

# Dalla *Spirulina* all'energia elettrica

Uno studio sullo sfruttamento del diossigeno prodotto dalla *Spirulina* per rigenerare il catolita di una cella RedOx a flusso



Martino Camponovo & Ramon Fitze

Lavoro di maturità in Chimica

Docenti Nadia Lupatini e Paolo Lubini

2021

Liceo Cantonale di Lugano 2



# Indice

<b>1. ABSTRACT .....</b>	<b>1</b>
<b>2. PREMESSA .....</b>	<b>2</b>
<b>3. INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
3.1 <i>SPIRULINA SP.</i> .....	3
3.1.1 <i>Introduzione</i> .....	3
3.1.2 <i>Breve storia della scoperta della Spirulina sp.</i> .....	3
3.1.3 <i>Spirulina come "superfood"</i> .....	5
3.1.4 <i>Capacità nutrizionali della Spirulina platensis</i> .....	6
3.1.5 <i>Biologia della Spirulina platensis</i> .....	8
3.2 <i>COLTIVAZIONE DELLA SPIRULINA</i> .....	9
3.2.1 <i>Introduzione</i> .....	9
3.2.2 <i>Condizioni ottimali di crescita</i> .....	10
3.2.3 <i>Coltivazione commerciale e di massa</i> .....	11
3.2.4 <i>Coltivazione in laboratorio</i> .....	11
3.3 <i>PRODUZIONE DI DIOSSIGENO</i> .....	12
3.4 <i>REDOX</i> .....	12
3.4.1 <i>Terminologia</i> .....	13
3.4.2 <i>La serie elettrochimica</i> .....	13
3.4.3 <i>Celle elettrochimiche</i> .....	15
3.4.4 <i>Celle elettrolitiche</i> .....	16
3.4.5 <i>Cinetica</i> .....	17
3.5 <i>CELLA REDOX A FLUSSO</i> .....	17
3.5.1 <i>Panoramica sui vari modelli di celle RedOx a flusso</i> .....	18
3.5.2 <i>Funzionamento di una cella RedOx a flusso</i> .....	19
3.5.3 <i>Cella RedOx a flusso ibrida</i> .....	20
3.5.4 <i>Vantaggi</i> .....	21
3.6 <i>CELLA BLU DI METILENE - ZINCO</i> .....	21
3.6.1 <i>Elenco delle sostanze attive e dei materiali coinvolti nella reazione</i> .....	21
3.6.2 <i>La reazione complessiva</i> .....	22
3.6.3 <i>La reazione complessiva di ricarica</i> .....	23
3.6.4 <i>pH della reazione</i> .....	24
<b>4. PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>25</b>
4.1 <i>LA COLTURA DI SPIRULINA CON IL ZARROUK'S MEDIUM</i> .....	25
4.1.1 <i>Materiali</i> .....	25
4.1.2 <i>Metodologia</i> .....	25
4.1.3 <i>Risultati</i> .....	26
4.1.4 <i>Discussione dei risultati</i> .....	27
4.2 <i>CATTURA DEL DIOSSIGENO</i> .....	27
4.2.1 <i>Materiali</i> .....	27
4.2.2 <i>Metodologia</i> .....	27
4.2.3 <i>Risultati</i> .....	28
4.2.4 <i>Discussione dei risultati</i> .....	29
4.3 <i>COSTRUZIONE DELLA CELLA REDOX IBRIDA A FLUSSO</i> .....	29
4.3.1 <i>Materiali per la modifica del pH della soluzione</i> .....	29
4.3.2 <i>Metodologia</i> .....	30
4.3.3 <i>Risultati</i> .....	30
4.3.4 <i>Discussione dei risultati</i> .....	30
4.3.5 <i>Materiali per la costruzione definitiva della cella</i> .....	30
4.3.6 <i>Metodologia</i> .....	31
4.3.7 <i>Risultati</i> .....	34

4.3.8 <i>Discussione dei risultati</i> .....	36
<b>5. CONCLUSIONI</b> .....	<b>38</b>
<b>6. FUTURI SVILUPPI</b> .....	<b>39</b>
6.1 <i>SPIRULINA</i> .....	39
6.2 <i>REDOX</i> .....	39
6.3 <i>SISTEMA COMPLETO</i> .....	39
<b>7. APPENDICI</b> .....	<b>40</b>
7.1 <i>LA COLTURA DI SPIRULINA</i> .....	40
7.1.1 <i>Materiali per avviare la coltura</i> .....	40
7.1.2 <i>Metodologia</i> .....	40
7.1.3 <i>Materiali per le osservazioni al microscopio ottico</i> .....	40
7.1.4 <i>Metodologia</i> .....	40
7.1.5 <i>Risultati</i> .....	40
7.1.6 <i>Discussione dei risultati</i> .....	41
7.1.7 <i>Materiali per il filtraggio della coltura</i> .....	41
7.1.8 <i>Metodologia</i> .....	42
7.1.9 <i>Materiali per la separazione della coltura</i> .....	42
7.1.10 <i>Metodologia</i> .....	42
7.1.11 <i>Materiale per la misura dell'assorbanza</i> .....	42
7.1.12 <i>Metodologia</i> .....	42
7.1.13 <i>Risultati</i> .....	43
7.1.14 <i>Discussione dei risultati</i> .....	43
7.2 <i>BIOREATTORE</i> .....	47
7.2.1 <i>Metodologia per la costruzione</i> .....	47
7.2.2 <i>Problematiche iniziali</i> .....	47
7.3 <i>ESPERIMENTI INIZIALI REDOX</i> .....	48
7.3.1 <i>Materiali per l'esperimento RedOx con l'ausilio di un kit didattico</i> .....	48
7.3.2 <i>Metodologia</i> .....	48
7.3.3 <i>Risultati</i> .....	49
7.3.4 <i>Discussione dei risultati</i> .....	49
7.4 <i>ESPERIMENTI DI OTTIMIZZAZIONE DELLA REAZIONE DI RIDUZIONE</i> .....	50
7.4.1 <i>Materiali per l'esperimento di ottimizzazione</i> .....	50
7.4.2 <i>Metodologia</i> .....	50
7.4.3 <i>Risultati</i> .....	50
7.4.4 <i>Discussione dei risultati</i> .....	51
7.5 <i>ALTRI TENTATIVI DI COSTRUZIONE DELLA CELLA</i> .....	52
7.5.1 <i>Materiali per il primo tentativo di costruzione della cella RedOx ibrida a flusso</i> .....	52
7.5.2 <i>Metodologia</i> .....	52
7.5.3 <i>Risultati</i> .....	53
7.5.4 <i>Discussione dei risultati</i> .....	54
7.5.5 <i>Materiali per il secondo tentativo di costruzione della cella</i> .....	54
7.5.6 <i>Metodologia</i> .....	54
7.5.7 <i>Risultati</i> .....	55
7.5.8 <i>Discussione dei risultati</i> .....	56
<b>RINGRAZIAMENTI</b> .....	<b>57</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>58</b>

## Indice delle figure

<b>Figura 1:</b> Giovane donna che sta stendendo la Spirulina per farla seccare. <sup>13</sup> .....	4
<b>Figura 2:</b> Spirulina osservata al microscopio.....	8
<b>Figura 3:</b> Illustrazione vettoriale della struttura interna di un cianobatterio <sup>49</sup> .....	9
<b>Figura 4:</b> Cella elettrochimica zinco – rame <sup>63</sup> .....	15
<b>Figura 5:</b> Cella elettrolitica <sup>64</sup> .....	16
<b>Figura 6:</b> Un diagramma schematico di una batteria a flusso RedOx <sup>68</sup> .....	18
<b>Figura 7:</b> Influenza del pH sulla stabilità delle coppie RedOx, si può notare il range disponibile per una cella utilizzante come solvente H <sub>2</sub> O <sup>69</sup> .....	20
<b>Figura 8:</b> Leuco- (sinistra) e blu di metilene (destra) .....	22
<b>Figura 9:</b> Rappresentazione schematica della reazione di scaricamento <sup>80</sup> .....	23
<b>Figura 10:</b> Rappresentazione schematica della cella RedOx a flusso.....	24
<b>Figura 11:</b> Avvio di una nuova coltura con il Zarrouk's medium .....	26
<b>Figura 12:</b> pH iniziale della coltura .....	26
<b>Figura 13:</b> Confronto della coltura a distanza di 6 giorni .....	27
<b>Figura 14:</b> Metodi per la cattura di diossigeno .....	28
<b>Figura 15:</b> Diossigeno catturato.....	28
<b>Figura 16:</b> Reazione tra polvere di zinco e blu di metilene in ambiente acido.....	30
<b>Figura 17:</b> Versione definitiva della cella RedOx ibrida a flusso.....	32
<b>Figura 18:</b> Cella RedOx con sistema di misura (in alto a destra la resistenza, in basso a destra le sonde con le rispettive interfacce sulla sinistra).....	33
<b>Figura 19:</b> Cambiamento di colore nella soluzione di blu di metilene .....	34
<b>Figura 20:</b> Versione definitiva della cella RedOx ibrida a flusso durante il funzionamento.....	35
<b>Figura 21:</b> Misura di corrente e tensione .....	35
<b>Figura 22:</b> Grafico della tensione (mV) a diverse resistenze in funzione del tempo .....	36
<b>Figura 23:</b> Grafico della corrente (mA) a diverse resistenze in funzione del tempo .....	36
<b>Figura 24:</b> Osservazioni al microscopio ottico .....	41
<b>Figura 25:</b> colorimetria del 28 maggio 2021 .....	43
<b>Figura 26:</b> Bioreattore.....	47
<b>Figura 27:</b> Primi esperimenti con le celle RedOx grazie al kit didattico Elektrochemie.....	48
<b>Figura 28:</b> Corrente tra elettrodo di zinco e di grafite .....	49
<b>Figura 29:</b> Risultati esperimento ottimizzazione in ambiente acido della reazione.....	51
<b>Figura 30:</b> Girandola con il foglio di grafite.....	52
<b>Figura 31:</b> Primo tentativo di costruzione della cella RedOx.....	53
<b>Figura 32:</b> Primo tentativo di costruzione della cella .....	54
<b>Figura 33:</b> Secondo tentativo di costruzione della cella RedOx .....	55
<b>Figura 34:</b> Soluzione di leuco blu di metilene .....	56

## Indice delle tabelle

<b>Tabella 1:</b> Quantità di proteine grezze nella Spirulina e in altri cibi <sup>42</sup> .....	6
<b>Tabella 2:</b> Vitamine nella Spirulina in polvere <sup>17,41</sup> .....	7
<b>Tabella 3:</b> Composizione di acidi grassi nella polvere di Spirulina <sup>45</sup> .....	7
<b>Tabella 4:</b> Minerali nella polvere di Spirulina <sup>17</sup> .....	8
<b>Tabella 5:</b> Composizione dei Zarrouk's media <sup>55</sup> .....	10
<b>Tabella 6:</b> Valori studiati di ogni parametro per la produzione di Spirulina platensis <sup>56</sup> .....	10
<b>Tabella 7:</b> Produzione di Spirulina platensis (biomassa raccolta) in rapporto a diverse condizioni di agitazione, luce, azoto, micronutrienti durante un periodo di 15 giorni <sup>56</sup> .....	11
<b>Tabella 8:</b> Serie elettrochimica .....	14
<b>Tabella 9:</b> Colorimetria del 28 maggio 2021 .....	43
<b>Tabella 10:</b> Assorbanza prima e dopo il filtraggio.....	43
<b>Tabella 11:</b> misura dell'assorbanza nella coltura del bioreattore .....	45
<b>Tabella 12:</b> misura dell'assorbanza all'interno del beker.....	46

## **1. Abstract**

Mankind is currently struggling with what is widely described as the problem of the century - global warming. The fight against this phenomenon has therefore become vitally important in recent years. There are many areas of our way of life in which mankind must take direct action to curb this disaster. These include the use of renewable energy sources and food production that is more respectful of our planet.

The goal of our work is to construct a system that integrates a RedOx cell and a culture of edible algae, so that the dioxygen released during their growth can be used to produce electrical energy inside the RedOx cell. The algae used belong to the *Spirulina* genus and have excellent nutritional values. During the photosynthetic process, the algae take CO<sub>2</sub> from the Earth's atmosphere (which is another advantage, since carbon dioxide is considered one of the most problematic greenhouse gases at the moment) and release dioxygen. The dioxygen produced would then be used to regenerate the catholyte of a hybrid RedOx flow cell using zinc and methylene blue, which are non-toxic and relatively easily available materials. This type of cell is fairly new, and its potential has not yet been fully explored.

## 2. Premessa

La nostra idea iniziale per il lavoro di maturità era quella di studiare i cibi del futuro. L'Organizzazione delle Nazioni Unite (ONU), attraverso il programma "Sustainable Development Goals (SDGs)" (Obiettivi di sviluppo sostenibile)<sup>1</sup>, ha definito lo sviluppo di un'agricoltura sostenibile e la sicurezza alimentare come uno dei 17 obiettivi che l'umanità dovrebbe raggiungere entro il 2030.<sup>2</sup> Questo tema è quindi di grande attualità oggi e l'attenzione della società riguardo ai cibi innovativi comincia a crescere. In questi ultimi anni sono apparsi sugli scaffali dei nostri supermercati sempre più prodotti ad alto contenuto di proteine vegetali: è concentrando le nostre ricerche in questo ambito che ci siamo imbattuti in un articolo dell'Agenzia Spaziale Europea (ESA): "*Food From Spirulina experiment underway*"<sup>3</sup>. L'ESA è infatti interessata alla coltivazione della *Spirulina* a bordo della Stazione Spaziale Internazionale (ISS) in quanto essa potrebbe fornire proteine e diossigeno agli astronauti durante le loro missioni. Essendo un cianobatterio fotosintetico, la *Spirulina* utilizza l'anidride carbonica presente nell'acqua per svolgere la fotosintesi, producendo così diossigeno gassoso, fondamentale per la sopravvivenza umana.

Durante una discussione con il nostro docente è poi emersa l'idea di un possibile ulteriore impiego del diossigeno prodotto dalle alghe, ovvero quello di utilizzarlo per produrre energia elettrica. Come ben si sa anche la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili è uno dei temi più dibattuti in questi tempi. Il settimo obiettivo della campagna SDGs dell'ONU riguarda proprio questo argomento: "*Garantire l'accesso all'energia a prezzo accessibile, affidabile, sostenibile e moderna per tutti*"<sup>4</sup>. È nata così l'idea di costruire una cella RedOx a flusso, un sistema piuttosto nuovo, le cui potenzialità non sono ancora state del tutto esplorate. L'idea da cui siamo partiti è quindi stata quella di sfruttare la coltivazione delle alghe sia per ottenere cibo che per recuperare il diossigeno prodotto per ricaricare una cella elettrochimica ibrida a flusso. Le alghe sono inoltre esseri viventi con un impatto di emissioni di gas ad effetto serra neutro. Esse sono infatti in grado di fissare CO<sub>2</sub>, il quale verrebbe poi rilasciato nuovamente nell'atmosfera solo durante la decomposizione diretta o indiretta delle alghe.



## **3. Introduzione**

In questa prima parte del lavoro verranno affrontati separatamente alcuni aspetti teorici riguardanti alcune proprietà, e la coltivazione, della *Spirulina* e alcune caratteristiche delle celle RedOx a flusso. Nel capitolo successivo verranno invece descritti alcuni esperimenti svolti durante la ricerca, corredati dall'esposizione e dalla discussione dei risultati.

### **3.1 *Spirulina sp.***

Il seguente capitolo si occupa di fornire una descrizione dell'alga (o meglio del cianobatterio) utilizzata nella parte sperimentale per la produzione di diossigeno. Verranno in particolare sottolineati gli aspetti nutrizionali della *Spirulina*, in quanto il lavoro ha anche come scopo lo studio della produzione di cibo in maniera ecosostenibile. Vista la difficoltà nella differenziazione tra le varie specie di *Spirulina* si è deciso di omettere il nome completo nei casi in cui la distinzione risulta particolarmente ardua, indicando semplicemente il genere (*Spirulina*), in alcuni casi accompagnato da *sp.*, indicante la specie ignota.

#### **3.1.1 Introduzione**

La *Spirulina* (*Arthrospira*) appartiene ai batteri fotosintetici ossigenati che ricoprono i gruppi Cianobatteri e Prochlorali.<sup>5</sup> È un cianobatterio che forma colonie di svariati individui, ed è caratterizzato da una forma a spirale.<sup>6</sup> Essi si trovano generalmente nelle regioni tropicali e subtropicali in corpi d'acqua caldi con alto contenuto di carbonati/bicarbonati e che presentano pH e salinità elevati.<sup>6</sup>

La *Spirulina* è stata uno dei primi organismi presenti sulla terra ad acquisire la capacità di svolgere la fotosintesi, e si pensa sia l'organismo da cui derivano molte delle piante che conosciamo noi oggi.<sup>7</sup> È presente sul nostro pianeta da 3.5 miliardi di anni, e più in particolare cresce spontaneamente da milioni di anni in Africa e Sud America.<sup>8</sup> In molti paesi dell'Africa viene utilizzata dall'uomo come alimento in virtù del suo alto contenuto proteico: viene raccolta dall'acqua naturale, essiccata e quindi mangiata.<sup>9</sup> La polvere che si ottiene è spesso aggiunta alla pasta, al pane, e ad altri prodotti del forno ma anche a condimenti, patatine, formaggi, cioccolato, gelati, caramelle e miele. La *Spirulina* viene aggiunta anche a molte bevande.<sup>8</sup>

La *Spirulina* sembra avere un notevole potenziale di sviluppo, specialmente come coltura su piccola scala per il miglioramento nutrizionale, lo sviluppo di mezzi di sussistenza e la mitigazione ambientale. Le statistiche della pesca della FAO (FishStat)<sup>10</sup> suggeriscono la crescente importanza di questo prodotto.<sup>9</sup> Al giorno d'oggi, viene solitamente coltivata in piantagioni su larga scala e oltre il 70% del mercato globale della *Spirulina* è destinato a integratori alimentari, integratori per mangimi per bovini e consumo umano.<sup>11</sup>

#### **3.1.2 Breve storia della scoperta della *Spirulina sp.***

La *Spirulina* è stata isolata per la prima volta da un campione di acqua dolce nel 1827 da Turpin.<sup>6</sup> Nel 1892 gli studi di Stizenberger sulle forme asettiche e settali dividono il cianobatterio rispettivamente nel genere *Spirulina* e nel genere *Arthrospira*. Successivamente, i membri di entrambi i generi vengono riuniti sotto la designazione *Spirulina*.

Il primo a descrivere e a studiare dettagliatamente il microorganismo è stato però il fitologo francese Dangeard che nel 1940 descrisse in una comunicazione alla Linnean Society di Bordeaux un campione ricevuto dal sig. Crdach, farmacista delle truppe coloniali francesi di stanza a Fort Lamy, a quel tempo in Africa equatoriale francese e ora nella Repubblica del Ciad.<sup>6</sup> Questo campione proveniva dal mercato di Massakong, un villaggio situato ad una cinquantina di chilometri a est del lago Ciad. Questo prodotto è conosciuto dalle persone del luogo con il nome di "*dihé*".<sup>12</sup>

Questo cibo è stato ottenuto come segue:

“Delle alghe microscopiche che galleggiano sulla superficie delle acque, costituiscono un fiore d’acqua, sono raccolte e deposte sui bordi dove si seccano, formando così una specie di crosticina piuttosto spessa. Questa crosta indurita e fatta a pezzi costituisce senza ulteriori passaggi il *dihé*.”<sup>12</sup> (**Figura 1**).

**Figura 1:** Giovane donna che sta stendendo la Spirulina per farla seccare.<sup>13</sup>



Chad. @Sébastien Moriset

Studiando i campioni di *dihé*, Dangeard ha concluso che essa era "una parea di un'alga blu filamentosa a forma di spirale". L'alga era *Arthrospira platensis* (*Spirulina*).<sup>6</sup>

L'organismo in questione era già stato però identificato in precedenza dal biologo Florence Rich come costituente principale del phytoplankton presente in numerosi laghi della Rift Valley nell'Africa dell'Est.<sup>14</sup>

Circa 25 anni dopo, J. Leonard (un botanico che ha partecipato alla spedizione Trans-sahariana belga), cercando prodotti vegetali nei mercati locali nei dintorni di Fort Lamy, ha trovato una "curiosa sostanza verde-bluastro, venduta come biscotti secchi".<sup>15</sup> Leonard ha così riscoperto la *dihé* e ha confermato che è composta quasi completamente da biomassa algale (*S. platensis*) essiccata, raccolta dalle acque dei laghi alcalini della regione subdesertica del Kanem a nordest del lago Chad. Leonard e il suo collega Compère hanno confermato il rapporto di Dangeard riguardo al consumo del *dihé* come companatico dalle popolazioni locali, e hanno praticato le prime analisi chimiche che hanno rivelato un altissimo contenuto proteico della biomassa algale secca, più del 50%.<sup>6</sup>

Questo valore secondo le ricerche condotte dall'Institut Francaise du Petrole è sottostimato, infatti le ricerche condotte su un campione allevato in laboratorio mostrano che questi valori sono ben più alti: dal 62 al 68% della biomassa algale.<sup>16</sup> Più o meno nello stesso periodo una compagnia petrolifera (Sosa Texcoco) richiese assistenza per definire meglio una fioritura algale verificatasi nei loro stabilimenti presso il lago Texcoco nei dintorni di Città del Messico.<sup>17</sup> I conseguenti studi effettuati dalla compagnia francese culminarono con la fondazione del primo stabilimento di coltura intensiva della *Spirulina*.<sup>15</sup>

Da allora la produzione mondiale di *Spirulina* è continuata a crescere; crescita che secondo alcune stime registrerà tra il 2021 e il 2028 un Compound Annual Growth Rate (CAGR) del 13.2% raggiungendo i 968.6 milioni di dollari nel 2028. In termini di volume, si aspetta per il mercato della *Spirulina* un CAGR di 18.1% dal 2021 al 2028 fino a raggiungere 98'768.5 tonnellate nel 2028.<sup>18</sup>

### 3.1.3 *Spirulina* come “superfood”

Le generazioni presenti e future vivranno in un mondo diverso, caratterizzato da nuovi equilibri ambientali, sociali, economici e geopolitici. Una conseguenza di questi nuovi equilibri potrebbe essere, per esempio, il cibo non più disponibile senza restrizioni. Tanto più, come avverte l'associazione senza scopo di lucro Oxfam, la recente crisi del COVID-19 ha aggravato la situazione.<sup>19</sup> Milioni di persone in tutto il mondo sono spinte verso la fame dalla pandemia, anche nei paesi più ricchi. Un cambiamento radicale nelle nostre abitudini alimentari è imperativo e richiede una visione a lungo termine.<sup>20</sup> Questo è ciò che l'ONU sta cercando di applicare ormai da diverso tempo attraverso gli obiettivi di sviluppo sostenibile,<sup>1</sup> in particolare gli obiettivi 2<sup>2</sup> e 12<sup>21</sup>, rispettivamente “*Porre fine alla fame, raggiungere la sicurezza alimentare, migliorare l'alimentazione e promuovere l'agricoltura sostenibile*” e “*Garantire modelli di consumo e produzione sostenibili*”.

La *Spirulina* potrebbe in parte contribuire alla soluzione del problema alimentare delle future generazioni. Essa è infatti considerata da molti un “superfood” per alcune sue caratteristiche di seguito elencate:

- **Caratteristiche chimiche:** la *Spirulina* ha un alto contenuto di proteine, pari a circa il 60-70% del suo peso secco, e contiene una dose equilibrata di carboidrati (12-25%), lipidi e aminoacidi essenziali (18%). È anche una ricca fonte di vitamine (Vitamina E, Vitamina B12) e pigmenti (Carotenoidi, Clorofilla a, Ficocianina). La *Spirulina* contiene molti minerali, tra cui calcio, magnesio, fosforo, sodio, potassio e ferro, che vengono tutti assorbiti più facilmente dall'organismo.<sup>22</sup> (Le capacità nutrizionali verranno più dettagliatamente descritte nel capitolo [3.1.4](#))
- **Coltivazione:** la *Spirulina* permette di ottenere più nutrimento per acro di coltivazione di qualsiasi altro alimento. Inoltre, non necessita di terreno particolarmente fertile. A parità di massa di proteine ottenute, le colture di *Spirulina* utilizzano 1/3 dell'acqua rispetto alle colture di soia, 1/5 rispetto a quelle di mais e solo 1/50 dell'acqua necessaria per produrre proteine da carne bovina.<sup>23</sup>
- **Costi:** la *Spirulina* ha un costo di produzione relativamente basso, che si aggira intorno ai 5,96 CHF/kg per una resa media di 7 g/m<sup>2</sup>/giorno e un consumo di energia elettrica di 3,51 kWh/kg in coltivazioni aperte.<sup>24</sup> Questo è più o meno la metà del costo di produzione della carne di alta qualità.

Per questi motivi molti esperti sostengono che la *Spirulina* possa essere il cibo perfetto per sostenere un mondo confrontato con una crisi alimentare.<sup>25</sup>

Negli ultimi 40 anni, numerosi progetti umanitari e commerciali hanno già coinvolto la coltivazione della *Spirulina* in paesi in via di sviluppo, tra cui Messico, Myanmar, Thailandia, India, Cambogia, Costa Rica, Ecuador, Togo, Ciad, Madagascar, Niger e Burkina Faso. La coltivazione di questo cianobatterio fotosintetico con tecniche tradizionali a basso costo si è rivelata efficace come rimedio contro la malnutrizione cronica e un contributo essenziale per alcune economie regionali.<sup>26</sup>

L'organizzazione delle Nazioni unite per l'alimentazione e l'agricoltura (FAO)<sup>27</sup> ha notato questo tipo di progetti e sta ora monitorando gli investimenti e i metodi di comunicazione necessari, nonché la possibilità di creare ulteriori progetti pilota con le comunità dei paesi in via di sviluppo.<sup>28</sup>

Tuttavia la *Spirulina* non ha ancora ricevuto la seria considerazione che merita come coltura potenzialmente chiave nelle zone costiere e alcaline dove l'agricoltura tradizionale è in difficoltà, soprattutto sotto l'influenza crescente della salinizzazione dei terreni e della scarsità d'acqua.<sup>9</sup>

Alcuni studi hanno dimostrato che una dieta a base di *Spirulina* presenta effetti curativi riguardo ad alcune patologie. Essa ha infatti proprietà ipolipidemiche<sup>29</sup>, ipoglicemizzanti<sup>30</sup> e antiipertensive<sup>31</sup>. Alcuni studi eseguiti su un campione di ratti suggeriscono inoltre che la *Spirulina* aumenta l'attività lipoproteica della lipasi<sup>32</sup> e la secrezione pancreatica di insulina<sup>33</sup>. Quest'ultimo effetto è stato osservato

anche nei topi trattati con ficocianina isolata dalla *Spirulina* ed è stato accompagnato da una diminuzione del colesterolo, dei trigliceridi e della malondialdeide e da un aumento della capacità antiossidante totale del siero<sup>34</sup>.

Tutti questi effetti potrebbero essere considerati utili nella prevenzione della sindrome metabolica. Infatti, secondo l'Organizzazione mondiale della sanità (OMS)<sup>35</sup>, l'alto livello di trigliceridi sierici, il basso livello di colesterolo HDL (siero ad alta densità), ipertensione e glicemia elevata a digiuno sono quattro dei cinque fattori di rischio (tre su cinque richiesti) per la diagnosi della sindrome metabolica.<sup>36,37</sup>

La *Spirulina* possiede anche proprietà antiossidanti e antiinfiammatorie, derivanti dai molti ingredienti bioattivi funzionali come i fitochimici fenolici<sup>38,39</sup> e la ficobiliproteina C-ficocianina.<sup>40</sup>

### 3.1.4 Capacità nutrizionali della *Spirulina platensis*

Come già riportato in precedenza la *Spirulina* è conosciuta soprattutto per i suoi alti livelli di proteine. Il contenuto proteico della *Spirulina* varia infatti tra il 50% e il 70% del suo peso secco. Questi livelli sono del tutto eccezionali, anche tra i microorganismi. Le migliori fonti di proteine vegetali raggiungono solo la metà di questi livelli; ad esempio, la farina di soia contiene “solo” il 35% di proteine grezze.<sup>41</sup> Nella **Tabella 1** si può notare la percentuale di proteine presenti nella *Spirulina* confrontati con i valori di altri cibi.

**Tabella 1:** Quantità di proteine grezze nella *Spirulina* e in altri cibi<sup>42</sup>

Tipo di cibo	Proteine grezze %
Polvere di <i>Spirulina</i>	65
Uovo secco	47
Lievito di birra	45
Latte scremato in polvere	37
Farina di soia integrale	36
Formaggio Parmigiano Reggiano	36
Farina di soia	35
Germe di grano	27
Arachidi	26
Pollo	24
Pesce	22
Carne di manzo	22

Da un punto di vista qualitativo le proteine della *Spirulina* sono complete, poiché sono presenti tutti gli aminoacidi essenziali. Tra questi aminoacidi quelli presenti in concentrazione minore sono gli aminoacidi solforati metionina e cisteina.<sup>16,43</sup> Per avere una dieta ottimale sarebbe pertanto necessario procedere con l'integrazione di una buona fonte di aminoacidi solforati ed eventualmente anche lisina e/o istidina. Ad esempio, cereali come riso, frumento e miglio, o certi semi oleosi come il sesamo dovrebbero essere ottimi integratori. Le popolazioni del Ciad che si nutrono di *Spirulina* la utilizzano con il miglio, che è particolarmente ricco di metionina e cisteina.<sup>43</sup>

Oltre alle proteine, la *Spirulina* contiene alti livelli di vitamine: il beta-carotene per esempio rappresenta l'80% dei carotenoidi presenti nella *Spirulina*, il resto è costituito principalmente da fisoxantina e criptoxantina. Ogni chilogrammo di *Spirulina* secca contiene tra 700 e 1700 mg di beta-carotene e circa 100 mg di criptoxantina; questi due carotenoidi sono convertibili in vitamina A dai mammiferi. Negli adulti il fabbisogno di vitamina A è stimato a circa 1 mg al giorno, uno o due grammi di *Spirulina* sono quindi sufficienti per coprirne il fabbisogno giornaliero.<sup>43</sup>

La *Spirulina* secca contiene 50-190 mg/kg di vitamina E,<sup>43</sup> un livello paragonabile a quello del germe di grano. Il fabbisogno giornaliero di vitamina E è stimato a 15 UI o 12 mg di tocoferoli liberi.<sup>41</sup>

Vale la pena inoltre sottolineare il contenuto eccezionalmente elevato di vitamina B12 (cobalamina). La vitamina B12 è di gran lunga la più difficile da ottenere in una dieta senza carne poiché nessuna pianta alimentare comune la contiene. La *Spirulina* è quattro volte più ricca di composti B12 del fegato crudo, a lungo proposto come la migliore fonte di questi composti.

La **Tabella 2** presenta i valori delle vitamine presenti nella *Spirulina* in polvere e il fabbisogno giornaliero per un uomo tra i 24 e i 25 anni.

**Tabella 2:** Vitamine nella *Spirulina* in polvere<sup>17,41</sup>

Vitamine	mg/100 g	Fabbisogno giornaliero (mg) (adulto 24-25 anni)
Provitamina A	2.330.000 IU kg <sup>-1</sup>	1.0
β-carotene	140	1.0
Vitamina E	100 α-tocoferolo eq:	15 UI
Tiamina B <sub>1</sub>	3.5	1.50
Riboflavina B <sub>2</sub>	4	1.80
Niacina B <sub>3</sub>	14	20.00
Vitamina B <sub>6</sub>	0.8	2.00
Vitamina B12	0.32	0.003
Acido folico	0.01	0.40
Biotina	0.01	0.1-0.3
Acido pantotenico	0.1	6-10
Vitamina K	2.2	0.14

La **Tabella 3** riporta invece i valori degli acidi grassi presenti nella polvere di *Spirulina*, essi sono altrettanto importanti per l'essere umano poiché il nostro corpo non è in grado di produrli. Carenze di acidi grassi possono portare a problematiche serie, potenzialmente anche letali quali per esempio problemi cardiovascolari, diabete di tipo 2, disordini immunitari ed infiammatori.<sup>44</sup>

**Tabella 3:** Composizione di acidi grassi nella polvere di *Spirulina*<sup>45</sup>

Acidi grassi	Acidi grassi (%)
(C <sub>14</sub> ) Acido miristico	0.23
(C <sub>16</sub> ) Acido palmitico	46.07
(C <sub>16:1</sub> )D <sup>9</sup> acido palmitoleico	1.26
(C <sub>18:1</sub> )D <sup>9</sup> Acido oleico	5.26
(C <sub>18:2</sub> )D <sup>9,12</sup> Acido linoleico	17.43
(C <sub>18:3</sub> )D <sup>9,12,15</sup> Acido linolenico	8.87
Altri	20.88

Come si può notare dalla **Tabella 4**, nella polvere di *Spirulina* sono presenti in quantità interessanti minerali come ferro, calcio, fosforo e potassio.

È importante in questo caso sottolineare l'elevato contenuto di ferro, poiché le carenze di quest'ultimo (anemie) sono molto diffuse in particolar modo nelle donne in gravidanza e nei bambini. Le buone fonti alimentari di questo minerale sono rare, quindi la *Spirulina* sarebbe un buon candidato. A titolo di confronto, i cereali integrali, che sono classificati come una delle migliori fonti di ferro, contengono solo 150-250 mg/kg. I cereali sono inoltre ricchi di acidi fitici e polimeri fosfatici che limitano fortemente la biodisponibilità del ferro contenuto, ciò significa che non tutto il ferro contenuto nei cereali può essere correttamente assimilato dall'organismo. Nel caso della *Spirulina*, invece, la biodisponibilità del ferro è stata dimostrata sia nei ratti che nell'uomo. Fonti alternative di ferro esistono e sono abbondanti,



per esempio integratori alimentari somministrati sotto forma di solfato ferroso, i quali però possono rappresentare un problema di tossicità e spesso causare diarrea o altri problemi spesso sottovalutati.<sup>46</sup>

Altri minerali come calcio, fosforo e magnesio si trovano nella *Spirulina* in quantità simili a quelle presenti nel latte.<sup>41</sup>

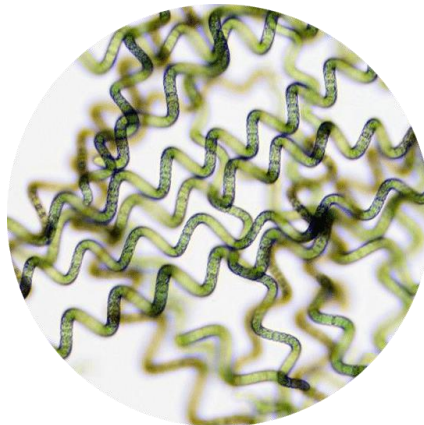
**Tabella 4:** Minerali nella polvere di *Spirulina*<sup>17</sup>

Minerali	mg/100 g
Calcio	700
Cromo	0.28
Rame	1.2
Ferro	100
Magnesio	400
Manganese	5
Fosforo	800
Potassio	1400
Sodio	900
Zinco	3

### 3.1.5 Biologia della *Spirulina platensis*

Al microscopio ottico si può riconoscere la caratteristica principale della *Spirulina*, ovvero quella di essere costituita da cellule arrangiate in tricomi avvolti in una spirale (**Figura 2**). I filamenti sono solitari e fluttuano liberamente. Le cellule apicali possono essere ampiamente arrotondate o appuntite. La larghezza dei tricomi, composti da cellule cilindriche più lunghe che larghe, varia da circa 6 a 12  $\mu\text{m}$ . In molti ceppi di questo cianobatterio, il passo dell'elica varia da 12 a 72  $\mu\text{m}$ . Anche il diametro dell'elica varia da circa 30 a 70  $\mu\text{m}$ .<sup>47,48</sup>

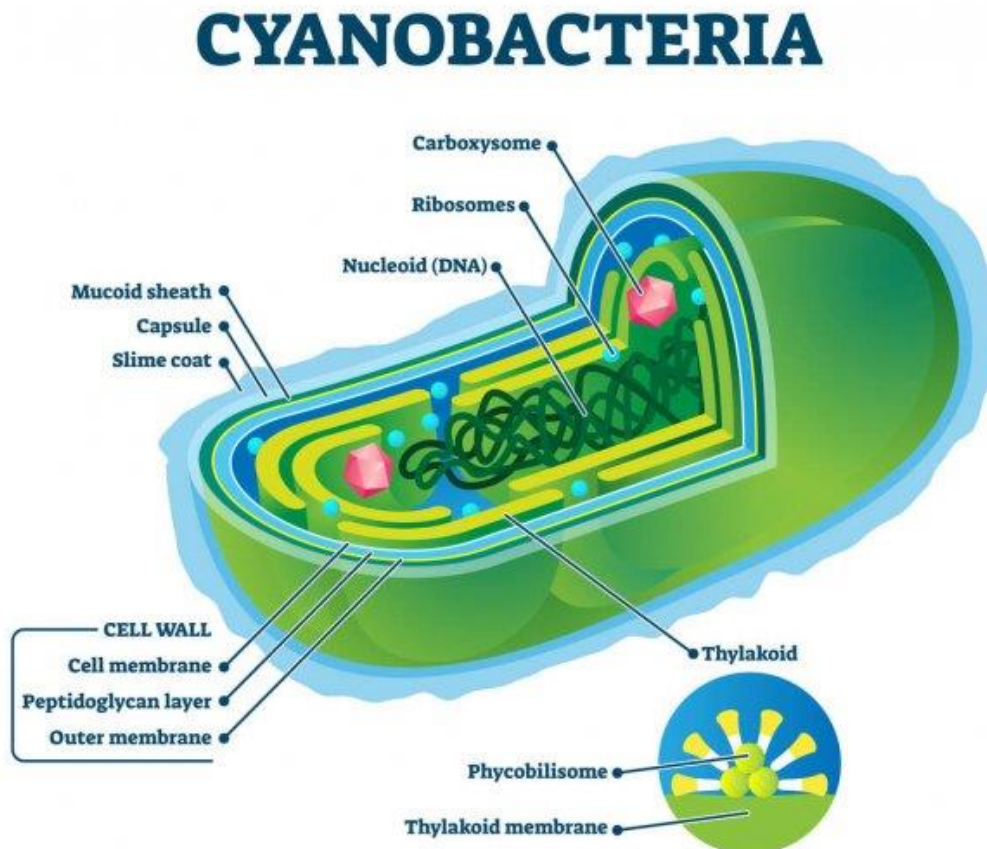
**Figura 2:** *Spirulina* osservata al microscopio



I fattori ambientali, principalmente la temperatura,<sup>48</sup> le condizioni fisiche e chimiche, possono influenzare la geometria dell'elica. Sebbene la forma elicoidale del tricoma sia considerata una proprietà stabile e costante mantenuta in coltura, possono esserci notevoli variazioni nel grado di elicità tra diversi ceppi della stessa specie e all'interno dello stesso ceppo.<sup>47</sup> Anche nelle popolazioni naturali monospecifiche si possono osservare variazioni nella geometria dei tricomi. Inoltre, sono state ripetutamente segnalate varianti colturali spontanee diritte o quasi totalmente diritte (come quella da noi allevata, vedi capitolo [7.1.3](#)). Ciò è dovuto a una mutazione che colpisce alcuni tricomi durante determinate condizioni di crescita.

Essendo la *Spirulina* un procariote, la struttura interna della cellula è molto simile a quella dell'immagine sotto (**Figura 3**). Una cellula procariote è differenziata da una cellula eucariotica soprattutto per il DNA libero nel citoplasma. Essendo un cianobatterio fotosintetico, la *Spirulina* ha una struttura molto simile a quella di un cloroplasto di una cellula eucariotica vegetale, ovvero presenta una doppia membrana plasmatica e diversi tilacoidi, che le permettono di effettuare la fotosintesi.

**Figura 3:** Illustrazione vettoriale della struttura interna di un cianobatterio<sup>49</sup>



## 3.2 Coltivazione della *Spirulina*

Questo capitolo vuole essere un'introduzione ai vari metodi comunemente utilizzati per la coltivazione della *Spirulina*. Fra questi è poi stato scelto quello applicato nella parte sperimentale (capitolo [4.1](#)).

### 3.2.1 Introduzione

La coltivazione della *Spirulina* è relativamente semplice e il prodotto può essere raccolto e processato facilmente. La *Spirulina* è coltivata principalmente per scopi alimentari, infatti, come segnalato in precedenza (Capitolo [3.1.4](#)), essa è un'ottima fonte di proteine e vitamine. In alcune regioni dell'Africa essa è tutt'oggi utilizzata come principale fonte di proteine e viene raccolta dalle paludi del lago Chad. Alcuni paesi asiatici, in particolare la Cina, stanno introducendo la *Spirulina* in acquacoltura, come foraggio complementare proteico per pesci e crostacei.<sup>9</sup>

Malgrado la maggior parte della produzione di *Spirulina* provenga da coltivazioni ad opera diretta dell'uomo, esistono ancora luoghi dove la *Spirulina* è raccolta direttamente "dalla natura". Questo tipo di coltura, chiamata coltura semi-naturale, veniva fatta fino al 1995 nel lago Texcoco, in Messico ed è ad oggi ancora praticato nei laghi Twin Taung in Myanmar.<sup>9</sup> La *Spirulina* viene pure coltivata in grandi

impianti industriali o in laboratorio. Vista la pertinenza con il lavoro da noi svolto, ci concentreremo maggiormente su queste ultime due categorie.

### 3.2.2 Condizioni ottimali di crescita

Sono otto i fattori che influenzano direttamente la crescita della *Spirulina*: luminosità, temperatura, dimensioni dell'inoculazione, velocità di rimescolamento del medio di coltura, sali disciolti, pH, qualità dell'acqua e quantità di micro- e macronutrienti.<sup>6</sup> L' *Arthrospira platensis* è un cianobatterio che cresce a temperature elevate, con un ampio margine di temperatura in cui vive bene. Alcuni studi hanno però dimostrato che il miglior intervallo di temperatura risulta essere tra i 25°C e i 30° C.<sup>50</sup> La *Spirulina* vive a pH elevato (9,5-11,0) con un optimum attorno a 10,5.<sup>51</sup> La maggior parte degli organismi viventi non è in grado di sopravvivere a pH così elevati, per questo motivo le colture di *Spirulina* sono meno soggette a contaminazioni<sup>47</sup>. La concentrazione di azoto nel medio di coltura usato (ottimale a 2,5 g/L) e la sua fonte (l'urea risulta migliore dell'ammonio o del nitrato) hanno anche un grande effetto sulla produttività della *Spirulina*.<sup>53</sup> Inoltre, per favorire una migliore crescita sono stati svolti studi che dimostrano che una concentrazione di fosfato di 250 mg/L, nella forma di K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, ottimizzerebbe la produzione di biomassa algale.<sup>54</sup> Un altro studio ha pure mostrato che i medium di coltura Zarrouk's medium (ZM) e il Zarrouk's medium modificato (**Tabella 5**) sono i migliori in termini di produttività della biomassa, mentre il medium modificato Blue-Green 11 (BG11) ha dato il più alto contenuto di clorofilla, carotenoidi, ficocianina e alloficocianina nel prodotto raccolto.

**Tabella 5:** Composizione dei Zarrouk's media<sup>55</sup>

Ingredients	Standard Zarrouk's media (gm/l)	Modified Zarrouk's media (gm/l)
NaCl	1.0	1.0
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.04	0.04
KNO <sub>3</sub>	-	2.5
NaNO <sub>3</sub>	2.5	-
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.01	0.01
EDTA (Na)	0.08	0.08
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	1.0
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.2	0.2
NaHCO <sub>3</sub>	16.8	16.8
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5	0.5
A <sub>5</sub> micronutrient (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, ZnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	1 ml	-

Uno studio è stato effettuato per capire come varia la produzione di biomassa della *Spirulina* al variare di velocità di agitazione, luminosità, azoto e micronutrienti. La **Tabella 6** mostra i valori assegnati ad ogni parametro studiato. Sono stati studiati due differenti valori per ogni parametro. Questa tabella può essere vista come legenda della **Tabella 7**.<sup>56</sup>

**Tabella 6:** Valori studiati di ogni parametro per la produzione di *Spirulina platensis*<sup>56</sup>

Parameters	Values	
	+	-
Stirring	140 rpm	120 rpm
Light	15 W	11 W
Nitrogen	2.5 g/L	1.5 g/L
Micronutrients	0.75 mL/L	0.25 mL/L



**Tabella 7:** Produzione di *Spirulina platensis* (biomassa raccolta) in rapporto a diverse condizioni di agitazione, luce, azoto, micronutrienti durante un periodo di 15 giorni<sup>56</sup>

Assay	Experimental design				Biomass (g/L)
	Stirring	Light	Nitrogen	Micronutrients	
1	+	+	+	+	2.3705
2	+	+	+	-	2.5738
3	+	+	-	+	2.2194
4	+	+	-	-	2.3530
5	+	-	+	+	1.1397
6	+	-	+	-	1.3085
7	+	-	-	+	1.1797
8	+	-	-	-	1.3085
9	-	+	+	+	2.4631
10	-	+	+	-	2.5524
11	-	+	-	+	2.7003
12	-	+	-	-	1.9838
13	-	-	+	+	1.2493
14	-	-	+	-	1.2641
15	-	-	-	+	1.0554
16	-	-	-	-	0.9825

Questo studio ha mostrato che l'intensità della luce e la fonte di azoto hanno una grande influenza sulla produzione di *Spirulina platensis*. L'aumento dell'intensità luminosa è stato il fattore che maggiormente ha favorito la produzione di biomassa. La velocità di agitazione e la quantità di micronutrienti per contro non hanno avuto alcuna influenza sulla produzione di biomassa nelle condizioni studiate, ma l'interazione tra questi fattori ha un effetto antagonista.<sup>56</sup>

### 3.2.3 Coltivazione commerciale e di massa

Purtroppo, le informazioni disponibili sulla coltura di massa all'aperto della *Spirulina* sono molto poche: quelle pubblicate riguardanti i sistemi di produzione su larga scala sono scarse e le informazioni sugli impianti di produzione commerciale sono praticamente assenti. Questo perché le grandi aziende non hanno interesse nel divulgare informazioni riguardo ai loro metodi di coltura, poiché essi potrebbero venir copiati da società concorrenti. Alcune delle informazioni pubblicate sulla coltura di massa all'aperto della *Spirulina* derivate da studi svolti a breve termine e/o su piccola scala sono utili per chiarire alcuni fenomeni di base, ma non sono sempre applicabili alla produzione commerciale su larga scala della *Spirulina*. Ci sono problemi incontrati nei sistemi su larga scala che raramente si incontrano nei sistemi su piccola scala. I problemi che si verificano in lunghi periodi di funzionamento sono diversi, almeno in ampiezza, dai problemi incontrati negli studi a breve termine.<sup>17</sup>

La *Spirulina* è prodotta quasi esclusivamente in laghetti aperti che sono a basso costo e facili da costruire e da usare. Tuttavia tra le difficoltà di questi sistemi si trovano la bassa produttività della biomassa<sup>57,58</sup> (inferiore a 15 g/m<sup>2</sup>/giorno), la difficoltà di mantenere parametri di coltivazione ottimali, alti tassi di evaporazione e forte rischio di contaminazione.<sup>59</sup> La coltivazione commerciale e quella di massa non comprendono però solo la coltivazione in sé, bensì anche raccolta, purificazione e vendita del prodotto. Questi aspetti non saranno discussi in questo lavoro.

### 3.2.4 Coltivazione in laboratorio

La coltivazione in laboratorio permette di avere un controllo molto preciso di tutti i diversi fattori che influenzano la produzione di biomassa della *Spirulina*, ricreando le condizioni di crescita ideali. Numerosi esperimenti sono stati condotti in laboratorio per portare all'ottimizzazione della coltura; uno di essi è già stato mostrato nel capitolo (3.2.2). La nostra coltura rientra in questa categoria.

### 3.3 Produzione di diossigeno

Prima di considerare la parte inerente alla batteria RedOx che si intende studiare è opportuno spendere qualche parola sul “carburante” stesso della cella, il diossigeno ( $O_2$ ). È infatti grazie al diossigeno che la cella RedOx può ricaricarsi (vedi capitolo [3.6](#)). Il diossigeno che si vorrebbe utilizzare proviene direttamente dalle alghe. La *Spirulina*, in quanto batterio fotosintetico, è in grado di svolgere la fotosintesi. Questa reazione permette agli organismi vegetali, ai protisti e ad alcuni tipi di batteri di produrre glucosio a partire da  $CO_2$  e acqua. Questo processo ha come prodotto secondario il diossigeno ( $O_2$ ), che viene rilasciato nell’ambiente. Gli organismi fotosintetici aerobici svolgono in ogni caso anche il processo della respirazione cellulare per poter sopravvivere: il glucosio è combinato con l’ $O_2$  (che viene quindi consumato) per ottenere l’energia necessaria alla vita della singola cellula (e dell’organismo). Al netto però la quantità di diossigeno rilasciata nell’ambiente è maggiore rispetto alla quantità consumata durante il processo di respirazione cellulare.

Per l’utilizzo del  $CO_2$  nel processo fotosintetico, tali organismi sono oggi fondamentali per la lotta al cambiamento climatico, in quanto assorbono  $CO_2$  e rilasciano  $O_2$ , che non è un gas ad effetto serra e non influisce quindi negativamente sul riscaldamento del nostro pianeta. In tal senso una coltivazione di alghe fotosintetiche a scopo alimentare e per la produzione di energia appare una valida alternativa all’allevamento animale, che genera al contrario grandi emissioni di gas ad effetto serra.

La reazione della fotosintesi richiede una fonte di energia esterna: in natura essa è costituita dalla radiazione solare. La luce viene catturata attraverso alcuni apparati appositi. L’energia così messa a disposizione permette alla reazione di avvenire, un meccanismo complesso che non si vuole approfondire in questa sede. Una buona illuminazione è quindi, come già affermato nel capitolo [3.2.2](#), fondamentale per la crescita della *Spirulina* e permette di ottenere tassi di produzione di  $O_2$  più elevati. È stato infatti dimostrato come una buona illuminazione conseguente anche ad un rimescolamento adeguato porti ad una produzione di  $O_2$  sensibilmente superiore rispetto alla produzione registrata in una coltura poco illuminata.<sup>60</sup> Come accennato sopra un altro fattore limitante per la fotosintesi è la disponibilità di anidride carbonica disciolta nella coltura; questo ha portato ad alcuni problemi nella conduzione di parte degli esperimenti (capitolo [7.2](#)).

La *Spirulina*, durante il processo fotosintetico, produce come “scarto” e rilascia diossigeno all’interno del medium di coltura. Questo diossigeno, inizialmente disciolto nell’acqua, quando raggiunge una certa concentrazione (saturazione) all’interno della soluzione sarà spinto a lasciare la soluzione, finendo così nell’aria. La quantità di diossigeno che si può sciogliere in acqua è infatti un valore costante, che varia in funzione della temperatura. Quando la concentrazione di  $O_2$  raggiunge il valore della solubilità, la prima non potrà più crescere e quindi il diossigeno viene portato all’esterno della soluzione. La cattura dell’ $O_2$  liberato può risultare particolarmente difficile: il diossigeno si presenta in condizioni ambientali sotto forma di gas. I metodi di cattura da noi presi in considerazione sono descritti in dettaglio nel capitolo [4.1](#).

### 3.4 RedOx

Per meglio comprendere il funzionamento della cella che si intende costruire è necessario possedere alcune nozioni di base che riguardano i processi ossidoriduttivi. In questo capitolo verranno affrontate le questioni generali riguardanti questi processi e le loro applicazioni in ambito energetico (celle elettrolitiche e elettrochimiche), mentre nel capitolo successivo ([3.5](#)) verrà descritta con maggiore precisione la struttura tipo di una cella a flusso che utilizza questo tipo di reazioni per immagazzinare e rilasciare energia quando necessario.

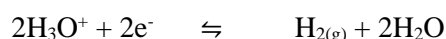
### 3.4.1 Terminologia

Le reazioni di ossidoriduzione (RedOx) sono reazioni che coinvolgono lo scambio di elettroni. Le sostanze coinvolte in questo tipo di reazioni sono denominate riducenti e ossidanti. Il riducente e l'ossidante costituiscono i reagenti in una reazione RedOx. La specie chimica denominata riducente (Red) è "ricca di elettroni" ed è quindi in grado di cederne una parte. L'ossidante (Ox) è invece "povero di elettroni" ed ha quindi la disponibilità ad accettare gli elettroni donati dal riducente. Durante la reazione il riducente subisce un'ossidazione, mentre l'Ox subisce una riduzione. La confusione durante il processo di denominazione delle reazioni risulta quindi piuttosto frequente, in quanto i termini sono appunto opposti: il riducente si ossida e l'ossidante si riduce. Per meglio comprendere il tutto è necessario introdurre il concetto di numero di ossidazione (N.O.). Esso è definito come il grado di ossidazione di un atomo.<sup>61</sup> Se il N.O. di un elemento aumenta, vuol dire che esso viene ossidato, subisce un'ossidazione, cedendo quindi parte dei suoi elettroni. Bisogna infatti tener presente che gli elettroni presentano una carica negativa, quindi, malgrado si osservi una perdita di  $e^-$ , il N.O. aumenta. Viceversa, succede l'opposto per un elemento ridotto, che acquista elettroni durante una reazione di riduzione. Il suo N.O. diminuisce.

Quindi paragonando i numeri di ossidazione degli stessi atomi in due molecole differenti (reagenti e prodotti) si può determinare se una data specie chimica, nella reazione, funge da ossidante oppure da riducente. L'insieme di una forma ridotta e di una ossidata di uno stesso atomo (o molecola) è definito come coppia coniugata. La reazione che permette di passare da uno stato Ox a uno Red, da un atomo (o molecola) e il suo coniugato, compreso anche il numero di elettroni necessario per il passaggio viene indicata come semireazione.

### 3.4.2 La serie elettrochimica

Una particolarità delle reazioni RedOx è che esse possono anche avvenire mantenendo separati i reagenti. Questo consente per esempio la costruzione di celle elettrochimiche o elettrolitiche, la cui struttura è approfondita nei capitoli [3.4.3](#) e [3.4.4](#). Definendo una semireazione di riferimento è possibile determinare il comportamento di tutte le altre semireazioni in funzione della semicella in cui avviene la reazione di riferimento. Nella fattispecie è stata scelta quale semireazione di riferimento la seguente:



A questa semireazione, che avviene in una semicella dove dell'idrogeno gassoso a pressione di 1 atm fatto gorgogliare su elettrodo inerte di platino (Pt) immerso in una soluzione 1M di  $\text{H}_3\text{O}^+$ , viene arbitrariamente assegnato un potenziale di riduzione di zero. A questa semicella viene collegata una semicella in cui si fa avvenire un'altra semireazione, sempre in condizioni STP (101 kPa, 25° C, 1M)<sup>62</sup>. La tensione (in volt [V]) misurata sul ponte elettrico stabilito tra le due celle permette di ordinare le semireazioni testate in una tabella, vista l'uniformità dei criteri utilizzati per la misura. La tensione misurata definisce il potenziale standard di riduzione. Esso è comunemente indicato con il simbolo  $E^\circ$ .

Le semireazioni determinate da ciascuna coppia ossido-riduttiva sono ordinate in maniera crescente in funzione dei loro potenziali standard di riduzione. L'insieme ordinato delle coppie con i rispettivi valori di  $E^\circ$  è definito "serie elettrochimica". Come si può vedere dalla **Tabella 8** in alto a sinistra di queste tabelle si trovano gli ossidanti più forti, in grado cioè di ossidare tutti i riducenti che stanno al di sotto di loro, nella parte destra della tabella. In basso a destra si trovano quindi i riducenti più forti.

Tabella 8: Serie elettrochimica

Potere Ossidante	Semireazione di riduzione			$E^\circ$ (V)	Potere Riducente		
Agenti <b>ossidanti</b> fortissimi	<b>F<sub>2</sub>(g)</b>	+	2 e <sup>-</sup>	→	2 F <sup>-</sup>	+2,87	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	2 H <sub>2</sub> O	+1,77	
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup>	+	5 e <sup>-</sup>	→	Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+1,52	
	Au <sup>3+</sup>	+	3 e <sup>-</sup>	→	Au	+1,50	
	Cl <sub>2(g)</sub>	+	2 e <sup>-</sup>	→	2 Cl <sup>-</sup>	+1,36	
	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup>	+	6 e <sup>-</sup>	→	2 Cr <sup>3+</sup> + 7 H <sub>2</sub> O	+1,33	
	MnO <sub>2(s)</sub> + 4H <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Mn <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	+1,28	
	O <sub>2(g)</sub> + 4H <sup>+</sup>	+	4 e <sup>-</sup>	→	2 H <sub>2</sub> O	+1,23	
	Br <sub>2(l)</sub>	+	2 e <sup>-</sup>	→	2 Br <sup>-</sup>	+1,06	
	AuCl <sub>4</sub>	+	3 e <sup>-</sup>	→	Au <sub>(s)</sub> + 4 Cl <sup>-</sup>	+1,00	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	+	3 e <sup>-</sup>	→	NO <sub>(g)</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	+0,96	
	O <sub>2(g)</sub> + 4H <sup>+</sup> (10 <sup>-7</sup> M)	+	4 e <sup>-</sup>	→	2 H <sub>2</sub> O	+0,82	
	Ag <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Ag <sub>(s)</sub>	+0,80	
	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	2 Hg <sub>(l)</sub>	+0,79	
	Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Hg <sub>(l)</sub>	+0,78	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	NO <sub>2(g)</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,78	
	Fe <sup>3+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Fe <sup>2+</sup>	+0,77	
	O <sub>2(g)</sub> + 2H <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,68	
	I <sub>2(s)</sub>	+	2 e <sup>-</sup>	→	2 I <sup>-</sup>	+0,53	
	Cu <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Cu <sub>(s)</sub>	+0,52	
	Cu <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Cu <sub>(s)</sub>	+0,34	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	SO <sub>2(g)</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	+0,17	
	Cu <sup>2+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Cu <sup>+</sup>	+0,15	
	Sn <sup>4+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Sn <sup>2+</sup>	+0,15	
	S + 2H <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>	+0,14	
	2H <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	H <sub>2(g)</sub>	0,00	
	Pb <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Pb <sub>(s)</sub>	-0,13	
	Sn <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Sn <sub>(s)</sub>	-0,14	
	Ni <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Ni <sub>(s)</sub>	-0,25	
	Co <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Co <sub>(s)</sub>	-0,28	
	Se + 2H <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub> Se <sub>(g)</sub>	-0,40	
	Cr <sup>3+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Cr <sup>2+</sup>	-0,41	
	2H <sup>+</sup> (10 <sup>-7</sup> M)	+	2 e <sup>-</sup>	→	H <sub>2(g)</sub>	-0,41	
	Fe <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Fe <sub>(s)</sub>	-0,44	
	Ag <sub>2</sub> S	+	2 e <sup>-</sup>	→	2 Ag <sub>(s)</sub> + S <sup>2-</sup>	-0,69	
	Te + 2H <sup>+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub> Te <sub>(g)</sub>	-0,72	
	Cr <sup>3+</sup>	+	3 e <sup>-</sup>	→	Cr <sub>(s)</sub>	-0,74	
	Zn <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Zn <sub>(s)</sub>	-0,76	
	2H <sub>2</sub> O	+	2 e <sup>-</sup>	→	2 OH <sup>-</sup> + H <sub>2(g)</sub>	-0,83	
	Mn <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Mn <sub>(s)</sub>	-1,18	
	Al <sup>3+</sup>	+	3 e <sup>-</sup>	→	Al <sub>(s)</sub>	-1,66	
	Mg <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Mg <sub>(s)</sub>	-2,37	
	Na <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Na <sub>(s)</sub>	-2,71	
	Ca <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Ca <sub>(s)</sub>	-2,87	
	Sr <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Sr <sub>(s)</sub>	-2,89	
	Ba <sup>2+</sup>	+	2 e <sup>-</sup>	→	Ba <sub>(s)</sub>	-2,90	
	Cs <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Cs <sub>(s)</sub>	-2,92	
	K <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	K <sub>(s)</sub>	-2,92	Agenti riducenti
	Rb <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Rb <sub>(s)</sub>	-2,92	fortissimi
	<b>Li<sup>+</sup></b>	+	e <sup>-</sup>	→	<b>Li<sub>(s)</sub></b>	-3,00	

Valori di  $E^\circ$  possono essere utilizzati per valutare la spontaneità di una reazione di ossidoriduzione. Gli elettroni fluiscono sempre spontaneamente dalla semicella con potenziale elettrico minore a quella con potenziale elettrico maggiore. I valori della serie elettrochimica indicano quindi se una semireazione si trova ad un potenziale elettrochimico superiore o inferiore rispetto alla cella di riferimento, sempre a STP.

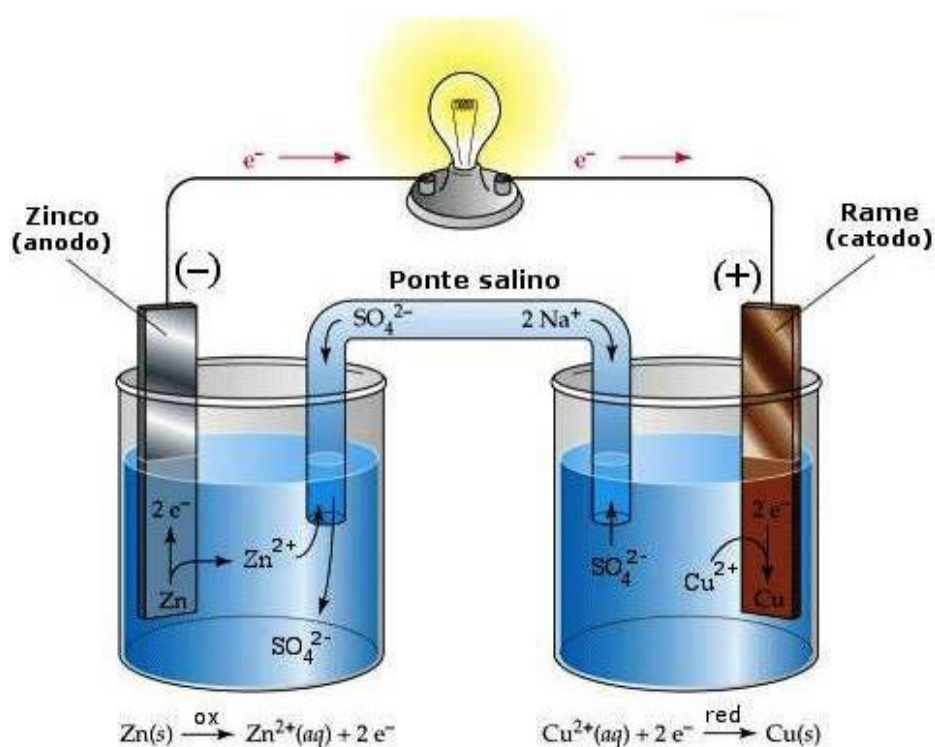
### 3.4.3 Celle elettrochimiche

La proprietà peculiare delle reazioni di ossidoriduzione di poter avvenire mantenendo separati i reagenti può essere sfruttata per la costruzione di apposite celle in grado di generare una corrente di elettroni tra due semicelle collegate fra loro tramite un conduttore metallico e un ponte salino. L'insieme di due semicelle così collegate e al cui interno avviene una reazione RedOx spontanea (in grado quindi di generare un flusso di elettroni attraverso il conduttore metallico) è definita cella elettrochimica. Nella quotidianità la cella elettrochimica viene comunemente indicata con il nome di batteria (o pila) ed è un elemento fondamentale in tutti gli apparecchi elettrici odierni (cellulari, computer, auricolari, ...).

La **Figura 4** mostra un esempio di cella elettrochimica zinco – rame: come si può notare dall'immagine i punti di collegamento tra le due semicelle vengono definiti poli: il polo positivo (catodo) e il polo negativo (anodo). La semicella in cui avviene la semireazione di ossidazione è l'anodo, mentre la semicella in cui avviene la semireazione di riduzione è il catodo. Gli elettroni fluiscono dall'anodo verso il catodo.

Ogni semicella presenta un elettrodo costituito da materiale solido (il polo), sulla cui superficie avviene lo scambio di elettroni. L'elettrodo è immerso in una soluzione ionica. Le due semicelle, a seguito del flusso di elettroni, si troverebbero in uno stato di squilibrio di carica elettrica. Per permettere il funzionamento complessivo della cella elettrochimica deve pertanto essere costruito un ponte salino che collega le semicelle fra loro: esso consente agli ioni di fluire liberamente tra le due celle, andando ad equilibrare la carica dove necessario.

**Figura 4:** Cella elettrochimica zinco – rame <sup>63</sup>



Per ogni cella elettrochimica nota è possibile calcolare il valore di  $\Delta E^{\circ}$ , ovvero la differenza di tensione che è possibile misurare collegando un voltmetro ai due poli. In una cella elettrochimica questo parametro assume sempre valori positivi, indicando quindi anche la spontaneità della reazione chimica. Il calcolo si basa sui valori della serie elettrochimica (vedi capitolo [3.4.2](#)):

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Catodo}} - E^\circ_{\text{Anodo}}$$

Una volta determinato in quale semicella avviene la riduzione e in quale avviene l'ossidazione sarà quindi facile stabilire quale è l'anodo e quale il catodo della cella e, con l'aiuto della tabella, calcolare il valore di  $\Delta E^\circ$ . Il simbolo  $^\circ$  indica che le celle devono trovarsi in condizioni STP (la serie elettrochimica si basa sulle condizioni standard di temperatura, pressione e concentrazione); qualora ciò non si dimostrasse vero è necessario procedere con altri calcoli al fine di determinare i valori reali di  $\Delta E$ . A questo scopo viene applicata la legge di Nernst (per una reazione qualsiasi  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ):

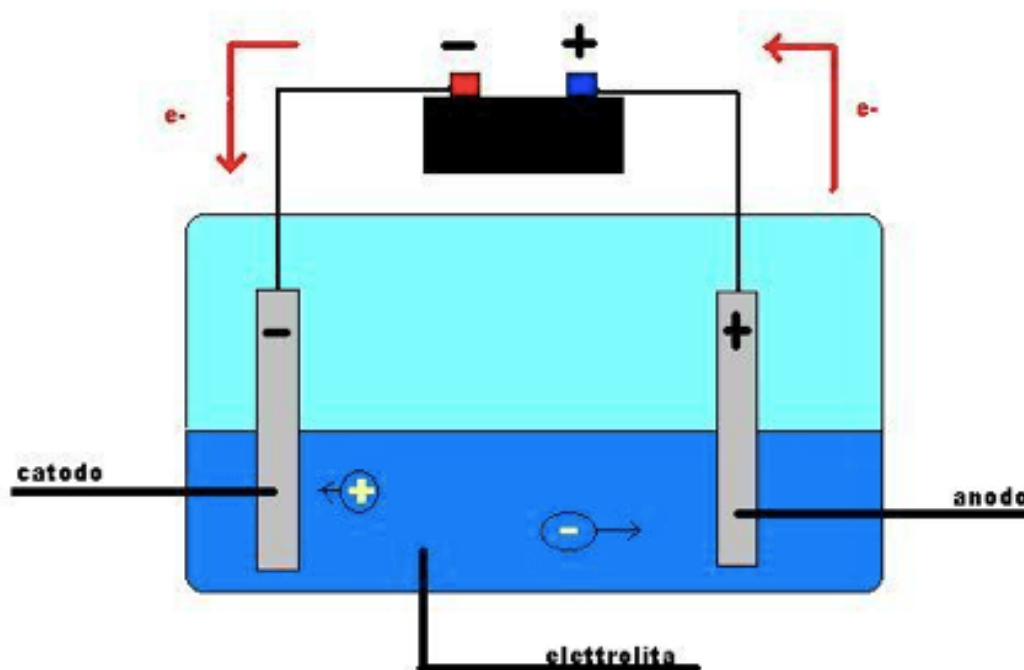
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Dove  $[A]^a$ ,  $[B]^b$ , ... sono le varie concentrazioni relative delle specie in soluzione (i solidi o i solventi non sono quindi contemplati) elevate al loro rispettivo coefficiente stechiometrico,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  è la temperatura al quale avviene il processo espressa in Kelvin,  $z$  è la quantità di elettroni scambiati nella reazione complessiva bilanciata e  $F$  è la costante di Faraday.  $\Delta E$  indica il valore della tensione in quelle precise condizioni.

### 3.4.4 Celle elettrolitiche

Una cella elettrolitica ha uno schema di costruzione molto simile a quello di una cella elettrochimica. A differenza della cella elettrochimica, la cella elettrolitica presenta valori di  $\Delta E^\circ < 0$ , ciò significa che la reazione RedOx che avviene complessivamente non è spontanea. Infatti, essa prevede il collegamento di una fonte di elettricità tra i due poli che permette di fare avvenire una reazione chimica non spontanea: l'energia elettrica viene trasformata in energia chimica (o meglio una differenza di potenziale elettrico viene utilizzata per creare una differenza di potenziale chimico). La **Figura 5** mostra lo schema di una cella elettrolitica: come si può vedere dall'immagine il polo negativo della sorgente di corrente elettrica, dal quale partono gli elettroni, viene collegato al catodo, dove avviene la riduzione; il polo positivo viene collegato all'anodo, dove avviene l'ossidazione.

*Figura 5: Cella elettrolitica<sup>64</sup>*





### 3.4.5 Cinetica

La differenza sostanziale quindi tra i due tipi di celle è la relazione tra differenza di potenziale chimico ( $\Delta\mu$ ) e differenza di potenziale elettrico ( $\Delta\phi$  o  $\Delta E$ ). In una cella elettrochimica una differenza di potenziale chimico viene sfruttata per generare una differenza di potenziale elettrico. Al contrario, in una cella elettrolitica una differenza di potenziale elettrico viene utilizzata per generare una differenza di potenziale chimico: l'energia elettrica viene trasformata in energia chimica.

$\Delta\mu \rightarrow \Delta E$                       Cella elettrochimica

$\Delta E \rightarrow \Delta\mu$                       Cella elettrolitica

Durante il normale ciclo di una cella elettrochimica la differenza di potenziale chimico, in valore assoluto, diminuisce a mano a mano, fino ad annullarsi quando la cella è scarica, ovvero quando la reazione chimica ha raggiunto lo stato di equilibrio chimico. In una cella elettrolitica il potenziale elettrico è invece mantenuto costante dall'alimentazione.

È possibile relazionare matematicamente  $\Delta\mu$  della reazione a  $\Delta E$ :

$$\Delta\mu_R = -zF\Delta E$$

Dove, come già detto in precedenza,  $z$  è il numero di elettroni scambiati nella reazione complessiva bilanciata e  $F$  è la costante di Faraday.

## 3.5 Cella RedOx a flusso

In questo capitolo si intende approfondire quanto affermato nel capitolo [3.4.3](#) a riguardo delle celle elettrochimiche, ovvero quelle celle in grado di “trasformare energia chimica in energia elettrica”. Verrà presentata una particolare categoria di celle elettrochimiche, ovvero le celle a flusso, del tipo della cella da noi costruita. Il testo ha un carattere piuttosto generale: per una trattazione più specifica riguardante la cella che si intende costruire si veda il capitolo [3.6](#).

Le fonti di energia rinnovabile, come il solare, l'eolico e l'idrico sono indispensabili al fine di combattere il problema che attanaglia il nostro pianeta, ovvero il riscaldamento globale. L'inconveniente di queste fonti di elettricità è che esse sono intermittenti: si basano infatti su fattori naturali, come il vento, il sole e l'acqua, che non sono costanti e risultano spesso imprevedibili. Queste caratteristiche limitano il grado in cui la popolazione mondiale può fare affidamento su di esse. Una rete elettrica alimentata unicamente da fonti rinnovabili di questo tipo risulterebbe molto instabile, con massimi e minimi di tensione che andrebbero a mettere a repentaglio la fornitura costante di corrente. Per la stabilità della rete è infatti necessaria una corrente definita “di banda”, ovvero costante, a cui vengono aggiunte quantità di energia supplementare (picchi), ma solo quando il fabbisogno è sufficientemente alto e l'utenza è in grado di assorbire questa quantità supplementare. Ciò vuol dire che senza un metodo efficiente e sostenibile per lo stoccaggio di energia durante i picchi di produzione, durante i periodi di basso utilizzo e la susseguente reimmissione di quest'ultima durante i periodi di carenza non potrà mai avvenire una completa transizione alle energie rinnovabili.

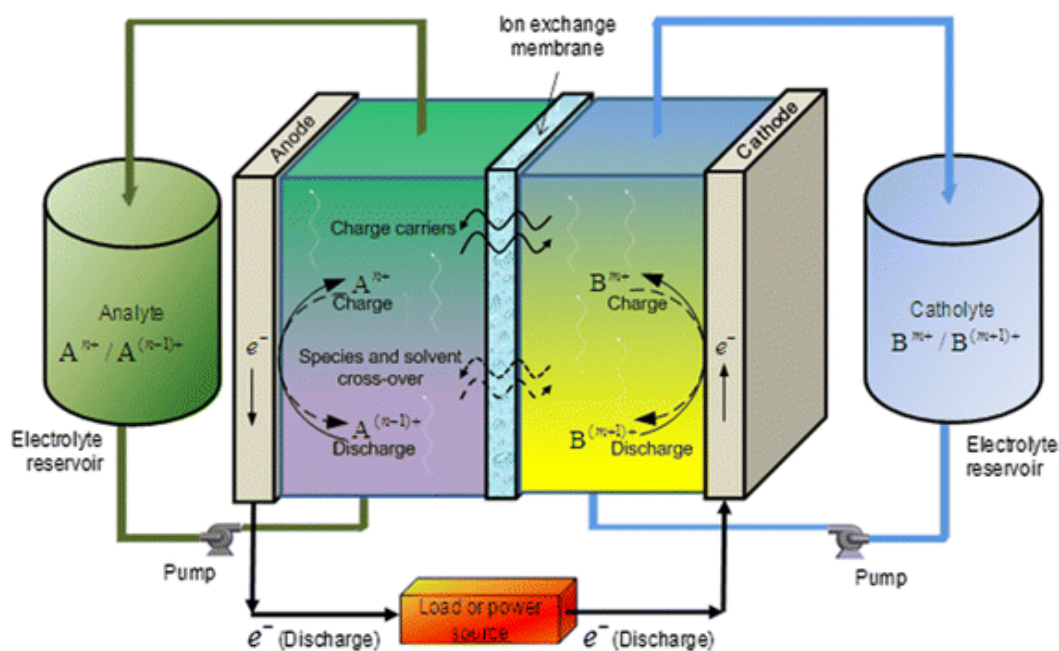
Al giorno d'oggi non esistono molte opzioni per lo stoccaggio di energia elettrica in maniera “diretta”. Generalmente, se essa deve essere immagazzinata, deve essere prima convertita in qualche altra forma di energia. Esistono alcune tecnologie che consentono l'immagazzinamento pratico dell'energia ai livelli attuali di distribuzione, ma solo una piccolissima frazione delle centrali elettriche mondiali impiega tale tecnologia.

Le batterie ricaricabili convenzionali offrono un modo semplice ed efficiente per immagazzinare elettricità, ma lo sviluppo fino ad oggi si è concentrato in gran parte su sistemi piccoli per l'alimentazione portatile o l'alimentazione di backup intermittente. Le batterie per l'immagazzinamento dalla rete su

larga scala richiedono durata per un gran numero di cicli di carica/scarica, elevata efficienza di andata e ritorno, capacità di rispondere rapidamente ai cambiamenti di carico o input e costi di ragionevoli.<sup>65</sup> Le batterie RedOx a flusso, mostrate schematicamente in **Figura 6**, sembrano promettere di soddisfare molti di questi requisiti.<sup>66</sup>

La tecnologia delle celle RedOx a flusso è stata sviluppata negli ultimi anni a seguito della svolta energetica. Questo particolare sistema di stoccaggio dell'energia è infatti particolarmente adatto a stabilizzare la rete di distribuzione: la cella viene ricaricata con l'energia in esubero durante il giorno (prevalentemente proveniente dal fotovoltaico) e rilascia durante la notte l'energia accumulata, coprendo il fabbisogno della rete. La maggior parte delle celle a flusso sviluppate finora per scopi industriali fanno utilizzo di vanadio (V), un metallo di transizione particolarmente tossico e quindi non utilizzabile in contesto scolastico.<sup>67</sup>

**Figura 6:** Un diagramma schematico di una batteria a flusso RedOx<sup>68</sup>



### 3.5.1 Panoramica sui vari modelli di celle RedOx a flusso

La nascita delle celle RedOx a flusso (o RedOx Flow Batteries [RFBs]) risale ad un brevetto (Patent DE914264) del 1949 del dottor Walther Kangro registrato in Germania. Inizialmente egli sviluppò celle utilizzanti  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{\text{III}}$ , per poi costruire sistemi con  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  e con  $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$  e  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Negli anni seguenti Heinz Pieper teorizzò il possibile utilizzo di svariati altri elementi con diversi stati di ossidazione. Negli anni '70, a seguito della crisi del petrolio, la NASA iniziò a studiare nuovi metodi per lo stoccaggio di energia proveniente da fonti rinnovabili, arrivando a progettare e costruire una cella con le coppie coniugate RedOx  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  in soluzioni acquose. Nel decennio seguente, Maria Skyllas-Kazacos sviluppò la cella RedOx a flusso utilizzando Vanadio, una soluzione ancora utilizzata al giorno d'oggi a livello industriale.

Nel XXI secolo l'interesse per la tecnologia delle celle RedOx a flusso si è risvegliato e sono state compiute numerose ricerche scientifiche volte alla commercializzazione di nuovi sistemi di stoccaggio dell'energia. Sono state messe sul mercato celle utilizzanti  $\text{Fe}/\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}/\text{Br}^-$  e le già citate celle RedOx al Vanadio. Parallelamente sono stati sviluppati nuovi tipi di celle utilizzanti nuove coppie RedOx coniugate:  $\text{Zn}/\text{Ce}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{V}-\text{ClBr}$ ,  $\text{V}-\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$ .<sup>69-74</sup> Nel 2014 l'Università di Harvard ha costruito una cella a base di chinoni organici<sup>75,76</sup>, caratterizzata dal costo molto ridotto e dalla buona stabilità nel tempo. Nel 2015



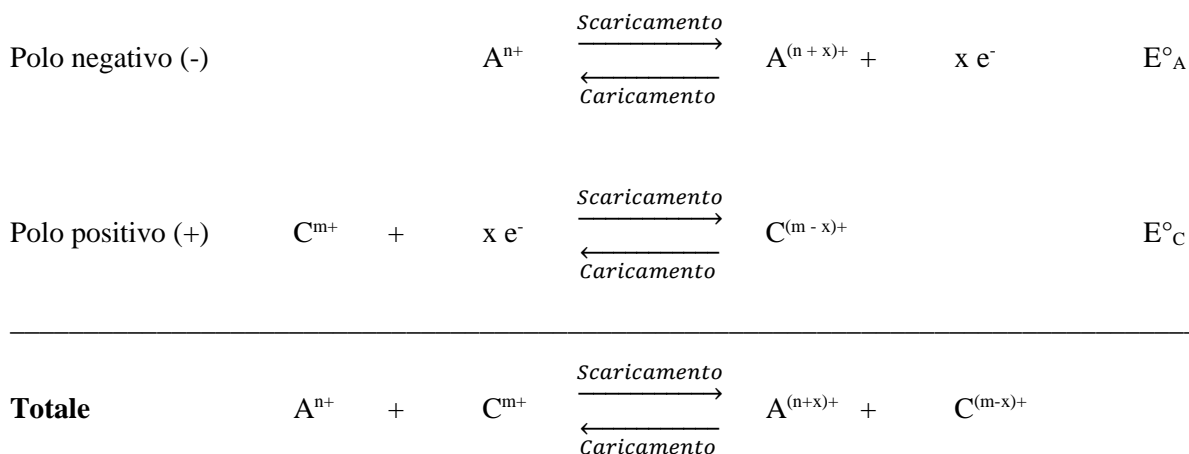
sono state create celle a base unicamente di polimeri (es. Plexiglas e Stiropor)<sup>77</sup>, con l'aggiunta di membrane dialitiche (meno costose e meno problematiche da mantenere rispetto alle membrane selettive per ioni). Negli ultimi anni sono in corso ricerche per lo sviluppo di una cella utilizzando lignina, un materiale economico, ecologico e di facile reperibilità<sup>78</sup>.

### 3.5.2 Funzionamento di una cella RedOx a flusso

Una cella RedOx a flusso è costituita da due camere separate da una membrana semipermeabile selettiva. Ciascuna camera possiede un elettrodo inerte costituito solitamente da un materiale spugnoso in grafite che funge da superficie di scambio per gli elettroni. La struttura porosa del materiale da cui è costituito l'elettrodo permette di avere una superficie di scambio molto ampia, fondamentale per il buon funzionamento della cella. All'esterno della batteria sono situati due serbatoi contenenti gli elettroliti, solitamente costituiti da soluzioni acquose che contengono in soluzione l'ossidante rispettivamente il riducente. Queste soluzioni vengono immesse nelle celle grazie ad un sistema di tubi e pompe, controllate attraverso un apposito software. L'insieme di tutti questi elementi costituisce la cella RedOx a flusso.<sup>79</sup>

Come all'interno di una comune cella elettrochimica, le sostanze attive compiono agli elettrodi una reazione reversibile che porta ad un flusso di elettroni. La terminologia adottata per la descrizione del funzionamento delle celle si riferisce al processo di scarica.<sup>79</sup> La soluzione contenente la specie chimica che viene ossidata viene chiamata anolita (A), mentre la soluzione contenente la specie chimica che viene ridotta viene chiamata catolita (C).

Lo schema generale di reazione è il seguente:



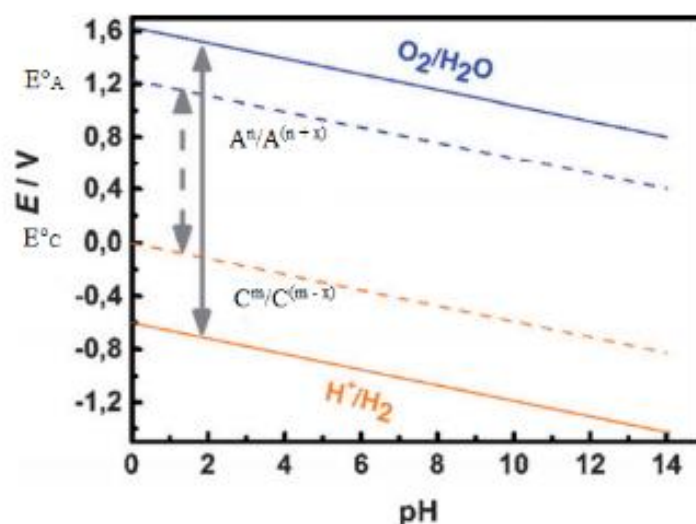
$$\Delta E^{\circ}_{cella} = E^{\circ}_C - E^{\circ}_A$$

Durante un normale ciclo di funzionamento della cella gli elettroliti (catolita e anolita) vengono pompati nella camera di reazione. Il processo di scaricamento si svolge nella seguente maniera: l'anolita ( $A^n$ ) viene ossidato a  $A^{(n+x)}$  all'anodo, gli elettroni ceduti fluiscono lungo il circuito e vengono poi impiegati nella riduzione del catolita ( $C^m$ ) a  $C^{(m-x)}$  al catodo. Per mantenere la neutralità elettrica è necessario uno spostamento di ioni attraverso la membrana semipermeabile selettiva. I fluidi elettrolitici vengono poi pompati nei rispettivi serbatoi in attesa dell'utilizzo. Durante il processo di ricarica l'anolita e il catolita vengono nuovamente pompati nella camera di reazione e le reazioni avvengono al contrario: per fare ciò è necessario fornire una spinta (la reazione inversa non è spontanea) attraverso l'applicazione di una tensione elettrica tra i due poli.<sup>79</sup>

La tensione della cella è  $\Delta E^{\circ}_{cella}$  e dipende dai potenziali standard di riduzione della coppia scelta e dalle condizioni di funzionamento (temperatura e concentrazione delle specie chimiche coinvolte). La scelta

delle coppie RedOx è quindi molto rilevante, perché la tensione della cella ha un'influenza diretta sul suo utilizzo per l'alimentazione di circuiti elettrici. Nella scelta delle sostanze attive bisogna però anche considerare altri aspetti, come la solubilità delle specie nei rispettivi stati di ossidazione, la velocità di reazione, la completa reversibilità, la cinetica e la termodinamica delle reazioni e la sostenibilità economica e ambientale delle sostanze usate. La ricerca di un'alta tensione della cella attraverso la scelta di sostanze fortemente riducenti e fortemente ossidanti può rivelarsi addirittura controproducente, in quanto potrebbe favorire reazioni secondarie non desiderate o presentare una cinetica di reazione sfavorevole, rendendo quindi la cella inefficiente. Particolare attenzione deve anche essere prestata al valore del pH, che può compromettere la solubilità e la stabilità delle sostanze attive, come mostra il grafico in **Figura 7**. Nelle reazioni sono anche spesso necessari come reagenti protoni o ioni idrossido, oppure essi figurano come prodotti, e quindi i valori di pH devono essere controllati ed eventualmente mantenuti stabili tramite interventi con altre sostanze.<sup>69</sup>

**Figura 7:** Influenza del pH sulla stabilità delle coppie RedOx, si può notare il range disponibile per una cella utilizzante come solvente  $H_2O$ <sup>69</sup>



### 3.5.3 Cella RedOx a flusso ibrida

Si definisce cella RedOx a flusso ibrida una cella in cui una delle due specie chimiche attive non è presente in soluzione (acquosa o gassosa), ma in forma solida (ad esempio sotto forma di elettrodo metallico). La presenza di un elettrodo solido permette il funzionamento della cella in una sola camera di reazione, con il vantaggio di poter tralasciare la membrana semipermeabile selettiva. Queste membrane sono infatti molto costose (insieme agli elettrodi costituiscono circa un terzo del costo finale<sup>79</sup>) e spesso anche delicate. La soluzione acquosa può quindi venir fatta circolare liberamente tra i due elettrodi, senza ostacoli. Il secondo elettrodo è solitamente costituito da un materiale inerte, che presenta una buona affinità con la sostanza attiva in soluzione. Elettrodi metallici non costituiscono però una buona soluzione per l'impiego come secondi elettrodi, in quanto essi sono facilmente degradabili e producono ossidi che portano alla progressiva inattività elettrica dei medesimi. Si preferisce quindi l'utilizzo di particolari spugne in grafite, costituite da un materiale molto poroso, che presentano una grande superficie di scambio, favorendo quindi il flusso di elettroni e di conseguenza un'alta velocità di reazione.<sup>79</sup>

Un aspetto sfavorevole presentato dalle celle RedOx a flusso ibride è che, lasciando fluire senza alcuna membrana la soluzione acquosa fra gli elettrodi, si assiste ad uno scaricamento incontrollato della cella.

Questo scaricamento può essere osservato anche in una cella RedOx “pura” a causa di effetti di crossing-over, ma in una cella ibrida questo scaricamento è più marcato poiché di fatto ossidante e riducente vengono a diretto contatto. Tuttavia, minimizzando la superficie di reazione dell’elettrodo solido metallico (non quello inerte) e regolando il flusso delle soluzioni si è in grado di ovviare in parte al problema. Bisogna però tenere conto che riducendo eccessivamente la superficie di reazione dell’elettrodo solido si diminuisce il tasso di trasformazione della reazione chimica e di conseguenza la potenza erogata dalla cella.<sup>79</sup> Malgrado questi ostacoli, le celle RedOx a flusso ibride senza membrana sono oggetto di intense ricerche scientifiche per poter giungere ad una loro futura commercializzazione.<sup>80</sup>

### 3.5.4 Vantaggi

La quantità di energia accumulabile in una cella RedOx a flusso è potenzialmente definita dalla quantità di elettrolita (soluzione acquosa) stoccabile nei tank esterni. La potenza di una batteria è invece determinata dal tipo e dal numero delle celle di reazione e dal tasso di trasformazione della reazione di ossidoriduzione. Si definisce *stack* l’insieme di più celle di reazione che lavorano in parallelo. Queste informazioni permettono di capire che la tecnologia delle celle RedOx a flusso (ibride o meno) può piuttosto facilmente essere applicata su scala molto vasta. Aumentando la quantità di elettrolita utilizzata e il numero di celle attive si potrebbe infatti giungere alla commercializzazione e all’utilizzo su larga scala di questa tecnologia.<sup>81</sup>

## 3.6 Cella blu di metilene - zinco

La cella costruita sfrutta la reazione tra il blu di metilene e lo zinco metallico; la ricarica della batteria viene compiuta mediante gassatura della soluzione liquida che circola nella cella. In questo capitolo verrà affrontata nel dettaglio la reazione che si svolge tra blu di metilene e zinco durante la scarica e tra leuco blu di metilene e diossigeno durante il ciclo di ricarica della cella.

### 3.6.1 Elenco delle sostanze attive e dei materiali coinvolti nella reazione

Il blu di metilene (cloruro di 3,7-bis(dimetilammino)fenazationio secondo la nomenclatura IUPAC) è un composto organico della classe degli eterociclici aromatici e si presenta come un solido dall’intenso colore blu-verde (**Figura 8**).<sup>82</sup> Viene comunemente utilizzato in microscopia per la colorazione di cellule. In ambito medico è impiegato come cura per la malaria, anche se il suo utilizzo fu per un periodo abbandonato visti gli effetti collaterali poco gradevoli che presentava, quali per esempio la colorazione temporanea di sclera e urine (che assumono colore blu nei pazienti trattati).<sup>83</sup> Sempre in medicina un’iniezione di blu di metilene è utilizzata per il trattamento di pazienti che presentano un avvelenamento da cianuro o da agenti meta-emoglobinizzanti.<sup>84</sup> In chimica è solitamente utilizzato come indicatore RedOx: assume infatti colore blu in ambiente ossidante, mentre appare incolore in ambiente riducente.

Lo zinco (Zn) è l’elemento numero 30 nella tavola periodica, un metallo di transizione. Nella cella RedOx che si intende studiare questo elemento è presente sia nella forma solida (l’elettrodo di zinco Zn, polo negativo) che nella forma ionica, quindi in soluzione acquosa ( $Zn^{2+}$ ). La soluzione che circola nella cella contiene infatti, oltre che al blu di metilene, del solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ).

Per la ricarica della soluzione che contiene il catolita (la soluzione contenente blu di metilene) viene utilizzato del diossigeno in forma gassosa ( $O_2$ ).

Il polo positivo della cella è costituito da un filtro poroso in grafite. Questa componente della cella è particolarmente critica, in quanto sulla sua superficie devono avvenire gli scambi di elettroni con il blu di metilene: il polo deve quindi avere un buon adsorbimento per questa sostanza.<sup>85</sup> La superficie del filtro deve inoltre essere la più estesa possibile, contemporaneamente, per permettere un buon flusso di elettroni, la conducibilità deve essere alta. La resistenza del materiale deve quindi essere ridotta al minimo ed è per questo che si preferisce come materiale la grafite, un materiale inerte, che presenta una

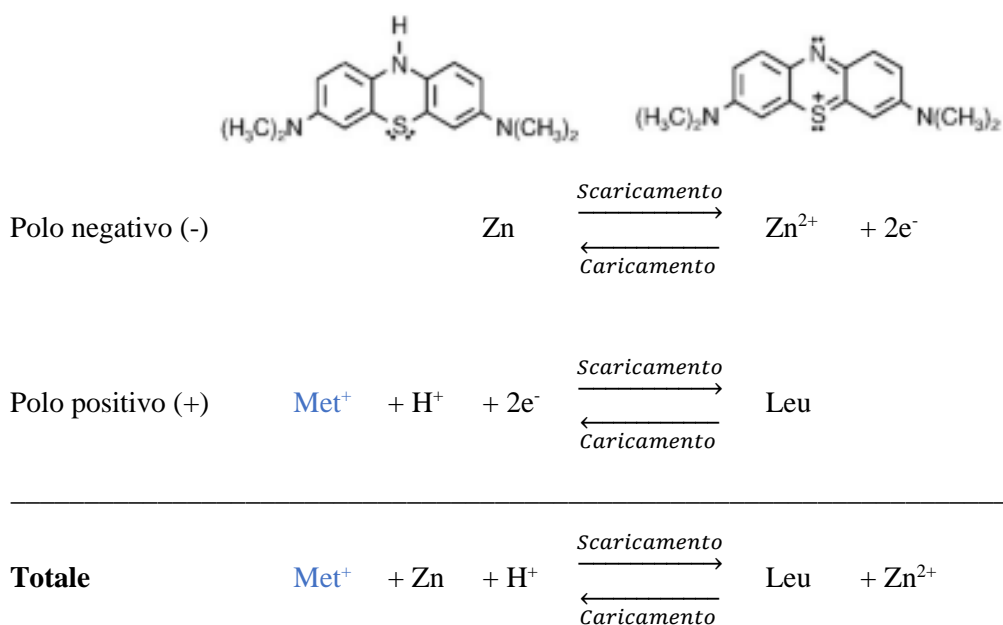
buona conducibilità e che può essere modellato a somiglianza di un filtro spugnoso e flessibile. Il collegamento verso l'esterno della cella è garantito da una mina in grafite (del tipo da matita) inserita nel filtro, formando un collegamento elettrico abbastanza stabile.

### 3.6.2 La reazione complessiva

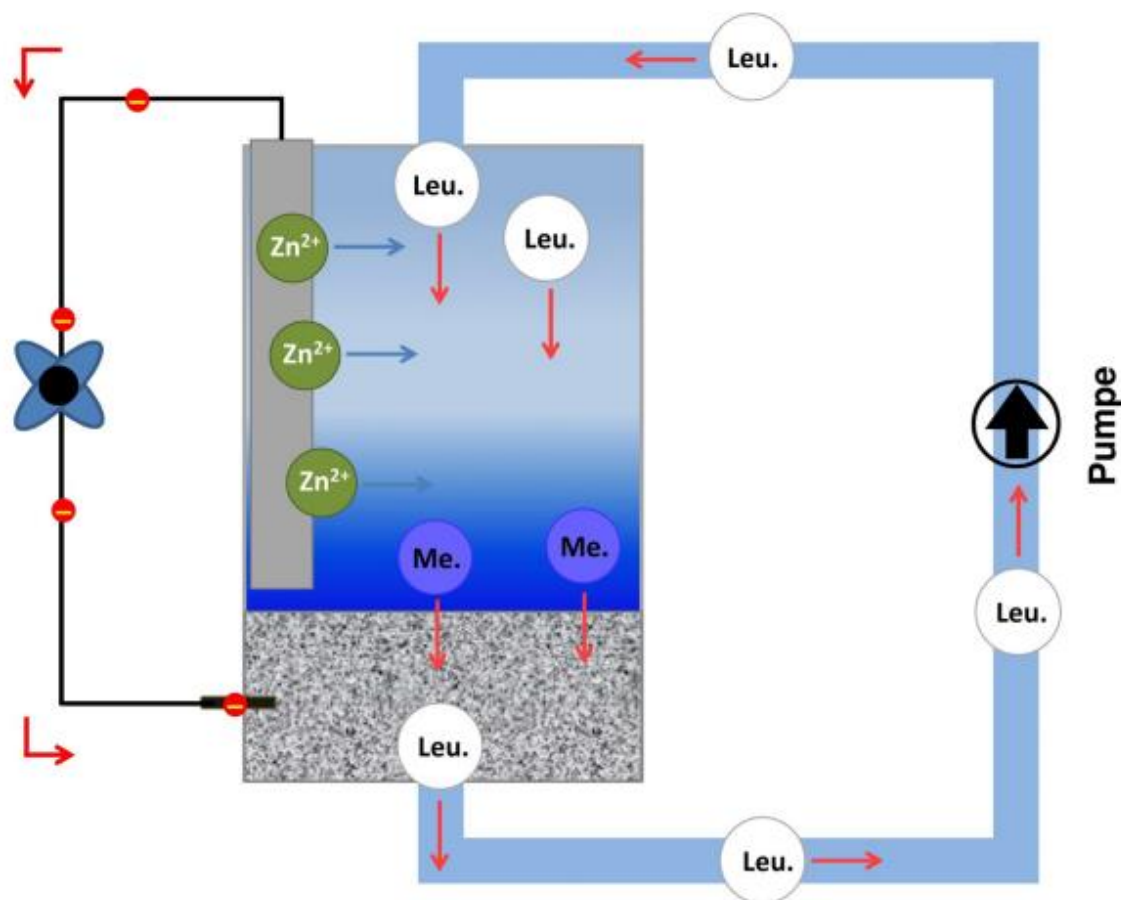
La reazione che si svolge durante il normale funzionamento della cella è riportata nello schema di reazione qui sotto.

La forma ossidata del blu di metilene è indicata con la sigla “Met<sup>+</sup>” ed è indicata in blu, in quanto questa forma presenta in soluzione acquosa un'intensa colorazione blu. La forma ridotta del blu di metilene si presenta in forma incolore in soluzione acquosa ed è pertanto indicata come “Leu” (dal greco leuco, bianco).

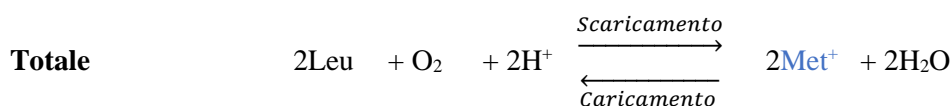
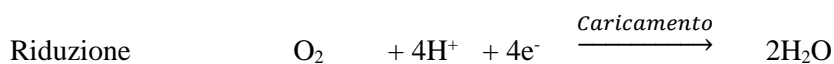
**Figura 8:** Leuco- (sinistra) e blu di metilene (destra)



Dallo schema si possono leggere le semireazioni e la reazione complessiva che avvengono all'interno della cella RedOx. La prima semireazione descrive l'ossidazione dello zinco: essa avviene al polo negativo e prevede la formazione di ioni Zn<sup>2+</sup> e la liberazione di 2 moli di elettroni. In soluzione gli ioni Zn<sup>2+</sup> sono in parte già presenti, ciò è dovuto, come già detto in precedenza all'aggiunta di solfato di zinco (ZnSO<sub>4</sub>). Gli elettroni liberati fluiscono poi attraverso il circuito esterno e arrivano al polo positivo, costituito dalla mina e dal filtro spugnoso in grafite. Sull'ampia superficie di contatto del filtro gli elettroni vengono catturati dal blu di metilene (Met<sup>+</sup>), che si riduce a leuco blu di metilene (Leu) (**Figura 9**). Il processo complessivo di scaricamento comporta il consumo di una mole di protoni.

**Figura 9:** Rappresentazione schematica della reazione di scaricamento<sup>80</sup>

### 3.6.3 La reazione complessiva di ricarica

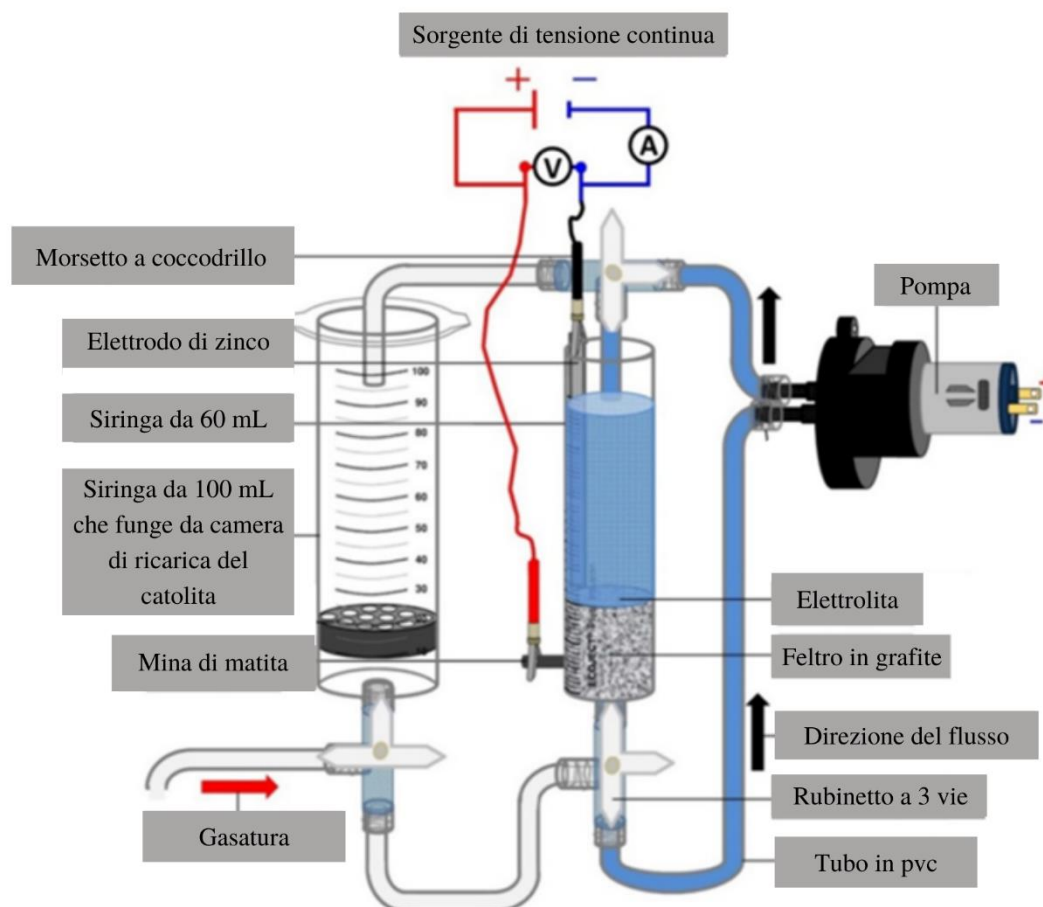


Lo schema di reazione indica il processo di ricarica del catolita. Da notare, come riportato **Figura 10** che la ricarica del catolita (riconversione del leuco blu di metilene a blu di metilene) avviene in un comparto esterno. Il diossigeno gassoso che viene introdotto nella soluzione acquista elettroni dal leuco blu di metilene per ridursi ad acqua. Questi elettroni sono forniti dal Leu, che ritornerà così nella forma iniziale di  $Met^+$ . Durante il processo di carica vengono consumate due moli di protoni.<sup>80</sup>

È possibile ricaricare la cella anche in maniera diretta (senza utilizzare il diossigeno, rendendola dunque una cella elettrolitica): per fare ciò è necessario applicare una tensione ai due poli (al polo negativo

bisogna immettere  $e^-$ , che fluiranno in direzione del polo positivo), riportando la cella alla condizione iniziale. La cella può quindi anche essere utilizzata per immagazzinare direttamente energia elettrica.<sup>80</sup>

**Figura 10:** Rappresentazione schematica della cella RedOx a flusso



### 3.6.4 pH della reazione

Guardando le due reazioni complessive (3.6.2 e 3.6.3) si può notare come in entrambe i protoni ( $H^+$ ) figurano tra i reagenti, questo significa che il funzionamento della cella causa un consumo di  $H^+$ . Il pH di una soluzione acquosa è strettamente legato alla concentrazione di protoni in soluzione:

$$pH = -\log([H^+]),$$

dove  $[H^+]$  può anche essere visto come la concentrazione molare di ioni ossonio ( $H_3O^+$ ) in soluzione; gli ioni ossonio sono infatti l'acido più forte esistente in soluzione acquosa. Considerando il consumo di  $H^+$  nelle reazioni e la relazione matematica sopra esposta è possibile prevedere che il pH della soluzione tenderà ad aumentare.

## 4. Parte sperimentale

Per il corretto funzionamento del sistema è innanzitutto necessario ottenere una coltura algale stabile e che presenti un buon tasso di produzione di diossigeno. In seguito, è necessario procedere con la raccolta di quanto prodotto dalle alghe, per poi convogliare il tutto verso il serbatoio dove il catolita deve essere ricaricato. A tale scopo sono quindi stati identificati tre campi d'indagine principali: la coltivazione della *Spirulina*, la raccolta del diossigeno da essa prodotta e la costruzione della cella. Per favorire la comprensione del testo si è scelto di trattare i tre ambiti di azione in tre differenti capitoletti: (4.1) La coltura della *Spirulina* con il Zarrouk's medium, (4.2) Cattura del diossigeno, (4.3) Costruzione della cella RedOx ibrida a flusso.

### 4.1 La coltura di *Spirulina* con il Zarrouk's medium

La primissima cosa studiata nel lavoro è stato il metodo di coltura della *Spirulina*. La coltura è stata avviata secondo il procedimento descritto in un apposito opuscolo della ditta fornitrice<sup>86</sup>. La procedura adottata è descritta in dettaglio nell'appendice (vedi 7.1). Una volta avviata la coltura sono stati svolti esperimenti di filtraggio e di separazione, anche questi descritti nell'appendice, al fine di raccogliere la biomassa algale commestibile e di far partire una nuova coltura. Infatti, avendo finito i sali a disposizione per la crescita della *Spirulina*, è stato deciso di produrre in laboratorio un medium di coltura che permettesse la crescita di nuove colture. Dopo aver valutato alcune possibili ricette per la preparazione di questi medium è stato scelto il Zarrouk's medium<sup>55</sup>. Questo è stato creato con il procedimento sotto descritto, seguendo semplicemente quanto riportato nella **Tabella 5**.

È stato inoltre osservato al microscopio ottico un campione di *Spirulina*. Anche di questo esperimento si può trovare una maggiore e più dettagliata descrizione in appendice.

#### 4.1.1 Materiali

- |  |                         |
|--|-------------------------|
| - Sali per 10 L da Zarrouk's medium ( <b>Tabella 5</b> ) | - 10 spatole            |
| - 10 foglietti di carta                                  | - Bilancia              |
| - Becker da 50 mL  | - Bilancia analitica    |
| - Acquario   | - 2 agitatori magnetici |
| - Bidone da 10 L   | - Becker da 1500 mL     |
| - 400 mL di coltura di <i>Spirulina</i>                  | - Acqua deionizzata     |

#### 4.1.2 Metodologia

Oltre alla coltura nuova per la cattura di diossigeno si è deciso di avviare un'ulteriore coltura con lo scopo di creare il medio di coltura partendo dai singoli sali. Alcune ricerche effettuate hanno portato alla scoperta che uno dei migliori medium di coltura è il Zarrouk's medium<sup>55</sup>, la cui composizione è mostrata nella **Tabella 5** a pagina 10.

Utilizzando una spatola diversa per ciascun sale (**Figura 11.2**) è stata misurata la massa necessaria di esso con una bilancia. Sul piatto della bilancia è stato posto un foglietto di carta su cui ciascun sale veniva pesato. Tutte le pesate sono successivamente state unite in un becker. Sono stati preparati 10 L di medium di coltura. I sali sono stati sciolti in un acquario posto sopra ad un agitatore magnetico (**Figura 11.1** e **Figura 11.2**), dopodiché sono stati travasati in bidone da 10 L.

Per far partire questa coltura è stato preso un becker da 1'500 mL che è stato posto sopra ad un agitatore magnetico vicino alle altre colture, davanti alla finestra. Sono stati poi presi 400 mL dalla coltura iniziale di *Spirulina*, a cui sono stati aggiunti 600 mL della soluzione contenete i vari sali (**Figura 11.4**). Si è poi portato il tutto a volume con dell'acqua deionizzata. Il becker con l'agitatore magnetico è stato poi collocato di fronte ad una finestra, in posizione comunque non troppo soleggiata. L'agitatore magnetico è stato regolato su ~ 250 rpm ed è stato collegato ad un timer per l'accensione, che avveniva



per mezz'ora alle ore 04:00, 08:00, 12:00, 16:00, 20:00 e 24:00. Il pH della coltura è stato misurato con una cartina tornasole. È stato successivamente necessario controllare la coltura almeno una volta alla settimana, per assicurarsi che non fosse evaporata troppa acqua. In tal caso è stato necessario aggiungere dell'acqua deionizzata per compensare il volume evaporato.

*Figura 11: Avvio di una nuova coltura con il Zarrouk's medium*



1. Acqua deionizzata nell'acquario sopra all'agitatore magnetico prima dell'aggiunta dei sali. 2. Sali utilizzati. 3. Acquario con acqua deionizzata posto sopra all'agitatore magnetico subito dopo l'aggiunta dei sali. 4. Becker contenente la prima coltura iniziata con il Zarrouk's medium.

### 4.1.3 Risultati

La misura del pH effettuata subito dopo aver inoculato la coltura ha mostrato valori tra 9 e 10 (**Figura 12**).

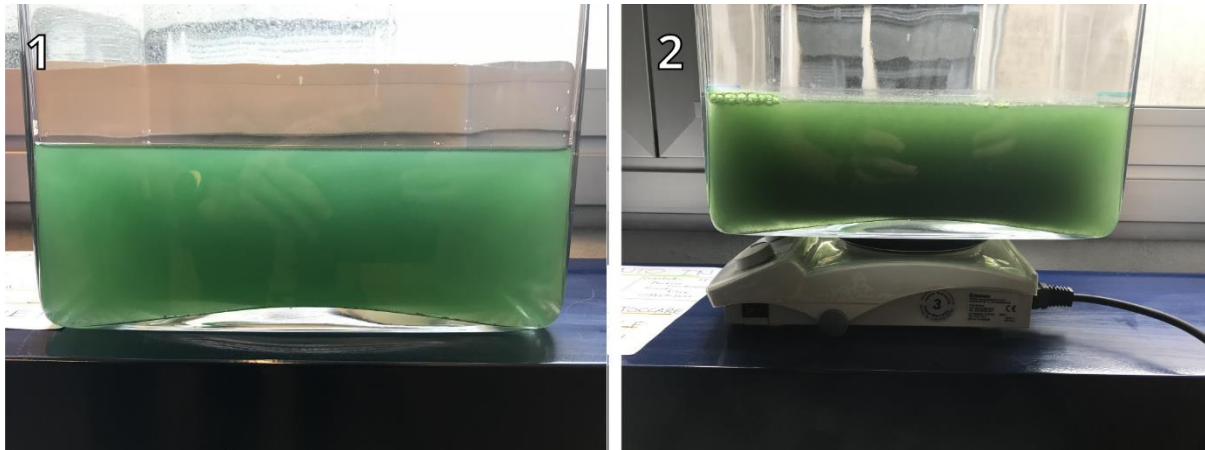
*Figura 12: pH iniziale della coltura*





Nei giorni seguenti il colore della coltura è variato in maniera evidente, diventando molto più scuro: come visibile in **Figura 13.1** scattata l'11 maggio (inoculo della coltura) e in **Figura 13.2**, datata 17 maggio 2021.

**Figura 13:** Confronto della coltura a distanza di 6 giorni



1. Acquario con la seconda coltura iniziata con il Zarrouk's medium. 2. Acquario con la seconda coltura iniziata con il Zarrouk's medium dopo 6 giorni.

#### 4.1.4 Discussione dei risultati

La misura del pH ha dato la conferma sperimentale di quanto è scaturito dalla ricerca bibliografica<sup>47</sup>, ovvero che la *Spirulina* vive in pH abbastanza basico, a differenza della maggior parte di altri organismi a lei simili. La rapida crescita della coltura inoltre conferma che questo pH è ottimale per la proliferazione del cianobatterio. La temperatura del luogo e la luce necessaria sono dunque risultati adatti alla crescita dell'alga. Come già discusso a livello teorico (capitolo [3.2](#)) i fattori che influenzano la crescita delle alghe sono molteplici. A causa della mancanza di tempo non sono stati effettuati esperimenti che comportavano l'analisi di quanto ogni singolo fattore influenzasse effettivamente la crescita della *Spirulina*. Malgrado ciò possiamo affermare che i parametri da noi scelti per la coltura (composizione del medium, rimescolamento, esposizione solare, ...) hanno portato ad un buon tasso di crescita.

## 4.2 Cattura del diossigeno

Dopo aver migliorato la conoscenza della *Spirulina*, si è passati a cercare dei metodi per catturare il diossigeno prodotto da essa. In questo capitolo verrà dunque spiegata la procedura adottata per il raggiungimento di tale scopo.

### 4.2.1 Materiali

- Becker alto e stretto (1800 mL)
- Coltura di *Spirulina*
- Medio di coltura
- Morsetto
- Filo da pesca
- Agitatore magnetico
- Acqua deionizzata
- Stativo
- Imbuto di vetro
- Cilindro graduato

### 4.2.2 Metodologia

Quale primo tentativo si è deciso di capovolgere all'interno della coltura un cilindro graduato contenente parte della coltura stessa (**Figura 14.1**). Il cilindro è stato mantenuto in posizione da uno stativo con morsetto. Avendo notato una cattura seppur minima di diossigeno si è deciso di procedere con un tentativo di miglioramento di questo metodo. Per fare ciò all'estremità del becker che contiene la nuova coltura descritta nel capitolo [4.1.8](#) è stato collocato un imbuto capovolto a coprire quasi interamente la

colonna d'acqua, tenuto sollevato con del filo da pesca legato poi al morsetto dello stativo (**Figura 14.2**). Al di sopra della parte finale dell'imbuto è stato posto un cilindro graduato, riempito di *Spirulina* e con l'apertura immersa nella coltura, sorretto da uno stativo (**Figura 14.3**).

**Figura 14:** Metodi per la cattura di diossigeno



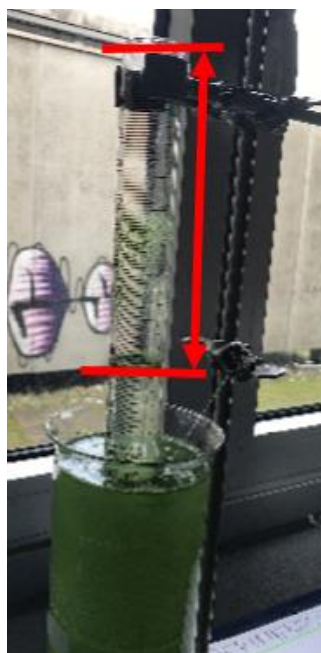
1. Primo metodo di cattura del diossigeno con cilindro immerso nella coltura. 2. Metodo per tenere sollevato l'imbuto per il secondo tentativo di raccolta del diossigeno. 3. Secondo tentativo di raccolta del diossigeno, quello definitivo.

### 4.2.3 Risultati

Il primo tentativo non ha portato ai risultati sperati, poiché la base del cilindro si è rivelata troppo stretta, di conseguenza la *Spirulina* contenuta in esso è poca, così come pure la colonna di coltura presente sotto l'apertura del cilindro capovolto. Siamo però soddisfatti dell'idea perché questo sistema ha permesso la raccolta di una quantità seppur minima di diossigeno.

Il secondo metodo tentato ci ha permesso di raccogliere una buona quantità di diossigeno in relativamente poco tempo. Il quantitativo raccolto circa era di circa 160 mL di diossigeno (misurato in condizioni normali di pressione e temperatura), su un lasso di tempo di circa 72 ore (**Figura 21**).

**Figura 15:** Diossigeno catturato



#### 4.2.4 Discussione dei risultati

Il primo tentativo, eseguito con il cilindro capovolto applicato direttamente sulla coltura, non ha dato ottimi risultati, probabilmente a causa della superficie troppo poco estesa della base del cilindro. Il metodo ha però funzionato, portando alla cattura di un piccolo volume di gas. Per il secondo tentativo si è deciso quindi di mantenere l'idea applicata nel primo e di cercare una superficie di raccolta maggiore.

Il secondo metodo ha portato a risultati superiori alle aspettative: è stato possibile raccogliere un discreto quantitativo di diossigeno in un tempo relativamente breve.

Generalmente però ci si è accorti che il diossigeno prodotto è poco in confronto al diossigeno necessario per ricaricare la cella RedOx (vedi capitolo 4.3.6, il flusso di diossigeno utilizzato eroga sull'arco del tempo di ricarica un volume molto maggiore rispetto al volume catturato). Questo problema potrebbe essere relativamente facile da risolvere sostituendo il becker di coltura con un contenitore più alto. L'idea è che sotto l'imbuto vi sia la maggior biomassa possibile utilizzabile per produrre il diossigeno, per questo motivo un contenitore molto alto e stretto alla cui estremità superiore sia posto un imbuto con un'ampia sezione di raccolta sarebbe la soluzione più adatta. Si potrebbe inoltre far gorgogliare il diossigeno prodotto più volte nella soluzione contenente leuco blu di metilene. Queste due soluzioni applicate in simultanea potrebbero non solo risolvere il problema, ma rendere più veloce la fase di ricarica.

È stata tentata la raccolta dei gas prodotti sigillando completamente la coltura, ma ciò ha condotto ad una mancanza di CO<sub>2</sub> disciolto nella coltura, con la conseguenza che si è resa necessaria l'integrazione di essa tramite un'altra fonte (vedi appendice 7.2). Vi è poi il problema di come rendere reperibile ad una pressione sufficiente il diossigeno catturato dalla coltura. Al momento non è ancora stata trovata una soluzione ottimale che permetta il trasferimento efficace dell'O<sub>2</sub> dal punto di raccolta a quello di utilizzo (cella RedOx).

### 4.3 Costruzione della cella RedOx ibrida a flusso

Per la costruzione della cella RedOx a flusso ibrida sono stati svolti numerosi tentativi. Inizialmente si è tentata la costruzione della cella con un foglio di grafite quale elettrodo, che si è però rivelato completamente inadatto allo scopo, in quanto la superficie di contatto di quest'ultimo era troppo ridotta per permettere una buona riuscita della reazione. Maggiori dettagli su questo e altri tentativi di costruzione della cella sono forniti in appendice (7.5). Per permettere il funzionamento della cella, oltre alla sostituzione dell'elettrodo in grafite, è stato necessario eseguire alcuni esperimenti sul pH al quale fare avvenire la reazione (uno dei quali qui sotto descritto). Nei primi tentativi di costruzione è infatti stato notato che la reazione avveniva in maniera molto lenta, ma un incremento dell'acidità della soluzione ne ha permesso la velocizzazione. L'ultimo tentativo svolto e di seguito descritto è stata la costruzione definitiva della cella, sulla quale sono state svolte alcune misure durante i normali cicli di funzionamento.

#### 4.3.1 Materiali per la modifica del pH della soluzione

- Acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) C<sub>%, m/m</sub> = 98%
- Pipetta
- Spatola
- Blu di metilene
- Matraccio (100 mL)
- Cartina tornasole
- Acqua deionizzata
- Zinco metallico in polvere
- Bilancia

### 4.3.2 Metodologia

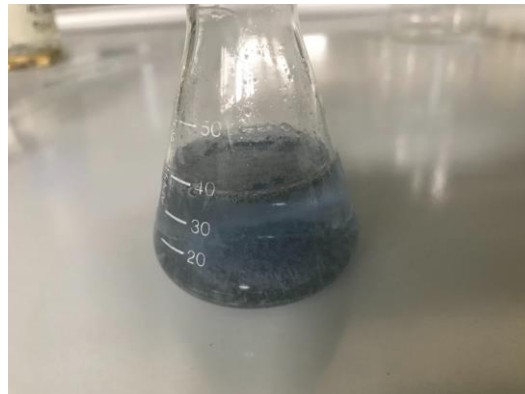
Per prima cosa si è proceduto con la preparazione di una soluzione di blu di metilene. Per fare questo è stata messa una punta di spatola di blu di metilene all'interno di un matraccio da 100 mL e successivamente è stato tirato a volume con dell'acqua deionizzata. A questa soluzione pronta è stato aggiunto ca. 1 g di zinco metallico in polvere per far iniziare la reazione di riduzione del blu di metilene.

A questa sono quindi state aggiunte alcune gocce di acido solforico concentrato (98%) al fine di portare il pH ad un valore acido. Il pH è stato misurato ponendo una goccia della soluzione risultate su una cartina tornasole.

### 4.3.3 Risultati

Gli esperimenti con l'aggiunta di acido solforico hanno portato ad una notevole velocizzazione della reazione. Il blu di metilene è stato completamente ridotto: la soluzione è diventata quasi completamente trasparente (**Figura 16**, la colorazione grigia è dovuta alla polvere di zinco presente in soluzione). Durante la reazione è stata inoltre notata un'effervescenza piuttosto marcata.

*Figura 16: Reazione tra polvere di zinco e blu di metilene in ambiente acido*



### 4.3.4 Discussione dei risultati

Con l'aggiunta di acido solforico il pH è stato portato ad un valore inferiore a 7 (pH acido). Si è quindi potuto osservare lo scolorimento della soluzione di blu di metilene. Questo ha permesso di affermare che la reazione RedOx tra blu di metilene e zinco è avvenuta, vista la trasformazione del blu di metilene a leuco blu di metilene.

L'effervescenza può essere spiegata con il fatto che gli ioni  $H^+$  reagiscono con lo zinco metallico per dare  $Zn^{2+}$  e  $H_2$ , quest'ultimo è in forma gassosa ed è responsabile delle bollicine che si formano sulla superficie dello zinco. Il pH della soluzione deve essere regolato per fare sì che questa reazione non prenda il sopravvento sulla reazione di ossidoriduzione che si intende invece sfruttare.

Sono stati inoltre svolti ulteriori esperimenti secondari volti a capire quale fosse il pH migliore. Questi sono reperibili in appendice.

### 4.3.5 Materiali per la costruzione definitiva della cella

- Feltro in grafite come elettrodo<sup>i</sup>
- 2 Siringhe (60 mL, Omnifix<sup>®</sup>, B. Braun)
- Vassoio di plastica
- 2 Stativi
- Mina di una matita in grafite
- 2 Morsetti
- Elettrodo di zinco
- Pompa (0.14 L/min)

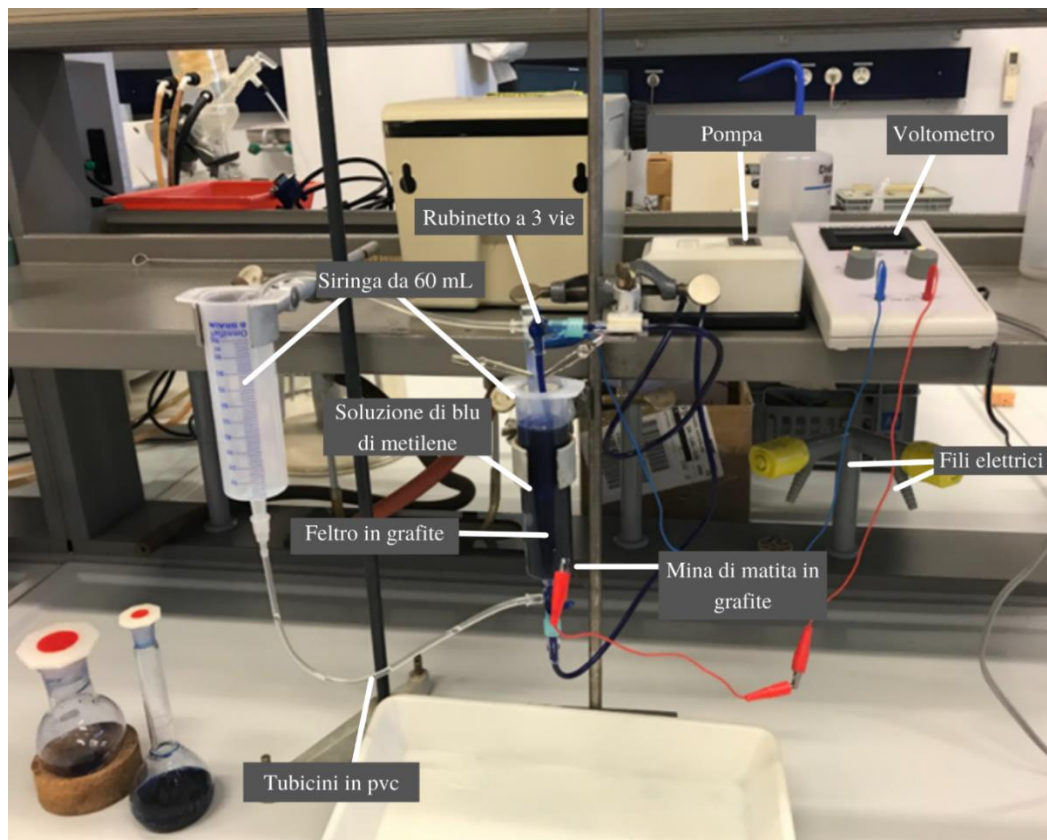
<sup>i</sup> Acquistato tramite Amazon al seguente link: <https://www.amazon.de/SOFIALXC-Carbon-Graphit-Hochtemperatur-Schwei%C3%9Fschutzdecke-3mmx100x100mm/dp/B07YY979FG?th=1> (accesso: agosto 2021)

- Rubinetti a tre vie (Discofix<sup>®</sup> C, B. Braun)
- Set di infusione - CODAN<sup>®</sup>
- Matraccio da 100 mL
- 0.03g di blu di metilene
- Resistenza variabile
- PASCO<sup>®</sup> Current Sensor<sup>87</sup>
- 2 PASCO<sup>®</sup> Interface<sup>88</sup>
- Punteruolo
- Candela
- 28.75g di solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )
- Cavi con coccodrilli
- Pallone (100 mL)
- Acqua deionizzata
- Cavi per collegamenti
- PASCO<sup>®</sup> Voltage Sensor<sup>89</sup>
- Computer con software PASCO<sup>®</sup> Capstone<sup>90</sup>
- Accendino
- Acido solforico ( $H_2SO_4$ ) C%, m/m = 98%
- Pipetta

#### 4.3.6 Metodologia

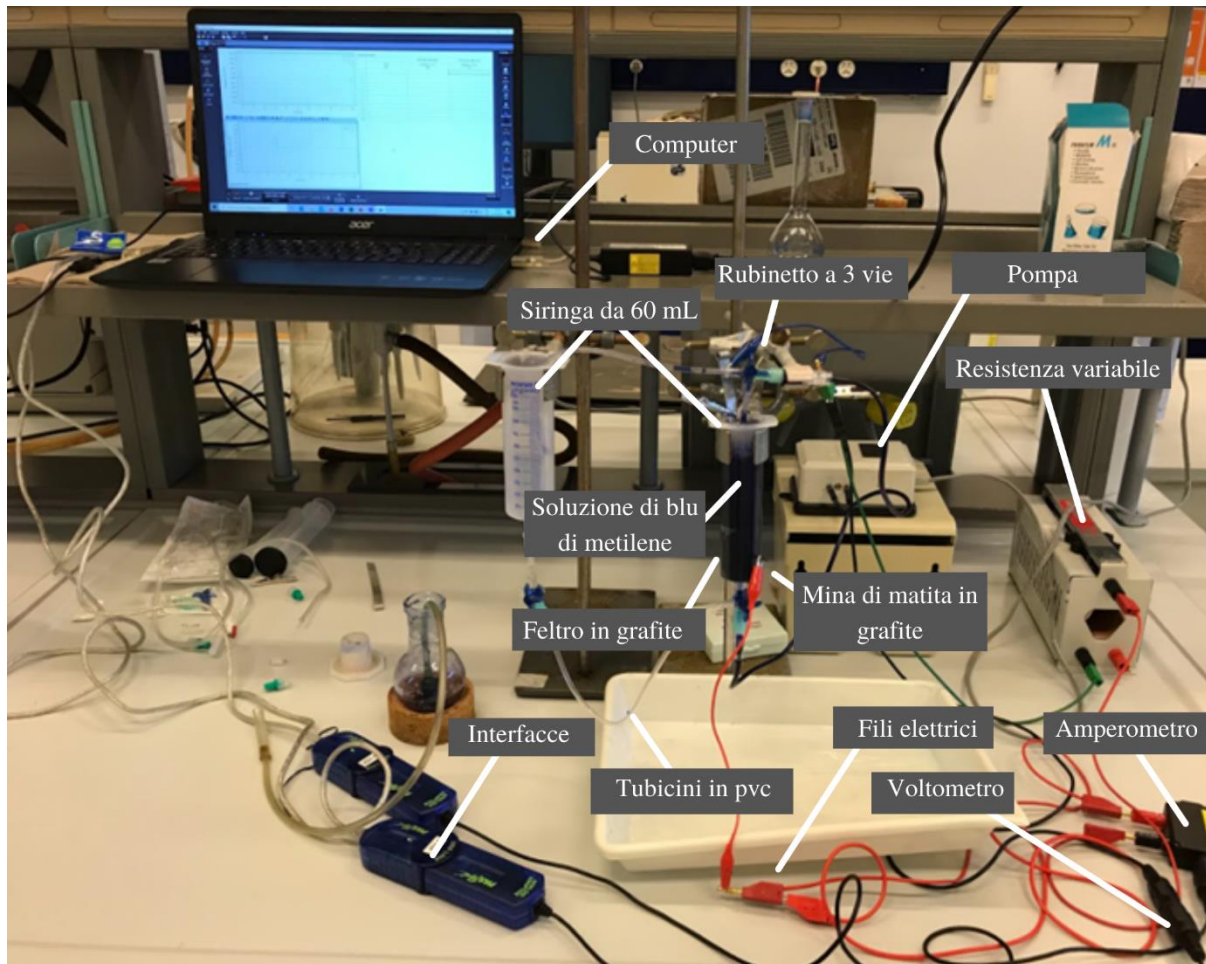
È stata usata una siringa da 60 mL priva di ago che è stata posta sopra un vassoio per non sporcare il tavolo da lavoro, tenuta elevata da uno stativo. Alla nuova siringa è stato praticato il buco per l'inserimento della mina della matita in grafite con un punteruolo riscaldato sopra una candela, facendo molta attenzione a praticarlo dell'esatta dimensione della mina. All'estremità inferiore della siringa è stato collegato un tubicino di una flebo (Set di infusione - CODAN<sup>®</sup>) che è stato poi collegato ad una pompa. Dalla parte da cui viene pompato il liquido è stato posto un altro tubicino identico a quello usato in precedenza. Avendo a disposizione i rubinetti a tre vie, essi sono stati aggiunti uno alla base della siringa e uno in cima. Alla terza via di questi rubinetti sono stati collegati altri tubi delle flebo che portavano la soluzione ridotta ad un'altra siringa da 60 mL nella quale far avvenire l'ossidazione. In questo caso essa avveniva mediante l'utilizzo del diossigeno proveniente da una bombola per facilitare l'esperimento. L'idea finale sarebbe però quella di collegare la cella alla coltura di *Spirulina* e quindi di usare il diossigeno da essa prodotto per far avvenire l'ossidazione del leuco blu di metilene con conseguente ricarica del catolita. La siringa, sempre della Omnifix<sup>®</sup> (Luer Lock Solo) B. Braun (senza ago), è stata posta anch'essa elevata con uno stativo (vedi **Figura 17**). Una rappresentazione schematica della cella è già stata fornita in **Figura 10** a pagina 24.



*Figura 17: Versione definitiva della cella RedOx ibrida a flusso*

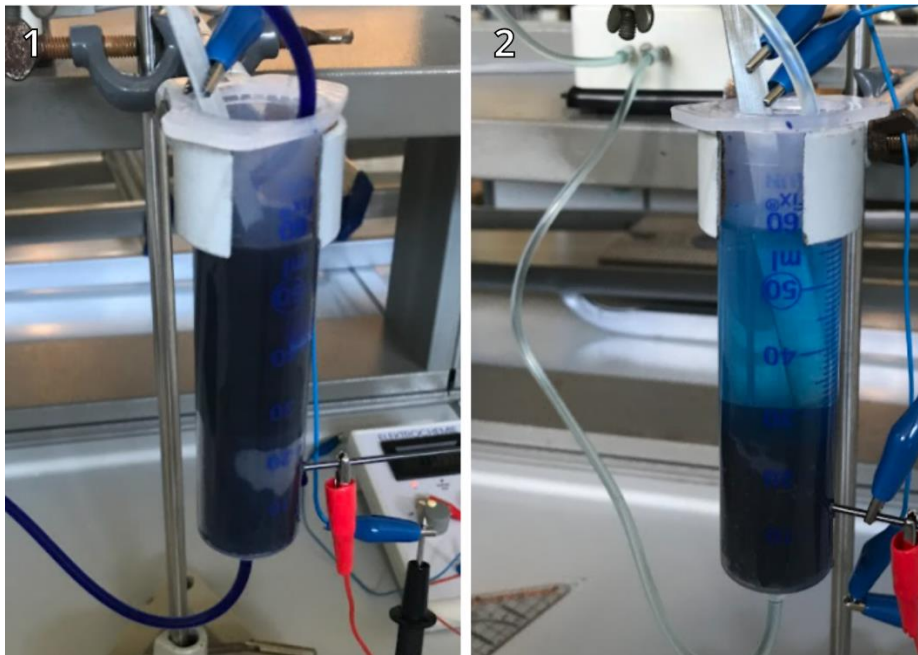
È stato poi costruito il circuito di misura esterno. Al primo polo della cella è stata collegata una resistenza variabile, all'uscita della resistenza è stato collegato in serie il sensore di corrente, la cui uscita è stata cablata al secondo polo della cella. A quale polo si colleghi quale capo del circuito è indifferente, in quanto il sensore è in grado di misurare correnti positive o negative. Si è fatto in modo di ottenere risultati positivi. Ai due poli della cella è poi stato collegato in parallelo al resto del circuito il sensore di tensione. Anche esso è in grado di misurare valori positivi e negativi, si è preferito tuttavia scegliere un cablaggio che permettesse l'ottenimento di valori positivi. Entrambi i sensori sono stati collegati a due interfacce, a loro volta collegate via USB ad un PC munito di software Capstone (PASCO). Dopo aver avviato il software ed aver abbinato i sensori si può procedere con l'acquisizione dei dati. Quale velocità di campionamento è stato scelto il valore di 1 Hz (una misura al secondo). Il sistema finale risultava come in **Figura 18**. Sono state effettuate varie misure: dopo due tentativi con una resistenza di 14  $\Omega$  (ohm), essa è stata diminuita (tramite la regolazione dell'apposita manopola e il controllo del valore reale tramite un multimetro) a 7  $\Omega$ , poi a 3.5  $\Omega$  e infine la resistenza è stata portata a 0  $\Omega$ .

**Figura 18:** Cella RedOx con sistema di misura (in alto a destra la resistenza, in basso a destra le sonde con le rispettive interfacce sulla sinistra)



Per il funzionamento della cella è stata preparata una soluzione di blu di metilene seguendo lo stesso procedimento degli esperimenti precedenti, ovvero: in un matraccio da 100 mL sono stati posti 0.03g di blu di metilene, 28.75g di solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Questi sono stati fatti sciogliere in acqua deionizzata e poi successivamente la soluzione è stata tirata a volume sempre con dell'acqua deionizzata. Infine, sono state aggiunte alla soluzione 4 gocce di acido solforico. Nella cella è stato posto inoltre un elettrodo di zinco con una distanza di circa 0.7 cm dal bordo superiore del feltro in grafite arrotolato su sé stesso (4 x 16 cm). L'elettrodo è stato attaccato alla siringa mediante dei morsetti. L'elettrolita è poi stato posto in circolo nella cella e i due poli (elettrodo di zinco e mina di grafite) sono stati collegati fra di loro, permettendo lo scaricamento diretto della cella. Durante tale processo il colore della soluzione passa gradualmente da un colore blu intenso (**Figura 19.1**) ad un azzurro tenue (**Figura 19.2**), fino a che la soluzione diventa completamente incolore.

**Figura 19:** Cambiamento di colore nella soluzione di blu di metilene



*1. Soluzione di blu di metilene nella cella di colore blu intenso. 2. Soluzione di blu di metilene e leuco blu di metilene nella cella di colore azzurro tenue.*

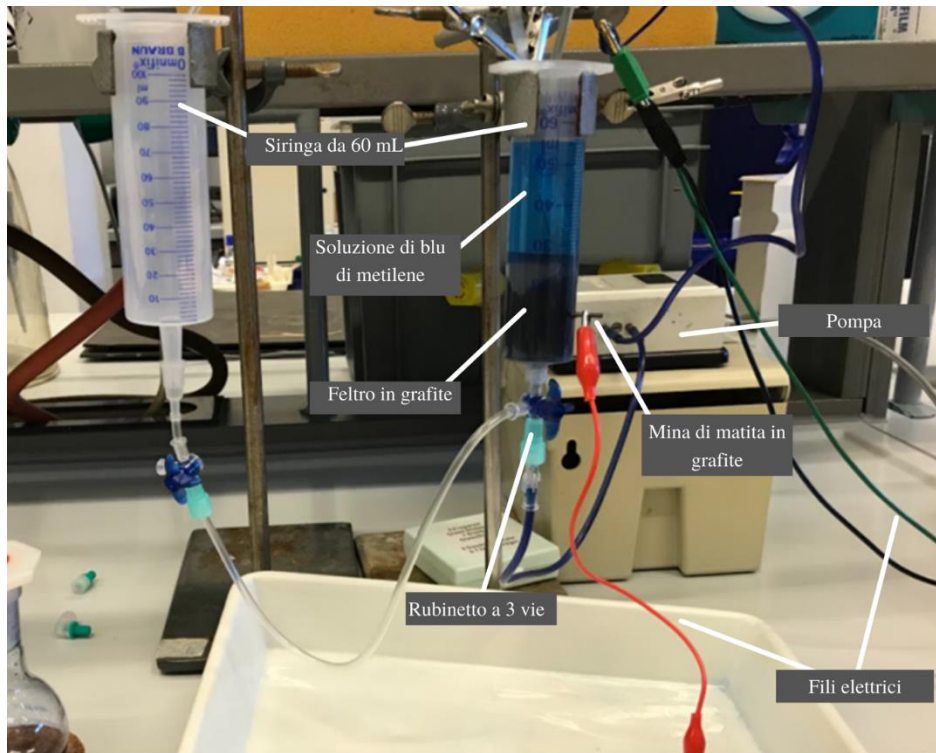
Una volta terminata la costruzione della cella ibrida si è notato che non sarebbe stato possibile utilizzare il diossigeno prodotto dalla *Spirulina* per rigenerare il catolita della cella RedOx a flusso ibrida. Infatti, la quantità di diossigeno catturata tramite gli esperimenti svolti è tutto sommato piccola, inoltre non è ancora stato messo a punto un sistema che permetta il trasferimento efficace del diossigeno dalla camera di cattura all'apposita siringa della cella. Per la ricarica si è quindi deciso di utilizzare il diossigeno di una bombola presente in laboratorio. Per permettere l'ossidazione della soluzione si è quindi proceduto travasando la soluzione di leuco blu di metilene in un pallone, che è poi stato trasportato fino alla bombola. La soluzione è stata ricaricata con un ciclo a bassi flussi di diossigeno per circa 15 minuti, tramite un aeratore da acquario. In ulteriori esperimenti si è tentato anche di ricaricare la cella applicando una tensione di 3V rendendo così la cella elettrolitica: si veda esperimento in appendice [7.5.5](#).

Al termine di tutti i cicli di carica/scarica è stato nuovamente misurato il pH della soluzione di blu di metilene e solfato di zinco.

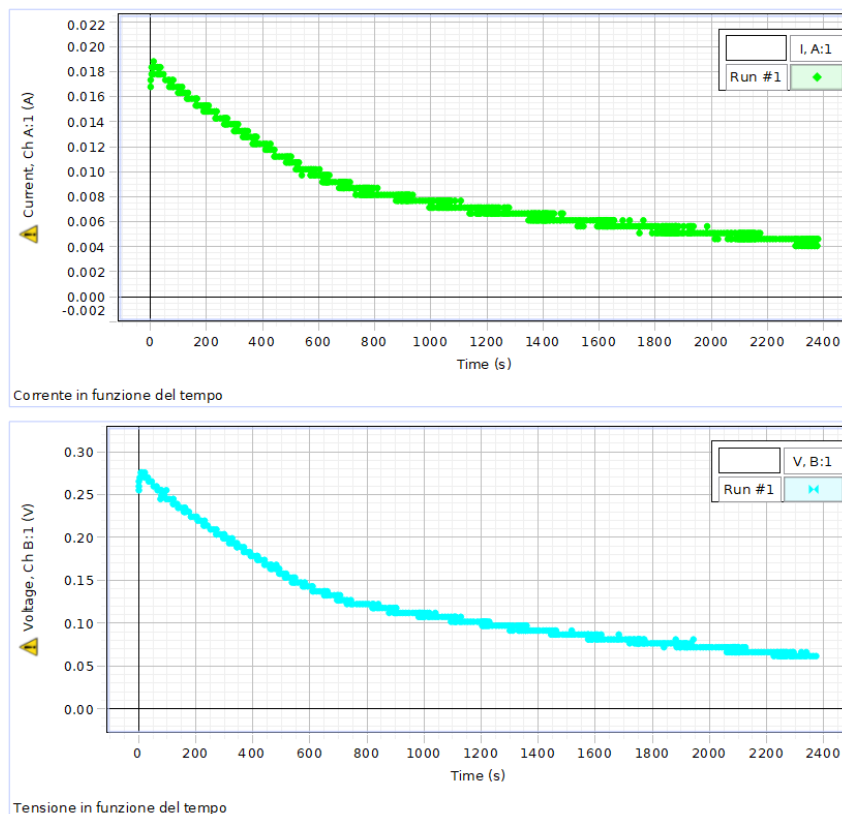
#### 4.3.7 Risultati

Con l'aggiunta di acido solforico (pH ca. 3.5) e con il feltro e gli ultimi materiali mancanti tutto ha funzionato bene: in 15 minuti il blu di metilene si è completamente ridotto, diventando completamente trasparente, il voltaggio al termine dell'esperimento si aggirava attorno a 0.01 V. La soluzione di leuco blu di metilene ottenuta è stata trattata con O<sub>2</sub> e la batteria è stata nuovamente messa in funzione con successo (**Figura 20**).



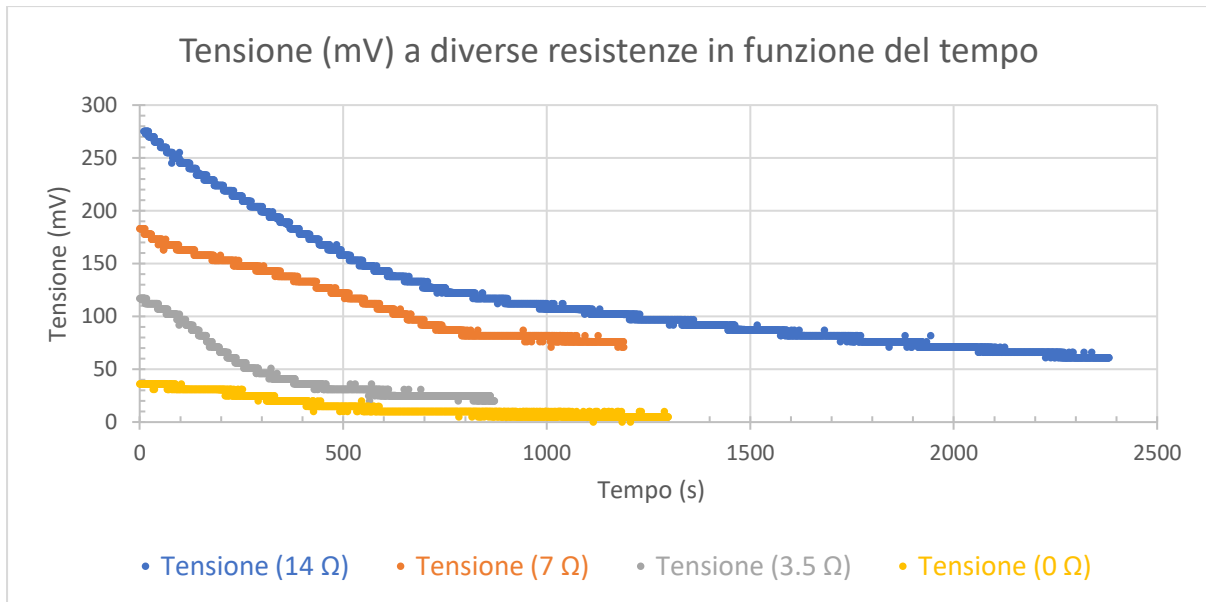
**Figura 20:** Versione definitiva della cella RedOx ibrida a flusso durante il funzionamento

Per quanto riguarda le misure effettuate, tramite le sonde è stato possibile misurare simultaneamente la corrente e la tensione tra i due poli della cella in funzione del tempo. I risultati appaiono nel software PASCO come indicato in **Figura 21**.

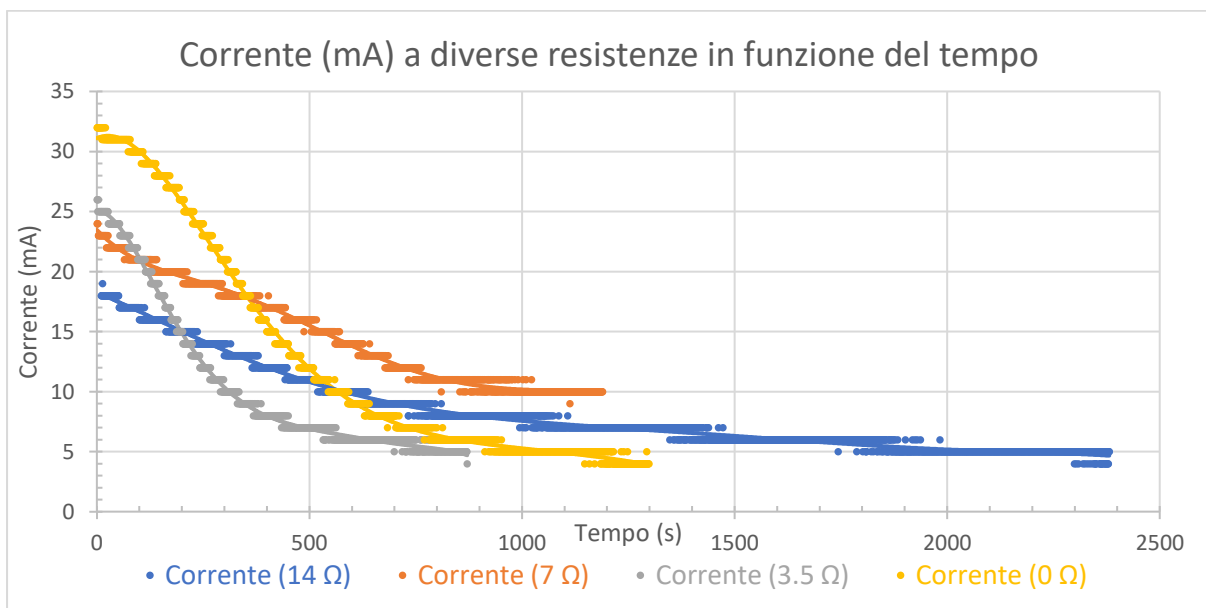
**Figura 21:** Misura di corrente e tensione

Per semplicità i dati di tutte le misure effettuate sono stati esportati in due grafici Excel (**Figura 22** e **Figura 23**). In ascissa è indicata la tensione (in millivolt) rispettivamente la corrente (in milliampere), in ordinata il tempo (in secondi).

**Figura 22:** Grafico della tensione (mV) a diverse resistenze in funzione del tempo



**Figura 23:** Grafico della corrente (mA) a diverse resistenze in funzione del tempo



Dopo l'esecuzione di questi cicli di misura è stato nuovamente misurato il pH della soluzione di blu di metilene (che ogni volta veniva riutilizzata grazie all'ossidazione con  $O_2$ ): esso era circa 7.

#### 4.3.8 Discussione dei risultati

Bisogna innanzitutto considerare la resistenza esercitata dal sensore di corrente, che possiede una resistenza di  $1 \Omega$ : la resistenza sul circuito esterno non potrà quindi mai essere nulla. Inoltre, la resistenza totale del circuito esterno è la somma della resistenza del sensore più la somma della resistenza applicata tramite la resistenza variabile (i valori reali saranno quindi di  $15 \Omega$ ,  $8 \Omega$ ,  $4.5 \Omega$ ,  $1 \Omega$ ). L'andamento della

corrente in funzione del tempo rispecchia le previsioni: con l'inserimento di un carico più alto nel circuito (resistenza maggiore) la tensione misurata è più alta. Si può notare che la tensione della cella ha raggiunto il valore di 0 V solo con la resistenza sul circuito esterno pari a 1  $\Omega$ ; negli altri casi la misurazione è stata interrotta prima di giungere al valore nullo, in quanto la tensione è rimasta costante a valori relativamente bassi rispetto al valore di partenza anche dopo molto tempo. Nel caso della resistenza esterna a 15  $\Omega$  la cella non ha raggiunto il valore di 0 V nemmeno dopo quasi 40 minuti di funzionamento ininterrotto. Si può notare come la tensione diminuisca molto più rapidamente quando la resistenza applicata è minore.

Per quel che riguarda la corrente l'andamento generale rispecchia quanto previsto: con una resistenza più alta la corrente che fluisce tra i due poli del circuito collegati alla batteria è più bassa. Considerando quanto già affermato in precedenza riguardo alla tensione si può affermare che la batteria si scarica più rapidamente in presenza di una bassa resistenza: anche la corrente in questo caso cala molto rapidamente. Tutto ciò può essere facilmente compreso e spiegato applicando la legge di Ohm:

$$U = RI$$

dove  $U$  è la tensione,  $I$  la corrente e  $R$  la resistenza.

L'articolo considerato per la costruzione della cella RedOx ibrida a flusso (Die „Blue Bottle“-Redox-Flow-Batterie<sup>80</sup>) indicava valori di tensione e corrente nettamente superiori: 2 V di tensione e 113 mA di corrente. Per quel che riguarda la tensione non è indicato il valore del carico esterno alla batteria, quindi non è possibile paragonare le due situazioni. I valori misurati con il multimetro si avvicinano comunque ai valori indicati nell'articolo.<sup>80</sup> Per quel che riguarda la corrente i valori da noi registrati sono effettivamente più bassi, il che ci fa capire che esistono comunque sicuramente margini per ottimizzare ancora maggiormente la cella.

Per compiere una più accurata caratterizzazione della cella sarebbe necessario procedere con il calcolo della resistenza interna di quest'ultima. A causa della mancanza di tempo per una nuova e completa raccolta dei dati non è però stato possibile fare ciò, si rimanda quindi questa possibilità ai futuri sviluppi della cella.

Facendo riferimento a quanto detto nel capitolo [3.6.4](#), si può facilmente spiegare il fatto che dopo un utilizzo prolungato della soluzione essa presenti un pH superiore rispetto al momento della sua preparazione. Durante la reazione di riduzione (nella cella) e di ossidazione (con il diossigeno) nella reazione vengono consumati dei protoni, che influiscono direttamente sul pH della soluzione. Considerando questo fatto, in una futura costruzione della cella, bisognerà tenere conto della necessità di procedere con periodiche aggiunte di acido, allo scopo di mantenere la reazione sempre il più efficiente possibile.

## **5. Conclusioni**

La *Spirulina* è un'alga molto facile da coltivare e produce molta biomassa in un lasso di tempo relativamente ristretto. Malgrado qualche difficoltà incontrata nel mantenimento iniziale delle colture, esse sono ad oggi, a distanza di otto mesi, ancora vive nel laboratorio. Le sue ottime qualità nutrizionali rendono poi effettivamente la *Spirulina* un cibo molto interessante. In un futuro in cui l'uomo dovrà adattarsi ad una produzione sostenibile, che permetta d'altro canto di sfamare una popolazione in continuo aumento, sarà necessario dedicare attenzione a questo tipo di cibi molto proteici, ma con basso impatto ambientale.

Un ulteriore vantaggio dell'utilizzo della *Spirulina* come fonte proteica è legato all'emissione di gas ad effetto serra. Una coltura algale come quella utilizzata presenta infatti un effetto nullo sull'ambiente: i cianobatteri prelevano CO<sub>2</sub> dall'atmosfera e lo fissano per la produzione di materia organica, che può poi venire consumata. Non vi è quindi nessuna nuova immissione di gas nell'atmosfera, ma ci si mantiene in un ciclo continuo chiuso e sostenibile.

La necessità di sostituire le energie fossili con energie rinnovabili pone l'umanità di fronte a molte sfide di natura tecnica. Questa energia, prodotta in maniera discontinua, deve poter venire immagazzinata ed essere resa disponibile per il momento del suo effettivo utilizzo. Lo sviluppo di batterie che permettono di accumulare grandi quantità di energia in poco tempo è quindi di vitale importanza. È stato molto interessante sviluppare una cella che permettesse una duplice modalità di ricarica: attraverso una ricarica diretta del catolita tramite un flusso di corrente, oppure attraverso l'utilizzo del diossigeno prodotto dalla coltura algale. Un ulteriore vantaggio di una simile cella è la possibilità di immagazzinare in maniera semplice ed efficace il catolita una volta che esso è stato ricaricato ed è quindi pronto per fornire energia: essendo esso un fluido è sufficiente trasferirlo (tramite una pompa) in un serbatoio separato e, una volta che esso è richiesto, è semplicemente necessario farlo fluire verso la camera di reazione. Attraverso la costruzione di sistemi di maggiori dimensioni e che combinino più celle fra loro, dovrebbe essere poi possibile aumentare il volume del catolita immagazzinabile e di conseguenza incrementare la capacità di accumulo della cella.

Malgrado non si sia ancora costruito un sistema che permetta di collegare la produzione di diossigeno direttamente alla cella, possiamo considerarci soddisfatti dei risultati finora raggiunti e speriamo che, con maggiore tempo a disposizione, si possa costruire il sistema nella sua interezza.

## **6. Futuri sviluppi**

### **6.1 *Spirulina***

Per quanto riguarda la *Spirulina*, andrebbe sicuramente studiato più approfonditamente l'influsso di ogni parametro riguardante la coltura, in quanto essi hanno un'incidenza diretta sulla biomassa prodotta, ma anche sulla produzione di diossigeno. Si dovrebbe quindi sperimentalmente determinare le migliori condizioni in cui la *Spirulina* cresce e produce più diossigeno.

Dal punto di vista della raccolta di diossigeno invece bisognerebbe studiare più approfonditamente il sistema di raccolta del diossigeno e ottimizzare il sistema di cattura. Un vantaggio potrebbe essere costituito per esempio dall'utilizzo di colture più grandi in recipienti appositi. Bisognerebbe inoltre trovare un metodo scientificamente accurato per quantificare il diossigeno prodotto dalle alghe (considerando ad esempio anche la pressione presente nella camera di cattura e la purezza effettiva del diossigeno catturato).

Si potrebbe inoltre ritentare l'esperimento di coltivare la *Spirulina* all'interno di un sistema chiuso come può essere un bioreattore (vedi appendice [7.2](#)). Questo esperimento ha però nel nostro caso portato a scarsi risultati, non da ultimo per mancanza di tempo e costanza nella cura. Un sistema chiuso potrebbe risolvere definitivamente il problema della cattura del diossigeno, ma d'altra parte genera una serie di altri problemi, quali per esempio la necessità di fornire una fonte esterna di CO<sub>2</sub> alle alghe.

### **6.2 RedOx**

Riguardo allo studio della reazione di riduzione del blu di metilene andrebbe ulteriormente approfondita la questione riguardante il pH migliore a cui la reazione avviene nel minor tempo. Per fare questo si potrebbe procedere come fatto nel capitolo [7.4](#), ma utilizzando metodi più scientifici e accurati, ad esempio eseguendo calcoli stechiometrici sulle quantità esatte di acido aggiunte.

In relazione alla reazione di ossidazione del leuco blu di metilene bisognerebbe ancora studiare soprattutto se sia vantaggioso utilizzare tanto diossigeno in poco tempo (anche se i risultati da noi ottenuti darebbero risposta negativa a questa domanda), oppure se sia invece più opportuno lasciare un basso flusso costante di diossigeno, così che la reazione avvenga senza sprechi, ma in maniera più lenta.

Inoltre, sarebbe interessante rendere tutto il sistema della cella il più efficace possibile, ad esempio quantificando la resistenza interna e studiando un modo per minimizzarla. Oltre a ciò, bisognerebbe almeno una volta utilizzare la cella nella sua interezza, ovvero far avvenire anche la reazione di ossidazione del leuco blu di metilene nella seconda siringa della cella. Sarebbe poi interessante poter disporre di due celle e fare avvenire i due cicli contemporaneamente, ma sfasati in modo da avere sempre una cella in grado di fornire corrente nel tempo di ricarica dell'altra.

### **6.3 Sistema completo**

A causa della mancanza di tempo non è stato possibile unire i due sistemi, che funzionano per il momento solo separatamente. Bisogna dunque lavorare su questo aspetto, studiando il sistema che permetta di utilizzare veramente il diossigeno prodotto dalle alghe per ricaricare il catolita della nostra cella RedOx a flusso.

## **7. Appendici**

In questa appendice vengono raccolti i resoconti delle esperienze svolte per ottimizzare le colture di *Spirulina*, la raccolta del diossigeno prodotto così come la costruzione della cella.

### **7.1 La coltura di *Spirulina***

#### **7.1.1 Materiali per avviare la coltura**

- Acqua deionizzata
- Acquario di vetro di capienza circa 15 L
- Medio di coltura (da Health Algae Sweden<sup>86</sup>)
- Agitatore magnetico
- Cartina tornasole per la misurazione del pH
- Campione di *Spirulina* (Health Algae Sweden<sup>86</sup>)

#### **7.1.2 Metodologia**

Appena arrivata la *Spirulina*, essa è stata posta in frigorifero (6-7°C) per una notte. Il giorno seguente si è proceduto alla preparazione della soluzione salina. A tale scopo sono stati utilizzati 110 grammi dei sali forniteci con la *Spirulina* e 5 litri di acqua deionizzata. Dopo aver messo l'acqua in un acquario di vetro è stata aggiunta un'ancoretta magnetica e il tutto è stato posto sopra un agitatore magnetico. A questo punto sono stati aggiunti i sali e si è iniziato con il mescolamento. Per la completa dissoluzione dei sali sono stati necessari circa 45 minuti. I sali restanti sono stati utilizzati per la preparazione di un'altra soluzione da 10 L, al fine di averla subito pronta all'uso in caso di necessità (per rabboccare la coltura o avviarne di nuove). Dopo aver constatato che tutti i sali erano sciolti, è stato aggiunto il campione di *Spirulina* (*Spirulina platensis*) per l'inizio della coltura (500 mL). Il procedimento descritto è quello sviluppato dalla ditta fornitrice della *Spirulina* (Health Algae Sweden<sup>86</sup>), che ha raccolto tutte le informazioni necessarie in un apposito opuscolo. L'acquario con l'agitatore magnetico è stato poi collocato di fronte ad una finestra, in posizione comunque non troppo soleggiata. L'agitatore magnetico era regolato su ~ 250 rpm ed era collegato ad un timer per l'accensione, che avveniva per mezz'ora alle ore 04:00, 08:00, 12:00, 16:00, 20:00 e 24:00. Il pH della coltura è stato misurato con una cartina tornasole. È stato successivamente necessario controllare la coltura almeno una volta alla settimana, per assicurarsi che non fosse evaporata troppa acqua. In tal caso è stato necessario aggiungere dell'acqua deionizzata per compensare il volume evaporato.

#### **7.1.3 Materiali per le osservazioni al microscopio ottico**

- Microscopio ottico
- Vetrino portaoggetti
- Vetrino coprioggetti
- Pipetta
- Carta assorbente
- Olio da microscopia

#### **7.1.4 Metodologia**

È stato prelevato dalla coltura un campione di *Spirulina* con una pipetta e ne è stata posta una goccia sul vetrino portaoggetti. La goccia è stata poi coperta con il vetrino coprioggetti. Si è iniziato con l'osservazione dell'organismo ad un ingrandimento di 100x, si è poi passati a 400x e in seguito pure a 600x.

È stato successivamente tentata un'osservazione a 1000x con olio immersione. Per fare questo sopra il vetrino coprioggetti è stata posta una goccia di olio, nella quale è stata poi parzialmente immersa la lente.

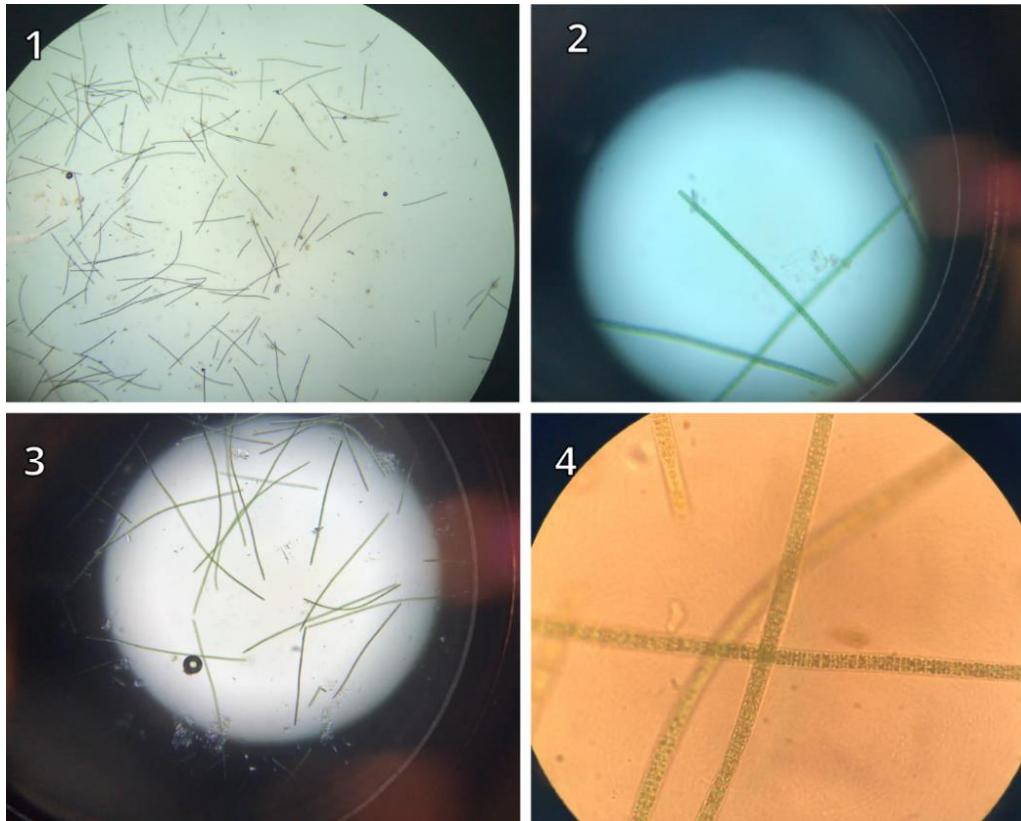
#### **7.1.5 Risultati**

Ad un ingrandimento di 40x la *Spirulina* si presentava come mostrato in **Figura 24.1**. Si è poi passati ad un ingrandimento di 100x (**Figura 24.2**). A 400x essa si presentava come in **Figura 24.3**. Si può

notare come i singoli filamenti risultino piuttosto dritti, a differenza della forma classica a spirale. Sono quindi sorti alcuni dubbi riguardanti una possibile contaminazione, con la conseguente osservazione di individui non appartenenti alla specie *Spirulina platensis* ma ad un'altra specie algale “indesiderata”.

L'osservazione ad olio immersione non ha portato a miglioramenti sensibili per fugare i dubbi in precedenza avanzati, mostrando una struttura chiaramente dritta e non spiraleggiante. Si veda **Figura 24**.

**Figura 24:** Osservazioni al microscopio ottico



1. *Spirulina* al microscopio ottico ad un ingrandimento di 40x. 2. *Spirulina* al microscopio ottico ad un ingrandimento di 100x. 3. *Spirulina* al microscopio ottico ad un ingrandimento di 400x. 4. *Spirulina* al microscopio ottico ad un ingrandimento di 1000x ad olio immersione

### 7.1.6 Discussione dei risultati

L'osservazione della *Spirulina* al microscopio ottico ha sollevato alcuni dubbi. Ciò che si poteva osservare è completamente differente rispetto a ciò che si è potuto studiare in precedenza e di conseguenza ci si sarebbe aspettato di osservare. I dritti filamenti osservati al microscopio non hanno nulla a che vedere con i filamenti avvolti in spirale descritti nella letteratura. A questo punto è sorto il dubbio che l'organismo con cui si sta lavorando non fosse *Spirulina platensis*, ma un cianobatterio di un'altra specie. Ulteriori ricerche sul tema sono state svolte per cercare di capire se quella osservata potesse essere una particolare deformazione genetica della specie e si è scoperto che a volte la *Spirulina platensis* può mostrare una forma completamente diritta, al posto che la consueta forma a spirale.<sup>91</sup>

### 7.1.7 Materiali per il filtraggio della coltura

- 3 becker da 1 L
- Spatola
- Capsula Petri
- Acqua deionizzata
- Panno filtrante a maglie fini
- Becker da 100 mL
- 300 mL di medio di coltura (da Health Algae Sweden<sup>86</sup>)



### 7.1.8 Metodologia

Per raccogliere la biomassa algale dalla coltura di 5 L sono stati inizialmente preparati 3 becker da 1L vuoti. Sopra uno di essi è stato posto un panno filtrante a maglie fini. Si è iniziato dunque a filtrare la coltura facendola passare attraverso il panno. Circa a metà del primo becker, quindi quando sono stati filtrati circa 500 mL di coltura si è proceduto con la pulizia del panno. Con un cucchiaino, poi con le mani si è cercato di raccogliere tutta la biomassa trattenuta dal panno mettendola in un becker più piccolo (da 100 mL). Dopodiché si è sciacquato il panno sotto l'acqua e lo si è riposto nuovamente sul becker pieno per metà. Si è dunque proceduto a filtrare altri 500 mL di coltura. Si è poi raccolta la biomassa con il metodo appena descritto, e si è passati al secondo becker. Si è continuato così finché 3 L dei cinque della coltura sono stati filtrati. A questo punto si sono riversati i 3 L di acqua e parte dei sali recuperati nella coltura iniziale dove sono rimasti 2 L di coltura. A questi si sono poi aggiunti circa 300 mL di soluzione di sali nuova. Come già indicato in precedenza, è necessario monitorare costantemente il volume dell'acqua evaporata, rabboccando in caso con acqua deionizzata.

### 7.1.9 Materiali per la separazione della coltura

- Becker alto e stretto da 1800 mL
- 200 mL di acqua deionizzata
- 1200 mL di medio di coltura (da Health Algae Sweden<sup>86</sup>)
- 500 mL di coltura di *Spirulina*
- Agitatore magnetico

### 7.1.10 Metodologia

Alla seconda crescita si è deciso non più di filtrare, bensì di separare la coltura e di crearne una nuova con la quale fare gli esperimenti di cattura e prelievo di diossigeno descritti nel capitolo [4.2](#).

Si è deciso per fare questo di creare una coltura non troppo grande, si è quindi preso un becker da 1800 mL nel quale sono stati travasati 500 mL di liquido dalla coltura iniziale alla quale sono poi stati aggiunti 800 mL della soluzione salina già pronta preparata e descritta nel capitolo [4.1](#). Nell'altra coltura, dalla quale sono stati prelevati i 500 mL, sono stati aggiunti 400 mL di sali e 200 mL di acqua deionizzata. Il becker contenente la nuova coltura è stato posto sopra un agitatore magnetico, sempre di fronte alla medesima finestra.

### 7.1.11 Materiale per la misura dell'assorbanza

- Coltura di *Spirulina*
- Cuvette
- PASCO® Interface<sup>88</sup>
- Acqua deionizzata
- PASCO® Colorimeter<sup>92</sup>
- Computer con software PASCO® Capstone<sup>90</sup>

### 7.1.12 Metodologia

Per prima cosa è necessario collegare il colorimetro all'interfaccia, che va a sua volta collegata via USB al computer. Dopo aver avviato il software ed aver abbinato il sensore è necessario eseguire una calibrazione. Per eseguire ciò è necessario riempire una cuvetta di acqua deionizzata, inserirla nell'apposito compartimento del colorimetro e premere l'apposito tasto verde. Si accende una luce verde sul tasto, indicante lo svolgimento della calibrazione. Allo spegnimento della luce lo strumento ha compiuto un'auto-calibrazione ed è quindi pronto per la misura.

Il campione di coltura su cui si desidera svolgere la misura viene inserito in una cuvetta pulita, fino a riempirla completamente. Prima di procedere, deve essere prestata particolare attenzione all'eliminazione di eventuali bolle d'aria rimaste intrappolate all'interno della coltura. La cuvetta va poi inserita nell'apposito compartimento del colorimetro, che va richiuso. Tramite il software è possibile selezionare a quali lunghezze d'onda si intende eseguire la misura e iniziare il processo di acquisizione dei dati. Sono state eseguite misure della durata di 60 secondi, con la raccolta di un dato ogni secondo.

Per poter determinare la densità della coltura esistono poi alcune relazioni matematiche che correlano l'assorbanza misurata ad una determinata lunghezza d'onda al peso secco.<sup>93,94</sup>

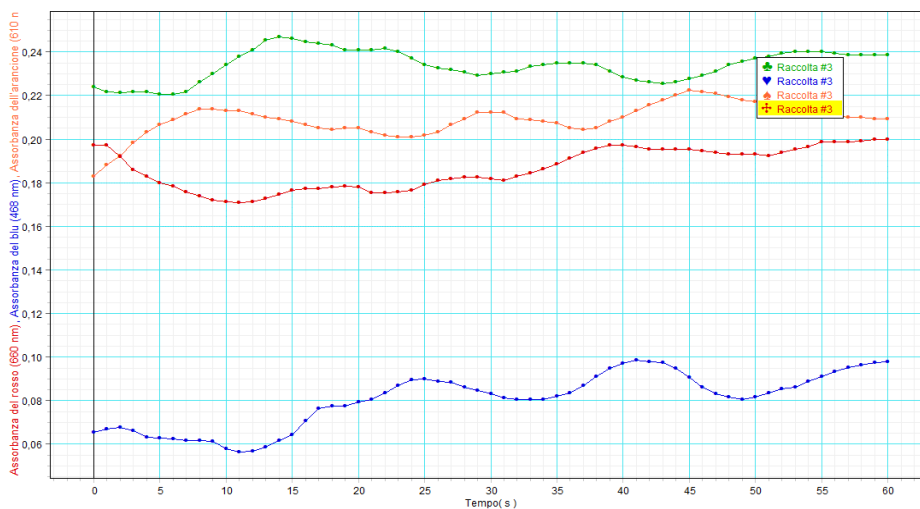
### 7.1.13 Risultati

Quale esempio riportiamo qui la colorimetria del 28 maggio, con misura dell'assorbanza a quattro lunghezze d'onda differenti: rosso (660 nm), verde (565 nm), blu (468 nm) e arancione (610 nm). Le lunghezze d'onda sono quindi tutte nello spettro visibile. In **Figura 25** si può vedere il grafico dei quattro parametri in funzione del tempo (indicato ciascuno con il colore corrispondente alla lunghezza d'onda misurata). I dati sono poi stati utilizzati per calcolare l'assorbanza media per ogni lunghezza d'onda. (**Tabella 9**).

**Tabella 9:** Colorimetria del 28 maggio 2021

	Rosso (660 nm)	Verde (565 nm)	Blu (468 nm)	Arancione (610 nm)
Assorbanza	0.197	0.238	0.090	0.215

**Figura 25:** colorimetria del 28 maggio 2021



Per evitare problemi di contaminazione le colture sono state sottoposte a periodici filtraggi (vedi capitolo 4.1.5). Può risultare interessante paragonare i valori di assorbanza misurati prima e dopo di uno di questi filtraggi, ovvero un valore misurato su una coltura più densa e la stessa misura svolta su una coltura ridotta in densità algale (**Tabella 10**).

**Tabella 10:** Assorbanza prima e dopo il filtraggio

	Rosso (660 nm)	Verde (565 nm)	Blu (468 nm)	Arancione (610 nm)
Assorbanza (prima del filtraggio)	1.630	2.006	2.742	2.152
Assorbanza (dopo il filtraggio)	1.132	1.427	1.868	1.449

Le due tabelle (**Tabella 11** e **Tabella 12**) di seguito riportate riportano tutti i dati in maniera completa delle misure dell'assorbanza.

### 7.1.14 Discussione dei risultati

In generale è possibile stabilire una correlazione matematica tra assorbanza e massa secca della *Spirulina* presente in soluzione. È possibile reperire in letteratura alcune formule di questo genere, ma le grandi differenze fra le varie colture e apparecchiature di misura fanno sì che sia necessario stabilire

una relazione creata ad hoc per la singola coltura. Il metodo consiste sostanzialmente nel misurare l'assorbanza a differenti concentrazioni di *Spirulina* note (conoscendo quindi la massa secca) e procedere poi con la costruzione di una retta di calibrazione. A causa della mancanza di tempo questo metodo non è stato applicato.

Le misure effettuate hanno d'altro canto permesso di dimostrare come la concentrazione della *Spirulina* in soluzione (e quindi la massa secca ottenibile) abbia un influsso diretto sull'assorbanza. Si può infatti notare come essa diminuisce a seguito del filtraggio della coltura, ovvero all'asportazione di parte della *Spirulina*.



**Tabella 12: misura dell'assorbanza all'interno del beker**

Misura dell'assorbanza, coltura becker												
Tempo (s)	09.07.2021				17.07.2021				23.07.2021			
	Rosso (660 nm)	Verde (565 nm)	Blu (468 nm)	Arancione (610 nm)	Rosso (660 nm)	Verde (565 nm)	Blu (468 nm)	Arancione (610 nm)	Rosso (660 nm)	Verde (565 nm)	Blu (468 nm)	Arancione (610 nm)
0	0.961	1.077	1.3	1.182	0.793	0.925	0.962	0.974	0.406	0.531	0.508	0.539
1	0.957	1.082	1.318	1.169	0.779	0.884	0.983	0.959	0.452	0.531	0.503	0.534
2	0.965	1.098	1.336	1.15	0.767	0.884	0.991	0.936	0.447	0.529	0.499	0.542
3	0.961	1.108	1.345	1.139	0.754	0.897	1.003	0.914	0.431	0.512	0.508	0.531
4	0.953	1.12	1.336	1.133	0.749	0.89	1.003	0.918	0.427	0.525	0.505	0.523
5	0.946	1.131	1.327	1.127	0.754	0.894	0.987	0.921	0.421	0.54	0.489	0.514
6	0.938	1.137	1.309	1.133	0.754	0.897	0.966	0.921	0.427	0.501	0.475	0.523
7	0.931	1.137	1.292	1.139	0.752	0.897	0.959	0.925	0.423	0.501	0.474	0.505
8	0.92	1.137	1.275	1.144	0.752	0.901	0.955	0.921	0.412	0.499	0.47	0.499
9	0.913	1.131	1.267	1.144	0.749	0.897	0.955	0.918	0.418	0.504	0.47	0.492
10	0.906	1.131	1.26	1.144	0.747	0.894	0.962	0.918	0.426	0.5	0.472	0.501
11	0.906	1.125	1.26	1.144	0.747	0.901	0.959	0.918	0.429	0.504	0.476	0.511
12	0.906	1.12	1.26	1.144	0.744	0.907	0.947	0.921	0.433	0.511	0.476	0.518
13	0.906	1.114	1.267	1.144	0.742	0.907	0.947	0.929	0.436	0.517	0.476	0.521
14	0.906	1.114	1.275	1.144	0.747	0.907	0.943	0.94	0.438	0.519	0.472	0.521
15	0.906	1.108	1.275	1.144	0.749	0.907	0.943	0.947	0.437	0.521	0.471	0.521
16	0.909	1.103	1.284	1.144	0.754	0.904	0.947	0.947	0.436	0.522	0.469	0.521
17	0.909	1.098	1.284	1.144	0.757	0.907	0.943	0.943	0.435	0.519	0.469	0.519
18	0.909	1.092	1.292	1.139	0.754	0.911	0.943	0.94	0.434	0.518	0.47	0.519
19	0.913	1.087	1.292	1.139	0.752	0.911	0.943	0.936	0.433	0.517	0.47	0.518
20	0.913	1.087	1.292	1.139	0.752	0.907	0.943	0.94	0.434	0.515	0.47	0.516
21	0.913	1.082	1.292	1.133	0.749	0.904	0.947	0.94	0.435	0.515	0.471	0.515
22	0.916	1.077	1.292	1.133	0.752	0.904	0.951	0.94	0.436	0.515	0.471	0.514
23	0.916	1.077	1.292	1.133	0.757	0.904	0.951	0.94	0.436	0.514	0.472	0.514
24	0.92	1.072	1.292	1.127	0.757	0.904	0.955	0.943	0.437	0.512	0.474	0.512
25	0.92	1.072	1.292	1.127	0.754	0.901	0.955	0.943	0.437	0.511	0.479	0.512
26	0.92	1.067	1.292	1.127	0.757	0.904	0.955	0.943	0.437	0.512	0.48	0.514
27	0.923	1.062	1.292	1.127	0.762	0.901	0.955	0.94	0.436	0.512	0.48	0.515
28	0.923	1.062	1.292	1.127	0.764	0.904	0.955	0.94	0.436	0.512	0.481	0.515
29	0.923	1.057	1.292	1.127	0.769	0.904	0.955	0.94	0.435	0.51	0.485	0.516
30	0.923	1.057	1.292	1.121	0.772	0.904	0.955	0.94	0.435	0.507	0.489	0.518
31	0.923	1.057	1.292	1.121	0.774	0.904	0.955	0.94	0.435	0.504	0.493	0.519
32	0.927	1.052	1.292	1.127	0.777	0.904	0.955	0.936	0.434	0.501	0.496	0.519
33	0.923	1.052	1.292	1.127	0.779	0.904	0.955	0.932	0.433	0.501	0.499	0.521
34	0.927	1.052	1.292	1.121	0.782	0.904	0.955	0.936	0.433	0.501	0.5	0.522
35	0.931	1.052	1.292	1.127	0.782	0.904	0.955	0.932	0.433	0.503	0.5	0.523
36	0.931	1.052	1.292	1.121	0.782	0.904	0.955	0.936	0.433	0.505	0.501	0.523
37	0.931	1.052	1.292	1.121	0.779	0.907	0.955	0.936	0.434	0.508	0.501	0.522
38	0.934	1.052	1.292	1.121	0.777	0.914	0.951	0.94	0.435	0.51	0.501	0.522
39	0.934	1.052	1.292	1.121	0.772	0.918	0.955	0.94	0.436	0.512	0.5	0.521
40	0.934	1.057	1.292	1.121	0.769	0.921	0.951	0.94	0.437	0.515	0.5	0.521
41	0.934	1.057	1.3	1.121	0.767	0.925	0.947	0.936	0.437	0.519	0.499	0.518
42	0.934	1.057	1.3	1.121	0.769	0.925	0.94	0.94	0.437	0.521	0.497	0.516
43	0.934	1.062	1.3	1.121	0.767	0.929	0.94	0.94	0.437	0.524	0.495	0.515
44	0.934	1.062	1.3	1.121	0.764	0.925	0.932	0.94	0.437	0.525	0.492	0.515
45	0.934	1.062	1.3	1.121	0.764	0.921	0.925	0.94	0.438	0.528	0.489	0.515
46	0.934	1.062	1.3	1.121	0.764	0.921	0.921	0.943	0.44	0.529	0.485	0.515
47	0.934	1.062	1.3	1.127	0.767	0.921	0.914	0.94	0.441	0.532	0.484	0.514
48	0.934	1.062	1.3	1.121	0.767	0.925	0.911	0.94	0.442	0.535	0.483	0.514
49	0.934	1.067	1.3	1.121	0.767	0.921	0.904	0.936	0.442	0.535	0.483	0.512
50	0.934	1.067	1.3	1.121	0.769	0.921	0.897	0.932	0.442	0.537	0.481	0.512
51	0.938	1.067	1.3	1.121	0.769	0.918	0.894	0.929	0.441	0.537	0.481	0.512
52	0.938	1.067	1.3	1.121	0.769	0.914	0.894	0.929	0.44	0.537	0.481	0.511
53	0.938	1.067	1.3	1.121	0.769	0.911	0.901	0.932	0.437	0.537	0.483	0.509
54	0.938	1.067	1.3	1.121	0.769	0.907	0.904	0.936	0.435	0.537	0.483	0.511
55	0.938	1.072	1.3	1.121	0.769	0.907	0.911	0.936	0.434	0.538	0.484	0.511
56	0.938	1.067	1.292	1.121	0.769	0.911	0.914	0.932	0.433	0.538	0.485	0.514
57	0.938	1.067	1.292	1.121	0.767	0.911	0.918	0.932	0.431	0.538	0.487	0.515
58	0.938	1.067	1.292	1.121	0.764	0.911	0.921	0.929	0.43	0.537	0.488	0.516
59	0.938	1.067	1.292	1.116	0.764	0.911	0.921	0.929	0.428	0.537	0.491	0.518
60	0.938	1.067	1.292	1.121	0.762	0.911	0.925	0.929	0.427	0.535	0.492	0.519

## 7.2 Bioreattore

L'idea del bioreattore è stata fin dall'inizio quella di cercare di rendere la produzione, la cattura e la raccolta di diossigeno il più efficiente possibile. La scelta di costruire un sistema simile è derivante dal fatto che è stato dimostrato come un flusso della coltura attraverso tubi permetta di migliorare le condizioni di crescita.<sup>60</sup>

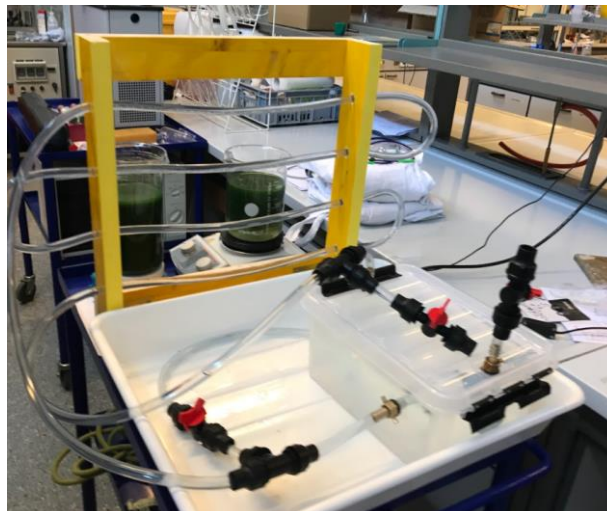
### 7.2.1 Metodologia per la costruzione

Per prima cosa è stata costruita la base. Un pannello di legno è stato tagliato a forma di quadrato, questa sarà la base sulla quale appoggiare il recipiente contenente la coltura. Sono poi stati tagliati dei listelli attraverso i quali passeranno i tubi. Per rendere più solidi questi listelli ne sono stati tagliati altri 2 che sono stati messi perpendicolarmente a questi due. Ai 2 listelli verticali sono stati effettuati i buchi per far passare i tubi. I listelli bucati sono stati fissati con gli altri due listelli creando una struttura solida con delle viti e della colla per il legno. Una volta pronta questa struttura è stata collegata alla base tramite delle cerniere, in modo che si possa tenere la struttura con una forma a L, oppure tutta distesa orizzontalmente. Sono poi stati aggiunti alla base dei ganci costruiti con del filo di ferro rigido per mantenere il sistema di tubi in maniera perpendicolare rispetto alla base.

Pronta la struttura in legno, è stata preparata la vasca di coltura: per prima cosa si è presa una scatola trasparente in pvc alla quale sono stati effettuati alcuni buchi: 1 su un lato per far passare il tubo di uscita al quale è stata collegata una pompa da acquario che porta all'entrata della serpentina, poi sono stati effettuati i 2 buchi sul coperchio e sono stati inseriti dei raccordi per il collegamento dei tubi. Ad uno di questi ultimi è stato collegato l'altro capo della serpentina. La configurazione finale è visibile in **Figura 26**.

È quindi stata fatta partire la coltura con la metodologia in precedenza descritta. È stato chiuso il coperchio ed è iniziato l'esperimento.

*Figura 26: Bioreattore*



### 7.2.2 Problematiche iniziali

Si è osservato come la coltura facesse molta fatica a svilupparsi: in un'occasione si è reso necessario il completo svuotamento del sistema al fine di ricominciare da capo l'esperimento. Questo è dovuto al fatto che, essendo un sistema chiuso, il bioreattore non scambia gas con l'ambiente esterno. In questo modo è quindi impossibile per la *Spirulina* trarre CO<sub>2</sub> dall'atmosfera, rallentando quindi moltissimo il processo fotosintetico. Per ovviare a questo problema si è deciso di procedere con un'aggiunta giornaliera di 0.5 g di bicarbonato di sodio (NaHCO<sub>3</sub>), per sopperire alla mancanza di una fonte di carbonio



esterna. Il sistema ha funzionato abbastanza bene, mostrando una ripresa della produzione di biomassa algale.

Inoltre, sono state riscontrate problematiche riguardanti una chiusura ermetica della coltura. Infatti, malgrado si siano tentati vari miglioramenti, non è mai stato possibile sigillare completamente la coltura. Ciò non ha permesso la raccolta dei gas prodotti dalla coltura.

## 7.3 Esperimenti iniziali RedOx

### 7.3.1 Materiali per l'esperimento RedOx con l'ausilio di un kit didattico

- Kit didattico<sup>96</sup> (Conatex<sup>®</sup>)<sup>97</sup>
- Foglio di grafite<sup>98</sup> (Sigracell<sup>®</sup>)
- Acqua deionizzata
- Blu di metilene

### 7.3.2 Metodologia

Inizialmente è stato utilizzato un kit didattico appositamente costruito per la sperimentazione sulle celle RedOx (**Figura 27.1**). Il kit è costituito da numerose camere collegate fra loro tramite un foro in cui è applicata una carta da filtro (**Figura 27.2**). Nelle camere sono facilmente inseribili degli appositi elettrodi; la tensione può essere misurata collegando gli elettrodi ad un apposito misuratore (**Figura 27.3**). Inizialmente è stato testato il funzionamento del sistema costruendo una cella elettrolitica zinco-rame. (**Figura 27.4**) Si è poi costruita una cella con  $Zn^{2+}$  (e  $ZnSO_4$ ) e un elettrodo rigido e spesso di grafite (proveniente dal kit), immerso in una soluzione qualitativa di blu dimetilene (acqua deionizzata e una punta di spatola di blu di metilene). Infine, l'elettrodo in grafite rigido è stato sostituito con il foglio di grafite fornitoci da Sigracell, il quale dovrebbe poi fungere da setto poroso nella cella completa (**Figura 27.6**).

**Figura 27:** Primi esperimenti con le celle RedOx grazie al kit didattico Elektrochemie



**1.** Kit didattico di elettrochimica.<sup>96</sup> **2.** Sistema di celle dove sono stati svolti gli esperimenti. **3.** Voltmetro con la misura del voltaggio della cella zinco-rame. **4.** Elettrodo di rame da vicino immerso nella sua semicella. **5.** Il sistema completo con la cella zinco-grafite e il voltmetro collegato. **6.** Dettaglio sul foglio di grafite che funge da elettrodo nella cella zinco-grafite.

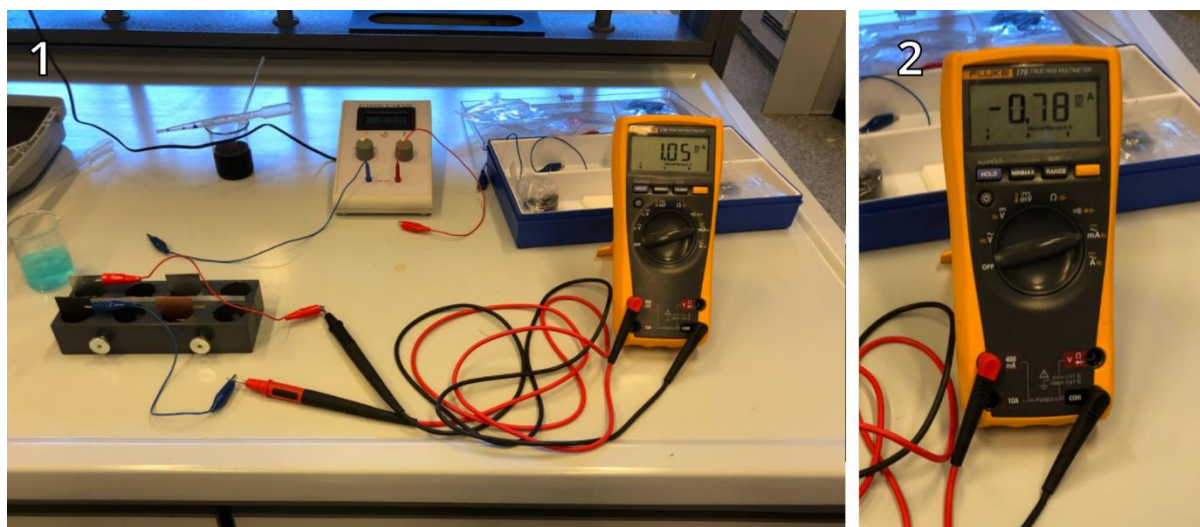
### 7.3.3 Risultati

Tra l'elettrodo di zinco e quello di rame è stata misurata una tensione di 1.075-1.080 V (volt) (**Figura 27.3**)

Tra l'elettrodo di zinco e l'elettrodo rigido di grafite è stata misurata una tensione di 1.168 V (**Figura 27.5**). Attraverso un multimetro è stata inoltre misurata l'intensità della corrente, che risultava 1.05 mA (**Figura 28.1**). Malgrado ciò non è stato possibile osservare nessun cambiamento di colore nella soluzione di blu di metilene.

Pur registrando un valore di tensione simile (1.160 V), tra il foglio di grafite e l'elettrodo di zinco la corrente misurata era di soli 0.85 mA, poi molto lentamente scesa a 0.78 mA (**Figura 28.2**). Anche in questo caso non è stata notata una significativa variazione di colore nella soluzione di blu di metilene.

*Figura 28: Corrente tra elettrodo di zinco e di grafite*



*1. Tutto il sistema completo del kit didattico con la cella zinco-grafite e un amperometro per la misura della corrente. 2. Dettaglio sull'amperometro per la misura della corrente.*

### 7.3.4 Discussione dei risultati

Al fine di testare il materiale utilizzato in seguito per gli esperimenti si è deciso di costruire inizialmente una cella il cui funzionamento risultasse facile da prevedere. A tale scopo è stata costruita una cella zinco-rame. Il voltaggio misurato è quello previsto in una cella simile.

Il voltaggio misurato tra l'elettrodo di zinco e quello di grafite risulta più o meno in linea con le previsioni, mentre l'intensità di corrente misurata era piuttosto bassa, inferiore in ogni caso alle aspettative. Malgrado la corrente misurata indicava chiaramente che una reazione stesse avvenendo all'interno della cella, il blu di metilene non ha cambiato colore, passando alla forma ridotta, ovvero a Leu. Questo fatto potrebbe essere spiegabile considerando la tutto sommato piccola superficie presentata dagli elettrodi. Inoltre, bisogna considerare l'assenza di flusso all'interno della cella, che incide molto sul buon funzionamento della medesima.

L'esperimento con il foglio di grafite al posto dell'elettrodo rigido ha dato un voltaggio molto simile e perfettamente in linea con le aspettative, mentre la misura della corrente ha mostrato valori sensibilmente più bassi rispetto a quanto misurato nella cella precedente. Ciò ha dimostrato l'inadeguatezza di entrambi gli elettrodi. La loro superficie e l'adsorbimento rispetto al blu di metilene che essi presentavano non erano infatti adeguati alla costruzione di una simile cella. Il fatto che il blu di metilene non abbia cambiato colore può essere spiegato nella stessa maniera di sopra.

## 7.4 Esperimenti di ottimizzazione della reazione di riduzione

### 7.4.1 Materiali per l'esperimento di ottimizzazione

- Matraccio da 100 mL
- 0.03 g di blu di metilene
- Acqua deionizzata
- Spatola
- Bilancia
- 28.75 g di solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )
- Bilancia analitica
- Imbuto
- 4 matracci da 25 mL con i relativi tappi
- Acido solforico concentrato (98%)
- Pipetta
- Zinco metallico in polvere

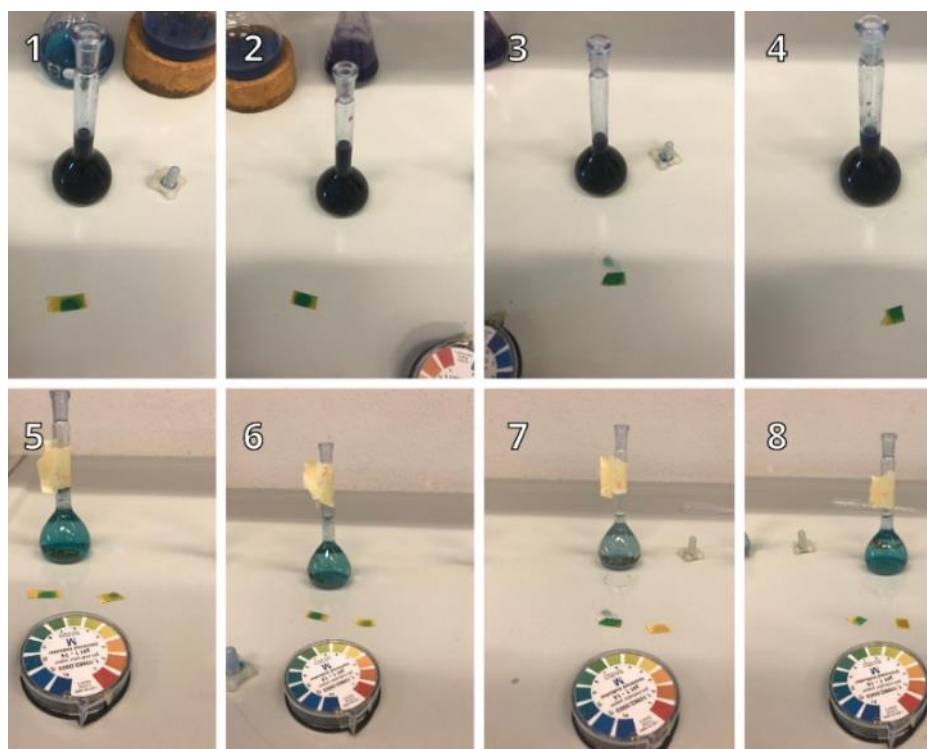
### 7.4.2 Metodologia

In un matraccio da 100 mL è stata preparata una soluzione di blu di metilene come quella descritta nell'articolo "Die „Blue Bottle“-Redox-Flow-Batterie" di Dominik Quarthal, Jana Novotny e Marco Oetken.<sup>80</sup>

Dunque in un matraccio da 100 mL sono stati posti 0.03g di blu di metilene e 28.75g di solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Questi sono stati fatti sciogliere in acqua deionizzata e poi successivamente la soluzione è stata tirata a volume sempre con dell'acqua deionizzata. La soluzione così ottenuta è poi stata divisa in 4 matracci differenti da 25 mL l'uno. A ciascuna soluzione è stato aggiunto un quantitativo di acido solforico crescente. Nel primo solo una goccia di acido solforico concentrato (98%), nel secondo due gocce, nel terzo tre gocce, nel quarto quattro gocce. A questo punto sono stati aggiunti 0.5g di polvere di zinco metallico ad ogni matraccio e sono stati leggermente agitati, prestando sempre attenzione ad aprire il tappo ad ogni agitazione. La **Figura 29** mostra i 4 matracci pronti prima dell'aggiunta di acido.

### 7.4.3 Risultati

L'esperimento condotto per determinare la quantità di acido necessaria per rendere la reazione il più veloce possibile ha portato alla situazione indicata in **Figura 29**. Si può notare il colore iniziale delle soluzioni (**Figura 29.1/2/3/4**) e il colore assunto dopo l'aggiunta di alcune gocce di acido solforico (**Figura 29.5** - una goccia, **Figura 29.6** - due gocce, **Figura 29.7** - tre gocce, **Figura 29.8** - quattro gocce). Il maggiore scolorimento della soluzione è visibile nella **Figura 29.7**. Sono pure presenti le cartine al tornasole utilizzate per determinare il pH delle soluzioni ottenute dopo l'aggiunta dell'acido solforico. I migliori risultati sono stati ottenuti ad un pH situato tra 2 e 3. Anche in questo caso è stata notata la formazione piuttosto consistente di bolle via via che l'acido veniva aggiunto alle soluzioni. L'effervescenza sembrava avere origine sulla superficie della polvere di zinco.

**Figura 29:** Risultati esperimento ottimizzazione in ambiente acido della reazione

**1./2./3./4.** Situazioni delle 4 soluzioni prima dell'aggiunta di acido solforico. **5./6./7./8.** Situazione delle 4 soluzioni dopo l'aggiunta di (in ordine) 1,2,3,4 gocce di acido solforico.

#### 7.4.4 Discussione dei risultati

Come già affermato nel capitolo [3.6.4](#), analizzando lo schema della reazione si può notare che entrambe le reazioni prese in considerazione tra blu di metilene e zinco siano favorite in ambiente acido. Malgrado ciò si è deciso di svolgere un primo tentativo in ambiente basico, utilizzando l'idrossido di sodio. Come da previsione il tentativo non ha prodotto risultati. Con l'aggiunta di acido solforico è stata neutralizzata la base presente e con un'ulteriore aggiunta il pH è stato portato ad un valore inferiore a 7 (pH acido). Si è quindi potuto osservare lo scolorimento della soluzione di blu di metilene. Questo ha permesso di affermare che la reazione RedOx tra blu di metilene e zinco è avvenuta, vista la trasformazione del blu di metilene e leuco blu di metilene.

Gli esperimenti successivi avevano invece come scopo quello di capire quale potrebbe essere il pH (acido) migliore nel quale fare avvenire la reazione. La reazione più efficace è stata notata con l'aggiunta di 3 gocce di acido solforico. Dato che l'aggiunta attraverso pipetta di singole gocce non risulta troppo precisa non è stato possibile dimostrare che per 4 gocce la reazione avviene in maniera meno rapida (come si sarebbe portati ad affermare osservando i risultati); i valori di pH misurati in entrambe le soluzioni erano infatti molto simili, il che ci ha portato a dire che probabilmente la quantità di acido aggiunta in queste ultime due soluzioni era praticamente la stessa. Si è quindi notato che a valori di pH bassi la reazione risulta favorita. In ogni caso, per evitare lo spreco di reagenti, si è deciso di non procedere con ulteriori acidificazioni delle soluzioni (a pH inferiori a 3), considerando anche la ragguardevole velocità di reazione già raggiunta.

L'effervescenza marcata notata durante tutti gli esperimenti effettuati in ambiente acido è probabilmente dovuta alla formazione di diidrogeno (gassoso). Lo zinco agisce infatti come riducente e dona elettroni agli ioni  $H^+$ , che possono così ridursi a  $H_2$ . I cationi dello zinco si combinano poi con gli ioni solfato a formare solfato di zinco. Non sono però stati eseguiti esperimenti che permettessero di identificare con certezza il gas prodotto.

## 7.5 Altri tentativi di costruzione della cella

### 7.5.1 Materiali per il primo tentativo di costruzione della cella RedOx ibrida a flusso

- Forbici
- Stativo
- Vassoio di plastica
- Mina di matita
- Cavi con pinze a coccodrillo
- Matraccio da 100 mL
- Elettrodo di zinco
- 2 becker da 100 mL
- 28.75g di solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )
- Siringa (60 mL, Omnifix<sup>®</sup>, B. Braun)
- Punteruolo
- Candela
- Accendino
- Foglio in grafite<sup>98</sup> (Sigracell<sup>®</sup>) come elettrodo
- Righello
- Acqua deionizzata
- Morsetti
- 0.03g di blu di metilene

### 7.5.2 Metodologia

La prima volta che è stata costruita la cella RedOx è stata presa una siringa da 60 mL generica, che è stata forata sul lato all'altezza di 1.5 cm dalla base con un punteruolo riscaldato sopra una candela. Successivamente è stato aggiunto il foglio in grafite. Per utilizzare questo foglio si è deciso di costruire una girandola per aumentare la superficie di contatto con la soluzione di blu di metilene (**Figura 30**). Per fare ciò sono stati tagliati dal foglio sei rettangoli (lunghezza del diametro della siringa e altezza 3 cm). La siringa con all'interno la girandola creata con il foglio in grafite è stata posta su uno stativo (**Figura 31**). Sotto la siringa è stato collocato un piccolo vassoio per evitare di sporcare il tavolo. Nel buco praticato a 1.5 cm dalla base è stata inserita una mina di matita che penetra fino circa a metà del diametro della siringa, facendo in modo che essa entri in contatto il più possibile con la girandola. Va mantenuto un pezzo della mina all'esterno della siringa, al fine di poterci collegare un cavo. La soluzione di blu di metilene è stata preparata come segue: in un matraccio da 100 mL sono stati posti 0.03g di blu di metilene, 28.75g di solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Questi sono stati fatti sciogliere in acqua deionizzata e poi successivamente la soluzione è stata tirata a volume sempre con dell'acqua deionizzata.<sup>80</sup>

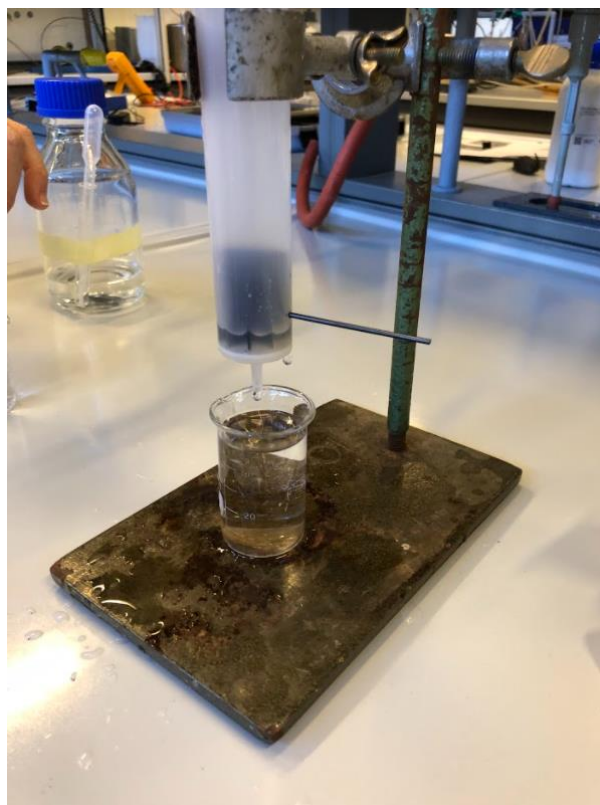
Nella cella è stato posto inoltre un elettrodo di zinco con una distanza di circa 0.7 cm dall'estremità superiore della girandola in grafite. L'elettrodo è stato attaccato alla siringa mediante dei morsetti. Per far scaricare la batteria, essa è stata posta in uno stato di corto circuito: i due elettrodi sono stati direttamente collegati tra loro. La soluzione è stata travasata dal matraccio ad un becker da 100 mL e un altro becker è stato posto sotto il beccuccio della siringa. La soluzione contenuta nel becker è stata dunque versata nella siringa, in modo che essa uscisse dal beccuccio e fluisse nel secondo becker (posto al di sotto di esso). Una volta svuotato il primo becker, si è fatto il cambio e il circolo è proseguito manualmente. È stato inoltre collegato un voltmetro per monitorare il voltaggio. Si è proseguito con questo metodo per circa 5 minuti.

**Figura 30:** Girandola con il foglio di grafite





**Figura 31:** Primo tentativo di costruzione della cella RedOx



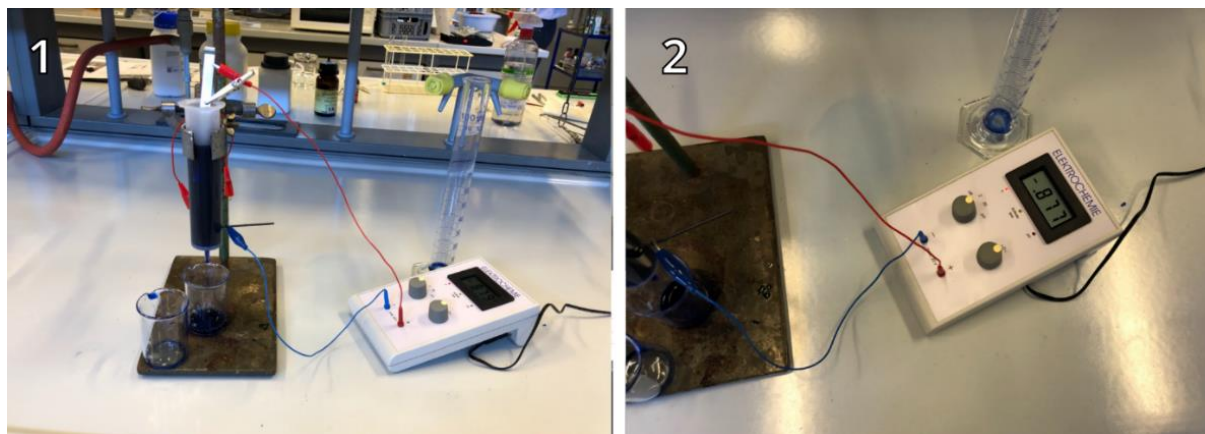
### 7.5.3 Risultati

La prima difficoltà riscontrata è stata quella di reperire il foglio in grafite: per fare ciò è stata contattata l'azienda Sigracell®. Il foglio consigliatoci e acquistato<sup>98</sup> non era però sufficientemente poroso e flessibile, caratteristiche importantissime per il funzionamento della cella. Inoltre, essendo un foglio, la superficie della siringa non è stata coperta totalmente e dunque esso non fungeva da filtro per i pezzetti di zinco che sarebbero finiti nella pompa. La siringa utilizzata aveva però sul fondo un filtro già preinstallato, che da una parte permetteva di non consentire il passaggio di materiale (pezzetti di zinco e suoi ossidi) all'esterno della siringa, ma d'altra parte rendeva molto difficoltoso e lento il passaggio della soluzione di blu di metilene attraverso il beccuccio, impedendo così un flusso costante (**Figura 32.1**).

Un altro problema riscontrato è stato quello riguardante il buco da cui passa la mina della matita. È stato infatti notato che da questo foro fuoriusciva un po' di soluzione. Questo problema è stato risolto nelle versioni successive della cella, praticando un foro più stretto.

Con il sistema di travaso manuale usato in questo primo tentativo non si è riusciti a ridurre il blu di metilene, la soluzione non è infatti diventata trasparente, ma ha mantenuto costantemente un colore blu molto intenso. È stato misurato il voltaggio tra l'elettrodo di zinco e quello di grafite: esso si aggirava attorno a 0.877 V, rimanendo però costante (**Figura 32.2**). Non è stato possibile misurare la corrente della cella.



**Figura 32:** Primo tentativo di costruzione della cella

1. Situazione del primo tentativo di costruzione della cella. 2. Dettaglio sul voltmetro e i collegamenti del primo tentativo di costruzione della cella.

### 7.5.4 Discussione dei risultati

Il principale problema riscontrato durante la costruzione della cella è stato l'elettrodo, che come già spiegato era un foglio troppo sottile. Questo non ne ha permesso l'utilizzo sia come elettrodo che come filtro. L'utilizzo della siringa con il filtro già preinstallato ha rallentato di molto il flusso, andando ad influire sul buono svolgimento della reazione. Inoltre, il sistema di travaso non ha funzionato, in quanto il flusso in uscita dalla siringa non rimaneva costante.

Non è chiaro il motivo per cui non è stato possibile misurare la corrente della cella. L'amperometro a bacchetta leggeva valori fuori scala, mentre il multimetro digitale non registrava nessun dato. La bassa tensione misurata sul voltmetro è sicuramente un indizio che qualcosa nella cella non funzionasse, probabilmente a causa dell'inadeguatezza dell'elettrodo impiegato. Non è stato possibile trovare una spiegazione alla lettura nulla del multimetro.

### 7.5.5 Materiali per il secondo tentativo di costruzione della cella

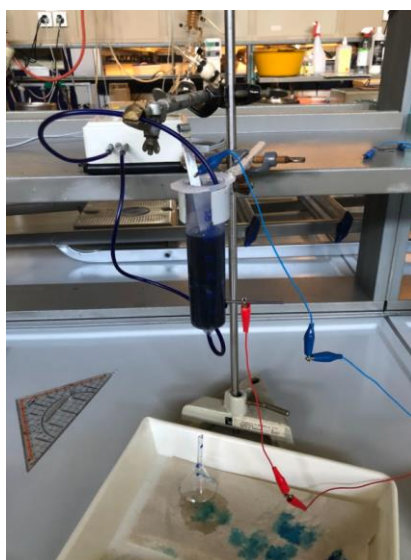
- Filtro in grafite<sup>99</sup>
- Siringa (60 mL, Omnifix<sup>®</sup>, B. Braun)
- Vassoio di plastica
- Stativo
- Candela
- Set di infusione - CODAN<sup>®</sup>
- Matraccio da 100 mL
- 0.03g di blu di metilene
- 28.75g di solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )
- Mina di una matita in grafite
- Morsetti
- Elettrodo di zinco
- Punteruolo
- Accendino
- Pompa (0.14 L/min)
- Cavi con pinze a coccodrillo
- Acqua deionizzata

### 7.5.6 Metodologia

Dato che il materiale è arrivato solo in parte, per il secondo tentativo abbiamo costruito una cella simile a quella costruita in precedenza, con l'inserimento del nuovo filtro in grafite<sup>99</sup> e della pompa per la circolazione dell'elettrolita. È stata usata una siringa da 60 mL priva di ago che è stata posta sopra un vassoio per non sporcare il tavolo da lavoro, tenuta elevata da uno stativo. Alla nuova siringa è stato praticato il buco per l'inserimento della mina della matita in grafite con un punteruolo riscaldato sopra una candela, questa volta facendo molta attenzione a praticarlo dell'esatta dimensione della mina.

All'estremità inferiore della siringa è stato collegato un tubicino di una flebo (Set di infusione - CODAN®) che è stato poi collegato ad una pompa. Dalla parte da cui viene pompato il liquido è stato posto un altro tubicino identico a quello usato in precedenza. Non essendo ancora arrivati i rubinetti a tre vie il tubicino è stato posto direttamente nel collo della siringa. Per il funzionamento della cella è stata preparata una soluzione di blu di metilene seguendo lo stesso procedimento dell'esperimento precedente, ovvero: in un matraccio da 100 ml sono stati posti 0.03g di blu di metilene, 28.75g di solfato di zinco eptaidrato ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Questi sono stati fatti sciogliere in acqua deionizzata e poi successivamente la soluzione è stata tirata a volume sempre con dell'acqua deionizzata. Nella cella è stato posto inoltre un elettrodo di zinco con una distanza di circa 0.7 cm dal bordo superiore del filtro in grafite arrotolato su sé stesso (4 x 16 cm). L'elettrodo è stato attaccato alla siringa mediante dei morsetti. L'elettrolita è poi stato posto in circolo nella cella e i due poli (elettrodo di zinco e mina di grafite) sono stati collegati fra di loro, permettendo lo scaricamento diretto della cella. Dopo il completamento della reazione la cella è stata ricaricata applicando una tensione (3.0 V) tra i suoi due poli, rendendola così una cella elettrolitica (**Figura 33**).

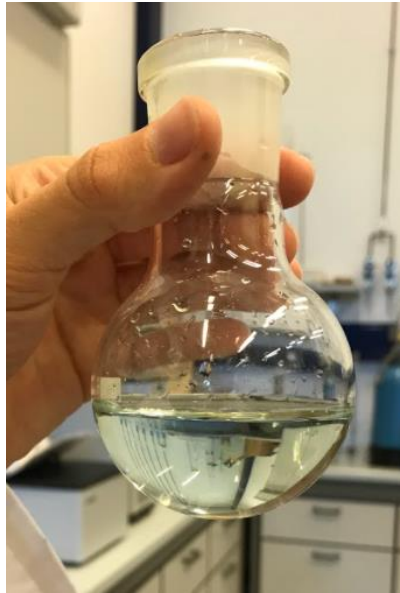
*Figura 33: Secondo tentativo di costruzione della cella RedOx*



### 7.5.7 Risultati

Durante il funzionamento della seconda cella si è notato un progressivo scolorimento della soluzione, segno di un corretto funzionamento. La tensione misurata era di 1.164 V. Il ciclo è stato portato a termine e la batteria è stata lasciata in funzione fino al quasi completo scolorimento della soluzione di blu di metilene (**Figura 34**). Questo processo è durato all'incirca 20 minuti. La cella è poi stata ricaricata con successo: applicando una tensione di 3.0 V tra i due poli la soluzione da quasi trasparente è ritornata ad un colore blu intenso (la cella è stata utilizzata come cella elettrolitica).

**Figura 34:** Soluzione di leuco blu di metilene



### 7.5.8 Discussione dei risultati

I risultati di questo secondo tentativo, in particolare il progressivo scolorimento della soluzione, sono stati il primo segnale positivo per quanto riguarda la costruzione definitiva della cella RedOx a flusso. È stata dimostrata l'efficacia del nuovo filtro utilizzato, mettendo in evidenza come sia necessario avere una superficie di contatto molto ampia con la soluzione e un buon assorbimento rispetto al blu di metilene. Inoltre, anche un flusso costante e di una certa portata è necessario per il corretto funzionamento della cella.

## **Ringraziamenti**

Vorremmo innanzitutto ringraziare il Professor Paolo Lubini, che con estrema attenzione ci ha seguiti lungo tutto l'arco di questo bel percorso, supervisionando sia la parte delle esperienze in laboratorio che la stesura finale del lavoro, ed essendo sempre stato molto disponibile su tutti i fronti. Ringraziamo pure la Professoressa Nadia Lupatini, che ci ha seguiti nella prima parte del lavoro di scrittura, correggendo le prime bozze. Un ringraziamento va inoltre al Professor Mauro Luraschi, per la preziosa consulenza fornitaci riguardo a tutto ciò che è inerente alle misure di corrente e tensione effettuate sulla cella. Abbiamo poi apprezzato la disponibilità del gruppo di docenti di biologia e di chimica del Liceo Lugano 2 a fornirci gli spazi e alcuni materiali per lo svolgimento delle nostre esperienze.

Un grande grazie va inoltre alle nostre famiglie, che ci hanno permesso di continuare questo lavoro anche durante i mesi estivi, con non pochi disagi. Infine, vorremmo esprimere la nostra gratitudine a tutti i compagni e a tutte le persone che in un modo o nell'altro ci hanno sostenuti durante la realizzazione del nostro lavoro di maturità: grazie!

## **Bibliografia**

- (1) The 17 Goals <https://sdgs.un.org/goals> (accessed 2021 -08 -04).
- (2) Goal 2 <https://sdgs.un.org/goals/goal2> (accessed 2021 -06 -23).
- (3) Food From *Spirulina* experiment underway [https://www.esa.int/Education/Teachers\\_Corner/Food\\_From\\_Spirulina\\_experiment\\_underway](https://www.esa.int/Education/Teachers_Corner/Food_From_Spirulina_experiment_underway) (accessed 2021 -03 -24).
- (4) Goal 7 <https://sdgs.un.org/goals/goal7> (accessed 2021 -06 -23).
- (5) Whitton, B. A. Diversity, Ecology, and Taxonomy of the Cyanobacteria. In *Photosynthetic Prokaryotes*; Mann, N. H., Carr, N. G., Eds.; Biotechnology Handbooks; Springer US: Boston, MA, 1992; pp 1–51. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1332-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1332-9_1).
- (6) Ciferri, O. *Spirulina*, the Edible Microorganism. *Microbiological Reviews* **1983**, *47* (4), 551–578. <https://doi.org/10.1128/mr.47.4.551-578.1983>.
- (7) Desai, K.; Sivakami, S. *Spirulina*: The Wonder Food of the 21<sup>ST</sup> Century. *Asia-Pacific Biotech News* **2004**, *08* (23), 1298–1302. <https://doi.org/10.1142/S021903030400223X>.
- (8) Vrenna, M.; Peruccio, P. P.; Liu, X.; Zhong, F.; Sun, Y. Microalgae as Future Superfoods: Fostering Adoption through Practice-Based Design Research. *Sustainability* **2021**, *13* (5), 2848. <https://doi.org/10.3390/su13052848>.
- (9) A Review on Culture, Production and Use of *Spirulina* as Food for Humans and Feeds for Domestic Animals and Fish; Habib, M. A. B., Ed.; FAO fisheries and aquaculture circular; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, 2008. ISBN: 978-92-5-106106-0 <https://www.fao.org/3/i0424e/i0424e.pdf>
- (10) FAO Fisheries & Aquaculture - FishStat Plus - Universal software for fishery statistical time series <http://www.fao.org/fishery/statistics/software/fishstat/en> (accessed 2021 -08 -28).
- (11) Wikfors, G. H.; Ohno, M. Impact of Algal Research in Aquaculture. *Journal of Phycology* **2001**, *37* (6), 968–974. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2001.01136.x>.
- (12) Dangeard, P. Sur une algue bleue alimentaire pour l'homme: *Arthrospira platensis*.; Société Linnéenne de Bordeaux Tome XCI, 1940. [http://www.spiruline.eu/assets/article\\_Dangeard\\_RLB\\_1940\\_02.pdf](http://www.spiruline.eu/assets/article_Dangeard_RLB_1940_02.pdf)
- (13) Cultural and natural landscapes of Lake Chad <https://en.unesco.org/biopalt/landscapes> (accessed 2021 -07 -20).
- (14) Rich, F. Scientific Results of the Cambridge Expedition to the East African Lakes, 1930-1.-7. The Algae\*. *Zoological Journal of the Linnean Society* **1933**, *38* (259), 249–275. <https://doi.org/10.1111/j.1096-3642.1933.tb00058.x>.
- (15) Gershwin, M. E.; Belay, A. *Spirulina in Human Nutrition and Health*; CRC Press, 2007. ISBN: 978-1-4200-5257-2
- (16) Clément, G.; Giddey, C.; Menzi, R. Amino Acid Composition and Nutritive Value of the Alga *Spirulina Maxima*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1967**, *18* (11), 497–501. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740181101>.
- (17) *Spirulina Platensis (Arthrospira): Physiology, Cell-Biology, and Biotechnology*; Vonshak, A., Ed.; Taylor & Francis: London ; Bristol, PA, 1997. ISBN: 978-0-7484-0674-6
- (18) Meticulous Market Research Pvt. Ltd. *Spirulina Market by Distribution Channel, Product Type, Application - Global Forecast to 2028*; 2021. <https://www.researchandmarkets.com/reports/4900486/spirulina-market-by-distribution-channel-product>
- (19) Oxfam. The Hunger Virus: How COVID-19 Is Fuelling Hunger in a Hungry World. **2021**, 21. <https://oxfamibrary.openrepository.com/bitstream/handle/10546/621023/mb-the-hunger-virus-090720-en.pdf>
- (20) Vrenna, M.; Peruccio, P. P.; Liu, X.; Zhong, F.; Sun, Y. Microalgae as Future Superfoods: Fostering Adoption through Practice-Based Design Research. *Sustainability* **2021**, *13*,

2848. s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published ... 2021. <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/5/2848>
- (21) Goal 12 <https://sdgs.un.org/goals/goal12> (accessed 2021 -07 -14).
- (22) Jung, F.; Krüger-Genge, A.; Waldeck, P.; Küpper, J.-H. Spirulina Platensis, a Super Food? *Journal of Cellular Biotechnology* **2019**, *5* (1), 43–54. <https://doi.org/10.3233/JCB-189012>.
- (23) Henrikson, M. R.; Edwards, D. M. Algae Microfarms: for home, school, community and urban gardens, rooftop, mobile and vertical farms and living buildings; CreateSpace Independent Publishing Platform, 2013. ISBN: 978-1-4839-6826-1
- (24) Delrue, F.; Alaux, E.; Moudjaoui, L.; Gaignard, C.; Fleury, G.; Perillou, A.; Richaud, P.; Petitjean, M.; Sassi, J.-F. Optimization of Arthrospira Platensis (Spirulina) Growth: From Laboratory Scale to Pilot Scale. *Fermentation* **2017**, *3*, 14. <https://doi.org/10.3390/fermentation3040059>.
- (25) Ponce López, E. Superfood for a World in Crisis: Spirulina at Low Cost. *Idesia (Arica)* **2013**, *31* (1), 135–139. <https://doi.org/10.4067/S0718-34292013000100016>.
- (26) Abdulqader, G.; Barsanti, L.; Tredici, M. R. Harvest of Arthrospira Platensis from Lake Kossorom (Chad) and Its Household Usage among the Kanembu. *Journal of Applied Phycology* **2000**, *12* (3), 493–498. <https://doi.org/10.1023/A:1008177925799>.
- (27) FAO Food and Agriculture Organization of the United Nations <http://www.fao.org/home/en/> (accessed 2021 -08 -18).
- (28) FAO. Piccolo, A. Spirulina—A Livelihood and a Business Venture. 2011. <http://www.fao.org/3/az386e/az386e.pdf>
- (29) Serban, M.-C.; Sahebkar, A.; Dragan, S.; Stoichescu-Hogea, G.; Ursoniu, S.; Andrica, F.; Banach, M. A Systematic Review and Meta-Analysis of the Impact of Spirulina Supplementation on Plasma Lipid Concentrations. *Clinical Nutrition* **2016**, *35* (4), 842–851. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2015.09.007>.
- (30) Iyer Uma M; Ahmedi Sophia; Mani Uliyar V. Glycemic and lipemic responses of selected spirulina-supplemented rice-based recipes in normal subjects. [https://rssdi.in/newwebsite/journal/1999\\_jan-mar/article3.pdf](https://rssdi.in/newwebsite/journal/1999_jan-mar/article3.pdf)
- (31) Torres-Duran, P. V.; Ferreira-Hermosillo, A.; Juarez-Oropeza, M. A. Antihyperlipemic and Antihypertensive Effects of Spirulina Maxima in an Open Sample of Mexican Population: A Preliminary Report. *Lipids in Health and Disease* **2007**, *6* (1), 33. <https://doi.org/10.1186/1476-511X-6-33>.
- (32) Kazuko Iwata; Takayo Inayama; Toshimitsu Kato. Effects of *Spirulina Platensis* on Plasma Lipoprotein Lipase Activity in Fructose-Induced Hyperlipidemic Rats. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology* **1990**, *36* (2), 165–171. <https://doi.org/10.3177/jnsv.36.165>.
- (33) Muthuraman, P.; Senthilkumar, R.; Srikumar, K. Alterations in Beta-Islets of Langerhans in Alloxan-Induced Diabetic Rats by Marine Spirulina Platensis. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* **2009**, *24* (6), 1253–1256. <https://doi.org/10.3109/14756360902827240>.
- (34) Ou, Y.; Lin, L.; Yang, X.; Pan, Q.; Cheng, X. Antidiabetic Potential of Phycocyanin: Effects on KKAY Mice. *Pharmaceutical Biology* **2013**, *51* (5), 539–544. <https://doi.org/10.3109/13880209.2012.747545>.
- (35) WHO - World Health Organization <https://www.who.int> (accessed 2021 -08 -25).
- (36) Peluso, I.; Romanelli, L.; Palmery, M. Interactions between Prebiotics, Probiotics, Polyunsaturated Fatty Acids and Polyphenols: Diet or Supplementation for Metabolic Syndrome Prevention? *International Journal of Food Sciences and Nutrition* **2014**, *65* (3), 259–267. <https://doi.org/10.3109/09637486.2014.880670>.



- (37) Alberto Finamore; Maura Palmery; Sarra Bensehaila; Ilaria Peluso. Attività antiossidanti, immunomodulanti e microbiche della Spirulina sostenibile ed ecofriendly. **2018**. <http://it.binmeibio-fr.com/info/antioxidant-immunomodulating-and-microbial-m-23352315.html>
- (38) Machu, L.; Misurcova, L.; Vavra Ambrozova, J.; Orsavova, J.; Mlcek, J.; Sochor, J.; Jurikova, T. Phenolic Content and Antioxidant Capacity in Algal Food Products. *Molecules* **2015**, *20* (1), 1118–1133. <https://doi.org/10.3390/molecules20011118>.
- (39) Jensen, G. S.; Attridge, V. L.; Beaman, J. L.; Guthrie, J.; Ehmann, A.; Benson, K. F. Antioxidant and Anti-Inflammatory Properties of an Aqueous Cyanophyta Extract Derived from *Arthrospira Platensis*: Contribution to Bioactivities by the Non-Phycocyanin Aqueous Fraction. *Journal of Medicinal Food* **2015**, *18* (5), 535–541. <https://doi.org/10.1089/jmf.2014.0083>.
- (40) Riss, J.; Décordé, K.; Sutra, T.; Delage, M.; Baccou, J.-C.; Jouy, N.; Brune, J.-P.; Oréal, H.; Cristol, J.-P.; Rouanet, J.-M. Phycobiliprotein C-Phycocyanin from *Spirulina Platensis* Is Powerfully Responsible for Reducing Oxidative Stress and NADPH Oxidase Expression Induced by an Atherogenic Diet in Hamsters. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (19), 7962–7967. <https://doi.org/10.1021/jf070529g>.
- (41) Falquet, J. The nutritional aspects of spirulina. 25. [https://iceagefarmer.com/docs/Crop%20Focus/Spirulina/AspectNut\\_UK.pdf](https://iceagefarmer.com/docs/Crop%20Focus/Spirulina/AspectNut_UK.pdf)
- (42) Henrikson, R. Microalga spirulina: superalimento del futuro; Urano: Barcelona, 1994. ISBN: 978-84-7953-047-1
- (43) Falquet, J.; J.-P. Hurni. *Spiruline Aspects Nutritionnels*; Antenna Technologies, 2006. <https://www.antenna.ch/wp-content/uploads/2017/04/AspNutr2006.pdf>
- (44) Dr. Alessio Tosatto. Cosa Sono Gli Acidi Grassi: Nemici o Alleati Del Nostro Organismo? *Istituto Medicina Biologica*, 2020. <https://www.imbio.it/cosa-sono-gli-acidi-grassi-nemici-o-alleati-del-nostro-organismo/>
- (45) Misbahuddin, M.; Maidul Islam, A.; Khandker, S.; Ifthaker-Al-Mahmud; Islam, N.; Anjumanara. Efficacy of Spirulina Extract Plus Zinc in Patients of Chronic Arsenic Poisoning: A Randomized Placebo-Controlled Study. *Clinical Toxicology* **2006**, *44* (2), 135–141. <https://doi.org/10.1080/15563650500514400>.
- (46) Johnson, P. E.; Shubert, L. E. Availability of Iron to Rats from Spirulina, a Blue-Green Alga. *Nutrition Research* **1986**, *6* (1), 85–94. [https://doi.org/10.1016/S0271-5317\(86\)80202-0](https://doi.org/10.1016/S0271-5317(86)80202-0).
- (47) Shabana Kouser Ali; Arabi Mohammed Saleh. Spirulina-An Over View. **2012**, *4* (3), 7. ISSN: 0975-1491
- (48) van Eykelenburg, C. The Ultrastructure of *Spirulina Platensis* in Relation to Temperature and Light Intensity. *Antonie van Leeuwenhoek* **1979**, *45* (3), 369–390. <https://doi.org/10.1007/BF00443277>.
- (49) Inc, D. Illustrazione del vettore dei cianobatteri. Schema di struttura interna dei batteri etichettati <https://it.depositphotos.com/355323530/stock-illustration-cyanobacteria-vector-illustration-labeled-bacteria.html> (accessed 2021 -08 -28).
- (50) Oliveira, M. A. C. L. de; Monteiro, M. P. C.; Robbs, P. G.; Leite, S. G. F. Growth and Chemical Composition of *Spirulina Maxima* and *Spirulina Platensis* Biomass at Different Temperatures. *Aquaculture International* **1999**, *7* (4), 261–275. <https://doi.org/10.1023/A:1009233230706>.
- (51) Richmond, A.; Grobbelaar, J. U. Factors Affecting the Output Rate of *Spirulina Platensis* with Reference to Mass Cultivation. *Biomass* **1986**, *10* (4), 253–264. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(86\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0144-4565(86)90002-8).

- (52) Çelekli, A.; Yavuzatmaca, M. Predictive Modeling of Biomass Production by *Spirulina Platensis* as Function of Nitrate and NaCl Concentrations. *Bioresource Technology* **2009**, *100* (5), 1847–1851. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.042>.
- (53) Soletto, D.; Binaghi, L.; Lodi, A.; Carvalho, J. C. M.; Converti, A. Batch and Fed-Batch Cultivations of *Spirulina Platensis* Using Ammonium Sulphate and Urea as Nitrogen Sources. *Aquaculture* **2005**, *243* (1), 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2004.10.005>.
- (54) Markou, G.; Chatzipavlidis, I.; Georgakakis, D. Effects of Phosphorus Concentration and Light Intensity on the Biomass Composition of *Arthrospira* (*Spirulina*) *Platensis*. *World J Microbiol Biotechnol* **2012**, *28* (8), 2661–2670. <https://doi.org/10.1007/s11274-012-1076-4>.
- (55) Chandrasekaran, R.; Ajeesh C.P, M.; Sundaramoorthy, B.; SHALINI, M.; Siva, R.; Das, R.; Fulzele, D.; Thiagarajan, K. Effect of Modified Zarrouk's Medium on Growth of Different *Spirulina* Strains. *Walailak Journal of Science and Technology* **2016**, *13*, 67–75. [https://www.researchgate.net/publication/291699334\\_Effect\\_of\\_Modified\\_Zarrouk's\\_Medium\\_on\\_Growth\\_of\\_Different\\_Spirulina\\_Strains](https://www.researchgate.net/publication/291699334_Effect_of_Modified_Zarrouk's_Medium_on_Growth_of_Different_Spirulina_Strains)
- (56) Moraes, I. de O.; Arruda, R. de O. M.; Maresca, N. R.; Antunes, A. de O.; Moraes, R. de O. *Spirulina Platensis*: Process Optimization to Obtain Biomass. *Food Sci. Technol* **2013**, *33*, 179–183. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612013000500026>.
- (57) Jimenez, C.; Cossio, B. R.; Labella, D.; Niell, F. X. The Feasibility of Industrial Production of *Spirulina* (*Arthrospira*) in Southern Spain. *Aquaculture* **2003**, No. 1/4, 179–190. <http://www.elsevier.com/locate/issn/00448486>
- (58) De Bhowmick, G.; Subramanian, G.; Mishra, S.; Sen, R. Raceway Pond Cultivation of a Marine Microalga of Indian Origin for Biomass and Lipid Production: A Case Study. *Algal Research* **2014**, *6*, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.07.005>.
- (59) Stephenson, A. L.; Kazamia, E.; Dennis, J. S.; Howe, C. J.; Scott, S. A.; Smith, A. G. Life-Cycle Assessment of Potential Algal Biodiesel Production in the United Kingdom: A Comparison of Raceways and Air-Lift Tubular Bioreactors. *Energy Fuels* **2010**, *24* (7), 4062–4077. <https://doi.org/10.1021/ef1003123>.
- (60) Hoshino, K.; Hamochi, M.; Mitsuhashi, S.; Tanishita, K. Measurements of Oxygen Production Rate in Flowing *Spirulina* Suspension. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1991**, *35* (1), 89–93. <https://doi.org/10.1007/BF00180642>.
- (61) Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. IUPAC - oxidation state (O04365) <https://goldbook.iupac.org/terms/view/O04365> (accessed 2021 -09 -20). <https://doi.org/10.1351/goldbook.O04365>.
- (62) Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. IUPAC - STP (S06036) <https://goldbook.iupac.org/terms/view/S06036> (accessed 2021 -09 -24). <https://doi.org/10.1351/goldbook.S06036>.
- (63) Giambrone, C. Pila Daniell. *Help Chemistry*, 2017. <https://sacrachimicablog.wordpress.com/2017/04/10/pila-daniell/>
- (64) Che cosa sono le celle elettrolitiche? <https://www.chimica-online.it/fisica/celle-elettrolitiche.htm> (accessed 2021 -11 -23).
- (65) Price, A. Electrical Energy Storage—a Review of Technology Options. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Civil Engineering* **2005**, *158* (6), 52–58. <https://doi.org/10.1680/cien.2005.158.6.52>.
- (66) Gyuk, I. P.; Eckroad, S. Final Report, December 2003. <https://www.sandia.gov/essssl/publications/ESHB%201001834%20reduced%20size.pdf>
- (67) Rosenberg, D.; Pansegrau, S.; Wachholz, M.; Rehling, A.; Busker, M.; Jansen, W. Redox-Flow-Batterien – Organische Batterien mit Zukunftsperspektiven. *CHEMKON* **2017**, *24* (4), 325–330. <https://doi.org/10.1002/ckon.201790013>.

- (68) Weber, A. Z.; Mench, M. M.; Meyers, J. P.; Ross, P. N.; Gostick, J. T.; Liu, Q. Redox Flow Batteries: A Review. *J Appl Electrochem* **2011**, *41* (10), 1137. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2>.
- (69) Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P. Die Chemie der Redox-Flow-Batterien. *Angewandte Chemie* **2015**, *127* (34), 9912–9947. <https://doi.org/10.1002/ange.201410823>.
- (70) Leung, P.; Li, X.; León, C. P. de; Berlouis, L.; John Low, C. T.; C. Walsh, F. Progress in Redox Flow Batteries, Remaining Challenges and Their Applications in Energy Storage. *RSC Advances* **2012**, *2* (27), 10125–10156. <https://doi.org/10.1039/C2RA21342G>.
- (71) Shin, S.-H.; Yun, S.-H.; Moon, S.-H. A Review of Current Developments in Non-Aqueous Redox Flow Batteries: Characterization of Their Membranes for Design Perspective. *RSC Adv.* **2013**, *3* (24), 9095–9116. <https://doi.org/10.1039/C3RA00115F>.
- (72) Skyllas-Kazacos, M.; Chakrabarti, M. H.; Hajimolana, S. A.; Mjalli, F. S.; Saleem, M. Progress in Flow Battery Research and Development. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (8), R55. <https://doi.org/10.1149/1.3599565>.
- (73) Soloveichik, G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (20), 11533–11558. <https://doi.org/10.1021/cr500720t>.
- (74) Reed, D.; Thomsen, E.; Wang, W.; Nie, Z.; Li, B.; Wei, X.; Koepfel, B.; Sprengle, V. Performance of Nafion® N115, Nafion® NR-212, and Nafion® NR-211 in a 1 KW Class All Vanadium Mixed Acid Redox Flow Battery. *Journal of Power Sources* **2015**, *285*, 425–430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.099>.
- (75) Yang, B.; Hooper-Burkhardt, L.; Wang, F.; Prakash, G. K. S.; Narayanan, S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (9), A1371. <https://doi.org/10.1149/2.1001409jes>.
- (76) Jin, S.; Jing, Y.; Kwabi, D. G.; Ji, Y.; Tong, L.; De Porcellinis, D.; Goulet, M.-A.; Pollack, D. A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. A Water-Miscible Quinone Flow Battery with High Volumetric Capacity and Energy Density. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (6), 1342–1348. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b00739>.
- (77) Janoschka, T.; Martin, N.; Martin, U.; Friebe, C.; Morgenstern, S.; Hiller, H.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. An Aqueous, Polymer-Based Redox-Flow Battery Using Non-Corrosive, Safe, and Low-Cost Materials. *Nature* **2015**, *527* (7576), 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature15746>.
- (78) Mukhopadhyay, A.; Hamel, J.; Katahira, R.; Zhu, H. Metal-Free Aqueous Flow Battery with Novel Ultrafiltered Lignin as Electrolyte. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6* (4), 5394–5400. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00221>.
- (79) Quarthal, D.; Novotny, J.; Oetken, M. Langversion zu „Chemiedidaktik: Farbspiel in Redoxflussbatterien“, *Nachr. Chem.* 2017, *65*, 672. 26. <https://pdfslide.tips/documents/langversion-zu-chemiedidaktik-farbspiel-in-durch-diese-eigenschaft-kann.html>
- (80) Quarthal, D.; Novotny, J.; Oetken, M. Die „Blue Bottle“-Redox-Flow-Batterie. *CHEMKON* **2018**, *25* (2), 74–81. <https://doi.org/10.1002/ckon.201800004>.
- (81) Novotny, J.; Quarthal, D.; Oetken, M. Energiespeicherung mit Redox-Flow-Batterien. *Chemie in unserer Zeit* **2021**, *55* (1), 38–47. <https://doi.org/10.1002/ciuz.201900047>.
- (82) PubChem. Methylene blue <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099> (accessed 2021 -10 -08).
- (83) Schirmer, R. H.; Coulibaly, B.; Stich, A.; Scheiwein, M.; Merkle, H.; Eubel, J.; Becker, K.; Becher, H.; Müller, O.; Zich, T.; Schiek, W.; Kouyaté, B. Methylene Blue as an Antimalarial Agent. *Redox Rep* **2003**, *8* (5), 272–275. <https://doi.org/10.1179/135100003225002899>.

- (84) Brooks, M. M. METHYLENE BLUE AS ANTIDOTE FOR CYANIDE AND CARBON MONOXIDE POISONING. *Journal of the American Medical Association* **1933**, *100* (1), 59. <https://doi.org/10.1001/jama.1933.02740010061028>.
- (85) Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. IUPAC - specific adsorption (S05791) <https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05791> (accessed 2021 -10 -14). <https://doi.org/10.1351/goldbook.S05791>.
- (86) Fresh and Living Spirulina platensis algae start culture (500 ml) + 10 L dry Spirulina grow medium SSD1+2 - Spirulina culture starter kit <https://www.healthalgae.com/product/fresh-and-living-spirulina-algae-start-culture-500-ml-10-l-dry-grow-medium-ssd12/> (accessed 2021 -08 -23).
- (87) Current Sensor • CI-6556 <https://www.pasco.com/products/sensors/science-workshop/ci-6556> (accessed 2021 -11 -12).
- (88) PASPORT Analog Adapter • PS-2158 <https://www.pasco.com/products/sensors/science-workshop/ps-2158> (accessed 2021 -11 -12).
- (89) Voltage Sensor (unshrouded) • UI-5100 <https://www.pasco.com/products/sensors/science-workshop/ui-5100> (accessed 2021 -11 -12).
- (90) PASCO Capstone™ Software <https://www.pasco.com/products/software/capstone> (accessed 2021 -11 -12).
- (91) Hongsthong, A.; Sirijuntarut, M.; Prommeenate, P.; Thammathorn, S.; Bunnag, B.; Cheevadhanarak, S.; Tanticharoen, M. Revealing Differentially Expressed Proteins in Two Morphological Forms of Spirulina Platensis by Proteomic Analysis. *Mol Biotechnol* **2007**, *36* (2), 123–130. <https://doi.org/10.1007/s12033-007-0013-5>.
- (92) PASPORT Colorimeter • PS-2121 <https://www.pasco.com/products/sensors/pasport/ps-2121> (accessed 2021 -11 -12).
- (93) Mohite, Y. S.; Wakte, P. Photosynthesis, Growth and Cell Composition of Spirulina Platensis (Arthrospira) under Elevated Atmospheric CO<sub>2</sub> and Nitrogen Supplement. *J Algal Biomass Util* **2011**, *2*, 77–94. <http://storage.unitedwebnet-work.com/files/521/edec2811554ff7b3eb1fd11d3933dd3b.pdf>
- (94) Yap, P. Y.; Jain, A.; Trau, D. Determination of biomass in spirulina cultures by photopette. *Life sciences* **2018**, *3*. [https://tipbiosystems.com/wp-content/uploads/2020/05/AN50-Spirulina-biomass\\_2018\\_02\\_02.pdf](https://tipbiosystems.com/wp-content/uploads/2020/05/AN50-Spirulina-biomass_2018_02_02.pdf)
- (95) Sandro Barbone; Luigi Altavilla. *Espansioni «La Chimica facile*; Zanichelli; Vol. 6.1. <https://online.scuola.zanichelli.it/chimicafacile/files/2011/02/esp61.pdf>
- (96) Schüler-Arbeitsplatz zur Elektrochemie / Allgemeine Elektrochemie / Chemie Lehrmittel | CONATEX Lehrmittel [https://www.conatex.com/catalog/chemie\\_lehrmittel/elektrochemie/allgemeine\\_elektrochemie/product-schuler\\_arbeitsplatz\\_zur\\_elektrochemie/sku-1133086#.YX5Z3p7MKHs](https://www.conatex.com/catalog/chemie_lehrmittel/elektrochemie/allgemeine_elektrochemie/product-schuler_arbeitsplatz_zur_elektrochemie/sku-1133086#.YX5Z3p7MKHs) (accessed 2021 -10 -31).
- (97) CONATEX.com - Alles für Naturwissenschaften <https://www.conatex.com/> (accessed 2021 -10 -29).
- (98) SIGRACELL® Batteriefilze für Redox-Flow-Batterien <https://www.sglcarbon.com/loesungen/material/sigracell-batteriefilze/> (accessed 2021 -10 -31).
- (99) SOFIALXC Carbon Graphit Filz Hochtemperatur-Schweißschutzdecke, Thick 3mmx100x100mm: Amazon.de: Baumarkt <https://www.amazon.de/SOFIALXC-Carbon-Graphit-Hochtemperatur-Schwei%C3%9Fschutzdecke-3mmx100x100mm/dp/B07YY979FG?th=1> (accessed 2021 -11 -02).