

ELETTRODI LINEARI PER TECNICA DEPURATIVA DA METALLI PESANTI TRAMITE ELETTROCINESI (DEK): PROBLEMA IN VIA DI RISOLUZIONE

G.M.S. Losito, V. Pazzi, A. Trova, R. Mazzarelli

DICEA, Università di Firenze

È ben noto come la tecnica elettrocinetica (EK) per la decontaminazione dei suoli da metalli pesanti si presenti come uno strumento più efficace, sia in senso operativo ed economico che di impatto ambientale, rispetto alle più tradizionali tecniche di bonifica dei suoli (Acar Yalcin et al., 1993; Alloway, 1995). Tuttavia il metodo EK risulta ancora di limitata applicazione per problemi tecnologici quali costi operativi, costi di esercizio (sono richieste potenze dell'ordine dei MW), generazione di un campo elettrico "ad hoc", durata e manovrabilità degli elettrodi (Giannis et al., 2005; Kim et al., 2009; Marscia et al., 2007). A tale scopo gli studi sulla decontaminazione elettrocinetica (DEK), realizzati presso il Laboratorio di Geofisica Applicata del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale dell'Università di Firenze, sono volti all'ottimizzazione dei parame-

tri del processo: forma, dimensioni, materiale e struttura degli elettrodi, forma d'onda del segnale applicato (Losito et al., 1998; Losito et al., 2002). In questo lavoro si presenta lo stato dell'arte relativamente al problema "elettrodi". I primi elettrodi testati (2000) sono stati barre cilindriche in acciaio inox ($\varnothing=2$ mm) impiegate per la DEK su campioni di sabbia, in contenitori di forma cilindrica ($L=300$ mm, $\varnothing=32$ mm), inquinati con Zn: la scelta del materiale era stata fatta per limitare i processi ossido-riduttivi in gioco. Sebbene questa esperienza a piccola scala avesse evidenziato all'anodo la presenza di macchie dovute a fenomeni ossidativi, sono stati realizzati tondini trafilati di acciaio inox AISI 304 ($\varnothing=5$ mm) da testare come elettrodi per il modello a scala ridotta (contenitore in plastica 1m x1.2 m x0.8 m). Questa prova ha mostrato l'inadeguatezza del materiale: infatti dopo soli cinque giorni di processo l'elettrodo a potenziale maggiore si è rotto per corrosione (Losito et al., 2001). La scelta del materiale costituente gli elettrodi, quindi, è ricaduta sulla grafite, che offre ottima conducibilità elettrica ed è ovviamente inerte nei confronti dei fenomeni ossidativi, propri dei metalli. Sono stati testati (2001-2003) su campioni in contenitori cilindrici ($L=300$ mm, $\varnothing=32$ mm) di sabbia silicea pulita tre diversi tipi di elettrodi in carbonio: a) "ciuffetti" in fibra di carbonio, b) barre in grafite ($L=125$ mm, $\varnothing=2$ mm), c) barre in grafite ($L=150$ mm, $\varnothing=6$ mm) (Angelini et al., 2003b) (Fig. 1). I primi (Fig. 1a) hanno mostrato ottime caratteristiche in termini di conducibilità elettrica e assenza di polarizzazione di elettrodo, ma non sono stati impiegati in ulteriori prove a scala maggiore, data la difficoltà di realizzazione. Anche gli altri due tipi di elettrodo (Fig. 1b-c) hanno dato buoni risultati e sono stati utilizzati per le prove a piccola scala su campioni inquinati con Cr^{6+} : durante queste prove gli elettrodi a diametro minore hanno mostrato fragilità meccanica (spanciatura per sovra idratazione) per cui nelle successive prove a scala ridotta (contenitore in plastica 1m x1.2 m x0.8 m) sono stati utilizzati solo quelli di diametro maggiore; tuttavia, sempre dopo cinque giorni di processo, hanno mostrato lo stesso problema (Angelini et al., 2003a).

Di recente (2008-2009) l'attenzione alle nuove tecnologie di produzione di materiali in carbonio (settore tessile, navale, dell'edilizia e produttori specifici di materiali in carbonio per altiforni) ha portato alla selezione dei seguenti tipi di materiale per test di laboratorio: 1) barre a sezione circolare in fibra di carbonio usate per rafforzare i vetri; 2) spazzole in carbonio "per motorino di avviamento"; 3) barre in Fibra di Carbonio pultrusa con resina poliester-vinilestere prodotte dalla ECT srl; 4) tessuto secco in Fibra di Carbonio Unidirezionale da 300 gm^{-2} prodotto dalla ECT srl; 5) barra in grafite del tipo ®Sigraform HLM prodotte dalla SGL Carbon Group (Fig. 1d-m).

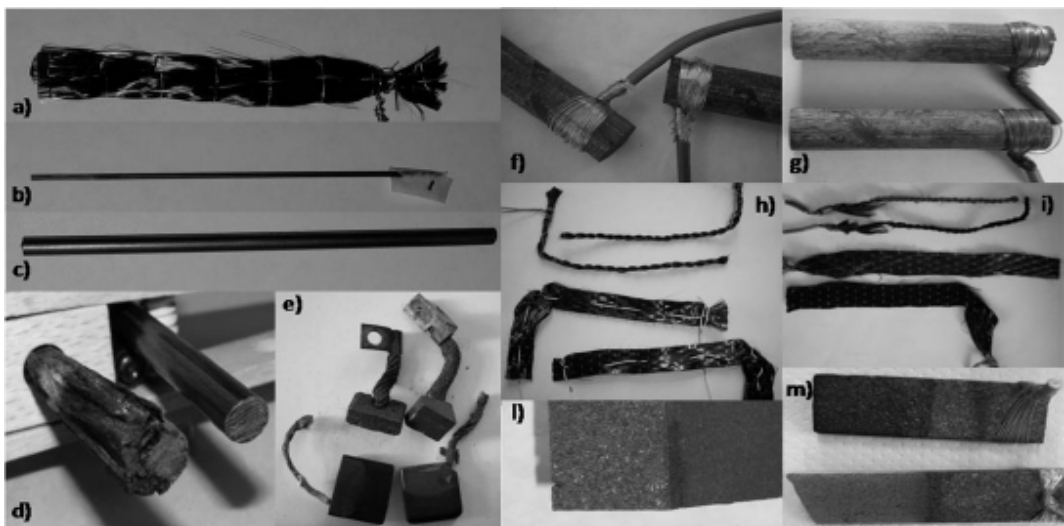


Fig. 1 – Elettrodi lineari testati dal 2001 al 2009.

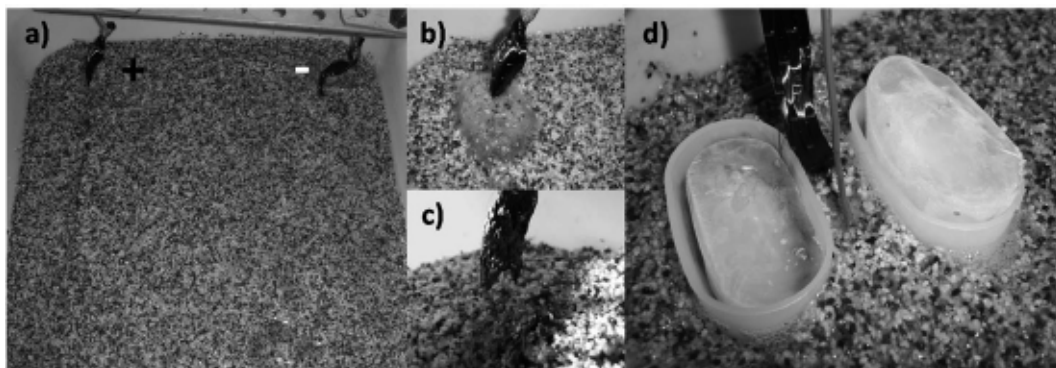


Fig. 2 – Test a scala ridotta di elettrodi lineari in tessuto secco.

Il test è consistito nell'elettrolisi a corrente continua di una soluzione salina in modo da operare in un ambiente peggiore rispetto alle reali condizioni di utilizzo. Le barre a sezione circolare ($L=160$ mm, $\varnothing=8$ mm) dopo solo otto ore di processo hanno subito un'evidente alterazione meccanica (le fibre di carbonio hanno perso compattezza): le barre non sono adatte per realizzare elettrodi per la DEK (Fig. 1d). L'elettrolisi mediante spazzole "per motorino di avviamento" (190 mm x 116 mm x 40 mm) ha dimostrato l'inadeguatezza delle stesse dato che, già dopo un'ora, si è evidenziata la presenza di un deposito di polvere carboniosa sotto l'elettrodo a tensione maggiore (Fig. 1e). Dalla barra a sezione circolare in Fibra di Carbonio a matrice epossidica prodotta dalla ECT srl ($L=200$ mm; $\varnothing=12$ mm) sono stati ricavati gli elettrodi test ($L=50$ mm; $\varnothing=12$ mm) (Fig. 1f): l'esperienza ha dimostrato un'elevata resistenza meccanica (assenza di perdita di materiale dagli elettrodi), ma una scarsa conducibilità elettrica, dovuta alla presenza della matrice epossidica utilizzata per la coesione della grafite, che rende il materiale non idoneo all'impiego nel settore della DEK (Fig. 1g). Il tessuto secco in Fibra di Carbonio Unidirezionale da 300 gm² prodotto dalla ECT srl è stato utilizzato per ottenere due tipologie di elettrodi test: a) ritorto a mano ($L=70$ mm, $\varnothing=3$ mm), b) tessuto tal quale ($L=125$ mm, $h=18$ mm) (Fig. 1h). Entrambi hanno dimostrato ottima conducibilità elettrica, ma bassa resistenza meccanica (tessuto sfibrato) (Fig. 1i): in considerazione di ciò e del fatto che da un punto di vista operativo la flessibilità propria del tessuto è preferibile alla rigidità degli altri tipi di elettrodo (maggiore adattabilità al terreno) sono state eseguite ulteriori prove su questo tessuto su terreno. Inoltre, si è deciso di indirizzare l'indagine di mercato nel settore tessile per trovare produttori di corde in carbonio, dal momento che la scarsa resistenza meccanica degli elettrodi ritorti a mano poteva essere imputata allo stress subito dal materiale durante la manipolazione. Gli ultimi elettrodi sperimentati per l'elettrolisi sono stati ricavati da una barra in grafite del tipo ®Sagraform HLM (forma prismatica a base triangolare 15 mm x 20 mm x 25 mm, $h=50$ mm) (Fig. 1j): l'alta conducibilità e l'ottima resistenza meccanica (Fig. 1m) hanno suggerito di utilizzare questo tipo di materiale in uno studio a media scala per l'ottimizzazione della forma d'onda del segnale di tensione da applicare. L'elevata rigidità e la scarsa manovrabilità del materiale ne limita però l'impiego a esperienze a scala di laboratorio.

La prima esperienza a scala ridotta con terreno leggermente sovra-saturo non inquinato è stata condotta con elettrodi ricavati da tessuto secco in Fibra di Carbonio Unidirezionale da 300 gm² prodotto dalla ECT ($L=280$ mm, $h=18$ mm): dopo circa sedici ore di energizzazione si sono osservate, in superficie, molte "bollicine" lungo entrambi gli elettrodi e in prossimità del polo positivo una colorazione brunastra del terreno (Fig. 2a-b). Al termine della prova (durata totale 21 h) l'elettrodo positivo era completamente disgregato in corrispondenza del punto di emergenza dal terreno (Fig. 2c). Considerando i processi chimici che si generano all'anodo durante il processo elettrochimico, ed in particolare la reazione che avviene tra il C dell'elettrodo e l'O₂ prodotto dal processo elettro-



Fig. 3 – Elettrodi lineari in filato di pasta di nylon e carbonio tessuto a corda.

litico, si è avanzata l'ipotesi che, riducendo la concentrazione di O_2 presente all'anodo, la "vita media" dell'elettrodo in grafite potesse aumentare, permettendo quindi di utilizzarlo per un tempo più lungo. Per ottenere ciò sono state avanzate tre ipotesi: 1) ridurre la temperatura nell'intorno dell'anodo (Legge di Henry), 2) realizzare un sistema di areazione/aspirazione locale dell'aria, 3) trovare eventuali catalizzatori di processo. Sono state quindi condotte esperienze per la validazione della prima ipotesi (Fig. 2d), che hanno dato ottimi risultati in quanto il processo di degrado dell'elettrodo è stato notevolmente rallentato; tuttavia il sistema, anche se efficace, risulta costoso e difficilmente applicabile in situ. Inoltre ricerche in corso presso diversi laboratori chimici valutano metodi chimici alternativi. Ricerche di mercato in campo tessile ha portato ad individuare nella Pozzi Electa spa la ditta in grado di realizzare un tessuto a corda: ricordiamo a tale proposito che per lavorare con il filato di carbonio sono necessari particolari macchinari, dal momento che il filato in carbonio si "spela" e si rompe facilmente e di conseguenza è difficile trovare ditte che siano disposte ad investire in questo campo. Gli elettrodi ($L=400$ mm, $\varnothing=10$ mm) che fino a questo momento sono stati prodotti e testati sono costituiti da una pasta di carbonio e nylon che si è rivelata molto resistiva, ma con un miglioramento notevole delle caratteristiche meccaniche (Fig. 3). Sono quindi in fase di progettazione e realizzazione corde con un'anima in nylon rivestita con filato di carbonio puro e/o filati misti di carbonio puro e pasta di carbonio.

Ringraziamenti. Si ringrazia la Pozzi Electa spa per aver messo a disposizione le proprie competenze e professionalità nella realizzazione di tessuti. Si ringrazia la SGL Carbon Group e la ECT srl per aver messo a disposizione il proprio materiale.

Bibliografia

- Acar Yalcin B., Alshawabkeh Akram N., Gale Robert J.; 1993: Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. Waste Management, vol.13, 141-151.
- Alloway B.J Ed.; 1995: Heavy Metals in soils. Blackie Academic and Professional, London.
- Angelini R., Cherubini F., Corsinovi S., Losito G., Trova A., 2003a: Bonifica elettrocinetica di terreni da metalli pesanti: sperimentazione su modello in scala ridotta. Atti del 22° Convegno Nazionale NGGTS, 3 EAGE SEG. Roma, 287-289.
- Angelini R., Cherubini F., Corsinovi S., Losito G., Trova A., 2003b: Mobilizzazione elettrocinetica e proprietà elettriche di campioni di sabbia inquinata da metalli pesanti. Atti del 22° Convegno Nazionale NGGTS, 3 EAGE SEG. Roma, 289-291.
- Giannis A., Gidarakos E.; 2005: Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. B123, 165-175.
- Kim D., Ryu B., Park S., Seo C., Baek K.; 2009: Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. Journal of Hazardous Materials, B165, 501-505.
- Losito G., Trova A., D'Urso I.; 1998: Frequency and DC electrical behaviour of polluted sediments in industrial areas: field and laboratory investigations. EEGS Barcelona (Spagna).

- Losito G., Cherubini F., Trova A.; 2001: Electrokinetic decontamination of metal polluted soils: laboratory and field experiments. II Int. Workshop on Geo-Electro-Magnetism, Lerici (La Spezia), 41.
- Losito G., Angelini R.; 2002: Physical Parameters Activating Electrical Signal Distortions In Polluted Soils. *Annals of Geophysics*, Vol.45, 207217.
- Mascia M., Palmas S., Polcaro A.M., Vacca A., Muntoni A.; 2007: Experimental study and mathematical model on remediation of Cd spiked kaolinite by electrokinetics. *Electrochimical Acta*, vol. 52, Issue 10, 3360-3365.