

PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE LA LUCE SOLARE: MISURA DELLE PROPRIETA' SPETTROFOTOMETRICHE DELLA MISCELA H₂O-TiO₂

F. Cotana ^(*), F. Rossi ^(**), A. Nicolini ^(***)

1. Introduzione

L'energia solare, combinata con l'effetto di sollecitazioni meccaniche ad ultrasuoni, può essere impiegata per la produzione di idrogeno: gli ultrasuoni, infatti, consentono, per opportuni valori di irradiazione e di temperatura, di incrementare il processo di dissociazione della stessa molecola d'acqua e la conseguente produzione di idrogeno [1]. Tale fenomeno può essere ulteriormente incrementato con l'impiego di fotocatalizzatori. Uno dei fotocatalizzatori più efficace è il biossido di Titanio (TiO₂) [2]. Una campagna sperimentale è stata condotta al fine di individuare il coefficiente di assorbimento di un campione di acqua e TiO₂, al variare della concentrazione del TiO₂, mediante uno spettrofotometro da banco. In particolare si è osservato che, per valori molto bassi della concentrazione in peso di TiO₂, il coefficiente di assorbimento del miscuglio cresce in maniera sensibile con la concentrazione. E' stato individuato un valore limite della concentrazione in peso di TiO₂, pari a 0.012%, al di sopra del quale il coefficiente di assorbimento risulta sostanzialmente indipendente dalla concentrazione stessa. L'energia del fascio luminoso prodotto dallo spettrofotometro è significativamente minore di quella della radiazione solare, pertanto non in grado di rendere particolarmente efficiente il fenomeno di fotocatalisi dovuto alla presenza di TiO₂ [3]. Tuttavia, la presenza di un limite di concentrazione di TiO₂ (0.012%) al di sopra del quale il coefficiente di assorbimento del miscuglio risulta indipendente dalla concentrazione stessa fa prevedere che il comportamento si ripeta anche in presenza del fenomeno di fotocatalisi [4].

Una ulteriore campagna di misure ha consentito di verificare che l'aggiunta di TiO₂ in concentrazione pari al limite suddetto non porta a sostanziali variazioni della viscosità dell'acqua. Pertanto, le proprietà fluidodinamiche del miscuglio risultano tali da consentirne l'impiego nelle principali macchine termiche a fluido. Sono stati infine stimati i costi relativi ad un possibile impiego di TiO₂ per la produzione di idrogeno dall'acqua per mezzo di energia solare ed ultrasuoni: data la modesta quantità necessaria, nonostante il suo costo elevato, il TiO₂ risulta adatto per l'impiego suddetto.

2. Metodo di misura

E' stata condotta una campagna di misure spettrofotometriche nell'intervallo di lunghezze d'onda comprese tra 300 e 900 nm su un campione di acqua bidistillata di volume 16 cm³, contenuto all'interno di una cella di misura (foto in Fig. 1), al variare della concentrazione in peso di TiO₂. La cella di misura è realizzata in Suprasil, un quarzo sintetico ad alta purezza ed omogeneità, con trasparenza uniforme nell'intervallo di lunghezze d'onda da 220 nm a 3500 nm. La strumentazione impiegata è costituita da uno spettrofotometro Cary 2300 (foto in Fig. 2), con intervallo di funzionamento tra

^(*) Franco Cotana, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Perugia.

^(**) Federico Rossi, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Perugia.

^(***) Andrea Nicolini, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Perugia.

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 ÷ 3152 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 390×200×160 mm [5].



Fig. 1: fotografia della cella di misura in Suprasil



Fig. 2: fotografia dello spettrofotometro CARY 2300

L'acqua bidistillata presenta impurità in concentrazioni inferiori a 1ppm; pertanto, la presenza di tali impurità non altera la risposta ottica né determina scomposizioni spettrali del fascio luminoso di misura. Il biossido di Titanio (TiO_2) è chimicamente inerte e stabile dal punto di vista termico, non in grado quindi di alterare la composizione chimica del miscuglio. La temperatura del miscuglio durante le misure è pari a 22°C. I valori misurati a 22°C costituiscono un limite inferiore del coefficiente di assorbimento del miscuglio acqua- TiO_2 poiché, anche se in maniera modesta, il coefficiente di assorbimento dell'acqua tende ad aumentare con la temperatura, su tutto l'intervallo di lunghezze d'onda indagato [1]. Una prima misura è stata condotta con la cella priva del miscuglio acqua- TiO_2 , in modo tale da tarare il sistema di misura. La prova ha peraltro confermato le caratteristiche ottiche della cella di misura indicate dal costruttore [6]. Una seconda serie di misure è stata effettuata per individuare la dipendenza fra la concentrazione in peso di TiO_2 ed il coefficiente di assorbimento del miscuglio. A tale scopo è stata eseguita una prima misura impiegando la cella di misura contenente la sola acqua bidistillata. Le successive misure sono state eseguite introducendo determinate quantità di TiO_2 nella cella suddetta.

3. Risultati delle misure spettrofotometriche

La misura dello spettro di trasmissione dell'acqua bidistillata a temperatura ambiente (22°C) in assenza di TiO_2 mostra un valore circa costante, pari al 90% nello spettro visibile. Prove successive

sono state effettuate introducendo nella cella di misura diverse quantità di TiO_2 . In Fig. 3 e 4 sono riportati rispettivamente gli andamenti misurati della trasmittanza e del coefficiente di riflessione del miscuglio acqua bidistillata- TiO_2 al variare della concentrazione del TiO_2 stesso.

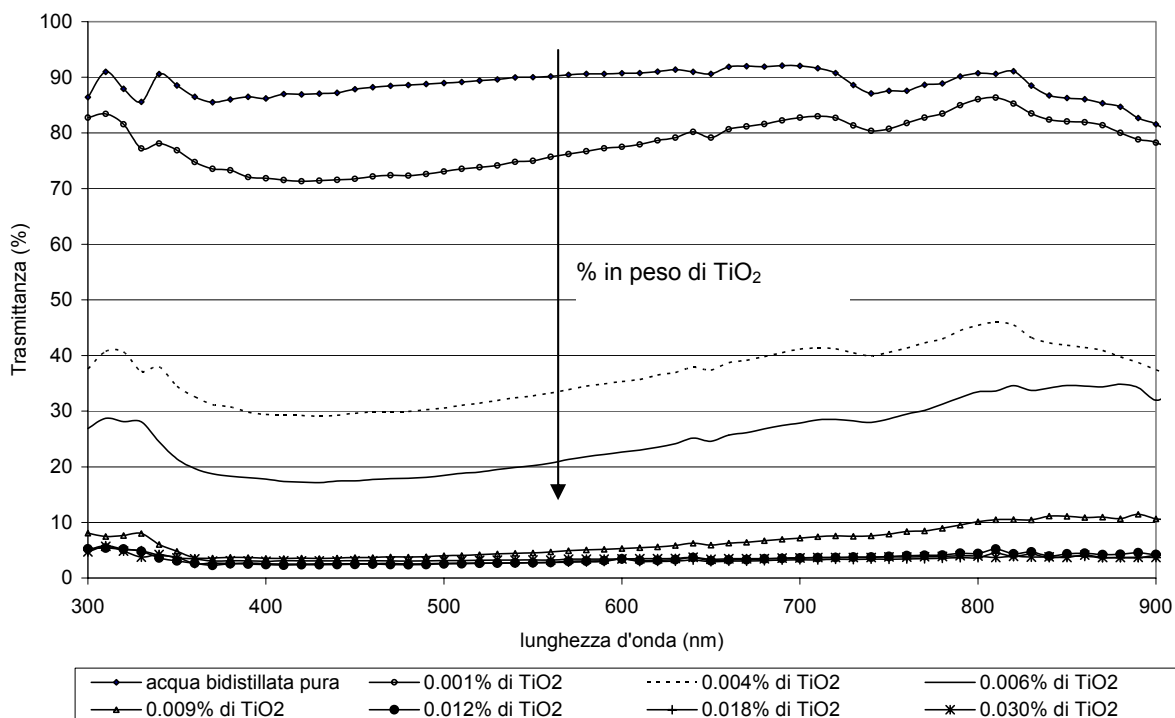


Fig. 3: trasmittanza del miscuglio acqua bidistillata- TiO_2 al variare della concentrazione in peso di TiO_2

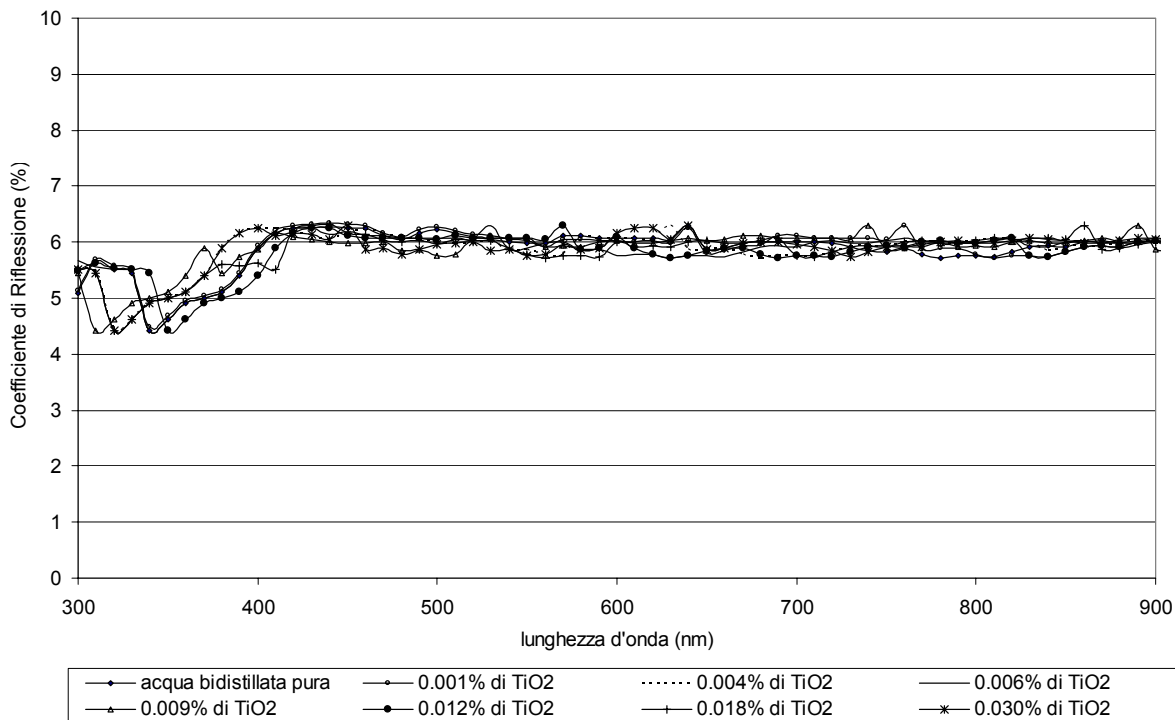


Fig. 4: coefficiente di riflessione del miscuglio acqua bidistillata- TiO_2 al variare della concentrazione in peso di TiO_2

I valori misurati del coefficiente di trasmissione e riflessione del miscuglio acqua bidistillata-TiO₂ sono stati impiegati per calcolare il coefficiente di assorbimento del miscuglio stesso al variare della concentrazione del TiO₂. In Fig. 5 sono riportati gli andamenti del coefficiente di assorbimento del miscuglio acqua-TiO₂ in funzione della concentrazione in peso del TiO₂, relativi a lunghezze d'onda della radiazione luminosa pari a 300 nm, 600 nm e 900 nm.

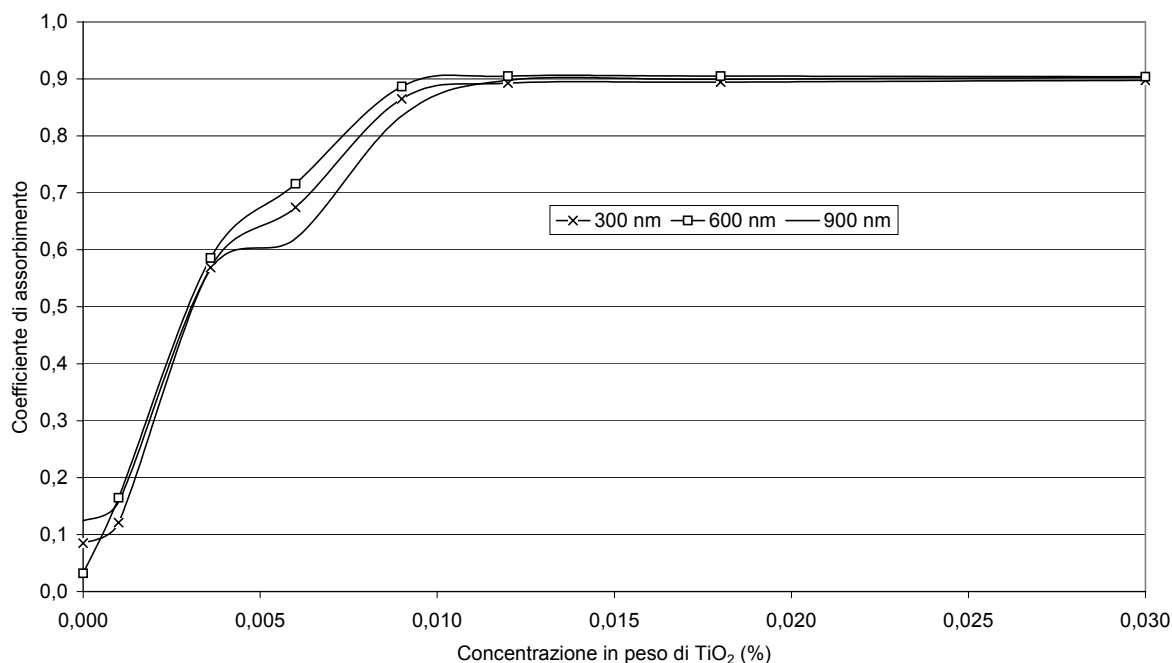


Fig. 5: coefficiente di assorbimento del miscuglio acqua-TiO₂ in funzione della concentrazione in peso di TiO₂ (per lunghezze d'onda della radiazione luminosa pari a 300nm, 600nm e 900nm).

I risultati delle misure mostrano che, per valori della concentrazione in peso di TiO₂ inferiori a 0.012%, il coefficiente di assorbimento del miscuglio cresce in maniera sensibile con la concentrazione. Per valori della concentrazione di TiO₂ superiori a 0.012% il coefficiente di assorbimento del miscuglio rimane sostanzialmente indipendente dalla concentrazione stessa, per ogni lunghezza d'onda della radiazione luminosa. Suddetto valore della concentrazione costituisce pertanto un limite di saturazione al di sopra del quale le capacità di assorbimento del miscuglio non possono essere incrementate mediante l'aggiunta di TiO₂. I risultati mostrano che per concentrazioni di TiO₂ uguali o superiori al suddetto limite circa il 90% della radiazione luminosa è assorbito dal miscuglio.

Nonostante l'energia del fascio luminoso prodotto dallo spettrofotometro non sia in grado di rendere efficiente il fenomeno di fotocatalisi dovuto alla presenza di TiO₂, la presenza del limite di concentrazione di TiO₂ (0.012%) suddetto è da ritenere valida anche in presenza del fenomeno di fotocatalisi innescato dalla radiazione solare [4].

4. Verifica sperimentale delle proprietà fluidodinamiche del miscuglio acqua-TiO₂

I risultati delle misure spettrofotometriche hanno mostrato che è possibile incrementare il coefficiente di assorbimento dell'acqua fino a valori pari a 0.9 mediante l'impiego di una modesta quantità di TiO₂. Una campagna di misure è stata condotta allo scopo di verificare che suddetta quantità non introduca variazioni significative nelle proprietà fluidodinamiche dell'acqua. E' stata quindi condotta una campagna di misure di viscosità mediante un viscosimetro a caduta libera di Ubbelohde (foto in Fig. 6) [7]. Esso è costituito da una pipetta ripiegata ad U formata da una bolla tarata con due tacche, saldata ad un tubo capillare calibrato.

La misura è eseguita misurando il tempo D_t impiegato dal liquido ad attraversare le due tacche di taratura della bolla entro il capillare; la viscosità cinematica del liquido è ottenuta moltiplicando il

tempo D_t per la costante di taratura C_s del viscosimetro ($C_s = 0.12343 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}^2$ per il viscosimetro impiegato).

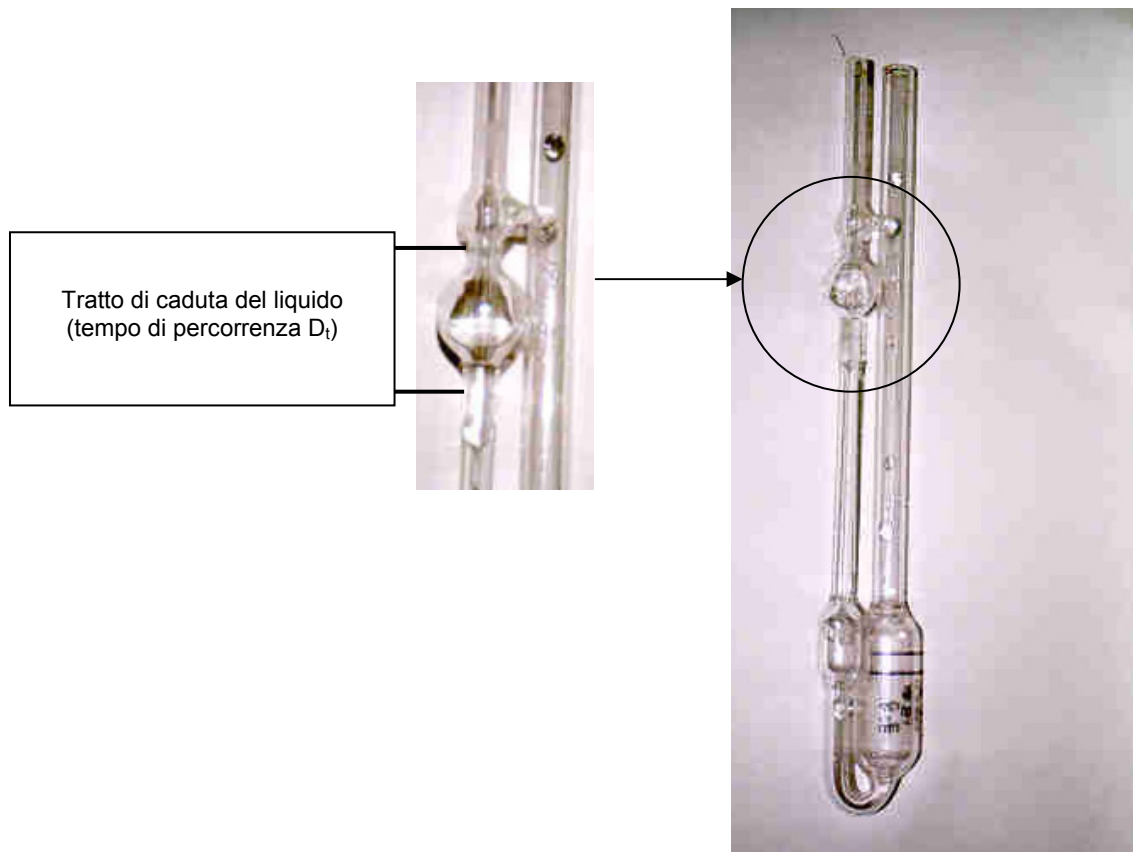


Fig. 6: fotografia del viscosimetro a caduta libera di Ubbelohde

Sono state misurate le viscosità cinematiche a temperatura ambiente (22°C) dell'acqua bidistillata pura e del miscuglio costituito da acqua bidistillata e TiO_2 in concentrazione pari al limite di saturazione (0.012%). Ciascuna misura è stata ripetuta per dieci volte. La viscosità cinematica dei due fluidi è stata calcolata come la media dei risultati ottenuti dalle dieci prove suddette. I risultati ottenuti sono mostrati nelle Tabelle 1 e 2, relative rispettivamente all'acqua bidistillata ed al miscuglio acqua- TiO_2 .

Tabella 1: Risultati delle misure di viscosità relative all'acqua bidistillata.

N° Misura	Viscosità cinematica ν_a [$10^{-6} \cdot \text{m}^2/\text{s}$]
1	1.02
2	1.01
3	1.02
4	1.00
5	1.00
6	1.02
7	1.01
8	1.03
9	1.02
10	1.01
Media	1.01

Tabella 2: Risultati delle misure di viscosità relative al miscuglio acqua-TiO₂.

N° Misura	Viscosità cinematica ν_m [10⁻⁶·m²/s]
1	1.03
2	1.02
3	1.01
4	1.02
5	1.02
6	1.03
7	1.01
8	1.02
9	1.02
10	1.02
Media	1.02

La differenza tra la viscosità cinematica dell'acqua e quella del miscuglio acqua-TiO₂ (TiO₂ in concentrazione in peso pari a 0.012%) è inferiore all'1%, valore riconducibile all'errore di misura. Sono state misurate le densità dell'acqua e del miscuglio acqua-TiO₂(0.012%) ottenendo valori pari rispettivamente a 1000kg/m³ e 1010kg/m³. La viscosità dinamica dei due fluidi è quindi pari a:

$$\mu_a = \nu_a \cdot \rho_a = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{acqua})$$

$$\mu_m = \nu_m \cdot \rho_m = 1.03 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{acqua} + \text{TiO}_2 \text{ in concentrazione in peso pari a } 0.012\%)$$

La differenza tra la viscosità dinamica dell'acqua e quella del miscuglio acqua-TiO₂ (TiO₂ in concentrazione in peso pari a 0.012%) è inferiore al 2%. I risultati mostrano quindi che l'aggiunta di TiO₂ in concentrazione pari a 0.012% non porta a variazioni apprezzabili delle proprietà fluidodinamiche dell'acqua.

5. Stima dei costi

I risultati delle misure spettrofotometriche hanno mostrato che la concentrazione in peso di TiO₂ presenta un valore limite (0.012%) al di sopra del quale il coefficiente di assorbimento del miscuglio rimane sostanzialmente invariata. Considerando un costo medio del TiO₂ pari a 27.00 €/kg [8], si ricava che a tale prezzo è possibile incrementare significativamente le capacità di assorbimento di ben 8300 kg di acqua. Ogni kg di acqua pura contiene 0.111 kg di idrogeno. Essendo il potere calorifico inferiore dell'idrogeno pari a 119972 kJ/kg [9], la quantità di energia termica generata dalla combustione dell'idrogeno prodotto mediante l'impiego di 1kg di TiO₂ (pari ad un costo supplementare di 27.00 €) può essere stimata pari a:

$$E = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N_{\text{H}} \cdot \eta \cdot (\text{p.c.i.})_{\text{H}} = 8300 \cdot 0.111 \cdot 0.9 \cdot 119972 \cong 99500000 \text{ kJ} \quad (1)$$

dove:

E = energia termica prodotta dalla combustione dell'idrogeno (kJ);

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ = quantità di acqua corrispondente ad un miscuglio acqua-TiO₂ contenente 1kg di TiO₂ alla concentrazione in peso pari a 0.012% (kg);

N_{H} = concentrazione in peso di idrogeno in 1kg di acqua;

η = rendimento di produzione dell'idrogeno dal miscuglio acqua-TiO₂ mediante energia solare (il valore pari a 0.9 è giustificato dall'elevata capacità di assorbimento dell'acqua in presenza di TiO₂);

$(\text{p.c.i.})_{\text{H}}$ = potere calorifico inferiore dell'idrogeno (kJ/kg).

Nonostante il costo medio del TiO₂ sia piuttosto elevato, la quantità considerevole di energia termica ottenuta con un costo supplementare di 27.00 € circa giustifica l'impiego del TiO₂ per la produzione di idrogeno.

6. Conclusioni

Nell'ambito di un filone di ricerca volto alla realizzazione di un dispositivo per la produzione di idrogeno mediante energia solare, nel presente lavoro sono state studiate le proprietà spettrofotometriche dell'acqua in presenza di biossido di Titanio (TiO_2). In particolare, è stato misurato l'andamento del coefficiente di assorbimento di un miscuglio composto da acqua e TiO_2 , al variare della concentrazione in peso di TiO_2 . È stato riscontrato come il coefficiente di assorbimento aumenta significativamente all'aumentare della concentrazione per modeste quantità di TiO_2 fino a raggiungere valori pari a 0.9. Per concentrazioni di TiO_2 superiori a 0.012% il coefficiente di assorbimento rimane costante all'aumentare della concentrazione stessa. Suddetto valore costituisce dunque un limite di saturazione, presumibilmente anche in presenza del fenomeno di fotocatalisi dovuto alla radiazione solare. Una campagna di misure di viscosità è stata condotta per verificare che l'impiego del TiO_2 in concentrazioni pari al suddetto limite di saturazione non porti variazioni nelle proprietà fluidodinamiche dell'acqua. I risultati delle misure hanno mostrato che la differenza tra la viscosità cinematica dell'acqua e quella del miscuglio acqua- TiO_2 è inferiore all'1%, mentre la differenza tra le viscosità dinamiche è inferiore al 2%.

La modesta concentrazione di TiO_2 che permette di ottenere un significativo incremento delle proprietà di assorbimento dell'acqua ne giustifica il suo impiego, nonostante il costo elevato. È stato infatti stimato che un costo supplementare pari a 27.00 € circa dovuto all'impiego di TiO_2 corrisponde alla produzione di 99500000kJ di energia termica dalla combustione dell'idrogeno. Di conseguenza, il biossido di Titanio può essere convenientemente sfruttato per la produzione di idrogeno dall'acqua mediante radiazione solare, eventualmente in combinazione con l'impiego di ultrasuoni [1].

7. Bibliografia

- [1] G. Moncada Lo Giudice, F. Rossi, U. Di Matteo: "Misura delle proprietà spettrofotometriche dell'acqua sottoposta ad ultrasuoni e variazioni della temperatura", Convegno AIDI 2001, Perugia, Dicembre 2001.
- [2] EN 410: "Glass in building-determination of luminous and solar characteristic of glazing", CEN, Bruxelles, Aprile 1998.
- [3] Y.Ohoko, A.Fujishima: "The principle and the development of TiO_2 photocatalysis", Titanium, 1999.
- [4] A.Fujishima, K.Hashimoto, T.Watanabe: " TiO_2 photocatalysis – fundamentals and applications", BKC, Inc. 3500, 1999.
- [5] "Cary 2300 and Cary 2400 UV-Visible-NIR Spectrophotometers", Operation Manual, Varian.
- [6] Hellma Instruments: "Celle per misure spettrofotometriche", 2001.
- [7] H. Meyer: "Viscosity", Custom Print, 2000.
- [8] www.kemira.com: "Titanium and Titanium dioxide", 2002.
- [9] W.Zittel, R.Wurster: "Hydrogen in the energy sector", Hy Web - Hydrogen and Fuel Cell Information System, 1996.

8. Lista dei simboli

Simbolo	Unità di misura	Descrizione
E	kJ	energia termica prodotta dalla combustione dell'idrogeno
η	adimensionale	rendimento di produzione dell'idrogeno dal miscuglio acqua- TiO_2 mediante energia solare
μ_a	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	viscosità dinamica dell'acqua
μ_m	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	viscosità dinamica del miscuglio acqua- TiO_2
N_H	adimensionale	concentrazione in peso di idrogeno in 1kg di acqua
ν_a	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	viscosità cinematica dell'acqua
ν_m	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	viscosità cinematica del miscuglio acqua- TiO_2
$(p.c.i)_H$	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	potere calorifico inferiore dell'idrogeno
P_{H_2O}	kg	quantità di acqua corrispondente ad un miscuglio acqua- TiO_2 contenente 1kg di TiO_2 (concentrazione in peso pari a 0.012%)
ρ_a	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	densità dell'acqua
ρ_m	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	densità del miscuglio acqua- TiO_2

