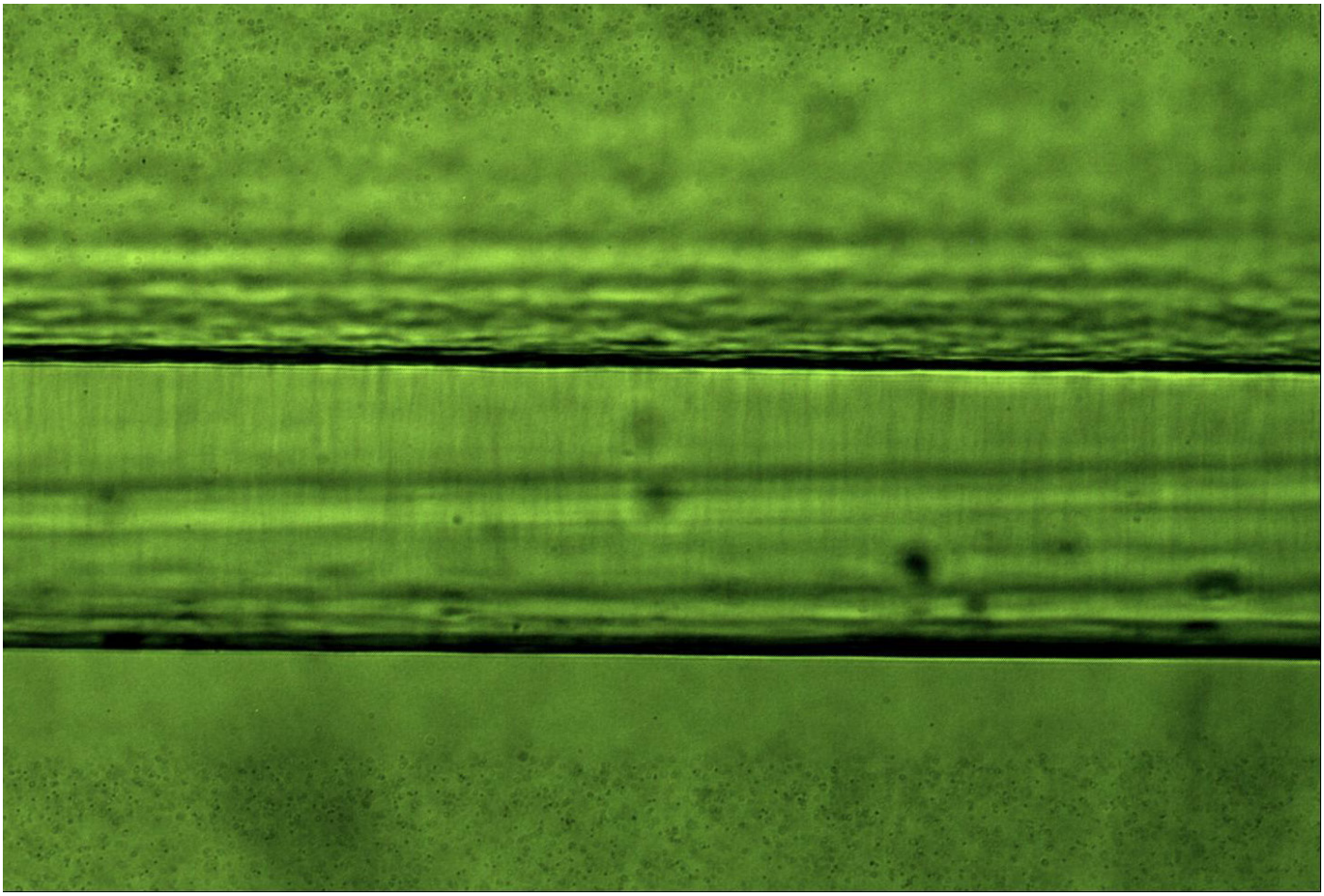
FASE SPERIMENTALE

Acqua interfacciale e Exclusion Zone <
Vortex Technology <



La fase di ricerca sul comportamento dell'acqua in natura sia a livello macroscopico che molecolare ha condotto ad individuare una serie di tecnologie di trattamento particolarmente interessanti poiché basate esclusivamente su principi fisici: la **vortex technology** e l'affinamento tramite il fenomeno dell'**exclusion zone** (EZ) osservato in prossimità di superfici idrofile.

È stata quindi avviata una fase di sperimentazione durante la quale sono stati progettati e realizzati alcuni prototipi con cui testare l'efficacia dei due fenomeni.

I primi risultati sperimentali, svolti per verificare l'efficienza di questo sistema nella purificazione dell'acqua, sono incoraggianti poiché dimostrano la capacità di trattare acqua con differenti livelli di contaminazione, con una riduzione della torbidità del 52% e dell'assorbanza di oltre il 99%.
Tali risultati costituiscono quindi la base per lo sviluppo ulteriore di queste tecnologie.
Come anticipato, infatti, questo percorso di ricerca non si esaurirà con la conclusione del Dottorato, ma proseguirà con l'obiettivo di realizzare un prototipo reale funzionante.

ACQUA INTERFACCIALE E EXCLUSION ZONE

Sulla base del principio dell'Exclusion Zone studiato e descritto da Pollack (2001), è stato sviluppato un sistema di trattamento dell'acqua che ha l'obiettivo di escludere le sostanze disciolte in essa mediante la formazione spontanea della zona di esclusione in prossimità di superfici idrofile.
Si tratta di un fenomeno di autodepurazione in cui il sistema filtrante è costituito prevalentemente dall'autorganizzazione strutturale delle molecole d'acqua.

L'aspetto maggiormente innovativo della tecnologia di purificazione basata sul fenomeno dell'Exclusion Zone risiede nel fatto che l'acqua si auto depura spontaneamente a temperatura e pressione ambiente, senza l'utilizzo di alcun sistema filtrante.
È interessante inoltre considerare che l'acqua interfacciale ha caratteristiche molto simili a quella che si trova nell'organismo umano, lasciando presupporre una possibile implicazione positiva di questo tipo di trattamento sull'acqua che sarà in contatto con il corpo umano. Tuttavia, questo aspetto è ancora in fase di studio.

Grazie a un semestre trascorso presso il Pollack Laboratory (Bioengineering Department - University of Washington - UW, Seattle, WA) si è presentata la possibilità di approfondire questo fenomeno e di testare e sviluppare nuovi prototipi con cui purificare l'acqua.

L'esperienza presso la UW è iniziata quindi con l'osservazione del fenomeno e del funzionamento del primo e unico prototipo realizzato dal gruppo di ricerca coordinato da Prof. Pollack.
Grazie ad un'intensa fase di osservazione e sperimentazione iniziale è stato possibile confermare le ipotesi avanzate in precedenza (Klyuzhin et al., 2008) e mettere in luce le variabili su cui intervenire per migliorare l'efficienza del prototipo.

La prima fase della sperimentazione è stata quindi dedicata alla comprensione della dinamica del processo e alla misurazione delle variabili che influenzano la dimensione dell'exclusion zone.

Per l'osservazione del fenomeno dell'Exclusion Zone è stato utilizzato come materiale idrofilo il Nafion di DuPont, un fluoropolimero-copolimero costituito da tetrafluoroetilene solfonato, che viene spesso utilizzato come conduttore di protoni nelle celle a combustibile a membrane a scambio protonico (PEM).
Come tracciante sono state usate delle microsfere di lattice carbossilato (Polybead, Polyscienced Inc.; coefficiente di variazione del 5%) di varie dimensioni (da 0,5 µm a 20 µm) in soluzione con differenti tipologie di acqua (Acqua deionizzata, acqua potabile, acqua minerale, acqua di lago, etc.).

Formazione dell'EZ con varie tipologie di acqua

Poiché l'obiettivo principale della sperimentazione è la verifica e la messa a punto di un sistema di purificazione dell'acqua che sfrutti il fenomeno dell'Exclusion Zone, è stata verificata l'efficacia del sistema con differenti tipologie di acque.
Come noto, la presenza di sali riduce la formazione dell'Exclusion Zone (Zheng, 2006) e quindi, questa variabile potrebbe influire notevolmente sull'efficienza del sistema di purificazione stesso.

Una prima osservazione è stata condotta valutando il fenomeno con tre tipologie di acque:

1. Soluzione di 15ml acqua distillata (conducibilità elettrica 3-5 µS cm-1) e 2 gocce di microsfere da 1um di polybead carboxylate.

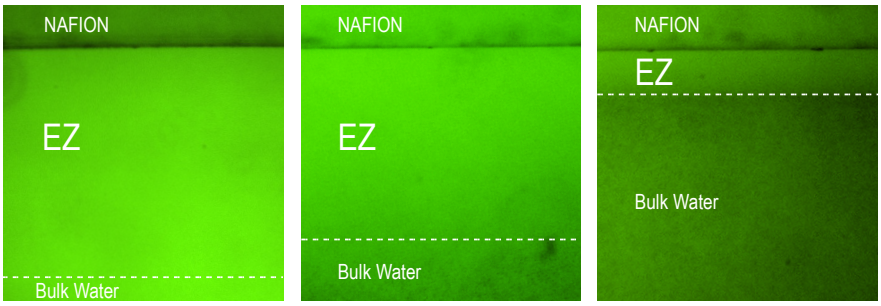
2. Soluzione di 15ml acqua potabile (conducibilità elettrica 35-40 µS cm-1) e 2 gocce di microsfere da 1um di polybead carboxylate.

3. Soluzione di 15ml acqua non potabile (conducibilità elettrica 75-80 µS cm-1) e 2 gocce di microsfere da 1um di polybead carboxylate.

La soluzione (5 ml) è stata versata in una piastra di Petri contenente un tubo di Nafion da 1 mm (diametro) e lungo 10 mm.

L'osservazione è stata ripetuta per tre volte per ciascuna soluzione. A parità di condizioni il fenomeno di esclusione è visibile con tutte

e tre le tipologie di acqua.
Tuttavia, la soluzione N.3 (acqua non potabile) presenta un'Exclusion Zone meno estesa confermando che la dimensione dell'EZ dipende dalle caratteristiche della soluzione.



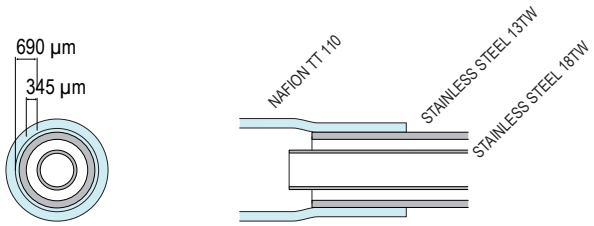
1 DI water **2** DRINKABLE water **3** NOT-DRINKABLE water

Sperimentazione sul primo prototipo di Klyuzhin

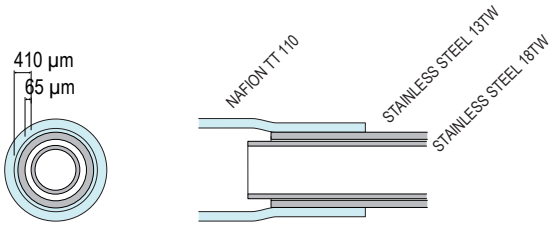
Una volta osservato il fenomeno in maniera statica, l'attenzione è stata rivolta al funzionamento del sistema di purificazione con l'obiettivo principale di replicare i risultati ottenuti in precedenza (Klyuzhin et al., 2008).

Il primo prototipo disegnato da Klyuzhin è in grado di produrre dai 2 ai 3 ml/hr, una quantità di acqua molto ridotta, ma sufficiente per valutare le dinamiche e l'efficienza del sistema di filtrazione.
Per semplicità si fa qui riferimento al prototipo OLD-A e al prototipo OLD-B per indicare i due prototipi in grado di ospitare il tubo di Nafion di diametro interno 2,65 mm (TT110) e caratterizzati da differenti geometrie dell'estrattore interno come riportato in figura.

PROTOTYPE - OLD A

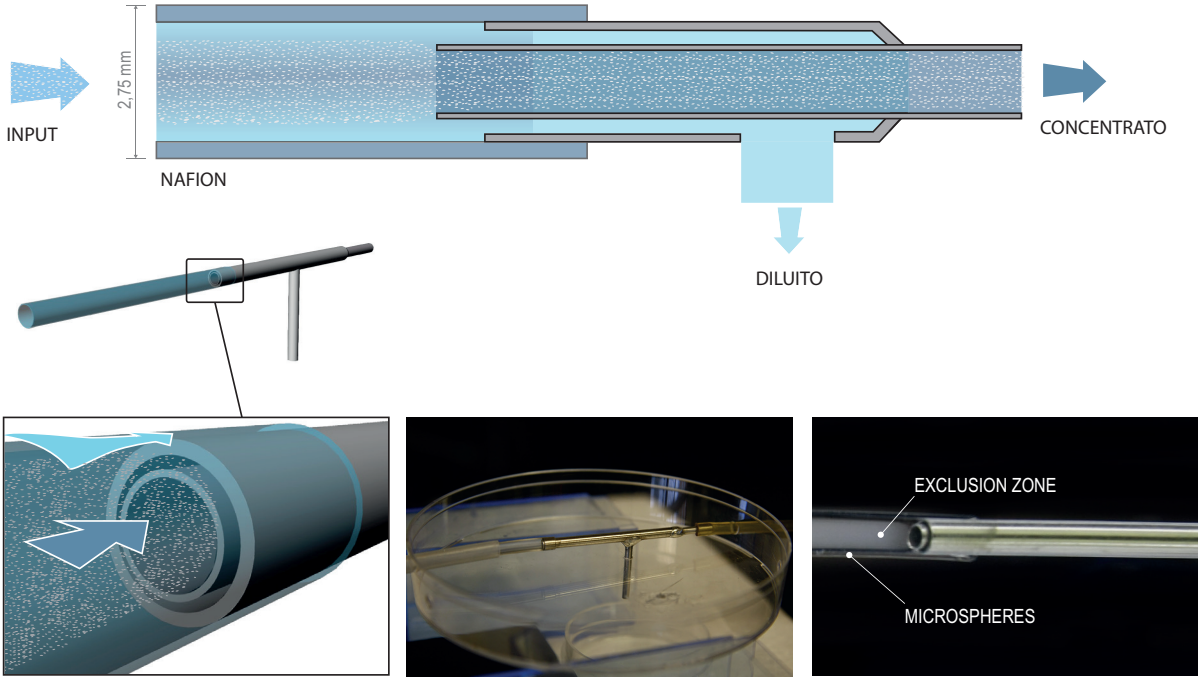


PROTOTYPE - OLD B



Geometrie dei due prototipi realizzati da Klyuzhin caratterizzati da dimensioni dell'estrattore interno differenti.

Il sistema si compone di un tubo di Nafion che funge da superficie idrofila al cui interno è inserito un estrattore in acciaio inox per separare le due frazioni di acqua (EZ e bulk water).
Il flusso viene regolato mediante una depressione creata da due syringe pumps poste in uscita dal sistema secondo lo schema riportato in figura.



Setup sperimentale con cui sono stati effettuati i test preliminari sulla base di quanto riportato da Klyuzhin (2008)

Grazie ad una soluzione di microsfere di lattice carbossilato (Polybead, Polyscienced Inc.; coefficiente di variazione del 5%) in acqua deionizzata, è stato possibile osservare al microscopio il comportamento delle particelle durante il flusso.
L'efficacia di separazione è stata testata misurando in via preliminare la concentrazione di microsfere sia nella frazione di acqua diluita che nella frazione concentrata.
Con l'ausilio di una camera contacellule, comunemente adottata per il conteggio delle colonie batteriche, è stato possibile valutare un'efficacia di separazione delle particelle compresa in un intervallo tra 100: 1 e 130: 1 come mostrato in figura.

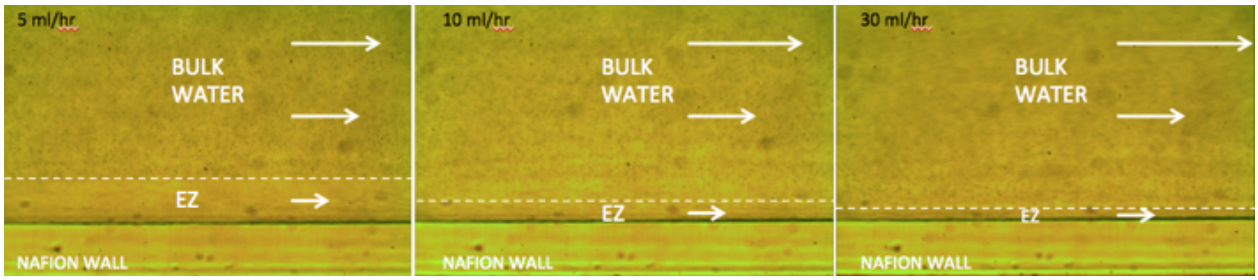
I risultati ottenuti si avvicinano molto a quelli di Klyuzhin (2008) confermando l'affidabilità del sistema.

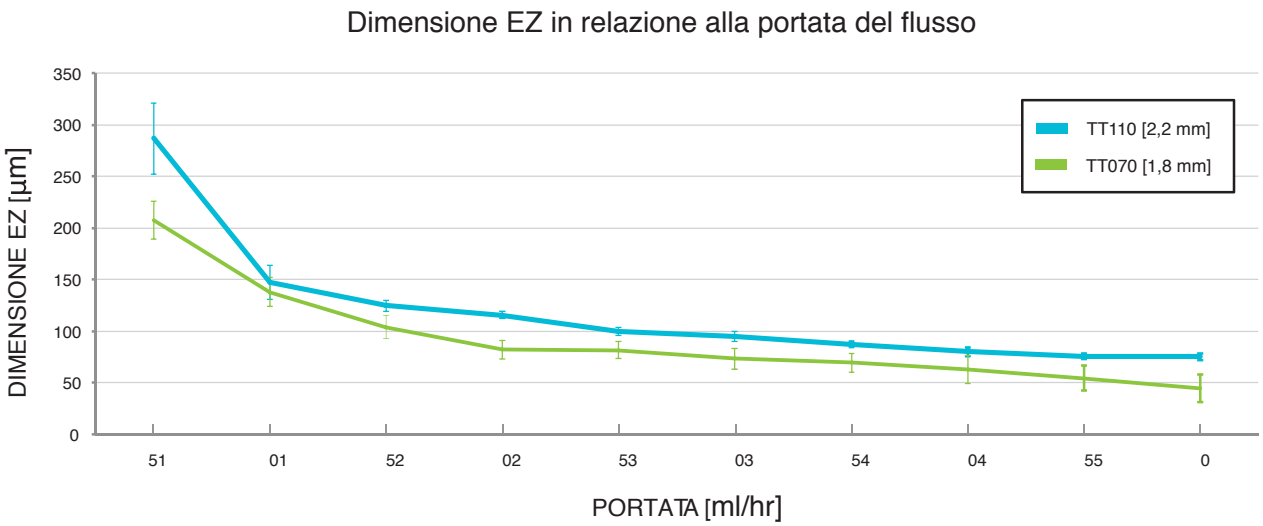
A questo punto il prototipo è stato sottoposto ad una serie di test con varie tipologie di acque per valutare l'effettiva purificazione con presenza di contaminanti vari.
Nello specifico sono state testate l'acqua non potabile del rubinetto del laboratorio e l'acqua prelevata dal lago di Washington.
L'efficacia della purificazione è stata valutata misurando la conducibilità elettrica, la torbidità e la presenza di composti organici disciolti.
I risultati sono stati incoraggianti e hanno confermato l'efficacia di purificazione del sistema in grado di separare le sostanze in forma ionica disciolte e le particelle presenti nell'acqua di ingresso.

Nuovi Prototipi per incrementare l'efficienza

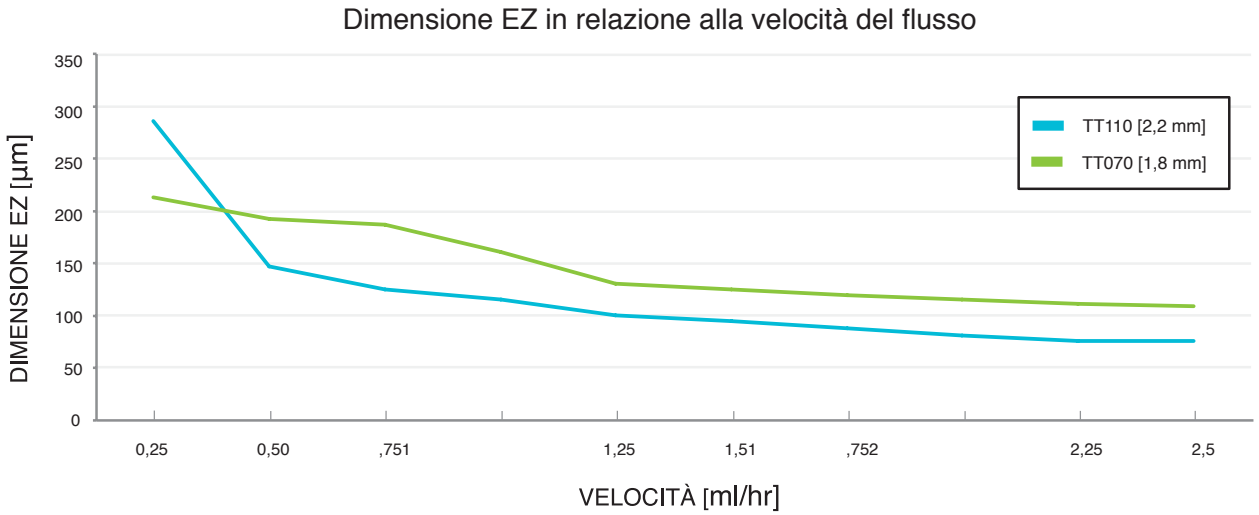
Il lavoro si è quindi concentrato sul tentativo di incrementare le prestazioni del sistema attraverso la progettazione di nuovi prototipi in grado sia di aumentare il livello di purificazione dell'acqua in uscita sia di trattare portate d'acqua maggiori.
Per semplicità si è scelto di continuare a lavorare sul semilavorato tubolare in Nafion, con la possibilità in seguito di ricercare materiali alternativi e nuove geometrie.

Per definire le geometrie ottimali dei nuovi prototipi sono stati eseguiti dei test con cui valutare la variazione della dimensione dell'Exclusion Zone in base alla portata e alla velocità del flusso.
Nello specifico, la valutazione è stata eseguita su due tipologie di tubi di Nafion, TT110 e TT070 rispettivamente di diametro interno di 2,2 mm e 1,8 mm, in modo da valutare eventuali relazioni rispetto al diametro del tubo.
La valutazione della riduzione della dimensione dell'EZ in relazione all'aumentare della portata ha confermato i risultati riportati in precedenza da Klyuzhin (2008), ovvero che, a parità di portata del flusso, l'EZ è maggiore nel tubo di dimensioni maggiori.





Dimensione della Exclusion Zone in relazione alla portata della soluzione all'interno di due tubi di Nafion a confronto (TT110 e TT070).



Dimensione della Exclusion Zone in relazione alla velocità del flusso della soluzione all'interno di due tubi di Nafion a confronto (TT110 e TT070).

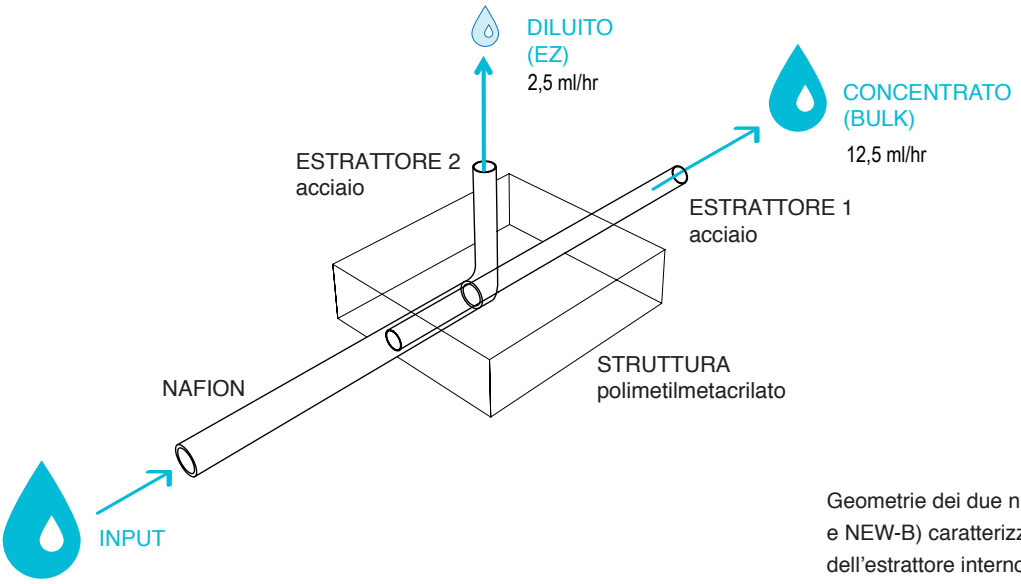
Tuttavia, valutando la dimensione dell'EZ a differenti velocità del flusso è emerso chiaramente che il tubo di dimensioni inferiori (TT070) mantiene un'EZ maggiore per basse velocità, nonostante la riduzione evidente della zona di esclusione all'aumentare della velocità del flusso.

Queste osservazioni sono state molto utili per determinare il

bilanciamento ottimale tra velocità del flusso e dimensione della zona di esclusione e quindi identificare le geometrie più efficaci per disegnare il nuovo prototipo.

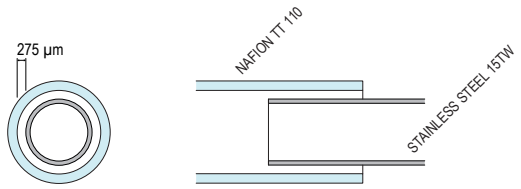
Prototipi NEW-A e NEW-B

Sono stati quindi realizzati due nuovi prototipi (NEW-A e NEW-B) composti di un'unica camera di separazione (e quindi dalla capacità di 3 ml/hr per la frazione diluita), in grado di ospitare i tubi di Nafion di diametro interno 2,65 mm (TT110) e caratterizzati da differenti geometrie dell'estrattore interno.

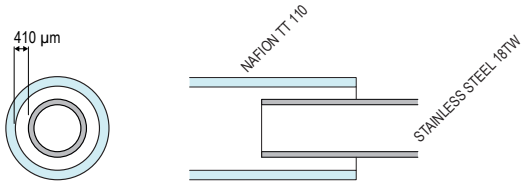


Geometrie dei due nuovi prototipi (NEW-A e NEW-B) caratterizzati da dimensioni dell'estrattore interno differenti.

PROTOTIPO NEW B



PROTOTIPO NEW A



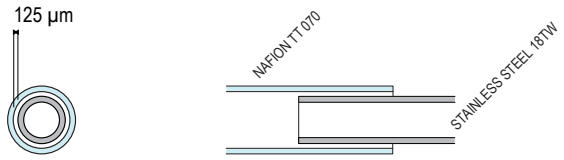
Prototipo NEW-Piccolo

Sulla base dei risultati delle osservazioni preliminari sono stati realizzati anche altri prototipi in grado di ospitare tubi di Nafion di diametro ridotto (TT60 e TT70).

Tuttavia, per via degli strumenti a disposizione, la precisione di realizzazione di questi due prototipi (TT060 e TT070) non è stata sufficientemente soddisfacente da consentire di eseguire dei test affidabili.

È stato possibile tuttavia eseguire dei test di tipo qualitativo condotti attraverso ripetute osservazioni al microscopio del comportamento del flusso nell'area dell'estrattore.

Geometrie del prototipo realizzato sulla base del tubo di Nafion di diametro interno da 1,52mm (TT070).



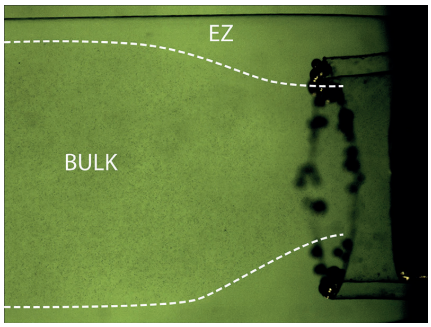
Le osservazioni sembrano confermare i dati ottenuti durante i test sulla formazione dell'EZ in funzione della velocità del flusso, ovvero che riducendo il diametro del tubo di Nafion si ottenga una migliore efficienza del sistema.

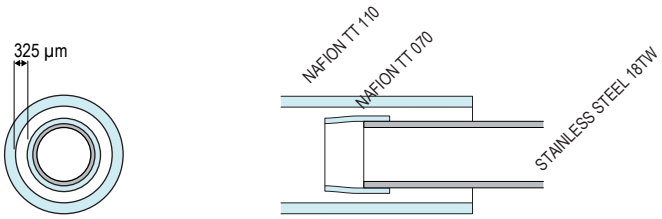
Tuttavia, al momento, non è stato possibile confermare queste osservazioni preliminari con dei dati sufficientemente affidabili.

Prototipo NEW-A-2

Un successivo test è stato condotto avvolgendo l'estrattore in acciaio del prototipo NEW-A con un tubo di Nafion (TT070) in modo da aumentare la superficie idrofila nell'area di estrazione (il prototipo così modificato è stato denominato NEW-A-2).

Geometrie del prototipo NEW-A-2 e immagine al microscopio dell'area dell'estrattore.

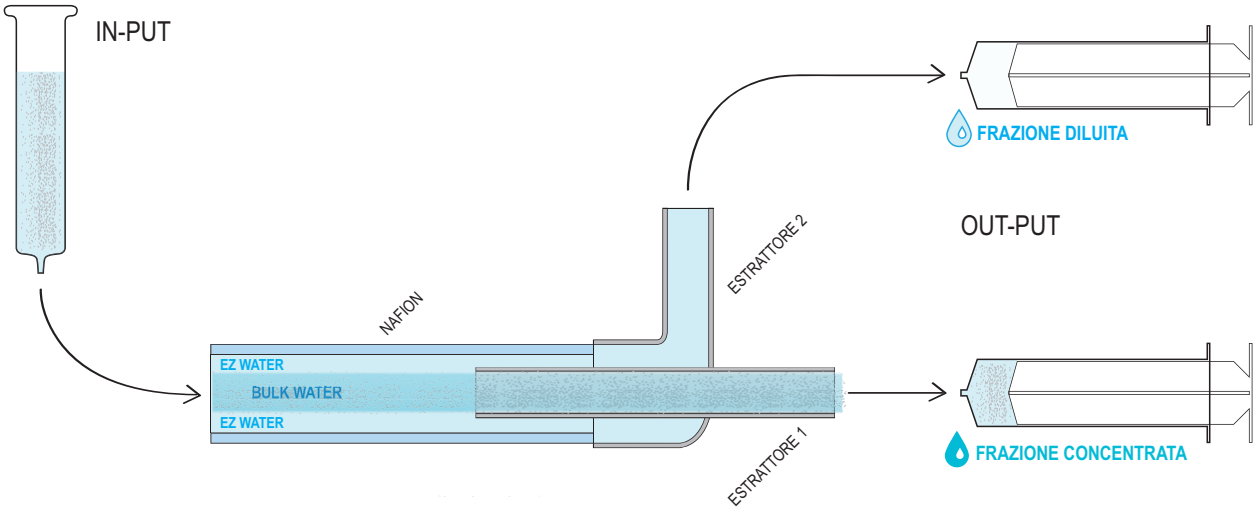




Anche in questo caso la precisione di realizzazione non ha consentito di ottenere un campione di dati sufficientemente affidabile, permettendo tuttavia di osservare dei buoni risultati preliminari che dovranno tuttavia essere confermati con successive prove.
Come evidenziato nell'immagine a lato, la presenza di una doppia superficie idrofila (tubo di Nafion esterno e tubo di Nafion intorno all'estrattore), consente di aumentare la zona di Esclusione nell'area dell'estrattore che costituisce il punto più sensibile per determinare l'efficienza della separazione delle due frazioni di acqua (EZ e bulk).

Set-up sperimentale

Il setup sperimentale è anche in questo caso composto dal contenitore di acqua in ingresso (input) collegato, per mezzo di tubi tygon in silicone, al tubo di Nafion inserito nella camera di estrazione e da due syringe pumps (NE-1000) collegate rispettivamente all'estrattore 1 (frazione concentrata) e all'estrattore 2 (frazione diluita, EZ).
In questo modo è possibile regolare separatamente il flusso in uscita dai due estrattori e quindi gestire in maniera ottimale le turbolenze nella zona dell'estrattore che disturbano l'efficienza del sistema.



Le efficienze di purificazione di questi prototipi (TT110 NEW-A e TT110 NEW-B) sono state dapprima valutate osservando al microscopio l'esclusione delle microsfere (di vari diametri) in soluzione in acqua deionizzata.

Successivamente è stata valutata l'efficienza di separazione con l'acqua del rubinetto (non potabile) e con l'acqua del lago di Washington, in modo da poter comparare i risultati con quelli raccolti in precedenza con il vecchio prototipo (OLD-B).

Per completezza l'efficienza di purificazione è stata comparata con quella ottenuta utilizzando un comune filtro portatile a micropori (0,1 µm) disponibile in commercio (Sawyer MINI Water Filter).

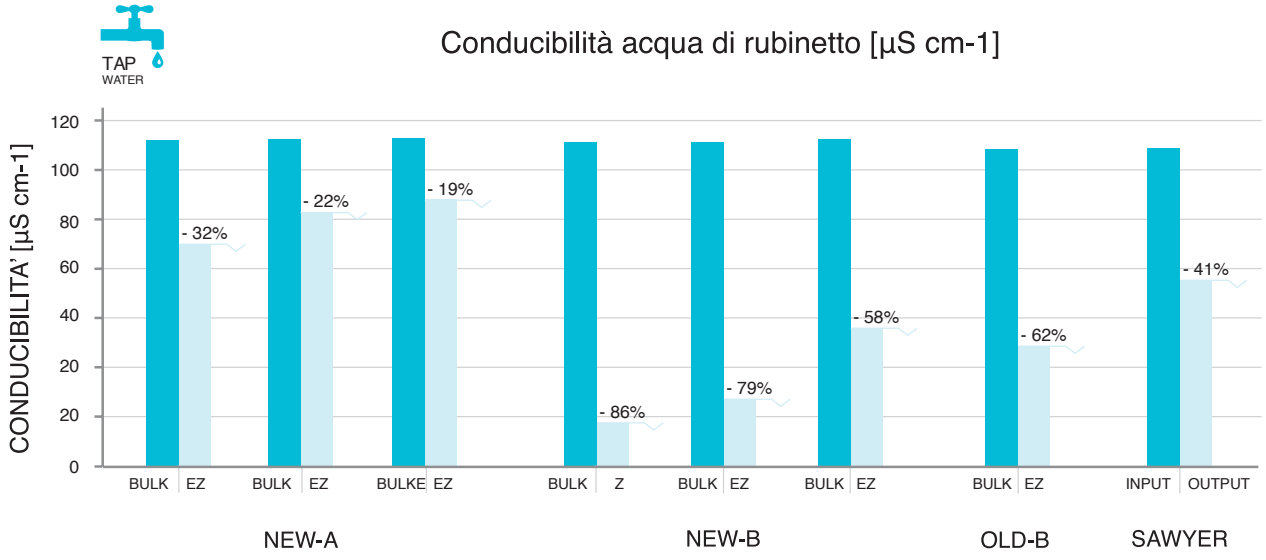
RISULTATI

L'efficienza di purificazione dell'acqua è stata valutata misurando la conducibilità elettrica, la torbidità e la presenza di sostanze organiche disciolte (NOM).

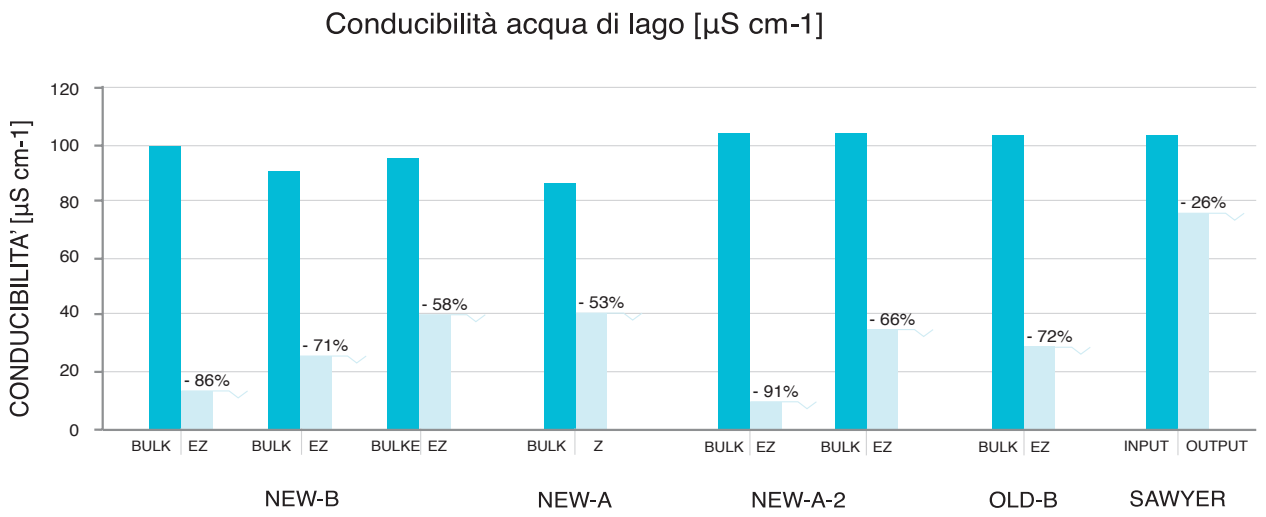
Nel caso di una soluzione elettrolitica la conducibilità dipende dalla concentrazione degli ioni e dal pH, dalla loro carica, dalla loro mobilità (velocità limite raggiunta da questo ione in un campo elettrico di valore unitario) e dalla temperatura (Silvestroni, 1996).
La conducibilità è un indice dalla presenza di solidi inorganici disciolti come cloruro, nitrato, solfato, fosfato e anioni (ioni con una carica negativa) o di sodio, magnesio, calcio, ferro, alluminio e cationi (ioni con carica positiva).
I valori che forniscono la misura della conducibilità dell'acqua sono sempre più bassi man mano che l'acqua diventa pura: l'acqua pura è molto poco conduttrice e, quindi, molto poco dissociata in ioni.

I risultati ottenuti sono molto incoraggianti poiché dimostrano la capacità del sistema di trattare acqua con differenti livelli di contaminazione, mostrando una riduzione della conducibilità della frazione di acqua diluita.

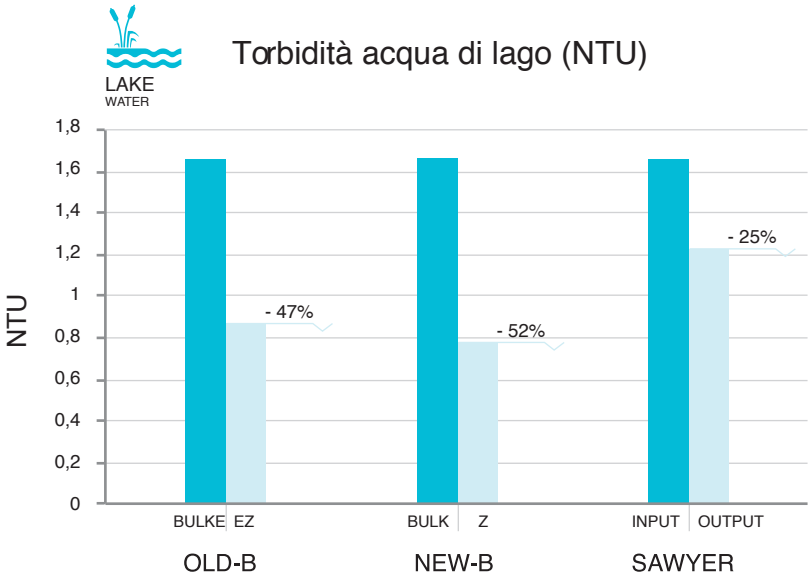
È stata, infatti, misurata una conducibilità di circa 30 µS cm-1 sia nella frazione di acqua diluita di rubinetto (miglior risultato raggiunto: 24,3 µS cm-1) che in quella di acqua di lago (miglior risultato raggiunto: 29,1 µS cm -1), registrando un'efficacia di riduzione rispettivamente del 62% (rubinetto) e del 72% (lago) sia rispetto all'acqua di partenza che alla frazione di acqua concentrata.



Valori di conducibilità elettrica misurati nella frazione di acqua concentrata e diluita ottenuta con diversi sistemi di purificazione (Prototipo NEW-A, prototipo NEW-B, prototipo OLD-B e filtro SAWYER) a partire da acqua del rubinetto. Si riportano i 3 migliori risultati per i filtri NEW-A e NEW-B e i migliori risultati ottenuti con i filtri OLD-b e SAWYER



Valori di conducibilità elettrica misurati nella frazione di acqua concentrata e diluita ottenuta con diversi sistemi di purificazione (Prototipo NEW-A, prototipo NEW-B, prototipo OLD-B e filtro SAWYER) a partire da acqua del Lago Washington. Si riportano i 3 migliori risultati per i filtri NEW-B e i migliori risultati ottenuti con i filtri NEW-A,OLD-b e SAWYER. Data la difficoltà di ottenere risultati affidabili, per il filtro NEW-A-2 si riporta il miglior risultato ottenuto e il valore medio dei risultati registrati.



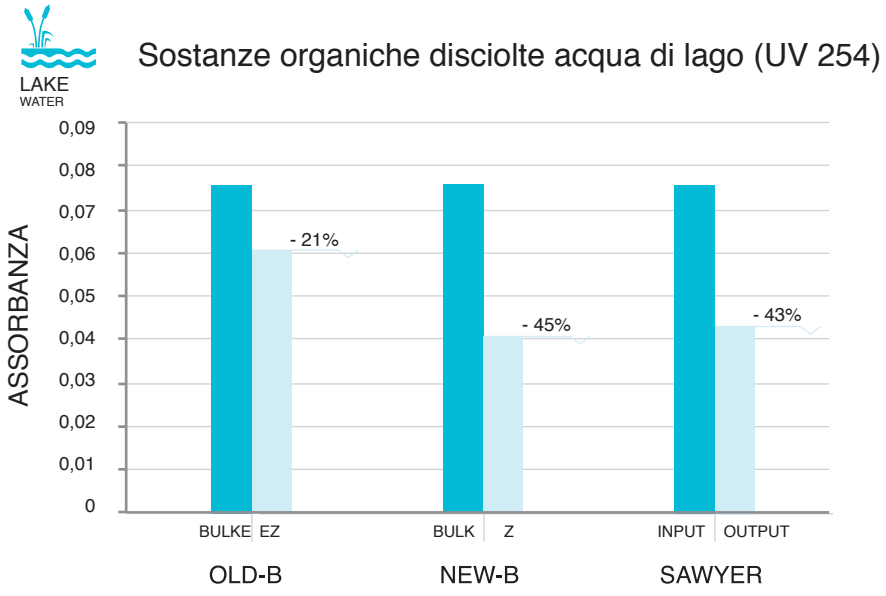
Torbidità misurata nella frazione concentrata e diluita di acqua trattata con diversi sistemi di purificazione (Prototipo OLD-B, Prototipo NEW-B e filtro SAWYER) a partire da acqua del Lago Washington.

La torbidità dell'acqua di lago durante il periodo degli esperimenti variava tra 1,5 NTU e 4,8 NTU (Nephelometric Turbidity Units), ben all'interno della gamma di calibrazione dello strumento adottato (torbidimetro 2020i, LaMotte, MD).
Nella frazione di acqua diluita è stata registrata un'efficacia di riduzione di circa il 52% rispetto all'acqua in ingresso e alla frazione concentrata.

La caratterizzazione di NOM nell'acqua di lago è stata eseguita utilizzando la metodologia dell'assorbanza ultravioletta a 254 nm misurata con uno spettrometro Vis-UV (Perkin Elmer Lambda 18).

La concentrazione dei contaminanti come la materia organica disciolta e i sotto-prodotti della disinfezione (DBP) può essere determinata, infatti, misurando la luce assorbita da un campione di acqua residuale alla particolare lunghezza d'onda (UV254) che fornisce una indicazione del materiale organico aromatico nell'acqua.

E' stata rilevata, con il nuovo prototipo un'efficacia di riduzione pari al 45% rispetto all'acqua in ingresso e alla frazione concentrata. Un risultato comparabile con quello ottenuto con il filrto SAWYER.



Concentrazione di Sostanze organiche disciolte (NOM) misurata nella frazione concentrata e diluita di acqua trattata con diversi sistemi di purificazione (Prototipo OLD-B, Prototipo NEW-B e filtro SAWYER) a partire da acqua del Lago Washington

I risultati ottenuti, seppur preliminari, hanno dimostrato l'efficacia di purificazione del dispositivo in acqua a differenti concentrazioni, confermando inoltre la miglior efficienza del nuovo prototipo rispetto al primo realizzato da Klyuzhin.

SPERIMENTAZIONI PRESSO IL CENTRO RICERCHE SMAT

La fase di sperimentazione dei prototipi realizzati presso il Pollack Laboratory di Seattle è continuata, attraverso una successiva fase di sperimentazioni, presso il Centro Ricerche di SMAT (Torino), con l'obiettivo di ottenere, da un lato, una maggiore comprensione del fenomeno, e dall'altro di testare l'esclusione di varie sostanze.

E' stato quindi allestito un setup sperimentale simile a quello provato a Seattle in cui le differenti portate (della frazione di acqua EZ e della frazione concentrata) all'interno del prototipo, sono state gestite utilizzando due pompe peristaltiche, posizionate in uscita dal sistema, che lavorano in modalità estrazione (creando una

depressione).

Sono state svolte delle prove preliminari per visualizzare al microscopio la formazione dell'EZ mediante l'utilizzo di alcuni traccianti (carbone, argilla), in modo da regolare le portate e ottimizzare in questo modo l'efficienza di estrazione da parte del sistema. Il carbone in polvere è risultato essere il tracciante migliore tra quelli disponibili al Centro Ricerche SMAT e le portate considerate in tutte le successive prove sono state le seguenti:

2.3 ml/h per la frazione diluita (EZ)
13.5 ml/h per la frazione concentrata (bulk water)

Il carbone in soluzione al termine del processo si deposita sul tubo di Nafion sporcando la superficie per i successivi passaggi. Questo è il principale problema legato all'utilizzo del carbone come tracciante pertanto è consigliabile per prove successive (legate alla fluidodinamica del processo) utilizzare le microsfere.

Inoltre, per poter valutare quantitativamente il funzionamento del sistema di separazione prima di procedere allo studio della sua efficacia, è stata utilizzata come campione una soluzione 0.1 normale di iodio. Tale soluzione, molto concentrata nonché fotosensibile, è stata scelta in quanto particolarmente adatta a poter essere analizzata con tecniche spettrofotometriche.
L'efficacia di separazione è stata valutata andando a misurare l'assorbanza dei campioni (input, EZ e concentrato) con uno spettrofotometro UV-VIS con tecnologia RFID (spettrofotometro DR-6000 HACHLANGE).

Nello specifico è stata misurata l'assorbanza dei tre campioni (input, concentrato e diluito) alla lunghezza d'onda di picco (520 nm) ottenendo come risultato una riduzione dell'assorbanza del 99.72% tra la frazione di acqua EZ e quella concentrata.

L'efficacia di separazione è stata valutata andando a misurare l'assorbanza dei campioni (input, EZ e concentrato) con uno spettrofotometro UV-VIS con tecnologia RFID (spettrofotometro

DR-6000 HACHLANGE).
Nello specifico è stata misurata l'assorbanza dei tre campioni (input, concentrato e diluito) alla lunghezza d'onda di picco (520 nm) ottenendo come risultato una riduzione dell'assorbanza del 99.72% tra la frazione di acqua EZ e quella concentrata.

Una volta verificato il setup e l'efficienza del sistema, l'attenzione è stata rivolta allo studio dell'efficacia di separazione dei principali inquinanti chimici (metalli) presenti nelle acque.

Al fine di studiare l'applicabilità del metodo, considerando che il fenomeno dell'EZ si riduce in presenza di sali disciolti in acqua (Klyuzhin et al., 2008; Chen et al., 2010), sono state considerate preliminarmente differenti soluzioni di metalli in acqua ultra pura (l'acqua ultra pura contiene per definizione solo H20, ioni H+ e OH- in equilibrio).

In particolare è stata valutata l'efficacia di purificazione partendo da due differenti soluzioni:

- soluzione standard di metalli (Perkin Elmer Pure Plus Multi-Element Calibration Standard 3)
- soluzione contenente cromo esavalente (Cr6+)

In entrambi i casi, per valutare l'eventuale livello di saturazione del sistema, sono state variate le concentrazioni di inquinanti in ingresso.
Per la soluzione standard di metalli sono state testate tre differenti concentrazioni in ingresso di 10, 20 e 40 ug/l in modo da raggiungere, per il valore massimo, livelli di concentrazione dei metalli pericolosi per la salute umana (Cr, Pb) paragonabili ai valori massimi ammessi per le acque destinate al consumo umano (Dl 317/2001).

Ogni ciclo di misura è stato ripetuto tre volte, ottimizzando il numero di prove in modo da avere una quantità minima di dati che possano essere statisticamente accettabili in un arco temporale ragionevole (in funzione delle portate del sistema).
Inoltre, per valutare anche l'affidabilità del materiale idrofilico in

Definendo I_0 l'intensità di una luce monocromatica che colpisce una cuvetta contenente una soluzione, una parte dell'intensità della luce incidente viene assorbita dalla soluzione e dalla cuvetta emergerà quindi una radiazione con intensità I .
L'assorbanza viene definita come:
$A=\log I_0/I$
L'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione di una soluzione in base alla legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

dove ε è il coefficiente di assorbimento molare [$M^{-1}cm^{-1}$], l il cammino ottico [cm] e C la concentrazione della soluzione [M/l]

funzione dei sui tempi di utilizzo, le stesse prove sperimentali sono state effettuate utilizzando un tubo di Nafion “stressato” da due mesi di prove di laboratorio atte ad ottimizzare il set-up del sistema ed uno nuovo.

Le concentrazioni dei metalli sono state analizzate utilizzando la tecnica analitica ICP-MS, che consente di determinare differenti elementi chimici utilizzando la spettrometria di massa di ioni generati da un plasma accoppiato induttivamente.

Di seguito si mostrano i grafici dell’andamento delle concentrazioni di metalli rilevate nella frazione di acqua concentrata e in quella di acqua diluita ‘EZ’ (intervallo di massimo e minimo ottenuto dalle tre prove sperimentali effettuate), per i differenti input iniziali, a cui è sovrapposto il livello della concentrazione di partenza della soluzione multi-elementi analizzata. I pannelli a) e b) si riferiscono, rispettivamente, alle misure effettuate con il Nafion “stressato” e con il Nafion nuovo.
I dati delle concentrazioni ‘frazione concentrata’ ed ‘EZ’ in uscita dal sistema sono al netto del rumore di fondo del sistema, ottenuto analizzando le uscite del sistema di estrazione ottenute facendo passare solamente acqua ultrapura.

Nei grafici sono rappresentati gli intervalli di minimo e massimo, e non il valore medio con relativa barra d’errore, in quanto le misure effettuate non possono essere considerate come realizzazioni indipendenti appartenenti alla stessa distribuzione (le condizioni sperimentali possono essere considerare uguali).
In generale si può notare come mediamente il materiale idrofilico nuovo risulti più efficiente nella rimozione dei metalli presenti in soluzione rispetto al materiale sottoposto ad un utilizzo prolungato nel tempo, e questo è più evidente per le concentrazioni maggiori:

concentrazione input	% rid. media (EZ/BULK) Nafion ‘stress’	% rid. Media (EZ/BULK) Nafion nuovo
10 µg/l	51%	**56%**
20 µg/l	42%	52%
40 µg/l	**37%**	48%

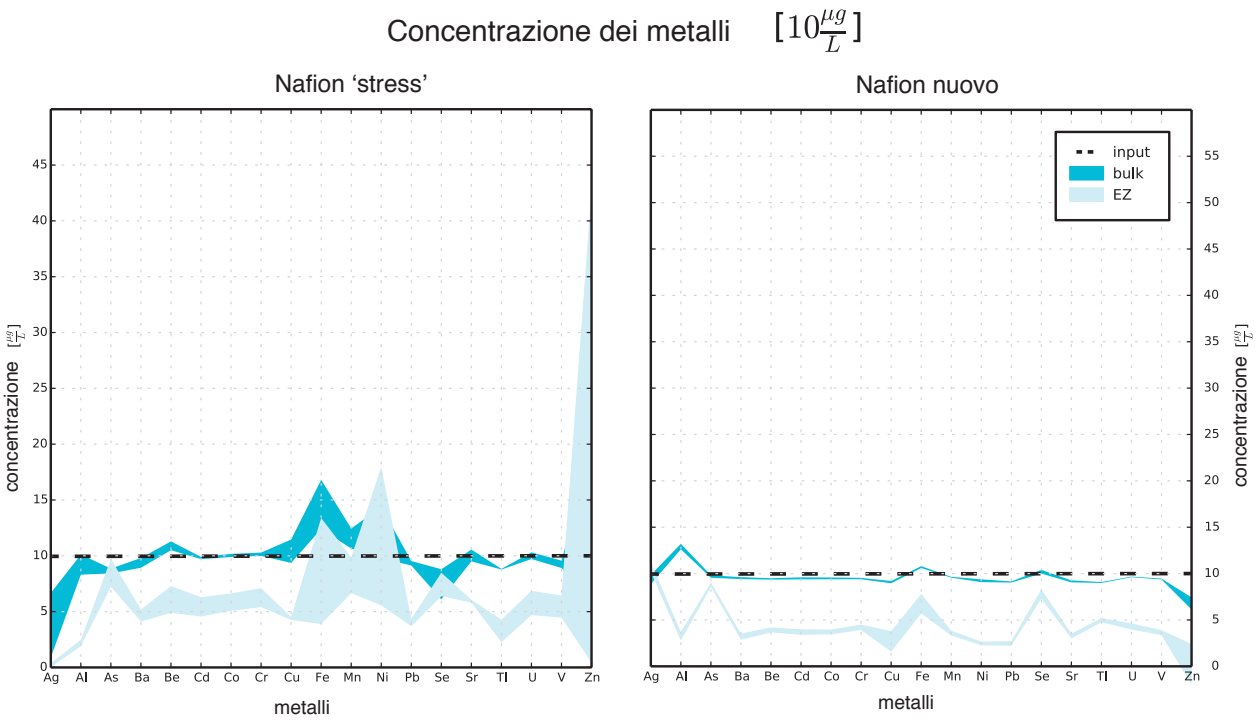
Tabella 2. Percentuali di abbattimento dei metalli in uscita dal sistema di purificazione calcolati come rapporto tra ‘EZ’ e ‘BULK’. Il materiale idrofilico nuovo mostra percentuali di abbattimento maggiori rispetto al materiale più ‘deteriorato’, soprattutto per le concentrazioni di input maggiori.

I dati riportati in tabella sono ottenuti considerando il rapporto, in percentuale, tra la concentrazione rilevata nell'acqua 'EZ' e quella rilevata nella frazione di acqua concentrata 'bulk', in modo da poter confrontare l'efficienza del sistema per livelli di concentrazione iniziale differenti.
Nelle elaborazioni sono stati eliminati i dati relativi a quei metalli per cui il sistema, anche al netto del rumore di fondo, ha mostrato dei dati anomali (concentrazione maggiore nell'acqua 'EZ' rispetto all'acqua 'bulk' o percentuali di riduzione superiore al 100%).
Metalli come il Tallio, il Nichel e il Bario vengono ridotti dal sistema con percentuali fino ad oltre il 70%.

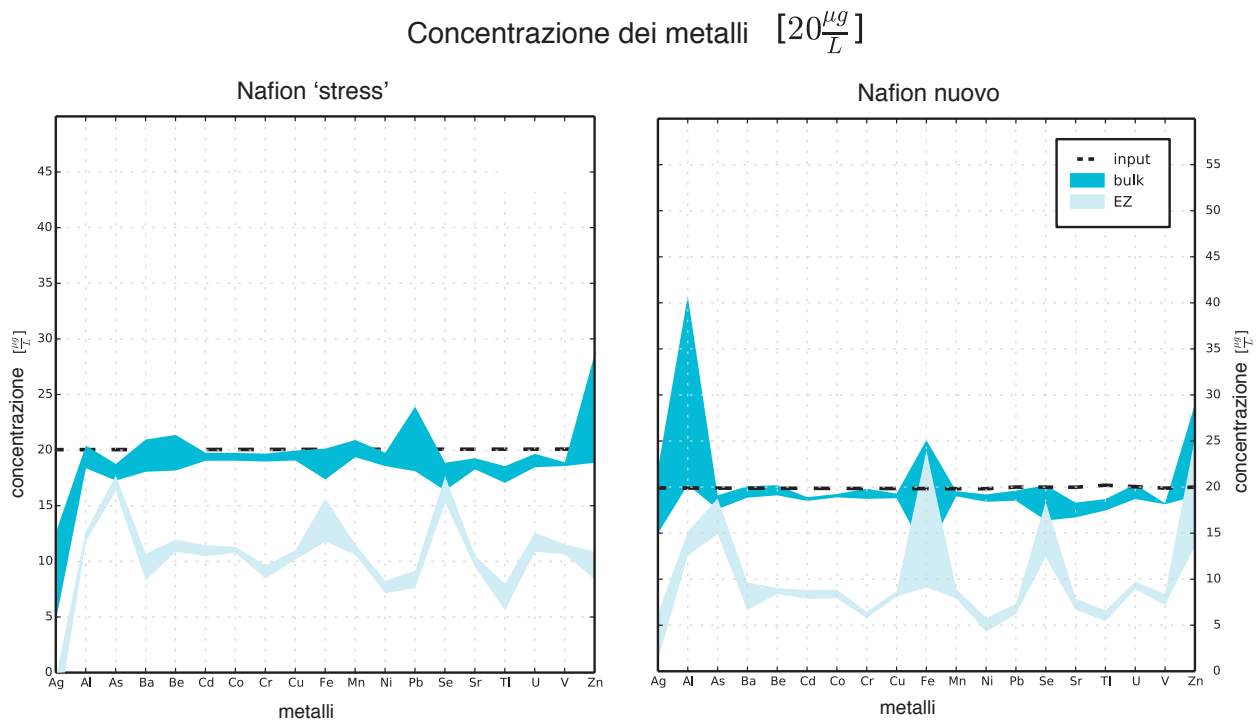
È altresì evidente come invece altri metalli vengano abbattuti dal sistema di purificazione, con percentuali molto basse (5-10%) sia utilizzando il Nafion "stressato" che il Nafion nuovo. Si tratta di Ferro, Selenio, Zinco e Arsenico.
Ad eccezione dell'Arsenico, gli altri metalli che non vengono abbattuti sono legati all'inquinamento prodotto dal prototipo stesso. L'estrattore, infatti, è composto di acciaio inox, che rilascia in soluzione alcuni degli elementi di cui è composto (Ferro, Selenio e Zinco appunto). A tale proposito è allo studio un prototipo con estrattore composto interamente di materiali plastici proprio per ovviare a questo tipo di problema

Si può notare come alcune serie di analisi siano affette da una variabilità molto elevata (input 10 µg/l con materiale stressato e input 20 µg/l con materiale nuovo) dovuta alla difficoltà talvolta nel reperire dei contenitori privi di inquinamento per la raccolta dei campioni.

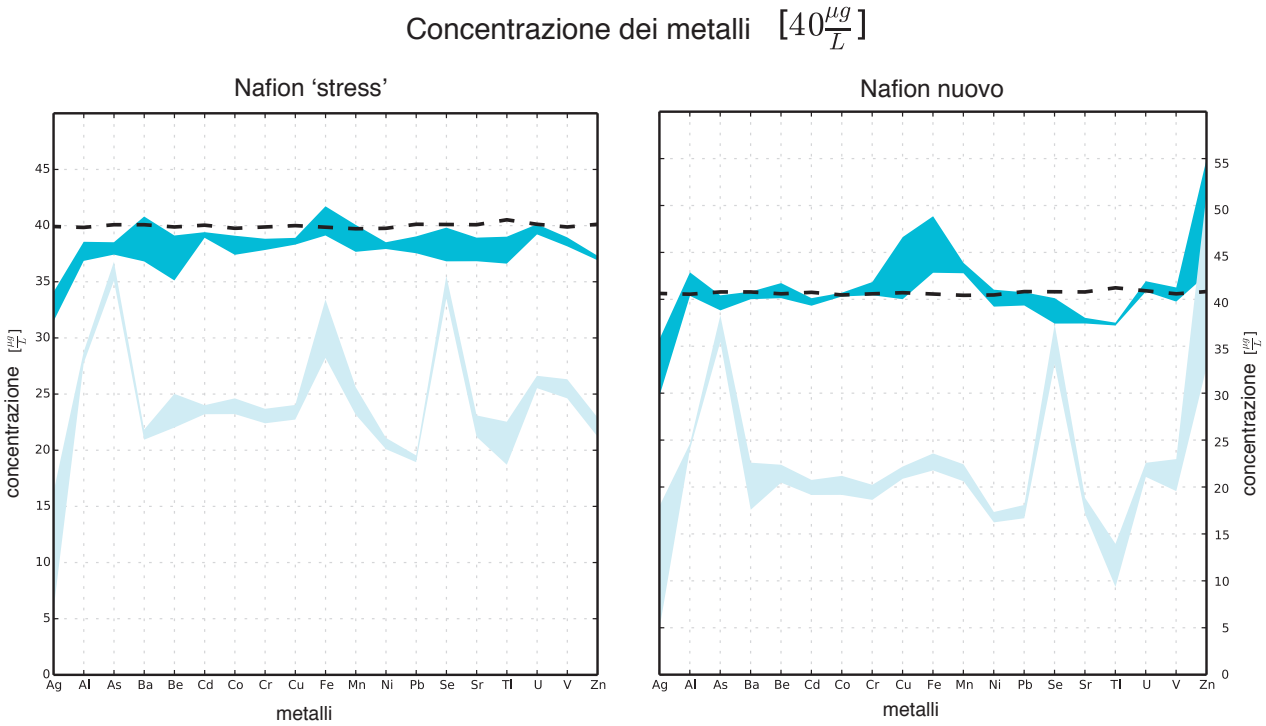
Un altro elemento che si comporta in modo anomalo (abbattimenti nell'acqua 'EZ' superiori al 100% o concentrazione maggiore nell'acqua 'EZ' rispetto all'acqua 'bulk') è l'Argento.
Il sistema di purificazione è stato attivato sempre in presenza di luce (l'illuminazione dell'acqua 'EZ' attraverso la luce, specialmente la radiazione infrarossa, accresce lo spessore dello strato (Pollack 2013) che rende questo materiale colloidale, facendolo attaccare ai tubi del sistema.



Soluzione standard di metalli 10 µg/l. Intervallo di massimo e minimo, per ogni elemento chimico analizzato, delle concentrazioni rilevate in uscita dal sistema di purificazione a cui è sovrapposta la concentrazione iniziale della soluzione multi-elementi analizzata.



Soluzione standard di metalli 20 µg/l. Intervallo di massimo e minimo, per ogni elemento chimico analizzato, delle concentrazioni rilevate in uscita dal sistema di purificazione a cui è sovrapposta la concentrazione iniziale della soluzione multi-elementi analizzata.

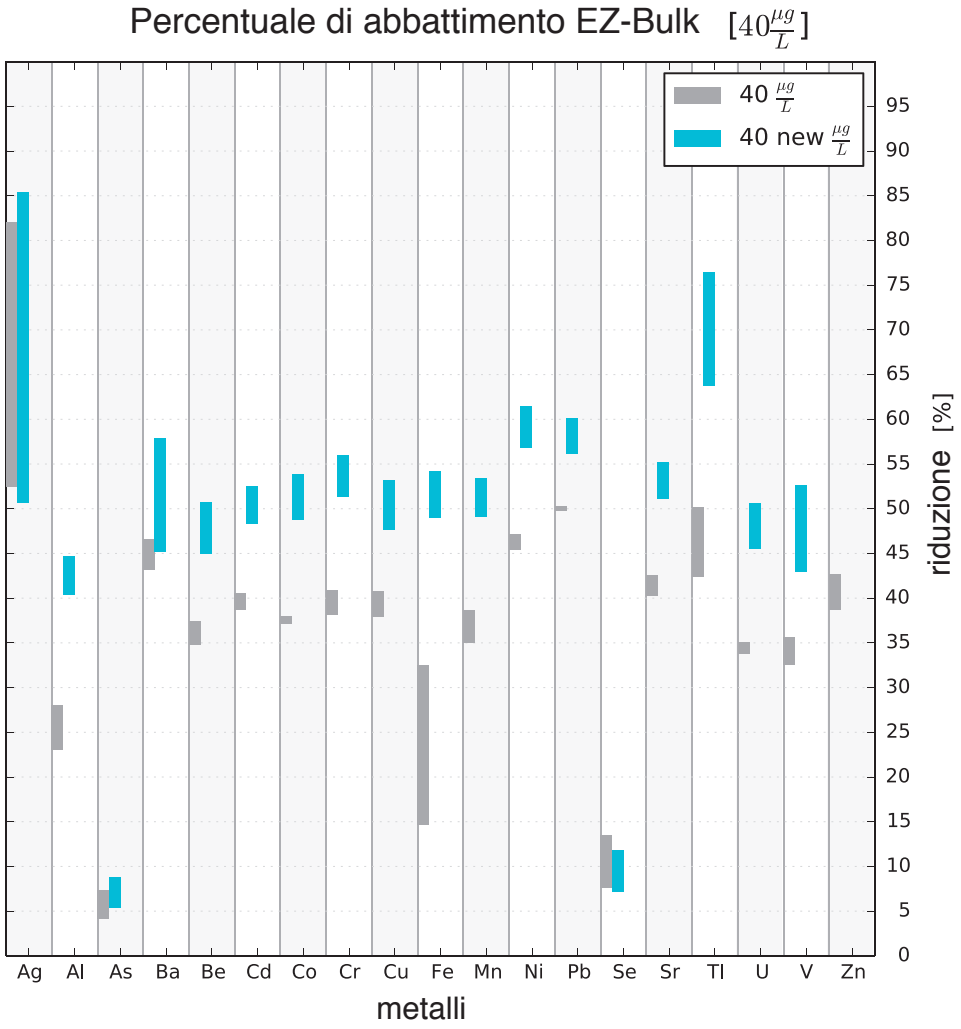


soluzione standard di metalli 40 µg/l. Intervallo di massimo e minimo, per ogni elemento chimico analizzato, delle concentrazioni rilevate in uscita dal sistema di purificazione a cui è sovrapposta la concentrazione iniziale della soluzione multi-elementi analizzata.

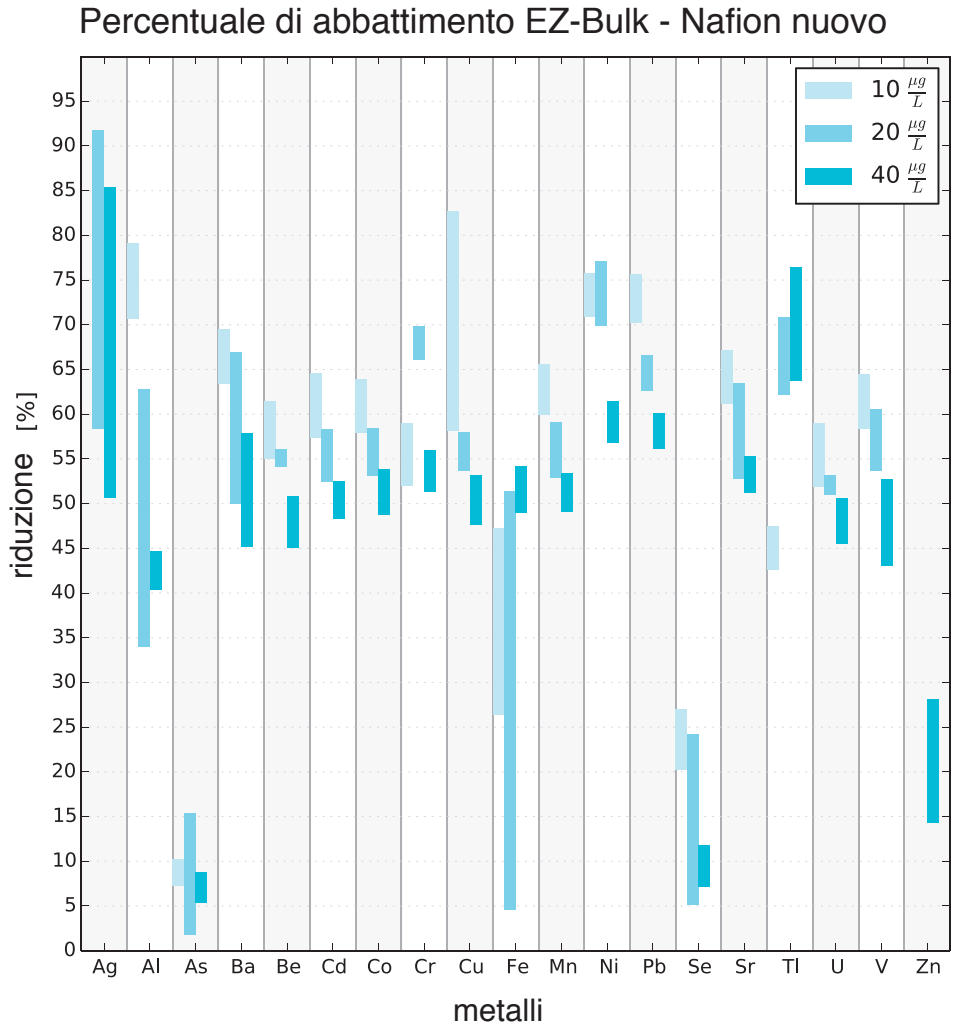
L'abbattimento che vediamo, dunque, si presume sia dovuto a questo comportamento specifico piuttosto che ad un particolare 'preferenza' del fenomeno dell'Exclusion Zone a separare meglio l'Argento rispetto ad altri materiali.

Di seguito si riporta il confronto tra la percentuale di abbattimento ottenuta utilizzando il Nafion "stressato" e il Nafion nuovo, per la concentrazione iniziale di 40 mg/l e per ogni singolo elemento chimico analizzato.
L'estensione delle barre verticali indica l'intervallo in cui sono compresi i valori registrati nelle diverse prove sperimentali.

Così come per le altre concentrazioni (come riassunto in Tabella 2 in cui è inserito il valore medio), si nota come, per tutti gli elementi, l'efficienza del sistema di purificazione migliori utilizzando un materiale idrofilico nuovo, senza però stravolgere il comportamento complessivo del prototipo (ciò che non viene abbattuto non cambia).



confronto tra la percentuale di abbattimento tra 'EZ' e 'bulk' con Nafion "stressato" e Nafion nuovo, per ogni singolo elemento. Concentrazione iniziale 40 µg/l. L'estensione delle barre indica l'intervallo in cui sono comprese le misure sperimentali.



Confronto della percentuale di abbattimento tra 'EZ' e 'bulk' per differenti concentrazioni iniziali. Nafion nuovo. L'estensione delle barre indica l'intervallo in cui sono comprese le misure sperimentali.

Analisi Cromo esavalente mediante cromatografia ionica

Il Cromo esavalente è un anione inquinante altamente tossico e cancerogeno per gli esseri umani. Attualmente in Italia vi è un limite di legge riguardante la concentrazione accettabile nelle acque destinate al consumo umano solo per quanto riguarda il Cromo totale (che comprende sia il Cromo trivalente che quello esavalente, pari a 50 µg/l).

Vista la tossicità di questo anione è probabile che in futuro venga inserito un limite di legge anche per il Cromo esavalente.
Per questo motivo, e per indagare il comportamento specifico degli anioni in presenza del Nafion, è stata analizzata l'efficacia del sistema di purificazione considerando una soluzione di Cromo esavalente alla concentrazione di 10 mg/l e 40 mg/l.
Anche in questo caso sono state considerate differenti concentrazioni in acqua ultrapura, ripetendo ogni ciclo di misura tre volte.

In Tabella sono riportati i valori delle analisi effettuate mediante cromatografia ionica, dalle quali si può notare come il sistema di purificazione non riesca ad abbattere il Cromo esavalente presente in soluzione:

valori di concentrazione della soluzione di Cromo esavalente in input ed in uscita dal sistema di purificazione

input	Bulk	EZ
10 µg/l (#1)	10,0 µg/l	9,5 µg/l
10 µg/l (#2)	10,2 µg/l	9,8 µg/l
10 µg/l (#3)	10,1 µg/l	9,9 µg/l
40 µg/l (#1)	**39,8 µg/l**	**35,5 µg/l**
40 µg/l (#2)	40,5 µg/l	37,4 µg/l
40 µg/l (#3)	41,2 µg/l	38,4 µg/l

E' stato effettuato un ulteriore ciclo di misura con il Nafion nuovo (sempre ripetuto tre volte) considerando in ingresso una

concentrazione di 40 µg/l ottenendo risultati assolutamente analoghi a quelli di Tabella.
Il Nafion , da queste prime prove sperimentali, sembra non essere in grado di separare un anione come il cromo esavalente.

NUOVE PROSPETTIVE

Gli studi condotti fino a questo momento hanno confermato l'efficacia del sistema di purificazione dell'acqua basato sul fenomeno dell'Exclusion Zone.
In particolare dalle prime analisi sperimentali si evidenzia come il prototipo sia in grado di separare, con percentuali di efficienza che arrivano oltre il 70%, gli ioni metallici positivi e i solidi organici disciolti riducendo la torbidità dell'acqua.
Tuttavia, il prototipo attualmente in uso non sembra in grado di separare gli anioni testati quali il Cromo esavalente (Tabella 3) e l'Arsenico (che, in acqua, è appunto uno ione negativo).

Questo diverso comportamento potrebbe essere dovuto al materiale idrofilo scelto, il Nafion, caratterizzato da gruppi sulfonici con coda H^+ che viene scambiata con gli ioni metallici positivi (scambio ionico del materiale). Tuttavia, questi ed altri aspetti saranno oggetto di approfondimento attraverso prove sperimentali che seguiranno nei prossimi mesi.

Per le sue caratteristiche, il sistema funziona come efficace trattamento di affinamento di un'acqua già pretrattata.
Anche se ci sono stati dei buoni risultati sul trattamento dell'acqua di lago, in un'ottica di scale-up e ingegnerizzazione del sistema è necessario considerare un pretrattamento che elimini i solidi sospesi grossolani, le sabbie e tutto quel materiale che può ostruire il sistema.

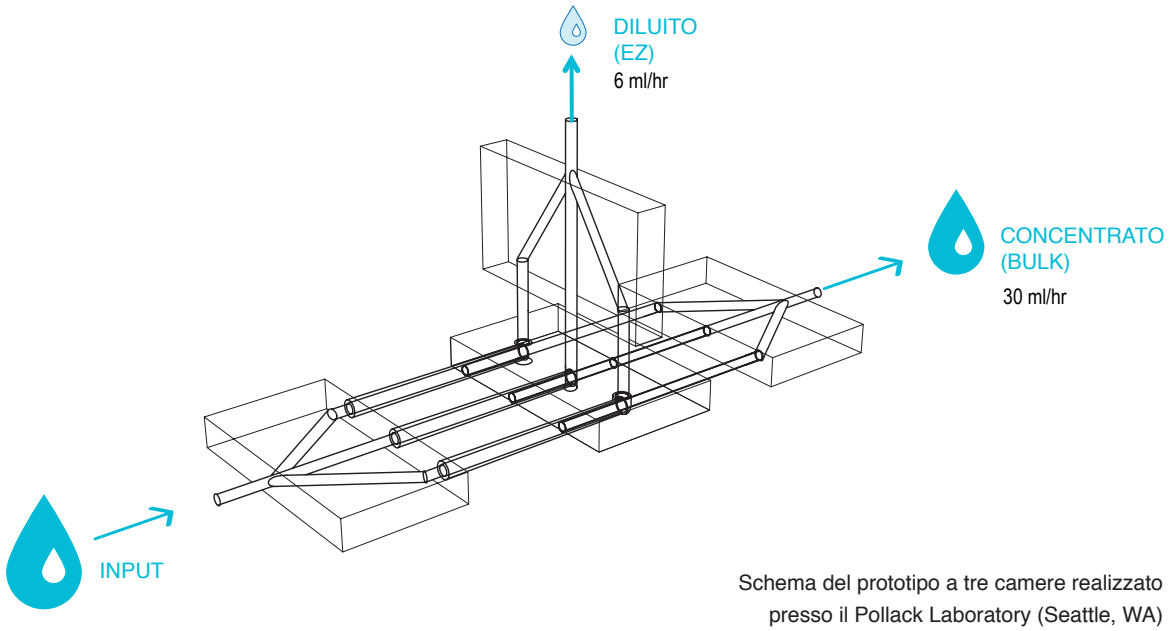
Di seguito si riportano alcuni **follow-up** della sperimentazione rivolti in particolar modo al tentativo di scalare il sistema per avvicinarsi alla realizzazione di un prototipo in grado di trattare portate sufficienti di acqua per uso domestico.

Allo stato di avanzamento attuale, infatti, le applicazioni immaginate per questo tipo di tecnologia, riguardano prevalentemente la purificazione dell'acqua per il consumo umano e in ambiti specifici come ad esempio quello medicale per i quali sono richieste delle qualità di acqua particolarmente pure.

Trattandosi di un sistema altamente innovativo per il quale non si conoscono altre sperimentazioni attualmente in fase di studio, la realizzazione di un prototipo funzionante per il trattamento di portate dell'ordine di litri/hr consentirebbe di comparare la sua efficienza con sistemi ben noti come ad esempio la nanofiltrazione e l'osmosi inversa.

Scalare il sistema

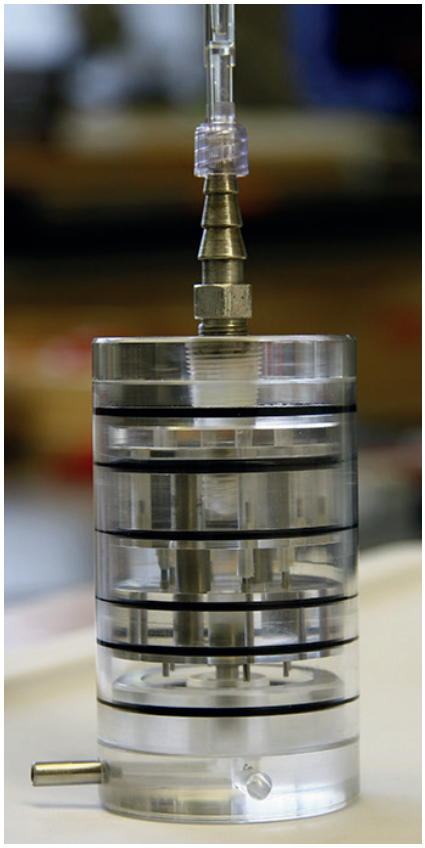
Sulla base dei risultati raggiunti con i nuovi prototipi disegnati presso il Pollack Laboratory si è cercato di incrementare ulteriormente le prestazioni del sistema disegnando nuovi prototipi in grado di trattare maggiori quantità di acqua.
Un primo passo è stato fatto disegnando un prototipo costituito da tre tubi in parallelo, sulla base dei prototipi monocamera precedentemente testati, in modo da generare circa 6 ml/hr di acqua diluita e incrementare di 3 volte la portata dei prototipi preliminari a singola camera.

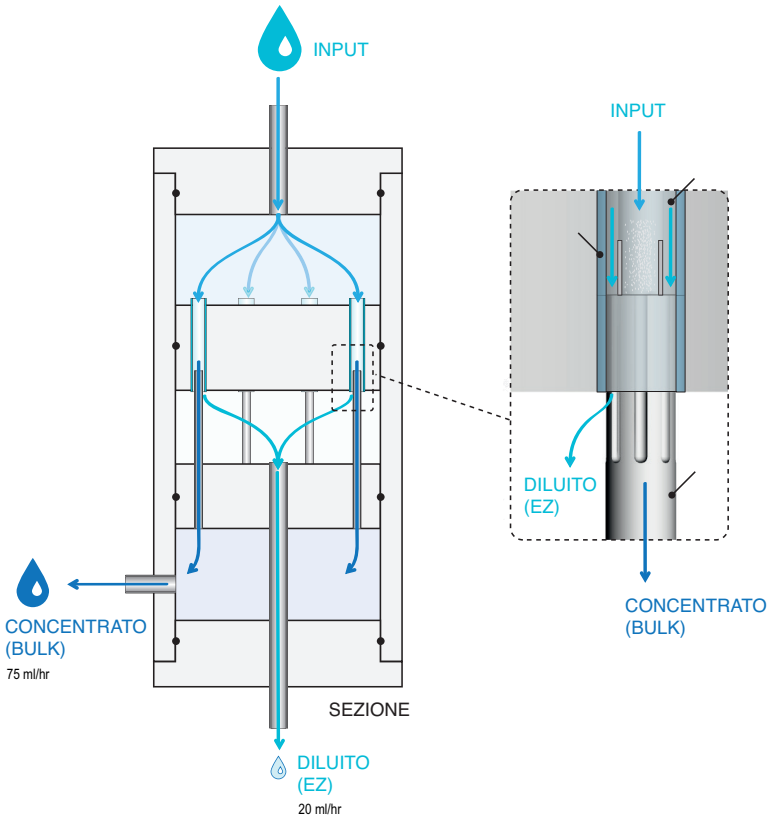


Schema del prototipo a tre camere realizzato presso il Pollack Laboratory (Seattle, WA)

I test preliminari condotti con questo prototipo realizzato “artigianalmente” presso il Pollack Laboratory hanno evidenziato un’efficienza di separazione paragonabile a quella del prototipo NEW-B testato in precedenza.

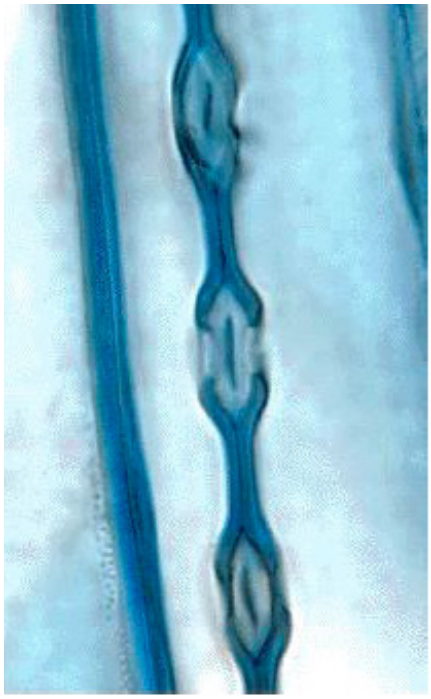
Sulla base dei riscontri positivi dati dal funzionamento di questo prototipo preliminare è stato realizzato un ulteriore prototipo (attualmente in fase di sperimentazione) costituito da più unità in parallelo in grado di generare circa 20 ml/hr di acqua diluita.
Il prototipo è costituito da diverse unità ciascuna contenente 6 tubi in Nafion (TT110) necessari per generare la zona di esclusione e 6 estrattori in acciaio inox per raccogliere la frazione concentrata.

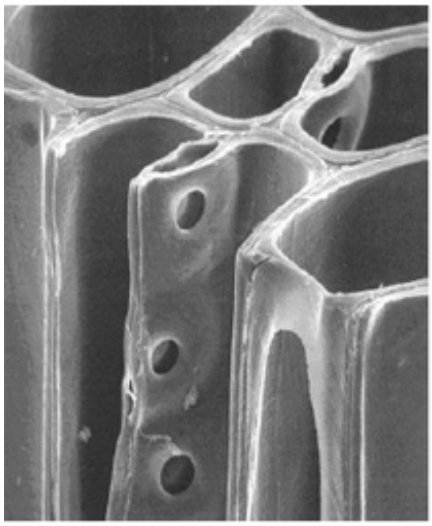




Schema del prototipo da 20 ml/hr (frazione diluita) realizzato presso il Pollack Laboratory (Seattle, WA)

La struttura modulare consente di disporre più unità in serie in modo da sottoporre la frazione diluita a successivi trattamenti di purificazione prima di essere raccolta. In questo modo è teoricamente possibile aumentare l’efficienza di separazione che un singolo passaggio non riesce a garantire.





Tubi capillari vegetali in cui è stato osservato il fenomeno dell'Exclusion Zone (Zürcher, 2014)

I test che saranno svolti su questo prototipo permetteranno quindi di comprendere meglio il funzionamento del sistema di purificazione basato su più unità in serie restituendo preziose informazioni utili allo sviluppo dei nuovi prototipi.

Parallelamente, la fase di sperimentazione è stata indirizzata sulla ricerca di materiali alternativi al Nafion che, a parità di prestazioni, consentano una maggiore libertà nel disegno delle geometrie del sistema di estrazione della frazione EZ che si forma in prossimità delle superfici idrofile.
In particolare, la possibilità di realizzare facilmente dei prototipi per mezzo della tecnica di stampa 3D, ha spinto a ricercare soluzioni in grado di rendere idrofile le superfici dei materiali comunemente utilizzati con questo tipo di tecnologia (ABS, PLA, PA, etc.).
Si è ipotizzato quindi di trattare la superficie di questi polimeri con un coating superficiale di materiale idrofilo (polietilenglicole diacrilato, PEGDA) in grado di generare lo stesso fenomeno osservato con il Nafion.

Precedenti esperimenti condotti sulla fibra di vetro rivestita con polietilenglicole (PEG) hanno permesso, infatti, di evidenziare la formazione dell'Exclusion Zone in una soluzione di acqua deionizzata (Zheng, 2006).
Su questa base è attualmente in fase di studio il comportamento di provini di ABS, PLA e PA rivestiti con PEGDA per valutarne l'efficacia nel sistema di purificazione.

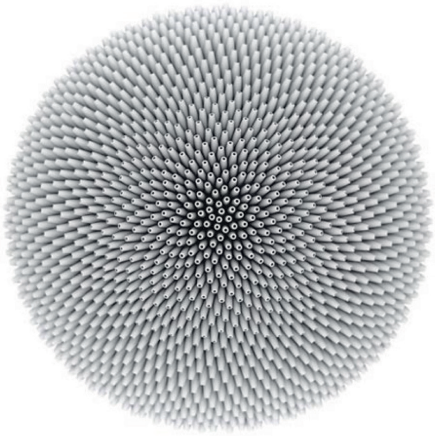
La possibilità di svincolarsi dal semilavorato tubo di Nafion consentirebbe la progettazione di geometrie più efficaci per l'estrazione della frazione di acqua EZ migliorando quindi l'efficienza complessiva del sistema.
A questo proposito, nell'ottica di trovare una geometria efficace a favorire il generarsi del fenomeno dell'Exclusion Zone e la collezione di questa frazione di acqua è auspicabile rivolgersi direttamente al mondo naturale e alle sue leggi.

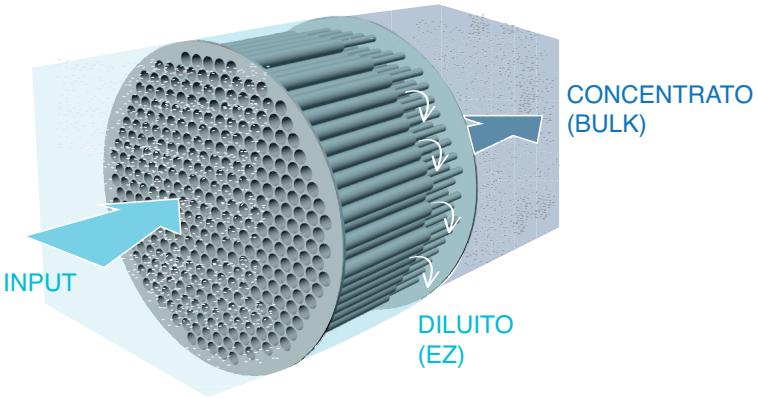
L'analisi sul comportamento dell'acqua in natura ha reso, infatti, evidente l'importanza del movimento autentico e il ripetersi di alcune

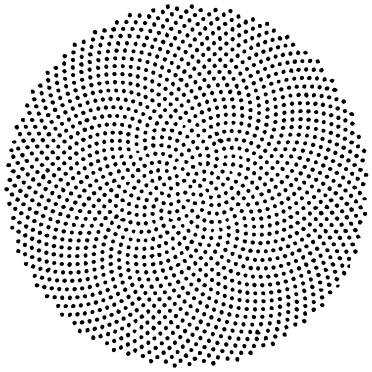
forme archetipiche che la creatività dell'acqua sembra prediligere per esprimere la sua qualità.

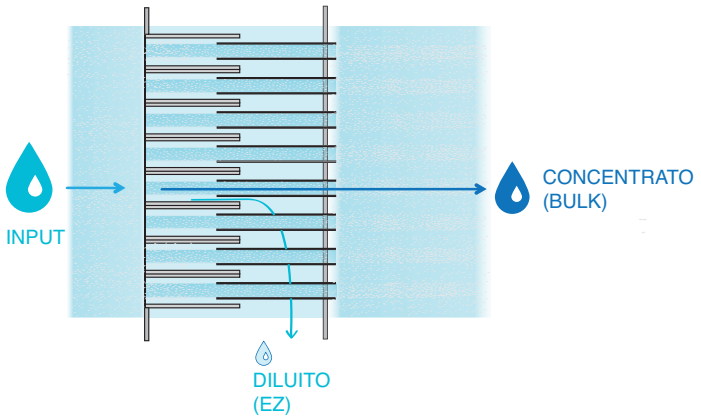
L'ispirazione può arrivare quindi dall'osservazione del fenomeno dell'Exclusion Zone in natura, evidenziato ad esempio nei tubi capillari delle piante (Zürcher, 2014), oppure nei tessuti del corpo umano (Pollack, 2001).
Determinate forme e geometrie sviluppate dalla natura per trasportare i fluidi potrebbero, infatti, costituire la base per un transfer tecnologico su cui disegnare i futuri prototipi.

La flessibilità produttiva della tecnologia di stampa in 3D, simile al metodo produttivo di tipo "bottom up" che utilizza la natura, ben si coniuga con l'esigenza di realizzare geometrie ispirate al mondo naturale.

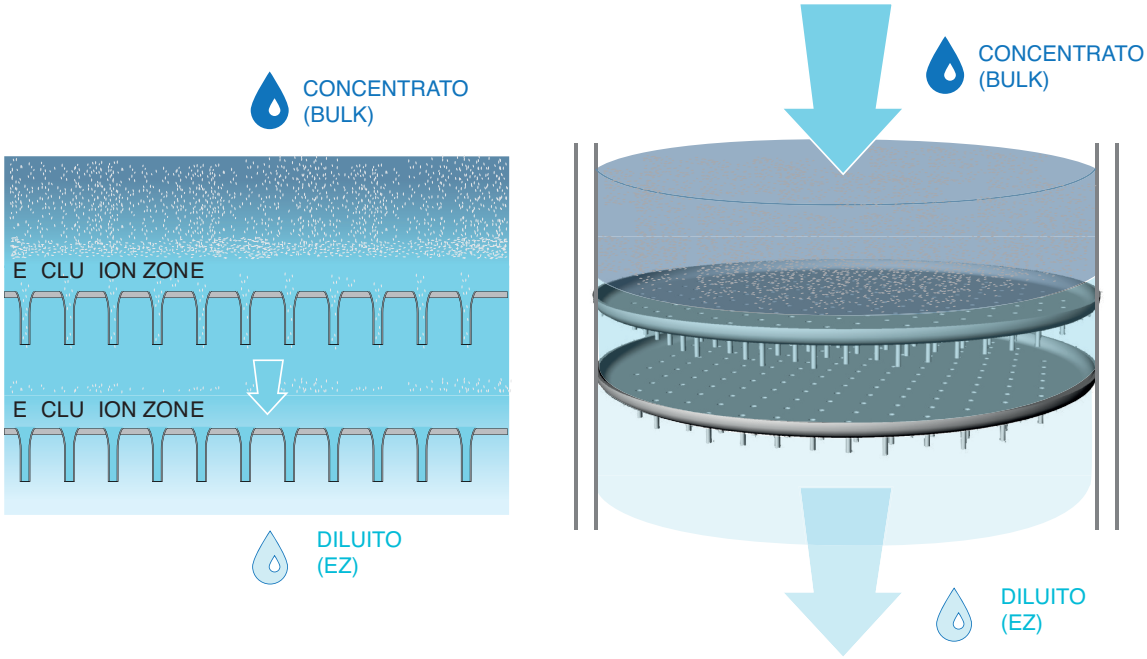








Concept preliminare per lo studio di scaleup del sistema di purificazione basato sul fenomeno dell'Exclusion Zone ispirato alla geometrie dei tubi capillari vegetali e alla disposizione dei capolini di una margherita secondo la sequenza di Fibonacci.



Concept preliminare per lo studio di scaleup del sistema di purificazione basato sul fenomeno dell'Exclusion Zone ispirato alla geometrie dei tubi capillari vegetali

Flusso Autoindotto

Ci sono evidenze del fatto che all'interno di un tubo idrofilo immerso in una sospensione di microsfere il flusso di acqua si organizzi in maniera spontanea in un flusso ordinato attraverso il tubo. Questo fenomeno, ancora in fase di studio, sembra essere correlato alla formazione dell'Exclusion Zone (Rohani, 2013).

Durante la permanenza presso il Pollack Laboratory sono state condotte delle sperimentazioni preliminari per osservare questo fenomeno che potrebbe sostituire la pressione ad oggi esercitata dalle Syringe Pumps per movimentare il flusso di acqua all'interno del prototipo.

È stato quindi condotto un test con l'obiettivo di valutare qualitativamente il flusso all'interno dei tubi di Nafion di diverse lunghezze. Per questa prova sono stati utilizzati tre tubi di diametro interno di 0,63 mm (TT-030) caratterizzati da differenti lunghezze: 1mm, 5mm e 10mm.

I tubi sono stati immersi in una soluzione di microsfere da 1um (Polybead carboxylate, 2 gocce in 15 ml di acqua deionizzata).

Il fenomeno di organizzazione spontanea del flusso all'interno del tubo è stato osservato come riportato in precedenza da Rohani (2013). In particolare si è notata una velocità maggiore all'interno del tubo di lunghezza inferiore (1 mm) rispetto a quelli di lunghezza di 5 mm e 10 mm.

In accordo con quanto già osservato presso il Pollack Laboratory (Li, 2014), la geometria del tubo influenza la velocità e la direzione del flusso. Tuttavia, ad oggi, la massima velocità registrata all'interno del tubo di Nafion non supera i 101 – 102 µ/s, un valore di circa un'ordine di grandezza inferiore rispetto a quello utilizzato nelle prove sperimentali con la syringe pumps