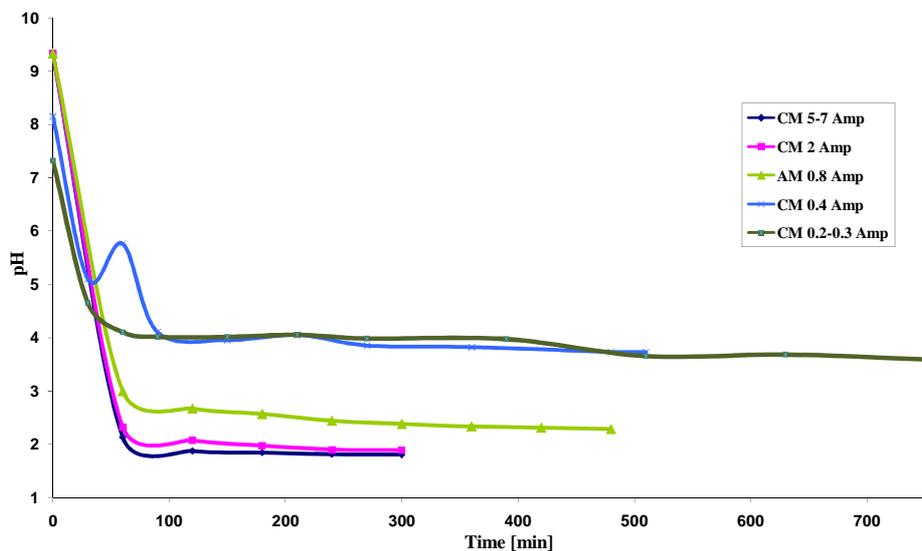


Fig 11.2 .- pH in funzione del tempo

Si osserva nel grafico precedente, che in tutte le prove, si riscontra lo stesso andamento del pH in funzione del tempo indipendentemente dalla natura della membrana.

Nel primo tratto di curva, fino ad un tempo di circa 60 min, si evidenzia una diminuzione piuttosto brusca dovuto alla concomitanza di due effetti:

-Ossidazione elettrochimica degli inquinanti organici con formazione di acidi carbossilici;

-Reazione di elettrolisi dell'acqua con generazione di ioni  $H^+$ .

Un'ulteriore dimostrazione di quanto detto in precedenza è giustificato dai valori di pH letti per le diverse prove a parità di tempo di trattamento. Nelle prove effettuate a bassi valori di densità di corrente, si nota un pH più elevato, dovuto a un più basso sviluppo d'ossigeno, e quindi di  $H^+$ . Il minor sviluppo di ioni  $H^+$  si ha perché la differenza di potenziale di cella è minore, con conseguente diminuzione del potenziale anodico, che può essere al di sotto del potenziale d'ossigeno dell'elettrodo testato. Da qui la necessità di lavorare con elettrodi ad alto sovrapotenziale d'ossigeno, che mi permettano di lavorare con differenze di potenziale più ampie, senza che vi sia sviluppo di  $O_2$ , in modo che l'elettrodo possa lavorare per generare specie fortemente ossidanti come i radicali OH, necessari alle reazioni di ossidazione dei contaminanti.

Dopo un periodo di trattamento di circa 60 min, il pH rimane circa costante, a dimostrazione che gli acidi carbossilici ormai formati difficilmente riescono ad essere ossidati a  $CO_2$  e  $H_2O$ . L'invarianza del pH è causata da un duplice effetto: parte dell' $H^+$  è generata continuamente ed una parte si allontana per elettromigrazione ionica e per elettrodiffusione al comparto catodico, attraverso una membrana cationica.

Nel caso dell'uso di una membrana anionica gli ioni  $H^+$  sono bloccati e quindi vi è solamente un effetto di accumulo con maggiori diminuzioni di pH.

Inoltre il monitoraggio del pH è molto importante perché regola tutta una serie di reazioni che portano a limitare o generare delle specie clorate, come l'acido ipocloroso, che sono specie fortemente ossidanti e che per ossidazione indiretta possono ossidare i contaminanti. Nel caso che il pH fosse basico, il cloro disciolto nell'acqua non potrebbe trasformarsi in acido ipocloroso. Invece se l'ambiente fosse fortemente acido l'acido non riuscirebbe a disproporzionarsi e quindi il cloro rimarrebbe disciolto in soluzione come cloro libero  $Cl_2$  (aq), con il rischio di superare la solubilità in acqua con sviluppo di  $Cl$  gassoso.

Nel caso in cui, il pH fosse in condizioni neutre o leggermente acide il cloro diffonde dall'anodo verso il bulk della soluzione, si idrolizza e disproporziona attraverso la seguente reazione

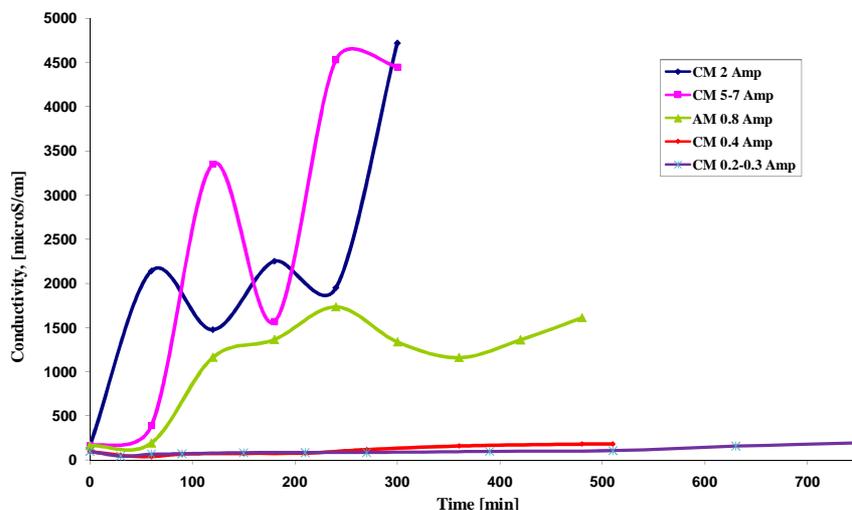


generando ioni  $H^+$  in prossimità dell'elettrodo e conseguentemente nel bulk della soluzione. Nel caso di condizioni alcaline ( non è il nostro caso), l' $HClO$  potrebbe dissociarsi:



generando ulteriori protoni.

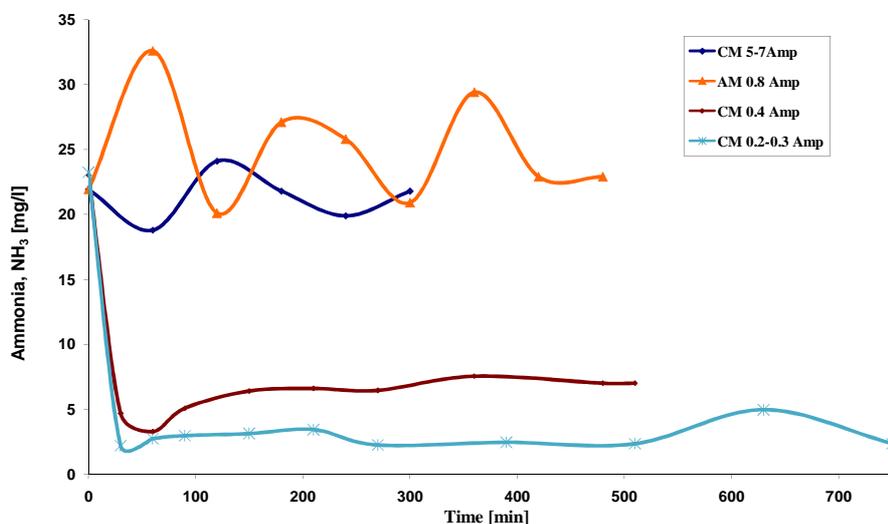
### 11.1.3 Conducibilità



**Fig 11.3 .- Variazione di conducibilità della soluzione inquinata nel tempo**

Dai risultati ottenuti di conducibilità, si osserva (fig 11.3) in tutti gli andamenti una bassa conducibilità all'inizio delle prove giustificato dal fatto che la soluzione ha una bassa concentrazione di ioni e quindi scarsa conducibilità elettrica. Una distinzione netta e ben visibile dai grafici è la variazione tra le prove realizzate ad elevata densità di corrente rispetto a quelle a bassa corrente. Nel primo caso, l'aumento di conducibilità è elevato e incrementa considerevolmente nel tempo, questo è attribuibile alla maggior concentrazione di ioni  $H^+$  generati dalla reazione di elettrolisi dell'acqua, che porta ad un aumento della conducibilità.

Nel caso in cui si lavora a basse densità di corrente, l'uso di membrana anionica porta ad un accumulo di ioni  $H^+$  che non possono attraversare la stessa e quindi aumenta la concentrazione nel comparto anodico generando quindi un aumento di conducibilità. Inversamente succede nel caso di membrane a scambio cationico, dove l'aumento è molto contenuto perché oltre al fenomeno di generazione vi è un fenomeno di rimozione degli ioni idronio dovuto a flussi elettromigrativi e ai gradienti di concentrazione, che secondo la legge di Fick, generano un flusso diffusivo. L'elettromigrazione consiste nel moto di specie ioniche cariche verso l'elettrodo di carica opposta ed è probabilmente la causa fondamentale del passaggio di corrente attraverso un mezzo poroso che contenga una soluzione di elettroliti; i cationi migrano verso il catodo e gli anioni verso l'anodo per effetto della differenza di potenziale applicata.

11.1.4 NH<sub>3</sub>

**Fig 11.4.- Concentrazione di NH<sub>3</sub> in funzione del tempo**

L'andamento della concentrazione dell'ammoniaca nella soluzione inquinata può trovare giustificazione attraverso diversi meccanismi.

Nei test effettuati con basse densità di corrente si nota come nella prima ora di trattamento c'è una forte diminuzione dell'ammoniaca, che in ambiente acido reagisce:



questo perché l'ammoniaca in soluzione si trasforma in NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, e nel caso della membrana cationica, per elettromigrazione, riesce a passare verso il comparto della soluzione elettrolitica. Dopo la prima ora di trattamento la concentrazione di ioni ammonio nel comparto della soluzione elettrolitica aumenta considerevolmente e per effetto del gradiente di concentrazione attraversa di nuovo la membrana in senso contrario verso il comparto anodico, generando un flusso inverso dello ione, e posteriormente un bilanciamento nella diffusione da entrambi comparti come si può evidenziare dalla tendenza costante delle curve a bassa densità di corrente.

L'andamento costante della concentrazione di ammoniaca osservato può essere anche conseguenza della non ossidazione della stessa a nitriti e posteriormente a nitrati, quindi la produzione di questi si deve unica ed esclusivamente all'ossidazione delle specie azotate presenti in soluzione inquinata, ad esempio il caprolattame o la formammide.

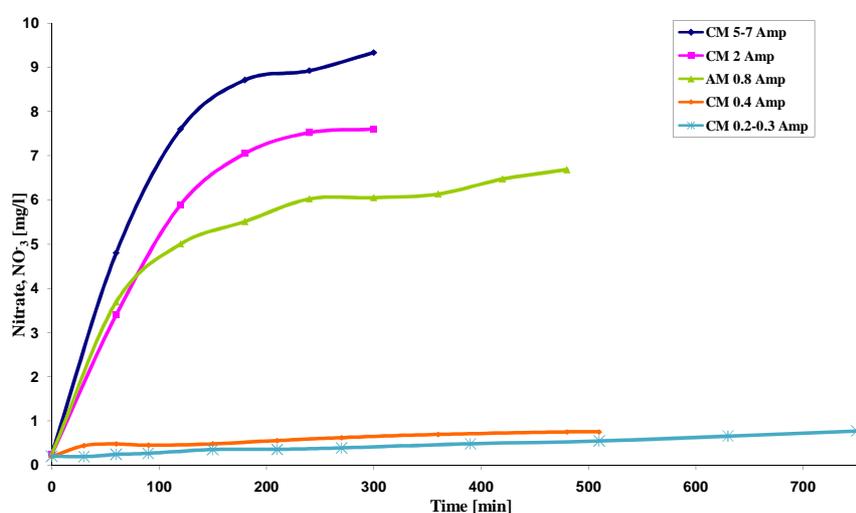
Nel caso in cui viene utilizzata la membrana a scambio anionico, l'andamento è completamente diverso rispetto al caso di membrana cationica. In effetti si osserva dalla curva, che ha un comportamento simile ad una sinusoidale, come la

concentrazione dell'ammoniaca aumenta in funzione del tempo durante la prima ora di trattamento, come conseguenza della impossibilità dell'ione ammonio di attraversare la membrana anionica, generando un accumulo dentro il comparto dell'acqua inquinata.

Inoltre, l'aumento di concentrazione può trovare una giustificazione dal fenomeno di ossidazione delle specie azotate presenti in soluzione, come il caprolattame e la formammide, le quali reagendo con i radicali OH generati dall'elettrolisi dell'acqua, possono trasformarsi in acido carbamico ed ulteriormente generare ammoniaca.

Dopo questa prima ora, si osserva un abbassamento di concentrazione che si può attribuire all'ossidazione dell'ammoniaca in nitrati e nitriti. Un'ulteriore aumento nella concentrazione, è conseguenza della riduzione di questi nitrati e nitriti di nuovo in ammoniaca data la presenza di un ambiente fortemente riducente.

### 11.1.5. Nitrati



**Fig 11.5.- Concentrazione di nitrati in funzione del tempo**

Quando le specie organiche si sono completamente ossidate, tutto l'azoto si trova nel suo stato di ossidazione più alto, cioè come nitrato  $\text{NO}_3^-$ .

La presenza della membrana cationica impedisce il passaggio dei nitrati al compartimento catodico dove si trova l'elettrolita, e quindi tendono a concentrarsi nel comparto anodico. Con il passare del tempo di permanenza nella cella elettrochimica i nitriti ( $\text{NO}_2^-$ ) si ossidano a nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ) e non possono subire alcuna reazione in quanto si trovano nel loro stato di ossidazione più alto, visto che all'anodo non possono svilupparsi reazioni di riduzione, soprattutto quando le specie organiche sono state, ormai, completamente ossidate.

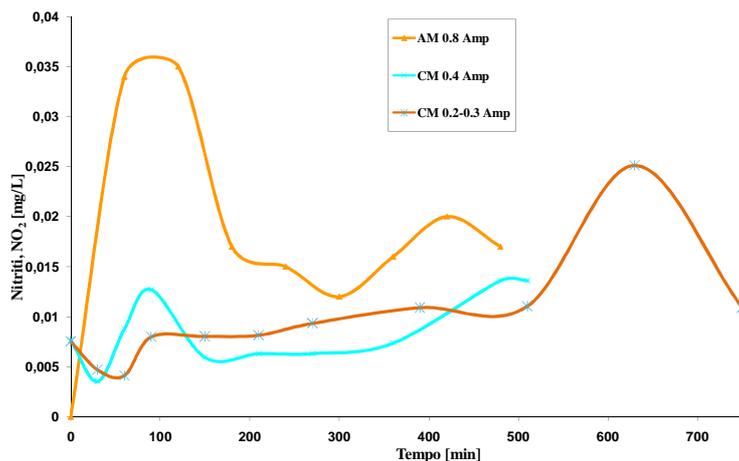
Per questa ragione la concentrazione aumenta di più per le membrane cationiche, come si può osservare nel grafico man mano le reazioni di ossidazione avvengono nel tempo.

Nel caso della membrana anionica, la concentrazione degli ioni nitrato è più bassa rispetto al caso delle membrane cationiche, giustificato dal fatto che questi ioni

possono migrare e passare al comparto della soluzione elettrolitica, ma una volta esauriti gli inquinanti che si potevano ossidare il comportamento della concentrazione diventa asintotico, e in modo equivalente nel caso delle membrane cationiche.

Un'altra distinzione tra i risultati delle prove si osserva durante l'impiego di basse correnti e membrana cationica. I valori di concentrazione dei nitrati si mantengono in pratica invariabili rispetto al valore iniziale.

### 11.1.6 Nitriti



**Fig 11.6.-Concentrazione dei Nitriti in funzione del tempo**

Gli ioni nitriti possono provenire dall'ossidazione dell'ammoniaca o dall'ossidazione delle specie azotate presenti in soluzione come inquinanti. L'uso delle membrane cationiche evidenzia inizialmente una diminuzione dei nitriti attribuita all'ossidazione a nitrati durante la prima ora di trattamento circa, dopo di che si osserva un andamento circa costante della concentrazione che è piuttosto bassa.

Nel caso di membrana anionica, l'aumento iniziale è dovuto all'ossidazione dell'ammoniaca presente in soluzione, come spiegato precedentemente (fig 11.4), dopo di che l'ione tende a ridursi a ammoniaca spiegando l'abbassamento di concentrazione, e posteriormente si mantiene costante in soluzione.

### 11.1.7 Cloro Totale

È stato fatto con un'unica prova, attraverso il metodo con dietil fenilene diammina con colorimetro a 528 nm.

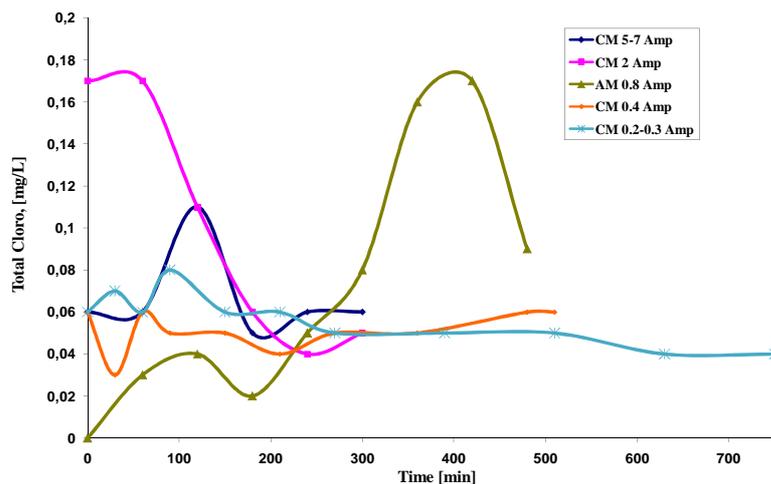


Fig 11.7 Variazione del cloro totale in funzione del tempo

### 11.1.8 Concentrazione del Cloro Libero/Cloro totale

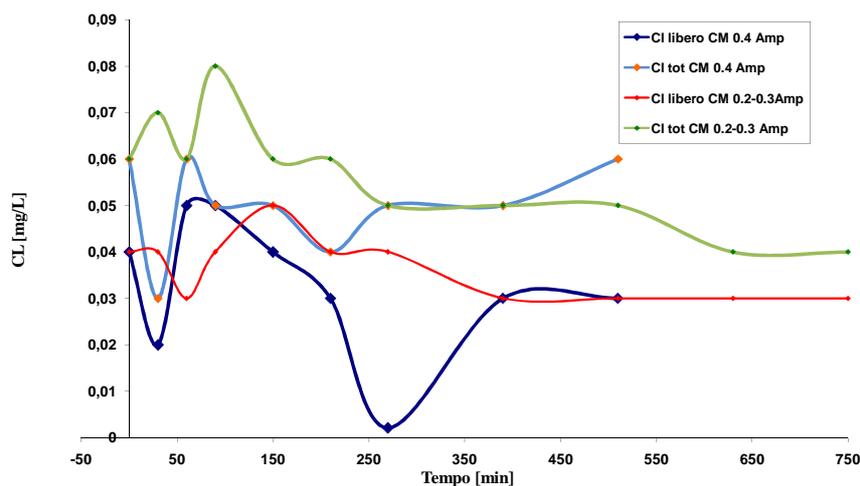
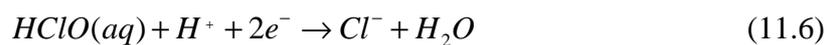


Fig 11.8.- Concentrazione Cloro Libero/Cloro Totale prova 4 e 5 con membrana cationica

Tutti i profili di concentrazione del cloro totale presentano delle variazioni piuttosto modeste intorno al valore di concentrazione iniziale di 0,06 mg/L . Questo ci permette di comprendere, che il cloro disciolto in fase acquosa e che in ambiente acido genera acido ipocloroso, si comporta come una coppia redox in grado di ossidarsi e ridursi continuamente:





in questo modo si è riformato lo ione cloruro che può ridare la reazione 11.4, ricominciando il ciclo che porta alla formazione dell'acido ipocloroso, specie fortemente ossidante, capace di ossidare gli inquinanti.

## CONCLUSIONI

In questi ultimi anni si sono studiati diversi tipi di materiali per la mineralizzazione degli inquinanti organici in quanto si è cercato il giusto compromesso fra il costo del materiale e la sua attività catalitica. In questi lavori si punta essenzialmente a migliorare la durata dei dispositivi elettronici sotto polarizzazione anodica in ambiente solforico. Gli studi sono partiti dalla considerazione che la disattivazione osservata per questi tipi di anodi può imputarsi tanto all'attacco del supporto metallico, operato attraverso il film di ossido, quanto ad una progressiva dissoluzione e disgregazione del film attivo.

Sotto questo punto di vista assume grande importanza la preparazione di questi ossidi, i quali devono possedere struttura e proprietà superficiali tali da ottimizzare le "performance" catalitiche. In particolare in questo lavoro di tesi si è studiato l' $\text{SnO}_2$  dopato con  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , che è uno degli ossidi più usati e che ben si presta per essere analizzato con le più svariate tecniche d'indagine. In tale contesto la possibilità di collegare i diversi parametri che caratterizzano la preparazione del dispositivo elettrodico e le sue proprietà elettrochimiche più importanti è chiaramente di grande interesse.

Un parametro preso in considerazione in questo lavoro di tesi è rappresentato dal trattamento termico cui abbiamo sottoposto gli elettrodi durante la preparazione. I dati mostrano come il trattamento termico incida in modo sostanziale sulla tessitura superficiale dei film di  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ . Le indagini microstrutturali eseguite sugli elettrodi ad ossido preparati attraverso l'applicazione di molteplici tecniche non distruttive, hanno messo in risalto il ruolo della composizione nominale della miscela dei sali precursori clorurati.

I risultati delle indagini EDX, XRD e SEM hanno evidenziato un sostanziale accordo tra i risultati.

Le analisi effettuate al microscopio SEM hanno mostrato che nel caso dell'elettrodo sottoposto a 24 applicazioni per la tecnica brush coating, la superficie ricalca la morfologia del supporto di titanio, mettendo in luce la bontà e la omogeneità della deposizione, e anche la mancata tendenza dell'ossido di stagno a formare aggregati. Il supporto sottoposto ad una minor deposizione presenta dalle indagini del SEM una minor copertura attribuibile alla presenza di zone più scure sulla superficie relative alla struttura del titanio. Nel caso dell'elettrodo sintetizzato attraverso la tecnica della elettrodeposizione, i carichi di ossidi di stagno e antimonio non furono soddisfacenti in quanto dalle immagini del SEM si evidenziano molti crateri, e agglomerati, e una bassa ricopertura del substrato di titanio. L'elaborazione dei dati ottenuti con la tecnica diffrattometrica di raggi X ha messo in evidenza sia nell'elettrodo a 24 sia in quello a 12 deposizioni la formazione di un ossido di stagno e antimonio, così come nel caso 12 deposizioni si è determinata la presenza di ossido di titanio, dato dalla presenza dei picchi dell'ossido di titanio nello spettro. L'elettrodo sintetizzato per elettrodeposizione non presenta strutture di ossido di stagno e antimonio, invece dimostra la deposizione di un composto di stagno legato al supporto,  $\text{SnTi}_3$ .

Dai risultati ottenuti dalla tecnica EDS nel caso dell'elettrodo ottenuto da brush coating con 24 deposizioni si evidenzia un'efficienza completa del ricoprimento superficiale. Il rapporto molare tra stagno e antimonio è uguale a 28. L'elettrodo con 12 deposizioni presenta una percentuale minore di stagno ma la percentuale di titanio aumenta, anche se in piccolissime proporzioni. L'analisi EDS per l'elettrodo per elettrodeposizione conferma i

risultati ottenuti con le altre tecniche, si evidenzia una bassa percentuale di stagno e antimonio e di una non trascurabile quantità di titanio, spiegata dalla scarsa deposizione raggiunta come conseguenza delle condizioni instabili di corrente durante la procedura di elettrodeposizione.

Dalla curve di polarizzazione anodica in forma semilogaritmica  $E/\log i$ , si ha una informazione diretta sulla attività catalitica dell'elettrodo considerato, nei confronti della reazione di sviluppo di  $O_2$ . Per quanto riguarda la cinetica di sviluppo di ossigeno si è trovata una  $b$  di tafel maggiore di 120mV/decade, ma comunque prossima a questo valore, a conferma del fatto che lo stadio cineticamente determinante è stato considerato essere il primo.

Dai voltogrammi registrati in soluzioni elettrolitica di  $Na_2SO_4$  si è potuto riscontrare che nel caso in cui la scansione viene fatta in assenza di urea, si raggiunge una densità di corrente superiore rispetto al caso in presenza dell'inquinante organico dovuta principalmente alla passivazione della superficie dell'elettrodo, grazie alla deposizione di un film polimerico che si sviluppa nell'ossidazione dell'urea. Inoltre, la densità di corrente del picco anodico diminuisce con l'aumento dei cicli voltammetrici, dato che eventuali ossidi possono formare ossidi superiori sulla superficie dell'elettrodo aumentando la resistività e come conseguenza il decremento della corrente di picco.

Le prestazioni degli elettrodi catalizzati per l'abbattimento degli inquinanti presenti in soluzione sono state dimostrate attraverso gli analisi chimici realizzati ai diversi campioni prelevati durante le prove elettrochimiche utilizzando la cella originale presente in laboratorio.

I test realizzati per la rimozione del carico organico totale TOC, si sono raggiunti diversi risultati a seconda del tipo di membrana utilizzato e dall'intensità della corrente applicata. Da un'analisi preliminare, risulta evidente come l'aumento dell'intensità di corrente sia controproducente per l'abbattimento degli inquinanti. Questo perché l'aumento di corrente porta ad avere una maggior differenza di potenziale di cella, così che sulla superficie dell'elettrodo si sviluppi non solo le possibili reazioni di ossidazione degli inquinanti ma soprattutto la reazione di elettrolisi dell'acqua, che porta a un notevole sviluppo di ossigeno e ioni  $H^+$  che rendono l'ambiente anodico sempre più acido.

L'uso invece della membrana anionica ha portato ad una buona rimozione del carico organico ma solo dopo ore di trattamento. Tuttavia, l'uso di questo tipo di membrana non è giustificato, dal fatto che ostacola il passo degli ioni ammonio, per cui si accumulano nel comparto anodico specie azotate molto tossiche.

La variazione del pH nella soluzione inquinata dipende fortemente dalla densità di corrente applicata alla cella. Dai risultati ottenuti durante i trattamenti si riscontra che a basse densità di corrente il pH è più elevato perché la differenza di potenziale di cella è bassa e ne consegue la diminuzione del potenziale anodico. Da qui la necessità di lavorare con elettrodi ad alto sovrapotenziale d'ossigeno, che mi permettano di lavorare con differenze di potenziale più ampie, senza che vi sia sviluppo di  $O_2$ , in modo che l'elettrodo possa lavorare per generare specie fortemente ossidanti come i radicali OH.

Inoltre l'uso di membrana anionica genera un accumulo di protoni nel comparto anodico che abbassa ulteriormente il pH che non permette il decorso della reazione di idrolisi dell'acqua e quindi della produzione protoni.

Il percorso dell'azoto organico nelle acque di condensa è un parametro di rilevanza. Questo può essere studiato attraverso la variazione della concentrazione dell'ammoniaca nella

soluzione sottoposta a trattamento elettrochimico. I risultati dimostrano che l'ossidazione dell'ammoniaca può essere attribuita a la sua trasformazione in nitriti e posteriormente a nitrati durante l'uso di membrana cationica

Inoltre, l'aumento di concentrazione durante l'uso di membrana anionica può trovare una giustificazione dal fenomeno di ossidazione delle specie azotate presenti in soluzione, le quali reagendo con i radicali OH generati dall'elettrolisi dell'acqua, possono trasformarsi in acido carbamico ed ulteriormente generare ammoniaca. Tuttavia, In tutte i due casi, si ottiene una tendenza costante della concentrazione di ammoniaca dopo diverse ore di trattamento.

Tutti i profili di concentrazione del cloro totale presentano delle variazioni piuttosto modeste. Questo ci permette di comprendere, che il cloro disciolto in fase acquosa e che in ambiente acido genera acido ipocloroso, si comporta come una coppia redox in grado di ossidarsi e ridursi continuamente.

Saranno necessari non solo le prove nella nuova cella e nel nuovo reattore, ma studiare nuovi elettrodi catalizzati che abbiano sovra potenziale di ossigeno più alti, in modo da limitare sull'anodo la reazione di elettrolisi dell'acqua con sviluppo d'Ossigen, e favorire invece quelle di ossidazione degli inquinanti.

Tuttavia, non sono state fatte aggiunte di cloruro di sodio al condensato di umidità, perché il limite principale di questa ricerca, è quello di non utilizzare specie consumabili, che porterebbero ad alti costi di trasporto e problemi di stoccaggio. Inoltre, se la quantità di Cl<sup>-</sup> supera il suo valore di solubilità nell'acqua questo porterebbe allo sviluppo di cloro gassoso. Tuttavia l'idea di utilizzare del sale potrebbe essere un forte strumento per la rigenerazione dell'acque di condensa in assenza di gravità, dove le specie gassose e liquidi non avendo peso, rimarrebbero intimamente legate in un'unica miscela.

Altri sviluppi verranno indirizzati all'ottimizzazione del processo di deposizione del materiale foto catalitico sugli anelli rashing e sulla lastra di titanio. Diverse prove di deposizione dovranno essere testate e in futuro anche diversi materiali. Tutti i parametri del reattore di fotocatalisi dovranno essere ottimizzati: temperatura, altezza della lampada, portate e velocità di ricircolo.

Per conoscere le costanti cinetiche di rimozione dei contaminanti, si faranno prove con un solo contaminante, in modo da poter determinare la concentrazione nel tempo.

In questo modo sarà possibile capire a che d.d.p e intensità di corrente si hanno i migliori risultati. I test inoltre ci daranno un confronto tra il processo singolo, reattore fotocatalitico e cella elettrochimica, e il processo accoppiato. Il processo accoppiato dovrebbe dare migliori risultati perché permetterebbe di avere O<sub>2</sub> grati, utile come carrier traps, e ossidare quelle specie che per via elettrochimica non si ossidano, e viceversa in cella ossidare quelle che non si ossidano per fotocatalisi.

L'impianto in futuro sarà provvisto di un elettrodializzatore, che non solo abbatte l'eventuali soluzioni ioniche che non si è riuscito ancora ad ossidare, ma che produrrebbe una salamoia, che può essere usata per ripristinare la soluzione elettrolitica catodica.

# APPENDICE

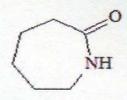
## Appendice 1: Composizione completa delle acque di condensa dei moduli spaziali

nome	formula	PM	mg/l	M	mg in 4 l	p [mg/cm <sup>3</sup> ]	ml	purezza ml introdotti	note
2-propanolo	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	60,1	46,297	0,0007703	185,188	785	0,2359	99	0,24
1,2 propandiolo	CH <sub>2</sub> OHCHOHCH <sub>3</sub>	76,1	45,234	0,0005944	180,936	1036	0,1746	98	0,18
etanolo	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46,1	8,181	0,0001775	32,724	807	0,0406	96	0,04
metanolo	CH <sub>3</sub> OH	32	3,737	0,0001168	14,948	792	0,0189	99,5	0,02
1,2 etandiolo	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH	62,1	10,224	0,0001646	40,896	1110	0,0368	100	0,04
caprolattame	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ONH	113,2	11,834	0,0001045	47,336	-	-	-	47,336 mg
acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH	60,1	14,614	0,0002432	58,456	1000	0,0585	0,5	1,95
acido glicolico	COHCOOH	76,1	10,194	0,000134	40,776	-	-	98	41,592
acido formico	HCOOH	46	7,239	0,0001574	28,956	1190	0,0243	85	0,03
acido propanoico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	74,1	3,916	5,285E-05	15,664	993	0,0158	99	0,02
acido isocitrico		192,1	0,576	2,998E-06	2,304	-	-	-	2,304 mg
acido lattico 2-idrossipropanoico	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	90,1	3,079	3,417E-05	12,316	1200	0,0103	100	0,01
formaldeide	HCOH	30	8,136	0,0002712	32,544	1090	0,0299	36	0,08
urea	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	60,1	2,415	4,018E-05	9,66	-	-	99,9	9,66 mg
4-idrossi4metil-2-pentanone	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> C(OH)CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	116,2	1,247	1,073E-05	4,988	938,5	0,0053	99	0,01
4-etilmorfolina	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ONCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	115,2	2,516	2,184E-05	10,064	900	0,0112	99	0,01
4 acetilmorfolina	COCH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO	129,2	1,092	8,452E-06	4,368	1116	0,0039	98	0,00
N-N dimetilformaamide	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	73,1	0,608	8,317E-06	2,432	942	0,0026	99,5	0,00
dibutil ammina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	129,2	0,566	4,381E-06	2,264	760	0,003	99	0,00
2 butossi etanolo	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	118,2	0,803	6,794E-06	3,212	902	0,0036	99	0,00
2 butossi-stossi etanolodietilene dicole monobutile etere	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	162,2	1,13	6,967E-06	4,52	967	0,0047	99	0,00
1-butanolio	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	74,1	0,937	1,265E-05	3,748	810	0,0046	100	0,00
acido esanoico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	116,2	0,582	5,009E-06	2,328	920	0,0025	99	0,00
acido ottanoico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	144,2	0,665	4,612E-06	2,66	910	0,0029	99	0,00
ione bicarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	33,17	0,0005438					
ione ammonio	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18	13,527	0,0007515					
ione cloruri	Cl <sup>-</sup>	35,5	1,465	4,127E-05					
ione potassio	K <sup>+</sup>	39,1	0,542	1,386E-05					
ione nitriti	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	46	0,517	1,124E-05					
ione zinco	Zn <sup>2+</sup>	65,4	0,65	9,939E-06					
ione magnesio	Mg <sup>2+</sup>	24,3	0,282	1,16E-05					

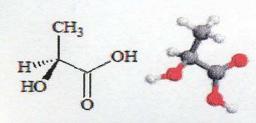
i cationi e gli anioni sono stati combinati tra loro in modo da non introdurre nel condensato nuovi composti. L'eccesso di NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e K<sup>+</sup> sono stati inclusi come NH<sub>4</sub>OH e KOH

formula	gr	gr introdotti
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] * 4 lit * PM NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,172	9,1737
eccesso di NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] - [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	0,000208 M
Calcolo NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (98% PM 80,04)		
[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] * 4 lit * PM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,0036	0,0037
eccesso di NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] - [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	0,000200 M
Calcolo ZnCl <sub>2</sub> (98% PM 136,28)		
[Zn <sup>2+</sup> ] * 4 lit * PM ZnCl <sub>2</sub>	0,0054	0,0055
eccesso di Cl <sup>-</sup>	[Cl <sup>-</sup> ] - 2 [Zn <sup>2+</sup> ]	0,00002139
Calcolo MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (99% PM 203,33)		
[Mg <sup>2+</sup> ] * 4 lit * PM MgCl <sub>2</sub>	0,00944	0,0095
eccesso di Cl <sup>-</sup>	[Cl <sup>-</sup> ] - 2 [Mg <sup>2+</sup> ]	-0,00000182
Calcolo KOH (85% PM 56,11)		
[K <sup>+</sup> ] * 4 lit * PM KOH	0,0031	0,0036
Calcolo NH <sub>4</sub> OH (sol 28% p 880 PM 35)		
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] * 4 lit * PM NH <sub>4</sub> OH	0,0280	0,114

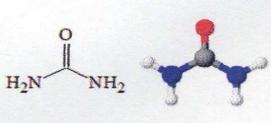
caprolattame



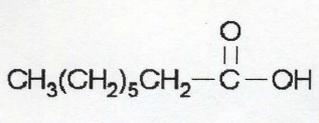
acido lattico/ac. 2-idrossipropanoico



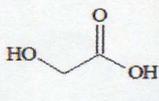
urea



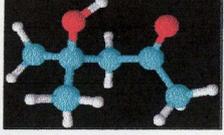
acido ottanoico



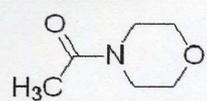
acido glicolico



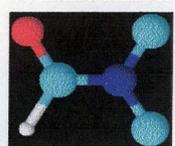
4-idrossi-4-metil-2-pentanone



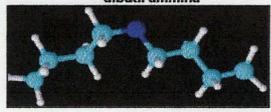
4 acetil morfolina



N-N dimetilformaamide



dibutil ammina



4-etilmorfolina



**Appendice 2: Tabella dei limiti di concentrazioni dei diversi parametri presenti nell'acqua stabiliti per la NASA**

Parameters	Symbol and Unit	Limit
<b>A. Organoleptic parameters</b>		
COLOR	Mg/l [Pt/C]	15
TURBIDITY	[mg/l] of SiO <sub>2</sub>	1
ODOR	Dilution rate at 25 °C	0
TASTE	Dilution rate at 25 °C	0
<b>B. Physical-Chemical parameters (maximum allowable concentration)</b>		
TEMPERATURE	°C	-
Hydrogen Ion concentration (pH)	pH unit	6.5 <x< 8.5
CONDUCTIVITY	[mS/cm] at 20 °C	750
Partcle Size	mm	-
Dissolved Gas	% saturation, 35 °C x 100 kPa	below saturation limit
Dissolved Oxygen	% O <sub>2</sub> saturation	> 75 %
Chloride	Cl [mg/l]	200
Sulphates	SO <sub>4</sub> [mg/l]	250
Silica	SiO <sub>2</sub> [mg/l]	250
Calcium	Ca [mg/l]	100
Magnesium	Mg [mg/l]	50
Sodium	Na [mg/l]	150
Potassium	K [mg/l]	12
Aluminium	Al [mg/l]	0,2
Dry residue/ Total solid	[mg/l]	400

<b>C. Substances undesirable in excess amounts</b>		
Nitrates	$\text{NO}_3^-$ [mg/l]	25
Nitrites	$\text{NO}_2^-$ [mg/l]	0,1
Ammonium	$\text{NH}_4^+$ [mg/l]	0,5
Nitrogen (Kjeldahl)	N [mg/l]	1
Total Organic Carbon (TOC)	C [mg/l]	0,5
Biochemical Oxygen Demand in 5 days BOD5	$\text{O}_2$ [mg/l]	1000
Hydrogen Sulphide	$\text{H}_2\text{S}$ [mg/l]	Undetectable organoleptically
Dissolved or emulsified hydrocarbons	[mg/l]	10
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ [mg/l]	1
Surfactants (reacting with methylene blue)	[mg/l] (lauryl sulphate)	200
Iron	Fe [mg/l]	300
Manganese	Mn [mg/l]	50
Copper	Cu [mg/l]	1000
Zinc	Zn [mg/l]	5000
Phosphorus	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mg/l]	5000
Fluoride	F [mg/l]	1000
Suspended solids	mg/l	None
Iodine (Total)	I [mg/l]	100
Barium	Ba [mg/l]	1000
Silver	Ag [mg/l]	80
<b>D. Toxic substances</b>		
Arsenic	As [mg/l]	10
Cadmium	Cd [mg/l]	5

Cyanides	CN [mg/l]	50
Chromium	Cr [mg/l]	50
Mercury	Hg [mg/l]	2
Nickel	Ni [mg/l]	50
Lead	Pb [mg/l]	50
Antimony	Sb [mg/l]	10
Selenium	Se [mg/l]	10
<b>VOC</b>		
Benzene	[mg/l]	5
Carbon tetrachloride	[mg/l]	5
1,2-dichloroethane	[mg/l]	5
1,1-dichloroethylene	[mg/l]	7
Para-dichlorobenzene	[mg/l]	75
1,1,1-trichloroethane	[mg/l]	200
trichloroethylene	[mg/l]	5
Vinyl Chloride	[mg/l]	1
Chloroform	[mg/l]	100 (THM)
Bromodichloromethane	[mg/l]	100 (THM)
Chlorodibromomethane	[mg/l]	100 (THM)
<b>E. Microbiological parameters</b>		
<b>Bacteria</b>		
Total Count at 37 °C	CFU/ml x 48 h	0
Total Count at 22 °C	CFU/ml x 48 h	1

Enteric bacteria	CFU/100 ml	0
Human pathogens	CFU/100 ml	0
<b>Viruses</b>		
Human pathogens	PFU/100 ml	0
<b>Yeast and moulds</b>		
Human pathogens	CFU/100 ml	0
<b>Other microorganisms</b>		
protozoans, algae, parasites, animalicules		0
<b>F. Minimal required concentration for softened water intended for human consumption</b>		
Total hardness	mg/l Ca or equivalent cations	100
Alkalinity	mg/l HCO <sub>3</sub>	30

## Appendice 3: Specifiche tecniche membrane di scambio cationiche



MEMBRANES INTERNATIONAL INC.

52 Goodviet Place, Glen Rock, NJ 07452 \* USA  
 Phone: 201-447-3044 / Fax: 201-447-2132  
[customerservice@membranesinternational.com](mailto:customerservice@membranesinternational.com)

[Back Home](#)

### CMI-7000 Cation Exchange Membranes Technical Specifications

Technical Specification	CMI-7000S	CMI-7000CR
	Single Sheet	Continuous Roll
<b>Functionality</b>	Strong Acid Cation Exchange Membrane	
<b>Polymer Structure</b>	Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene	
<b>Functional Group</b>	Sulphonic Acid	
<b>Ionic Form as Shipped</b>	Sodium	
<b>Standard Size : US</b> <b>: Metric</b>	48in x 120in 1.2m x 3.1m	48in x 120ft 1.2m x 37m
<b>Standard Thickness (mils)</b>	18±1	20±1
<b>Electrical Resistance (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b> <b>0.5 mol/L NaCl</b>	<30	<30
<b>Permselectivity (%)</b> <b>0.1 mol KCl/kg / 0.5 mol KCl/kg</b>	94	94
<b>Total Exchange Capacity (meq/g)</b>	1.3±0.1	1.3±0.1
<b>Water Permeability</b> <b>(ml/hr/ft<sup>2</sup>) @5psi</b>	<10	<20
<b>Mullen Burst Test strength (psi)</b>	>80	>80
<b>Thermal Stability (C°)</b>	90	90
<b>Chemical Stability Range (pH)</b>	1-10	1-10

#### Preconditioning Procedure

Membranes should be preconditioned by emersion in a salt solution or a solution similar to that of the intended application for several hours to allow for membrane expansion.

All information described in this bulletin is based upon tests and data believed to be reliable. It is the user's responsibility to determine performance and suitability of the products. No guarantee, expressed or implied, is made by Membranes International Inc., nor does Membranes International Inc. assume any liability for patent infringement arising from the use of these products.

Revised 06/07

[Back Home](#)

## Appendice 4: Specifiche tecniche Membrane di scambio anionico



MEMBRANES INTERNATIONAL INC.

52 Goodviet Place, Glen Rock, NJ 07452 \* USA  
 Phone: 201-447-3044 / Fax: 201-447-2132  
[customerservice@membranesinternational.com](mailto:customerservice@membranesinternational.com)

[Back Home](#)

### AMI-7001 Anion Exchange Membranes Technical Specifications

Technical Specification	AMI-7001S	AMI-7001CR
	Single Sheet	Continuous Roll
<b>Functionality</b>	Strong Base Anion Exchange Membrane	
<b>Polymer Structure</b>	Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene	
<b>Functional Group</b>	Quaternary Ammonium	
<b>Ionic Form as Shipped</b>	Chloride	
<b>Standard Size : US : Metric</b>	48in x 120in 1.2m x 3.1m	48in x 120ft 1.2m x 37m
<b>Standard Thickness (mils)</b>	18±1	20±1
<b>Electrical Resistance (Ohm.cm<sup>2</sup>) 0.5 mol/L NaCl</b>	<40	<40
<b>Permselectivity (%) 0.1 mol KCl/kg / 0.5 mol KCl/kg</b>	90	90
<b>Total Exchange Capacity (meq/g)</b>	1.0±0.1	1.0±0.1
<b>Water Permeability (ml/hr/ft<sup>2</sup>) @5psi</b>	<10	<20
<b>Mullen Burst Test strength (psi)</b>	>80	>80
<b>Thermal Stability (C°)</b>	90	90
<b>Chemical Stability Range (pH)</b>	1-10	1-10

#### Preconditioning Procedure

Membranes should be preconditioned by emersion in a salt solution or a solution similar to that of the intended application for several hours to allow for membrane expansion.

All information described in this bulletin is based upon tests and data believed to be reliable. It is the user's responsibility to determine performance and suitability of the products. No guarantee, expressed or implied, is made by Membranes International Inc., nor does Membranes International Inc. assume any liability for patent infringement arising from the use of these products.

Revised 06/07

[Back Home](#)

## Appendice 5: Specifiche Pompa P1 per la soluzione elettrolitica

	Specifica pompa - <i>Pump data sheet</i> - <i>Feuille de spécification</i>	SPC_0050
	<b>OMA20A</b>	

Pompa centrifuga orizzontale, monoblocco, albero a sbalzo, tenuta meccanica interna, bilanciata  
*Close coupled horizontal centrifugal pump, end suction, single stage, internal, balanced mechanical seal*  
*Pompe centrifuge horizontale, à un étage, garniture mécanique, équilibrée lubrifiée par le liquid pompé*

girante sospesa aperta <i>open overhung impeller</i> <i>roue ouverte en porte-à-faux</i>	Ø 82	Bocchelli aspirazione/mandata <i>Nozzles suction/discharge</i> <i>Bride aspiration/refoulement</i>	Portagomma - <i>Hose adaptor</i> - <i>Embout cannelé</i>	Ø 25 mm
			Flangia libera - <i>Backing ring</i> - <i>Bride libre</i>	DN20
			Filetto femmina - <i>Parallel threaded</i> - <i>Femelles taraudée</i>	1"
			Peso netto - <i>net weight</i>	5/9 kg
			Peso lordo - <i>gross weight</i>	7/15 kg
			Dimensioni - <i>dimensions</i>	50X25X25 cm

Motore elettrico trifase CVE  
*Three-phases electric motor TEFC*  
*Moteur électrique triphasés FVE*

KW 0,25 - 2800 rpm - IP55 - F/B Insulation class - Volt 400/430 -230/260 Hz 50

### Caratteristiche del liquido - *Liquid characteristics* - *Caracteristiques du liquide*

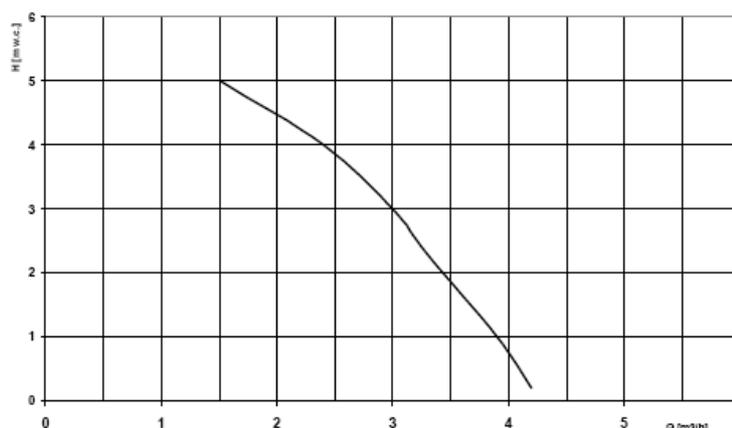
Nome - *name* - *nom*

Conc. % SG kg/m<sup>3</sup> Temp. °C Solid

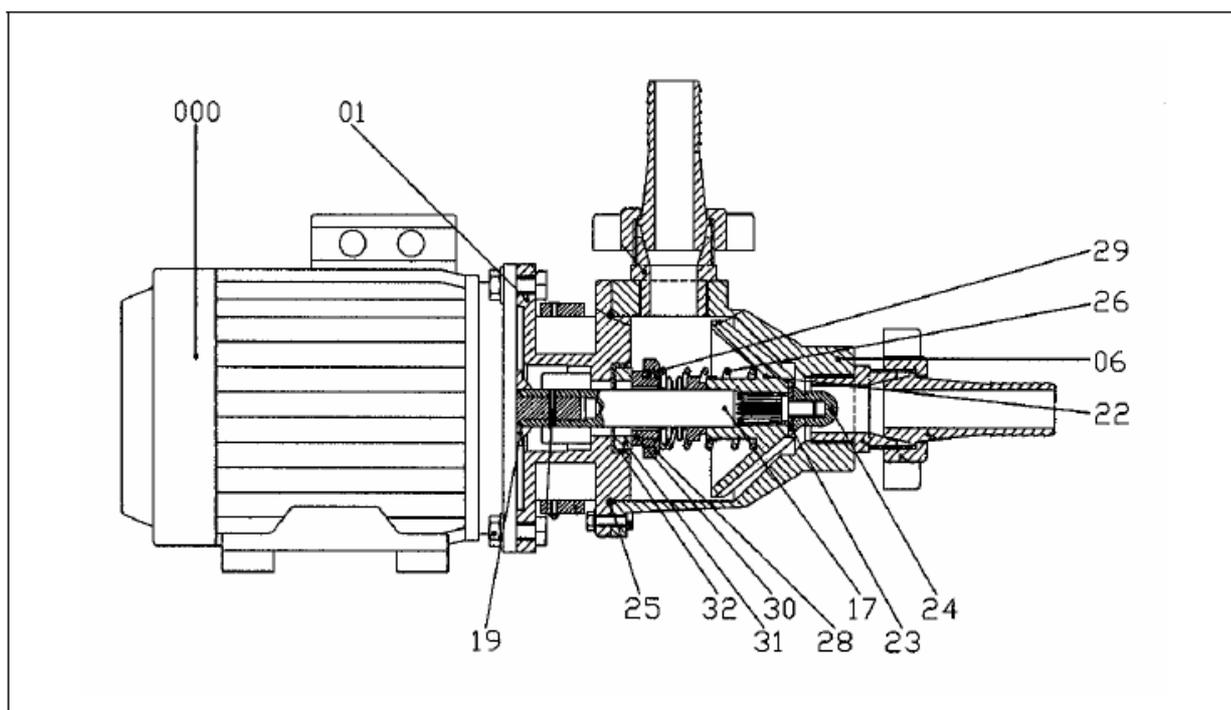
Servizio - *service*

### Caratteristiche di funzionamento - *Performance data* - *Données*

No	current		pot. ass.-ads. power-puiss. abs.		portata-delivery-débit		head	eff.	kw 0,25	kw 0,37	dB(A)
	V	A	KW	HP	l/min	m <sup>3</sup> /h	m w.c.	%	SG kg/m <sup>3</sup>	SG kg/m <sup>3</sup>	
1	400	0.53	0.22	0.29	65	3.9	1	5	1100	1680	≤ 75
2		0.46	0.21	0.28	55	3.3	2	10	1160	1760	
3		0.46	0.20	0.27	50	3.0	3	13	1340	1850	
4		0.46	0.19	0.25	40	2.4	4	14	1340	1950	
5		0.46	0.19	0.25	25	1.5	5	11	1340	1950	
6		0.40	0.16	0.21	0	0	6.5	0	1540	2000	
7											
8											
9											
10											



	Sezione con nomenclatura - <i>Sectional drawing with part list</i> Plan-coupe - <i>Schnittzeichnung</i>	SEZ_0060
	OMA20 PP	



item	Description - Beschreibung	material	qt
000	MOTORE - <i>Motor - Moteur - Motoren</i>		01
01	CASTELLETTO MOTORE - <i>Motor stool - Lanterne moteur- Antriebslaterne</i>	PP	01
06	CORPO POMPA - <i>Pump casing - Corps - Gehäuse</i>	PP	01
12/13	PORTAGOMMA - <i>Hose adaptor - Embout cannelé - Druckschlauchtulle</i>	PP	02
17/19	ALBERINO COMPLETO - <i>Shaft - Arbre - Welle</i>	PP/SS	01
22	GIRANTE - <i>Impeller - Roue - Laufrad</i>	PP	01
23	RONDELLA GIRANTE - <i>Washer - Rondelle - Dichtscheibe</i>	PTFE	01
24	DADO BLOCCAGGIO GIRANTE - <i>Impeller nut - Ecrou roue - Laufradmutter</i>	PP/BR	01
25	O RING	<input type="checkbox"/> EPDM <input type="checkbox"/> FPM	01
26/32	TENUTA MECCANICA - <i>Mechanical seal - Garniture mécanique Gleitringdichtung</i>	<input type="checkbox"/> PTFE/CER <input type="checkbox"/> PTFE/ SiC	01
39	COLLARE - <i>Stub - Collet - Bundbuschse</i>	PP	02
42	FLANGIA LIBERA - <i>Backing flange - Bride libre - Flansch</i>	PVC	02
51A/51L	BULLONERIA - <i>Bolt and nuts - Boulonnerie - Bolzen + Rondelle - Washers</i>	PP/SS/BR	SET

Bocchelli mandata/aspirazione <i>Suction/discharge nozzles</i> Bride spiration/refoulement <i>Sauganschluß/Druckanschluß</i>	<input type="checkbox"/> Portagomma - <i>Hose adaptor - Embout cannelé - Druckschlauchtulle</i>
	<input type="checkbox"/> Flangia libera - <i>Backing flange - Bride libre - Flansch</i>
	<input type="checkbox"/> Filetto femmina - <i>Female thread - Femelle taraudée - Gewinde</i>

\*\* Le guarnizioni in PTFE della bulloneria vanno sostituite ad ogni smontaggio  
 PTFE bolts and nuts wear washers must be replaced after every disassembly

## Appendice 6: Specifiche tecnica pompa P2 per l'acqua inquinata

	Specifica pompa - Pump data sheet - Feuille de spécification	SPC_0052
	<b>OMA30A</b>	

Pompa centrifuga orizzontale, monoblocco, albero a sbalzo, tenuta meccanica interna, bilanciata  
*Close coupled horizontal centrifugal pump, end suction, single stage, internal, balanced mechanical seal*  
 Pompe centrifuge horizontale, à un étage, garniture mécanique, équilibrée lubrifiée par le liquid pompé

girante sospesa aperta open overhung impeller roue ouverte en porte-à-faux	Ø 95	Bocchelli aspirazione/mandata Nozzles suction/discharge Bride aspiration/refoulement	Portagomma - Hose adaptor - Embout cannelé	Ø 30 mm
			Flangia libera - Backing ring - Bride libre	DN25
			Filetto femmina - Parallel threaded - Femelles taraudée	1"
			Peso netto - net weight	9/13 kg
			Peso lordo - gross weight	12/16 kg
			Dimensioni - dimensions	55X30X30 cm

Motore elettrico trifase CVE  
 Three-phases electric motor TEFC  
 Moteur électrique triphasés FVE

KW 0,55 - 2800 rpm - IP55 - F/B Insulation class - Volt 400/430 -230/260 Hz 50

### Caratteristiche del liquido - Liquid characteristics - Caracteristiques du liquide

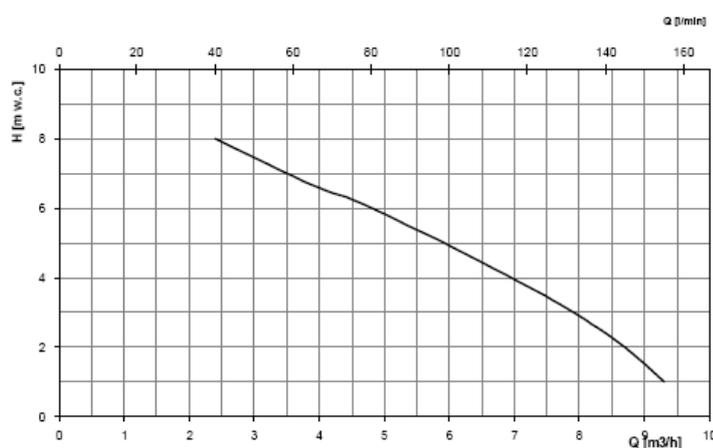
Nome - name - nom

Conc. % SG kg/m<sup>3</sup> Temp. °C Solid

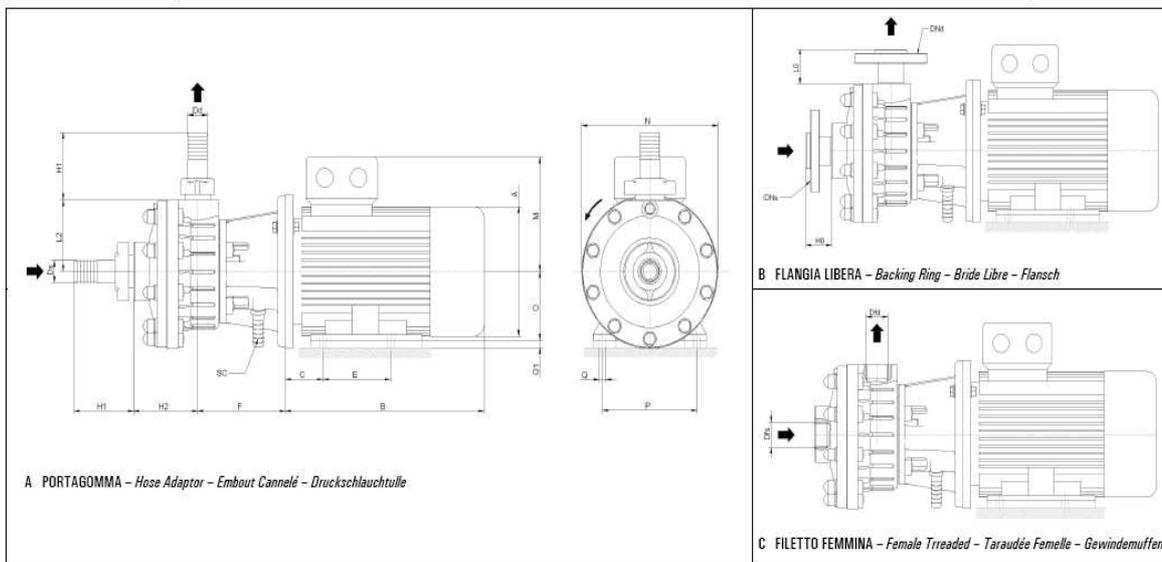
Servizio - service

### Caratteristiche di funzionamento - Performance data - Données

No	current	pot. ass.-ads. power-puiss.abs.		portata-delivery-débit		head	eff.	kw 0.55	kw 1.1	dB(A)
	V	A	kW	HP	l/min	m <sup>3</sup> /h	m w.c.	%	SG kg/m <sup>3</sup>	
1	400	1.16	0.48	0.64	155	9.3	1			
2		1.13	0.47	0.63	145	8.7	2	1145	1500	≤ 75
3		1.06	0.44	0.59	135	8.1	3	1170	1550	
4		1.06	0.44	0.59	120	7.2	4	1250	1650	
5		0.96	0.40	0.53	95	5.7	5	1250	1700	
6		0.96	0.40	0.53	75	4.5	6	1375	1700	
7		0.86	0.36	0.48	65	3.9	7	1375	1700	
8		0.86	0.36	0.48	40	2.4	8	1525	1900	
9		0.75	0.32	0.43	0	0	9	1525	1900	
10								1700	2000	



	Dimensioni di ingombro - Overall dimensions - Dimensions - Maßbild	ING_0061
	OMA30 PP	



Type	Motore - Motor			Dimensioni pompa/motore - Pump/motor dimensions													Aspirazione - mandata - Suction - Delivery									
	kW	Poles	Size	A	B	C	E	F	H <sub>2</sub>	L <sub>2</sub>	M	N	O	O <sub>1</sub>	P	Q	Dfs	H <sub>0</sub>	D1s	H <sub>1</sub>	D <sub>s</sub>	Dfd	L <sub>0</sub>	D1d	L <sub>1</sub>	Dd
OMA30A	0.55	2	71	134	210	45	90	129	95	95	115	200	71	30	112	7	1"	40	d32 DN25	90	30	1"	50	d32 DN25	90	30
OMA30AA	0.75	2	80	150	245	50	100	129	95	95	125	200	80	20	125	10	1"	40		90	30	1"	50		90	30
OMA30B	1.1	2	80	150	245	50	100	129	95	95	125	200	80	20	125	10	1"	40		90	30	1"	50		90	30
	1.5	2	90S	175	290	56	100	129	95	95	150	200	90	10	140	10	1"	40		30	30	1"	50		90	30

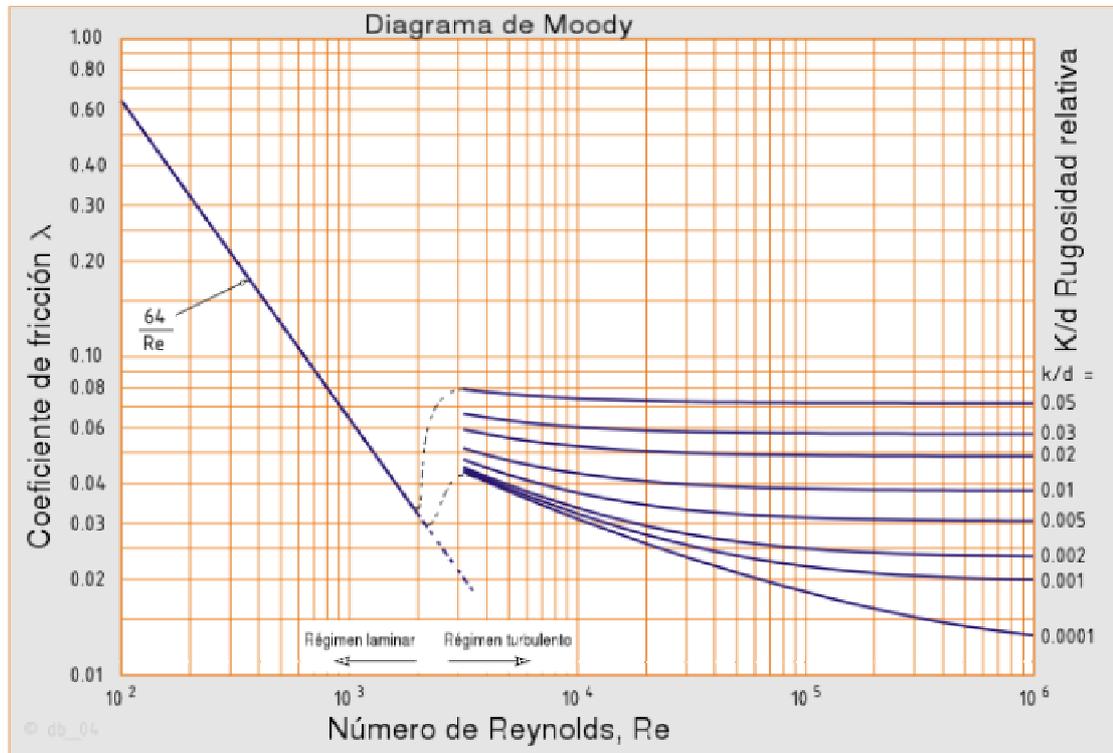
## Appendice 7: Specifiche tecniche Termoregolatore

Scheda tecnica	Pagine	Peso
E5CN/AN/EN Digital Temperature Controller Communications Functions	113	1134Kb
Temperaturregler E5CN - Datenblatt	22	380Kb
E5CN Data Sheet	24	782Kb
Digitale Temperaturregler E5CN/E5CN-U	24	1285kB
Manual	254	2290kB
Istruzioni	Pagine	Peso
Digital Temperature Controllers E5xN Data and User Instructions	48	1657kB

NB: Se hai avuto problemi con il download in background, deseleziona il box qui sotto

Consenti il download in background

Attributi	
Tipo	Valore
Serie	Digitale, On/Off, PID
Tipo di ingresso	Termocoppia K, J, T, E, L, U, N, R, S, B, PT100/JPT100 RTD
Tensione di alimentazione	da 100 a 240V c.a.
Range di temperatura	da -10 a 55°C
Tipo di uscita	Relè di controllo SPDT, relè allarme SPST-NO
Dim.	1/16 DIN

**Appendice 8: Diagramma di Moody**

## Appendice 9.- Dati pompe P1 e P2

### A MONTE DELLA POMPA

d tubazione di aspirazione mm		16	d tubazione di aspirazione mm circa 1 inch		20
<b>Dati pompa</b>			<b>Dati pompa</b>		
Q <sub>catalogo</sub> [m <sup>3</sup> /h]	5	Q <sub>catalogo</sub> [m <sup>3</sup> /h]	5	Q <sub>scelta</sub> [m <sup>3</sup> /h]	0,4
Q <sub>scelta</sub> [m <sup>3</sup> /h]	0,4	H [m]	8	P <sub>max</sub> [Kw]	0,55
H <sub>catalogo</sub> [m]	8	S tubo [m <sup>2</sup> ]	0,000201062	v tubo [m/s]	0,353677
P <sub>max</sub> [Kw]	0,25				
S tubo [m <sup>2</sup> ]	0,000201062				
v tubo [m/s]	0,552620038				
<b>NPSH<sub>d</sub></b>			<b>NPSH<sub>d</sub></b>		
P <sub>1</sub> [Kg/m <sup>2</sup> ]	10000	P <sub>1</sub> [Kg/m <sup>2</sup> ]	10000	Pv [Kg/m <sup>2</sup> ] a T=40 C	7397
Pv [Kg/m <sup>2</sup> ] a T=40 C	7397	Densità soluzione elettrolitica [Kg/m <sup>3</sup> ]	1000	h <sub>1</sub> (calcolato nelle peggiori condizioni)	0,27
Densità soluzione elettrolitica [Kg/m <sup>3</sup> ]	1000				
h <sub>1</sub> (calcolato nelle peggiori condizioni)	0,27				
<b>PERDITE DI CARICO</b>			<b>PERDITE DI CARICO</b>		
L tubo di aspirazione	0,35	L tubo di aspirazione	0,35	1 gomito a 90°	0,35
1 gomito a 90°	0,35	Re	8824,272063	Re	7059,418
Re	8824,272063	e/d per tubi in acciaio commerciale da 1 inch	2,00E-03	e/d per tubi in acciaio commerciale da 1 inch	2,00E-03
e/d per tubi in acciaio commerciale da 1 inch	2,00E-03	Coeff. di attrito f dal diagramma di Moody	0,026	coeff. di attrito f dal diagramma di Moody	0,026
Coeff. di attrito f dal diagramma di Moody	0,026	Perdite di carico m.c.a.	0,017705397	Perdite di carico m.c.a.	0,005802
Perdite di carico m.c.a.	0,017705397	<b>NPSH<sub>d</sub></b>	2,83972942	<b>NPSH<sub>d</sub></b>	2,860823
<b>NPSH<sub>d</sub></b>	2,83972942				

### A VALLE DELLA POMPA

Dati tubazione		Dati tubazione	
d tubazione di mandata mm	16	d tubazione di mandata mm	15
L eqv 9 gomiti a 90°	2,52	L eqv 10 gomiti a 90°	2,8
2 T normale	3,2	2 T normale	3,2
Valvola di regolazione mandata [m]	7	riduzione d/D=3/4 (1inch-3/4 inch)	0,28
Riduzione d/D=3/4 (25mm-18mm)	0,28	Valvola di regolazione mandata 3/4 inch [m]	6,5
Riduzione d/D=1/3 (18mm-1/4inch)	0,22	Flussimetro , 3/4 inch [m]	
S tubo [m <sup>2</sup> ]	0,000201062	riduzione d/D=1/3 (3/4inch-1/4 inch)	0,28
v tubo [m/s]	0,552620038	S tubo [m <sup>2</sup> ]	0,000177
		v tubo [m/s]	0,628759
<b>PERDITE DI CARICO</b>		<b>PERDITE DI CARICO</b>	
Lunghezza totale tubi [m]	2,92	Lunghezza totale tubi [m]	3
Lunghezza equivalente [m]	13,22	Lunghezza equivalente [m]	13,06
Dislivello, [m]	1,25	Dislivello, [m]	1,63
Re	8,82E+03	Re	9,41E+03
e/d per tubi in acciaio commerciale da 1 inch	2,00E-03	e/d per tubi in acciaio commerciale da 1 inch	2,00E-03
Coeff. di attrito f dal diagramma di Moody	0,025	coeff. di attrito f dal diagramma di Moody	0,025
Perdite di carico [m.c.a.]	0,392534479	Perdite di carico [m.c.a.]	0,539341
<b>Prevalenza Hm, [m.c.a.]</b>	1,642534479	<b>Prevalenza Hm, [m.c.a.]</b>	2,169341