



Ingegneria per l'Ambiente e lo Sviluppo Sostenibile

# Sistemi Innovativi di Produzione di Idrogeno da Energie Rinnovabili

## Progetto Nazionale FISR Vettore Idrogeno

### Giornata di studio 20 ottobre 2006

Università degli Studi di Perugia  
Polo Didattico Scientifico  
Aula 3, Facoltà di Ingegneria  
loc. Pentima Bassa, Terni



**GIORNATA DI STUDIO  
TERNI 20 OTTOBRE 2006  
PROGETTO FISR VETTORE IDROGENO  
SISTEMI INNOVATIVI DI PRODUZIONE DI IDROGENO DA ENERGIE  
RINNOVABILI**

**Linea 2: Ottenimento di idrogeno dalla radiazione solare mediante sonofotolisi**

Prof. A. Nicolini, Prof. C. Buratti, Ing. M. Urbani

U.O. 3: CIRIAF (Centro Interuniversitario di Ricerca sull'Inquinamento da Agenti Fisici)  
Via G. Duranti 67 06125 Perugia

**SOMMARIO**

La possibilità di ottenere idrogeno dall'acqua, che ne è, sicuramente, la fonte maggiore, appare una delle soluzioni migliori soprattutto in termini di disponibilità. Se a questo si aggiunge l'eventualità di utilizzare come mezzo energetico di produzione la radiazione solare, pulita e gratuita, l'idea, quantomeno da un punto di vista teorico, appare risolutiva.

In realtà, però, esistono almeno due problematiche che limitano, in parte, questa possibilità e sono dovute al fatto che, da un lato le radiazioni con più alto contenuto di energia sono in larga misura assorbite dall'atmosfera e dall'altro l'acqua è in gran parte trasparente alle lunghezze d'onda necessarie a scindere il legame tra idrogeno e ossigeno nella molecola.

La radiazione disponibile al suolo in condizioni di cielo sereno alla nostra latitudine ha una potenza pari a circa  $450 \text{ W/m}^2$ . A titolo di completezza si ricorda che l'energia necessaria per la scissione del legame HO è di circa  $460 \text{ KJ/mole}$  a cui corrisponde una lunghezza d'onda secondo la legge di Plank, pari a circa  $261 \text{ nm}$  pertanto soltanto i fotoni appartenenti a tale lunghezza d'onda (ultravioletto) sono in grado di scindere il legame covalente dell'acqua. In realtà, però, la componente UV nello spettro solare è presente in misura estremamente ridotta rispetto a quella del visibile e dell'infrarosso per effetto dell'ozono presente negli strati superiori dell'atmosfera costituisce una vera e propria barriera all'ultravioletto.

La soluzione a un problema di questo tipo può aversi soltanto se si prende in considerazione la possibilità di sfruttare una fonte energetica complementare in grado di coadiuvare energicamente il processo di scissione attivato dall'irradiazione mediante vibrazioni molecolari in grado di ingenerare nel legame tre tipi di mutamento: lo stiramento, la deformazione piana e la rotazione interna.

L'idea alla base di questo progetto è che gli ultrasuoni potrebbero garantire l'apporto di energia richiesta consentendo di ottenere idrogeno per mezzo di un processo combinato di "foto-sonolisi". A tal fine è stata condotta una ricerca il cui scopo è la misura delle proprietà spettrofotometriche dell'acqua sottoposta ad ultrasuoni al variare della temperatura e della frequenza degli ultrasuoni stessi. In particolare si è calcolato l'andamento del coefficiente di assorbimento dell'acqua, individuando il valore della temperatura e della frequenza degli ultrasuoni per i quali l'assorbimento sia massimo nello spettro visibile.

In tale ambito si è inserito il progetto e la realizzazione di un apparato sperimentale di concezione originale per la verifica del processo di scissione della molecola dell'acqua attraverso l'impiego combinato di energia solare ed ultrasuoni (sonofotolisi). Le prove sono state effettuate al variare delle condizioni operative quali durata di esposizione, frequenza degli ultrasuoni, pressione e temperatura. Le prove hanno dato esito positivo, quindi è stata valutata l'efficienza di produzione di idrogeno, nel caso di effetto combinato di luce e vibrazioni nel reattore contenente acqua. Si è inoltre riscontrata una linearità temporale nella produzione dell'idrogeno. Seppur ancora allo stato embrionale, questa tecnologia ha messo in luce, attraverso le prove effettuate, notevoli margini di miglioramento ed interessanti spunti per futuri sviluppi.

**STUDIO DELLE PROPRIETÀ  
SPETTROFOTOMETRICHE DELLA MOLECOLA  
DELL'ACQUA**

L'apparato sperimentale utilizzato per questo studio è rappresentato in fig. 1 è costituito dai seguenti elementi:

1. Cella di misura In Suprasil che contiene il campione di acqua in prova. Il Suprasil è un quarzo sintetico ad alta purezza ed omogeneità, con trasparenza uniforme da  $220 \text{ nm}$  a  $3500 \text{ nm}$ .

2. Attuatori piezoelettrici di forma circolare e diametro di  $25 \text{ mm}$ , realizzati in una miscela ceramica SONOX P4, caratterizzati da elevati valori dei fattori d'accoppiamento [1].

3. Pompa di calore ad effetto Peltier, con potenza massima di  $120 \text{ W}$  e dimensioni pari a  $62 \times 62 \text{ mm}$ .

4. Scambiatore di calore ad acqua in circolazione forzata.

5. Amplificatore di potenza Trek 603 specifico per l'alimentazione di piezoceramiche. Tensione massima in uscita di  $250 \text{ V}$  picco-picco, corrente massima di  $160 \text{ mA}$ . Comportamento lineare da  $0,1 \text{ Hz}$  a  $2 \text{ MHz}$ .

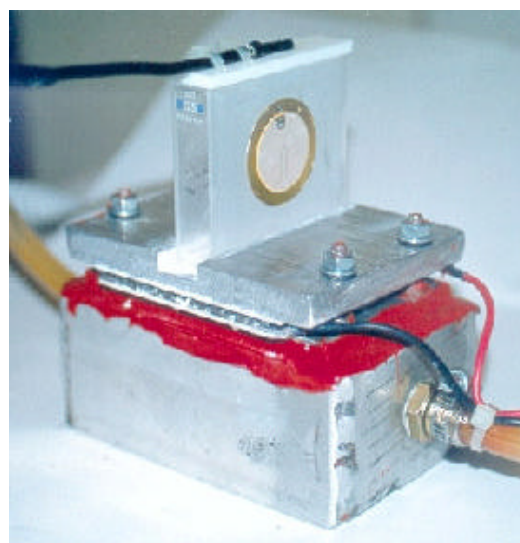


Figura 1: Fotografia dell'apparato sperimentale

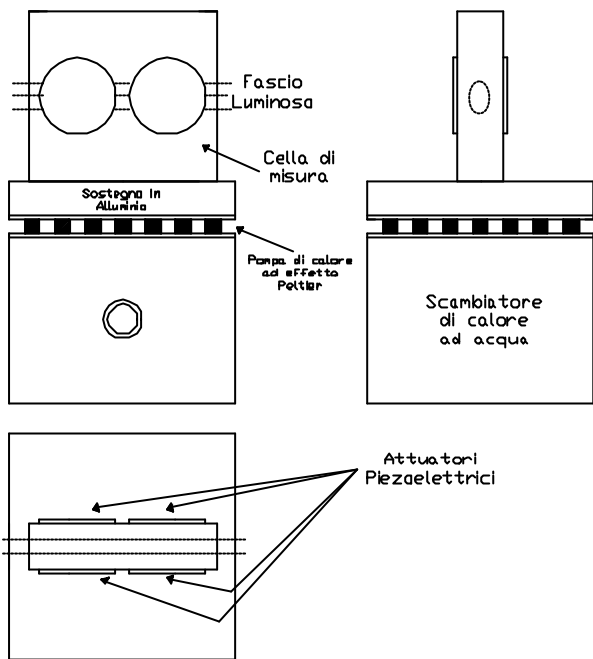


Figura 2: Schema dell'apparato sperimentale

6. Termostato digitale CAL 3200.

7. Spettrofotometro Cary 2300. Intervallo di funzionamento tra 185°nm e 3152°nm, equipaggiato con due tipi di sorgenti e due tipi di sensori (lampada al deuterio per l'intervallo 185°nm ÷ 340°nm, lampada al tungsteno/alogeno per l'intervallo 340°nm ÷ 1200°nm). Il selettore di lunghezza d'onda è un monocromatore a reticolo con fenditure ad apertura variabile per la corretta selezione della larghezza di banda efficace. Le dimensioni del vano di misura dello strumento sono 7800x200x160°mm) [2].

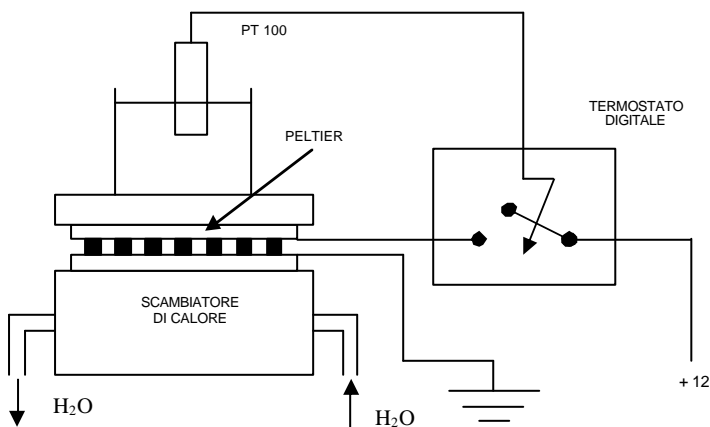


Figura 3: Schema a blocchi dell'impianto per la regolazione della temperatura dell'acqua all'interno della cella di prova.

L'elemento originale del sistema di misura è il gruppo cella/portacella metallico. La cella di misura è montata su di un supporto in alluminio opportunamente modellato per ottenere un efficace contatto termico. Il lato libero del portavaschetta in alluminio è fissato alla faccia superiore della pompa di calore ad effetto Peltier.

Il dispositivo è equipaggiato con un sistema di smaltimento del calore ad acqua in circolazione forzata, a contatto con la faccia inferiore del Peltier. L'intero sistema ha dimensioni tali

da poter essere inserito all'interno dello spettrofotometro, in modo che il cammino ottico del fascio luminoso possa attraversare indisturbato la cella di misura. Sulle pareti esterne della cella di misura, sono installati i quattro attuatori piezoelettrici, in grado di indurre ultrasuoni nel campione.

Il circuito di raffreddamento, vedi fig. 1 e 2, ha il compito di smaltire il calore non diretto verso il campione d'acqua, in modo da garantire condizioni ottimali per il funzionamento dello spettrofotometro.

Il circuito per la termostatazione del campione d'acqua, vedi fig. 3, è formato dalla pompa di calore alimentata dal gruppo trasformatore/raddrizzatore di tensione. Il trasformatore è a sua volta pilotato dal termostato elettronico digitale. Il segnale di attivazione del termostato è generato dalla sonda PT 100 Immersa nella cella di misura.

Il circuito per la generazione degli ultrasuoni (figura 4) è formato dal generatore di funzioni PM 5131, dall'amplificatore di potenza e dai suddetti quattro attuatori piezoelettrici (piastrine piezoceramiche), di forma circolare.

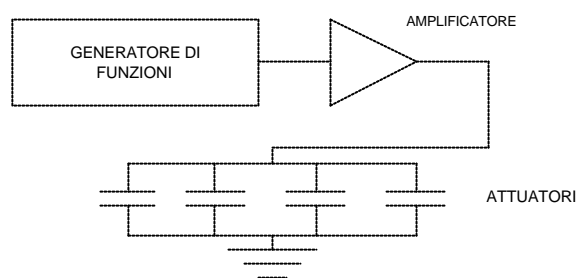


Figure 4: Schema a blocchi dell'impianto per la generazione di ultrasuoni.

A tale proposito (vedi tab.1) sono state provate diverse configurazioni sia nel numero che nel modo di collegamento degli attuatori piezoelettrici. In tabella 2 sono riportati, per ciascuna delle suddette configurazioni, le potenze con cui sono stati alimentati gli attuatori piezoelettrici e la potenza trasferita al campione d'acqua.

Tabella 1: configurazioni impiegate per la verifica della potenza meccanica trasferita al campione d'acqua.

Configurazione	Numero di piezoelettrici	Segnale
A	2	In fase
B	2	in controfase
C	4	In fase
D	4	in controfase

La misura della potenza trasferita al campione d'acqua è stata condotta nel modo seguente: una sonda piezoelettrica per immersione è stata introdotta nella cella di misura valutandone la potenza ai suoi capi. La potenza è stata ricavata come prodotto della tensione, della corrente e del coseno dello sfasamento misurati ai capi della sonda. Tale valore è proporzionale alla potenza meccanica che gli attuatori piezoelettrici trasferiscono al campione d'acqua. L'analisi di

questi dati ha permesso di individuare che la configurazione che prevede quattro attuatori collegati in modo da operare in fase, è quella che consente il maggiore trasferimento di potenza meccanica al campione.

Tabella 2: potenza di alimentazione degli attuatori piezoelettrici e potenza trasferita all'acqua.

Configurazione	Frequenza segnale in ingresso all'amplificatore (kHz)	Potenza di alimentazione degli attuatori piezoelettrici (W)	Potenza misurata in acqua (W)
A	20	3,56	0,0036
	25	2,56	0,0027
	30	2,05	0,0022
B	20	3,10	0,0030
	25	2,64	0,0025
	30	2,12	0,0019
C	20	4,11	0,0043
	25	3,83	0,0039
	30	3,18	0,0035
D	20	4,06	0,0039
	25	3,63	0,0035
	30	2,84	0,0029

### Metodo di misura

E' stata condotta una campagna di misure spettrofotometriche nell'intervallo di lunghezze d'onda comprese tra 185 ed 1200nm su un campione di acqua bidistillata di volume 25cm<sup>3</sup>, contenuto all'interno della cella di misura. L'acqua bidistillata è priva di impurità che possono alterare la risposta ottica o determinare scomposizioni spettrali del fascio luminoso di misura. Una prima misura è stata condotta con la cella priva di acqua in modo tale da tarare il sistema di misura. La prova ha peraltro confermato le caratteristiche ottiche indicate dal costruttore [3].

Una seconda serie di misure è stata effettuata per individuare l'influenza della sola temperatura sul coefficiente di assorbimento. A tale scopo la temperatura del campione d'acqua è stata fatta variare tra 30 ed 80°C, ad intervalli di 5°C.

La fase successiva della campagna di misure è stata eseguita inducendo nel campione d'acqua in prova, per ciascun valore della temperatura, ultrasuoni a diversa frequenza. L'intervallo di frequenze indagato va da 15kHz a 100kHz, con intervalli di 5kHz. Sollecitando meccanicamente il campione d'acqua bidistillata con ultrasuoni è possibile osservare la comparsa di bolle di gas sulle superfici delle pareti laterali della cella di misura: le bolle si originano nella zona interna della parete in corrispondenza del centro degli attuatori piezoelettrici. Questo fenomeno è presente per tutte le frequenze indagate, ma raggiunge la massima intensità solo nell'intervallo di frequenze da 35kHz a 15kHz. Le dimensioni delle bolle di vapore sono strettamente legate alla frequenza degli ultrasuoni generati dalle ceramiche piezoelettriche. Le misure effettuate nell'intervallo che va da 15 a 35kHz, hanno permesso di individuare la frequenza alla quale le bolle raggiungono il diametro maggiore. In corrispondenza di tale frequenza (30kHz) si generano, inoltre, deformazioni della superficie dell'acqua indotte dalla presenza di onde stazionarie.

In corrispondenza dell'intervallo di frequenze da 15kHz a 35kHz, la campagna di misure è stata ripetuta incrementando con passo 1 kHz la frequenza delle vibrazioni. Quest'ultima serie di misure ha permesso di individuare, al variare della

temperatura, la frequenza delle vibrazioni per la quale si verifica il fenomeno della cavitazione, fenomeno al quale è associato un notevole aumento delle proprietà assorbenti dell'acqua [4].

Il meccanismo che determina la modifica del coefficiente di assorbimento dell'acqua quando questo è sottoposto a sollecitazioni meccaniche, può essere ricondotto alla teoria della cavitazione: il riscaldamento dell'acqua provoca la formazione di cavità di vapore, formate dall'aria disciolta nell'acqua stessa. Quando le bolle vengono sollecitate meccanicamente, esse cominciano vibrare rapidamente. Le vibrazioni determinano compressioni delle bolle fino al limite fisico che impedisce ulteriori avvicinamenti tra le molecole di gas. Successivamente alla fase di compressione segue una rapida espansione; in quest'ultima condizione all'interno della bolla c'è quasi il vuoto e poiché intorno alla bolla c'è una pressione infinitamente maggiore, la bolla implode alla velocità di 1,4 chilometri al secondo. In quel momento la temperatura all'interno della bolla è dell'ordine dei 20000 gradi Kelvin. Non esiste ancora una spiegazione completa del fenomeno. La teoria più accreditata assegna alla ionizzazione la responsabilità della generazione di onde elettromagnetiche e calore.

Il gas che rimane intrappolato all'interno della bolla viene attraversato dalle onde d'urto provocate dalle altre bolle: in questo modo si scalda così tanto che i suoi elettroni acquistano l'energia per staccarsi dai propri atomi; successivamente questi ultimi collidono e vengono ricatturati, restituendo l'energia cinetica sotto forma di calore [5].

Tale circostanza si riflette in una proprietà macroscopica dell'acqua, il coefficiente di assorbimento.

Infine, una seconda serie di misure è stata effettuata mettendo in soluzione il campione di acqua bidistillata con biossido di Titanio (TiO<sub>2</sub>) al fine di verificare la modifica delle proprietà spettrofotometriche dell'acqua bidistillata in soluzione. Il biossido di Titanio è un ottimo fotocatalizzatore, incrementa cioè l'assorbimento della luce solare da parte della molecola d'acqua in tutte le lunghezze d'onda indagate [6].

### Risultati

La misura dello spettro di trasmissione dell'acqua bidistillata a temperatura ambiente mostra un valore circa costante pari a 0.9 nello spettro visibile. Prove successive sono state effettuate aumentando di volta in volta la temperatura dell'acqua di 5°C fino al raggiungimento della temperatura di 80°C. In Fig.5 sono riportati gli andamenti della trasmittanza dell'acqua alle temperature di 30, 40, 50, 60, 70, 80°C.

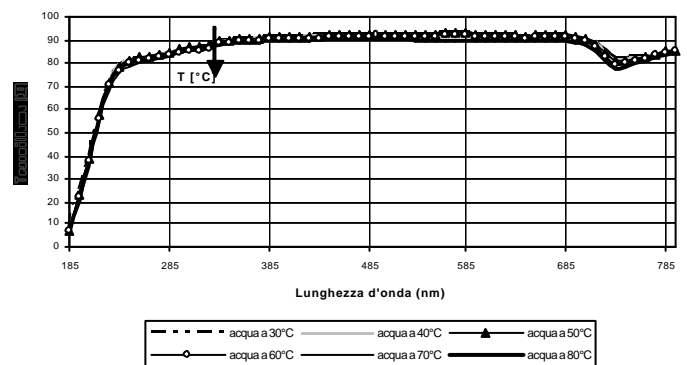


Figura 5: Trasmittanza dell'acqua al variare della temperatura.

In corrispondenza dei valori di temperatura più elevati, anche se in maniera modesta, è possibile riscontrare un aumento del coefficiente di assorbimento su quasi tutto l'intervallo di lunghezze d'onda indagato.

In Fig. 6 è riportato l'andamento del coefficiente di trasmissione dell'acqua sottoposta ad ultrasuoni alla frequenza di 30<sup>o</sup>kHz e potenza di 3,18<sup>o</sup>W (potenza elettrica assorbita dagli attuatori piezoelettrici) al variare della temperatura. La frequenza di 30<sup>o</sup>kHz è quella per la quale, lo spettro di trasmissione, presenta picchi di assorbimento di maggiore entità. Questa stretta dipendenza tra la profondità dei picchi di assorbimento e la frequenza degli ultrasuoni è da imputare ai fenomeni di cavitazione che a 30<sup>o</sup>kHz, grazie alla risonanza della cella di misura, assumono l'intensità maggiore. Gli ultrasuoni determinano una diminuzione del coefficiente di trasmissione con conseguente incremento dell'energia assorbita da parte dell'acqua in tutto lo spettro visibile. All'aumentare della temperatura del campione d'acqua, il coefficiente di trasmissione subisce una riduzione sempre più significativa.

Gli ultrasuoni determinano cioè una più marcata dipendenza del coefficiente di trasmissione dalla temperatura. Per quantificare l'entità di energia solare assorbita dal campione d'acqua bidistillata sottoposto a sollecitazione meccanica e termica, abbiamo utilizzato il grafico degli andamenti del coefficiente di trasmissione nei due casi limite. L'energia assorbita equivale, infatti, all'area compresa tra la curva della trasmittanza dell'acqua bidistillata a temperatura ambiente e la curva della trasmittanza dell'acqua nelle condizioni sperimentali di 80<sup>o</sup>C e di 30<sup>o</sup>kHz. Da questo primo bilancio energetico è emerso che la quantità di energia assorbita dal campione d'acqua è sufficiente per operare la scissione del legame idrogeno-ossigeno di una porzione notevole di molecole di H<sub>2</sub>O.

Il bilancio energetico è stato valutato restringendo l'area di indagine alle lunghezze d'onda comprese tra 290<sup>o</sup>nm e 770<sup>o</sup>nm. questo intervallo di lunghezze d'onda coincide con la porzione di radiazione solare che raggiunge la superficie terrestre.

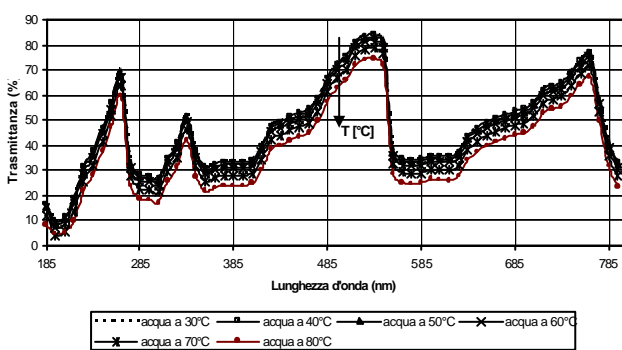


Figura 6: Trasmittanza del campione d'acqua sottoposto ad ultrasuoni alla frequenza 30<sup>o</sup>kHz, al variare della temperatura.

In figura 7 l'andamento del coefficiente di trasmissione dell'acqua bidistillata alla temperatura di 30<sup>o</sup>C è messo a confronto con il coefficiente di trasmissione di un campione d'acqua con, in soluzione, biossido di titanio. Le quantità di soluto introdotte nel campione d'acqua sono 4<sup>o</sup>mg e 6<sup>o</sup>mg. Il coefficiente di assorbimento è molto sensibile anche a variazioni molto piccole della concentrazione di TiO<sub>2</sub>.

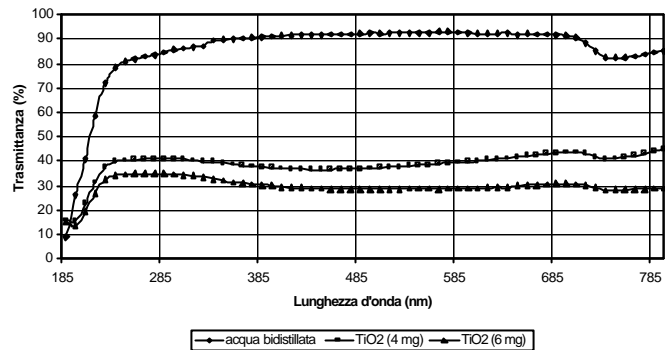


Figura 7: Trasmittanza dell'acqua per diverse concentrazioni di TiO<sub>2</sub>.

Pannello solare per la produzione di idrogeno: considerazioni energetiche

I risultati sperimentali suggeriscono di effettuare previsioni sul funzionamento di un pannello solare per la produzione dell'idrogeno. Tale dispositivo si basa su principi di captazione tradizionali accoppiati ad un sistema di generazione di ultrasuoni che mette in vibrazione l'acqua contenuta nel pannello. Nell'ipotesi di funzionamento in assenza di sollecitazione meccanica e con temperatura dell'acqua di 80<sup>o</sup>C, la porzione di potenza della radiazione solare assorbita dall'acqua è data da:

$$W_{a1} = W_I S_P \int_{300}^{800} s(\lambda) \alpha_1(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

dove  $W_I$  è la potenza della radiazione solare,  $S_P$  la superficie del pannello,  $\alpha_1(?)$  è il coefficiente di assorbimento dell'acqua a 80<sup>o</sup>C (vedi figura 5),  $s(?)$  è l'andamento dello spettro solare normalizzato [7]. In assenza di ultrasuoni la potenza massima disponibile per la dissociazione dell'acqua coincide con la potenza assorbita dall'acqua all'interno del pannello meno la potenza persa per irraggiamento, convezione e conduzione del pannello stesso:

$$W_{u1} = W_{a1} - W_P S_P \quad (2)$$

Nell'ipotesi di funzionamento con sollecitazione meccanica la potenza luminosa assorbita dall'acqua risulta:

$$W_{a2} = W_I S_P \int_{300}^{800} s(\lambda) \alpha_2(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

dove  $\alpha_2(?)$  è il coefficiente di assorbimento dell'acqua sottoposta ad ultrasuoni alla frequenza di 30<sup>o</sup>kHz e temperatura di 80<sup>o</sup>C (vedi figura 6). In questo caso la potenza massima disponibile per la dissociazione dell'acqua è data dalla potenza assorbita  $W_{a2}$  sottratta della potenza meccanica trasferita all'acqua dagli attuatori piezoelettrici e della potenza persa per irraggiamento, convezione e conduzione:

$$W_{u2} = W_{a2} - \delta_S S_P = S_P \left[ W_I \int_{300}^{800} s(\lambda) \alpha_2(\lambda) d\lambda - \delta_S - W_P \right] \quad (4)$$

$\delta_S$  è la potenza trasferita all'acqua per unità di superficie del pannello;  $\delta_S$  è stata valutata con la seguente relazione:

$$\delta_S = \frac{W_{mec}}{V_{cella}} L_f \quad (5)$$

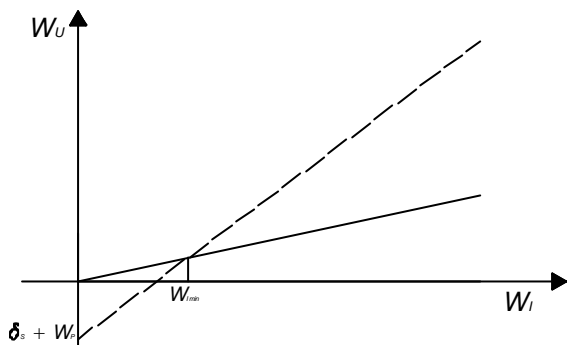


Figura 8: Potenza utile del pannello in funzione della potenza della radiazione solare.

Dall'analisi degli andamenti della potenza utile, vedi fig. 8, in funzione della potenza della radiazione solare, è stato individuato il valore  $W_{i \text{ min}}$  al di sopra del quale il pannello dispone di energia sufficiente per produrre idrogeno in quantità tale che una parte di esso può essere utilizzata per alimentare il sistema di sollecitazione meccanica del pannello stesso. Nel caso in esame, utilizzando un pannello con una differenza di temperatura tra la lastra assorbente e l'ambiente pari a  $60^\circ\text{C}$ , si può valutare la condizione di irraggiamento per la quale è possibile impiegare convenientemente il pannello. Ipotizzando che: la potenza persa è pari a  $420 \text{ W/m}^2$  [8]; la potenza trasferita all'acqua è pari  $64 \text{ W/m}^2$ ; tale valore è stato valutato dividendo la potenza misurata dal sensore immerso nell'acqua per l'efficienza meccanica del sensore stesso, che in corrispondenza di  $30 \text{ kHz}$  risulta pari circa a  $0,1$  (vedi tab.2 ed eq. (5)) [9]. Così facendo si ottiene che il valore limite teorico della potenza incidente al di sopra della quale il pannello è convenientemente utilizzabile è pari a  $235 \text{ W/m}^2$ .

### Considerazioni

Nell'ambito di un filone di ricerca volto alla realizzazione di un dispositivo per la produzione di idrogeno mediante energia solare (fenomeno della fotolisi), nel presente lavoro sono state studiate le proprietà spettrofotometriche dell'acqua sottoposta ad ultrasuoni al variare della temperatura e della frequenza degli ultrasuoni stessi. In particolare, è stato misurato l'andamento del coefficiente di assorbimento dell'acqua, individuando il valore della temperatura e della frequenza degli ultrasuoni per i quali l'assorbimento è massimo nello spettro visibile. Allo scopo, è stato realizzato in laboratorio un apparato sperimentale che può essere inserito all'interno di uno spettrofotometro e consente di regolare la temperatura del campione d'acqua in prova e la frequenza della sollecitazione meccanica.

La misura del coefficiente di trasmissione del campione d'acqua bidistillata a temperatura ambiente mostra un valore costante pari a  $0,9$  nello spettro visibile. Le prove condotte aumentando la temperatura dell'acqua a step di  $5^\circ\text{C}$ , fino al raggiungimento della temperatura di  $80^\circ\text{C}$ , mostrano che valori elevati della temperatura, anche se in maniera modesta, favoriscono un aumento di assorbimento su quasi tutto l'intervallo di lunghezze d'onda indagato.

È stato osservato un rilevante incremento del coefficiente di assorbimento dell'acqua nello spettro del visibile quando la frequenza degli ultrasuoni è pari a  $30 \text{ kHz}$  e per una

temperatura dell'acqua di circa  $80^\circ\text{C}$ . Gli ultrasuoni determinano una diminuzione del coefficiente di trasmissione con conseguente incremento dell'energia assorbita da parte dell'acqua in tutto lo spettro visibile. Gli ultrasuoni determinano inoltre una più marcata dipendenza del coefficiente di trasmissione dalla temperatura. Tale effetto è dovuto, probabilmente, alla presenza di fenomeni di cavitazione indotti nel campione d'acqua dagli ultrasuoni e favoriti dalla presenza di bolle di vapore all'interno del liquido; la formazione di bolle è, a sua volta, favorita da valori elevati della temperatura.

Tale comportamento può essere convenientemente sfruttato per la produzione di idrogeno: infatti la molecola dell'acqua può essere dissociata mediante l'effetto combinato della fotolisi (energia solare) e della sonolisi (ultrasuoni). In particolare è stato valutato teoricamente che per opportuni valori dell'irraggiamento un pannello è in grado di convertire sotto forma di idrogeno l'energia solare in quantità tali da autoalimentarsi ed avere comunque una produzione di idrogeno netta.

### SONOFOTOLISI

La sonofotolisi è un processo di scissione molecolare che impiega l'effetto combinato della sonolisi e della fotolisi.

La sonolisi è generata dall'azione delle onde meccaniche che inducono nell'acqua il fenomeno della cavitazione; il secondo processo, quello della fotolisi, è legato all'interazione tra la molecola dell'acqua e la radiazione solare [10].

La sonolisi dell'acqua prevede la scissione della molecola mediante l'impiego di onde meccaniche di opportuna frequenza, generate da trasduttori piezoelettrici in grado di cedere all'acqua energia attraverso gli ultrasuoni; quest'ultimi inducono nel liquido il fenomeno della cavitazione, il quale crea, localmente, condizioni di pressione e temperature adatte alla formazione di idrogeno [11].

Le reazioni sonochimiche dell'acqua avvengono in più stadi:



L'idrogeno e il perossido di idrogeno vengono prodotti dalla dimerizzazione dei rispettivi radicali (equazioni (2) e (3)). La produzione di idrogeno è accompagnata dallo sviluppo di ossigeno dovuto alla reazione di decomposizione del perossido di idrogeno, il quale è instabile in condizioni standard e disproporziona formando acqua ed ossigeno.

L'energia necessaria alla reazione (1) viene fornita dagli ultrasuoni i quali inducono, attraverso onde successive di compressione e di espansione (figura 9), il fenomeno della cavitazione acustica; il riscaldamento dell'acqua provoca la formazione di cavità di vapore, formate dall'aria disciolta nell'acqua stessa. Quando le bolle vengono sollecitate meccanicamente, esse cominciano vibrare rapidamente. Le vibrazioni determinano compressioni delle bolle fino al limite fisico che impedisce ulteriori avvicinamenti tra le molecole di gas. Successivamente alla fase di compressione segue una rapida espansione; in quest'ultima condizione all'interno della bolla si hanno condizioni simili al vuoto e poiché intorno alla bolla c'è una pressione infinitamente maggiore, la bolla implode alla velocità di  $1,4$  chilometri al secondo. In quel

momento la temperatura all'interno della bolla è dell'ordine dei 5000 Kelvin. Non esiste ancora una spiegazione completa del fenomeno. La teoria più accreditata assegna alla ionizzazione la responsabilità della generazione di onde elettromagnetiche e calore [12]. Il gas che rimane intrappolato all'interno della bolla viene attraversato dalle onde d'urto provocate dalle altre bolle: in questo modo si verifica un riscaldamento tale che i suoi elettroni acquistano l'energia per staccarsi dai propri atomi; successivamente questi ultimi collidono e vengono ricatturati, restituendo l'energia cinetica sotto forma di calore.

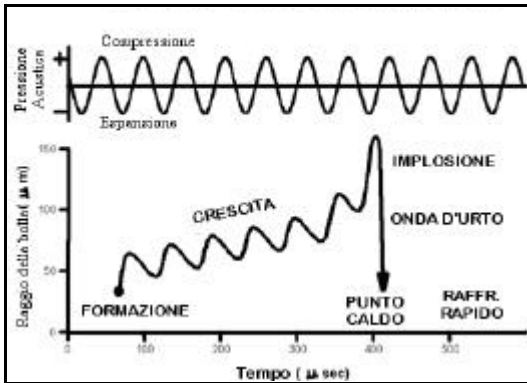


Figura 9 – Dimensione della bolla in funzione del tempo.

L'intensità media della radiazione solare incidente in direzione normale ad una superficie posta fuori dall'atmosfera è mediamente  $1353 \text{ W/m}^2$ .

Il discorso è differente quando si parla di radiazione a terra, in quanto insorge l'assorbimento e la diffusione dovuta all'atmosfera.

L'energia associata ad una mole di fotoni è espressa dall'equazione (6).

$$E = h \nu \quad (6)$$

Inserendo nell'equazione precedente l'energia del legame O-H (460 kJ/mol) si ottiene che il valore minimo della lunghezza d'onda capace di operare la scissione della molecola d'acqua in ossigeno e idrogeno risulta pari a 261 nm; tale lunghezza d'onda corrisponde alle radiazioni ultraviolette.

Considerando che la componente UV nello spettro solare è presente in misura minore rispetto a quella del visibile e dell'infrarosso e che lo strato di ozono presente nella parte superiore dell'atmosfera costituisce una vera e propria barriera all'ultravioletto, si deduce come la radiazione disponibile al suolo sia quasi totalmente priva dell'energia richiesta a tale scopo.

Studi effettuati circa le proprietà di assorbimento dell'acqua di radiazioni elettromagnetiche sottoposta a vibrazioni [13], mostrano tuttavia che l'effetto delle stesse altera le proprietà di assorbimento dell'acqua. Sollecitando il campione d'acqua con ultrasuoni alla frequenza di 22,5 kHz, si introducono nuove bande di assorbimento in corrispondenza delle lunghezze d'onda dello spettro visibile.

Tali motivazioni hanno indotto alla sperimentazione dell'effetto combinato della radiazione luminosa con le onde meccaniche degli ultrasuoni. L'apparato sperimentale proposto sfrutta i due effetti e permette l'individuazione delle migliori condizioni di sonofotolisi.

## APPARATO SPERIMENTALE

L'apparato sperimentale è costituito da un insieme di strumenti, apparecchiature, condotti, che, assemblati in modo opportuno, ha reso possibile lo studio del fenomeno della sonofotolisi; il sistema è composto da un reattore, nel quale viene inserito il campione d'acqua per l'esecuzione delle prove, da un sistema di generazione di ultrasuoni e da un apparato dedicato all'irraggiamento elettromagnetico.

I trasduttori piezoelettrici per la generazione degli ultrasuoni sono posizionati nella parte inferiore del reattore; le onde elettromagnetiche, simulanti la radiazione solare, sono generate da una lampada allo xeno.

Il sistema offre inoltre notevoli margini di espansibilità: può essere infatti integrato con sistemi di separazione dell'idrogeno prodotto (quali, ad esempio, membrane al palladio), nonché sistemi di captazione passiva dell'idrogeno (idruri metallici, nanotubi di carbonio).

L'apparato progettato e realizzato è estremamente versatile in quanto permette di indagare il fenomeno della sonofotolisi con diverse combinazioni di pressione ed in condizioni variabili di illuminazione e frequenza applicata; lo stesso è costituito da differenti componenti principali, classificabili a seconda della funzione che svolgono.

## Reattore

Il reattore costituisce il cuore del sistema: qui ha luogo la reazione di sonofotolisi dell'acqua. Sono stati progettati e realizzati 3 corpi di diverse dimensioni e forme (figura 10; 11; 12), realizzati in acciaio inossidabile AISI 304, chiusi superiormente da un lastra in vetro al quarzo la cui tenuta è garantita da un collegamento flangiato e da due guarnizioni in Viton opportunamente modellate.

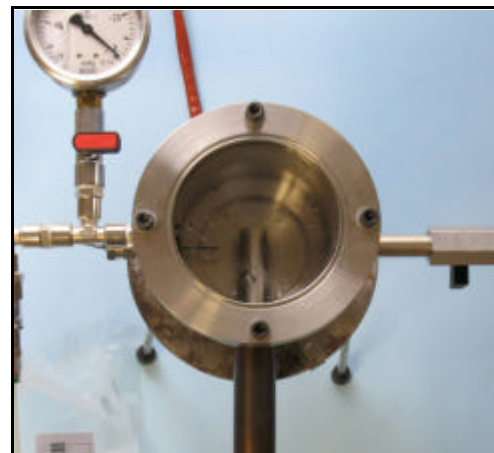


Figura 10 – Primo reattore.



Figura 11 – Secondo reattore.

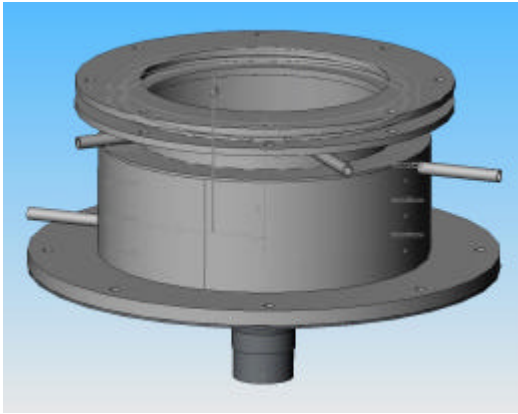


Figura 12 – Terzo reattore.

Il corpo del reattore è munito di tre aperture cilindriche che consentono il passaggio dell'acqua e dei gas; in particolare uno dei condotti è dedicato all'ingresso e all'uscita dell'acqua necessaria per l'esperimento; un secondo condotto, invece, è connesso ad un setto poroso, dal quale si estrae per mezzo di una siringa a tenuta di gas il campione aeriforme da analizzare. Il terzo condotto, infine, consente l'inertizzazione del reattore stesso mediante un lavaggio operato attraverso una connessione ad una pompa da vuoto e ad una bombola di gas inerte. Questa parte è provvista di barometro e di vuotometro per il monitoraggio delle condizioni di pressione interne al reattore.

### Gruppo generazione ultrasuoni

Il fenomeno della cavitazione è indotto nell'acqua dal movimento di una coppia di trasduttori piezoelettrici collegati ad un generatore d'onda amplificato, il quale garantisce una frequenza di oscillazione di 22,5 kHz ed una potenza di 50 watt per ciascun trasduttore.

Il trasduttore piezoelettrico è collegato al fondo del reattore tramite un collegamento flangiato la cui tenuta è affidata ad una coppia di oring in Viton opportunamente dimensionati; in tal modo si ottiene un contatto ottimale tra il piezoelettrico e l'acqua.

Il trasduttore è costituito da elementi elettrostrittivi in zirconato-titanato di piombo (PZT). Questo materiale presenta proprietà piezoelettriche: cambia, cioè, di dimensioni se sottoposto ad un campo elettrico. Il coefficiente di conversione è molto elevato. Il singolo trasduttore è costituito da un sandwich di due anelli PZT stretti tra due cilindri metallici con funzione di amplificatore meccanico di ampiezza di vibrazione (figura 13).

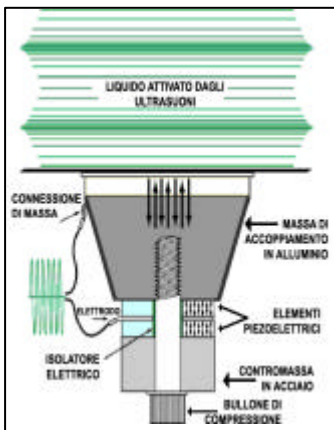


Figura 13 – Accoppiamento trasduttore piezoelettrico-acqua.

Tramite il trasduttore a sandwich è possibile ottenere una frequenza di risonanza pari a 25 kHz, molto più bassa di quella propria dell'anello di ceramica. L'uso di queste masse metalliche permette anche un buon raffreddamento delle ceramiche. Speciali resine con coefficiente di dilatazione termica vicino a quello dell'acciaio assicurano una perfetta aderenza dei blocchi piezoelettrici alla vasca.

### Gruppo generazione radiazione luminosa

L'apparato per la generazione della radiazione luminosa è stato inserito nella struttura al fine di coadiuvare la scissione della molecola dell'acqua, in cooperazione con il gruppo di generazione di ultrasuoni appena descritto. Questo sistema è costituito da una lampada e da un accumulatore.

Per l'irraggiamento del campione d'acqua è stata scelta una lampada allo xeno con uno spettro di emissione vicino a quello solare; la lampada utilizzata, della potenza di 35 watt, garantisce un illuminamento di 500 W/m<sup>2</sup> quando la distanza tra la stessa ed il reattore è di 5 centimetri.

La parte superiore del reattore è chiusa attraverso una lastra di vetro al quarzo di elevata purezza.

Le proprietà meccaniche di questo materiale sono pressoché identiche a quelle del vetro comune non temprato, mentre le caratteristiche di trasparenza ottica sono notevolmente differenti, in quanto il quarzo permette il passaggio di una gamma di lunghezze d'onda ben più ampia rispetto al vetro comune (figura 14).

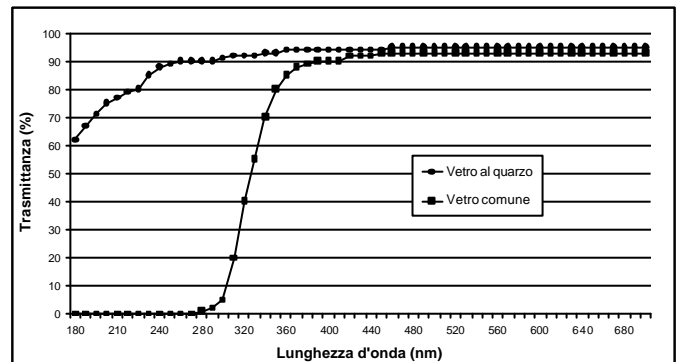


Figura 14 – Trasmittanza a confronto: vetro comune e quarzo.

### Gruppo inertizzazione reattore e controllo pressione

Il gruppo di controllo della pressione consente di regolare il valore della stessa all'interno del reattore a seconda delle esigenze dell'utente.

La pompa da vuoto, collegata direttamente al reattore, consente di realizzare una notevole depressione. Per ripristinare all'interno del reattore valori della pressione pari o superiori a quella atmosferica è stata impiegata una bombola di gas (argon) munita di riduttore di pressione. La soluzione adottata consente di ottenere all'interno del dispositivo valori di pressione che variano da un minimo di 10<sup>-4</sup> mBar ad un massimo di 10 Bar (pressione massima consentita alle giunzioni pneumatiche).

La pompa da vuoto utilizzata per questo esperimento è il modello PD 40L della Leybold-Hereaus a due stadi: un primo stadio rotativo, raffreddato ad aria, ed un secondo a diffusione di olio, raffreddato ad acqua; lo stadio rotativo è caratterizzato da una pressione minima raggiungibile pari a 2,5 x 10<sup>-4</sup> mBar,

da una portata nominale di 20 m<sup>3</sup>/h, da una portata di pompaggio di 15,2 m<sup>3</sup>/h e da una velocità di rotazione di 1500 giri al minuto; la potenza elettrica del motore di trascinamento è pari a 750 W.

Per incrementare la pressione all'interno del reattore è stato utilizzato un particolare gas: l'argon; la scelta è ricaduta su questo elemento per due principali motivazioni:

- è un gas inerte, quindi non pericoloso in quanto non partecipa a nessuna reazione chimica;
- ha proprietà termiche notevolmente differenti dall'idrogeno; tale caratteristica permette un'accurata analisi gascromatografica delle specie prodotte nell'esperimento.

Tabella 3 – Elementi presenti nella bombola di argon.

ELEMENTO	QUANTITÀ
Ar	99,9999 %
H <sub>2</sub> O	0,5 ppm
O <sub>2</sub>	0,1 ppm
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0,1 ppm
CO	0,1 ppm
CO <sub>2</sub>	0,1 ppm
H <sub>2</sub>	0,1 ppm
N <sub>2</sub>	0,3 ppm

È stato scelto un elevato grado di purezza per l'argon (99,9999%) per rendere il più possibile attendibili i risultati ottenuti, evitando, in tal modo, la contaminazione da impurezze presenti nella bombola stessa. Gli altri elementi presenti nella bombola sono illustrati nella tabella 3.

La concentrazione di H<sub>2</sub> presente è 0,1 parti per milione: tale valore può essere considerato trascurabile rispetto a quello ottenuto per sonofotolisi.

La pressione interna al reattore è stata monitorata attraverso due barometri analogici i cui intervalli di pressione misurabile sono rispettivamente [0, 1] bar e [1, 15] bar.

### Campionamento ed analisi gascromatografiche

Il campionamento del gas da analizzare è stato effettuato per mezzo di una siringa a tenuta di gas inserita nel reattore, attraverso un condotto dotato di setto poroso in gomma butilica e teflon. Una volta effettuato il campionamento si è proceduto all'iniezione della miscela aeriforme in uno strumento in grado di separare, identificare e quantificare le specie presenti: il gascromatografo.

La separazione dei singoli componenti della miscela avviene lungo una parte del gascromatografo denominata colonna; una volta separati, i componenti vengono identificati attraverso il tempo di ritenzione. L'ultima operazione è la quantificazione delle specie identificate: questa fase avviene mediante una opportuna calibrazione dello strumento; in particolare è stato impiegato, per queste analisi, un MicroGC CP-4900 della Varian, provvisto di una colonna con setacci molecolari, la quale rende possibile la separazione di idrogeno, ossigeno e azoto.

Il cromatogramma, diagramma che si ottiene in uscita dallo strumento, è ottenuto mediante un'analisi della differente conducibilità termica dei gas che attraversano il detector del gascromatografo; il detector del GC-4900 è un TCD (Thermal Conductivity Detector).

Il grafico tracciato dallo strumento (figura 15) mostra l'andamento della tensione misurata in funzione del tempo.

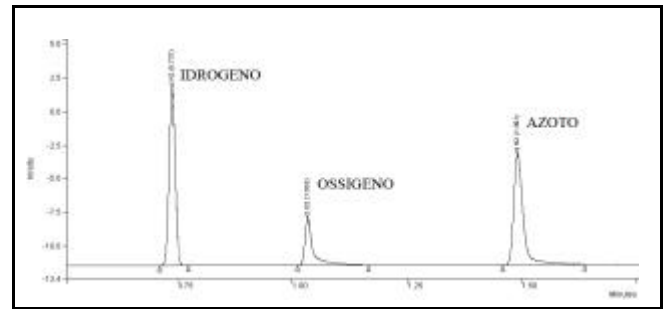


Figura 15 – Cromatogramma ottenuto dalle prove sperimentali.

### INDAGINI SPERIMENTALI

Sono state condotte delle prove sul secondo reattore inserendo 100 centimetri cubici di acqua bidistillata all'interno del reattore e procedendo all'inertizzazione dell'atmosfera sopra il pelo libero dell'acqua.

Due differenti tipologie di campagna di misura sono state condotte: la prima mediante l'impiego del solo generatore di ultrasuoni per valutare la produzione di idrogeno per effetto della sola sonolisi; la seconda mediante l'impiego combinato del generatore di ultrasuoni e del generatore per la radiazione luminosa al fine di verificare l'incremento di produzione di idrogeno dovuto all'interazione tra la sollecitazione meccanica e la sollecitazione elettromagnetica.

Entrambe le campagne sono state effettuate al variare della pressione all'interno del reattore; di seguito sono riportate le prove realizzate:

- sonolisi a 1,0 atm;
- sonolisi a 1,5 atm;
- sonolisi a 2,5 atm;
- sonofotolisi a 1,0 atm;
- sonofotolisi a 1,5 atm;
- sonofotolisi a 2,5 atm.

Prima di effettuare le prove sperimentali è stata calcolata la quantità di idrogeno massima solubile nell'acqua presente nel reattore [17]; questa segue la legge di Henry della solubilità (equazione 7):

$$k_H = \frac{c_a}{p_g} \quad (7)$$

dove:

- $k_H$  è la costante di Henry;
- $c_a$  è la concentrazione nell'acqua del gas;
- $p_g$  è la pressione parziale del gas nella fase gassosa.

La dipendenza della costante di Henry dalla temperatura è fornita dalla legge esponenziale:

$$k_H = k_H^q \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_{soln} H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^q}\right)\right) \quad (8)$$

dove:

- $-\Delta_{soln} H$  è l'entalpia della soluzione;
- $k_H^q$  è la costante di Henry calcolata a 298,15 K;
- $T$  è la temperatura alla quale si calcola la  $k_H$ ;
- $T^q$  è la temperatura standard (298,15 K);

–  $R$  è la costante universale dei gas.

Dalle equazioni 7 e 8, inserendo i parametri di funzionamento del reattore descritto, sono stati calcolati i valori della solubilità dell'idrogeno nell'acqua al variare della temperatura (figura 16).

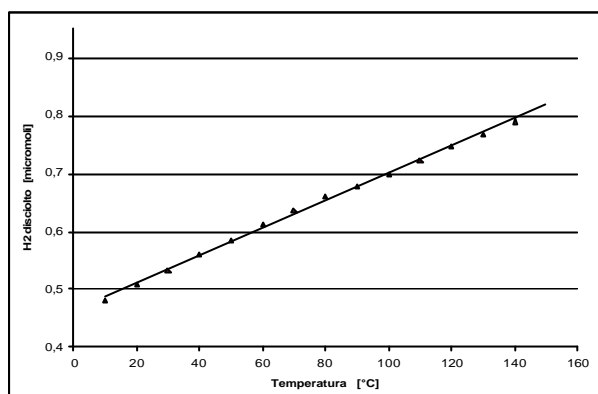


Figura 16 – Solubilità dell'idrogeno nell'acqua al variare della temperatura.

La quantità di idrogeno disciolta nell'acqua in condizioni di saturazione alla temperatura di 80 °C (temperatura di esecuzione delle prove), è 0,67  $\mu\text{mol}$ . Tale valore, essendo estremamente basso consente di affermare che la porzione di idrogeno intrappolata in soluzione può considerarsi trascurabile rispetto alla quantità complessivamente prodotta nel corso delle prove.

### Prove di sonolisi

Le prove di sonolisi sono state eseguite con l'impiego delle sole onde ultrasoniche generate dai trasduttori piezoelettrici; il campionamento del gas da analizzare è stato effettuato ad intervalli di tempo prestabiliti (figura 17).

Le prove sono state condotte al variare della pressione interna al reattore; al fine di confrontare i risultati ottenuti a differenti pressioni è risultato indispensabile effettuare un paragone in termini di moli di idrogeno prodotto, dato che la percentuale volumetrica di idrogeno è fortemente influenzata dalla pressione interna al reattore.

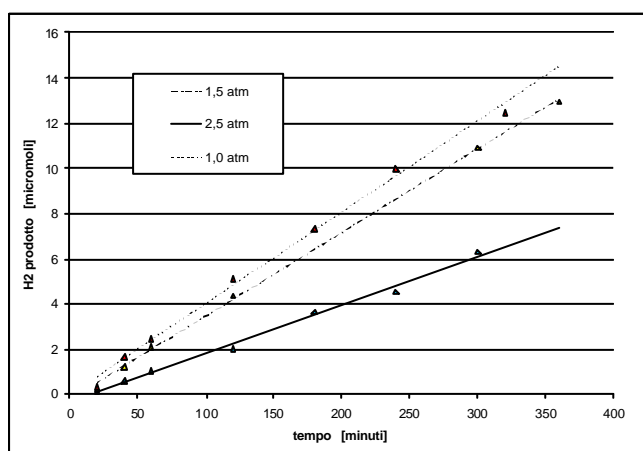


Figura 17 – Idrogeno prodotto per sonolisi.

I risultati mostrano che la maggiore produzione di

idrogeno si è verificata alla pressione di 1,0 atmosfera.

### Prove di sonofotolisi

La seconda campagna di prove ha previsto l'impiego simultaneo delle onde sonore e della lampada solare.

La configurazione di prova è analoga alla precedente eccetto che per la presenza della lampada allo xeno posta in prossimità del vetro al quarzo.

Anche in questo caso si è riscontrato un andamento decrescente della quantità di idrogeno prodotta in funzione dell'aumento di pressione (figura 18). I risultati delle prove di sonolisi mostrano una produzione di idrogeno maggiore rispetto a quella ottenuta senza la radiazione luminosa. L'irraggiamento con la radiazione solare produce un incremento dell'idrogeno captato, seppur modesto,.

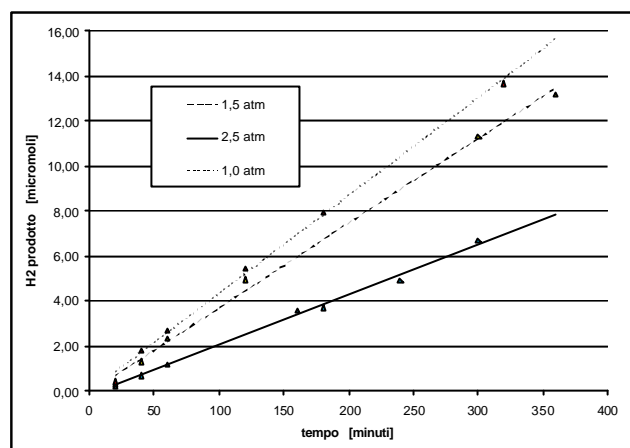


Figura 18 – Idrogeno prodotto per sonofotolisi.

I risultati ottenuti nelle due differenti configurazioni sono riassunti nella tabella 4, dove è stato preso in considerazione, ai fini di confronto, un tempo di prova di 180 minuti.

Tabella 4 – Idrogeno prodotto nelle differenti configurazioni.

H <sub>2</sub> PRODOTTO IN 180 MINUTI		
Metodo impiegato	Pressione interna [atm]	H <sub>2</sub> prodotto [ $\mu\text{mol}$ ]
SONOLISI	1,0	7,32
SONOLISI	1,5	6,82
SONOLISI	2,5	3,65
SONOFOTOLISI	1,0	7,69
SONOFOTOLISI	1,5	7,03
SONOFOTOLISI	2,5	3,71

Nella figura 19 sono messe a confronto le due campagne di esperimenti realizzate alla pressione di 1 atm (corrispondenti alla massima produzione di idrogeno): uno in presenza di radiazione luminosa, l'altro senza l'apporto energetico della stessa.

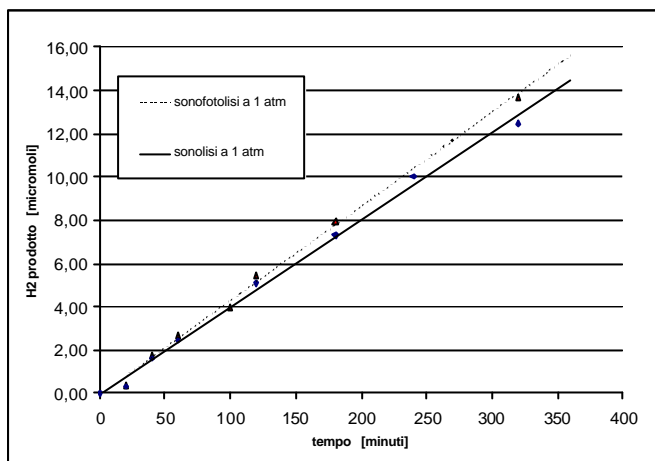


Figura 19 – Risultati di prove di sonolisi e sonofotolisi a parità di pressione.

Dal grafico in figura 19 si evince, oltre alla maggiore capacità di produzione di idrogeno mediante sonofotolisi, che il suddetto fenomeno presenta una linearità temporale.

### Considerazioni

Nell'ambito della ricerca di una tecnologia volta allo sviluppo di idrogeno da fonti rinnovabili, nel presente lavoro è stato studiato il fenomeno della sonofotolisi dell'acqua.

Gli ultrasuoni determinano una diminuzione del coefficiente di trasmissione con conseguente incremento dell'energia assorbita da parte dell'acqua in tutto lo spettro visibile. Tale effetto è dovuto alla presenza di fenomeni di cavitazione indotti nel campione d'acqua dagli ultrasuoni e favoriti dalla presenza di bolle di vapore all'interno del liquido; la formazione di bolle è, a sua volta, favorita da valori elevati della temperatura.

Tale comportamento è sfruttato per la produzione di idrogeno; allo scopo è stato realizzato in laboratorio un apparato sperimentale con il quale è stato possibile apprezzare l'andamento lineare della produzione di idrogeno per sonofotolisi nel tempo, nonché una dipendenza del fenomeno sonofotolitico dalla pressione.

In particolare si è notato che la produzione di idrogeno è maggiore nel caso delle prove sperimentali a bassa pressione.

Il fenomeno della sonofotolisi presenta interessanti prospettive; è stata analizzata la possibilità di sfruttare questo fenomeno attraverso l'impiego combinato di ultrasuoni e luce solare.

E' stata analizzata la dipendenza della quantità di gas prodotto nel tempo e ne è verificata la linearità a parità delle altre condizioni sperimentali; in particolare è stato sperimentato il differente comportamento del fenomeno sonolitico rispetto a quello sonofotolitico in termini di produzione netta di idrogeno. Come ipotizzato, si è verificato un incremento di idrogeno prodotto con l'impiego della radiazione luminosa.

L'attuale tecnologia presenta notevoli interessanti prospettive di sviluppo quali l'introduzione di un fotocatalizzatore in grado di sfruttare una più ampia gamma di lunghezze d'onda nel campo del visibile, particolari geometrie atte all'amplificazione degli ultrasuoni e l'introduzione di innovativi sistemi di captazione di idrogeno in grado di stoccare l'idrogeno prodotto direttamente immersi nell'acqua.

### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] CeramTec AG, Innovative Ceramic Engineering – Piezo Applications Division: "Piezoceramics", 2001;
- [2] "Cary 2300 and Cary 2400 UV-Visible-NIR Spectrophotometers", Operation Manual, Varian;
- [3] Hellma Instruments: "Celle per misure spettrofotometriche", 2001;
- [4] M. Becucci, S. Cavalieri, R. Eramo, L. Fini, M. Materazzi: "Raman spectroscopy for water temperature sensing", Laser Physics 9, 1999, 422-425;
- [5] T. Kurz, W. Lauterborn, B. Metten: "Molecular dynamics approach to bubble dynamics and sonoluminescence", Physical acoustics – part B, 17th International Congress on Acoustics, 2-7 settembre 2001, Roma;
- [6] G.C. Pimental, A.L. McClellan: "The Hydrogen Bond", 1960, Freeman, San Francisco;
- [7] EN 410: "Glass in building-determination of luminous and solar characteristic of glazing", CEN, Bruxelles, Aprile 1998;
- [8] M. Felli: "Trasmissione del calore, Energia solare, Ambiente Globale", Morlacchi Editore, 1999;
- [9] Physik Instrumente: "MicroPositioning, NanoPositioning and NanoAutomation", 2001.
- [10] H. Harada, Isolation of hydrogen from water and/or artificial seawater by sonophotocatalysis using alternating irradiation method, International Journal of Hydrogen Energy 26, pp. 303–307, 2001.
- [11] P. R. Williams, P. M. Williams, S. W. J. Brown, Cavitation phenomena in water involving the reflection of ultrasound pulses from a free surface, or from flexible membranes, Phys. Med. Biol., 43, pp. 3101–3111, 1998.
- [12] H. Yanagida, Y. Masubuchi, K. Minagawa, T. Ogata, J. Takimoto, K. Koyama, A reaction kinetics model of water sonolysis in the presence of a spin-trap, Ultrasonics Sonochemistry 5, pp. 133–139, 1999.
- [13] G. Moncada Lo Giudice, F. Rossi, U. Di Matteo, Produzione dell'idrogeno mediante la luce solare: proprietà di assorbimento dell'acqua sottoposta a vibrazioni, ATTI Congresso Nazionale AIDI, Perugia 5–6 dicembre 2001.
- [14] C. Konigstein, Some aspects of photochemical system for direct light-induced hydrogen, Journal of Photochemistry and Photobiology, pp. 141-152, 1995.
- [15] E. Amouyal, Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art, Solar Energy Materials and Solar Cells, pp. 249-276, 1995.
- [16] J. R. Bolton, Solar photoproduction of hydrogen: a review, Solar Energy, vol. 57, pp. 37-50, 1996.
- [17] D. W. Oxtoby, H. P. Gillis, N. H. Nachtrieb, Chimica Moderna, pp. 360-388, 2005.

## LISTA DEI SIMBOLI

<i>Simbolo</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Descrizione</i>
$W_a$	W	Potenza della radiazione solare assorbita dall'acqua
$W_u$	W	Potenza disponibile per la dissociazione dell'acqua
$W_I$	W/m <sup>2</sup>	Potenza istantanea della radiazione solare per unità di superficie
$W_P$	W/m <sup>2</sup>	Potenza persa per irraggiamento convezione e conduzione per unità di superficie
$S_P$	m <sup>2</sup>	Superficie del pannello
$s$	-	Spettro solare normalizzato
$a$	-	Coefficiente di assorbimento dell'acqua
$d$	W/m <sup>2</sup>	Potenza meccanica trasferita all'acqua per unità di superficie del pannello
$V_{cella}$	m <sup>3</sup>	Volume della cella di misura
$L_f$	m	Cammino ottico della cella di misura