

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale

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



# POLITECNICO MILANO 1863

Sviluppo del processo di elettro-coagulazione  
per il recupero delle microalghe:  
analisi della letteratura e indagini di laboratorio

Relatore: Prof.ssa Ficara Elena

Correlatori: Ing. Visigalli Simone

Ing. Turolla Andrea

Elaborato di Laurea Magistrale di:

Maria Giulia Barberis

Matr. 905607

Anno accademico 2019/2020



## Abstract

In un mondo caratterizzato da un costante incremento della popolazione, da un miglioramento degli stili di vita e da un crescente problema di inquinamento, il presente elaborato focalizza l'attenzione sulla ricerca di un nuovo metodo per la raccolta delle microalghe, ad oggi considerate come la più promettente nuova fonte di biomassa. Le microalghe infatti trovano applicazione in molteplici settori, a partire da quello farmaceutico e cosmetico, fino al loro utilizzo nella produzione di biocarburanti e bioplastiche. Ad oggi però, le fasi di raccolta e disidratazione rappresentano un limite all'implementazione su larga scala di processi a base di microalghe.

È in questo contesto che diversi autori hanno iniziato a studiare l'elettrocoagulazione, un processo elettrolitico che, attraverso l'azione di diversi meccanismi, consente il raggiungimento di elevate efficienze di recupero.

Per questo, dopo un'analisi approfondita dei dati presenti in letteratura, il processo è stato sviluppato presso i laboratori del Politecnico di Milano su campioni di sospensioni microalgali forniti dall'Istituto Spallanzani di Rivolta d'Adda (CR). In laboratorio sono state condotte diverse prove sperimentali in batch, che hanno indagato l'influenza dei principali parametri operativi: materiale degli elettrodi, corrente applicata e tempo di processo. I risultati ottenuti hanno consentito di definire delle condizioni ottimali di processo, che sono state utilizzate per il confronto di tale tecnologia con il più tradizionale processo di coagulazione chimica con solfato di alluminio e cloruro ferrico. La fattibilità del processo è stata infine definita considerando anche i consumi energetici e i costi associati.

## **Abstract (English version)**

In a world characterized by a constant population growth, an improvement in lifestyle and a growing problem of pollution, this paper focuses on research for a new method for microalgae recovery, which are actually considered as the most promising new source of biomass. In fact, microalgae find application in several sectors, from pharmaceutical and cosmetic sectors up to their use in biofuels and bioplastic production. Nowadays, collection and dehydration phases represent a limit to the implementation on large scale of microalgae based processes.

In this context, many authors began to study electro-coagulation, an electrolytic process which allows the achievement of high recovery efficiencies, through the action of various mechanisms.

For this reason, after a meticulous analysis of literature data, the process of electro-coagulation has been developed in the labs of Polytechnic of Milan, thanks to microalgae samples provided by Spallanzani Institute in Rivolta d'Adda (CR). In labs several experimental tests in batch have been developed, which investigated the influence of the main operating parameters: electrodes material, applied electrical current and process time. Results allow to define the optimal process conditions, which have been used to compare this process with more traditional process of chemical coagulation with aluminium sulphate and ferric chloride. The feasibility of the process was finally defined considering also energetic consumptions and associated costs.

## **Sommario**

<b>Indice delle figure</b>	<b>7</b>
<b>Indice delle tabelle</b>	<b>9</b>
<b>1. Introduzione</b>	<b>10</b>
<b>2. Stato dell'arte</b>	<b>14</b>
2.1 Principi del processo di ECF	14
2.2 Applicazione dell'ECF a sospensioni microalgali	21
2.2.1 Parametri operativi dell'ECF	21
2.2.1.1 Tipo e configurazione degli elettrodi	21
2.2.1.2 Densità di corrente e tempo di processo	24
2.2.1.3 Idrodinamica	25
2.2.1.4 Configurazione impiantistica	26
2.2.2 Caratteristiche delle microalghe	30
2.2.3 Caratteristiche della soluzione	30
2.2.3.1 Concentrazione delle microalghe	30
2.2.3.2 Temperatura	31
2.2.3.3.pH	31
2.2.3.4 Salinità e presenza di cloruri	32
2.3 Contaminazione metallica	35
2.4 Confronto con metodi tradizionali	37
2.5 Costi	39
<b>3. Analisi statistica</b>	<b>41</b>
<b>4. Materiali e metodi</b>	<b>45</b>
4.1 Preparazione della sospensione algale	45
4.1.1 Caratterizzazione dei campioni	46
4.2 Sistema di EC e procedura sperimentale	47
4.3 Calcolo del dosaggio di Faraday	49
4.4 Calcolo dei consumi energetici	49
4.5 Rilascio e contaminazione metallica	49
4.6 Coagulazione chimica	50
4.7 Stima dei costi	51
4.8 Prove sperimentali	51

<b>5. Risultati e discussione</b>	<b>53</b>
5.1 Caratterizzazione dei campioni	53
5.2 Ottimizzazione del processo elettrochimico	55
5.2.2 Effetto della concentrazione	56
5.2.2 Effetto della configurazione degli elettrodi	57
5.2.3 Effetto della corrente elettrica	64
5.2.4 Effetto del tempo di processo	65
5.2.5 Dosaggi metallici	69
5.2.6 Condizioni ottimali di processo	71
5.3 Impatto dell'EC sulle caratteristiche della sospensione	71
5.3.1 Contaminazione metallica	71
5.3.2 Variazione potenziale zeta	72
5.3.2 Variazione del pH	74
5.3.3 Variazione dell'alcalinità	78
5.4 Confronto con coagulazione chimica	79
5.4.1 Confronto tra dosaggi metallici	79
5.4.2 Efficienza di processo	80
5.4.3 Effetto sulle caratteristiche della sospensione	85
5.5 Costi di processo	87
<b>6. Conclusioni e sviluppi futuri</b>	<b>90</b>
<b>7. Appendice</b>	<b>92</b>
<b>8. Bibliografia</b>	<b>117</b>
<b>9. Ringraziamenti</b>	<b>122</b>

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: Esempio di (a) stagno (Ingreiro, Olanda) e (b) fotobioreattore (Proviron, Belgio) [1].	11
Figura 2: Schema generale per la raccolta delle microalghe.	11
Figura 3: Rappresentazione del doppio strato elettrico [14].	15
Figura 4: Diagramma potenziale - pH del ferro a 25 °C.	18
Figura 5: Elettrodo a spirale [32].	24
Figura 6: design tipici di reattori continui: (a) (b) EC e EF in camere separate [35], (c) reattore baffled [34].	27
Figura 7: Sistema in continuo [15].	28
Figura 8: Schema di elettro-flottatore a scala pilota [25].	28
Figura 9: Design del reattore di ECF [31].	29
Figura 10: Effetto di diverse concentrazioni di Cl <sup>-</sup> e diversi tempi di processo su (a) concentrazione delle alghe e (b) concentrazione di clorofilla a [40].	34
Figura 11: reattori dell'Istituto Spallanzani di Rivolta d'Adda (CR).	45
Figura 12: Sistema di elettro-coagulazione sviluppato in laboratorio.	47
Figura 13: Valor medio dell'efficienza di sedimentazione ottenuta sui diversi campioni e per diversi tempi di sedimentazione.	54
Figura 14: ER ottenuta su tre campioni diversi, a diverse concentrazioni di SST, sottoposti alle stesse condizioni operative (0,35 A, 30 minuti di processo).	56
Figura 15: ER come funzione del materiale dell'anodo e della corrente, ottenute da (a) C1 e (b) C2.	58
Figura 16: Confronto tra ER ottenute con elettrodi in alluminio, ferro e carbonio su campione C7	60
Figura 17: Confronto tra CEs ottenuti con elettrodi in alluminio, ferro e carbonio.	61
Figura 18: ER come funzione della distanza tra gli elettrodi, separatamente per alluminio e ferro.	62
Figura 19: Differenze di potenziale sviluppate a (a) 0,15 A con elettrodi in alluminio e (b) 0,35 A con elettrodi in ferro.	63
Figura 20: ER come funzione della corrente elettrica applicata.	64
Figura 21: ER come funzione del tempo di processo e della corrente, ottenute da (a) C1 e (b) C2.	66
Figura 22: ER come funzione del tempo di processo, ottenuta da C3.	67

Figura 23: Risultati della prova condotta su C3 a 0,35 A per 60 minuti con alluminio.	68
Figura 24: Risultati della prova condotta su C3 a 0,35 A per 60 minuti con ferro.	68
Figura 25: Dosaggi metallici e dosaggi di Faraday volumetrici, differenziati per alluminio e ferro.	69
Figura 26: ER come funzione del dosaggio di Faraday specifico, separatamente per (a) alluminio e (b) ferro.	70
Figura 27: Variazione percentuale di pH come funzione delle moli di metallo rilasciate.	76
Figura 28: Diagramma pH – concentrazione metallica molare che identifica le zone ideali per lo svolgimento del processo di EC, separatamente per (a) alluminio e (b) ferro.	77
Figura 29: Variazione percentuale di alcalinità come funzione delle moli di metallo rilasciate.	79
Figura 30: Confronto tra elettro-coagulazione e coagulazione chimica su C5 utilizzando (a) alluminio e (b) ferro.	81
Figura 31: Confronto tra elettro-coagulazione e coagulazione chimica su C6 utilizzando (a) alluminio e (b) ferro.	83
Figura 32: Risultati della prova condotta con solfato di alluminio su C6.	84
Figura 33: Risultati della prova condotta con cloruro ferrico su C6.	85



## INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: statistica descrittiva dei principali parametri operativi del processo.	41
Tabella 2: Statistica descrittiva degli ICP del processo.	42
Tabella 3: Dosaggi di solfato di alluminio.	50
Tabella 4: Dosaggi di cloruro ferrico.	51
Tabella 5: Pianificazione degli esperimenti svolti in laboratorio.	52
Tabella 6: Caratterizzazione dei campioni.	53
Tabella 7: Contaminazioni metalliche ottenute dall'analisi.	72
Tabella 8: Confronto tra contaminazione ottenuta dall'analisi, sperimentale e teorica.	72
Tabella 9: Potenziale zeta pre e post-EC.	73
Tabella 10: pH pre e post-EC.	75
Tabella 11: Alcalinità pre e post-EC.	78
Tabella 12: Dosaggi di alluminio.	80
Tabella 13: Dosaggi di ferro.	80
Tabella 14: Potenziale zeta pre e post coagulazione chimica.	85
Tabella 15: pH pre e post coagulazione chimica.	86
Tabella 16: Alcalinità pre e post coagulazione chimica.	86

# 1. Introduzione

In un mondo caratterizzato da un costante incremento della popolazione e da un miglioramento degli standard di vita, soprattutto nelle economie in via di sviluppo, la domanda globale di biomassa per la produzione di alimenti e mangimi sta aumentando notevolmente (si stima un aumento maggiore del 50% nel ventennio 2010-2030). Parallelamente si sta vivendo il passaggio da un'economia basata sui combustibili fossili ad una "bio-basata", in cui il biocombustibile sta sostituendo il petrolio, come carburante nel settore dei trasporti e come materia prima nell'industria chimica, grazie alle proprietà biodegradabili e non tossiche che lo caratterizzano [1,2]. Essendo però improbabile che la produzione agricola di biomassa riesca a soddisfare tale domanda, si è resa necessaria in questi ultimi anni la ricerca di nuove fonti. È in questo contesto che si inseriscono le microalghe, microrganismi unicellulari che vivono in acqua e che producono biomassa tramite fotosintesi, ad oggi considerate come la più promettente nuova fonte di biomassa [1]: i potenziali utilizzi della biomassa microalgale sono infatti molteplici e spaziano da biocarburanti e bioplastiche fino ad impieghi nelle industrie alimentari, cosmetiche e farmaceutiche; i campi di applicazione si stanno inoltre via via ampliando. Tuttavia, l'implementazione su larga scala dei processi a base di microalghe è ancora ostacolata dai costi elevati: spesso infatti il fabbisogno energetico associato alla produzione di biomassa microalgale è maggiore del suo stesso contenuto energetico, a causa delle fasi di raccolta e disidratazione delle colture, che costituiscono il 20-30% dei costi totali di produzione [3]. In particolare, le microalghe (naturalmente presenti a bassissime concentrazioni in laghi, fiumi e oceani) possono essere coltivate in diversi ambienti quali stagni (figura 1a), fotobioreattori (Figura 1b) e sistemi a biofilm; la produttività (in termini di densità della sospensione algale) di tali sistemi è influenzata dalla lunghezza del percorso ottico; tipicamente tale densità è pari a 0,5 g/L negli stagni (fino ad 1), circa 5 g/L nei fotobioreattori (fino a 20) e può raggiungere i 100 g/L nei biofilm. Eccetto per i sistemi ad alta densità, è chiaro che la concentrazione e la separazione sono le fasi limitanti nel raggiungimento della sostenibilità di processi basati sulle microalghe [4,1].



Figura 1: Esempio di (a) stagno (Ingrepro, Olanda) e (b) fotobioreattore (Proviron, Belgio) [1].

Diverse sono le tecnologie ad oggi attuate per la separazione delle microalghe, basate su meccanismi fisici, chimici, biologici ed elettrici [5]. Spesso è possibile ottenere una riduzione dei costi economici ed energetici del processo impostando la raccolta in più fasi come mostrato in Figura 2: una fase di concentrazione primaria, che consente di ottenere, a partire da una sospensione diluita ad una concentrazione di circa 0,5-5 g/L (0,05-0,5% di sostanza secca), una sospensione 20-80 volte più concentrata, con un contenuto di sostanza secca dell'1-3% (circa 10-50 g/L), seguita da una fase di concentrazione secondaria, realizzata generalmente tramite meccanismi fisici quali centrifugazione e filtrazione, da cui ne deriva una pasta algale con un contenuto di sostanza secca fino al 30% [1,6].

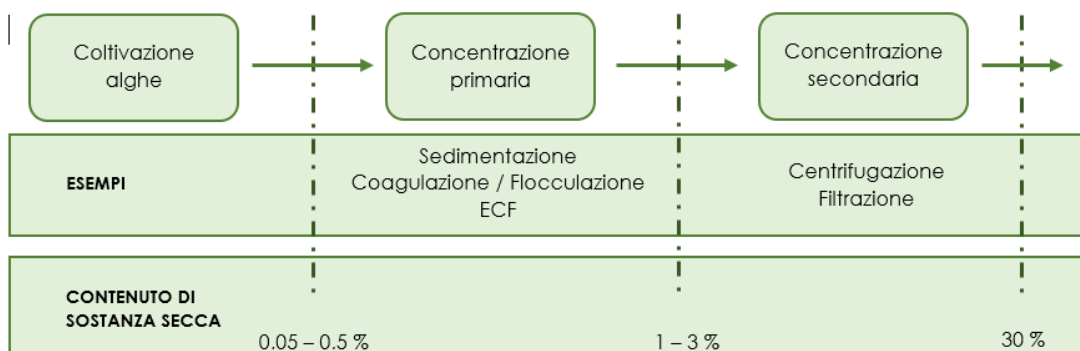


Figura 2: Schema generale per la raccolta delle microalghe.

La fase di concentrazione primaria tipicamente si avvale della tecnica della flocculazione mediante sali metallici [6], ormai applicata su larga scala e considerata come la tecnologia di riferimento nella valutazione di soluzioni alternative. Altre opzioni prevedono l'utilizzo di polimeri [7] o coagulanti magnetici [8], la bioflocculazione [1], l'autoflocculazione [1] e l'elettrocoagulazione. Qualunque sia la tecnica utilizzata, è necessario che questa si dimostri efficiente dal punto di vista prestazionale, economico, energetico ed ambientale.

La flocculazione convenzionale prevede l'aggiunta di sali metallici, in genere cloruro ferrico e solfato di alluminio, che in soluzione rilasciano ioni ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) in grado di neutralizzare la carica presente sulla superficie delle cellule microalgali, consentendone la successiva aggregazione in fiocchi. Sebbene tale tecnologia risulti efficiente, anche dal punto di vista economico, ed applicabile ad un'ampia gamma di specie algali, presenta d'altra parte l'inconveniente di un'alta concentrazione di metalli residui nella biomassa algale raccolta, che interferisce con le successive fasi di estrazione valorizzazione della biomassa e/o del surnatante [1,9].

Analogamente, l'elettrocoagulazione (EC), tecnologia sulla quale l'elaborato in esame si focalizza, consiste nell'evoluzione di un processo elettrochimico di ossidazione anodica che rilascia in soluzione ioni metallici che agiscono dapprima come coagulanti e successivamente come flocculanti. Se a tale processo si aggiunge la formazione di microbolle che favoriscono la flottazione dei fiocchi algali si parla di elettro-coagulazione-flottazione (ECF). Il vantaggio principale rispetto alla flocculazione convenzionale riguarda il fatto che non vengono aggiunti anioni quali cloruri e solfati in soluzione [10]. Altri vantaggi riguardano l'elevata efficienza dei coagulanti prodotti tramite ossidazione elettrolitica, l'efficienza del processo in intervalli di pH molto ampi e il mancato consumo di alcalinità dovuto alla produzione di ioni  $\text{OH}^-$  al catodo [11].

L'elettrocoagulazione rimane ad oggi una tecnologia ancora in fase di sviluppo: il processo si basa infatti sulla definizione di numerosi parametri operativi, che anche in letteratura sono stati indagati in intervalli molto ampi e diversi tra loro.

Molti risultati derivano inoltre da esperimenti condotti in batch e in impianti pilota alla piccola scala.

Per questo, il lavoro di tesi in esame propone in principio l'analisi dei risultati riportati in letteratura, per poi sviluppare una parte sperimentale condotta presso il laboratorio LIA del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale del Politecnico di Milano.

## 2. Stato dell'arte

### 2.1 Principi del processo di ECF

La coagulazione/flocculazione delle microalghe avviene con un meccanismo di destabilizzazione analogo a quello previsto per le sospensioni colloidali nel trattamento delle acque.

La carica elettrica superficiale delle microalghe è principalmente causata dalla ionizzazione di gruppi funzionali sulla parete cellulare e dall'adsorbimento selettivo di ioni dal terreno di coltura [12].

In una situazione di normalità, le microalghe assumono una configurazione dispersa definita come "stabile", dettata dalle forze di repulsione esistenti tra particelle con carica dello stesso segno; in fase di coagulazione, gli ioni positivi introdotti in soluzione consentono la riduzione della carica superficiale e quindi della forza repulsiva portando alla prevalenza di forze attrattive di Van der Waals; in una sospensione così destabilizzata, le microalghe si aggregano in fiocchi che si separano facilmente [13].

La coagulazione prevede quindi che le particelle cariche aggiunte in soluzione, i cosiddetti contro-ioni, vengano attratti dalla superficie dei colloidi, formando un doppio strato elettrico (Figura 3). Il doppio strato consiste in una regione interna (*strato di Stern*), in cui ioni di carica opposta sono strettamente legati alla superficie dei colloidi, e in una regione esterna (*strato diffuso*), in cui gli ioni si muovono liberamente per diffusione. L'interfaccia tra le due regioni è nota come il *piano di taglio* che definisce il limite esterno dello strato di Stern. Il potenziale massimo corrisponde alla superficie della particella colloidale, ed è noto come potenziale di Nernst; da lì, decresce attraverso lo strato di Stern per la presenza di ioni di carica opposta, fino al cosiddetto *potenziale zeta* misurato in corrispondenza del piano di taglio. Il potenziale zeta rappresenta quindi un indicatore utile della stabilità del sistema colloidale, poiché quantifica la repulsione esercitata tra particelle colloidale cariche; maggiore è il valore di potenziale zeta, maggiore è la repulsione tra le particelle e maggiore è la stabilità del sistema [14].

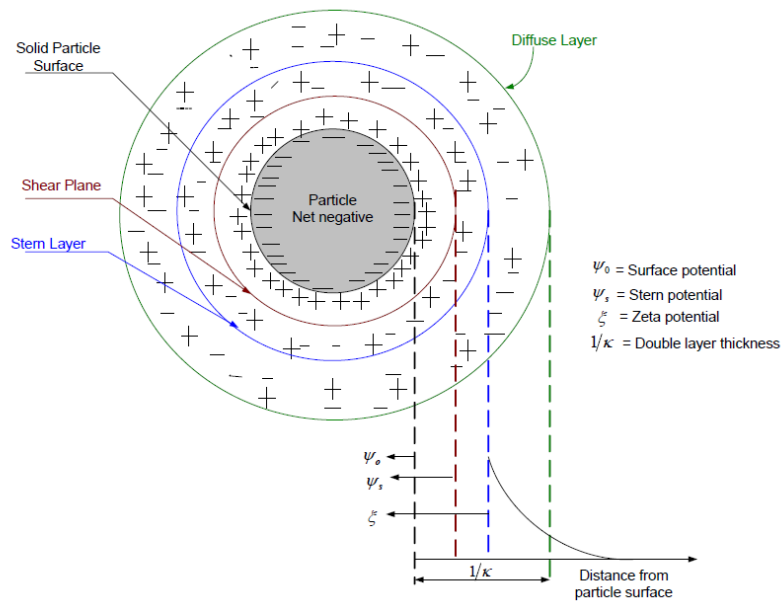


Figura 3: Rappresentazione del doppio strato elettrico [14].

Il ruolo dei coagulanti quindi, sia aggiunti in coagulazione chimica, sia in elettrocoagulazione, è di destabilizzare i colloidi riducendo le forze di repulsione e favorendone la flocculazione. Il processo di destabilizzazione prevede l'azione di diversi meccanismi, dipendenti da diversi fattori, tra cui le proprietà chimiche e fisiche della soluzione e il tipo di agente coagulante [14].

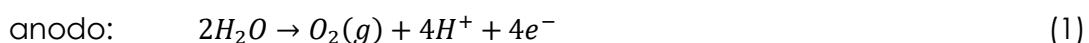
Il meccanismo principale riguarda, come già detto, la neutralizzazione della carica (o adsorbimento): i contro-ioni aggiunti in soluzione vengono adsorbiti sulla superficie delle particelle colloidali, le forze repulsive vengono predominare dalle forze attrattive di Van der Waals e l'aggregazione è favorita. Il secondo meccanismo coinvolto tiene in considerazione la formazione di idrossidi metallici, a partire da cationi rilasciati all'anodo e ioni  $\text{OH}^-$  rilasciati al catodo; in determinate condizioni (pH della soluzione, tipologia di metallo coinvolta) tali idrossidi precipitano, e grazie all'elevata superficie di adsorbimento, "intrappolano" le singole particelle microalgali o fiocchi già formati di microalghe; tale fenomeno prende il nome di *flocculazione sweep*. È dimostrato come ad elevati pH, il meccanismo predominante sia proprio quest'ultimo. Si parla inoltre di *gross enmeshment* quando il fenomeno interessa grandi volumi di idrossidi metallici [15].

Alla base del processo di ECF, come già detto, c'è l'elettrolisi; l'elettrolisi è un processo elettrochimico in cui avvengono reazioni di ossidazione e di riduzione grazie all'applicazione di una corrente elettrica ad una soluzione elettrolitica. Tale processo utilizza degli elettrodi, che nella configurazione classica sono sommersi nella soluzione acquosa, per il rilascio in soluzione di ioni; in particolare la dissoluzione avviene a carico dell'anodo, che per questo viene definito *elettrodo sacrificale*. Il sistema può prevedere l'utilizzo di una o più coppie anodo-catodo.

La scelta del materiale degli elettrodi ricade generalmente su alluminio o ferro, che sono metalli a basso costo, largamente disponibili ed efficaci; per questo sono presi come materiali di riferimento nell'elettrocoagulazione, anche se possono essere utilizzati anche elettrodi in acciaio inossidabile [16].

In genere, l'intero processo di ECF è strutturato nelle seguenti fasi: (a) gli ioni metallici, che fungono da coagulanti, vengono rilasciati all'anodo sacrificale tramite ossidazione elettrolitica; contemporaneamente, al catodo avviene la formazione di microbolle di idrogeno, e all'anodo avviene la formazione di microbolle di ossigeno, (b) i coagulanti (gli ioni) reagiscono con le particelle microalgali, secondo i meccanismi visti in precedenza, e avviene la formazione dei fiocchi algali, (c) le particelle così aggregate vengono rimosse dalla soluzione tramite sedimentazione o tramite flottazione, aderendo alla superficie delle microbolle [11]. La combinazione dei meccanismi di elettrocoagulazione e di elettroflottazione conferisce alla tecnologia il nome di elettro-coagulazione-flottazione.

Come già detto, la fase (a) prevede l'elettrolisi dell'acqua con conseguente formazione di microbolle di ossigeno e di idrogeno, secondo le reazioni (1) e (2) [11]:



Le microbolle così formatesi aderiscono alle particelle microalgali (singole o già aggregate in fiocchi) e favoriscono la loro flottazione, causando la formazione di uno strato di schiuma in superficie di facile rimozione. È da sottolineare come



il processo di elettrolisi dell'acqua mette in gioco ioni H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>: di conseguenza il pH diminuisce all'anodo e aumenta al catodo [16].

Contemporaneamente all'elettrolisi dell'acqua, all'anodo avviene la dissoluzione metallica; le reazioni che si sviluppano sono diverse a seconda dell'elettrodo utilizzato. In generale, la reazione all'anodo avviene secondo la (3) [17]:



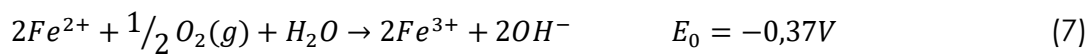
Nel caso di anodo in alluminio, la reazione all'anodo avviene secondo la (4):



Nel caso di anodo in ferro, la reazione all'anodo avviene secondo la (5):



Gli ioni di Fe<sup>2+</sup> possono essere inoltre ossidati a Fe<sup>3+</sup>, da parte di ossigeno atmosferico o per ulteriore ossidazione anodica, secondo le reazioni (6) e (7):



L'esistenza di ferro bi- o trivalente in soluzione dipende dal pH della soluzione e dal potenziale, come mostrato nel diagramma E-pH (figura 4) [14].

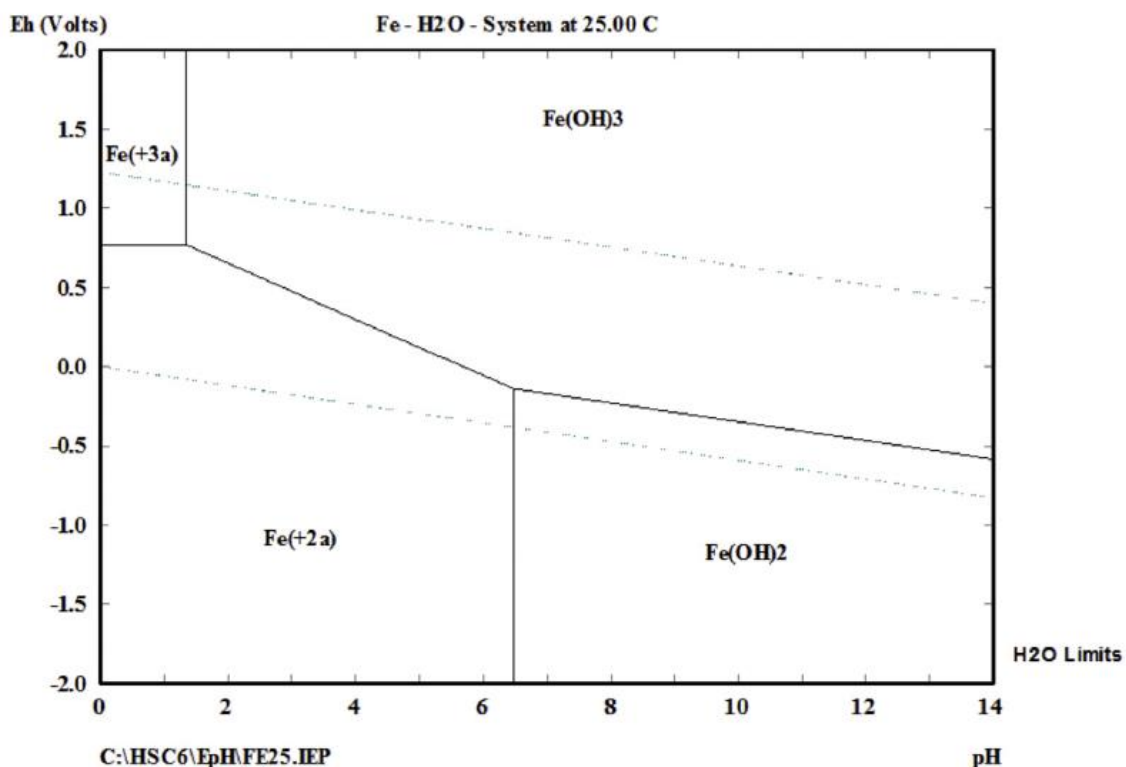


Figura 4: Diagramma potenziale - pH del ferro a 25 °C.

In generale però, nei processi ECF i cationi di ferro bivalente sono la prima specie che si forma ma non sono da considerarsi come coagulanti, perché vengono ulteriormente ossidati a ferro trivalente, che viene quindi considerato come prodotto finale di dissoluzione dell'elettrodo [18].

Il numero di elettroni rilasciato dall'anodo dalla reazione (3) è stechiometricamente correlato alla quantità di metallo consumato; tale quantità è calcolabile in base alla legge di Faraday (8):

$$m = \frac{C t PM}{96500 z} \quad (8)$$

in cui  $m$  [g] è la massa di metallo solubilizzato,  $C$  [A] è la corrente applicata tra gli elettrodi,  $t$  [s] è il tempo di applicazione della corrente,  $PM$  [g/mol] è il peso molecolare del metallo in questione,  $z$  è la valenza, ossia il numero di elettroni prodotto dalla reazione, e  $96500$  [C/mol] è la costante di Faraday [13]. Altri fenomeni concomitanti possono tuttavia limitare l'applicabilità della legge di Faraday. È stato infatti riscontrato che essa sottostima la dissoluzione reale; questo fenomeno viene indicato con il nome di *efficienza superfaradica*, e i

valori sperimentali di dissoluzione anodica variano tra il 105 e il 190% del valore teoricamente atteso; questo fenomeno è attribuito a fenomeni concomitanti quali la *pitting corrosion*, specialmente in presenza di ioni Cl<sup>-</sup> [16].

I cationi metallici così formati, in soluzione reagiscono spontaneamente, formando idrossidi metallici, secondo le (9), (10) e (11) [19]:



In realtà, si formano anche altre specie monomeriche e polimeriche, tra cui per l'alluminio: Al(OH)<sup>2+</sup>, Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub><sup>3+</sup>, Al<sub>7</sub>(OH)<sub>17</sub><sup>4+</sup>, Al<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub><sup>4+</sup>, Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub><sup>4+</sup>, Al<sub>13</sub>(OH)<sub>34</sub><sup>5+</sup>, che successivamente convergono a Al(OH)<sub>3</sub>, secondo delle cinetiche complesse di precipitazione, e per il ferro: Fe(OH)<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH<sup>2+</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>OH<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>OH<sub>4</sub><sup>2+</sup>, che successivamente convergono a Fe(OH)<sub>3</sub>. La formazione di queste specie complesse dipende fortemente dal pH della soluzione: per pH > 9 per esempio, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> e Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> sono le specie dominanti [16]. In condizioni basiche quindi, la formazione di idrossidi metallici insolubili faciliterà la formazione di fiocchi, innescando quel meccanismo di flocculazione sweep sopradescritto, piuttosto che tramite neutralizzazione della carica favorendo l'efficienza di rimozione della biomassa microalgale.

L'efficienza del processo di ECF dipende quindi:

- dall'efficienza di dissoluzione, ossia dalla quantità di metallo disciolto per unità di energia elettrica applicata; tale efficienza dipende a sua volta dai parametri tipici del processo elettrolitico;
- dall'efficienza del processo di coagulazione che dipende a sua volta dalle caratteristiche della soluzione algale e dai parametri tipici del processo di ECF, che verranno successivamente descritti.

È inoltre da sottolineare come anche il consumo di energia elettrica (per unità di biomassa raccolta o per unità di volume di soluzione trattata) sia un indicatore

utile della validità del processo, al fine di valutarne la sostenibilità rispetto alle altre tecnologie.

Il processo di ECF così descritto comporta, a seguito dell'ossidazione dell'anodo, l'esaurimento dell'elettrodo stesso e la conseguente necessità di periodica sostituzione; l'esaurimento dell'anodo rappresenta lo svantaggio principale di tale tecnologia, sia in termini economici che di contaminazione metallica delle microalghe raccolte. Per questo, un'alternativa è rappresentata dall'utilizzo di elettrodi *non sacrificali* in carbonio [20,21,22]. L'utilizzo di elettrodi non sacrificali si basa sul solo movimento delle microalghe cariche verso l'anodo, sulla successiva neutralizzazione della carica e sulla finale formazione di aggregati [23]. L'implementazione di tale sistema consente il raggiungimento di efficienze di recupero inferiori, a causa dell'assenza di ioni metallici, e comporta un incremento dei consumi energetici [24], ma è da preferire nel campo della raccolta di microalghe per uso alimentare, dove l'accumulo di ioni metallici nella biomassa raccolta diventa inaccettabile [25].

In letteratura è stato studiato l'effetto della combinazione di elettrodi sacrificali e non, secondo una tecnica innovativa definita *CEM (continuous electrolytic microalgae) harvest*: tale tecnologia scambia la direzione della corrente (*scambio di polarità*) in un sistema continuo di raccolta delle microalghe; così facendo si creano due fasi distinte, facilmente governabili: una prima fase in cui avviene la formazione dei fiocchi algali grazie alla neutralizzazione delle cariche negative da parte di cationi metallici, e una seconda fase nel quale, terminata la produzione di ioni metallici, le microbolle inducono la flottazione dei fiocchi. Tale sistema prevede l'utilizzo di una coppia di elettrodi, di cui uno stabile e l'altro sacrificale, per esempio Al-Pt, Al-TiO<sub>2</sub>, Al-RbO<sub>2</sub> [26].

Esistono poi altre soluzioni, definite come ibride, ancora in fase di studio, che si pongono l'obiettivo di ridurre gli svantaggi sopra descritti. Una delle opzioni prevede l'aggiunta in soluzione del chitosan, un polisaccaride a carica positiva composto da glucosamine, che, se presente in soluzione nell'ordine dei 20 mg/L, dimostra la stessa efficienza (99%) dell'elettrodo in alluminio [25]. È possibile inoltre integrare la configurazione classica con una fornitura extra di microbolle, per aumentare l'efficienza di flottazione [27].

## 2.2 Applicazione dell'ECF a sospensioni microalgali

Data la molteplicità delle reazioni che avvengono, la modellizzazione del processo di ECF e la previsione sull'efficienza di raccolta risultano estremamente complicati. Ad oggi molte sperimentazioni descritte in letteratura si sono dedicate ad esperimenti applicativi di tale processo sulle microalghe, i cui risultati principali sono riportati in Appendice A.

In generale tutti i fattori che influenzano il processo possono essere classificati in tre macrogruppi:

- (a) Parametri operativi dell'ECF: tipo e configurazione degli elettrodi, densità di corrente e tempo di processo, idrodinamica, configurazione del reattore [24,16];
- (b) Caratteristiche delle microalghe: morfologia cellulare, motilità, carica superficiale, materia organica extracellulare [2];
- (c) Caratteristiche della soluzione: densità iniziale di microalghe, temperatura, conducibilità, pH, salinità [24];

Inoltre, nei processi di flottazione, anche la dimensione delle bolle, la collisione e l'adesione di esse ai fiocchi microalgali sono parametri che influenzano l'efficienza di raccolta totale; in particolare nei processi elettrolitici, la dimensione delle bolle e la quantità prodotta dipendono dalla configurazione degli elettrodi [24].

A ciascun macrogruppo è qui di seguito dedicata una specifica discussione.

### 2.2.1 Parametri operativi dell'ECF

#### 2.2.1.1 Tipo e configurazione degli elettrodi

È già stato affermato il ruolo chiave che il materiale degli elettrodi ha nei processi di ECF; alluminio e ferro sono i materiali maggiormente utilizzati, anche se, finora, non sono molti gli autori che si sono concentrati sul confronto, in termini di efficienza e a parità di altre condizioni operative, tra l'utilizzo di elettrodi in ferro e in alluminio su diverse matrici microalgali: è il caso di Gao et al. (2009) con alghe *Microcystis aeruginosa*, Vandamme et al. (2011) con *Chlorella vulgaris* e

*Phaeodactylum tricornutum*, Dassey et al. (2014) con *Nannochloris* e *Dunaliella salina*, Maleki et al. (2014) con *Dunaliella salina*, Baierle et al (2015) con *Desmodesmus subspicatus*, Fayad et al. (2017) con *Chlorella vulgaris*.

I risultati sperimentali suggeriscono che gli elettrodi in alluminio sono più efficienti di quelli in ferro.

Gao et al. (2009) per esempio, indicano a 45 minuti, un'efficienza pari al 78,9% con il ferro e pari al 100% con l'alluminio; questo avviene probabilmente a causa dell'efficienza di corrente generata dagli elettrodi in alluminio, molto più elevata rispetto a quella generata dagli elettrodi in ferro [11].

Vandamme et al. (2011), indicano che per entrambe le sospensioni algali indagate, la destabilizzazione della sospensione microalgale avviene molto più rapidamente con elettrodi in alluminio che con quelli in ferro; questo perché, oltre alla minor efficienza di corrente del ferro, gli idrossidi di ferro sono considerati flocculanti inefficienti rispetto agli idrossidi di alluminio [10].

Altri autori hanno invece indagato l'efficienza di altri materiali; Shuman et al. (2016), per esempio, confrontano elettrodi in alluminio e in nichel; i risultati mostrano che gli elettrodi in nichel sono più efficienti di quelli in alluminio, a causa di una maggiore velocità di formazioni degli ioni [15]. Rahmani et al. (2017) confrontano cinque diversi materiali e riportano che gli elettrodi in alluminio, zinco e rame comportano una maggiore efficienza di raccolta, viceversa, gli elettrodi in carbonio e in ferro consentono di raggiungere efficienze inferiori [17].

Il materiale degli elettrodi non è però l'unico fattore ad influenzare l'efficienza di recupero, ma anche altri parametri sono stati presi in considerazione, tra cui: la distanza tra gli elettrodi, la combinazione e la forma.

La distanza tra gli elettrodi è un parametro che in genere è fissato a valori dell'ordine dei 5-10 mm, anche se sono stati indagati valori anche molto maggiori, fino a 300 mm [27]. Maleki et al. (2014) conducono esperimenti con elettrodi in alluminio distanziati di 10, 20 e 30 mm; i risultati mostrano che l'efficienza è tanto maggiore quanto più vicini sono gli elettrodi, a parità di altre condizioni: in particolare, applicando una corrente pari a 0,3 A per 20 minuti, l'efficienza è risultata pari a 91%, 89% e 79% (con elettrodi distanziati di 10, 20 e

30 mm rispettivamente) [28]. Valero et al. (2015) conducono esperimenti con elettrodi in ferro a distanza di 5,5, 7 e 11 mm; i risultati confermano quanto detto prima: con un voltaggio pari a 10 V per 1 minuto, l'efficienza risulta di 95,6%, 93% e 92,5% (con elettrodi distanziati di 5,5, 7 e 11 mm rispettivamente) [29].

Wong et al. (2017) sperimentano particolari combinazioni tra gli elettrodi in alluminio: un anodo e un catodo (AC), due anodi e un catodo (AAC), un anodo e due catodi (ACC), due anodi e due catodi (AACC); i risultati dicono che l'efficienza maggiore si ottiene con la configurazione CAC [30].

Per quanto riguarda la forma, la configurazione classica e maggiormente utilizzata prevede elettrodi piani di forma rettangolare, ma talvolta sono utilizzati anche elettrodi in barre: i primi sono sicuramente i più economici, ma possono provocare delle zone morte nel reattore, riducendo il tempo di contatto e di conseguenza l'efficienza; viceversa, le barre consentono una distribuzione omogenea del campo elettrico, e l'interazione tra colloidali e controioni è più efficiente [31]. Baierle et al. (2015) studiano l'utilizzo di elettrodi in ferro e alluminio a spirale (figura 5); questa configurazione comporta una serie di vantaggi, tra cui: aumento dell'efficienza del processo grazie all'incremento della superficie specifica disponibile, miglioramento nella formazione dei fiocchi grazie alla formazione di microbolle di ossigeno, riduzione dei consumi energetici e aumento della vita degli elettrodi [32].



Figura 5: Elettrodo a spirale [32].

### 2.2.1.2 Densità di corrente e tempo di processo

La densità di corrente e il tempo di processo sono parametri importanti, che influiscono sia sull'efficienza di recupero che sui consumi elettrici; essi inoltre, in accordo con la legge di Faraday (8), influenzano direttamente la quantità di metallo rilasciata dall'anodo, secondo una diretta proporzionalità.

Valori tipici di densità di corrente sono nell'ordine di qualche mA/cm<sup>2</sup>, generalmente variabili tra 2 e 20 mA/cm<sup>2</sup>, anche se molti autori applicano correnti anche molto più elevate, fino a 50 mA/cm<sup>2</sup>.

Dagli esperimenti condotti in letteratura, sono state tratte le seguenti conclusioni:

- Maggiore è la densità di corrente applicata, più rapido è il processo di rimozione delle microalghe; Gao et al. (2009) per esempio, dimostrano che per una rimozione completa della biomassa, applicando una densità di corrente pari a 1 mA/cm<sup>2</sup> sono necessari 45 minuti, mentre ne bastano 25 applicando una corrente pari a 5 mA/cm<sup>2</sup> [11];
- Il consumo energetico specifico (kWh/kg) è minore con l'applicazione di densità di corrente minori; Vandamme et al. (2011) per esempio, ottengono nei loro esperimenti condotti con *Chlorella vulgaris*, un



consumo pari a 1,3 kWh/kg applicando una corrente pari a 1,5 mA/cm<sup>2</sup>, e un consumo pari a 9,5 kWh/kg applicando una corrente pari a 6 mA/cm<sup>2</sup> [10];

- L'applicazione di una maggiore intensità di corrente (e quindi del voltaggio) produce benefici sulla flottazione e riduce il tempo di flottazione; questo perché un'elevata intensità di corrente applicata agli elettrodi velocizza l'elettrolisi dell'acqua e comporta la formazione di una quantità maggiore di microbolle [25].

### 2.2.1.3 Idrodinamica

L'idrodinamica prende in considerazione alcuni fattori che influenzano il processo di ECF.

In primis, l'agitazione presente nel reattore, in genere ottenuta mediante un agitatore magnetico e intesa in termini di velocità di rotazione, ha un ruolo abbastanza importante per l'efficienza; se da un lato infatti, l'agitazione migliora l'efficienza di recupero delle microalghe in quanto favorisce il contatto tra le microalghe stesse e gli agenti coagulanti, dall'altro un'agitazione troppo elevata può portare anche alla rottura dei fiocchi formati, a causa di sforzi di taglio troppo elevati, allungando quindi i tempi necessari per raggiungere l'efficienza sperata [10].

Quanto appena detto trova conferma da parte di diversi autori; Maleki et al. (2014) conducono esperimenti con elettrodi in alluminio applicando una corrente pari a 0,3 A per 5 minuti, variando l'agitazione da 0 a 400 rpm; i risultati mostrano effettivamente che l'efficienza, pari al 49% senza agitazione, aumenta fino a 55% quando l'agitazione è pari a 200 rpm, e diminuisce a 52% se l'agitazione incrementa nuovamente a 400 rpm [28]. Risultati analoghi sono stati ottenuti da Fayad et al. (2017): applicando una corrente pari a 0,35 A per 60 minuti, l'efficienza aumenta da 96% (100 rpm) a 99% (250 rpm) e diminuisce a 93% (400 rpm) [19].

In processi che coinvolgono la flottazione, anche l'altezza della soluzione non è da trascurare; Valero et al. (2015) conducono esperimenti con elettrodi in ferro applicando un voltaggio costante pari a 10 V per 1 minuto, fissano gli elettrodi a

5,5 mm di distanza e variano l'altezza della colonna di soluzione: l'efficienza ottenuta varia da 94,6% per una colonna alta 2,7 cm, a 92,1% per una colonna alta 5,2 cm, a 92% per una colonna alta 6,4 cm; si deduce quindi che l'efficienza è maggiore quando la colonna si riduce [29]. Questi risultati sono in contrapposizione con quanto affermato da Luo et al. (2017): secondo questi ultimi infatti un'altezza maggiore della colonna incrementa la distanza tra le microbolle formatesi al catodo e il pelo libero della soluzione, favorendo la collisione tra le microbolle in risalita e la biomassa algale; è anche vero però che le dimensioni della colonna hanno dei limiti economici e impiantistici. Bisogna anche considerare che una singola bolla può trasportare un numero limitato di cellule algali, e che quando essa è satura non può trasportare niente altro, anche se la superficie libera non è ancora stata raggiunta; inoltre più alta è la colonna, maggiore è la pressione e più risulta difficile il distacco delle bolle dal catodo [24].

Xu et al. (2010) indagano il processo di ECF integrato con aria dispersa a favorire la flottazione, variando quest'ultima tra 0 e 60 ml/min; i risultati affermano che l'efficienza nel processo combinato aumenta molto più rapidamente che nel processo tradizionale di ECF all'inizio del trattamento, raggiungendo poi un massimo e senza ulteriori incrementi dopo 18 minuti di trattamento; viceversa, nel processo tradizionale, l'efficienza aumenta meno rapidamente all'inizio ma per più tempo; inoltre, la turbolenza causata dalla continua alimentazione di aria può favorire la rottura dei fiocchi e causarne la risospensione; di conseguenza, l'efficienza di recupero massima nel sistema integrato è minore che nel sistema tradizionale, in cui la formazione dei fiocchi avviene in maniera graduale senza interferenze [33].

#### **2.2.1.4 Configurazione impiantistica**

I processi di ECF vengono generalmente implementati in reattori di tipo batch o in sistemi continui. La maggior parte della letteratura fa riferimento a sistemi batch, che durante il processo lavorano a volume costante, e per i quali è possibile valutare l'influenza dei diversi parametri sull'efficienza totale del processo. Dal punto di vista ingegneristico però, un sistema ad alimentazione continua è da preferire, in quanto è più facilmente integrabile su impianti che

operano a larga scala. In un sistema continuo il tempo di residenza (e di conseguenza il tempo di ECF) è determinato dalla velocità del flusso: anche in questo caso il valore di velocità deve favorire il distacco delle bolle dal catodo senza però provocarne il trascinarsi al di fuori del reattore [24].

Configurazioni tipiche di reattori continui per il processo di ECF sono mostrate in figura 6: in particolare in figura 6a e 6b sono rappresentati dei sistemi continui in cui la fase di elettrocoagulazione e la fase di elettroflottazione avvengono in camere separate, mentre in figura 6c è rappresentato un reattore *baffled*, che massimizza il tempo di residenza della sospensione nel reattore [34].

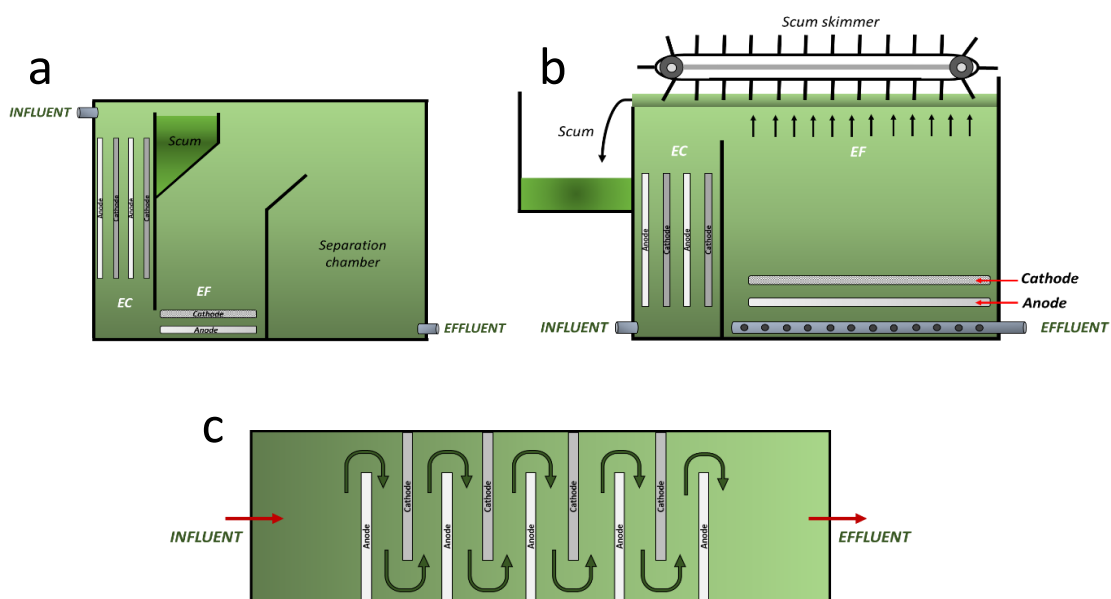


Figura 6: design tipici di reattori continui: (a) (b) EC e EF in camere separate [35] , (c) reattore baffled [34].

Di seguito sono riportate alcune interessanti applicazioni di sistemi continui.

Shuman et al. (2016) descrivono un processo in cui trattano acqua marina mediante un flusso continuo (figura 7), e la miscelano con microalghe della specie *Nannochloropsis* per ottenerne la separazione dalla fase liquida. Il vantaggio di questo approccio è che la componente "costosa" delle apparecchiature viene utilizzata solo nel trattamento dell'acqua, riducendo quindi i costi di pulizia e allungandone la vita utile; di conseguenza la durata totale del processo è molto breve, ed è limitato al tempo necessario per la separazione, che avviene in un serbatoio separato adibito alla sedimentazione.

Il reattore a flusso continuo funziona mediante elettrodi in alluminio e in nickel ed è progettato in modo da evitare zone di ricircolo [15].

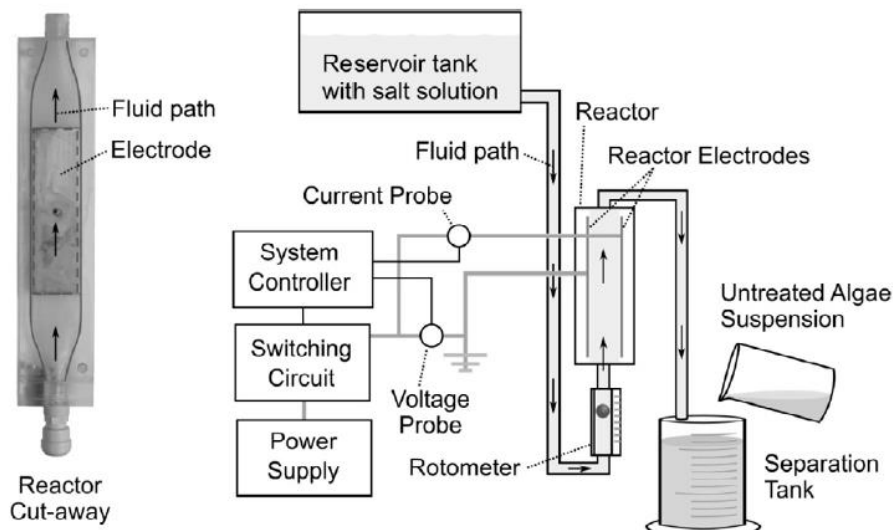


Figura 7: Sistema in continuo [15].

Zhou et al. (2016) progettano un impianto pilota di elettroflottazione (figura 8) di volume pari a 2 m<sup>3</sup>, in grado di trattare un flusso pari a 1,5 m<sup>3</sup>/h, con un serbatoio di pre-miscelazione di 60 L; l'impianto differisce dai flottatori tradizionali ad aria disciolta perché non utilizza una pompa, bensì degli elettrodi in grafite posizionati sul fondo del reattore. L'impianto prevede inoltre, in sostituzione dei classici elettrodi in alluminio e ferro, il dosaggio di chitosan [25].

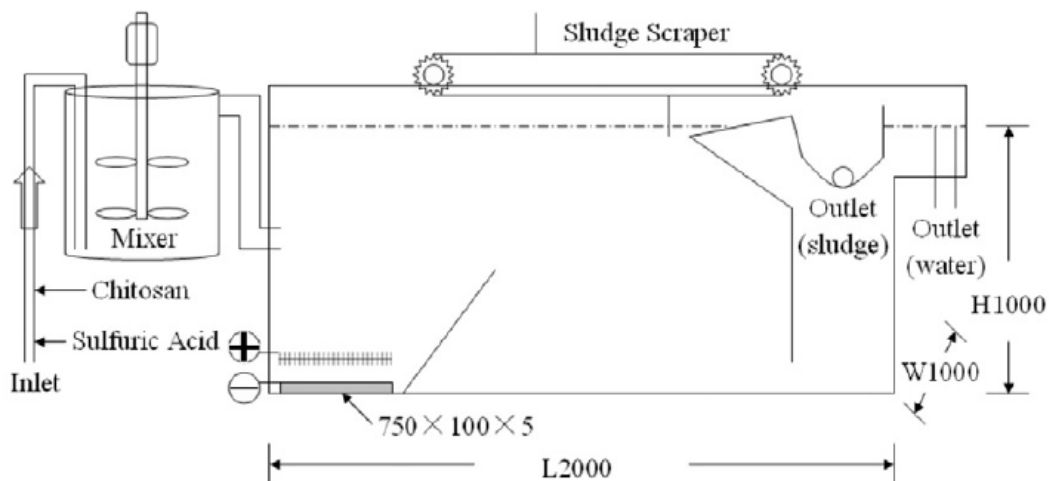


Figura 8: Schema di elettro-flottatore a scala pilota [25].

Più di recente, Parmentier et al. (2020) progettano un nuovo impianto di ECF (figura 9) che ottimizza il processo di recupero delle microalge; questo sistema si rivela efficiente per il trattamento della specie *Chlorella vulgaris*, sia con elettrodi in ferro che in alluminio. La configurazione prevede un reattore di ECF di forma tubolare (che tratta un flusso di 10 L/h), dotato di due elettrodi tubolari posizionati verticalmente a distanza di 6 mm (il catodo in acciaio inossidabile, l'anodo in ferro o alluminio), e una torre di flocculazione installata al di sopra, collegata mediante un elemento tubolare, che permette una separazione diretta mediante flottazione delle specie elettrocoagulate, evitando la presenza di un impianto di aerazione e riducendo quindi i consumi energetici; è necessario che la torre di flottazione sia abbastanza alta per garantire un'efficiente rimozione delle alghe. L'effluente trattato viene infine rimosso sfruttando il principio dei vasi comunicanti. La configurazione permette di ottenere un consumo energetico pari a 0,57 kWh/kg per gli esperimenti condotti con l'anodo in ferro, 0,26 kWh/kg per quelli in alluminio [31].

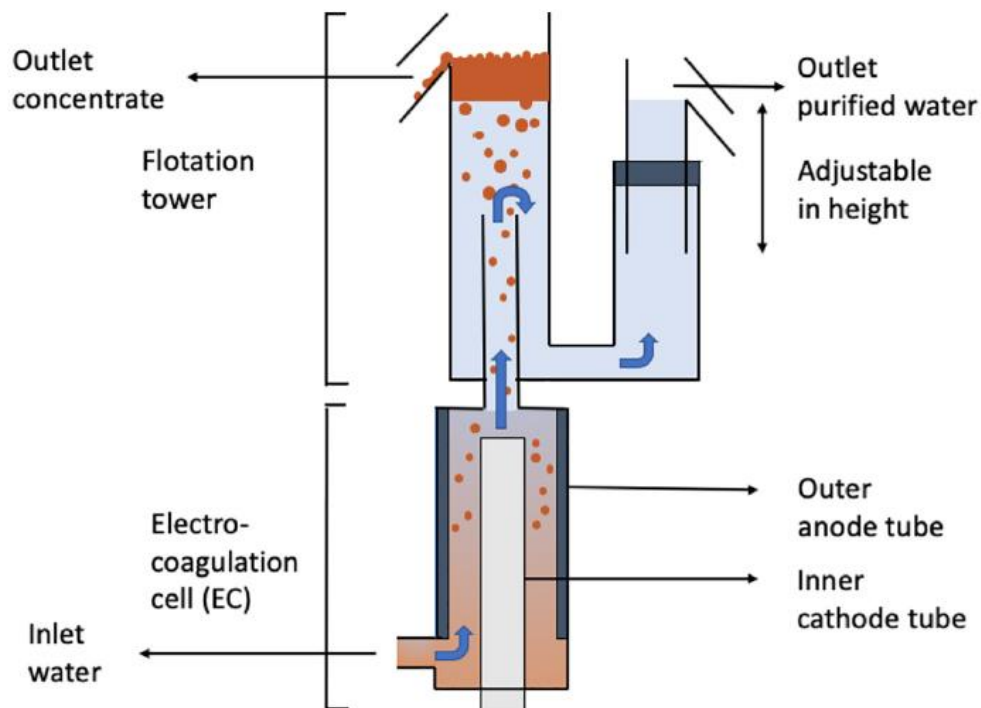


Figura 9: Design del reattore di ECF [31].

## **2.2.2 Caratteristiche delle microalghe**

Le microalghe sono organismi di piccole dimensioni (3-25  $\mu\text{m}$ ), autotrofi o eterotrofi, unicellulari o pluricellulari, che crescono in acqua dolce o salata.

Si stima che in natura ne esistano dalle 200.000 alle 800.000 specie, di cui solamente circa 50.000 sono conosciute e studiate; queste vengono utilizzate come fonte di diversi prodotti: prodotti chimici (vitamine, pigmenti, anti-ossidanti), oli, proteine, mangimi animali e un'ampia varietà di biocombustibili, tra cui bioetanolo, biodiesel, biosyngas, biopetrolio e bioidrogeno [36]. In particolare, le alghe che più si prestano alla produzione dei biocombustibili sono quelle ad alto contenuto di lipidi, tra cui le specie *Tetraselmis*, *Nannochloris* e *Nannochloropsis*.

La superficie delle microalghe è dotata di una carica negativa che consente loro di rimanere in sospensione senza aggregarsi; la carica negativa deriva principalmente dalla ionizzazione di gruppi funzionali carbossilici (-COOH) e amminici (-NH<sub>2</sub>), che costituiscono parte della parete cellulare o materia extracellulare (ECM) aderente alla superficie; la misura del potenziale zeta delle microalghe conferma la presenza della carica negativa, variando tra -7,5 e -40 mV [36,37].

## **2.2.3 Caratteristiche della soluzione**

### **2.2.3.1 Concentrazione delle microalghe**

Nelle soluzioni, la concentrazione delle cellule algali è variabile; di conseguenza anche l'efficienza del processo di ECF varierà. Questa dipendenza è analizzata da Gao et al. (2009), che dimostrano una riduzione dell'efficienza all'aumentare della concentrazione iniziale delle cellule; questo comportamento è probabilmente attribuito al fatto che non c'era alluminio sufficientemente disponibile per la rimozione di un quantitativo elevato di alghe, a parità di tempo di processo; inoltre, il tasso di reazione diminuisce aumentando la concentrazione iniziale [38]. Viceversa, all'aumentare della concentrazione, i consumi energetici aumentano, ma senza seguire un andamento particolarmente interessante: pertanto non sembra che la concentrazione influenzi i consumi [11].

### 2.2.3.2 Temperatura

Uduman et al. (2011) conducono esperimenti sulle microalghe a temperature diverse, fissate a 5° C, 22° C e 60° C; dai risultati si evince che la temperatura di processo ha un ruolo significativo nell'efficienza di recupero delle microalghe; ricordando che la conducibilità della soluzione è fortemente dipendente dalla temperatura, si può affermare che aumentando la temperatura, la conducibilità elettrica della soluzione algale aumenta, e questo consente ad una corrente maggiore di fluire attraverso il sistema ad una data tensione. Inoltre, l'aumento dell'efficienza è anche da ricondurre alla teoria della collisione, per la quale l'aumento della temperatura favorisce il trasporto delle microalghe, grazie alla riduzione della viscosità della soluzione [2]. La conferma di quanto esposto arriva anche da Gao et al. (2009), che nei loro esperimenti ottengono, a parità di altre condizioni, dei valori significativamente crescenti di efficienza pari a 46%, 86% e 98%, in corrispondenza di valori crescenti di temperatura (18° C, 27° C e 36° C) [11].

### 2.2.3.3. pH

Diversi autori studiano l'influenza del pH iniziale sull'efficienza del processo di ECF: è noto infatti che il pH interviene in tutte le reazioni chimiche in generale, in particolare determina la solubilità dei metalli e la speciazione degli idrossidi di alluminio in soluzione [10]; per pH inferiori a 4, la specie dominante è  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ; al crescere del pH è favorita la formazione di  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ , che sono in grado di neutralizzare ed adsorbire le particelle colloidali; per pH compresi tra 5,2 e 8,8 la specie più comune è  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (s), mentre per pH maggiori di 9 la specie dominante diventa  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  non è molto efficiente nella separazione delle microalghe, viceversa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (s) è un solido con grandi proprietà adsorbenti [39]. Pertanto, in condizioni alcaline, il processo di ECF è principalmente dovuto al meccanismo di flocculazione sweep [10].

I risultati sperimentali presenti in letteratura affermano che un abbassamento del pH migliora la rimozione algale. Questo trova conferma nei risultati di Gao et al. (2009), che indagano in un intervallo di pH variabile tra 4 e 10; i risultati ottenuti confermano che un pH iniziale minore porta beneficio all'efficienza, soprattutto

all'inizio del processo, dove la curva di rimozione cresce lentamente in caso di pH alcalino; verso il completamento del processo però, le curve di rimozione riferite a pH 4, 5, 6 e 7 convergono tutte al medesimo valore di efficienza (100%), mentre per pH maggiori l'efficienza è sempre minore (99% per pH 8, 90% per pH 9 e 87,2% per pH 10) [11]. Risultati analoghi sono descritti da Fayad et al. (19), che impostando il pH iniziale a 4, 6 e 8, dopo 20 minuti ottiene dei valori di efficienza decrescenti, pari rispettivamente a 87%, 45% e 22% [19].

Altri autori invece non hanno osservato un ruolo significativo del pH [2], o hanno affermato che tale ruolo è trascurabile rispetto a quello della densità di corrente e del tempo di processo [39].

Gao et al. (2009) indagano inoltre la variazione di pH durante il processo di ECF: i risultati indicano che per un pH iniziale compreso tra 4 e 8, questo aumenta gradualmente all'avanzare del processo, molto probabilmente a causa della continua produzione di anioni OH<sup>-</sup> al catodo e di cationi Al<sup>3+</sup> all'anodo in rapporto molare 3:1, con conseguente accumulo di anioni in soluzione; questo aumento inoltre nel tempo è tanto più marcato quanto maggiore è l'intensità di corrente applicata. Per soluzioni a pH iniziale superiore a 9 invece, all'inizio del processo si osserva una piccola decrescita, dovuta al consumo di ioni OH<sup>-</sup> causato dalla formazione di idrossidi Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, dopodiché il livello si mantiene costante, rappresentativo dell'equilibrio esistente tra le diverse specie idrossiliche presenti [11].

#### **2.2.3.4 Salinità e presenza di cloruri**

Qualche autore si concentra inoltre sullo studio della dipendenza del processo di ECF dalla salinità della soluzione; è da sottolineare come la salinità è strettamente legata alla conducibilità, pertanto un aumento della prima dovrebbe essere accompagnato, almeno in teoria, da un miglioramento del processo di rimozione. Inoltre, la salinità favorisce la compressione del doppio strato elettrico [2].

Un contributo importante alla performance del processo è da attribuirsi alla presenza di ioni cloruro, che può essere attribuito a tre ragioni:



- (i) Gli ioni cloruro sono in grado di aumentare la conducibilità elettrica della soluzione che deve essere trattata, causando quindi una diminuzione dei consumi energetici dell'intero processo;
- (ii) Nel caso di ECF praticata con elettrodi in alluminio, spesso si forma una sottile pellicola di allumina ( $Al_2O_3$ ) sulla superficie degli elettrodi, provocando quindi un aumento dei consumi energetici e inibendo la dissoluzione dell'elettrodo e il trasferimento di elettroni; la presenza di ioni cloruro favorisce la rottura di questo strato;
- (iii) In soluzioni che contengono ioni cloruro, l'ossidazione di tali specie porta alla formazione di specie di cloro attivo (cloro, acido ipocloroso e acido ipoclorito) sulla superficie degli elettrodi e nella soluzione, secondo le reazioni (12), (13) e (14); tali specie potrebbero migliorare il processo di ECF mediante la rimozione diretta per ossidazione delle microalghe;



Tuttavia, l'influenza degli ioni cloruro sulla rimozione delle alghe nel processo ECF non è ancora stata del tutto studiata, e l'effetto dell'ossidazione diretta e indiretta delle microalghe è ancora sconosciuto [40].

Gao et al. (2010), conducono esperimenti di ECF con elettrodi in alluminio, con l'aggiunta in soluzione di cloruro di sodio (NaCl), per indagare l'influenza di  $Cl^-$  sul processo di rimozione di alghe *M. aeruginosa*; le prove sono condotte a diverse concentrazioni di  $Cl^-$ , variabili nell'intervallo tra 0 e 8 mM. I risultati (figura 10a) mostrano che la rimozione aumenta con l'avanzare del trattamento, a tutte le concentrazioni di  $Cl^-$  sperimentate (0, 1, 3, 5 e 8 mM); per concentrazioni comprese tra 0 e 5 mM, l'efficienza di rimozione delle cellule aumenta ai diversi tempi di processo, e dopo 60 minuti, le efficienze sono pari a 80,3%, 94,5%, 99,5% e 100% (per concentrazioni pari a 0, 1, 3 e 5 mM rispettivamente); per un ulteriore incremento di  $Cl^-$  a 8 mM invece, la rimozione non è così elevata come lo è per 5 mM, e alla fine del processo l'efficienza risulta pari al 90%. L'influenza dell'aggiunta di  $Cl^-$  al processo viene anche analizzata in termini di concentrazione di clorofilla *a*, l'unica presente nella specie di microalghe in

esame (figura 10b): dopo 60 minuti di processo, l'efficienza di rimozione di clorofilla a è pari a 78,5%, 99,6%, 100%, 100% e 97,4%, rispettivamente per concentrazioni di Cl<sup>-</sup> pari a 0, 1, 3, 5 e 8 mM. Pertanto, la presenza di ioni Cl<sup>-</sup> non solo migliora la rimozione delle alghe nei processi ECF, ma causa anche la rottura della cellula, grazie alla formazione di cloro attivo e alla conseguenza ossidazione discussa in precedenza. Analizzando infatti le diverse fasi al microscopio, si osserva che in assenza di Cl<sup>-</sup> la superficie cellulare subisce una leggera deformazione, con la formazione di pori, senza tuttavia subire una rottura; in presenza di Cl<sup>-</sup> invece, si osservano dei danni permanenti sulla cellula, e questo avviene a causa dell'effetto sinergico tra il campo elettrico imposto e gli ossidanti generati elettro-chimicamente; i pori generati dal campo elettrico infatti, permetterebbero il "libero accesso" degli ossidanti generati all'interno delle cellule, con conseguente ossidazione. [40].

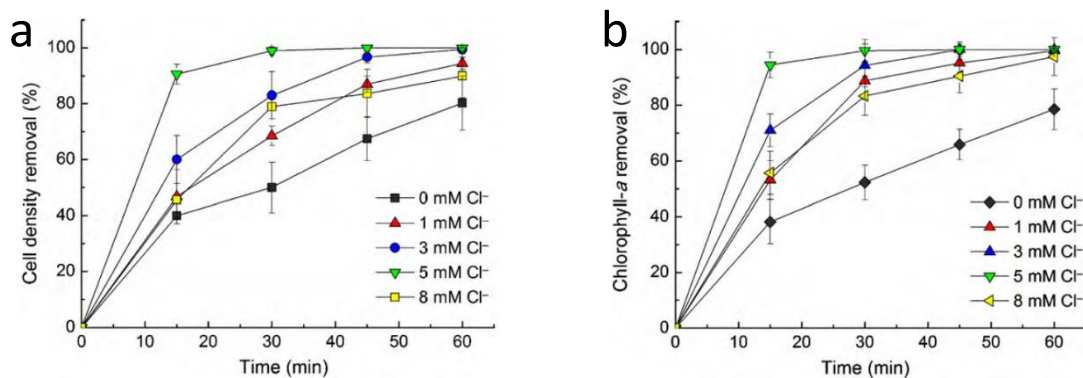


Figura 10: Effetto di diverse concentrazioni di Cl<sup>-</sup> e diversi tempi di processo su (a) concentrazione delle alghe e (b) concentrazione di clorofilla a [40].

Risultati analoghi sono quelli ottenuti da Misra et al. (2014): dosando 2, 4 e 6 g/L di NaCl, l'efficienza di rimozione varia da 72,8 a 79,8 a 83% [21].

Uduman et al. (2011) invece conducono esperimenti di ECF utilizzando microalghe di origine marina in una soluzione di acqua salata; durante le prove modificano la salinità del mezzo dal valore di partenza (100%) a valori inferiori (50% e 20%), mediante diluizione con acqua deionizzata. I risultati confermano che la diminuzione della salinità della soluzione induce una riduzione dell'efficienza del processo, a causa della riduzione della conducibilità del mezzo [2].

Vandamme et al. (2011) conducono esperimenti di ECF utilizzando due specie diverse di microalghe: *Chlorella vulgaris* di acqua dolce e *Phaeodactylum tricornutum* di origine marina e analizzano le differenze tra i consumi elettrici ottenuti; i risultati indicano come valori minimi di consumo energetico 2,1 kWh/kg per *Chlorella vulgaris* a 1,5 mA/cm<sup>2</sup> e 0,2 kWh/kg per *Phaeodactylum tricornutum* a 0,6 mA/cm<sup>2</sup>, confermando che i consumi sono minori per le specie di origine marina [10].

### 2.3 Contaminazione metallica

Il principale problema del processo di ECF finora descritto è rappresentato dalla contaminazione metallica che ne deriva; questo riguarda sia la biomassa algale che deve essere valorizzata, sia l'acqua trattata. Tale contaminazione deve essere ridotta al minimo a causa degli effetti dannosi per la salute umana [19].

Matos et al. (2013) studiano l'accumulo di alluminio nella biomassa algale recuperata; i loro risultati indicano un rilascio pari allo 0,56% e all'1,39%, rispettivamente applicando una densità di corrente di 3,3 mA/cm<sup>2</sup> e di 8,3 mA/cm<sup>2</sup>, da cui si evince che la contaminazione aumenta all'aumentare della corrente elettrica applicata e del tempo di processo, in accordo con la legge di Faraday [3].

Identicamente, Vandamme et al. (2011) studiando i risultati ottenuti su entrambe le specie algali sperimentate e sulla fase liquida, riportano che il contenuto di alluminio nella biomassa algale aumenta lavorando ad un'alta densità di corrente piuttosto che ad una bassa: per *Chlorella vulgaris*, 0,6% e 1,4% dopo 10 minuti di trattamento a 1,5 e 3 mA/cm<sup>2</sup> rispettivamente, 1,4% e 3,2% dopo 30 minuti di trattamento a 1,5 e 3 mA/cm<sup>2</sup> rispettivamente; per *Phaeodactylum tricornutum*, 0,75% e 1,2% dopo 10 minuti di trattamento a 0,6 e 1,5 mA/cm<sup>2</sup> rispettivamente, 1,2% e 2% dopo 30 minuti di trattamento a 0,6 e 1,5 mA/cm<sup>2</sup> rispettivamente. Per entrambe le specie inoltre, il contenuto di alluminio continua ad aumentare anche dopo che l'efficienza massima di recupero è stata raggiunta, che può essere inteso come una continua precipitazione di idrossidi di alluminio. Analizzando la fase liquida il comportamento è analogo per gli esperimenti condotti con *Chlorella vulgaris*: 0,6 mg/L e 1,3 mg/L dopo 10 minuti

di trattamento a 1,5 e 3 mA/cm<sup>2</sup> rispettivamente, 2,1 mg/L e 2,7 mg/L dopo 30 minuti di trattamento a 1,5 e 3 mA/cm<sup>2</sup> rispettivamente; per gli esperimenti condotti con *Phaeodactylum tricornutum* (di origine marina) la concentrazione è più bassa e tende a stabilizzarsi una volta raggiunta la massima efficienza: 0,2 mg/L e 0,3 mg/L dopo 10 minuti di trattamento a 0,6 e 1,5 mA/cm<sup>2</sup> rispettivamente, 0,4 mg/L e 0,4 mg/L dopo 30 minuti di trattamento a 0,6 e 1,5 mA/cm<sup>2</sup> rispettivamente; questo fenomeno è dovuto probabilmente alla diversa composizione della fase liquida: l'acqua marina infatti contiene alte concentrazioni di solfati, che facilitano la precipitazione degli idrossidi di alluminio. È chiaro comunque che per minimizzare il contenuto di alluminio sia nella biomassa che nella fase liquida è necessario lavorare a basse correnti e interrompere il processo una volta che la curva di efficienza arriva a saturazione [10].

Baierle et al. (2015) studiano l'accumulo di ferro, che risulta maggiore rispetto a quello di alluminio: 1,4 - 4,6 % nella biomassa algale e 0,15 - 4,9 mg/L nella fase liquida, per un trattamento di 10 - 30 minuti e per densità di corrente comprese tra 1,9 e 5,6 mA/cm<sup>2</sup> [32].

Il contenuto metallico presente nella biomassa estratta e nella fase liquida rimanente può causare problemi ambientali e alla salute umana.

Viste le molteplici applicazioni a cui la biomassa si presta, i metalli presenti in essa rischiano di accumularsi (i) nei tessuti animali, nel caso di biomassa utilizzata come mangime animale, (ii) nei suoli, nel caso di biomassa adibita a fertilizzante agricolo, (iii) nel corpo umano, nel caso di biomassa sfruttata in campo farmaceutico e della cosmesi. L'acqua rimanente invece viene di solito utilizzata per l'irrigazione agricola e per la coltivazione, creando nuovamente accumuli nel suolo e nelle radici e causando problemi anche a livello mondiale, come la deforestazione, ma anche nei pesci, causandone la morte. La tossicità dell'alluminio è molto elevata soprattutto in ambienti acidi e il rischio è che si leghi a sostanze nutrienti presenti nel terreno, rendendole indisponibili per la crescita [41].

Anche per quanto riguarda la salute umana i problemi sono molteplici; esiste una correlazione positiva tra la presenza di alluminio nel cuoio capelluto e il morbo di Alzheimer nei pazienti; gli ioni metallici si depositano inoltre nel cervello e nelle ossa, causando encefalopatie, alterazioni dello sviluppo neurologico, morbo di Parkinson e altri disturbi cerebrali [32,42].

Il ferro invece è un elemento necessario per la crescita delle piante, ma solo a piccolissime concentrazioni; viceversa, ad alte concentrazioni può diventare tossico, soprattutto in ambiente acido.

L'OMS e la FAO hanno stabilito i valori massimi ammissibili per i metalli pesanti nei suoli e nella vegetazione: i limiti per il ferro sono fissati a 0,50 mg/L per acque di irrigazione, 50 mg per grammo di suolo e 425 µg/g nella vegetazione [43]. Per l'alluminio invece non esistono dei valori universali che si adeguino alla molteplicità di suoli esistenti; è necessario quindi che si minimizzi il contenuto nella biomassa algale (< 1%) e nella fase liquida rimanente (< 2 mg/L) [10].

## **2.4 Confronto con metodi tradizionali**

Confrontando quanto appena descritto con il processo di coagulazione convenzionale, l'ECF applicata al trattamento sulle microalghe presenta diversi vantaggi, in parte già enunciati: (i) non è prevista l'aggiunta in soluzione di anioni quali cloruri e solfati, limitando quindi il problema dell'inquinamento secondario dovuto all'aggiunta di reagenti chimici; (ii) i coagulanti prodotti tramite ossidazione elettrolitica sono più efficaci, per cui è previsto un dosaggio inferiore rispetto ai coagulanti chimici; (iii) non è richiesto nessun aggiustamento iniziale di pH, in quanto è dimostrata un'elevata efficienza in intervalli di pH molto ampi; (iv) grazie alla generazione di ioni OH<sup>-</sup> al catodo, si compensa il consumo di alcalinità; (v) le microbolle prodotte direttamente agli elettrodi contribuiscono alla separazione delle microalghe per flottazione; (vi) i fiocchi generati contengono meno acqua e sono più grandi e più stabili, per cui più facilmente separabili; (vii) il volume di fanghi prodotti è inferiore rispetto ai processi chimici, e i fanghi sono altresì più stabili e non tossici [11,39,44].

D'altra parte però, il processo causa il consumo e lo sporcamento progressivo degli elettrodi, a causa della dissoluzione dell'anodo sacrificale e della

passivazione del catodo; pertanto, per poter mantenere elevati livelli di efficienza, gli elettrodi devono essere periodicamente puliti e sostituiti, [36,44]; inoltre, può non rivelarsi un processo economico quando il costo dell'energia elettrica fosse particolarmente alto [44].

Un confronto quantitativo può essere ottenuto a partire dai dati presentati in letteratura. In particolare, Vandamme et al. (2011) conducono esperimenti di ECF con elettrodi in alluminio, per cui ottengono un rilascio in soluzione di alluminio pari a 3,5 mg/L per *Chlorella vulgaris* e pari a 1,7 mg/L per *Phaeodactylum tricornutum* [10]. Viceversa Shelef et al. (1984) conducono esperimenti di coagulazione chimica, in cui il rilascio di alluminio è compreso tra 7,2 e 23 mg/L [12]. Più recentemente, Papazi et al. (2009) ottengono un valore pari a 120 mg/L, sempre tramite coagulazione chimica [45]. Questo suggerisce che il processo di ECF è sicuramente più efficiente in termini di richiesta di alluminio.

Golzary et al. (2015) conducono anch'essi esperimenti con elettrodi in alluminio e analizzano i risultati applicando la tecnica RSM (Response Surface Methodology); le condizioni ottimali del processo di ECF (1,6 mA/cm<sup>2</sup> per 17,65 min) consentono il raggiungimento di un'efficienza pari al 96,8%, senza necessità di alcun aggiustamento del pH. Viceversa, per il confronto con la coagulazione chimica, eseguono dei jar test per cui ottengono un'efficienza pari all'85% in condizioni ottimali (dosaggio di coagulante pari a 450 mg/L e pH pari a 6). Si osserva che il processo di coagulazione chimica è fortemente influenzato dal pH, tanto che se tale valore non si mantiene nell'intervallo 4,5 - 5, i fiocchi non si formano in modo soddisfacente e la separazione non è efficace. Viceversa, il processo di ECF è meno sensibile alle variazioni di pH, e raggiunge una buona performance a pH naturali del mezzo di coltura algale [39].

In ultimo, Guldhe et al. (2015) applicano metodi alternativi di coagulazione su microalghe *A. Falcatus* e ottengono, per un processo di ECF di 30 minuti, un'efficienza pari a 91,3% e un consumo energetico di 1,8 kWh/kg. Con i processi più tradizionali di coagulazione chimica ottengono, dopo 60 minuti, un'efficienza pari a 86,1% e 55,2%, rispettivamente con dosaggio di alluminio e chitosan. Qualunque tentativo di miglioramento con questi coagulanti, per

esempio aumentandone il dosaggio, si dimostrerebbe insostenibile, sia economicamente che per la maggior difficoltà nella successiva estrazione dei lipidi. Viceversa, con un processo di centrifugazione di 20 minuti, si ottiene un'efficienza pari a 93,4%; tale vantaggio risulta però abbattuto dall'enorme consumo energetico del processo, pari a 65,3 kWh/kg. Risulta quindi che, per svolgere un processo sostenibile, in termini di efficienza, tempo e consumi energetici, l'ECF rappresenta la soluzione migliore [20].

## 2.5 Costi

Il processo di ECF finora descritto necessita di una valutazione di fattibilità anche dal punto di vista economico. In letteratura esistono una molteplicità di dati, che sono però di difficile comparazione.

Dassey et al. (2014) considerano come principali i costi associati all'applicazione della corrente e quelli dovuti alla "perdita" degli elettrodi per corrosione, che da solo costituisce il 70% del costo totale; per questo, è necessario che venga scelto un materiale che sia efficiente anche dal punto di vista economico. Testano quindi elettrodi in ferro e in alluminio, e, dal punto di vista economico, ottengono risultati migliori utilizzando elettrodi in ferro (0,113 \$/kg vs 2,187 \$/kg), a discapito di una minor efficienza di raccolta [13].

Souza et al. (2014), conducono esperimenti su *Chlorella v.* a potenziali piuttosto bassi, e ottengono quindi un consumo energetico inferiore a 0,1 kWh/m<sup>3</sup>, che, considerando il costo dell'energia pari a 0,1 €/kWh, si traduce in un costo energetico totale inferiore a 0,01 €/m<sup>3</sup>. Utilizzano inoltre elettrodi in alluminio, il cui costo è fissato a 3,85 €/kg, e considerando un dosaggio di materiale pari a 6,7 g/m<sup>3</sup>, ottengono un costo pari a 0,026 €/m<sup>3</sup>. Pertanto il costo totale per il processo di raccolta delle microalghe è inferiore a 0,04 €/m<sup>3</sup> [18].

Poelman et al. (1997) conducono esperimenti su alcune specie microalgali di acqua dolce e confrontano i risultati ottenuti con quelli derivanti da altre tecnologie di raccolta; ottengono, per il processo di ECF, un costo totale (somma di costi di investimento, costi energetici e costi operativi) pari a 0,11 \$/m<sup>3</sup>, nettamente inferiore rispetto a quelli ottenibile con il processo di

centrifugazione (0,53 \$/m<sup>3</sup>) e di flocculazione chimica seguito da sedimentazione (0,22 \$/m<sup>3</sup>) e da flottazione (0,55 \$/m<sup>3</sup>) [46].

Lee et al. (2013), realizzano un sistema in continuo composto da tre comparti (elettroflocculazione, miscelazione e sedimentazione) che richiede una superficie in pianta di 1 km<sup>2</sup> e tratta una portata pari a 7,29 m<sup>3</sup>/s. Ottengono un costo totale pari a 14,7 milioni di dollari, suddiviso per i tre comparti come segue: 6,1 milioni di dollari per il comparto *elettroflocculazione* (dato dalla somma tra il costo del materiale alluminio e il costo dei serbatoi), 3,1 milioni di dollari per il comparto *miscelazione* e 5,5 milioni di dollari per il comparto *sedimentazione*. Per quanto riguarda i costi operativi invece, considerano una formula empirica che tiene conto dell'efficienza di dissoluzione dell'alluminio e del flusso, ottenendo 0,04 \$/m<sup>3</sup>, che si traducono in 9,21 milioni di dollari all'anno; di questo valore, una parte è da attribuire al costo dell'energia ed un'altra al costo di dissoluzione dell'alluminio [27].

Successivamente verrà proposto un approccio a partire dalla formula proposta da Golzary et al. (2015).



### 3. Analisi statistica

Sui dati presenti in letteratura (Appendice A) è stata condotta un'analisi statistica con il software Minitab (versione 19.2020.1); sono stati però considerati solo i risultati derivanti da esperimenti condotti con elettrodi in alluminio e in ferro, per i quali in letteratura sono presenti numerosi riferimenti. L'analisi si è quindi svolta sulla base di 189 esperimenti.

È stata dapprima applicata la statistica descrittiva, che prevede l'aggregazione dei dati sperimentali sulla base dei diversi parametri operativi del processo (corrente e potenziale elettrici applicati, tempo di processo, distanza tra gli elettrodi) e delle caratteristiche delle sospensioni microalgali (pH e concentrazione di solidi sospesi). I risultati sono riassunti in Tabella 1. Dalla tabella si evince che i valori di corrente elettrica variano da 0,02 a 2,0 A, con un valore mediano di 0,35 A, mentre i valori di potenziale elettrico applicato variano da 0,66 a 20 V, con un valore mediano di 6,46 V. Per quanto riguarda il tempo invece, il processo in genere non dura più di 75 minuti. Alcuni esperimenti sono stati inoltre condotti variando la distanza tra gli elettrodi, da 5 a 30 mm. Per quanto concerne le caratteristiche delle sospensioni invece, il valore medio di pH è fissato a 7,2, mentre la concentrazione di solidi sospesi varia da 15,6 a 2.667 mg/L. Il software ha inoltre individuato 60 outliers, che sono quindi stati esclusi dall'analisi.

Tabella 1: statistica descrittiva dei principali parametri operativi del processo.

	<b>Minimo</b>	<b>Mediana</b>	<b>Massimo</b>	<b># dati</b>	<b># outliers</b>
<b>Corrente applicata (A)</b>	0,02	0,35	2	145	19
<b>Potenziale applicato (V)</b>	0,66	6,46	20	77	15
<b>Tempo di processo (min)</b>	0,5	15	75	170	4
<b>Distanza tra elettrodi (mm)</b>	5	15	30	48	13
<b>pH (-)</b>	6,0	7,2	9,2	54	9
<b>SST (mg/L)</b>	15,6	500	2667	171	0

Lo stesso è stato fatto per i parametri rappresentanti la prestazione del processo (ICP), per i quali sono stati presi in considerazione l'efficienza ER (%), il consumo elettrico specifico CEs (kWh/kg) e il dosaggio metallico per unità di biomassa algale separata DM (kg/kg), calcolato in base alla legge di Faraday. I risultati sono riassunti in Tabella 2. Considerando l'efficienza, si può affermare che, almeno teoricamente, il processo di ECF sembra promettente, in quanto il valore

mediano è fissato al 90%. Per valutare la fattibilità del processo è necessario però considerare l'efficienza in combinazione con gli altri parametri sotto descritti, che invece mostrano un ampio range di variabilità. In particolare, il consumo elettrico specifico varia tra 0,06 e 13,33 kWh/kg, e il dosaggio metallico varia da 0,007 a 1,611 kg/kg per il ferro e da 0,002 a 0,443 per l'alluminio, con valore mediano del dosaggio di ferro molto superiore rispetto al valore mediano del dosaggio di alluminio (0,394 vs. 0,058 kg/kg). I valori di CE e DM appena descritti, mostrano come i risultati presenti in letteratura derivino da esperimenti condotti in condizioni estremamente diverse e spesso anche irrealistiche, assunte più che altro per valutare l'idoneità del processo. Il software ha inoltre individuato 44 outliers, che sono quindi stati esclusi dall'analisi.

Tabella 2: Statistica descrittiva degli ICP del processo.

	<b>Minimo</b>	<b>Mediana</b>	<b>Massimo</b>	<b># dati</b>	<b># outliers</b>
<b>ER (%)</b>	46,7	90	100	172	17
<b>CEs (kWh/kg)</b>	0,06	1,28	13,33	74	16
<b>DM - Ferro (kg/kg)</b>	0,007	0,394	1,611	15	1
<b>DM - Alluminio (kg/kg)</b>	0,002	0,058	0,443	98	10

Un'ulteriore analisi statistica, basata sull'ANOVA (significatività al 5%), è stata quindi condotta per identificare i parametri che influenzano il processo e le condizioni ottimali di lavoro.

Per fare ciò, il database è stato ridimensionato: sono stati trascurati gli esperimenti condotti in condizioni estreme di parametri operativi e caratteristiche delle sospensioni microalgali (46), gli esperimenti associati a valori estremi di ICP (42) e, infine, gli esperimenti in cui non è stato possibile determinare tutti e tre gli ICP (70). Su un database così ridotto (54 esperimenti) è stata condotta la seconda parte dell'analisi.

L'analisi mette in luce una dipendenza dell'efficienza dal potenziale elettrico applicato (p-value = 0,019), dal dosaggio metallico (p-value = 0,002) e, in misura minore, dal tempo di processo (p-value = 0,045) e dal consumo elettrico specifico (p-value = 0,031). Il tipo di microalghe (classificate in base all'origine di acqua dolce o salata) e il materiale degli elettrodi non influenzano in modo significativo l'efficienza, così come gli altri parametri considerati (corrente elettrica applicata, concentrazione di solidi sospesi, distanza tra gli elettrodi e

pH). In generale, l'efficienza è emersa come una variabile difficile da modellare, probabilmente a causa dei fenomeni complessi coinvolti nel processo di ECF.

Considerando il consumo elettrico specifico, si è osservata la dipendenza dai solidi sospesi (p-value = 0,004), dalla corrente elettrica applicata (p-value = 0,004), dal potenziale elettrico applicato (p-value = 0,000) e dal tempo di processo (p-value = 0,001), confermando che questi parametri operativi sono fondamentali per identificare le condizioni ottimali in termini di consumo energetico. Inoltre, a differenza del materiale dell'anodo, il tipo di microalghe è risultato un predittore significativo per il CEs (p-value = 0,002), probabilmente a causa dell'influenza benefica della maggior conducibilità di una sospensione salina sul processo.

Infine, considerando il dosaggio metallico, esso è risultato significativamente correlato ai solidi sospesi (p-value = 0,006), alla corrente elettrica applicata (p-value = 0,002), al potenziale elettrico applicato (p-value = 0,000) e al tempo di processo (p-value = 0,000), come già osservato per il consumo elettrico specifico; inversamente a prima però, risulta statisticamente significativo il materiale dell'anodo (p-value = 0,009) e non il tipo di microalga.

L'ultima applicazione dell'analisi statistica ha inoltre consentito di individuare le condizioni operative, che, sulla base dei dati presenti in letteratura, ottimizzano il processo. Nel database sono stati considerati quindi solamente gli esperimenti in cui tutti gli ICP risultassero al di sopra (o al di sotto) del valore mediano dei risultati appartenenti all'ICP stesso, con l'obiettivo quindi di massimizzare l'efficienza (> 89,7%), minimizzare il consumo energetico (< 1,61 kWh/kg per alghe di acqua dolce, < 0,18 kWh/kg per alghe di acqua marina) e minimizzare il dosaggio di metallo (< 0,061 kg/kg per elettrodi in alluminio, < 0,186 kg/kg per elettrodi in ferro). Da quest'ultima analisi risulta quindi che per esperimenti condotti con elettrodi in alluminio, le condizioni operative ottimali sono:

- Con utilizzo di alghe di acqua dolce, corrente elettrica applicata 0,05 – 0,6 A, tempo di processo 4 – 7 min;
- Con utilizzo di alghe di acqua salata, corrente elettrica applicata 0,6 – 1 A, tempo di processo 8,5 – 12 min.

In generale quindi, è possibile affermare che alte prestazioni (intese in termini di ER, CEs e DM) si ottengono in processi veloci e a correnti limitate. A causa della limitatezza dei dati, non è stato possibile fare lo stesso per esperimenti condotti con elettrodi in ferro.

È importante infine sottolineare come gli intervalli di parametri sopra riportati, debbano essere presi come riferimento preliminare per la progettazione del processo, soprattutto perché derivanti da un'analisi basata su uno spettro molto variabile di esperimenti.

## 4. Materiali e metodi

### 4.1 Preparazione della sospensione algale

Gli esperimenti di ECF sono stati condotti presso il laboratorio LIA del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale del Politecnico di Milano, a partire da ottobre 2019.

L'alga utilizzata per gli esperimenti appartiene alla specie *Chlorella*, e proviene dall'Istituto Sperimentale Italiano Lazzaro Spallanzani di Rivolta d'Adda (CR). La coltivazione avviene in reattori a sacche in plastica (Figura 11).



Figura 11: reattori dell'Istituto Spallanzani di Rivolta d'Adda (CR).

*Chlorella* è un genere di alghe di acqua dolce, adatta all'utilizzo in laboratorio grazie alla sua facilità e velocità di crescita in coltura.

Durante la fase di sperimentazione sono stati forniti 7 campioni di alghe di 10 litri ciascuno, adeguatamente conservati in cella frigorifera durante prima dell'utilizzo.

Tutti i campioni in arrivo in laboratorio sono stati ogni volta caratterizzati con la misura dei seguenti parametri: solidi totali ST [g/L], solidi volatili SV [g/L], solidi

sospesi totali SST [g/L], solidi sospesi volatili SSV [g/L], assorbanza ASS a 680 nm, pH, alcalinità ALK [ $\text{g}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ ], potenziale zeta ZP [mV] e conducibilità K [mS/cm].

#### 4.1.1 Caratterizzazione dei campioni

La caratterizzazione dei campioni è avvenuta secondo le seguenti procedure:

- solidi totali ST [g/L], mediante essiccazione di 10 mL di campione in stufa a 105°C per almeno 6 ore;
- solidi volatili SV [g/L], mediante trattamento in muffola dei ST a 550°C per circa 4 ore;
- solidi sospesi totali SST [g/L], mediante filtrazione di 10 mL di campione su filtri Whatman GF/C in microfibra di vetro (1  $\mu\text{m}$ , 47 mm) e successiva essiccazione in stufa a 105°C per almeno 6 ore;
- solidi sospesi volatili SSV [g/L], mediante trattamento in muffola dei SST a 550°C per circa 4 ore;
- assorbanza del campione a 680 nm, mediante iniezione in cuvetta di quarzo e misurazione in spettrofotometro DR Lange Xion 500; 680 nm è la lunghezza d'onda per la quale la clorofilla ha il picco di assorbanza;
- pH, mediante pHmetro XS PH7;
- alcalinità ALK [ $\text{g}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ ], mediante titolazione di 200 mL di campione con acido cloridrico HCl di normalità  $\approx 0,1$ , fino al raggiungimento dell'endpoint (pH = 4,5);
- potenziale zeta ZP [mV] e conducibilità K [mS/cm], mediante zetometro Malvern Zetasizer Nano ZS90.

È da precisare che:

- Le misure dei solidi sono state effettuate due volte per ogni campione, per cui il valore riportato rappresenta la media dei due valori ottenuti;
- La misura di alcalinità è stata effettuata una volta per ogni campione;
- Le misure di assorbanza, pH, potenziale zeta e conducibilità sono state effettuate all'inizio di ogni prova di elettro-coagulazione, pertanto i valori riportati rappresentano la media dei valori misurati.



in cui  $P_i$  [g] e  $P_f$  [g] rappresentano pesi, iniziali e finali, degli anodi, e  $V$  [L] è il volume della soluzione trattata per ogni esperimento.

La coppia di elettrodi è stata collegata ad un generatore di corrente DC; le prove sono state effettuate tutte in controllo di corrente, impostando direttamente sul generatore il valore di intensità di corrente desiderato (0,05, 0,15, 0,35 e 0,55 A), e fissando 20 V come massima differenza di potenziale presente tra gli elettrodi.

Tutte le prove sono state condotte a temperatura ambiente ( $\approx 19^\circ\text{C}$ ), e per tutte la durata delle prove è stato misurato il pH.

La durata delle prove è stata fissata generalmente a 30 minuti, anche se talvolta è stato anche testato un tempo di processo superiore, pari a 60 minuti. Nel corso di ogni prova, rispettivamente a 0, 5, 10, 20, 30 (e 40, 50, 60 per quelle di durata superiore) sono stati estratti dal becker ogni volta circa 25 mL di soluzione algale e iniettati in provette Falcon di capacità pari a 50 mL e lasciati sedimentare; da ogni tubetto, dopo rispettivamente 15, 30, 45 minuti di sedimentazione, sono stati prelevati pochi mL (circa 3) di surnatante e sono stati iniettati in una cuvetta in quarzo da 3,5 mL. Le cuvette sono state utilizzate per la misura a 680 nm dell'assorbanza del campione. A partire dai valori di assorbanza di tutti i campioncini, sono state calcolate con l'equazione 16 le efficienze di recupero ER:

$$ER = \frac{ASS_{tal\ quale} - ASS_i}{ASS_{tal\ quale}} * 100 \quad (16)$$

in cui  $ASS_{tal\ quale}$  è l'assorbanza del campione tal quale (a 0 minuti di EC e 0 minuti di sedimentazione) e  $ASS_i$  è l'assorbanza  $i$ -esima del campione per cui si vuole determinare l'efficienza.

In corrispondenza degli intervalli sopracitati (0, 5, 10, 20, 30 minuti di elettrocoagulazione), sono stati anche determinati i rispettivi valori di potenziale zeta, mediante misura con zetametro.

Dal campione post-EC sono stati poi prelevati 200 mL di soluzione ed è stata effettuata la prova di alcalinità mediante titolazione del campione di



microalghe con acido cloridrico HCl di normalità  $\approx 0,1$ , fino al raggiungimento dell'end-point (pH = 4,5).

### 4.3 Calcolo del dosaggio di Faraday

Le formule 17 e 18 qui di seguito riportate, sono state utilizzate per il calcolo del dosaggio di Faraday, espresso sia in termini volumetrici che di massa:

$$DFV \left[ \frac{mg_{Me}}{L} \right] = \frac{C t PM}{96500 z V} \quad (17)$$

$$DF \left[ \frac{mg_{Me}}{g_{TSS}} \right] = \frac{DFV}{SST} \quad (18)$$

in cui C [A] è la corrente, t [s] è il tempo di processo, PM [g/mol] è il peso molare, z è la valenza, 96500 [C/mol] è la costante di Faraday, V [L] è il volume di soluzione e SST [g/L] sono i solidi sospesi totali.

### 4.4 Calcolo dei consumi energetici

Il consumo energetico specifico CEs del processo (kWh/kg) è stato calcolato in base all'equazione 19:

$$CEs = \frac{\Delta V C t}{ER SST V} \quad (19)$$

in cui  $\Delta V$  [V] è la differenza di potenziale presente tra gli elettrodi, C [A] è la corrente applicata, t [h] è il tempo di processo, V [m<sup>3</sup>] è il volume della soluzione trattata, ER [/] è l'efficienza di recupero e SST [g/L] sono i solidi sospesi totali del campione microalgale.

### 4.5 Rilascio e contaminazione metallica

Su campioni processati in condizioni operative ottimizzate, è stata svolta l'analisi dei metalli (sia per l'alluminio che per il ferro). L'analisi è stata svolta solamente sulla sospensione algale post-EC. La sospensione da analizzare è stata preliminarmente sottoposta ad una fase di acidificazione con aggiunta di acido nitrico fino al raggiungimento di pH < 2.

## 4.6 Coagulazione chimica

Per confrontare l'efficienza del processo di elettro-coagulazione, durante i mesi di sperimentazione sono state effettuate anche delle prove di coagulazione chimica con sali metallici, mediante Jar test.

I coagulanti chimici utilizzati sono stati cloruro ferrico  $\text{FeCl}_3$  (disponibile sul mercato come soluzione al 40%) e solfato di alluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (disponibile sul mercato come soluzione all'8% di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Le prove hanno previsto l'utilizzo di becker di volume effettivo pari a 0,5 L ed hanno compreso una prima fase di miscelazione rapida a 150 rpm per 2 minuti ed una successiva fase di miscelazione lenta a 45 rpm per 15 minuti, per consentire la formazione dei fiocchi. Successivamente, come nel processo di EC, dal becker è stato estratto un campione di soluzione coagulata di 25 mL, iniettato nella provetta Falcon da 50 mL e lasciato sedimentare; da ogni Falcon, dopo rispettivamente 15, 30, 45 minuti di sedimentazione, sono stati prelevati pochi mL (circa 3) di surnatante che sono stati trasferiti in una cuvetta da 3,5 mL per la successiva misura spettrofotometrica dell'assorbanza e per il calcolo dell'efficienza (equazione 16).

I dosaggi dei coagulanti chimici sono stati calcolati a partire dalla quantità di metallo (Al o Fe) rilasciato in soluzione durante una prova di EC, a sua volta calcolato in base alla legge di Faraday (8).

In tabella 3 e 4 sono riportati i valori dei dosaggi equivalenti calcolati per  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{FeCl}_3$  per processi di EC della durata pari a 30 minuti. I calcoli sono stati effettuati noti i pesi molari dei composti chimici: Al = 26,98 g/mol,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 101,96 g/mol,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  = 342,15 g/mol, Fe = 55,84 g/mol,  $\text{FeCl}_3$  = 162,20 g/mol.

Tabella 3: Dosaggi di solfato di alluminio.

Corrente [A]	Dosaggio di Faraday [ $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{L}$ ]	Volume reagente [ $\mu\text{L}_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\text{L}$ ]
0,05	8,39	198
0,15	25,2	594
0,35	58,7	1387

Tabella 4: Dosaggi di cloruro ferrico.

Corrente [A]	Dosaggio di Faraday [ $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$ ]	Volume reagente [ $\mu\text{L}_{\text{FeCl}_3}/\text{L}$ ]
0,05	26,0	189
0,15	78,1	567
0,35	182	1324

#### 4.7 Stima dei costi

L'approccio seguito prevede l'adozione di una formula suggerita da Golzary et al. (2015), che per calcolare il costo operativo dell'intero processo prende in considerazione il consumo energetico  $E$  [ $\text{kWh}/\text{m}^3$ ], il costo dell'elettricità  $CE$  [ $\text{€}/\text{kWh}$ ], il consumo metallico  $M$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] e il costo del metallo  $CM$  [ $\text{€}/\text{kg}$ ] secondo un'equazione che verrà di seguito descritta.

#### 4.8 Prove sperimentali

In tabella 5 sono riportati tutti gli esperimenti svolti con i sette campioni di microalghe.

Come si evince dalla tabella, i primi quattro campioni sono stati utilizzati per testare l'effettiva efficienza del processo: sui primi due è stata valutata l'efficienza di EC e di sedimentazione operando a condizioni operative standard: 0,15 e 0,35 A per 30 minuti; gli altri due sono invece stati sviluppati su condizioni operative diverse: tempi maggiori (60 minuti) e correnti di 0,05 e 0,55 A.

Una volta stabilita la fattibilità del processo, i campioni C5 e C6 sono stati utilizzati per il confronto elettro-coagulazione – coagulazione chimica.

Sull'ultimo campione invece, sono state dapprima effettuate delle prove a condizioni operative ottimizzate, su cui sono state poi condotte le analisi di contaminazione metallica, e inoltre sono state testate delle condizioni operative diverse: l'utilizzo di un anodo non sacrificale in carbonio e una maggiore distanza tra gli elettrodi.

Tabella 5: Pianificazione degli esperimenti svolti in laboratorio.

Campione	Nr	Prova	Anodo	Coagulante	Corrente	Dosaggio	Distanza	Tempo
C1	1	EC	Al	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	2	EC	Al	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	3	EC	Fe	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	4	EC	Fe	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
C2	1	EC	Al	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	2	EC	Al	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	3	EC	Fe	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	4	EC	Fe	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
C3	1	EC	Al	-	0,35 A	-	2 cm	60 min
	2	EC	Al	-	0,55 A	-	2 cm	30 min
	3	EC	Fe	-	0,35 A	-	2 cm	60 min
	4	EC	Fe	-	0,55 A	-	2 cm	30 min
C4	1	EC	Al	-	0,05 A	-	2 cm	30 min
	2	EC	Fe	-	0,05 A	-	2 cm	30 min
C5	1	EC	Al	-	0,05 A	-	2 cm	30 min
	2	EC	Al	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	3	EC	Al	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	4	CC	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8,39 mg/L	-	-
	5	CC	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	25,2 mg/L	-	-
	6	CC	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	58,7 mg/L	-	-
	7	EC	Fe	-	0,05 A	-	2 cm	30 min
	8	EC	Fe	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	9	EC	Fe	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	10	CC	-	FeCl <sub>3</sub>	-	26,0 mg/L	-	-
	11	CC	-	FeCl <sub>3</sub>	-	78,1 mg/L	-	-
	12	CC	-	FeCl <sub>3</sub>	-	182 mg/L	-	-
C6	1	EC	Al	-	0,05 A	-	2 cm	30 min
	2	EC	Al	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	3	EC	Al	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	4	CC	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8,39 mg/L	-	-
	5	CC	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	25,2 mg/L	-	-
	6	CC	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	58,7 mg/L	-	-
	7	EC	Fe	-	0,05 A	-	2 cm	30 min
	8	EC	Fe	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	9	EC	Fe	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	10	CC	-	FeCl <sub>3</sub>	-	26,0 mg/L	-	-
	11	CC	-	FeCl <sub>3</sub>	-	78,1 mg/L	-	-
	12	CC	-	FeCl <sub>3</sub>	-	182 mg/L	-	-
C7	1	EC	Al	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	2	EC	Al	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	3	EC	Fe	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	4	EC	Fe	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	5	EC	C	-	0,15 A	-	2 cm	30 min
	6	EC	C	-	0,35 A	-	2 cm	30 min
	7	EC	Al	-	0,15 A	-	3 cm	30 min
	8	EC	Fe	-	0,35 A	-	3 cm	30 min

## 5. Risultati e discussione

### 5.1 Caratterizzazione dei campioni

I risultati della caratterizzazione dei sette campioni di microalghe sono riassunti in tabella 6.

Tabella 6: Caratterizzazione dei campioni.

<b>Nr</b>	<b>Data</b>	<b>ST [g/L]</b>	<b>SV [g/L]</b>	<b>SST [g/L]</b>	<b>SSV [g/L]</b>	<b>ALK [g/L]</b>	<b>ASS</b>	<b>pH</b>	<b>ZP [mV]</b>	<b>K [mS/cm]</b>
<b>C1</b>	18/11/19	4,08	1,77	1,89	1,41	0,914	2,95	7,60	-14,6	2,04
<b>C2</b>	25/11/19	3,41	1,72	1,40	1,33	0,864	3,41	7,76	-15,5	2,29
<b>C3</b>	02/12/19	4,35	2,51	2,36	2,26	0,923	3,39	9,38	-14,0	2,44
<b>C4</b>	17/02/20	3,03	1,78	1,89	1,78	0,984	3,43	8,38	n.d.	n.d.
<b>C5</b>	22/06/20	6,35	0,740	0,725	0,555	0,310	0,644	11,6	-14,3	9,10
<b>C6</b>	07/07/20	9,36	0,99	1,24	0,925	0,417	1,19	8,91	-11,5	12,8
<b>C7</b>	13/07/20	4,99	0,60	0,555	0,460	0,315	0,425	8,86	-12,1	6,86

Le concentrazioni dei solidi misurate fino al quarto campione hanno valori simili. Per gli ultimi tre campioni si osservano dei valori molto diversi, in particolare risultano alghe con un maggior contenuto di solidi totali e minore di volatili e sospesi. Questo comportamento trova spiegazione nella modalità di coltivazione; bisogna infatti tenere conto che i primi quattro campioni sono stati forniti negli ultimi mesi del 2019 (ottobre – dicembre), viceversa gli ultimi sono stati forniti a partire da giugno 2020. Le caratteristiche delle microalghe a distanza di quasi un anno sono quindi molto diverse, a causa del variare delle condizioni operative presso l'impianto di coltivazione. In generale comunque, è necessario sottolineare che anche campionamenti che avvengono a distanza di poco tempo, possono tradursi in caratteristiche diverse delle microalghe, proprio a causa della molteplicità di fattori da cui dipendono. Il valore di assorbanza a 680 nm conferma quanto appena detto, e a partire dal quinto campione si osservano valori di gran lunga più bassi rispetto ai campioni precedenti. Anche l'alcalinità segue lo stesso andamento, mostrando valori leggermente più bassi. Il pH sembra non seguire nessun andamento particolarmente significativo; il valore di pH misurato nel quinto campione, che si discosta notevolmente dagli altri sei, è probabilmente dovuto al fatto che poco tempo prima è avvenuta in impianto una contaminazione da protozoi. Per contrastarne lo sviluppo si è agito sui parametri pH e salinità, utili a creare pressioni selettive sui protozoi. Anche i

valori di potenziale zeta e conducibilità soprariportati confermano quanto appena detto, con valori molto diversi a partire dal quinto campione.

Una prima analisi dei dati raccolti è finalizzata a valutare l'efficienza di sedimentazione delle alghe in assenza del processo elettrolitico. Le alghe infatti, tendono naturalmente a sedimentare per gravità. L'efficienza di sedimentazione spontanea è stata valutata per tutte le prove effettuate sui campioni; la media ottenuta dalle prove effettuate sui campioni è riportata in figura 13.

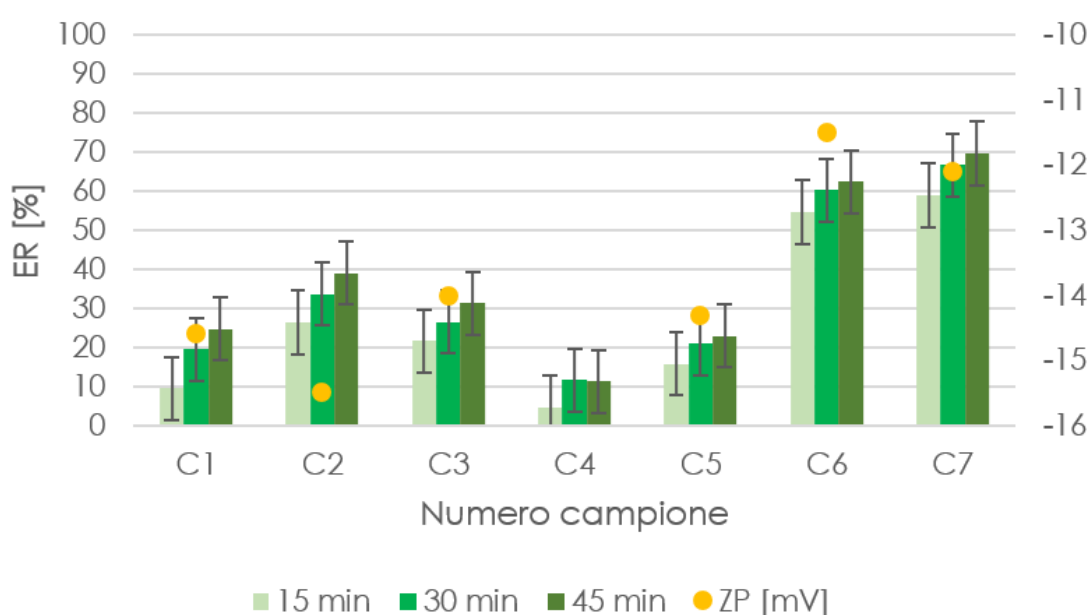


Figura 13: Valor medio dell'efficienza di sedimentazione ottenuta sui diversi campioni e per diversi tempi di sedimentazione.

Dai grafici si osserva che i campioni presentano efficienze di sedimentazione molto diverse, con valore minimo osservato per il campione C4 (< 12%), mentre efficienze molto più alte (> 54%) si ottengono per le prove effettuate sugli ultimi due campioni; sempre a questi due campioni corrispondono i valori di potenziale zeta meno negativi, mentre valori maggiormente negativi sono associati ad efficienze inferiori.

Per quanto riguarda le differenze tra i diversi tempi di sedimentazione, in generale si osserva che per tutti i campioni si ottengono delle efficienze di sedimentazione crescenti all'aumentare del tempo di sedimentazione, con un'unica eccezione sul campione C4, dovuto probabilmente ad un errore di

campionamento. L'efficienza cresce sempre di almeno 5-7 punti percentuali (fino a 10) nell'aumentare il tempo di sedimentazione da 15 a 30 minuti, mentre l'aumento è molto più ridotto (intorno a 2-3 punti percentuali) da 30 a 45 minuti di sedimentazione; per questo, nei successivi paragrafi, verranno presi in considerazione i risultati ottenuti a 30 minuti di sedimentazione.

Sono stati inoltre analizzati i risultati ottenuti per i SST dei campioni (tabella 7), senza però osservare alcuna correlazione; non si può pertanto affermare che esista un effetto della concentrazione dei solidi sospesi sull'efficienza di sedimentazione.

In base ai risultati ottenuti è chiaro però che il solo processo di sedimentazione non basta ad ottenere efficienze di separazione adeguate, ma che si rende necessaria una prima fase di destabilizzazione della sospensione per via chimica od elettrochimica.

Appurata quindi la necessità del processo di elettro-coagulazione, i paragrafi che seguono esaminano i risultati ottenuti a valle delle prove svolte in diverse condizioni operative.

## **5.2 Ottimizzazione del processo elettrochimico**

In appendice B sono riportati i risultati di tutti gli esperimenti di EC condotti. Per ogni prova di elettro-coagulazione sono riportati:

- i valori delle efficienze calcolati ai diversi tempi di EC (0, 5, 10, 20 e 30 minuti) e di sedimentazione (15, 30 e 45 minuti); è riportato anche il consumo energetico specifico, calcolato ai diversi tempi di EC e dopo 15, 30 e 45 minuti di sedimentazione; è inoltre indicata la differenza di potenziale tra gli elettrodi, monitorata nel corso della prova;
- i valori di alcalinità, pH, potenziale zeta e conducibilità, misurati al termine della prova (quelli iniziali sono già stati riportati in tabella 6);
- le pesature dell'anodo pre- e post-EC, con conseguente calcolo della dissoluzione avvenuta.

I valori mancanti sono dovuti a mancata od errata misurazione.

## 5.2.2 Effetto della concentrazione

Essendo non chiara dalla letteratura l'influenza della concentrazione sul processo di elettro-coagulazione (cap. 2.2.3.1), sono state confrontate tra di loro prove condotte alle stesse condizioni operative ma derivanti da due diversi campioni di alghe; in particolare si sono prese in considerazione le prove effettuate, sia con alluminio che con ferro, a 0,35 A per 30 minuti, sui primi tre campioni (C1, C2 e C3) rispettivamente con concentrazioni di solidi sospesi SST pari a 1,89, 1,40 e 2,36 g/L. I risultati sono riportati in figura 14.

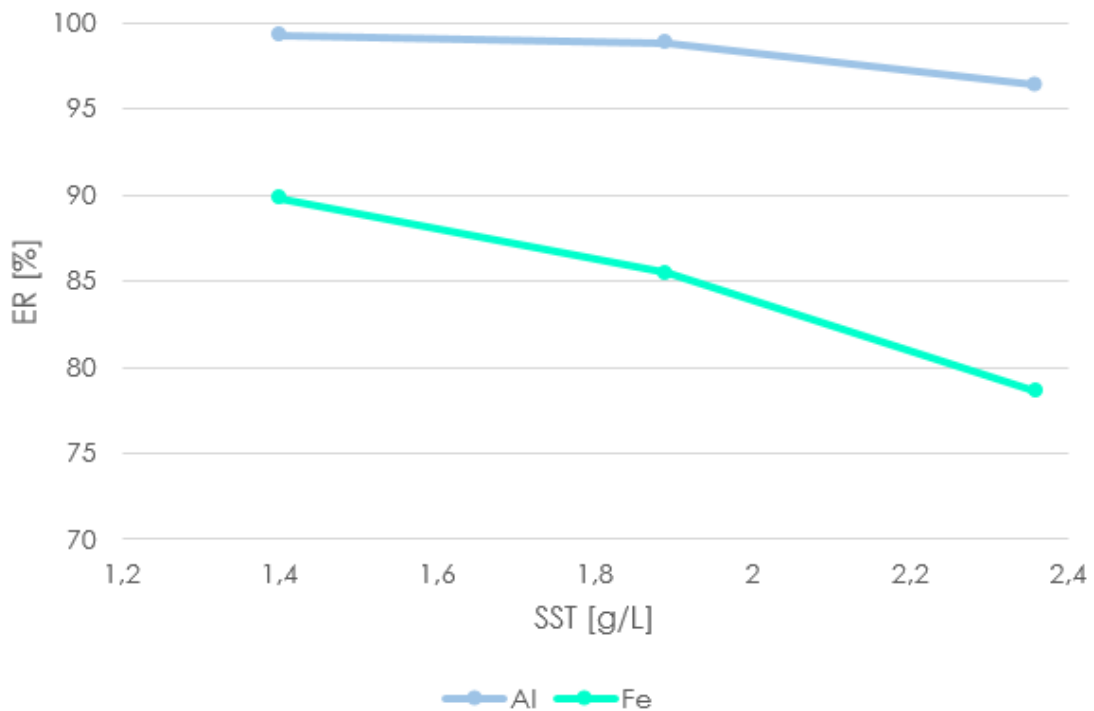


Figura 14: ER ottenuta su tre campioni diversi, a diverse concentrazioni di SST, sottoposti alle stesse condizioni operative (0,35 A, 30 minuti di processo).

Ciò che si osserva è che in tutte le prove effettuate si ottengono delle efficienze sempre leggermente superiori per concentrazioni di SST minori (cioè quelle corrispondenti al secondo campione). Sembra inoltre che questo comportamento sia tanto più accentuato quanto più le efficienze sono basse (osservando per esempio l'utilizzo di elettrodi in ferro piuttosto che in alluminio). Si può quindi osservare una riduzione dell'efficienza all'aumentare della



concentrazione iniziale delle cellule. Quanto appena detto può essere spiegato dalla diminuzione della dose specifica di metallo [ $\text{mg}_{\text{Me}}/\text{g}_{\text{SST}}$ ].

È da sottolineare però che i tre diversi campioni di microalghe su cui sono state effettuate le prove non presentano solo valori diversi di SST, ma anche di pH, potenziale zeta e conducibilità; rapportando però le efficienze di separazione a questi altri parametri non si sono osservate correlazioni significative.

### **5.2.2 Effetto della configurazione degli elettrodi**

Dalla letteratura è noto che il materiale degli elettrodi ha un ruolo fondamentale nel processo di ECF. Il confronto tra le efficienze ottenibili con elettrodi in alluminio e in ferro è stato fatto sulle prove condotte sui primi due campioni, ed è riportato in figura 15.

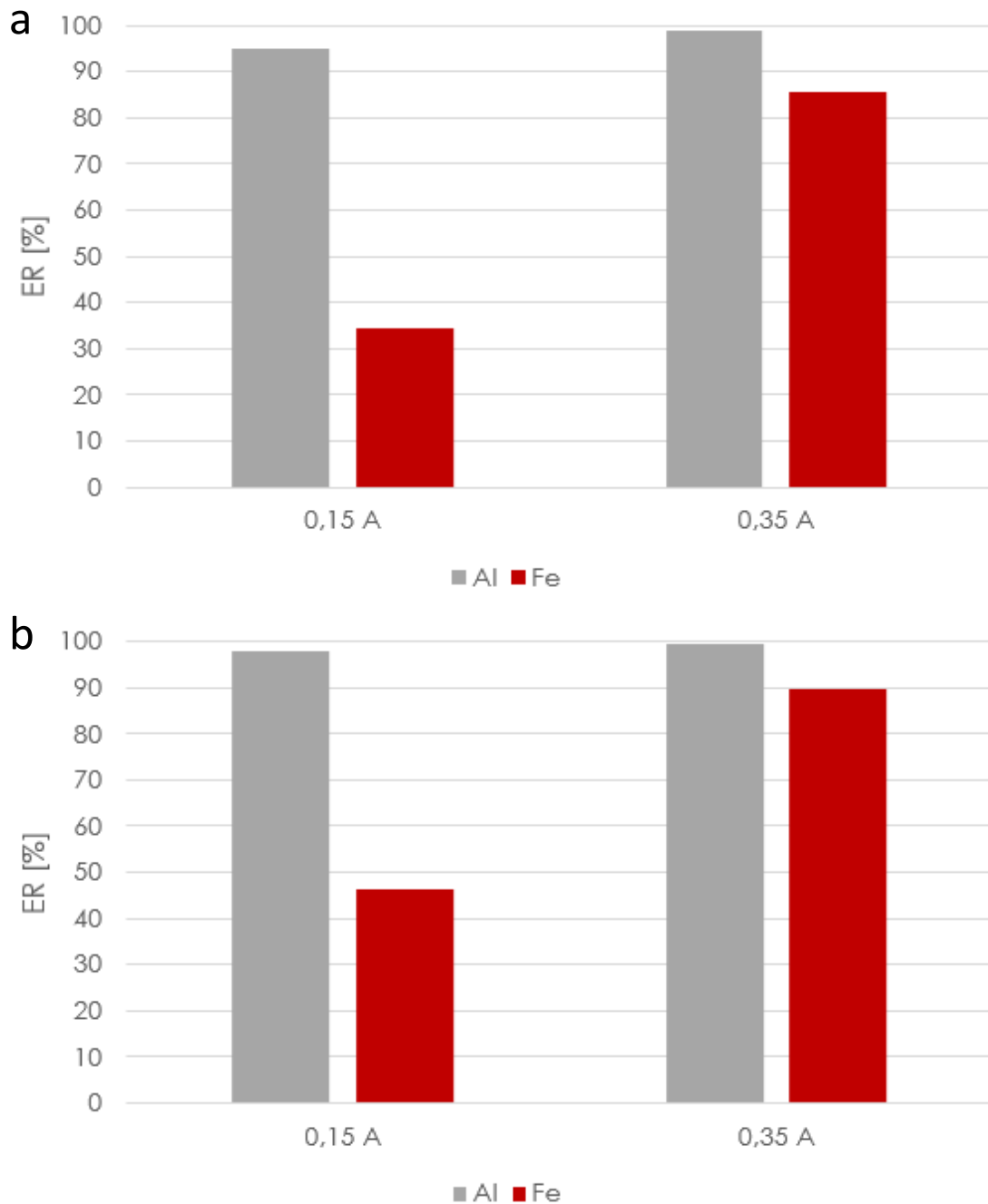


Figura 15: ER come funzione del materiale dell'anodo e della corrente, ottenute da (a) C1 e (b) C2.

Osservando i dati ottenuti dalle prove effettuate sui due campioni si osserva che gli elettrodi in alluminio sono sicuramente più efficienti di quelli in ferro, e consentono di raggiungere efficienze molto elevate (sempre superiori al 90%) dopo 30 minuti di processo EC, sia a 0,15 che a 0,35 A. Viceversa quindi, gli elettrodi in ferro sono meno efficienti: in particolare se si lavora a corrente pari a 0,15 A le efficienze ottenute superano di poco il 30%, mentre i risultati sono migliori

se si lavora a corrente pari a 0,35 A, riuscendo a raggiungere valori compresi tra l'80 e il 90%.

Inoltre, utilizzando elettrodi in alluminio, si è osservata la formazione di uno strato verde di microflocchi galleggianti in superficie, composto probabilmente da idrossidi di alluminio e flocchi algali. Viceversa utilizzando elettrodi in ferro si osserva che durante l'avanzamento del processo, la soluzione assume un colore dapprima giallo-verde e successivamente, alla fine del processo, rossastro.

In generale quindi è possibile affermare che gli elettrodi in alluminio sono sempre più efficienti di quelli in ferro, e che la differenza in termini percentuali è tanto maggiore quanto minore è la corrente applicata. Questo andamento legato alla corrente applicata verrà discusso successivamente.

Per quanto riguarda i consumi energetici specifici associati ai diversi processi, essi risultano dipendenti più che altro dalla differenza di potenziale sviluppata durante il processo e dalle efficienze di separazione raggiunte, a parità di altre condizioni (corrente e tempo di processo). Prendendo in considerazione per esempio gli esperimenti condotti sul campione C1 a 0,15 A (figura 15a, istogramma sx), risultano dei consumi pari a 0,256 e 0,526 kWh/kg, rispettivamente per elettrodi in alluminio e in ferro. Questa differenza però, non dipende tanto dai potenziali sviluppati, che sono simili e addirittura maggiori nel caso dell'alluminio (6,20 V per alluminio e 5,06 V per il ferro), ma più che altro dal fatto che, trattandosi di consumo elettrico specifico (e quindi riferito alla massa algale separata), nel caso dell'alluminio le efficienze sono maggiori. A conferma di ciò, se si analizzano i consumi associati alle prove effettuate sul campione C1 a 0,35 A (figura 15a, istogramma dx), in cui la differenza di efficienza tra alluminio e ferro non è così marcata, essi risultano pari a 0,890 e 0,894 kWh/kg, rispettivamente per elettrodi in alluminio e in ferro.

Nelle stesse condizioni di processo (come corrente e durata della prova), sul settimo campione sono state svolte delle prove che valutassero l'efficienza dell'utilizzo di un anodo non sacrificale, invece della tradizionale configurazione con anodo sacrificale.

Le due prove effettuate con anodo in carbonio sono state condotte utilizzando come catodo il classico elettrodo in alluminio in una, e quello in ferro nell'altra. Il confronto è avvenuto con prove effettuate sullo stesso campione, ma condotte con entrambi gli elettrodi in alluminio o in ferro. I risultati sono riportati in figura 16.

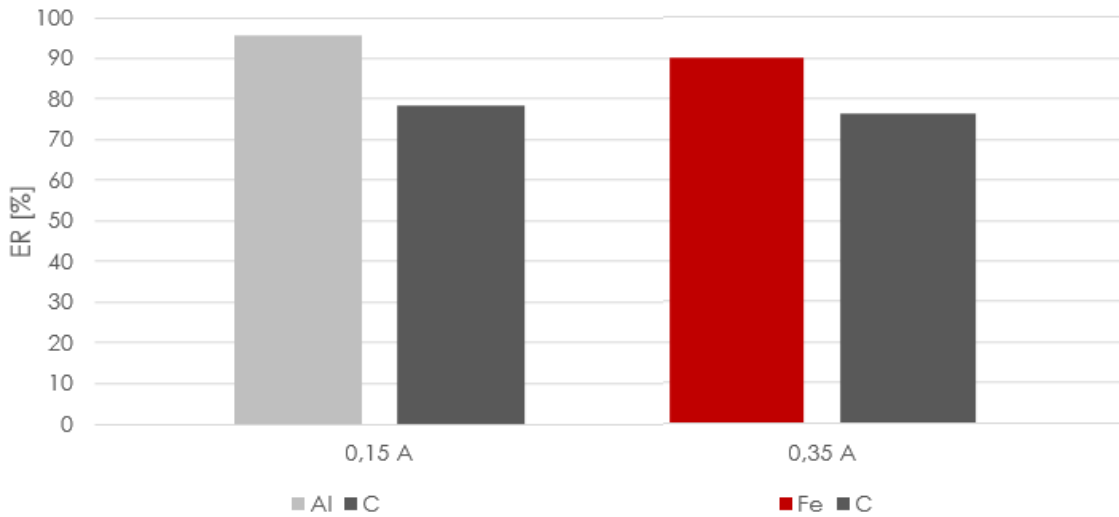


Figura 16: Confronto tra ER ottenute con elettrodi in alluminio, ferro e carbonio su campione C7

Dalla figura si nota come l'utilizzo di anodi in carbonio si traduce nel raggiungimento di efficienze di recupero inferiori, rispetto all'utilizzo dell'anodo in alluminio e in ferro. Esse infatti si mantengono comprese tra il 70 e l'80%, pertanto piuttosto basse e non tali da giustificare l'utilizzo.

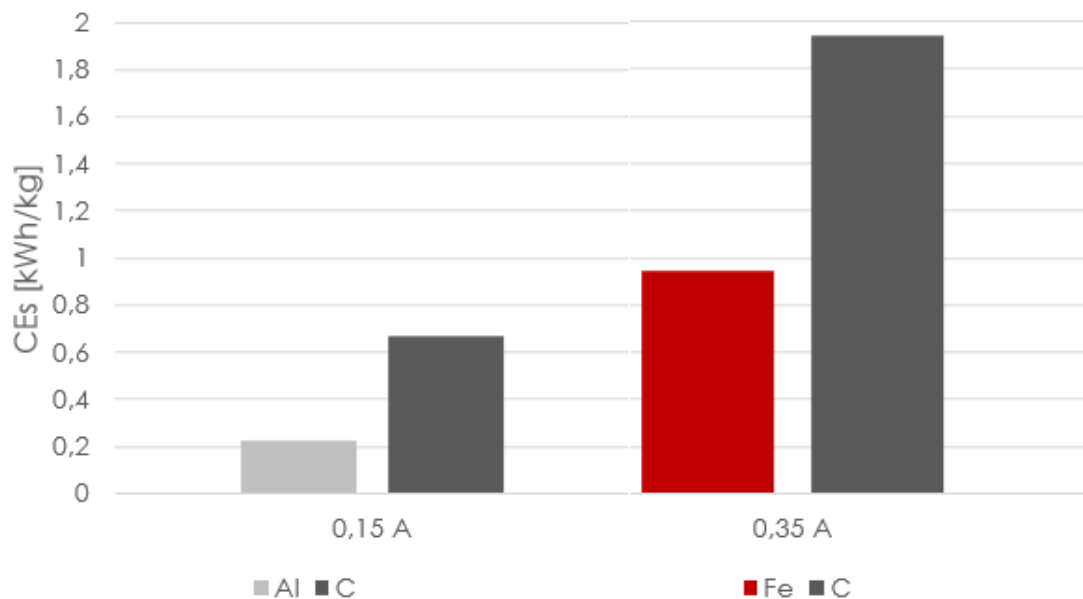


Figura 17: Confronto tra CEs ottenuti con elettrodi in alluminio, ferro e carbonio.

Dalla figura 17 risulta che gli anodi in carbonio, oltre ad essere poco efficienti, comportano anche dei consumi energetici maggiori, a parità di altre condizioni, rispetto agli anodi sacrificali: questi infatti sono circa pari a 0,667 kWh/kg a 0,15 A e 1,94 kWh/kg a 0,35 A, più che raddoppiati rispetto al corrispondente consumo per l'alluminio, 0,227 kWh/kg, e per il ferro, 0,947 kWh/kg.

Pertanto, nonostante i vantaggi esposti nel capitolo 2.1, al momento l'utilizzo di anodi non sacrificali in carbonio non rappresenta un'alternativa valida per lo sviluppo del processo di elettro-coagulazione. Bisogna però sottolineare come, se da un lato gli anodi in carbonio comportano minori efficienze e maggiori consumi energetici, dall'altro presentano il grande vantaggio di essere elettrodi non sacrificali, che nella realtà si traduce in un vantaggio per la qualità delle alghe raccolte, che non subiscono alcuna contaminazione, e in un risparmio economico, grazie al mancato consumo del materiale.

Come già detto in precedenza, tutte le prove di elettro-coagulazione sono state condotte mantenendo gli elettrodi ad una distanza fissa pari a 2 cm. Sull'ultimo campione è stato studiato l'effetto di una distanza sia di 2 cm sia maggiore, pari a 3 cm. Anche in questo caso le due prove (una con alluminio e una con ferro) sono state effettuate in condizioni operative confrontabili come tempo di prova e corrente applicata. I risultati sono riportati in figura 18.

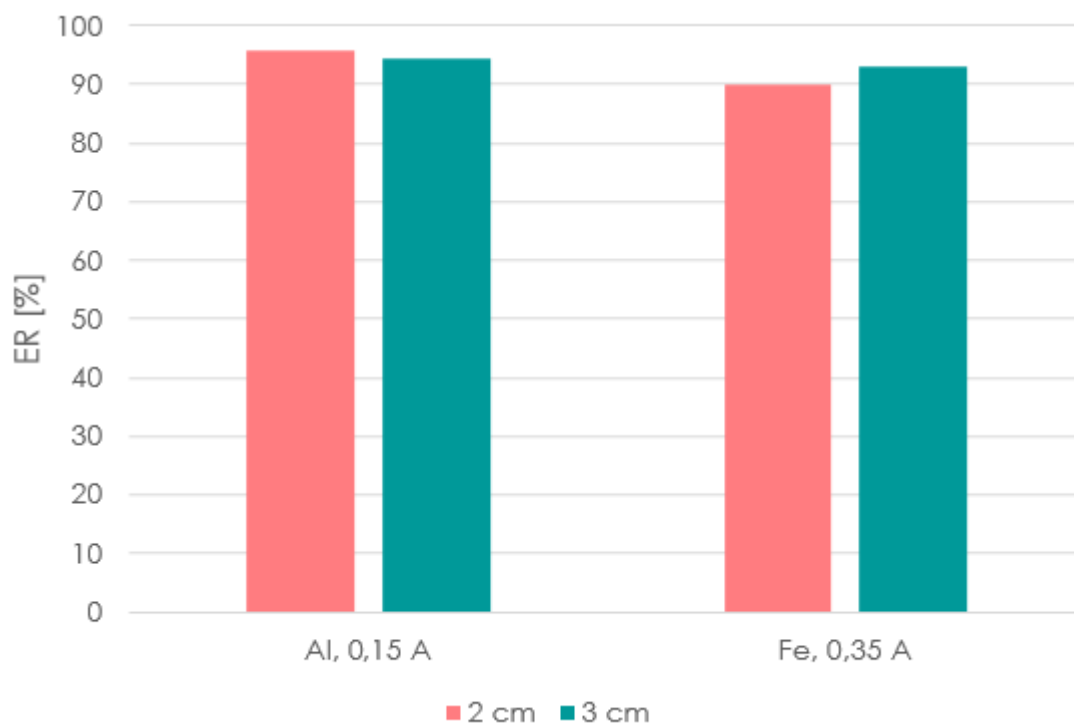


Figura 18: ER come funzione della distanza tra gli elettrodi, separatamente per alluminio e ferro.

I risultati ottenuti dalle prove sperimentali non chiariscono del tutto la dipendenza del processo dalla distanza imposta tra gli elettrodi. Dalle prove condotte con elettrodi in alluminio a 0,15 A, sembrerebbe infatti che l'efficienza aumenti tanto più gli elettrodi sono vicini tra di loro; questo confermerebbe quanto affermato in letteratura (cap. 2.2.1.1) da Maleki et al. (2014). Questo comportamento però non è stato confermato dopo lo svolgimento di prove con elettrodi in ferro a 0,35 A, in cui una distanza maggiore imposta tra gli elettrodi, consente l'ottenimento di efficienze maggiori di qualche punto percentuale. Le differenze osservate sono comunque poco significative.

Quello che però si può osservare dai dati ottenuti, è che lo svolgimento di prove a distanza maggiore comporta un aumento della differenza di potenziale tra gli elettrodi, non avendo nel caso in esame operato in controllo di potenziale ma di corrente (figura 19). Ciò è dovuto ad un aumento della resistenza.

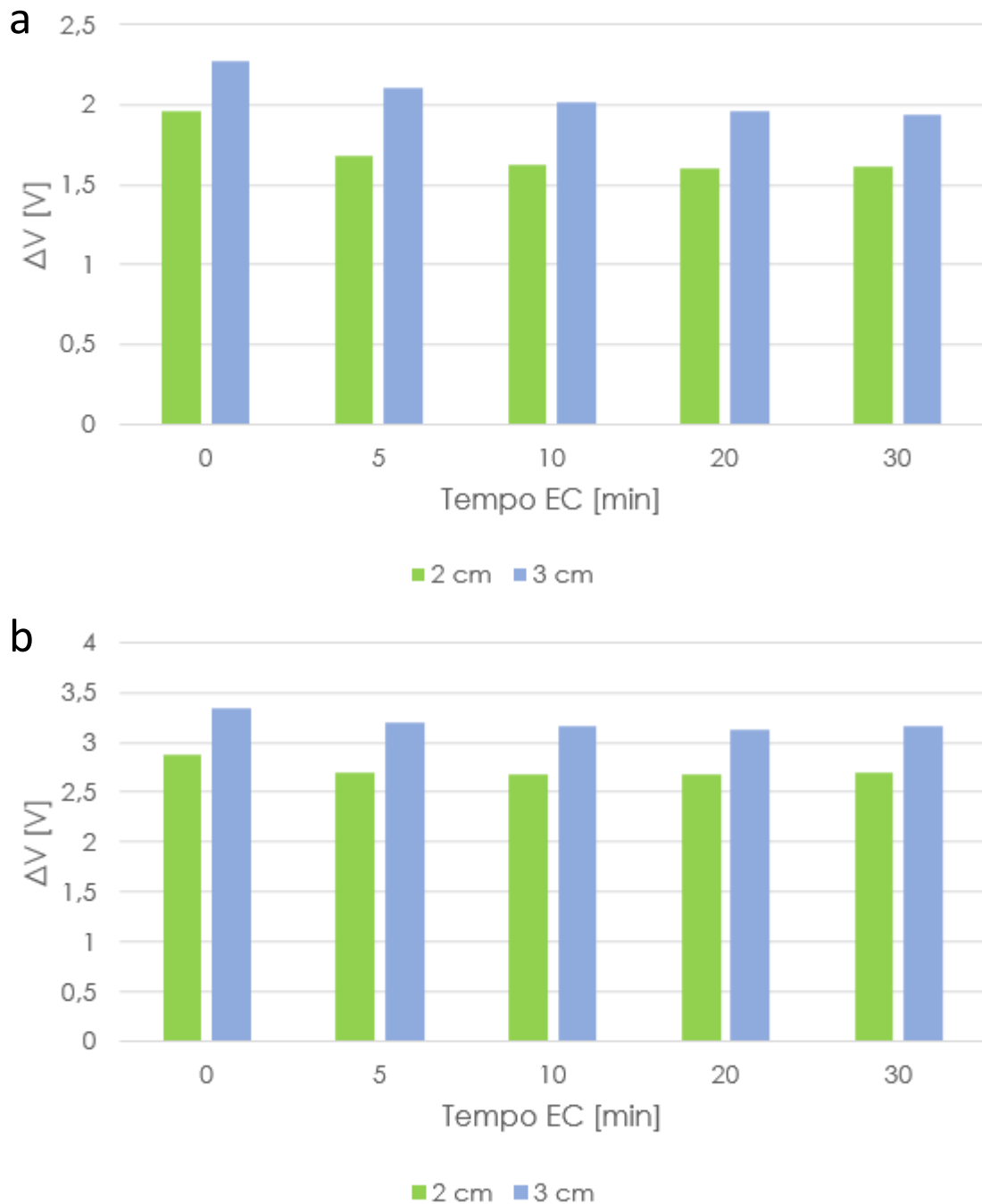


Figura 19: Differenze di potenziale sviluppate a (a) 0,15 A con elettrodi in alluminio e (b) 0,35 A con elettrodi in ferro.

È da sottolineare come, mantenendo costante la corrente, e quindi il rilascio di metallo e l'efficienza, l'aumento di potenziale dovuto all'aumento della resistenza, comporta maggiori consumi energetici. Nel caso in esame risulta infatti un consumo energetico specifico pari a 0,227 e 0,278 kWh/kg, per esperimenti condotti con alluminio, rispettivamente a 2 e 3 cm di distanza tra gli elettrodi; per

gli esperimenti condotti con ferro, il consumo energetico specifico risulta invece pari a 0,947 e 1,07 kWh/kg, rispettivamente a 2 e 3 cm di distanza.

### 5.2.3 Effetto della corrente elettrica

Dalla letteratura era già noto come la scelta della corrente elettrica da applicare alla sospensione avesse delle conseguenze sul processo, sia in termini di efficienze che di consumi.

Per valutare la dipendenza del processo dalla corrente, sono state prese in considerazione otto prove (quattro per l'alluminio e quattro per il ferro), sviluppate tutte a correnti diverse: 0,15 e 0,35 A su C1, 0,55 A su C3, 0,05 A su C4. Tali valori di corrente corrispondono a valori di intensità di corrente pari a 0,926, 2,78, 6,48 e 10,2 mA/cm<sup>2</sup>. I risultati del confronto sono riportati in figura 20.

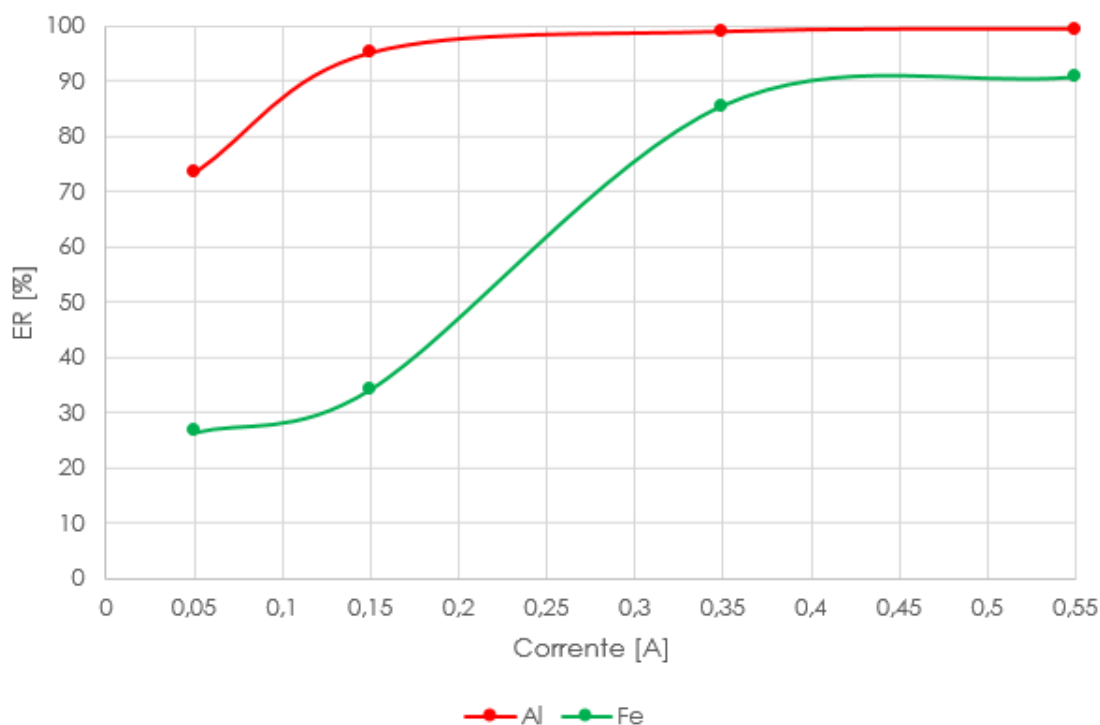


Figura 20: ER come funzione della corrente elettrica applicata.

La figura 20 conferma quanto già ci si aspettava: l'aumento della corrente elettrica applicata comporta un incremento delle efficienze di recupero.

In particolare si osserva che lavorare a basse correnti, pari a 0,05 A, non è sufficiente ad ottenere efficienze apprezzabili, né con l'utilizzo di elettrodi in alluminio (ER ≈ 73%), né in ferro (ER ≈ 27%). Aumentando la corrente a 0,15 A e



utilizzando elettrodi in alluminio invece, si ottengono già efficienze superiori al 90% ( $ER \approx 95\%$ ); aumentando ulteriormente la corrente a 0,35 e 0,55 A, si ottengono si dei benefici, perché le efficienze si mantengono tutte al di sopra del 98%, a fronte però di maggiori consumi energetici: 1,36 kWh/kg a 0,55 A e 0,890 kWh/kg a 0,35 A, rispetto a 0,260 kWh/kg a 0,15 A. Viceversa, per il ferro, anche applicando correnti pari a 0,15 A non si riescono ad ottenere risultati apprezzabili: con il campione in esame si è raggiunto circa il 34%, e, analizzando anche tutti gli altri campioni si può raggiungere al massimo circa il 50%. Pertanto per garantire efficienze superiori almeno all'80%, per il ferro è necessario spingersi ad almeno 0,35 A, ottenendo per il campione in esame un'ER pari a circa l'86%, ma più in generale queste possono raggiungere anche valori intorno al 90%. Ovviamente l'aumento di corrente avviene a fronte di un consumo energetico maggiore: 0,906 kWh/kg a 0,35 A, contro i 0,587 kWh/kg a 0,15 A. Spingendosi fino a 0,55 A si otterrebbero invece dell'efficienze confrontabili con quelle ottenibili a correnti più basse, e cioè intorno al 90%, a fronte però di consumi energetici raddoppiati: 1,52 kWh/kg a 0,55 A contro 0,906 kWh/kg a 0,35 A.

#### **5.2.4 Effetto del tempo di processo**

La quasi totalità delle prove hanno avuto una durata pari a 30 minuti. La scelta è stata fatta analizzando i risultati degli esperimenti condotti sul primo campione, riportati in figura 21.

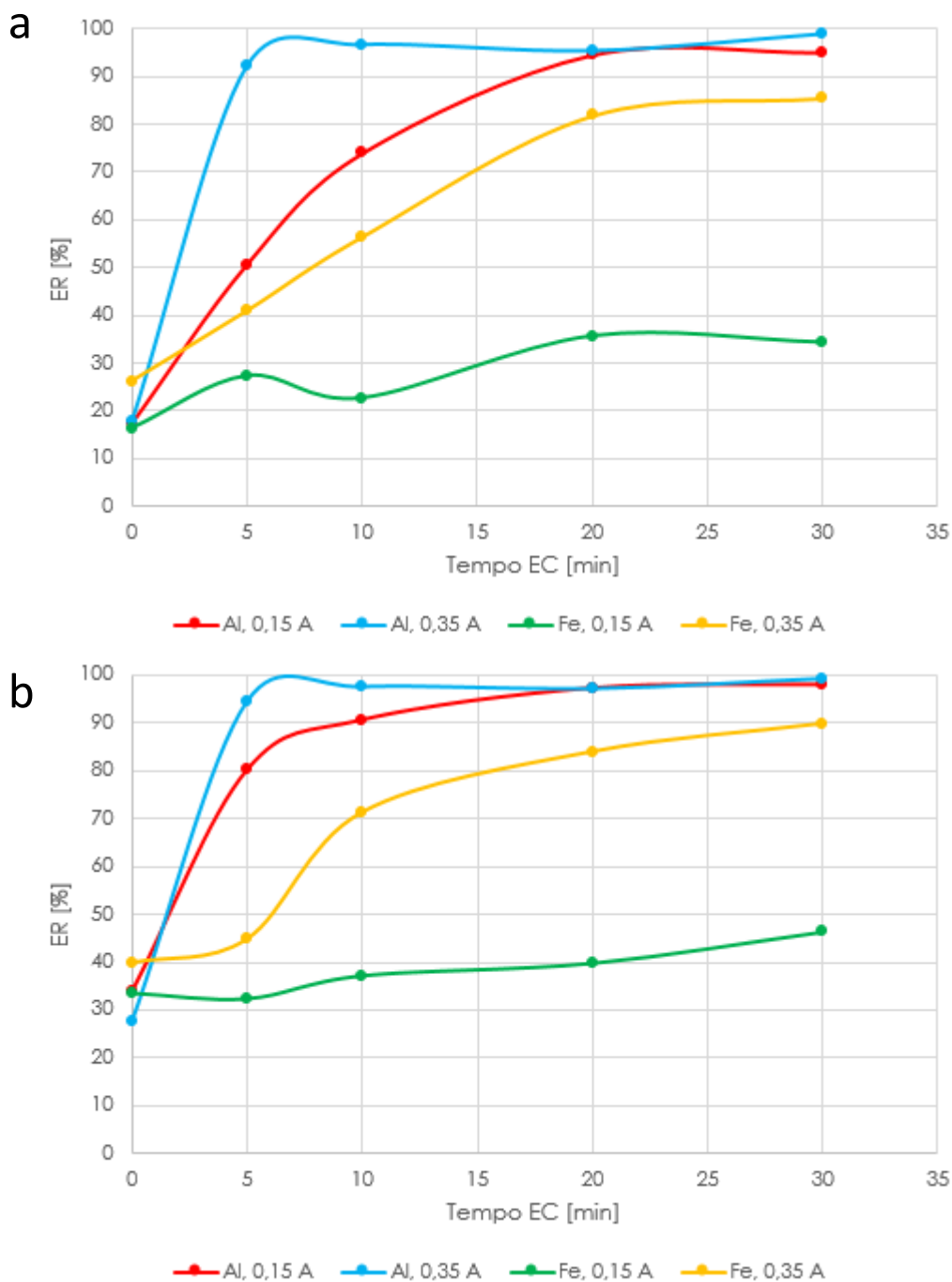


Figura 21: ER come funzione del tempo di processo e della corrente, ottenute da (a) C1 e (b) C2.

Analizzando il grafico 21a si osserva che tutte le curve presentano un andamento crescente fino a 20 minuti di processo, mentre assumono un andamento più o meno costante tra i 20 e i 30 minuti di processo. Le stesse curve confermano quanto affermato nel paragrafo 5.2.3 sulla dipendenza dell'efficienza dal materiale dell'anodo. Lo stesso comportamento è osservabile anche sugli altri campioni, che per brevità non sono riportati. Anche le curve

rappresentate in figura 21b confermano quanto appena detto per l'alluminio, mentre per il ferro non sembrano essere ancora arrivate a saturazione.

Solo sul terzo campione è stata valutata l'efficienza ottenibile da un processo più lungo, i cui risultati sono riportati in figura 22.

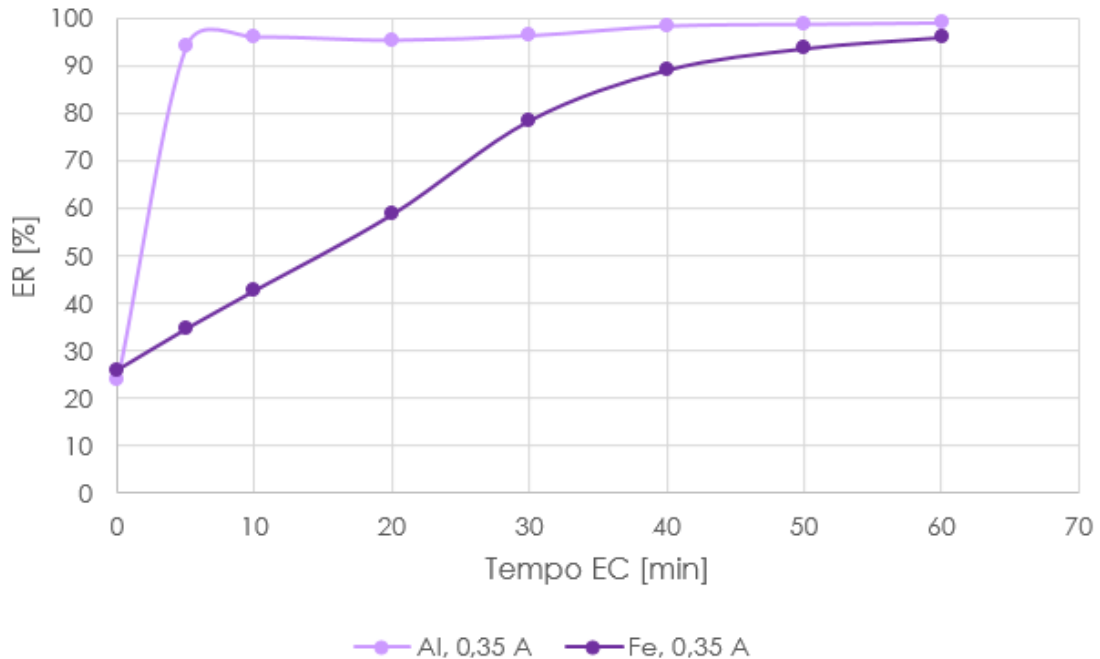
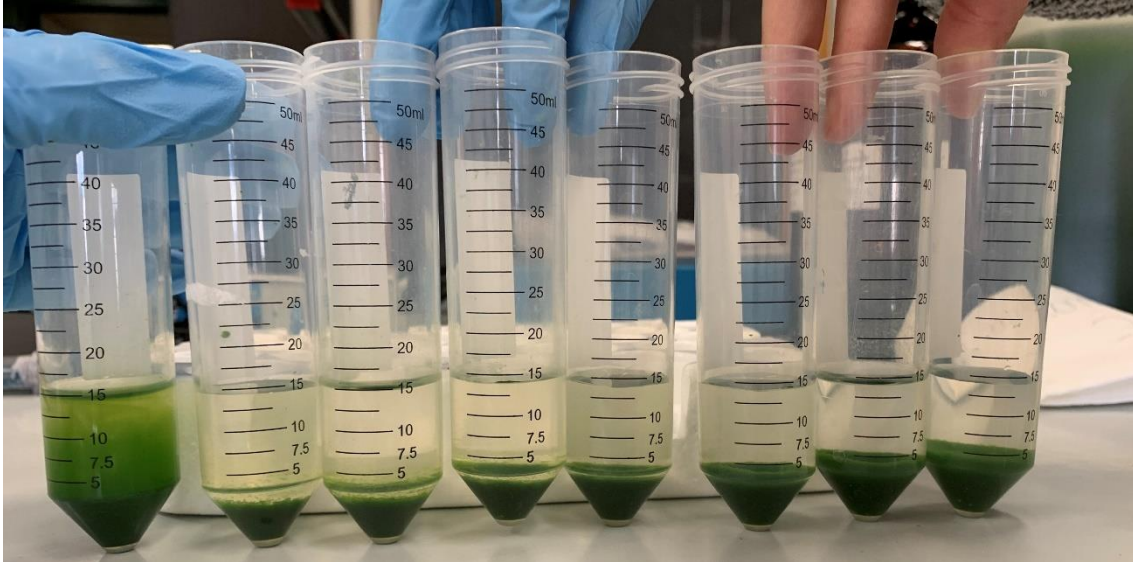


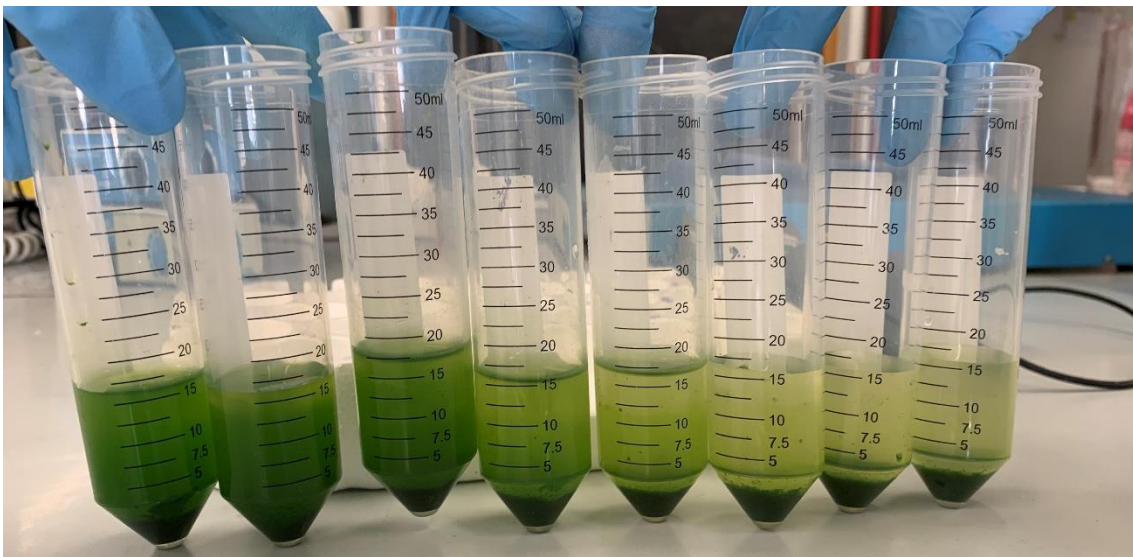
Figura 22: ER come funzione del tempo di processo, ottenuta da C3.

I risultati dell'applicazione di un tempo maggiore risultano come già detto non vantaggiosi, per esperimenti condotti con elettrodi in alluminio (figura 22, curva lilla); infatti, già dopo soli 10 minuti di processo la curva sembra arrivata a saturazione; viceversa, trattando la sospensione con elettrodi in ferro la curva (figura 22, curva viola) continua ad aumentare anche oltre 30 minuti di processo, e applicando un tempo di processo pari a 60 minuti si ottengono efficienze maggiori del 20%. Bisogna però sottolineare come l'allungamento del processo, sebbene porti benefici dal punto di vista dell'efficienza, comporti anche un maggior consumo energetico. A prova di quanto detto è stato calcolato il consumo energetico specifico per l'esperimento condotto con elettrodi in ferro di durata pari a 60 minuti: esso risulta pari a 1,35 kWh/kg, a fronte degli 0,814 kWh/kg che si consumerebbero arrestando il processo a 30 minuti.

Per questo si decide di assumere come ideale di processo un tempo pari a 30 minuti, perché consente allo stesso tempo di raggiungere buone efficienze di separazione limitando i consumi energetici.



*Figura 23: Risultati della prova condotta su C3 a 0,35 A per 60 minuti con alluminio.*



*Figura 24: Risultati della prova condotta su C3 a 0,35 A per 60 minuti con ferro.*

Le curve riportate nelle figure 21 e 22 confermano ancora una volta quanto affermato nel capitolo 5.2.3, e cioè la maggior efficienza ottenibile con l'utilizzo di elettrodi in alluminio piuttosto che in ferro.

### 5.2.5 Dosaggi metallici

In figura 25 sono rappresentati i dosaggi metallici calcolati con la formula 15, basata sulla pesatura pre e post processo, rapportati ai dosaggi teorici (DFV), calcolati con la legge di Faraday (17).

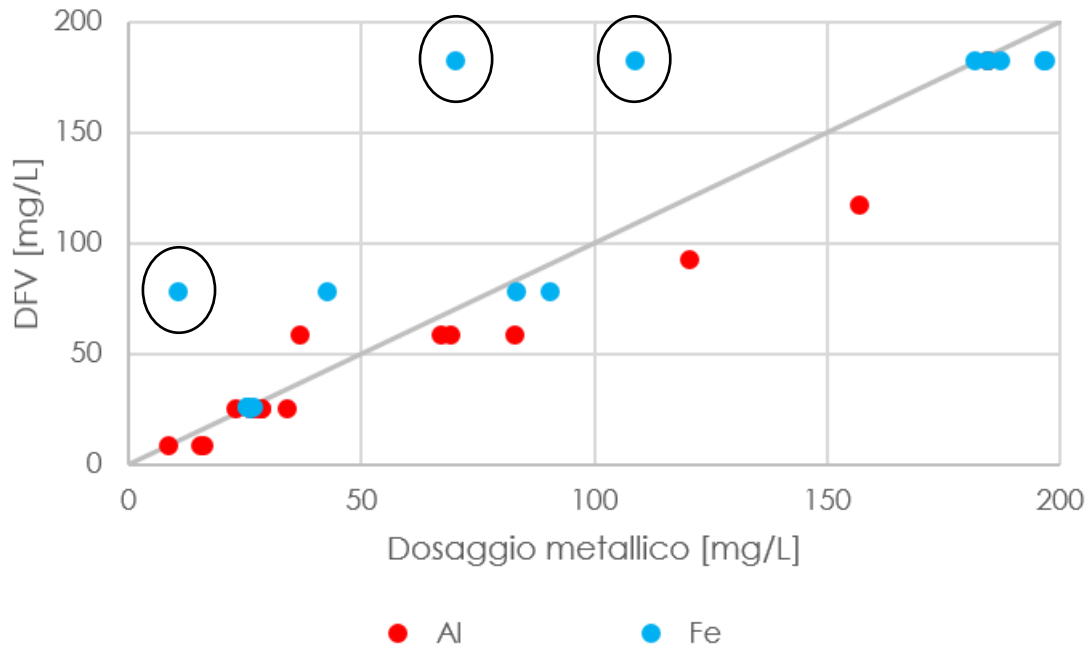


Figura 25: Dosaggi metallici e dosaggi di Faraday volumetrici, differenziati per alluminio e ferro.

Dalla figura 25 si evince che i dosaggi misurati in laboratorio e quelli calcolati teoricamente con la legge di Faraday si allineano abbastanza bene lungo la bisettrice, con l'eccezione di qualche punto. In particolare la corrispondenza tra dosaggio teorico e sperimentale è molto buona nel caso dell'alluminio, meno nel caso del ferro; ciò può essere spiegato o dall'inadeguatezza della legge di Faraday nel descrivere la dissoluzione del ferro, o più semplicemente da qualche errore di pesatura avvenuto in laboratorio. Si osserva che i tre punti che maggiormente si allontanano dalla bisettrice (figura 25, cerchiati in nero), corrispondono, rispettivamente da sinistra verso destra, alle prove effettuate sui campioni C3, C2 e C1 con ferro, ad una corrente pari a 0,35 A.

In generale comunque, il dosaggio di Faraday può essere assunto come rappresentativo del processo di elettro-coagulazione.

In base a quanto appena affermato è stato possibile calcolare i dosaggi di Faraday non solo al termine del processo ma anche ad ogni istante di campionamento; tali dosaggi sono stati quindi rapportati alle efficienze misurate; i risultati, separatamente per ferro e alluminio, sono riportati in figura 26.

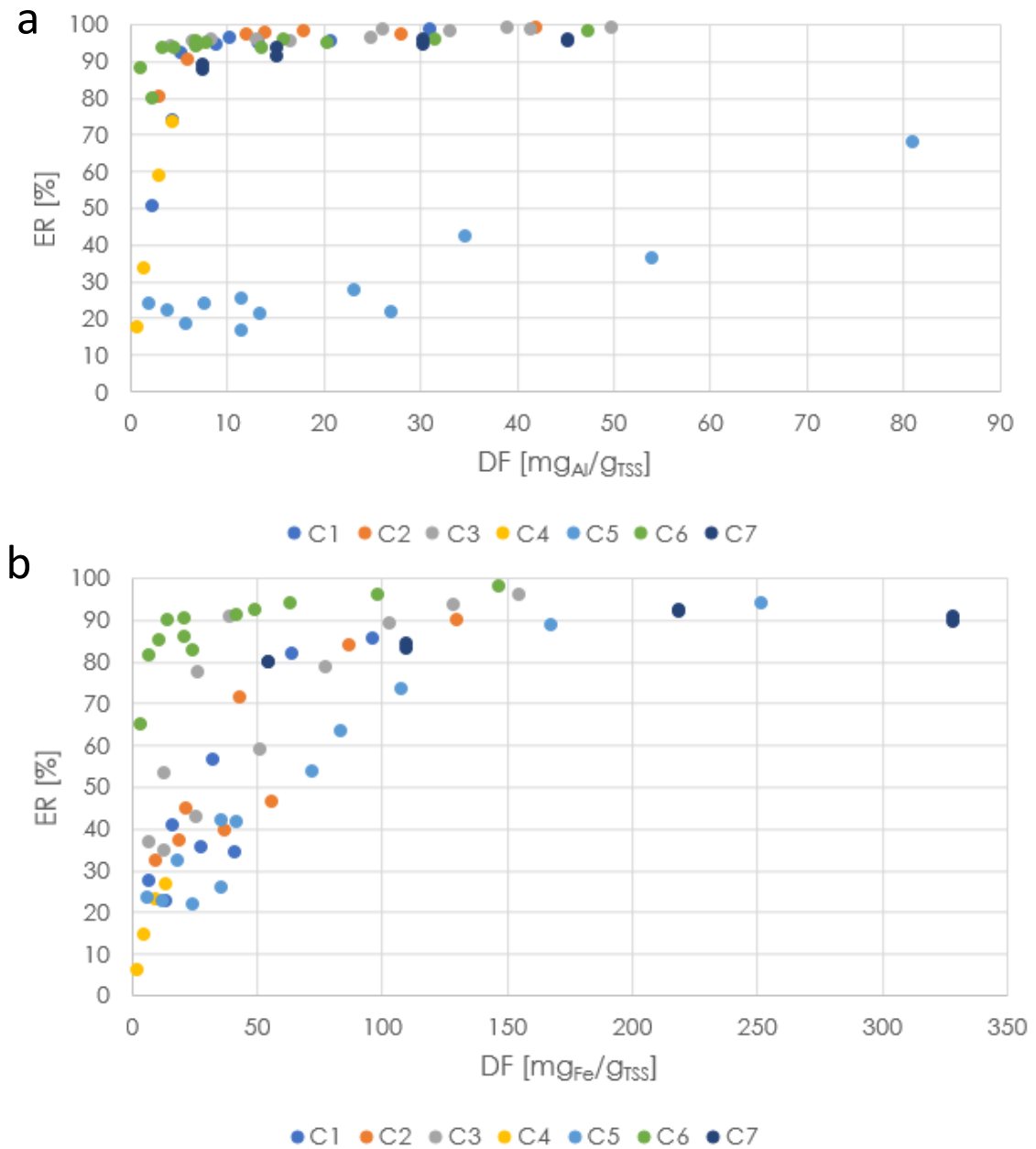


Figura 26: ER come funzione del dosaggio di Faraday specifico, separatamente per (a) alluminio e (b) ferro.

I grafici di figura 26 rappresentano molto bene ciò che già era stato notato precedentemente. In particolare si osserva che per gli esperimenti condotti con

alluminio (figura 26a) si ottengono efficienze molto elevate (>90%) già a dosaggi molto bassi, con l'eccezione del campione C5, che verrà analizzato successivamente.

Viceversa il grafico 26b mostra che per dosaggi inferiori a 50 mg<sub>Fe</sub>/g<sub>SST</sub> le efficienze si concentrano al di sotto del 50%, con l'eccezione di alcuni punti riferiti al campione C6, che si mantengono sempre superiori all'80%. In generale quindi, lavorando con gli elettrodi in ferro, è necessario spingersi a dosaggi maggiori per ottenere un processo efficiente.

In generale quindi si osserva un valore di efficienza crescente all'aumentare del dosaggio. Il diverso andamento delle diverse curve rappresentate nei grafici di figura 26, dipende invece dal campione esaminato. Per i risultati degli esperimenti condotti con l'alluminio (figura 26a), si osserva per esempio come il campione 5 abbia in realtà dei valori di efficienza molto diversi da quelli ottenuti con tutti gli altri campioni. Tale deviazione può essere spiegata con l'osservazione dei dati derivanti dalla caratterizzazione dei campioni (tabella 6), da cui si evincono le diverse caratteristiche del campione 5 in termini di pH, conducibilità e alcalinità. Lo stesso non può essere detto per le prove effettuate sullo stesso campione ma con elettrodi in ferro. Nei paragrafi successivi verrà analizzato meglio questo aspetto.

### **5.2.6 Condizioni ottimali di processo**

I risultati finora analizzati consentono di definire delle condizioni di lavoro ottimizzate, che consentono di condurre un processo di elettro-coagulazione che consenta il raggiungimento di elevate efficienze mantenendo allo stesso tempo consumi energetici limitati; tali condizioni corrispondono a processi di 30 minuti, a 0,15 A nel caso di elettrodi in alluminio e a 0,35 A nel caso di elettrodi in ferro.

## **5.3 Impatto dell'EC sulle caratteristiche della sospensione**

### **5.3.1 Contaminazione metallica**

Sul settimo campione sono anche state condotte delle analisi di contaminazione metallica, sia da alluminio che da ferro. Le analisi sono state condotte sui soli

campioni post-elettro-coagulazione. Le concentrazioni iniziali di ST e SST sul campione analizzato sono pari rispettivamente a 4,99 e 0,555 g/L. Sono state misurate le concentrazioni di ST e SST sul campione post-EC; esse risultano pari rispettivamente a 6,45 e 1,06 g/L per il campione trattato con alluminio, 6,39 e 1,20 g/L per il campione trattato con ferro.

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi di contaminazione sui campioni post-EC:

*Tabella 7: Contaminazioni metalliche ottenute dall'analisi.*

<b>Metallo</b>	<b>Contaminazione metallica volumetrica CMV [mg<sub>Me</sub>/L]</b>	<b>Contaminazione metallica CM [g<sub>Me</sub>/kg<sub>ST</sub>]</b>
<b>Alluminio</b>	32,5	5,04
<b>Ferro</b>	89,6	14,0

I valori di contaminazione metallica sono stati confrontati con i valori derivanti dalla pesatura degli elettrodi pre e post-EC (CMP) e con i valori di contaminazione teorici derivanti dall'applicazione della legge di Faraday. I risultati sono riportati in tabella 8.

*Tabella 8: Confronto tra contaminazione ottenuta dall'analisi, sperimentale e teorica.*

<b>Metallo</b>	<b>CM [g<sub>Me</sub>/kg<sub>ST</sub>]</b>	<b>CMP [g<sub>Me</sub>/kg<sub>ST</sub>]</b>	<b>C. Faraday [g<sub>Me</sub>/kg<sub>ST</sub>]</b>
<b>Alluminio</b>	5,04	5,03	5,05
<b>Ferro</b>	14,0	38,4	36,6

Si evince quindi che i valori ottenuti dall'analisi di contaminazione da alluminio coincidono, ancora una volta, con i valori di contaminazione sia derivanti dalla pesatura degli elettrodi, sia calcolati in base alla legge di Faraday. Lo stesso non può essere detto per l'analisi di contaminazione da ferro, in quanto i valori derivanti dall'analisi metallica descrivono una contaminazione molto minore. Questo è sicuramente dovuto a qualche errore nella procedura di preparazione del campione per l'analisi. Risulterebbe utile quindi ripetere queste analisi in futuro, andando a considerare anche separatamente il sumatante e matrice solida della sospensione.

### **5.3.2 Variazione potenziale zeta**

È già stato definito il potenziale zeta come un indicatore utile della stabilità del sistema colloidale, poiché quantifica la repulsione esercitata tra particelle



colloiddali cariche; maggiore è il valore di potenziale zeta, maggiore è la repulsione tra le particelle e maggiore è la stabilità del sistema. Le alghe trattate presentano tutte un potenziale zeta di partenza compreso tra i -11 e i -16 mV, definendo quindi un sistema stabile in cui particelle cariche negativamente si respingono; il processo di EC ha lo scopo di destabilizzare tale repulsione, favorendo l'aggregazione delle particelle; ci si aspetta quindi di osservare, nel corso del processo, valori crescenti di potenziale fino al raggiungimento del punto di massima instabilità, in cui l'aggregazione tra particelle è massima (ZP = 0 mV). Di seguito sono riportati i valori di potenziale zeta assunti alla fine di ogni processo svolto.

Tabella 9: Potenziale zeta pre e post-EC.

<b>Campione</b>	<b>ZP iniziale [mV]</b>	<b>Prova</b>	<b>ZP finale [mV]</b>
C1	-14,58	P1	-8,62
		P2	-8,35
		P3	-12,80
		P4	-7,53
C2	-15,45	P1	-11,00
		P2	-10,30
		P3	-12,80
		P4	-7,15
C3	-13,98	P1	-12,60
		P2	-12,30
		P3	-15,30
		P4	-10,80
C5	-14,27	P1	-11,90
		P2	-11,10
		P3	-13,60
		P7	-10,80
		P8	-15,00
		P9	-13,80
C6	-11,48	P1	-8,96
		P2	-8,39
		P3	-9,26
		P7	-12,40
		P8	-12,10
		P9	-8,99
C7	-12,14	P1	-10,30
		P3	-10,30
		P5	-11,20
		P6	-15,60
		P7	-9,22
		P8	-8,83

Come si evince dalla tabella 9, il potenziale zeta delle alghe trattate non ha mai raggiunto il massimo valore di instabilità durante le prove di elettrocoagulazione. Si può inoltre osservare che in alcuni casi il potenziale alla fine del processo di EC è addirittura inferiore di quello di partenza, confermando questo parametro come poco rappresentativo del nostro processo.

È possibile quindi affermare che nel nostro caso il potenziale zeta non è un parametro adatto alla previsione dell'efficienza del processo di elettrocoagulazione; questo porta a considerare la flocculazione sweep come meccanismo principale di separazione delle microalghe.

### **5.3.2 Variazione del pH**

Di seguito sono riportati i valori di pH assunti dalle soluzioni algali alla fine di ogni processo di EC svolto.

Tabella 10: pH pre e post-EC.

<b>Campione</b>	<b>Prova</b>	<b>pH iniziale</b>	<b>pH finale</b>	<b><math>\Delta</math>pH</b>
C2	P1	7,86	8,77	+
	P2	7,67	9,06	+
	P3	7,84	8,32	+
	P4	7,70	8,47	+
C3	P1	9,54	9,96	+
	P2	9,34	9,61	+
	P3	9,44	9,57	+
	P4	9,19	9,36	+
C4	P1	8,48	8,80	+
	P2	8,27	8,40	+
C5	P1	11,59	11,10	-
	P2	11,51	10,96	-
	P3	11,32	10,15	-
	P7	11,67	11,48	-
	P8	11,78	11,64	-
	P9	11,45	11,27	-
C6	P1	8,97	9,08	+
	P2	8,93	9,17	+
	P3	8,92	9,22	+
	P7	8,93	9,08	+
	P8	8,88	9,43	+
	P9	8,86	9,60	+
C7	P1	8,84	9,08	+
	P2	8,84	9,10	+
	P3	8,89	9,77	+
	P4	8,94	9,72	+
	P5	8,89	8,70	-
	P6	8,88	8,62	-
	P7	8,81	9,18	+
	P8	8,82	9,71	+

Dalla tabella 10 si osservano innanzitutto due comportamenti diversi, ossia processi che prevedono un aumento del pH e altri che prevedono un decremento; in particolare le sospensioni algali con pH iniziale inferiore a 10, vedono aumentare il pH nel corso del processo di elettro-coagulazione, e in generale questo aumento è tanto maggiore tanto minore è il pH iniziale della sospensione: infatti, le sospensioni con pH iniziale  $\approx 9$ , vedono alla fine del processo un aumento minimo.

Viceversa, le sospensioni con pH iniziale superiore a 11, subiscono un abbassamento del pH durante il processo di EC, e sembrerebbe inoltre che

questo decremento sia tanto minore quanto maggiore è il valore iniziale, anche se i pochi dati sperimentali disponibili non bastano a confermare questa ipotesi.

È da ricordare quanto affermato da Gao et al. (2009): per un pH iniziale compreso tra 4 e circa 9, questo aumenta gradualmente all'avanzare del processo, a causa della continua produzione di anioni OH<sup>-</sup> al catodo e di cationi Al<sup>3+</sup> all'anodo in rapporto molare 3:1, con conseguente accumulo di anioni in soluzione e innalzamento del pH e dell'alcalinità; questo aumento inoltre nel tempo è tanto più marcato quanto maggiore è l'intensità di corrente applicata. Viceversa, per soluzioni a pH iniziale maggiore, è favorito il rilascio in soluzione di cationi e meno di ioni OH<sup>-</sup>.

Si osservano inoltre due abbassamenti di pH nelle prove C7 – P5 e C7 – P6, condotte con anodi non sacrificali.

Per confermare la dipendenza della variazione di pH dalla corrente applicata (e quindi delle moli di metallo rilasciate) si considerano, separatamente per ferro e alluminio, le prove di EC effettuate sui campioni 5 e 6, che sono state svolte a correnti crescenti. I risultati sono riportati in figura 27.

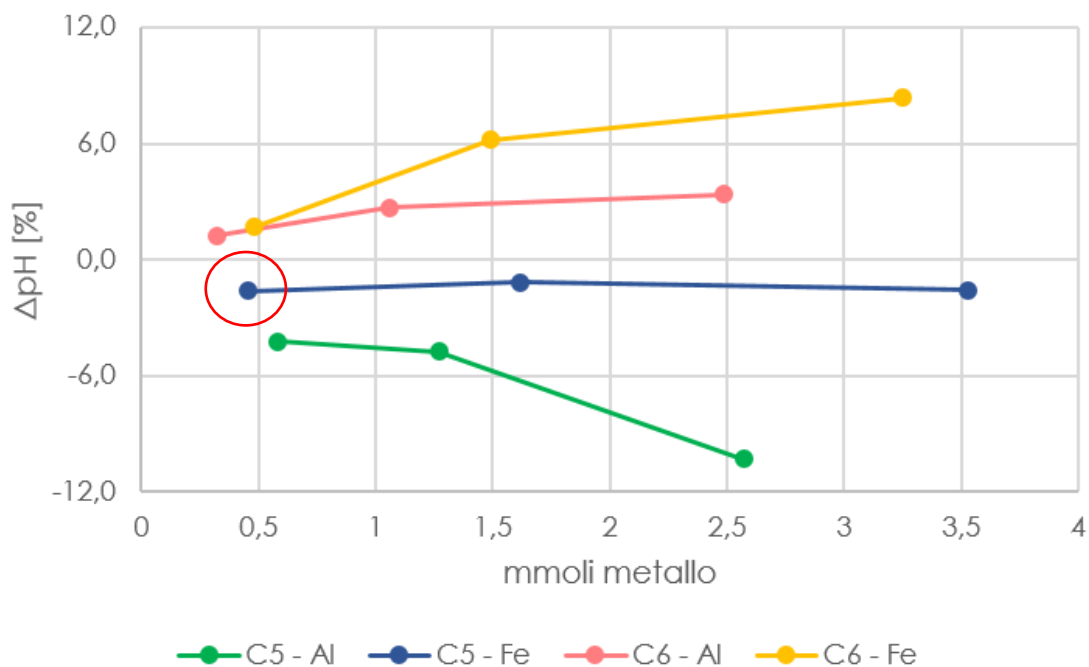


Figura 27: Variazione percentuale di pH come funzione delle moli di metallo rilasciate.

Dal grafico si osserva che effettivamente esiste una dipendenza diretta tra la variazione di pH (sia intesa in termini percentuali che assoluti) indotta dal processo di EC e le moli rilasciate nello stesso. Le prove effettuate con ferro sul campione 5 sono poco rappresentative di quanto appena espresso, perché mostrano variazioni percentuali pressochè costanti al variare delle moli metalliche rilasciate in soluzione.

Avendo analizzato il comportamento di potenziale zeta e pH durante il processo di elettro-coagulazione, risulta interessante l'osservazione dei grafici di figura 28. I grafici prendono in considerazione la relazione tra il pH della soluzione e le concentrazioni metalliche molarie rilasciate in soluzione. Analizzando il grafico di figura 28a, si osserva che i punti corrispondenti alle prove effettuate si concentrano in quella parte di grafico che indica la flocculazione sweep come meccanismo dominante di separazione delle microalghe. Fanno eccezioni tre punti appartenenti al quinto campione, che sono al di fuori della zona considerata adeguata alla separazione delle alghe, per cui quindi si dovrebbero ottenere basse efficienze di separazione; tali punti appartengono alle prove effettuate sul campione C5 (figura 26a). La flocculazione sweep risulta essere il meccanismo prevalente anche nelle prove effettuate con il ferro (figura 28b); anche in questo caso si osservano i tre punti a pH molto elevato appartenenti al quinto campione, essere al di fuori della zona ideale di trattamento.

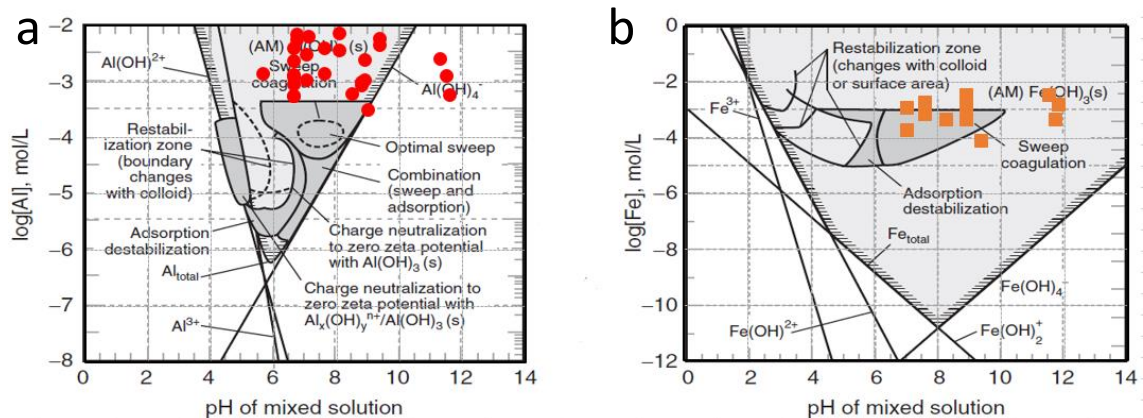


Figura 28: Diagramma pH – concentrazione metallica molare che identifica le zone ideali per lo svolgimento del processo di EC, separatamente per (a) alluminio e (b) ferro.

### 5.3.3 Variazione dell'alcalinità

La variazione di pH è legata alla produzione di ioni OH<sup>-</sup> che avviene durante il processo di elettro-coagulazione. Tale produzione è anche strettamente legata alla variazione di alcalinità del processo.

Tabella 11: Alcalinità pre e post-EC.

Campione	Prova	ALK iniziale [g <sub>CaCO3</sub> /L]	ALK finale [g <sub>CaCO3</sub> /L]	ΔALK
C2	P1	0,864	0,971	+
	P2		1,009	+
	P3		0,923	+
	P4		0,952	+
C3	P1	0,923	1,239	+
	P2		1,100	+
	P3		1,004	+
	P4		1,002	+
C5	P1	0,310	0,341	+
	P2		0,384	+
	P3		0,412	+
	P7		0,298	-
	P8		0,322	+
	P9		0,338	+
C6	P1	0,417	0,472	+
	P2		0,479	+
	P3		0,496	+
	P7		0,418	+
	P8		0,441	+
	P9		0,498	+
C7	P1	0,315	0,329	+
	P2		0,319	+
	P3			
	P4			

Dalla tabella 11 si evince come, tutti i processi di EC portano ad un aumento dell'alcalinità del campione (ad eccezione di C5 – P7, molto probabilmente a causa di un errore di misurazione), a causa degli ioni OH<sup>-</sup> immessi in soluzione.

In figura 29 sono riportate le variazioni percentuali di alcalinità in funzione delle moli rilasciate in soluzione dal processo di EC.

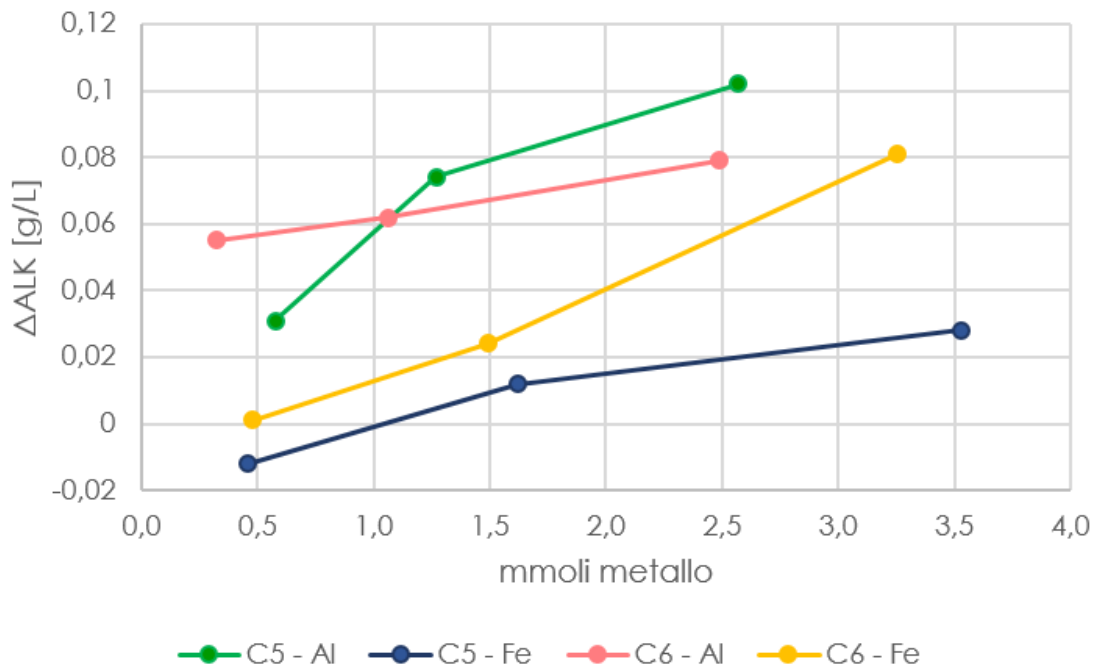


Figura 29: Variazione percentuale di alcalinità come funzione delle moli di metallo rilasciate.

È quindi confermata la dipendenza diretta tra la variazione di alcalinità indotta dal processo di EC e le moli di metallo (e quindi la corrente elettrica) rilasciate dallo stesso.

## 5.4 Confronto con la coagulazione chimica

### 5.4.1 Confronto tra dosaggi metallici

Una volta accertata l'efficienza del processo di elettro-coagulazione, è opportuno confrontare tale tecnologia con il più tradizionale processo di coagulazione chimica. Sul campione 5 sono state quindi effettuate tre prove di EC, a tre diverse correnti, rispettivamente 0,05, 0,15 e 0,35 A e tre prove di Jar test, in cui i dosaggi dei coagulanti sono stati calcolati a partire dai dosaggi teorici dell'EC calcolati secondo la legge di Faraday. In appendice B sono riportati i risultati di tutti gli esperimenti di CC condotti: per ogni prova di coagulazione chimica sono invece riportati i valori delle efficienze ai diversi tempi di sedimentazione (15, 30 e 45 minuti) e i valori di alcalinità, potenziale zeta e conducibilità, misurati al termine dei Jar test.

Per un confronto più leggibile i grafici che seguono riportano, sia per elettrocoagulazione che per coagulazione chimica, il dosaggio in mg/L, come riportato in tabella 12 e 13.

Tabella 12: Dosaggi di alluminio.

<b>Dosaggio</b>	<b>DFV [mg<sub>Al</sub>/L]</b>	<b>CC - Volume reagente [μL<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]/L]</sub></b>
Basso dosaggio	<b>8,39</b>	198
Medio dosaggio	<b>25,2</b>	594
Alto dosaggio	<b>58,7</b>	1387

Tabella 13: Dosaggi di ferro.

<b>Dosaggio</b>	<b>DFV [mg<sub>Fe</sub>/L]</b>	<b>CC - Volume reagente [μL<sub>FeCl<sub>3</sub>]/L]</sub></b>
Basso dosaggio	<b>26,0</b>	189
Medio dosaggio	<b>78,1</b>	567
Alto dosaggio	<b>182</b>	1324

## 5.4.2 Efficienza di processo

I risultati delle prove effettuate sul campione 5 sono riportati in figura 30.



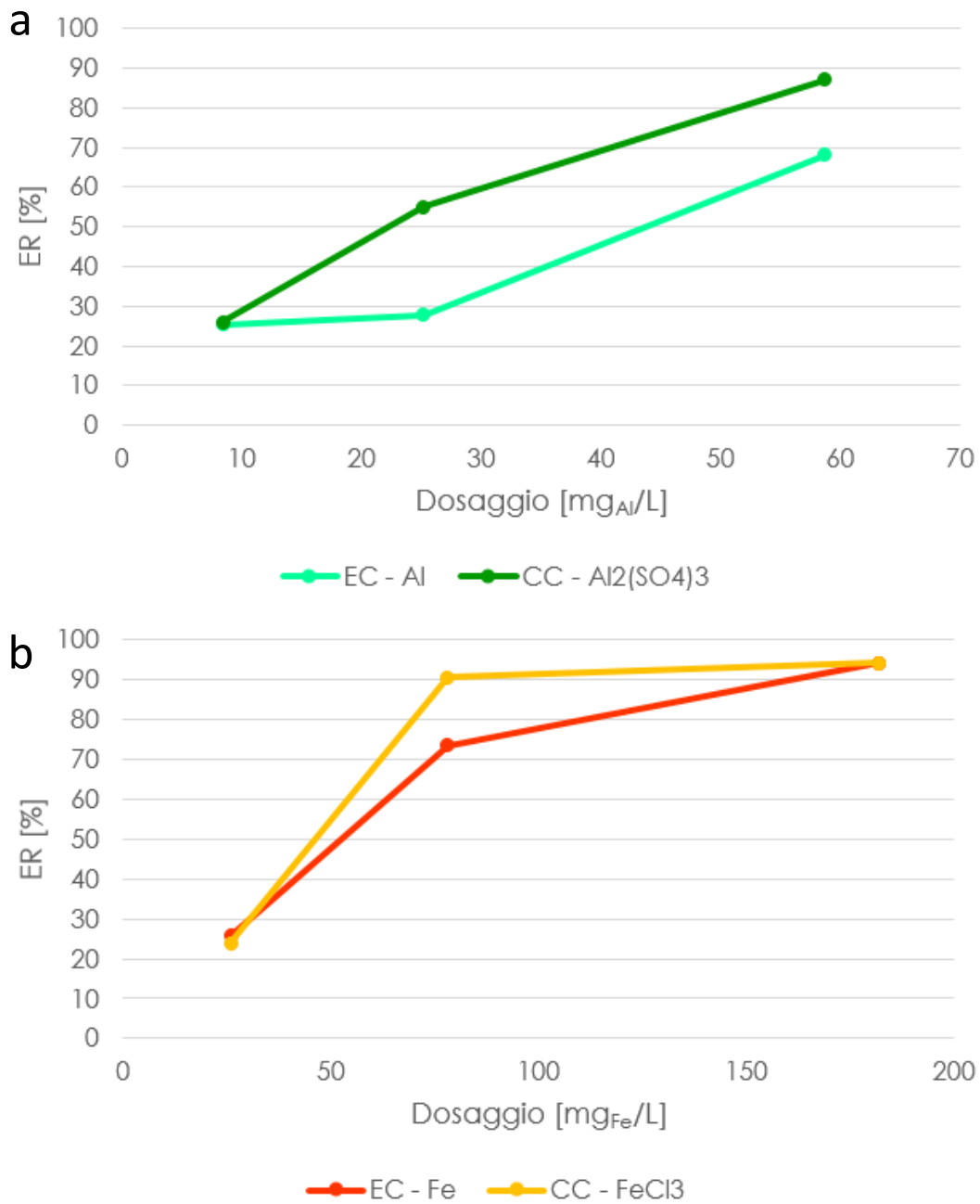


Figura 30: Confronto tra elettro-coagulazione e coagulazione chimica su C5 utilizzando (a) alluminio e (b) ferro.

Analizzando i dati ottenuti dal confronto elettrodi in alluminio – solfato di alluminio (grafico 30a), si ottiene che a basso dosaggio i processi si equivalgono; passando a dosaggi maggiori invece, le prestazioni diventano decisamente più alte nel processo chimico, con efficienze maggiori di circa 20 punti percentuali: in particolare il dosaggio sembra essere quello che più favorisce il processo chimico rispetto a quello elettrolitico.

Analizzando i dati ottenuti dal confronto elettrodi in ferro – cloruro ferrico (grafico 30b), si ottengono invece dei risultati diversi: risulta infatti che sia a basso che ad alto dosaggio i processi sono comparabili, con efficienze che si aggirano rispettivamente intorno al 25 e 94%. Il dosaggio medio invece risulta di nuovo quello che favorisce maggiormente il processo chimico, consentendo di ottenere efficienze maggiori di circa 15 punti percentuali.

Dai dati ottenuti sul quinto campione, sembrerebbe quindi che il processo di coagulazione chimica riesca, a parità di dosaggio, a raggiungere efficienze di separazione comparabili a quelle del processo elettrolitico, se non addirittura maggiori in certi casi. Andando però a considerare le efficienze ottenibili su questo campione con il solo processo di EC svolto con elettrodi in alluminio, si osserva che queste sono molto minori rispetto a quelle analizzate nei paragrafi precedenti: per elettrodi in alluminio erano stati ottenuti infatti valori di efficienza sempre al di sopra del 95%, impostando correnti pari a 0,15 e 0,35 A (C1 – P1, C1 – P2, C2 – P1, C2 – P2) e un po' più basse impostando correnti pari a 0,05 A (circa 70%); diversamente, su questo campione, le efficienze massime ottenibili con EC sono pari a circa 25, 28 e 68%, rispettivamente a 0,05, 0,15 e 0,35 A. Lo stesso non può essere detto per i risultati ottenuti in EC per il ferro, che risultano confrontabili con quelli ottenuti sui campioni precedenti (C1 – P3, C1 – P4, C2 – P3, C2 – P4, C4 – P2). È necessario considerare che già durante la fase di caratterizzazione dei campioni (tabella 7), si poteva osservare come il campione 5 avesse caratteristiche diverse rispetto agli altri, presentando valori di pH molto elevati e valori di alcalinità bassi; si potrebbe quindi dire che per pH elevati, l'utilizzo del ferro sembra migliore rispetto a quello dell'alluminio. Quanto appena detto trova conferma nel grafico di figura 28a, che indicava come il pH del quinto campione fosse troppo elevato per l'ottenimento di alte efficienze dal processo di EC.

Prove analoghe a quelle appena descritte sono state anche condotte sul campione 6. I risultati sono riportati nel grafico 31.

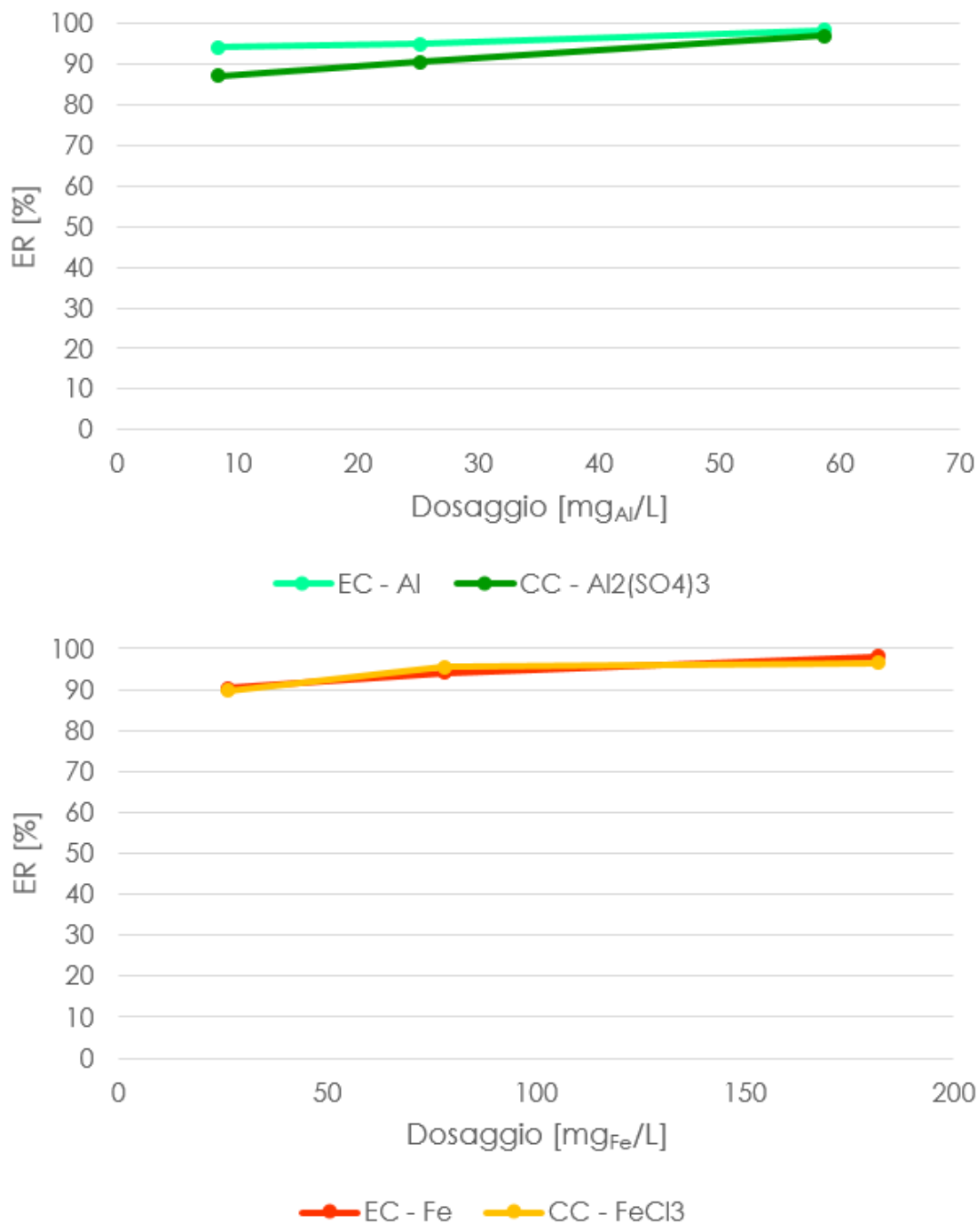


Figura 31: Confronto tra elettro-coagulazione e coagulazione chimica su C6 utilizzando (a) alluminio e (b) ferro.

Analizzando i dati ottenuti dal confronto elettrodi in alluminio – solfato di alluminio (grafico 31a), si ottiene una leggera prevalenza del processo elettrolitico (circa 7 punti percentuali in più) a basso dosaggio, che si assottiglia passando a dosaggi maggiori, fino a rendere i due processi equiparabili, con efficienze maggiori del 97%.

Analizzando in ultimo i dati ottenuti dal confronto elettrodi in ferro – cloruro ferrico (grafico 31b), si ottengono invece due curve perfettamente sovrapposte; anche in questo caso le efficienze, per tutti i dosaggi analizzati, si mantengono al di sopra del 90%.

Dai dati ottenuti sul sesto campione, sembrerebbe quindi che i due processi siano, dal punto di vista delle prestazioni, perfettamente confrontabili.

Vale la pena sottolineare come però i risultati ottenuti dalle prove di EC effettuate sul sesto campione, portino ad affermare che il processo risulta molto efficiente anche a correnti molto basse (0,05 A), mantenendosi ad efficienze sempre al di sopra del 94% con l'utilizzo di alluminio e del 90% con l'utilizzo di ferro, diversamente da quanto affermato nel capitolo 5.2.5.



Figura 32: Risultati della prova condotta con solfato di alluminio su C6.



Figura 33: Risultati della prova condotta con cloruro ferrico su C6.

### 5.4.3 Effetto sulle caratteristiche della sospensione

Una breve considerazione sul processo chimico deve essere fatta dal punto di vista delle conseguenze sui parametri misurati di potenziale zeta, pH e alcalinità.

Tabella 14: Potenziale zeta pre e post coagulazione chimica.

Campione	ZP iniziale [mV]	Prova	ZP finale [mV]
C5	-14,27	P4	-12,60
		P5	-12,30
		P6	-12,40
		P10	-
		P11	-10,20
		P12	+7,06
C6	-11,48	P4	-10,20
		P5	-8,54
		P6	-5,55
		P10	-9,71
		P11	-9,10
		P12	+10,60

Come si evince dalla tabella 14, anche in questo caso il potenziale zeta delle alghe trattate non ha quasi mai raggiunto il massimo valore di instabilità durante le prove di elettro-coagulazione; si osservano infatti due soli valori di potenziale zeta maggiori di 0, corrispondenti alle due prove di coagulazione chimica

effettuate con cloruro ferrico ad alto dosaggio (182 mg/L). Questi valori indicano una soluzione “ristabilizzata”, probabilmente dovuta alla presenza di un'elevata presenza di ioni positivi.

Tabella 15: pH pre e post coagulazione chimica.

Campione	Prova	pH iniziale	pH finale	$\Delta$ pH
C5	P4	11,55	10,77	-
	P5		9,18	-
	P6		7,48	-
	P10		9,81	-
	P11		6,89	-
	P12		3,05	-
C6	P4	8,92	8,39	-
	P5		7,52	-
	P6		6,72	-
	P10		8,02	-
	P11		7,27	-
	P12		3,17	-

Tabella 16: Alcalinità pre e post coagulazione chimica.

Campione	Prova	ALK iniziale [g <sub>CaCO3</sub> /L]	ALK finale [g <sub>CaCO3</sub> /L]	$\Delta$
C5	P4	0,310	0,280	-
	P5		0,191	-
	P6		0,101	-
	P10		0,286	-
	P11		0,191	-
	P12		n.c.	n.c.
C6	P4	0,417	0,379	-
	P5		0,331	-
	P6		0,226	-
	P10		0,369	-
	P11		0,169	-
	P12		n.c.	n.c.

Dalle tabelle 15 e 16 si osserva come il processo di coagulazione chimica provochi sempre un abbassamento del pH delle sospensioni algali e come, diversamente da quanto avveniva durante i processi di EC, i processi di coagulazione chimica, poiché non sono in alcun modo legati alla produzione di ioni OH<sup>-</sup>, causino un decremento dell'alcalinità.

## 5.5 Costi di processo

Per una valutazione economica dei processi finora descritti, l'approccio seguito prevede l'impiego dell'equazione (19):

$$C_t \left[ \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right] = E * CE + M * CM$$

che prende in considerazione il consumo energetico  $E$  [kWh/m<sup>3</sup>], il costo dell'elettricità  $CE$  [€/kWh], il consumo metallico  $M$  [kg/m<sup>3</sup>] e il costo del metallo  $CM$  [€/kg].

Il consumo energetico  $E$  e il consumo metallico  $M$  sono valori ricavati sperimentalmente; in particolare il consumo metallico è stato calcolato in base alla legge di Faraday.

Il costo dell'elettricità  $CE$  è stato assunto pari a 0,119 €/kWh, ricavato dai dati più recenti pubblicati dall'Eurostat, considerando la media ponderata dei costi energetici dei 27 paesi dell'Unione Europea.

Per i costi dei metalli invece, si è partiti dai costi del mercato dei metalli  $CM_{Al} = 1,55$  €/kg [Forbes 2020] e  $CM_{Fe} = 0,58$  €/kg [MEPS 2020]. Tale costo è stato moltiplicato per un fattore pari a 2,5, per ottenere dati più realistici considerando l'incremento dei costi per la fornitura al dettaglio.

Per il consumo energetico e il consumo metallico sono state invece prese in considerazione le condizioni ottimali di processo stabilite in precedenza, per cui si è ottenuto:

- Per l'alluminio:  $E = 0,124$  kWh/m<sup>3</sup> e  $M = 0,0252$  kg/m<sup>3</sup>;
- Per il ferro:  $E = 0,471$  kWh/m<sup>3</sup> e  $M = 0,183$  kg/m<sup>3</sup>.

Applicando l'equazione di Golzary si è quindi ottenuto:

- Per l'alluminio:  $C_t = 0,112$  €/m<sup>3</sup>;
- Per il ferro  $C_t = 0,320$  €/m<sup>3</sup>.

Assumendo una concentrazione media di SST pari a 1,44 g/L (ottenuta come media delle concentrazioni dei campioni testati), si ottiene:

- Per l'alluminio:  $C_t = 0,0781$  €/kg;

- Per il ferro:  $C_t = 0,223 \text{ €/kg}$ .

Lo stesso procedimento è stato utilizzato per i dati presenti in letteratura (Appendice A); in questo caso si disponeva però di una grande quantità di dati estremamente variabili, perché ricavati da esperimenti eseguiti in condizioni operative molto diverse; per questo la mediana è stata assunta come valore di riferimento dei consumi elettrici e dei consumi metallici. Si è quindi considerato:

- Per l'alluminio:  $E = 0,241 \text{ kWh/m}^3$  e  $M = 0,0209 \text{ kg/m}^3$ ;
- Per il ferro:  $E = 1,08 \text{ kWh/m}^3$  e  $M = 0,00347 \text{ kg/m}^3$ .

Si è quindi ottenuto:

- Per l'alluminio:  $C_t = 0,110 \text{ €/m}^3$ ;
- Per il ferro:  $C_t = 0,133 \text{ €/m}^3$ .

Considerando una concentrazione media di biomassa microalgale pari a 1 g/L (ricavata dalla tabella in appendice A) si ottiene 0,110 €/kg per l'alluminio e 0,133 €/kg per il ferro. I risultati ottenuti dalla letteratura sono, seppur diversi nel caso del ferro, dello stesso ordine di grandezza di quelli ottenuti sperimentalmente.

L'ultima valutazione economica riguarda il processo di coagulazione chimica; è già stato detto come il processo di EC e di CC siano equiparabili dal punto di vista delle efficienze. In questo caso è stata adottata la formula di Golzary "semplificata", ossia sono stati trascurati i costi energetici del processo di coagulazione chimica.

Per i costi dei coagulanti chimici si è assunto  $C_{\text{SolfatoAlluminio}} = 2,13 \text{ €/kg}$  e  $C_{\text{CloruroFerrico}} = 0,94 \text{ €/L}$ . Tali valori sono stati forniti direttamente dall'azienda di acquisto.

Per effettuare un confronto affidabile, è stato preso in considerazione il consumo di coagulante chimico corrispondente al consumo di metallo del processo di elettro-coagulazione svolto in condizioni ottimali, per cui:

- Per l'alluminio:  $0,15 \text{ A} \rightarrow 25,2 \text{ mg}_{\text{Al}}/\text{L}$ ;
- Per il ferro:  $0,35 \text{ A} \rightarrow 182 \text{ mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$ .

Applicando l'equazione di Golzary "semplificata" si è quindi ottenuto:



- Per il solfato di alluminio:  $C_t = 0,0537 \text{ €/m}^3$ ;
- Per il cloruro ferrico:  $C_t = 0,171 \text{ €/m}^3$ .

Assumendo una concentrazione media di SST pari a 0,98 g/L (ottenuta come media delle concentrazioni dei campioni testati), si ottiene:

- Per l'alluminio:  $C_t = 0,0526 \text{ €/kg}$ ;
- Per il ferro:  $C_t = 0,168 \text{ €/kg}$ .

Tali risultati, confrontati con quelli ottenuti dagli esperimenti di EC (0,0781 €/kg per l'alluminio e 0,223 €/kg per il ferro), portano a considerare i due processi equivalenti anche dal punto di vista economico.

## 6. Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente elaborato ha avuto come obiettivo la descrizione di diversi aspetti del processo di elettro-coagulazione. In particolare, la fase preliminare di analisi dei dati presenti in letteratura ha consentito di definire i parametri più rilevanti del processo, che sono stati quindi indagati approfonditamente dal punto di vista sperimentale. Per questo le prove di laboratorio si sono maggiormente concentrate sul materiale degli elettrodi e sul valore di corrente applicato; dalla letteratura era nota la maggior efficienza di alluminio e ferro rispetto ad altri materiali (e la prevalenza del primo sul secondo); l'analisi statistica aveva inoltre identificato come ottimale l'intervallo di corrente elettrica 0,05 – 0,6 A, per esperimenti condotti con alghe di acqua dolce, come nel nostro caso. I risultati ottenuti confermano la maggior efficienza dell'alluminio rispetto al ferro: sebbene i risultati siano molto influenzati dal campione di alghe analizzato, è dimostrato infatti che l'utilizzo di elettrodi in alluminio consente di ottenere, a parità di altre condizioni e a corrente pari a 0,35 A, efficienze maggiori di circa 10 punti percentuali (valori maggiori risultano invece per correnti più basse). Risulta inoltre, come già dimostrato in letteratura, un'efficienza crescente all'aumentare della corrente applicata, a fronte però di maggiori consumi energetici: tale crescita è tuttavia limitata per l'alluminio, che già a basse correnti presenta valori di efficienza superiori al 95%; anche la minor prestanza dell'anodo in carbonio ha trovato conferma.

Nonostante la buona quantità di analisi svolte però, ci sono degli aspetti che ancora non sono stati chiariti; la limitazione principale incontrata nello svolgimento delle prove è dovuta al lungo periodo temporale su cui esse si sono svolte, e che ha portato ad operare su campioni cresciuti in condizioni esterne molto diverse e che hanno sicuramente influenzato le caratteristiche delle sospensioni algali e quindi dei risultati finali degli esperimenti.

In generale comunque, è stato più volte dimostrato come il processo di elettro-coagulazione sia molto valido ed efficiente (efficienze di separazione > 98% anche a basse correnti), e anche interessante dal punto di vista economico, sebbene confrontabile con il più tradizionale processo di coagulazione chimica.

Ciò che in futuro dovrà essere sicuramente chiarito riguarda la contaminazione metallica, che nel modo in cui è stata finora condotta, non ci ha consentito di conoscere la redistribuzione della componente metallici nelle diverse matrici della soluzione. Rimane da indagare anche l'influenza della distanza tra gli elettrodi, in quanto le prove condotte non hanno confermato i risultati ottenuti dalla letteratura.

Sarebbe utile inoltre sperimentare sistemi in continuo finora scarsamente indagati. Tali prove consentirebbero aspetti operativi rilenanti in vista di uno scaling up quali le esigenze di pulizia e sostituzione degli elettrodi. Una configurazione in continuo consentirebbe inoltre di valutare l'effetto delle microbolle sulla flottazione, come processo integrato ed alternativo alla sedimentazione.

# 7. Appendice

## Appendice A

Risultati dello svolgimento di test di EC, EF e ECF su microalghe, riportati in letteratura.

Microalghe	Condizioni operative	Elettrodi	Efficienza di recupero	Consumi energetici	Rif,
<i>Coelosphaerium sp.</i> , <i>Aphanizomenon sp.</i> , <i>Closterium sp.</i> , <i>Pediastrum sp.</i> , <i>Cryptomonas sp.</i> , <i>Staurastrum sp.</i> , <i>Asterionella sp.</i> , <i>Cyclotella sp.</i> , <i>Melosira sp.</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CV:</b> 18-85 V (0,9-4 A) <b>TEMPO ECF:</b> 0-75 min <b>DISTANZA A/C:</b> 185-265 mm	<b>ANODO:</b> Al (2-4) <b>CATODO:</b> Pb (4-8)	<b>4 anodi, 8 catodi</b> <b>DISTANZA: 185 mm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,5% (t=35 min, 85 V)</li> <li>• 88,7% (t=35 min, 52 V)</li> <li>• 8 l, 1% (t=35 min, 38 V)</li> <li>• 52,2% (t=45 min, 18 V)</li> </ul>	<b>4 anodi, 8 catodi</b> <b>DISTANZA: 185 mm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,983 kWh/m<sup>3</sup></li> <li>• 0,919 kWh/m<sup>3</sup></li> <li>• 0,443 kWh/m<sup>3</sup></li> <li>• 0,135 kWh/m<sup>3</sup></li> </ul>	[46]
			<b>3 anodi, 6 catodi</b> <b>DISTANZA: 265 mm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 97,4% (t=45 min, 85 V)</li> <li>• 97,4% (t=45 min, 57 V)</li> <li>• 96,3% (t=75 min, 26,5 V)</li> </ul>	<b>3 anodi, 6 catodi</b> <b>DISTANZA: 185 mm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,913 kWh/m<sup>3</sup></li> <li>• 0,855 kWh/m<sup>3</sup></li> <li>• 0,331 kWh/m<sup>3</sup></li> </ul>	
			<b>2 anodi, 4 catodi</b> <b>DISTANZA: 265 mm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 94,9% (t=45 min, 85 V)</li> <li>• 95,9% (t=45 min, 57 V)</li> <li>• 85,8% (t=75 min, 26,5 V)</li> </ul>	<b>2 anodi, 4 catodi</b> <b>DISTANZA: 185 mm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,721 kWh/m<sup>3</sup></li> <li>• 0,770 kWh/m<sup>3</sup></li> <li>• 0,289 kWh/m<sup>3</sup></li> </ul>	
<i>Microcystis aeruginosa</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 0,5-5 mA/cm <sup>2</sup> <b>TEMPO ECF:</b> 15-75 min <b>DISTANZA A/C:</b> 10 mm <b>MISCELAZIONE:</b> 200 rpm <b>pH:</b> 7-10 <b>T:</b> 18-36 °C	<b>ANODO:</b> Fe <b>CATODO:</b> Fe	<b>1 mA/cm<sup>2</sup></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 78,9% a pH = 7</li> </ul>		[11]
		<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<b>1 mA/cm<sup>2</sup></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 87,2% a pH=10</li> <li>• 90,0% a pH=9</li> <li>• 99,0% a pH=8</li> <li>• 100,0% a pH=7</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,2 kWh/m<sup>3</sup> (pH=7, i=0,5 mA/cm<sup>2</sup>)</li> <li>• 2,3 kWh/m<sup>3</sup> (pH=7, i=5 mA/cm<sup>2</sup>)</li> </ul>	
			<b>1 mA/cm<sup>2</sup>, pH=7, 15 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 46% a T = 18 °C</li> <li>• 86% a T = 27 °C</li> <li>• 98% a T = 36 °C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,36 kWh/m<sup>3</sup> (18 °C)</li> <li>• 0,24 kWh/m<sup>3</sup> (27 °C)</li> <li>• 0,16 kWh/m<sup>3</sup> (36 °C)</li> </ul>	
<i>Microcystis aeruginosa</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 0,5-5 mA/cm <sup>2</sup> <b>TEMPO ECF:</b> 45-75 min	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<b>2 mA/cm<sup>2</sup>, pH=7, 60 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 80,3% [Cl<sup>-</sup>]=0 mM</li> </ul>		[40]

	<b>DISTANZA A/C:</b> 10 mm <b>MISCELAZIONE:</b> 200 rpm <b>[Cl<sup>-</sup>]:</b> 0-8 mM		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 94,5% [Cl<sup>-</sup>]=1 mM</li> <li>• 99,5% [Cl<sup>-</sup>]=3 mM</li> <li>• 100% [Cl<sup>-</sup>]=5 mM</li> <li>• 90,0% [Cl<sup>-</sup>]= 8 mM</li> </ul>		
<i>Botryococcusbraunii</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF + <b>DIFFUSORE ARIA CV:</b> 15-60 V <b>TEMPO ECF:</b> 0-30 min <b>DISTANZA A/C:</b> 100 mm <b>PORTATA D'ARIA:</b> 0-60 mL/min <b>pH:</b> 7-12	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<b>60 V, t=30 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 93,6% a 0 mL/min</li> </ul> <b>60 V, t<sub>DAF</sub>=12 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,4% a 15 mL/min</li> </ul> <b>60 V, t<sub>DAF</sub>=10 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 98,6% a 30 mL/min</li> </ul> <b>60 V, t<sub>DAF</sub>=8 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 93,6% a 60 mL/min</li> </ul>		[33]
<i>Chlorella sp.</i>	<b>REATTORE:</b> Continuo ECF <b>CC:</b> 0,5-1,0-1,5-2,0 A	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 80% (I=1 A, t=5 min)</li> <li>• 100% (I=1 A, t=20 min)</li> </ul>		[47]
<i>Chlorella sp., Athrospira</i>	<b>TEMPO ECF:</b> 60 min <b>DISTANZA A/C:</b> 5 mm <b>PORTATA:</b> 1-5 mL/s		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 22% (I=0,5 A, t=120 min)</li> <li>• 50% (I=1,0 A, t=120 min)</li> <li>• 67% (I=1,5 A, t=120 min)</li> <li>• 77% (I=2,0 A, t=120 min)</li> </ul>		
<i>Chlorococcus sp.</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CV:</b> 3-10 V <b>TEMPO ECF:</b> 3-15 min <b>DISTANZA A/C:</b> 5 mm <b>pH:</b> 4-9	<b>ANODO:</b> Inox <b>CATODO:</b> Inox	<b>10 V, t=15 min</b> • 98%	<b>3-5-10 V, t=3-15 min</b> • 0,12-9,16 kWh/kg	[2]
<i>Tetraselmis sp.</i>			<b>10 V, t=15 min</b> • 99% <b>10 V, t=15 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,2% a pH=4</li> <li>• 95,3% a pH=5</li> <li>• 95,6% a pH=7</li> <li>• 96,2% a pH=8,3</li> <li>• 94,8% a pH=9</li> </ul>	<b>3-5-10 V, t=3-15 min</b> • 0,15-4,44 kWh/kg	
<i>Chlorella vulgaris</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 1,5-12 mA/cm <sup>2</sup> e 0,6-3 mA/cm <sup>2</sup>	<b>ANODO:</b> Al, Fe <b>CATODO:</b> DSA (IrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> )	<b>Al, 3 mA/cm<sup>2</sup>, pH=8</b> • 16-92%	<b>Al, 1,5-12 mA/cm<sup>2</sup>, pH=8</b> • 1,3-34,3 kWh/kg	[10]
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	<b>TEMPO ECF:</b> 10-30 min <b>TEMPO DI SEDIMENTAZIONE:</b> 0-30 min <b>MISCELAZIONE:</b> 0-200 rpm		<b>Al, 3 mA/cm<sup>2</sup>, pH=8</b> • 56-78%	<b>Al, 0,6-3 mA/cm<sup>2</sup>, pH=8</b> • 0,2-1,7 kWh/kg	
<i>Nannochloris oculata</i>	<b>REATTORE:</b> Continuo ECF	<b>ANODO:</b> Al	<b>t=15 min</b> • 99%	<b>t=15 min</b> • 1,23 kWh/kg	[26]

	<p><b>CC:</b> 0,25 A con SCAMBIO POLARITA'</p> <p><b>TEMPO ECF:</b> 2,5-20 min</p> <p><b>DISTANZA A/C:</b> 10 mm</p> <p><b>MISCELAZIONE:</b> 150 rpm</p> <p><b>PORTATA:</b> 10 mL/min</p> <p><b>pH:</b> 8,3</p>	<p><b>CATODO:</b> DSA (Ti/RbO<sub>2</sub>)</p>	<p><b>t=5 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,6% (P1:P2=1,0:1,5)</li> </ul> <p><b>t=10 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,9% (P1:P2=1,0:1,0)</li> <li>• 99,9% (P1:P2=1,0:1,2)</li> </ul> <p><b>t=15 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 99,9% (P1:P2=1,0:1,5)</li> </ul>	<p><b>t=5 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,68 kWh/kg (P1:P2=1,0:1,5)</li> </ul> <p><b>t=10 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,98 kWh/kg (P1:P2=1,0:1,0)</li> <li>• 1,01 kWh/kg (P1:P2=1,0:1,2)</li> </ul> <p><b>t=15 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,23 kWh/kg (P1:P2=1,0:1,5)</li> </ul>	
		<p><b>ANODO:</b> Al</p> <p><b>CATODO:</b> Pt</p>	<p><b>t=15 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 99%</li> </ul>	<p><b>t=15 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,19 kWh/kg</li> </ul>	
<i>Tetraselmis sp.</i>	<p><b>REATTORE:</b> Batch EC</p> <p><b>CV:</b> 10 V (5 A)</p> <p><b>TEMPO ECF:</b> 0,5-1 min</p> <p><b>TEMPO DI MISCELAZIONE:</b> 15 min</p> <p><b>TEMPO DI SEDIMENTAZIONE:</b> 30 min</p> <p><b>MISCELAZIONE:</b> 191 rpm</p> <p><b>pH:</b> 8,4</p>	<p><b>ANODO:</b> Al</p> <p><b>CATODO:</b> Al</p>	<p><b>Surnatante post sedimentazione</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 85% (5,0 V, t=60 s)</li> </ul> <p><b>Stagno</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95% (5,2 V, t=60 s)</li> </ul> <p><b>Stagno</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 92% (5,3 V, t=30 s)</li> </ul>	<p><b>Surnatante post sedimentazione</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,173 kWh/m<sup>3</sup> (t=60 s)</li> </ul> <p><b>Stagno</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,181 kWh/m<sup>3</sup> (t=60 s)</li> </ul> <p><b>Stagno</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,091 kWh/m<sup>3</sup> (t=30 s)</li> </ul>	[27]
	<p><b>REATTORE:</b> Batch ECF</p> <p><b>CC:</b> 10 mA/cm<sup>2</sup></p> <p><b>TEMPO ECF:</b> 2,8-9,2 min</p> <p><b>DISTANZA A/C:</b> 50-300 mm</p> <p><b>pH:</b> 8,4</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 87% (150 mm)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,155 kWh/m<sup>3</sup> (150 mm)</li> </ul>	
<i>Nannochloropsis sp.</i>	<p><b>REATTORE:</b> Batch ECF</p> <p><b>CC:</b> 0,8-16,7 mA/cm<sup>2</sup></p> <p><b>TEMPO ECF:</b> 1-15 min</p> <p><b>TEMPO DI SEDIMENTAZIONE:</b> 30 min-24 h</p> <p><b>DISTANZA A/C:</b> 10 mm</p> <p><b>MISCELAZIONE:</b> 150 rpm</p>	<p><b>ANODO:</b> Al</p> <p><b>CATODO:</b> Al</p>	<p><b>8,3 mA/cm<sup>2</sup>, t<sub>sett</sub>=30 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 97% t=10 min</li> </ul> <p><b>3,3 mA/cm<sup>2</sup>, t<sub>sett</sub>=30 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 91,8% - 30 cm<sup>2</sup>/L</li> <li>• 93,7% - 60 cm<sup>2</sup>/L</li> <li>• 97,4% - 90 cm<sup>2</sup>/L</li> <li>• 98,5% - 120 cm<sup>2</sup>/L</li> <li>• 98,9% - 180 cm<sup>2</sup>/L</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• &gt; 0,06 kWh/m<sup>3</sup> (RE&gt;95%)</li> </ul>	[3]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	<p><b>REATTORE:</b> Batch ECF</p> <p><b>CC:</b> 3,3-33,3 mA/cm<sup>2</sup></p> <p><b>TEMPO ECF:</b> 5-50 min</p>	<p><b>ANODO:</b> Al</p> <p><b>CATODO:</b> Al</p>	<p><b>3,3 mA/cm<sup>2</sup>, t=10 min</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 70,9% - t<sub>sed</sub>=30 min</li> <li>• 98,4% - t<sub>sed</sub>=24 h</li> </ul> <p><b>8,33 mA/cm<sup>2</sup>, t=5 min</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,03 kWh/m<sup>3</sup> (ER=80%)</li> </ul>	[48]

	<b>TEMPO DI SEDIMENTAZIONE:</b> 30 min-24 h <b>DISTANZA A/C:</b> 10 mm <b>MISCELAZIONE:</b> 150 rpm		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 77,4% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 96,7% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul> <b>8,33 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=10 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 93,1% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 99,7% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul> <b>8,33 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=15 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 97,2% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 99,9% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul> <b>16,67 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=10 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 97,5% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 99,2% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul>		
<i>Chlorella vulgaris</i>			<b>8,33 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=15 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 52,8% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 87,6% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul> <b>8,33 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=20 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 65,2% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 85,6% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul> <b>8,33 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=30 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 78,1% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 90,9% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul> <b>8,33 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=50 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 81,5% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 91,8% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul> <b>16,67 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=30 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 87,3% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 94,7% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul> <b>33,33 mA/cm<sup>2</sup>,</b> <b>t=30 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 88,7% - <math>t_{sed}=30</math> min</li> <li>• 94,9% - <math>t_{sed}=24</math> h</li> </ul>	• 1,00 kWh/m <sup>3</sup> (ER=80%)	
<i>Nannochloris sp.</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 0,05-1,0 A <b>TEMPO ECF:</b> 1-2 min <b>TEMPO DI SEDIMENTAZIONE:</b> 30 min <b>DISTANZA A/C:</b> 13 mm <b>[NaCl]:</b> 1-2-4-14 g/L	<b>ANODO:</b> Fe (2) <b>CATODO:</b> Fe (2)	<b>0,2 A, t=1 min</b> • 55% <b>0,1 A, t=2 min</b> • 55%	<b>t=1 min</b> • <0,010 kWh/m <sup>3</sup> <b>t=2 min</b> • <0,010 kWh/m <sup>3</sup>	[13]
		<b>ANODO:</b> Al (2) <b>CATODO:</b> Al (2)	<b>0,6 A, t=1 min</b> • 77% <b>0,3 A, t=2 min</b> • 77%	<b>t=1 min</b> • <0,085 kWh/m <sup>3</sup> <b>t=2 min</b> • <0,050 kWh/m <sup>3</sup>	
<i>Chlorella sorokiniana</i>			<b>t=60 min</b>	<b>t=60 min</b>	[21]

			<ul style="list-style-type: none"> <li>• 59,6% a I=0,5 A</li> <li>• 66,0% a I=1,0 A</li> <li>• 79,2% a I=1,5 A</li> </ul> <b>I = 1 A</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 68,4% [NaCl]=2 g/L</li> <li>• 92,3% [NaCl]=4 g/L</li> <li>• 94,5% [NaCl]=6 g/L</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,8 kWh/kg a I=0,5 A</li> <li>• 4,0 kWh/kg a I=1,0 A</li> <li>• 6,0 kWh/kg a I=1,5 A</li> </ul> <b>I = 1 A</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,7 kWh/kg [NaCl]=2 g/L</li> <li>• 1,7 kWh/kg [NaCl]=4 g/L</li> <li>• 1,6 kWh/kg [NaCl]=6 g/L</li> </ul>	
<i>Scenedesmus obliquus</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 0,5-1,0-1,5 A <b>TEMPO ECF:</b> 60 min <b>DISTANZA A/C:</b> 30 mm <b>[NaCl]:</b> 2-6 g/L	<b>ANODO:</b> C (2) <b>CATODO:</b> C (1)	<b>t=60 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 49,2% a I=0,5 A</li> <li>• 52,4% a I=1,0 A</li> <li>• 57,1% a I=1,5 A</li> </ul>	<b>t=60 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 7,5 kWh/kg a I=0,5 A</li> <li>• 19,6 kWh/kg a I=1,0 A</li> <li>• 33,0 kWh/kg a I=1,5 A</li> </ul>	
<i>Dunaliella salina</i>	<b>REATTORE:</b> Batch EC <b>CC:</b> 0,3-1 A <b>TEMPO ECF:</b> 5-20 min <b>DISTANZA A/C:</b> 10-20-30 mm <b>MISCELAZIONE:</b> 0-400 rpm	<b>ANODO:</b> Fe <b>CATODO:</b> Fe  <b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<b>200 rpm, 10 mm, 5 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 33% a I=0,3 A</li> <li>• 75% a I=1,0 A</li> </ul> <b>200 rpm, 10 mm, 20 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 70% a I=0,3 A</li> <li>• 86% a I=1,0 A</li> </ul>		[28]
			<b>200 rpm, 10 mm, 5 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 55% a I=0,3 A</li> <li>• 86% a I=1,0 A</li> </ul> <b>200 rpm, 10 mm, 20 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 91% a I=0,3 A</li> <li>• 97% a I=1,0 A</li> </ul> <b>I=0,3 A, 200 rpm, 20 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 89% a 20 mm</li> <li>• 79% a 30 mm</li> </ul> <b>I=1,0 A, 200 rpm, 20 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95% a 20 mm</li> <li>• 85% a 30 mm</li> </ul> <b>I=0,3 A, 10 mm, 5 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 49% a 0 rpm</li> <li>• 55% a 200 rpm</li> <li>• 52% a 400 rpm</li> </ul> <b>I=1,0 A, 10 mm, 20 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 91% a 0 rpm</li> <li>• 97% a 200 rpm</li> <li>• 94% a 400 rpm</li> </ul>		
<i>Desmodemus suspicatus</i>	<b>REATTORE:</b> Batch EC <b>CC:</b> 1-2-3 A (1,9-3,7-5,6 mA/cm <sup>2</sup> )	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<b>i=5,6 mA/cm<sup>2</sup></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,4% t=20 min</li> </ul>		[32]



	<b>TEMPO ECF:</b> 10-15-20-30 min <b>DISTANZA A/C:</b> 2 mm	<b>ANODO:</b> Fe <b>CATODO:</b> Fe	<b><math>i=5,6 \text{ mA/cm}^2</math></b> • 64,7% $t=20 \text{ min}$		
<i>Chlorella sp.</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 6,6-23,4 $\text{mA/cm}^2$ <b>TEMPO ECF:</b> 2,6-14,4 min <b>TEMPO DI REGOLAZIONE:</b> 30 min <b>DISTANZA A/C:</b> 10 mm	<b>ANODO:</b> Al (2) <b>CATODO:</b> Al (2)	• 46,7-95,0%	• 0,02-0,13 $\text{kWh/m}^3$	[39]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 0,5-1,0-1,5 A <b>TEMPO ECF:</b> 60 min <b>DISTANZA A/C:</b> 30 mm <b>[NaCl]:</b> 2-6 g/L <b>pH:</b> 5-7-9	3 elettrodi: <b>ANODO:</b> C (2) <b>CATODO:</b> C (1)	<b><math>t=30 \text{ min, pH=9}</math></b> • 41,2% a $I=0,5 \text{ A}$ • 50,8% a $I=1,0 \text{ A}$ • 55,4% a $I=1,5 \text{ A}$ <b><math>t=60 \text{ min, pH=9}</math></b> • 54,2% a $I=0,5 \text{ A}$ • 61,7% a $I=1,0 \text{ A}$ • 65,7% a $I=1,5 \text{ A}$ <b><math>I = 1,5 \text{ A, } t=60 \text{ min}</math></b> • 72,8% [NaCl]=2 g/L • 79,8% [NaCl]=4 g/L • 83,0% [NaCl]=6 g/L <b><math>I = 1,5 \text{ A, } t=60 \text{ min}</math></b> • 73,0% a $\text{pH}=5$ • 65,0% a $\text{pH}=7$ • 65,7% a $\text{pH}=9$	<b><math>t=60 \text{ min, pH=9}</math></b> • 2,1 $\text{kWh/kg}$ a $I=0,5 \text{ A}$ • 5,4 $\text{kWh/kg}$ a $I=1,0 \text{ A}$ • 8,9 $\text{kWh/kg}$ a $I=1,5 \text{ A}$ <b><math>I = 1,5 \text{ A, } t=60 \text{ min}</math></b> • 5,4 $\text{kWh/kg}$ [NaCl]=2 g/L • 4,4 $\text{kWh/kg}$ [NaCl]=4 g/L • 3,8 $\text{kWh/kg}$ [NaCl]=6 g/L <b><math>I = 1,5 \text{ A, } t=60 \text{ min}</math></b> • 7,3 $\text{kWh/kg}$ a $\text{pH}=5$ • 9,5 $\text{kWh/kg}$ a $\text{pH}=7$ • 8,9 $\text{kWh/kg}$ a $\text{pH}=9$	[22]
<i>Scenedesmus sp.</i> , (24%) <i>Kirchneriella sp.</i> , (1%) <i>Microcystis sp.</i> (75%)	<b>REATTORE:</b> Batch ECF (3 reattori) <b>CV:</b> 10-15-20 V <b>TEMPO ECF:</b> 1-3 min <b>TEMPO DI REGOLAZIONE:</b> 0-24 h <b>DISTANZA A/C:</b> 5,5-7-11 mm <b>ALTEZZA:</b> 2,7-4-5,2-6,4 cm	<b>ANODO:</b> Fe <b>CATODO:</b> Fe	<b>10 V, <math>t=1 \text{ min, H}=4 \text{ cm}</math></b> • 95,6% a $A/C=5,5 \text{ cm}$ • 93,0% a $A/C=7 \text{ cm}$ • 92,5% a $A/C=11 \text{ cm}$ <b>10 V, <math>t=1 \text{ min, A/C}=5,5 \text{ cm}</math></b> • 94,6% a $H=2,7 \text{ cm}$ • 92,1% a $H=5,2 \text{ cm}$ • 92,0% a $H=6,4 \text{ cm}$		[29]

			<b>t=1 min, H=4 cm, A/C=5,5 cm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,6% a 10 V</li> <li>• 94,6% a 15 V</li> <li>• 94,4% a 20 V</li> </ul> <b>10 V, H=4 cm, A/C=5,5 cm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,6% t=1 min</li> <li>• 94,6% t=2 min</li> <li>• 94,4% t=3 min</li> </ul>		
<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 0,5-1,0-1,5 A <b>TEMPO ECF:</b> 30-45 min <b>DISTANZA A/C:</b> 30 mm	3 elettrodi: <b>ANODO:</b> C (2) <b>CATODO:</b> C (1)	<b>t=30 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 69,7% a I=0,5 A</li> <li>• 91,3% a I=1,0 A</li> <li>• 91,7% a I=1,5 A</li> </ul> <b>t=45 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 82,9% a I=0,5 A</li> <li>• 91,6% a I=1,0 A</li> <li>• 92,2% a I=1,5 A</li> </ul>	<b>t=30 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,84 kWh/kg a I=0,5 A</li> <li>• 1,76 kWh/kg a I=1,0 A</li> <li>• 3,62 kWh/kg a I=1,5 A</li> </ul>	[20]
<i>Scenedesmus obliquus</i>			<b>t=30 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 67,7% a I=1,0 A</li> </ul>		
<i>Nannochloropsis sp.</i>	<b>REATTORE:</b> Continuo ECF <b>CV:</b> 4-20 V <b>TEMPO DI REGOLAZIONE:</b> 30-120 min <b>DISTANZA A/C:</b> 6,35 mm <b>PORTATA:</b> 0,4-3,9 L/min	<b>ANODO:</b> Ni <b>CATODO:</b> Ni	<b>0,4 L/min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 90% a 7 V</li> </ul> <b>1,3 L/min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 90% a 13 V</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,08-7 kWh/m<sup>3</sup></li> </ul>	[15]
			<b>0,4 L/min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 90% a 7 V</li> </ul> <b>1,3 L/min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 90% a 17 V</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,08-7 kWh/m<sup>3</sup></li> </ul>	
		<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al  <b>LUNGHEZZA ELETTRODO:</b> 12,7-30,5 cm	<b>12,7 cm, 0,4 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 31% a 4 V</li> <li>• 70% a 6 V</li> </ul> <b>30,5 cm, 0,4 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 41% a 4 V</li> <li>• 47% a 6 V</li> </ul> <b>12,7 cm, 1,7 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 52% a 12 V</li> </ul> <b>30,5 cm, 1,7 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 21% a 6 V</li> <li>• 47% a 12 V</li> </ul> <b>6 V, 3,9 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 30% - 12,7 cm</li> <li>• 23% - 30,5 cm</li> </ul>	<b>12,7 cm, 0,4 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,7 kWh/m<sup>3</sup> a 4 V</li> <li>• 2,0 kWh/m<sup>3</sup> a 6 V</li> </ul> <b>30,5 cm, 0,4 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,4 kWh/m<sup>3</sup> a 4 V</li> <li>• 3,0 kWh/m<sup>3</sup> a 6 V</li> </ul> <b>12,7 cm, 1,7 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,5 kWh/m<sup>3</sup> a 12 V</li> </ul> <b>30,5 cm, 1,7 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,7 kWh/m<sup>3</sup> a 6 V</li> <li>• 3,6 kWh/m<sup>3</sup> a 12 V</li> </ul> <b>6 V, 3,9 L/min, t<sub>sed</sub>=2 h</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,1 kWh/m<sup>3</sup> - 12,7 cm</li> <li>• 0,3 kWh/m<sup>3</sup> - 30,5 cm</li> </ul>	

<i>Chlorella vulgaris</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 5-50 mA/cm <sup>2</sup> <b>TEMPO DI REGOLAZIONE:</b> 30 min <b>pH:</b> 9	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 100%</li> </ul>		[18]
		<b>ANODO:</b> Fe <b>CATODO:</b> Fe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 98%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• &lt; 0,1 kWh/m<sup>3</sup></li> </ul>	
<i>Chlorella sp.</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CV:</b> 3-3,5-4,5-6 V <b>DISTANZA A/C:</b> 1-2-5-10 mm <b>pH:</b> 6 <b>DOSE DI CHITOSAN:</b> 10 mg/L <b>MISCELAZIONE:</b> 30 rpm (180 s)	<b>ANODO:</b> grafite <b>CATODO:</b> grafite	<b>A/C=1 mm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• &gt; 96% - V&gt;4 V, t=4 min</li> <li>• 90,2% - V&gt;3 V, t=16 min</li> </ul> <b>4 V</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 95%-A/C=10 mm, t=25 min</li> <li>• 95%-A/C=5 mm, t=8 min</li> <li>• 95%-A/C=2 mm, t=5 min</li> <li>• 95%-A/C=1 mm, t=2 min</li> </ul>	<b>A/C=1 mm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,03 kWh/kg a 4 V</li> </ul> <b>4 V</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,2 kWh/kg (4 V-A/C=10 mm)</li> <li>• 0,17 kWh/kg (4 V-A/C=1 mm)</li> </ul>	[25]
	<b>REATTORE:</b> Continuo ECF <b>CV:</b> 4 V (5,9A) <b>DISTANZA A/C:</b> 1 mm <b>PORTATA:</b> 1000 L/h <b>pH:</b> 6 <b>DOSE DI CHITOSAN:</b> 15 mg/L <b>MISCELAZIONE:</b> 30 rpm (180 s)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 93-100% (by effluent water)</li> <li>• 89% (by harvested slurry)</li> </ul>		
<i>Chlorella vulgaris</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 2,9-6,7 mA/cm <sup>2</sup> <b>TEMPO ECF:</b> 60 min <b>TEMPO DI REGOLAZIONE:</b> 0-45min <b>DISTANZA A/C:</b> 10-15-20 mm <b>MISCELAZIONE:</b> 100-250-400 rpm <b>pH:</b> 4-6-8 <b>[NaCl]:</b> 0,5-1,0-1,5 g/L	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<b>6,7 mA/cm<sup>2</sup>, A/C=10 mm, pH=8</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 96% 100 rpm</li> <li>• 99% 250 rpm</li> <li>• 93% 400 rpm</li> </ul> <b>6,7 mA/cm<sup>2</sup>, A/C=10 mm, pH=8, 250 rpm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 81% - t<sub>sed</sub>=0 min</li> <li>• 92% - t<sub>sed</sub>=15 min</li> <li>• 96% - t<sub>sed</sub>=30 min</li> <li>• 99% - t<sub>sed</sub>=45 min</li> </ul> <b>A/C=10 mm, pH=8, 250 rpm, t<sub>sed</sub>=45 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 40% a i=2,9 mA/cm<sup>2</sup></li> <li>• 72% a i=2,9 mA/cm<sup>2</sup></li> <li>• 99% a i=2,9 mA/cm<sup>2</sup></li> </ul> <b>A/C=10 mm, pH=8, 250 rpm</b>	<b>A/C=10 mm, pH=4, 250 rpm, t<sub>sed</sub>=45 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 5,3 kWh/kg-2,9 mA/cm<sup>2</sup></li> <li>• 9,4 kWh/kg-6,7 mA/cm<sup>2</sup></li> </ul> <b>2,9 mA/cm<sup>2</sup>, pH=4, 250 rpm, t<sub>sed</sub>=45 min</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 5,3 kWh/kg - A/C=10 mm</li> <li>• 8,1 kWh/kg - A/C=20 mm</li> </ul> <b>2,9 mA/cm<sup>2</sup>, pH=4, 250 rpm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,8 kWh/kg [NaCl]=0,5 g/L</li> <li>• 1,7 kWh/kg [NaCl]=1,0 g/L</li> <li>• 1,0 kWh/kg [NaCl]=1,5 g/L</li> </ul> <b>4,8 mA/cm<sup>2</sup>, A/C=10 mm, pH=4, 250 rpm</b>	[19]

			<ul style="list-style-type: none"> <li>• 87% a pH=4 - t=20 min</li> <li>• 45% a pH=6 - t=20 min</li> <li>• 22% a pH=8 - t=20 min</li> </ul> <p><b>6,7 mA/cm<sup>2</sup>, A/C=10 mm, pH=4, 250 rpm</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 100% - A/C=10 mm</li> <li>• 95% - A/C=15 mm</li> <li>• 90% - A/C=20 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 4,9 kWh/kg [NaCl]=0,5 g/L</li> <li>• 2,6 kWh/kg [NaCl]=1,0 g/L</li> <li>• 1,5 kWh/kg [NaCl]=1,5 g/L</li> </ul> <p><b>6,7 mA/cm<sup>2</sup>, A/C=10 mm, pH=4, 250 rpm</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 5,7 kWh/kg [NaCl]=0,5 g/L</li> <li>• 2,9 kWh/kg [NaCl]=1,0 g/L</li> <li>• 1,6 kWh/kg [NaCl]=1,5 g/L</li> </ul>	
		<b>ANODO:</b> Fe <b>CATODO:</b> Fe	<p><b>6,7 mA/cm<sup>2</sup>, pH=8, 250 rpm</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 45% - t<sub>sed</sub>=0 min</li> <li>• 53% - t<sub>sed</sub>=15 min</li> <li>• 59% - t<sub>sed</sub>=30 min</li> <li>• 64% - t<sub>sed</sub>=45 min</li> </ul>		
<i>Dunaliella salina</i>	<p><b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 0,02-0,1 A <b>TEMPO ECF:</b> 0-35 min <b>DISTANZA A/C:</b> 35 mm <b>pH:</b> 7,4</p>	<p><b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> 43,8% MnO<sub>2</sub> + 38,7% C + 17,5% PTFE</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 97% a 0,02 A - t=34 min</li> <li>• 97% a 0,05 A - t=28 min</li> <li>• 97% a 0,06 A - t=25 min</li> <li>• 97% a 0,10 A - t=20 min</li> </ul>		[49]
<i>Chlorella vulgaris</i>	<p><b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 1-3 A <b>TEMPO ECF:</b> 30-60 min <b>DISTANZA A/C:</b> 3 mm</p>	<p><b>ANODO:</b> • Inox • C • C/Fe <b>CATODO:</b> Inox</p>	<p><b>Inox, t=60 min</b> • 81,61% a I=1 A <b>Carbone, t=60 min</b> • 52,21% a I=3 A <b>Carbone/Ferro, t=30 min</b> • 92,13% a I=1 A</p>	<p><b>Inox</b> • 4,4-4,9 kWh/kg a I=1 A • 5,9-6,8 kWh/kg a I=2 A • 7,8-8,9 kWh/kg a I=3 A</p>	[24]
	<p><b>REATTORE:</b> Continuo ECF <b>CC:</b> 10 mA/cm<sup>2</sup> <b>DISTANZA A/C:</b> 4,5 mm</p>	<p><b>ANODO:</b> C <b>CATODO:</b> Inox</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,73 kWh/kg</li> </ul>	
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	<p><b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CV:</b> 5 V (10 mA/cm<sup>2</sup>) <b>TEMPO ECF:</b> 5 min <b>DISTANZA A/C:</b> 30 mm</p>	<p>3 elettrodi: <b>ANODO:</b> Al (1) <b>CATODO:</b> Al (2)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 95,8%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,28 kWh/kg</li> </ul>	[17]
		<p>3 elettrodi: <b>ANODO:</b> C (1) <b>CATODO:</b> C (2)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 79,2%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,34 kWh/kg</li> </ul>	
		<p>3 elettrodi: <b>ANODO:</b> Cu (1) <b>CATODO:</b> Cu (2)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 93,7%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,32 kWh/kg</li> </ul>	

		3 elettrodi: <b>ANODO:</b> Zn (1) <b>CATODO:</b> Zn (2)	• 83,3%	• 0,28 kWh/kg	
		3 elettrodi: <b>ANODO:</b> Fe (1) <b>CATODO:</b> Fe (2)	• 70,8%	• 0,37 kWh/kg	
<i>Chlorella vulgaris</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 2,2-4,4-6,7 mA/cm <sup>2</sup> <b>TEMPO ECF:</b> 8 min <b>DISTANZA A/C:</b> 30 mm <b>MISCELAZIONE:</b> 200 rpm <b>pH:</b> 8,6	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	<b>2,2 mA/cm<sup>2</sup></b> • 98% - t=7 min <b>4,4 mA/cm<sup>2</sup></b> • 98% - t=6 min <b>6,7 mA/cm<sup>2</sup></b> • 98% - t=4 min	<b>2,2 mA/cm<sup>2</sup></b> • 0,087 kWh/kg <b>4,4 mA/cm<sup>2</sup></b> • 0,222 kWh/kg <b>6,7 mA/cm<sup>2</sup></b> • 0,294 kWh/kg	[50]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 0,25-0,50-0,75 A <b>TEMPO ECF:</b> 20 min <b>MISCELAZIONE:</b> 350 rpm	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> DSA (IrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> )	<b>Controllo (no acqua salata)</b> • 60%		
	<b>REATTORE:</b> Batch EF <b>CC:</b> 0,25-0,50-0,75 A <b>TEMPO ECF:</b> 20 min <b>MISCELAZIONE:</b> 350 rpm	<b>ANODO:</b> DSA (IrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) <b>CATODO:</b> DSA (IrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> )	<b>Controllo (no acqua salata)</b> • 90% <b>S1 (10% acqua salata)</b> • 95% <b>S2 (20% acqua salata)</b> • 95% <b>S1-S2</b> • 80% at 0,25 A • 95% at 0,50 A • 95% at 0,75 A	<b>S1</b> • 0,834 kWh/kg at 0,50 A • 1,516 kWh/kg at 0,75 A <b>S2</b> • 0,985 kWh/kg at 0,50 A • 1,736 kWh/kg at 0,75 A	[51]
<i>Chlorella vulgaris</i>	<b>REATTORE:</b> Batch ECF <b>CC:</b> 1,5 A <b>TEMPO ECF:</b> 60 min <b>DISTANZA A/C:</b> 30 mm <b>MISCELAZIONE:</b> 750 rpm <b>pH:</b> 4-5-6-7-8-9-10 <b>[NaCl]:</b> 0-2-4-6-8 g/L	<b>ANODO:</b> Fe <b>CATODO:</b> Fe			
		<b>ANODO:</b> C <b>CATODO:</b> C	• 0% - t=45 min		
		2 elettrodi (AC) <b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al 3 elettrodi (ACA) <b>ANODO:</b> Al (2) <b>CATODO:</b> Al (1) 3 elettrodo (CAC) <b>ANODO:</b> Al (1)	<b>2 elettrodi</b> • 11,9% - t=60 min <b>3 elettrodi (CAC)</b> • 14,7% - t=60 min <b>[NaCl]=8 g/L</b> • 18,55% <b>pH=4</b> • 23,8% - t=60 min <b>Condizioni ottimizzate</b> • 24,43%		

		<b>CATODO:</b> Al (2) 4 elettrodo (AACC) <b>ANODO:</b> Al (2) <b>CATODO:</b> Al (2)			
<i>Tetraselmis sp.</i>	<b>REATTORE:</b> Continuo <b>CV:</b> 2 V (1 A)	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Al	• 89,2% (2 V, 1 A)	• 0,250 kWh/m <sup>3</sup> • 0,412 kWh/kg	[52]
<i>Chlorella vulgaris</i>	<b>REATTORE:</b> Continuo <b>CV:</b> 1,1-1,3 V (0,3 A) <b>TEMPO ECF:</b> 0,88 min <b>DISTANZA A/C:</b> 6 mm	<b>ANODO:</b> Al <b>CATODO:</b> Inox	• 72,4% (t=0,88 min, 1,2 V, 0,3 A)	• 0,242 kWh/m <sup>3</sup> • 1,519 kWh/kg	[31]
	<b>REATTORE:</b> Continuo <b>CV:</b> 0,8 V (0,8 A) <b>TEMPO ECF:</b> 1,32 min <b>DISTANZA A/C:</b> 6 mm	<b>ANODO:</b> Fe <b>CATODO:</b> Inox	• 87,8% (t=1,32 min, 0,8 V, 0,8 A)	• 0,440 kWh/m <sup>3</sup> • 2,278 kWh/kg	

## Appendice B

Risultati delle prove di ECF svolte in laboratorio

### Campione 1

#### Prova 1: EC – Alluminio – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	6,74	9,44	17,30	20,38	0	0	0
5	6,44	26,62	50,64	55,30	0,160	0,084	0,077
10	6,50	26,08	73,89	83,84	0,504	0,117	0,103
20	6,23	89,87	94,53	95,67	0,184	0,175	0,173
30	6,20	92,20	95,04	96,35	0,268	0,260	0,256

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	-	-8,62	1,69	15,3511	15,2476	0,67

#### Prova 2: EC – Alluminio – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	9,37	8,19	17,63	23,47	0	0	0
5	8,91	81,36	92,14	94,31	0,169	0,150	0,146
10	8,88	95,98	96,61	96,52	0,286	0,284	0,285
20	9,04	94,91	95,35	97,62	0,590	0,587	0,573
30	9,48	97,56	98,87	98,90	0,902	0,890	0,890

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	-	-8,35	2,01	16,1502	16,1133	0,23

#### Prova 3: EC – Ferro – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	5,45	4,91	16,41	26,77	0	0	0
5	5,37	22,20	27,34	34,55	0,160	0,130	0,103
10	5,28	19,90	22,71	31,17	0,352	0,308	0,225
20	5,17	32,39	35,63	37,09	0,423	0,385	0,370
30	5,06	33,40	34,28	38,27	0,603	0,587	0,526

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	-	-12,80	2,02	45,9650	45,9224	0,09

### Prova 4: EC – Ferro – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	8,03	15,05	26,21	28,14	0	0	0
5	7,87	27,87	40,94	43,75	0,437	0,297	0,278
10	8,03	44,99	56,37	56,99	0,552	0,441	0,436
20	8,19	79,03	81,81	82,49	0,641	0,620	0,614
30	8,34	83,06	85,46	86,58	0,932	0,906	0,894

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	-	-7,53	1,55	46,9511	46,8423	0,23

### Campione 2

#### Prova 1: EC – Alluminio – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	6,26	28,04	33,79	37,88	0	0	0
5	6,09	55,05	80,20	81,51	0,099	0,068	0,067
10	6,14	89,78	90,68	91,18	0,123	0,121	0,121
20	6,09	94,71	97,34	97,63	0,230	0,224	0,224
30	6,16	97,52	98,04	98,31	0,340	0,338	0,337

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,971	8,77	-11,00	2,06	15,8480	15,8193	0,18

#### Prova 2: EC – Alluminio – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	9,09	21,38	27,58	37,67	0	0	0
5	8,59	89,55	94,46	96,69	0,201	0,190	0,186
10	8,70	95,87	97,59	97,68	0,379	0,373	0,372
20	8,77	96,69	97,20	97,92	0,759	0,755	0,749
30	8,80	99,22	99,28	99,43	1,113	1,112	1,110

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
1,009	9,06	-10,30	1,83	15,6811	15,5982	0,53



### Prova 3: EC – Ferro – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	5,30	26,65	33,38	39,79	0	0	0
5	5,29	30,49	32,17	36,89	0,155	0,147	0,128
10	5,32	36,36	37,07	37,37	0,262	0,257	0,255
20	5,32	36,54	39,73	44,27	0,522	0,480	0,431
30	5,33	38,46	46,40	47,43	0,745	0,618	0,604

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,923	8,32	-12,80	1,99	46,5688	46,5583	0,02

### Prova 4: EC – Ferro – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	7,49	29,46	39,86	40,66	0	0	0
5	7,35	31,80	44,80	45,46	0,483	0,343	0,338
10	7,42	40,37	71,29	74,74	0,769	0,435	0,415
20	7,57	80,89	83,97	84,34	0,783	0,754	0,751
30	7,62	87,06	89,83	90,86	1,098	1,064	1,052

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,952	8,92	-7,15	2,34	44,2437	44,1735	0,16

## Campione 3

### Prova 1: EC – Alluminio – 0,35 A – 60 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	9,20	19,75	24,04	26,13	0	0	0
5	8,80	93,09	94,26	94,69	0,117	0,115	0,115
10	8,83	94,66	96,17	97,56	0,231	0,227	0,224
20	8,78	96,17	95,50	98,30	0,451	0,455	0,442
30	8,77	96,45	96,45	98,30	0,674	0,674	0,662
40	8,86	97,87	98,49	98,58	0,895	0,889	0,889
50	8,92	98,77	98,86	99,20	1,116	1,115	1,111
60	9,03	98,52	99,14	99,26	1,351	1,351	1,349

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
1,239	9,96	-12,60	2,40	15,8390	15,6820	0,99

## Prova 2: EC – Alluminio – 0,55 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	12,20	24,34	31,54	38,43	0	0	0
5	11,74	92,69	95,63	97,40	0,246	0,238	0,234
10	11,77	93,49	96,14	97,94	0,489	0,476	0,467
20	11,63	98,14	98,71	99,09	0,921	0,915	0,912
30	11,58	98,74	99,37	99,40	1,367	1,358	1,358

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
1,100	9,61	-12,30	2,34	15,5855	15,4652	0,77

## Prova 3: EC – Ferro – 0,35 A – 60 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	8,75	25,80	26,09	29,54	0	0	0
5	8,66	26,09	34,71	40,21	0,415	0,308	0,266
10	8,68	26,41	42,80	47,35	0,812	0,501	0,453
20	8,66	12,67	58,83	62,31	3,379	0,728	0,687
30	8,63	56,63	78,60	85,36	1,130	0,814	0,750
40	8,63	83,88	89,24	92,35	1,017	0,956	0,924
50	8,67	91,62	93,77	95,13	1,170	1,143	1,126
60	8,72	92,03	96,11	96,72	1,405	1,346	1,337

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
1,004	9,57	-15,30	2,27	44,5069	44,5022	0,01

## Prova 4: EC – Ferro – 0,55 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	12,07	16,47	24,42	30,68	0	0	0
5	11,81	11,10	36,97	40,27	2,067	0,620	0,570
10	11,87	16,56	53,26	60,77	2,784	0,866	0,759
20	11,83	63,47	77,66	83,74	1,448	1,183	1,097
30	11,81	88,75	90,62	90,89	1,551	1,519	1,514

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
1,002	9,36	-10,80	2,00	43,6837	-	-

## Campione 4

### Prova 1: EC – Alluminio – 0,05 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	2,38	5,19	13,71	12,06	0	0	0
5	2,30	8,4	17,45	20,17	0,061	0,029	0,025
10	2,31	15,89	33,79	34,29	0,064	0,030	0,030
20	2,33	37,5	58,99	59,82	0,055	0,035	0,034
30	2,37	64,8	73,38	75,97	0,049	0,043	0,041

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	8,40	-	-	15,8335	15,8172	0,10

### Prova 2: EC – Ferro – 0,05 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	3,03	3,82	9,45	10,35	0	0	0
5	3,16	4,68	5,98	11,56	0,149	0,117	0,060
10	3,12	5,75	14,74	11,51	0,240	0,094	0,120
20	3,03	5,58	22,98	21,45	0,480	0,117	0,125
30	3,03	15,64	26,54	26,89	0,257	0,151	0,149

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	8,80	-	-	48,1210	48,0954	0,05

## Campione 5

### Prova 1: EC – Alluminio – 0,05 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,15	13,03	20,10	24,21	0	0	0
5	0,78	11,79	24,10	24,51	0,038	0,019	0,018
10	0,76	10,46	22,36	23,18	0,084	0,039	0,038
20	1,04	16,00	23,90	23,90	0,149	0,100	0,100
30	1,03	24,00	25,44	28,82	0,148	0,140	0,123

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,341	11,1	-11,90	9,07	16,1407	16,1251	0,10

### Prova 2: EC – Alluminio – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,60	18,95	17,08	19,53	0	0	0
5	1,45	9,71	18,36	19,53	0,258	0,136	0,128
10	1,40	16,96	16,61	26,90	0,285	0,291	0,179
20	1,36	23,74	27,72	38,95	0,395	0,338	0,241
30	1,36	34,39	42,22	38,83	0,409	0,333	0,362

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,384	10,96	-11,10	7,28	16,1138	16,0796	0,21

### Prova 3: EC – Alluminio – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	2,55	12,59	20,51	23,06	0	0	0
5	2,26	16,27	21,22	25,74	0,559	0,429	0,353
10	2,21	16,83	21,50	24,75	1,056	0,827	0,718
20	2,17	33,52	36,49	43,56	1,042	0,957	0,802
30	2,16	62,23	68,18	72,42	0,838	0,765	0,720

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,412	10,15	-13,60	8,56	15,9870	15,9178	0,43

### Prova 4: CC – Solfato di Alluminio – 8,39 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
21,48	25,98	34,13

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,280	-12,60	8,09

### Prova 5: CC – Solfato di Alluminio – 25,2 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
47,26	55,07	57,90

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,191	-12,30	7,66

### Prova 6: CC – Solfato di Alluminio – 58,7 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
83,33	86,99	89,00
ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,101	-12,40	8,05

### Prova 7: EC – Ferro – 0,05 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,36	19,62	21,99	22,93	0	0	0
5	1,13	23,17	23,40	23,88	0,028	0,028	0,027
10	1,10	22,70	22,70	22,93	0,056	0,056	0,055
20	1,08	21,51	21,99	22,70	0,115	0,113	0,109
30	1,07	25,77	25,77	27,66	0,143	0,143	0,133
ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]	
0,298	11,48	-10,80	7,43	45,8140	45,7885	0,06	

### Prova 8: EC – Ferro – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,84	26,63	30,57	30,77	0	0	0
5	1,59	31,95	32,54	34,32	0,086	0,084	0,080
10	1,56	41,22	42,01	42,21	0,130	0,128	0,127
20	1,53	52,27	53,65	55,03	0,202	0,197	0,192
30	1,51	52,27	73,57	87,77	0,299	0,212	0,178
ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]	
0,322	11,64	-15,00	9,45	45,9726	45,8821	0,20	

### Prova 9: EC – Ferro – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	2,42	4,01	14,79	16,79	0	0	0
5	2,18	29,32	41,60	46,37	0,299	0,211	0,189
10	2,16	63,66	63,41	70,43	0,273	0,274	0,247
20	2,18	80,20	88,97	93,23	0,437	0,394	0,376
30	2,25	81,45	94,24	94,49	0,667	0,576	0,575

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,338	11,67	-13,80	9,47	45,2741	45,0773	0,43

### Prova 10: CC – Cloruro Ferrico – 26,0 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
18,51	23,93	27,09

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,286	-	-

### Prova 11: CC – Cloruro Ferrico – 78,1 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
87,81	90,52	91,42

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,107	-10,20	8,97

### Prova 12: CC – Cloruro Ferrico – 182 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
91,87	94,13	94,81

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
-	+7,06	8,53

## Campione 6

### Prova 1: EC – Alluminio – 0,05 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,25	57,97	64,72	66,08	0	0	0
5	1,27	85,66	88,09	89,00	0,005	0,005	0,005
10	1,24	39,83	79,89	93,40	0,021	0,010	0,009
20	1,14	86,80	93,47	97,34	0,018	0,016	0,016
30	1,10	90,74	94,23	97,88	0,025	0,024	0,023

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,472	9,08	-8,96	13,00	16,0094	16,0007	0,05

### Prova 2: EC – Alluminio – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,63	51,00	56,49	57,44	0	0	0
5	1,55	69,86	93,55	93,74	0,022	0,017	0,017
10	1,47	91,66	95,73	96,21	0,032	0,031	0,031
20	1,39	91,00	93,55	96,30	0,062	0,060	0,058
30	1,36	93,65	94,98	96,40	0,088	0,087	0,086

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,479	9,17	-8,39	12,10	15,9784	15,9498	0,18

### Prova 3: EC – Alluminio – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	2,13	57,01	62,16	64,73	0	0	0
5	1,96	87,14	95,19	92,70	0,053	0,049	0,050
10	1,87	91,54	96,02	96,02	0,096	0,092	0,092
20	1,81	94,77	95,77	97,51	0,180	0,179	0,175
30	1,79	97,93	98,42	99,09	0,259	0,258	0,256

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,496	9,22	-9,26	12,60	16,3525	16,2854	0,41

### Prova 4: CC – Solfato di Alluminio – 8,39 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
83,82	87,09	87,79

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,379	-10,20	12,20

### Prova 5: CC – Solfato di Alluminio – 25,2 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
88,60	90,53	90,61

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,331	-8,54	12,20

### Prova 6: CC – Solfato di Alluminio – 58,7 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
96,73	96,98	97,65
ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,226	-5,55	12,20

### Prova 7: EC – Ferro – 0,05 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,26	55,35	58,13	61,37	0	0	0
5	1,14	59,03	64,87	66,04	0,007	0,006	0,006
10	1,12	75,56	81,58	81,67	0,010	0,009	0,009
20	1,09	83,02	90,12	91,55	0,018	0,016	0,016
30	1,07	86,34	90,39	92,36	0,025	0,024	0,023
ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]	
0,418	9,08	-12,40	14,10	47,2458	47,2190	0,06	

### Prova 8: EC – Ferro – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,50	53,87	57,86	61,94	0	0	0
5	1,43	65,12	85,09	88,75	0,022	0,017	0,016
10	1,40	69,36	85,98	86,88	0,041	0,033	0,033
20	1,37	86,31	91,12	93,24	0,064	0,061	0,059
30	1,37	91,04	94,05	94,62	0,091	0,088	0,088
ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]	
0,441	9,43	-12,10	13,00	44,2539	44,1707	0,19	

### Prova 9: EC – Ferro – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	2,17	52,86	62,63	62,72	0	0	0
5	2,01	54,10	82,85	83,18	0,088	0,057	0,057
10	2,00	89,15	92,38	95,28	0,106	0,102	0,099
20	2,02	94,78	96,19	97,93	0,201	0,198	0,195
30	2,03	97,27	98,18	98,51	0,296	0,293	0,292



ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,498	9,60	-8,99	12,50	45,1123	44,9307	0,40

### Prova 10: CC – Cloruro Ferrico – 26,0 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
88,84	89,68	90,44

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,369	-9,71	12,70

### Prova 11: CC – Cloruro Ferrico – 78,1 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
94,84	95,43	95,69

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
0,169	-9,10	12,20

### Prova 12: CC – Cloruro Ferrico – 182 mg/L

ER (%) - SED 15'	ER (%) - SED 30'	ER (%) - SED 45'
96,28	96,45	97,72

ALK [g/L]	ZP [mV]	K [mS/cm]
-	+10,60	12,70

## Campione 7

### Prova 1: EC – Alluminio – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,93	45,12	59,87	65,94	0	0	0
5	1,72	74,40	87,64	92,19	0,052	0,044	0,042
10	1,66	80,91	93,49	96,53	0,092	0,080	0,077
20	1,64	84,60	95,88	96,96	0,175	0,154	0,152
30	1,65	90,24	96,10	98,05	0,247	0,232	0,227

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,329	9,08	-10,30	6,59	15,8131	15,7900	0,15

### Prova 2: EC – Alluminio – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	1,98	44,61	58,65	66,42	0	0	0
5	1,65	65,91	88,97	90,98	0,056	0,042	0,041
10	1,58	84,96	91,48	96,24	0,084	0,078	0,074
20	1,56	86,97	94,49	95,99	0,162	0,149	0,146
30	1,57	92,73	95,49	96,24	0,229	0,222	0,220

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,329	9,10	-10,30	6,59	15,9004	15,8734	0,17

### Prova 3: EC – Ferro – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	2,86	65,79	68,90	69,14	0	0	0
5	2,69	48,09	79,90	87,80	0,294	0,177	0,161
10	2,67	68,18	83,25	89,00	0,412	0,337	0,315
20	2,66	80,14	92,58	93,54	0,698	0,604	0,598
30	2,69	85,65	89,47	90,67	0,990	0,948	0,935

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,319	9,77	-10,30	6,49	43,9056	43,7092	0,45

### Prova 4: EC – Ferro – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	2,89	59,14	67,46	67,46	0	0	0
5	2,71	62,00	80,05	83,37	0,230	0,178	0,171
10	2,69	75,53	84,32	90,26	0,374	0,335	0,313
20	2,70	87,89	91,92	92,87	0,646	0,617	0,611
30	2,72	83,85	90,74	92,16	1,023	0,945	0,931

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
0,319	9,72	-10,30	6,49	45,2362	45,0490	0,41

**Prova 5: EC – Carbonio (+ catodo in Alluminio) – 0,15 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C**

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	4,03	67,46	70,81	73,92	0	0	0
5	4,03	63,40	65,07	72,01	0,143	0,139	0,126
10	3,96	64,59	65,31	72,25	0,276	0,273	0,247
20	3,88	60,53	70,33	74,88	0,578	0,497	0,467
30	3,86	77,75	78,23	80,38	0,671	0,667	0,649

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	8,70	-11,20	6,05	-	-	-

**Prova 6: EC – Carbonio (+ catodo in Ferro) – 0,35 A – 30 minuti – 2 cm tra A/C**

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	4,90	62,66	72,06	72,85	0	0	0
5	4,93	56,40	69,71	68,41	0,459	0,372	0,379
10	4,98	65,01	62,40	70,50	0,805	0,839	0,742
20	5,01	74,93	76,50	77,02	1,405	1,377	1,367
30	5,07	73,89	76,24	82,25	2,164	2,097	1,944

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	8,62	-15,60	6,61	-	-	-

**Prova 7: EC – Alluminio – 0,15 A – 30 minuti – 3 cm tra A/C**

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	2,27	61,99	71,06	71,06	0	0	0
5	2,10	75,81	87,04	90,06	0,062	0,054	0,053
10	2,01	73,43	84,02	92,01	0,123	0,108	0,098
20	1,96	91,58	92,44	93,09	0,193	0,191	0,190
30	1,94	92,44	94,38	96,76	0,284	0,278	0,271

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	9,18	-9,22	5,87	15,9887	15,9625	0,16

### Prova 8: EC – Ferro – 0,35 A – 30 minuti – 3 cm tra A/C

Tempo EC [min]	p [V]	ER (%) SED 15'	ER (%) SED 30'	ER (%) SED 45'	CEs [kWh/kg] SED 15'	CEs [kWh/kg] SED 30'	CEs [kWh/kg] SED 45'
0	3,34	64,46	64,69	70,62	0	0	0
5	3,19	74,26	84,74	85,65	0,226	0,198	0,196
10	3,16	71,75	86,10	89,52	0,463	0,386	0,371
20	3,13	81,09	95,22	95,44	0,811	0,691	0,689
30	3,16	92,71	92,94	95,44	1,075	1,072	1,044

ALK [g/L]	pH	ZP [mV]	K [mS/cm]	Anodo pre EC [g]	Anodo post EC [g]	DISS [%]
-	9,71	-8,83	6,37	42,2880	42,1035	0,44

## 8. Bibliografia

- [1] D. Vandamme, I. Foubert, K. Muylaert, Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production, *Trends in Biotechnology*. 31 (2013) 233–239. doi:10.1016/j.tibtech.2012.12.005.
- [2] N. Uduman, V. Bourniquel, M.K. Danquah, A.F.A. Hoadley, A parametric study of electrocoagulation as a recovery process of marine microalgae for biodiesel production, *Chemical Engineering Journal*. 174 (2011) 249–257. doi:10.1016/j.cej.2011.09.012.
- [3] C.T. Matos, M. Santos, B.P. Nobre, L. Gouveia, *Nannochloropsis* sp. biomass recovery by Electro-Coagulation for biodiesel and pigment production, *Bioresource Technology*. 134 (2013) 219–226. doi:10.1016/j.biortech.2013.02.034.
- [4] N. Uduman, Y. Qi, M.K. Danquah, G.M. Forde, A. Hoadley, Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2 (2010) 012701. doi:10.1063/1.3294480.
- [5] T. Mathimani, N. Mallick, A comprehensive review on harvesting of microalgae for biodiesel - Key challenges and future directions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 91 (2018) 1103–1120. doi:10.1016/j.rser.2018.04.083
- [6] M.R. Granados, F.G. Ación Fernández, C. Gómez, J.M. Fernández-Sevilla, E. Molina Grima, Evaluation of flocculants for the recovery of freshwater microalgae, *Bioresource Technology*. 118 (2012) 102–110. doi:10.1016/j.biortech.2012.05.018.
- [7] F. Roselet, J. Burkert, P.C. Abreu, Flocculation of *Nannochloropsis oculata* using a tannin-based polymer: Bench scale optimization and pilot scale reproducibility, *Biomass and Bioenergy*. 87 (2016) 55–60. doi:10.1016/j.biombioe.2016.02.015.
- [8] G. Prochazkova, I. Safarik, T. Branyik, Harvesting microalgae with microwave synthesized magnetic microparticles, *Bioresource Technology*. 130 (2013) 472–477. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.060.
- [9] G. Singh, S.K. Patidar, Microalgae harvesting techniques: A review, *Journal of Environmental Management*. 217 (2018) 499–508. doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.010.
- [10] D. Vandamme, S.C.V. Pontes, K. Goiris, I. Foubert, L.J.J. Pinoy, K. Muylaert, Evaluation of electro-coagulation-flocculation for harvesting marine and freshwater microalgae, *Biotechnology Bioengineering*. 108 (2011) 2320–2329. doi:10.1002/bit.23199.
- [11] S. Gao, J. Yang, J. Tian, F. Ma, G. Tu, M. Du, Electro-coagulation-flotation process for algae removal, *Journal of Hazardous Materials*. 177 (2010) 336–343. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.037.

- [12] G. Shelef, A. Sukenik, M. Green, *Microalgae Harvesting and Processing: A Literature Review*, Springfield, VA, 1984. doi:10.2172/6204677.
- [13] A.J. Dassey, C.S. Theegala, Reducing electrocoagulation harvesting costs for practical microalgal biodiesel production, *Environmental Technology*. 35 (2014) 691–697. doi:10.1080/09593330.2013.842602.
- [14] D.T. Moussa, M.H. El-Naas, M. Nasser, M.J. Al-Marri, A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges, *Journal of Environmental Management*. 186 (2017) 24–41. doi:10.1016/j.jenvman.2016.10.032.
- [15] T.R. Shuman, G. Mason, D. Reeve, A. Schacht, A. Goodrich, K. Napan, J. Quinn, Low-energy input continuous flow rapid pre-concentration of microalgae through electro-coagulation-flocculation, *Chem. Eng. J.* 297 (2016) 97–105. doi:10.1016/j.cej.2016.03.128.
- [16] V. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö, U. Lassi, Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater—A Review, *Green and Sustainable Chemistry*. 03 (2013) 89–121. doi:10.4236/gsc.2013.32013.
- [17] A. Rahmani, D. Zerrouki, L. Djafer, A. Ayrat, Hydrogen recovery from the photovoltaic electroflocculation-flotation process for harvesting *Chlorella pyrenoidosa* microalgae, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 19591–19596. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.123.
- [18] F.L. Souza, S. Cotillas, C. Saéz, P. Cañizares, M.R.V. Lanza, A. Seco, M.A. Rodrigo, Removal of algae from biological cultures: A challenge for electrocoagulation?, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 91 (2016) 82–87. doi:10.1002/jctb.4580.
- [19] N. Fayad, T. Yehya, F. Audonnet, C. Vial, Harvesting of microalgae *Chlorella vulgaris* using electro-coagulation-flocculation in the batch mode, *Algal Research*. 25 (2017) 1–11. doi:10.1016/j.algal.2017.03.015.
- [20] A. Guldhe, R. Misra, P. Singh, I. Rawat, F. Bux, An innovative electrochemical process to alleviate the challenges for harvesting of small size microalgae by using non-sacrificial carbon electrodes, *Algal Research*. 19 (2016) 292–298. doi:10.1016/j.algal.2015.08.014.
- [21] R. Misra, A. Guldhe, P. Singh, I. Rawat, F. Bux, Electrochemical harvesting process for microalgae by using nonsacrificial carbon electrode: A sustainable approach for biodiesel production, *Chemical Engineering Journal*. 255 (2014) 327–333. doi:10.1016/j.cej.2014.06.010.
- [22] R. Misra, A. Guldhe, P. Singh, I. Rawat, T.A. Stenström, F. Bux, Evaluation of operating conditions for sustainable harvesting of microalgal biomass applying electrochemical method using non sacrificial electrodes, *Bioresource Technology*. 176 (2015) 1–7. doi:10.1016/j.biortech.2014.11.014.
- [23] A.I. Barros, A.L. Gonçalves, M. Simões, J.C.M. Pires, Harvesting techniques applied

- to microalgae: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 41 (2015) 1489–1500. doi:10.1016/j.rser.2014.09.037.
- [24] S. Luo, R. Griffith, W. Li, P. Peng, Y. Cheng, P. Chen, M.M. Addy, Y. Liu, R. Ruan, A continuous flocculants-free electrolytic flotation system for microalgae harvesting, *Bioresource Technology*. 238 (2017) 439–449. doi:10.1016/j.biortech.2017.04.061.
- [25] W. Zhou, L. Gao, W. Cheng, L. Chen, J. Wang, H. Wang, W. Zhang, T. Liu, Electro-flotation of *Chlorella* sp. assisted with flocculation by chitosan, *Algal Research*. 18 (2016) 7–14. doi:10.1016/j.algal.2016.05.029.
- [26] J. Kim, B.G. Ryu, K. Kim, B.K. Kim, J.I. Han, J.W. Yang, Continuous microalgae recovery using electrolysis: Effect of different electrode pairs and timing of polarity exchange, *Bioresource Technology*. 123 (2012) 164–170. doi:10.1016/j.biortech.2012.08.010.
- [27] A.K. Lee, D.M. Lewis, P.J. Ashman, Harvesting of marine microalgae by electroflocculation: The energetics, plant design, and economics, *Appl. Energy*. 108 (2013) 45–53. doi:10.1016/j.apenergy.2013.03.003.
- [28] H.M. Maleki, M. Almassi, M. Amin, S. Minaei, Harvesting of microalgae by electro-coagulation-flocculation for biodiesel production: an investigation of the effect of operational parameters and forecast model using response surface methodology, *International Journal of Biosciences*. 6655 (2014) 258–269. doi:10.12692/ijb/4.7.258-269.
- [29] E. Valero, X. Álvarez, Á. Cancela, Á. Sánchez, Harvesting green algae from eutrophic reservoir by electroflocculation and post-use for biodiesel production, *Bioresource Technology*. 187 (2015) 255–262. doi:10.1016/j.biortech.2015.03.138.
- [30] Y.K. Wong, Y.H. Ho, H.M. Leung, K.C. Ho, Y.H. Yau, K.K.L. Yung, Enhancement of *Chlorella vulgaris* harvesting via the electro-coagulation-flotation (ECF) method, *Environmental Science and Pollution Research. Int.* 24 (2017) 9102–9110. doi:10.1007/s11356-016-7856-x.
- [31] D. Parmentier, D. Manhaeghe, L. Baccini, R. Van Meirhaeghe, D.P.L. Rousseau, S. Van Hulle, A new reactor design for harvesting algae through electrocoagulation-flotation in a continuous mode, *Algal Research*. 47 (2020) 101828. doi:10.1016/j.algal.2020.101828.
- [32] F. Baierle, D.K. John, M.P. Souza, T.R. Bjerk, M.S.A. Moraes, M. Hoeltz, A.L.B. Rohlfes, M.E. Camargo, V.A. Corbellini, R.C.S. Schneider, Biomass from microalgae separation by electroflotation with iron and aluminum spiral electrodes, *Chemical Engineering Journal*. 267 (2015) 274–281. doi:10.1016/j.cej.2015.01.031.
- [33] L. Xu, F. Wang, H.Z. Li, Z.M. Hu, C. Guo, C.Z. Liu, Development of an efficient electroflocculation technology integrated with dispersed-air flotation for harvesting microalgae, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 85 (2010) 1504–1507. doi:10.1002/jctb.2457.

- [34] N. Fayad, The application of electrocoagulation process for wastewater treatment and for the separation and purification of biological media, Université Clermont Auvergne, 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01719756>.
- [35] C. Comninellis, G. Chen, eds., *Electrochemistry for the Environment*, Springer New York, New York, NY, 2010. doi:10.1007/978-0-387-68318-8.
- [36] Z. Yin, L. Zhu, S. Li, T. Hu, R. Chu, F. Mo, D. Hu, C. Liu, B. Li, A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: environmental pollution control and future direction, *Bioresource Technology*. Volume 301, 2020. doi:10.1016/j.biortech.2020.122804.
- [37] A. Pugazhendhi, S. Shobana, P. Bakonyi, N. Nemestóthy, A. Xia, R. Banu J, G. Kumar, A review on chemical mechanism of microalgae flocculation via polymers, *Biotechnol. Reports*. 21 (2019) e00302. doi:10.1016/j.btre.2018.e00302.
- [38] M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process, *Journal of Hazardous Materials*. B131 (2006) 118–125.
- [39] A. Golzary, S. Imanian, M.A. Abdoli, A. Khodadadi, A. Karbassi, A cost-effective strategy for marine microalgae separation by electro-coagulation-flotation process aimed at bio-crude oil production: Optimization and evaluation study, *Separation and Purification Technology*. 147 (2015) 156–165. doi:10.1016/j.seppur.2015.04.011.
- [40] S. Gao, M. Du, J. Tian, J. Yang, J. Yang, F. Ma, J. Nan, Effects of chloride ions on electro-coagulation-flotation process with aluminum electrodes for algae removal, *Journal of Hazardous Material*. 182 (2010) 827–834. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.114.
- [41] D.W. Sparling, T.P. Lowe, Environmental hazards of aluminum to plants, invertebrates, fish, and wildlife., *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 145 (1996) 1–127. doi:10.1007/978-1-4612-2354-2\_1.
- [42] S.C. Bondy, The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue, *NeuroToxicology*. 31 (2010) 575–581.
- [43] T.M. Chiroma, R.O. Ebebele, Comparative Assessment Of Heavy Metal Levels In Soil, Vegetables And Urban Grey Waste Water Used For Irrigation In Yola And Kano, *Int. Ref. J. Eng. Sci. ISSN. 3* (2014) 2319–183.
- [44] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 199–210. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.009.
- [45] A. Papazi, P. Makridis, P. Divanach, Harvesting *Chlorella minutissima* using cell coagulants, *J. Appl. Phycol.* 22 (2010) 349–355. doi:10.1007/s10811-009-9465-2.



- [46] E. Poelman, N. De Pauw, B. Jeurissen, Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae, *Resour. Conserv. Recycl.* 19 (1997) 1–10. doi:10.1016/S0921-3449(96)01156-1.
- [47] R. V. Pearsall, R.L. Connelly, M.E. Fountain, C.S. Hearn, M.D. Werst, R.E. Hebner, E.F. Kelley, Electrically dewatering microalgae, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 18 (2011) 1578–1583. doi:10.1109/TDEI.2011.6032827.
- [48] C.T. Matos, M. Santos, B.P. Nobre, L. Gouveia, Microalgae biomass harvesting by electro-coagulation, in: *Energy Sustain. 2013, Coimbra, 2013*: pp. 1–6.
- [49] Q. Liu, M. Zhang, T. Lv, H. Chen, A.O. Chika, C. Xiang, M. Guo, M. Wu, J. Li, L. Jia, Energy-producing electro-flocculation for harvest of *Dunaliella salina*, *Bioresour. Technol.* 241 (2017) 1022–1026. doi:10.1016/j.biortech.2017.05.196.
- [50] W. Shi, L. Zhu, Q. Chen, J. Lu, G. Pan, L. Hu, Q. Yi, Synergy of flocculation and flotation for microalgae harvesting using aluminium electrolysis, *Bioresour. Technol.* 233 (2017) 127–133. doi:10.1016/j.biortech.2017.02.084.
- [51] H. Shin, K. Kim, J.Y. Jung, S.C. Bai, Y.K. Chang, J.I. Han, Harvesting of *Scenedesmus obliquus* cultivated in seawater using electro-flotation, *Korean J. Chem. Eng.* 34 (2017) 62–65. doi:10.1007/s11814-016-0251-y.
- [52] P. Das, S. Khan, M. Thaher, M. AbdulQuadir, S.K. Hoekman, H. Al-Jabri, Effect of harvesting methods on the energy requirement of *Tetraselmis* sp. biomass production and biocrude yield and quality, *Bioresour. Technol.* 284 (2019) 9–15. doi:10.1016/j.biortech.2019.03.118.

## 9. Ringraziamenti

Il mio riconoscimento a Elena Ficara, Simone Visigalli e Andrea Turolla, per le idee, i consigli e la pazienza, e senza i quali questo progetto non sarebbe stato possibile.

Giunta finalmente alla fine di questa strada in salita devo dire infinitamente grazie ai miei genitori e a Peppi, perché senza la loro spinta non mi sarei mai sognata, ormai sei anni fa, di intraprendere questo percorso; grazie soprattutto per non aver permesso di buttarmi giù alla fine di ogni esame andato male.

A Fabio, che ormai da quattro anni sopporta la mia testa dura, nonostante la sua poca pazienza.

A tutti i miei amici, politecnici e non, in particolare a Marta, Federica, Riccardo e Patrick, che sono stati un bel sostegno in questi ultimi tre anni. Un ringraziamento speciale anche a Chiara, che sono certa rimarrà una presenza costante, e a Giorgia, con cui non servono parole.