

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Comportamento a corrosione di rivestimenti epossidici con nanoparticelle di argento**



### **Relatori**

prof. Sabrina Grassini  
prof. Emma Angelini  
prof. Marco Sangermano

### **Candidato**

Elisa Vittoria Ghiggini

Marzo 2019



# Indice

1. Introduzione	1
1.1 Obiettivo della tesi	1
1.2 La corrosione	1
1.3 La corrosione microbiologica	2
1.4 I microorganismi	3
1.4.1 I batteri solfato-riduttori	3
1.4.2 I batteri solfato-ossidanti	4
1.4.3 I batteri ferro-ossidanti	5
1.5 La formazione di biofilm	6
1.6 I rivestimenti di resina epossidica come metodo di protezione dalla corrosione	7
2. Materiali e metodi	10
2.1 I materiali	10
2.1.1 Acciaio al carbonio	10
2.1.2 Rivestimento di resina epossidica	10
2.1.3 Rivestimento di resina epossidica con nanoparticelle di argento	14
2.2 I metodi	15
2.2.1 Il potenziale di libera corrosione	15
2.2.2 La spettroscopia di impedenza elettrochimica	16
2.2.3 Interpretazione degli spettri di impedenza mediante circuito elettrico equivalente	18
2.2.4 La cella combustibile microbica per lo studio del comportamento a corrosione	22
2.2.5 Misura della corrente nella cella combustibile microbica	25
2.2.6 La caratterizzazione morfologica dei rivestimenti	29
3. I risultati	32
3.1 Valutazione della capacità protettiva e dell'azione antibatterica dei rivestimenti	32
3.2 Analisi degli spettri di impedenza	46
4. Conclusioni	50
Elenco delle abbreviazioni	52
Elenco dei simboli	53
Bibliografia	55
Ringraziamenti	57



# 1. Introduzione

## 1.1 Obiettivo della tesi

Questa tesi si pone l'obiettivo di analizzare e valutare mediante tecniche elettrochimiche il comportamento a corrosione microbiologica di rivestimenti epossidici arricchiti da nanoparticelle di argento, di diversa composizione, depositati su substrati in acciaio al carbonio.

Nel primo capitolo di introduzione viene descritto in generale il processo di corrosione e in particolare la corrosione microbiologica, i microrganismi che ne prendono parte, la formazione di biofilm e i rivestimenti di resina epossidica come metodo di protezione dalla corrosione. Nel secondo capitolo vengono delineati i materiali e gli strumenti utilizzati assieme ad una analisi dei metodi sperimentali eseguiti. Nel terzo capitolo si analizzano i risultati ottenuti dalle prove di laboratorio per un acciaio dolce rivestito e immerso in una soluzione 0,1 M di cloruro di sodio o in una cella combustibile microbica a singola camera SCMFC. Nel quarto capitolo si esaminano le conclusioni, in conseguenza dei risultati sperimentali ottenuti.

## 1.2 La corrosione

La corrosione è l'attacco distruttivo di un materiale per reazione con l'ambiente che lo circonda. Le gravi conseguenze del processo di corrosione sono un problema di importanza mondiale. La corrosione infatti causa lo spreco di risorse preziose, la perdita o contaminazione di prodotti, la riduzione dell'efficienza e una manutenzione costosa; inoltre mette a repentaglio la sicurezza, può essere un rischio per la salute e inibisce il progresso tecnologico [1].

La corrosione è un processo di natura elettrochimica, dove i componenti principali sono l'anodo (in cui avvengono reazioni anodiche), il catodo (in cui avvengono le reazioni catodiche degli elettroni ricevuti dalle reazioni anodiche), e la soluzione acquosa, o elettrolita, che è un conduttore e contiene ioni caricati positivamente e negativamente [2].

Nella figura 1.1 è illustrato un esempio di ossidazione del ferro per mezzo dell'azione dell'acqua, reazione conosciuta con il termine di arrugginimento.



*Figura 1.1* Ossidazione del ferro per azione dell'acqua (ruggine)

### 1.3 La corrosione microbiologica

La corrosione microbiologica o MIC (Microbiological Induced Corrosion) si riferisce al deterioramento influenzato dai batteri che aderiscono ai materiali formando un biofilm di prodotti di corrosione, su superfici umide e a temperatura ambiente.

La MIC può verificarsi in quasi tutti gli ambienti, come ad esempio il suolo, l'acqua dolce e l'acqua di mare, ed è ritenuta responsabile del 20% del danno totale causato da fenomeni di corrosione. Molte industrie sono colpite dalla corrosione microbiologica, come ad esempio:

- Industrie di trasformazione chimica: serbatoi in acciaio inossidabile, condutture e giunti flangiati;
- Industrie di generazione di energia nucleare: tubazioni e serbatoi in acciaio al carbonio e inossidabile, tubi di raffreddamento in bronzo, rame, nickel, inox, ottone e alluminio;
- Industrie petrolifere e del gas offshore e onshore: sistemi di trattamento di petrolio e gas;
- Industria del gasdotto sotterraneo: terreni argillosi saturi d'acqua con pH pressoché neutro, con materia organica in decomposizione e fonte di batteri solfato-riduttori;
- Industria del trattamento delle acque: scambiatori di calore e tubazioni;
- Industria di trattamento delle acque reflue: strutture in calcestruzzo e cemento armato;
- Industria della manutenzione autostradale: tubazioni del canale sotterraneo;
- Industria aeronautica: serbatoi alari integrali in alluminio e serbatoi di stoccaggio del carburante;
- Industria della lavorazione dei metalli: maggiore usura dovuta alla rottura di oli ed emulsioni di lavorazione;
- Industria navale e marittima: danni accelerati a navi [3].

Si parla di corrosione microbiologica quando è causata da microrganismi come batteri, alghe o funghi; mentre si ha corrosione macrobiologica, quando è causata da organismi superiori, come ad esempio i molluschi, i crostacei, i mitili, i serpulidi, che provocano incrostazioni e di conseguenza corrosione sotto deposito.

Per prevenire la MIC si possono attuare una serie di metodi, come ad esempio:

- Pulizia meccanica o idrodinamica regolare dei macchinari;
- Trattamento chimico con biocidi (lavaggi acidi) per il controllo della popolazione di batteri;
- Stoccaggio a secco [3].

Nella figura 1.2 è illustrato un esempio di corrosione microbiologica su una nave.



*Figura 1.2 Biocorrosione su una nave [4]*

## **1.4 I microrganismi**

I microrganismi coinvolti nella MIC possono vivere in condizioni aerobiche (in presenza di ossigeno) e anche in condizioni anaerobiche (in condizioni di assenza di ossigeno), inoltre possono cambiare le condizioni chimico-fisiche ed elettrochimiche all'interfaccia solido-soluzione creando un microambiente (il biofilm) molto differente da quello dell'acqua (in particolare per il pH e per la concentrazione di ossigeno disciolto).

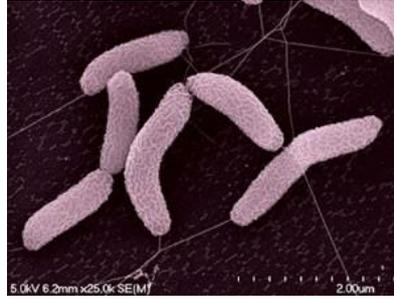
I microrganismi coinvolti nella corrosione microbiologica degli acciai al carbonio e degli acciai inossidabili sono essenzialmente i batteri, che si possono suddividere in tre famiglie:

- I batteri solfato-riduttori (riducono i solfati a solfuri);
- I batteri solfato-ossidanti (ossidano il ferro, lo zolfo e inoltre i solfuri a solfati);
- I batteri ferro-ossidanti (ossidano il ferro e il manganese).

### **1.4.1 I batteri solfato-riduttori**

I batteri solfato-riduttori sono anaerobici e sono quelli che, nella corrosione, causano il deterioramento maggiore. Per funzionare in modo efficiente richiedono generalmente una completa assenza di ossigeno e un ambiente altamente ridotto. I batteri solfato-riduttori più importanti sono il *Desulfovibrio* e il *Desulfatoculum*.

Il *Desulfovibrio* è un batterio Gram negativo e anaerobio obbligato; la sua temperatura ottimale di crescita è compresa tra i 25 ed i 35 °C. Alcuni stipti di *Desulfovibrio desulfuricans* sono anche ferro-riduttori e trasformano  $Fe^{3+}$  in  $Fe^{2+}$ . Il suo habitat naturale è l'acqua, compresa quella di mare, e il suolo [5]. Nella figura 1.3 è presente una micrografia elettronica a scansione del *Desulfovibrio desulfuricans*.

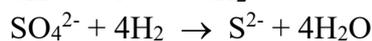


**Figura 1.3** Micrografia al SEM del *Desulfovibrio desulfuricans* [6]

Il Desulfatomaculum è un batterio Gram negativo e anaerobio obbligato. La temperatura ottimale per il loro accrescimento va dai 35 ai 55 °C ma alcuni ceppi crescono anche a temperature minori. Questo batterio produce spore ovali che formano lievi rigonfiamenti sulle cellule [5].

Per quanto riguarda il meccanismo di corrosione, i batteri solfato-riduttori si servono di idrogeno atomico catodico (che si ossida) per ridurre i solfati a solfuri, ricavando energia. Le reazioni possono essere schematizzate come segue:

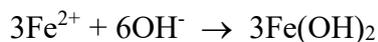
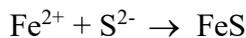
Reazione catodica:



Reazione anodica:



Prodotti di corrosione:



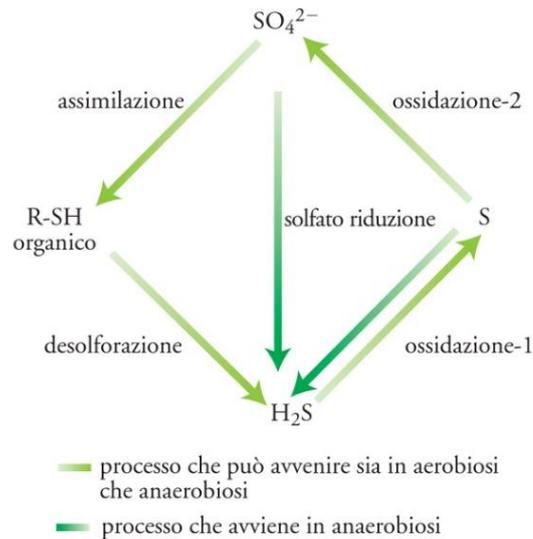
#### 1.4.2 I batteri solfato-ossidanti

I solfato-ossidanti sono batteri aerobi capaci di ottenere energia per il loro metabolismo ossidando zolfo e solfuri o altri composti solforati, e producendo acido solforico, che è corrosivo per molti metalli.

Tra questi batteri si ha il *Thiobacillus thiooxidans* che è Gram negativo e strettamente aerobio, si sviluppa con pH nell'intervallo tra 2 e 4,4 (il pH di crescita ottimale è uguale a 3); la sua temperatura di crescita ottimale è 30-35 °C. Questo batterio si ritrova generalmente nel suolo (ad esempio nei giacimenti minerali), nell'acqua e nei sedimenti. La capacità di questo batterio di abbassare il pH e di aumentare perciò la velocità delle reazioni favorisce l'azione corrosiva, e quindi un aumento di sostanze ad azione corrosiva, come l'acido solforico [5].

Il *Thiobacillus ferrooxidans* è un batterio Gram negativo ed è aerobio durante la prima fase di coltura, in seguito anaerobio. Questo batterio viene classificato come *Thiobacillus* poiché ha la capacità di metabolizzare lo zolfo invece di ricavare energia dall'ossidazione del ferro. Il suo habitat sono le acque acide contenenti ferro [5].

Nella figura 1.4 viene mostrato il ciclo naturale dello zolfo al quale prendono parte i batteri solfato-riduttori e i solfato-ossidanti.



**Figura 1.4** Ciclo dello zolfo [7]

### 1.4.3 I batteri ferro-ossidanti

I batteri ferro-ossidanti o ferrobatteri sono microrganismi che accelerano la reazione che avviene spontaneamente fra l'ossigeno e gli ioni ferrosi, infatti catturano l'energia rilasciata dal processo di ossidazione e ne usufruiscono per il proprio metabolismo, ossidando gli ioni ferrosi presenti in acqua e depositandoli come idrossido ferrico idratato. Dalla reazione di ossidazione i prodotti possono essere immagazzinati dentro la cellula, oppure possono accumularsi esternamente alla cellula come depositi di colorazione rossastra. I ferrobatteri possono ossidare anche il manganese, specialmente se presente in elevate concentrazioni e con un basso stato di ossidazione [5].

Tra i batteri ferro-ossidanti si ha *Gallionella*: Gram negativo e strettamente aerobio, si sviluppa in condizioni di pH vicino alla neutralità e la sua temperatura ottimale di crescita è compresa tra gli 8 e i 16 °C. *Gallionella* predilige habitat con bassi contenuti di sostanza organica ed elevate concentrazioni di sali di ferro [5].

Nell'immagine 1.5 si può vedere il batterio *Gallionella* che si presenta sotto forma di germi pedunculati e filamenti intrecciati.



**Figura 1.5** Batterio *Gallionella* [8]

## 1.5 La formazione di biofilm

I batteri si attaccano alle superfici metalliche e formano un sottile strato denominato "biofilm" che consiste di cellule immobilizzate in un substrato, frequentemente incorporato in una matrice polimerica organica di origine microbica. Si ritiene che i biofilm contengano circa il 95% di acqua [2].

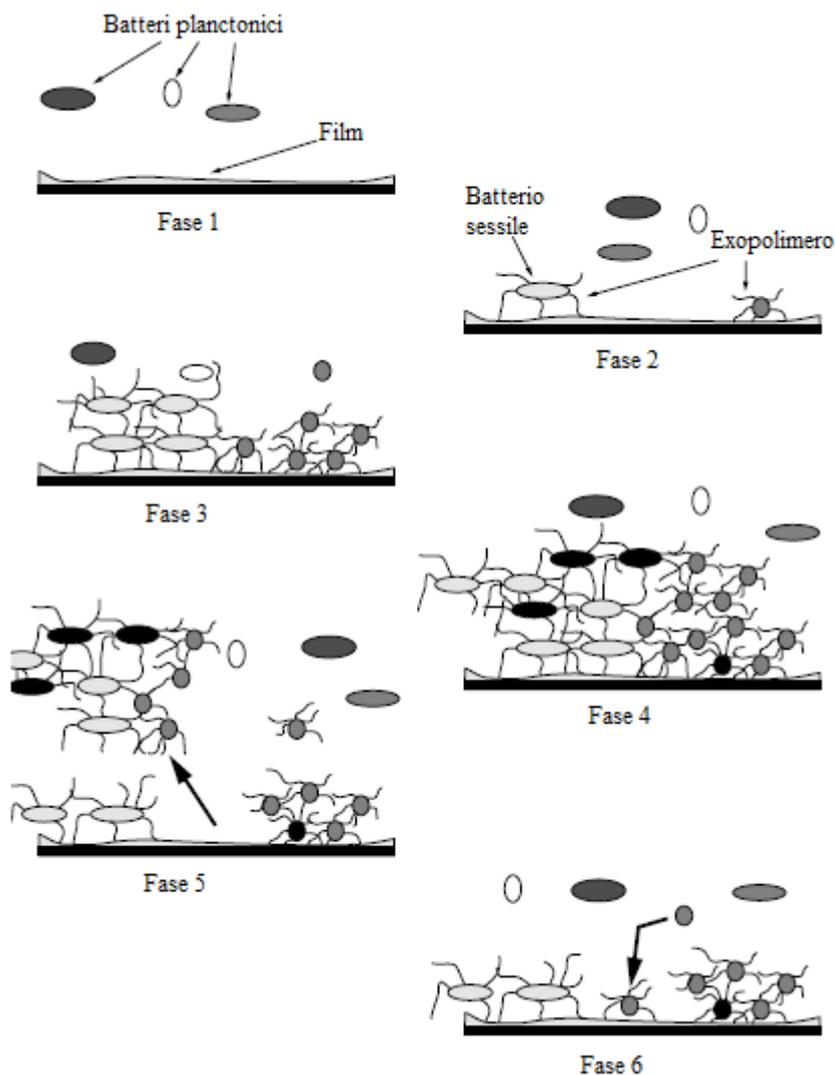
La graduale formazione di biofilm ha un periodo di induzione durante il quale si verifica la colonizzazione e si modificano le concentrazioni chimiche sulla superficie del substrato di metallo sul quale si forma. Di fatto la presenza fisica di biofilm esercita una differenza nella concentrazione di ossigeno e nel pH a seconda del suo spessore, inoltre consente l'accumulo di prodotti metabolici acidi vicino alla superficie metallica che accelerano la reazione catodica (i microrganismi consumano ossigeno e producono metaboliti). Il biofilm è più stabile quando le condizioni in ambiente acquoso sono stabili, tuttavia delle variazioni di forza ionica, pH o temperatura possono destabilizzarlo. I biofilm possono essere di spessore variabile, da pochi  $\mu\text{m}$  a qualche decina di  $\mu\text{m}$ , e sono costituiti da due strati: uno esterno, in condizioni aerobiche a contatto con l'acqua, e uno interno, aderente al metallo e in assenza di ossigeno.

I biofilm batterici sono particolarmente presenti in ambito industriale dei sistemi idrici, dal momento che sono generalmente responsabili per l'incrostazione di apparecchiature per il trasferimento di calore. I processi di mineralizzazione possono ulteriormente influenzare la formazione di calcare e la deposizione minerale all'interno del biofilm. Le particelle di argilla e altri detriti possono aggiungere spessore ed eterogeneità al biofilm, nel quale si trovano spesso elevate concentrazioni di ferro, manganese e silice, a seguito della deposizione minerale e dello scambio ionico [1].

Si possono avere stadi differenti della formazione e della crescita di biofilm:

- Fase 1: il film di condizionamento si accumula sulla superficie sommersa.
- Fase 2: i batteri planctonici dal bulk dell'acqua colonizzano la superficie e diventano sessili espellendo l'exopolimero che ancora le cellule alla superficie.
- Fase 3: diverse specie di batteri sessili si replicano sulla superficie del metallo.
- Fase 4: Microcolonie di specie diverse continuano a crescere stabilendo relazioni strette l'una con l'altra sulla superficie. Il biofilm aumenta in spessore. Condizioni alla base del cambiamento del biofilm.
- Fase 5: parti del biofilm scivolano via dalla superficie.
- Fase 6: le aree esposte della superficie sono ricolonizzate da batteri planctonici o batteri sessili adiacenti alle aree esposte [1].

La figura 1.6 illustra i diversi stadi della formazione e il meccanismo di crescita del biofilm su una superficie.



*Figura 1.6 Fasi di sviluppo di un biofilm su una superficie; figura tratta da [1] con modifiche*

## **1.6 I rivestimenti di resina epossidica come metodo di protezione dalla corrosione**

Le resine epossidiche sono ampiamente utilizzate come rivestimenti per proteggere ad esempio le strutture in acciaio, grazie all'eccezionale lavorabilità, all'eccellente resistenza chimica, alle buone proprietà di isolamento elettrico e all'elevata adesività a materiali eterogenei [9]. Le resine epossidiche sono diffusamente utilizzate in rivestimenti protettivi, adesivi, sigillanti e materiali compositi rinforzati con fibre grazie alle loro ottime proprietà superficiali come la facilità di polimerizzazione, la resistenza chimica e le prestazioni di adesione eccellenti. Tuttavia, la resina altamente indurita non può assorbire energia sotto stress, perciò è di natura fragile. Inoltre, le resine epossidiche hanno bassa capacità di trattenere i pigmenti e bassa flessibilità, che ne limitano l'ampia applicazione nel campo delle vernici [10].

Tra i materiali termoindurenti, le resine epossidiche mostrano particolari caratteristiche chimiche come l'assenza di sottoprodotti o di sostanze volatili durante la polimerizzazione, l'indurimento su un ampio intervallo di temperature e il controllo del grado di reticolazione. A

seconda della struttura chimica degli agenti indurenti e delle condizioni di polimerizzazione, le proprietà delle resine epossidiche indurite variano [10].

I rivestimenti epossidici generalmente riducono la corrosione di un substrato metallico soggetto a un elettrolita in due modi. In primo luogo, agiscono come uno strato di barriera fisica per controllare l'ingresso di specie deleterie. In secondo luogo, possono essere utili come riserva per gli inibitori di corrosione per aiutare la superficie in acciaio a resistere all'attacco da parte di specie aggressive come i cloruri. Tuttavia, l'applicazione efficace dei rivestimenti in resina epossidica è spesso ostacolata dalla loro suscettibilità ai danni dovuti all'abrasione e all'usura superficiale e presentano anche una scarsa resistenza alla propagazione delle crepe. Tali processi introducono difetti localizzati nel rivestimento, pregiudicando l'aspetto e la resistenza meccanica. I difetti del rivestimento possono anche agire come percorsi che accelerano l'ingresso di acqua, ossigeno e specie aggressive, portando all'attivazione della corrosione localizzata del substrato metallico [9].

Le prestazioni barriera dei rivestimenti epossidici possono essere migliorate mediante l'incorporazione di una seconda fase, che è miscibile con la resina epossidica, e ne diminuisce la porosità. L'incorporazione di nanoparticelle nelle resine epossidiche offre soluzioni che migliorano l'integrità e la durabilità dei rivestimenti, poiché particelle fini disperse nei rivestimenti possono riempire le cavità. Le nanoparticelle possono anche prevenire la disgregazione epossidica durante la polimerizzazione, portando ad un aumento della densità di reticolazione e ad un rivestimento più omogeneo. Infatti, le nanoparticelle tendono ad occupare piccoli difetti nei pori che si formano durante l'indurimento della resina epossidica e agiscono da ponte che interconnette più molecole. Inoltre, i rivestimenti epossidici contenenti nanoparticelle offrono significative proprietà barriera per la protezione dalla corrosione [9]. Infatti i materiali che incorporano nanoparticelle agiscono da agenti antimicrobici grazie al loro elevato rapporto area-volume e alle proprietà chimiche e fisiche uniche, che aumentano il loro contatto con i microbi e la loro capacità di permeare le cellule. Inoltre, la nanotecnologia ha amplificato l'efficacia delle nanoparticelle d'argento come agenti antimicrobici. Studi fondamentali effettuati negli ultimi tre decenni hanno indicato che le nanoparticelle di argento presentano una rara combinazione di proprietà preziose, ovvero proprietà ottiche uniche, elevata capacità elettrica a doppio strato e si sono dimostrate particolarmente battericida. Le nanoparticelle di argento sono state ampiamente utilizzate come agenti antibatterici nel settore sanitario, nello stoccaggio di alimenti, nei rivestimenti tessili e in diverse applicazioni ambientali [10].

Questo lavoro di tesi si pone di conseguenza l'obiettivo di analizzare il comportamento a corrosione microbiologica di rivestimenti in resina epossidica incorporata di nanoparticelle di argento (con diverse composizioni) depositati su substrati in acciaio al carbonio.



## 2. Materiali e metodi

### 2.1 I materiali

In questo paragrafo vengono descritti i materiali e i rivestimenti oggetto del presente lavoro di tesi. I campioni che sono stati analizzati durante le prove di laboratorio sono: acciaio al carbonio con un rivestimento di resina epossidica e acciaio al carbonio rivestito con un coating di resina epossidica con diverse percentuali di argento. I campioni sono stati inseriti in celle a tre elettrodi con all'interno una soluzione 0,1 M di cloruro di sodio e nelle fuel cell microbiologiche a camera singola, sulle quali sono state eseguite diverse prove, che verranno approfondite in seguito, per esaminare l'effetto della corrosione microbiologica su di essi.

#### 2.1.1 Acciaio al carbonio

L'acciaio al carbonio deve avere un contenuto di carbonio massimo del 2% e può avere una risposta differente ai fenomeni corrosivi in base alla diversa percentuale in peso degli elementi che lo compongono. Ad esempio gli elementi che contribuiscono ad aumentare la resistenza alla corrosione sono: Cromo, Molibdeno, Nichel, Azoto. Mentre, per quanto riguarda il carbonio, minore è il suo contenuto e maggiore è la resistenza alla corrosione.

L'acciaio al carbonio che è stato utilizzato in laboratorio per le prove è il Q-Panel Standard Test Substrate, acquistato da Q-Lab, con la caratteristica di rugosità superficiale controllata (pari a  $R_a=0,5 \mu\text{m}$ ), adeguata per testare i rivestimenti di resina epossidica. La tabella 2.1 indica le caratteristiche dell'acciaio al carbonio utilizzato in laboratorio.

*Tabella 2.1 Proprietà dell'acciaio al carbonio*

Acciaio al carbonio				
Q-Panel				
Elementi	C	Cr	Ni	Mn
Percentuale in peso Wt %	0,37-0,44	max. 0,4	max. 0,4	0,5-0,8

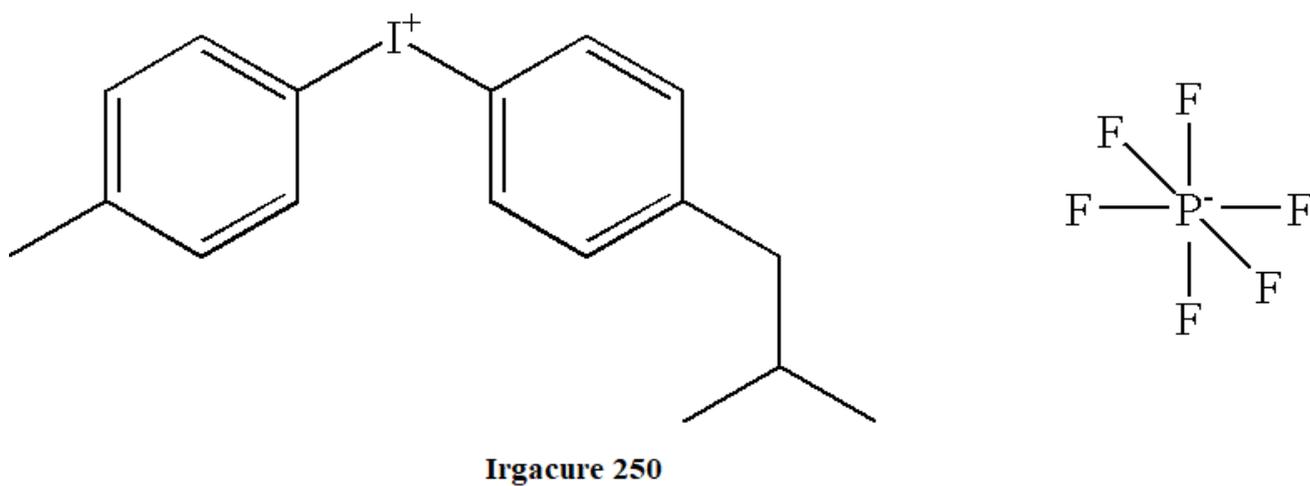
#### 2.1.2 Rivestimento di resina epossidica

Per ottenere il rivestimento di resina epossidica, i campioni di acciaio al carbonio sono stati inizialmente tagliati nella troncatrice, per avere le dimensioni di 10 x 10 mm e di 15 x 15 mm. Successivamente, per eliminare gli eventuali residui di olio lubrificante della troncatrice, i campioni sono stati sottoposti a pulizia ad ultrasuoni con etanolo, per un tempo di circa 30 minuti, e infine sono stati lucidati con carta abrasiva 2000 grid. La figura 2.1 mostra i campioni di acciaio durante la pulitura a ultrasuoni con etanolo.

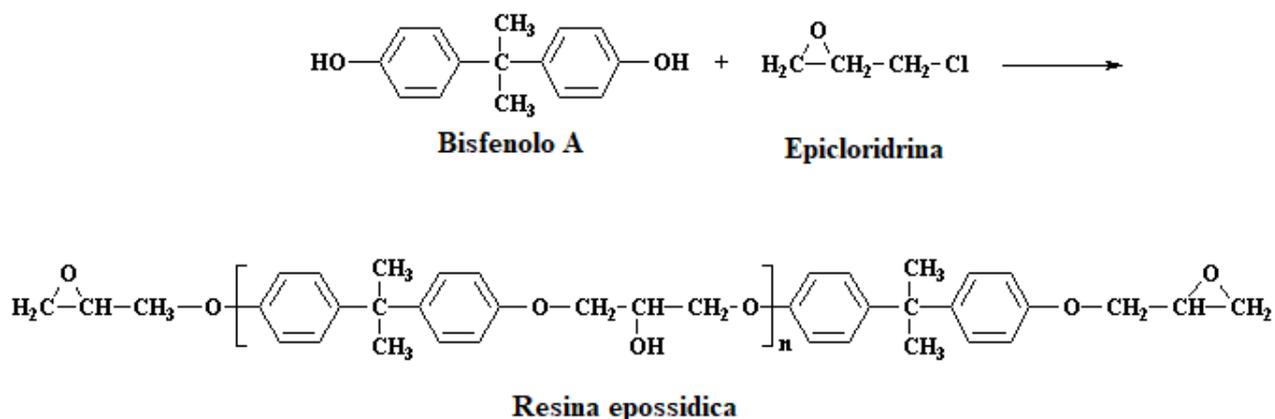
Il rivestimento di resina epossidica è stato eseguito con il 96% in peso di resina epossidica e il 4% in peso del fotoiniziatore Irgacure 250. Il fotoiniziatore si utilizza perché, esponendolo ai raggi UV, attiva le reazioni di fotopolimerizzazione e di conseguenza l'adesione del rivestimento alla superficie del substrato [11]. Le figure 2.2 e 2.3 mostrano il fotoiniziatore utilizzato e la reazione di sintesi della resina epossidica.



*Figura 2.1* Campioni di acciaio al carbonio durante la pulitura a ultrasuoni con etanolo



*Figura 2.2* Fotoiniziatore Irgacure 250



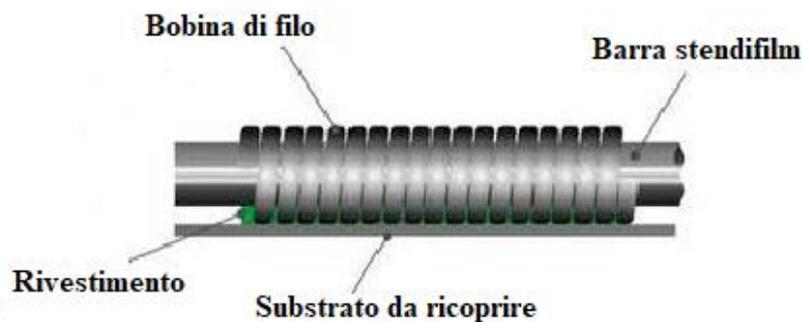
*Figura 2.3* Reazione di sintesi della resina epossidica a partire da Bisfenolo A ed Epicloridrina

Il rivestimento di resina epossidica è stato steso sul substrato in acciaio al carbonio grazie ad una barra stendifilm. Sulla barra in acciaio è avvolta una bobina di filo che ha la funzione di creare una serie di solchi identici che permettono il passaggio di precise quantità di materiale. Tale procedura consente di ottenere un rivestimento con spessore pari a 50 µm, con una buona riproducibilità.

L'immagine 2.4 raffigura un campione di acciaio al carbonio su un supporto prima di effettuare il rivestimento, mentre la figura 2.5 presenta uno schema riassuntivo della barra stendifilm.

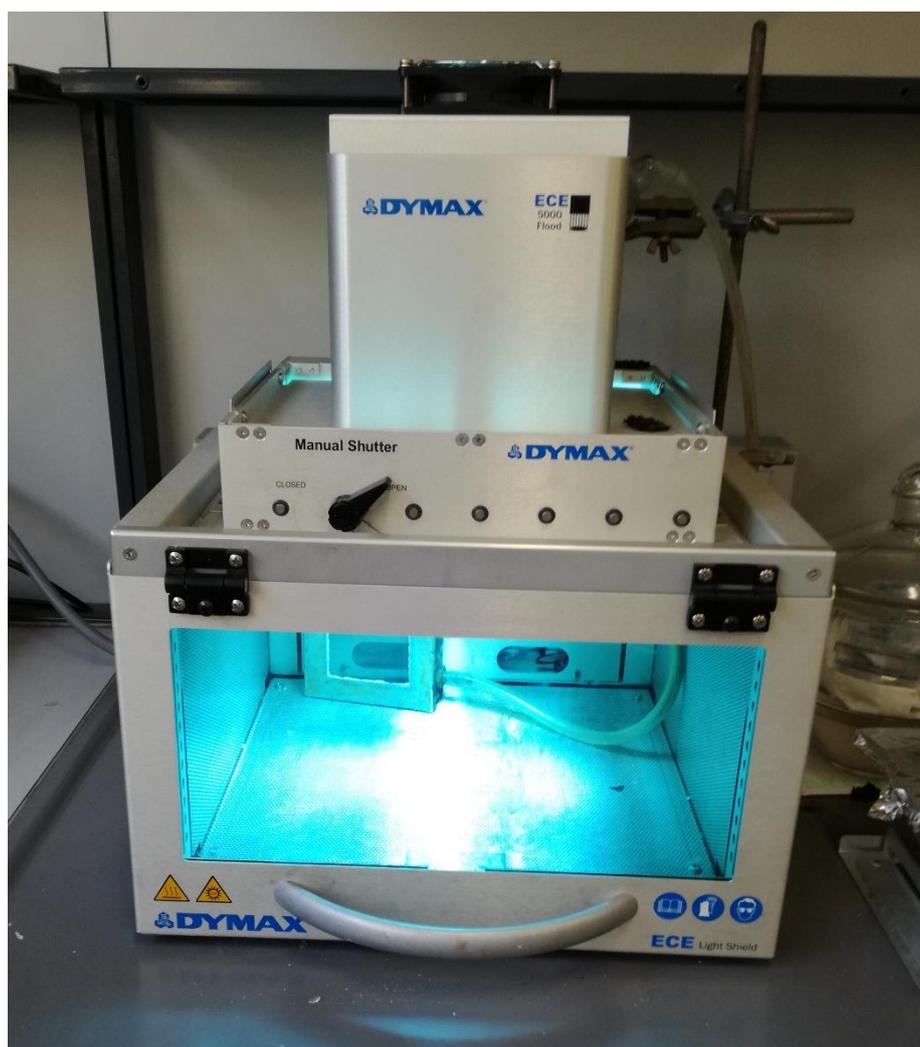


*Figura 2.4* Rivestimento di un campione di acciaio al carbonio con una barra stendifilm



*Figura 2.5 Schema della barra stendifilm*

L'adesione del rivestimento alla superficie del substrato di acciaio al carbonio si ha grazie alla reazione di fotopolimerizzazione nella lampada UV, modello: Dymax ECE 5000 UV-Curing Flood Lamp. I campioni rivestiti sono stati esposti sotto la lampada UV per un tempo di 3 minuti e con una intensità di circa  $170 \text{ mW/cm}^2$ . La figura 2.6 mostra la lampada UV utilizzata in laboratorio.



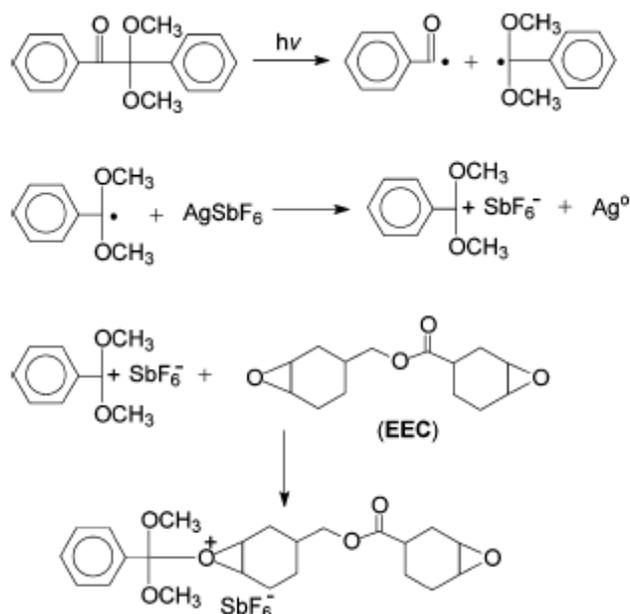
*Figura 2.6 Lampada UV: Dymax ECE 5000 UV-Curing Flood Lamp*

### 2.1.3 Rivestimento di resina epossidica con nanoparticelle di argento

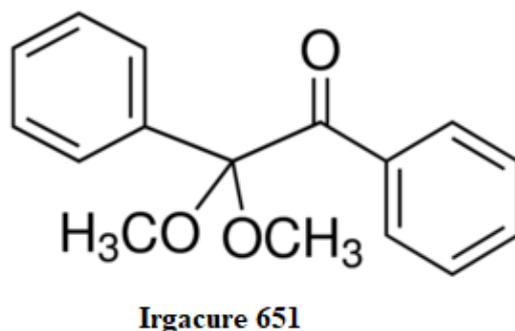
I campioni di acciaio al carbonio inizialmente sono stati tagliati, sottoposti a pulizia ad ultrasuoni con etanolo e lucidati, come descritto nel paragrafo precedente.

Il rivestimento di resina epossidica con nanoparticelle di argento è stato ottenuto in due diverse formulazioni, in base alla quantità di nanoparticelle di argento. Il primo rivestimento è stato realizzato con il 97% in peso di resina epossidica (molecola EEC: 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylate), il 2% in peso del fotoiniziatore Irgacure 651 (molecola DMPA: 2-2-dimethoxy-2-phenylacetophenone) e l'1% in peso di esafluoroantimonato di argento ( $\text{AgSbF}_6$ ). Il secondo rivestimento è stato ottenuto con lo stesso procedimento ma con il 95% in peso di resina epossidica, il 2% in peso del fotoiniziatore Irgacure 651 e il 3% in peso di esafluoroantimonato di argento [12].

La figura 2.7 rappresenta il processo complessivo della reazione, dove l'irradiazione del fotoiniziatore Irgacure 651 nel sistema in presenza di  $\text{AgSbF}_6$  porta alla sua riduzione con una generazione rapida di argento metallizzato e di cationi, senza reazioni collaterali [12]. La figura 2.8 mostra la molecola del fotoiniziatore Irgacure 651.



**Figura 2.7** Reazione di sintesi fotoindotta tra argento, fotoiniziatore e resina epossidica [12]



**Figura 2.8** Fotoiniziatore Irgacure 651

Dopo la pesatura dei componenti la soluzione è stata sottoposta a sonicazione a ultrasuoni, per circa 15 minuti, in un sonificatore contenente acqua, per evitare che il composto inizi a polimerizzare e di conseguenza a formare dei grumi. Successivamente il rivestimento di resina epossidica con nanoparticelle di argento è stato steso, con spessore pari a 50  $\mu\text{m}$ , su un substrato di acciaio al carbonio grazie ad una barra stendifilm; in seguito i campioni sono stati esposti sotto la lampada UV per un tempo di 3 minuti e con una intensità di circa 180  $\text{mW}/\text{cm}^2$  per il processo di fotopolimerizzazione, con lo stesso procedimento e gli stessi materiali descritti nel paragrafo precedente.

## **2.2 I metodi**

In questo paragrafo vengono descritte le tecniche per stimare gli effetti della corrosione microbiologica sui campioni di acciaio al carbonio con differenti rivestimenti. I metodi analizzati sono: la misura del potenziale di libera corrosione a circuito aperto, la spettroscopia di impedenza elettrochimica, la cella a combustibile microbica per lo studio della corrosione microbiologica con il relativo studio della misura della corrente e infine la caratterizzazione morfologica tramite il microscopio elettronico a scansione.

### **2.2.1 Il potenziale di libera corrosione**

Il potenziale di libera corrosione o potenziale di circuito aperto (OCP) è utilizzato per misurare la tensione a circuito aperto di una cella elettrochimica. Di norma si misura tra due terminali di un dispositivo (un elettrodo di lavoro e uno di riferimento) quando è scollegato da un circuito che non coinvolge un carico esterno [13].

Nelle celle elettrochimiche in cui un elettrodo subisce una corrosione uniforme a circuito aperto, il potenziale di circuito aperto è controllato dall'equilibrio tra due diverse reazioni elettrochimiche che avvengono sulla superficie. Una delle reazioni genera una corrente catodica e l'altra genera una corrente anodica. Il potenziale di circuito aperto si equilibra al potenziale dove le correnti catodica e anodica sono uguali, definito come potenziale misto. Se l'elettrodo si sta corrodendo attivamente, il valore della corrente per ciascuna delle reazioni è noto come corrente di corrosione [14].

La misura del potenziale di libera corrosione è la misura più semplice che si può effettuare per studiare il comportamento a corrosione di un metallo esposto ad un ambiente aggressivo; minore è il potenziale di libera corrosione e più il metallo si trova in condizioni di attività. In particolare nel caso della corrosione microbiologica, i film di batteri che cresce sulla superficie del metallo modifica il potenziale di libera corrosione in seguito ai processi di deterioramento da esso indotti [13].

Il monitoraggio dell'OCP nel tempo è importante per valutare l'effetto di depolarizzazione sulle reazioni di corrosione ed è utile per identificare la colonizzazione o l'attacco accelerato dei batteri sulla superficie del metallo [13]. Durante la valutazione dell'OCP si possono registrare dei rapidi cambiamenti del potenziale di corrosione che possono indicare una depolarizzazione o un rallentamento della reazione anodica in seguito alla formazione di un film semi-protettivo sulla superficie del metallo. Molti biofilm infatti agiscono come film semi-protettivi e sono non conduttivi [13].

In questo lavoro di tesi, per la misura nel tempo del potenziale di libera corrosione, è stato utilizzato un multimetro (Agilent U1231A), ossia uno strumento semplice che consente di

misurare la differenza di potenziale tra un metallo immerso in un mezzo liquido (l'elettrodo di lavoro del quale si vuole misurare il potenziale) e un elettrodo di riferimento appropriato (in questo caso è stato utilizzato l'elettrodo di riferimento Ag/AgCl). La figura 2.9 mostra una foto del multimetro utilizzato in laboratorio.



*Figura 2.9 Multimetro Agilent U1231A*

### 2.2.2 La spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) è una tecnica impiegata generalmente per studiare la resistenza a corrosione dei materiali metallici e per valutare l'efficacia protettiva dei rivestimenti organici.

L'impedenza elettrochimica viene misurata applicando un potenziale ad una cella elettrochimica e misurando la corrente attraverso la cella. Le misure di impedenza si eseguono applicando un potenziale sinusoidale  $V(t)$  che induce una corrente alternata. Questo segnale di corrente può essere analizzato come una corrente sinusoidale  $I(t)$  della stessa frequenza ( $\omega$ ) ma con uno sfasamento ( $\phi$ ) rispetto al potenziale [14]. Di conseguenza l'impedenza ( $Z$ ) è definita dalla formula 2.1:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.1)$$

I segnali sinusoidali di potenziale e di corrente, espressi in funzione del tempo, hanno la seguente espressione, data dalle formule 2.2 e 2.3:

$$V_t = V_0 \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.3)$$

Usando la teoria dei numeri complessi si può esprimere l'impedenza come la somma di una parte reale e di una parte immaginaria, secondo la seguente formula 2.4:

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_{Re} + j\mathbf{Z}_{Im} \quad (2.4)$$

Il modulo e la fase dell'impedenza sono acquisiti in funzione della frequenza. Utilizzando i numeri complessi, si può definire il modulo di impedenza con la formula 2.5, mentre la fase di impedenza con la formula 2.6:

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{\mathbf{Z}_{Re}^2 + \mathbf{Z}_{Im}^2} \quad (2.5)$$

$$\varphi = \arctan \frac{\mathbf{Z}_{Im}}{\mathbf{Z}_{Re}} \quad (2.6)$$

La misura di uno spettro EIS richiede tempo e il sistema analizzato deve essere stabile per tutto il tempo necessario alla prova. Gli strumenti di analisi EIS standard possono fornire risultati estremamente imprecisi su un sistema che non è allo stato stazionario. Tuttavia lo stato stazionario può essere difficile da raggiungere nella cella elettrochimica a causa di diversi fattori, come ad esempio: l'adsorbimento di impurità nella soluzione, la crescita di uno strato di ossido, l'accumulo di prodotti di reazione in soluzione, la degradazione del rivestimento o le variazioni di temperatura [14].

La teoria dell'elaborazione del segnale di impedenza si riferisce ai domini di rappresentazione dei dati. Gli stessi dati possono essere rappresentati in diversi domini e nella spettroscopia di impedenza elettrochimica vengono utilizzati i domini del tempo e della frequenza. Nel dominio del tempo i segnali sono rappresentati come ampiezza del segnale rispetto al tempo. Per passare tra i domini si utilizza la trasformata di Fourier che prende i dati nel dominio del tempo e genera i dati nel dominio della frequenza. Mentre la trasformata di Fourier inversa modifica i dati nel dominio della frequenza in dati nel dominio temporale [14].

I dati delle misurazioni di impedenza elettrochimica, nel dominio della frequenza, sono rappresentati nei grafici di Nyquist e Bode. I diagrammi di Bode riportano il logaritmo del modulo di impedenza e l'angolo di fase in funzione del logaritmo della frequenza. Il diagramma di Nyquist descrive l'impedenza immaginaria (corrispondente alla natura capacitiva e induttiva della cella) rispetto all'impedenza reale della cella. La forma della curva nei grafici di Nyquist è importante per delle interpretazioni qualitative dei dati, ma si perde la dimensione in frequenza. I diagrammi di Bode permettono una efficace valutazione dei dati a varie frequenze, ma la forma della curva può cambiare se i valori del circuito cambiano.

Per valutare la capacità protettiva di un rivestimento, in questo lavoro di tesi, le misure di impedenza elettrochimica sono state condotte con una cella elettrochimica a tre elettrodi (un elettrodo di lavoro, un elettrodo di riferimento e un controelettrodo) in una soluzione elettrolitica di opportuna aggressività. I tre elettrodi hanno le seguenti caratteristiche:

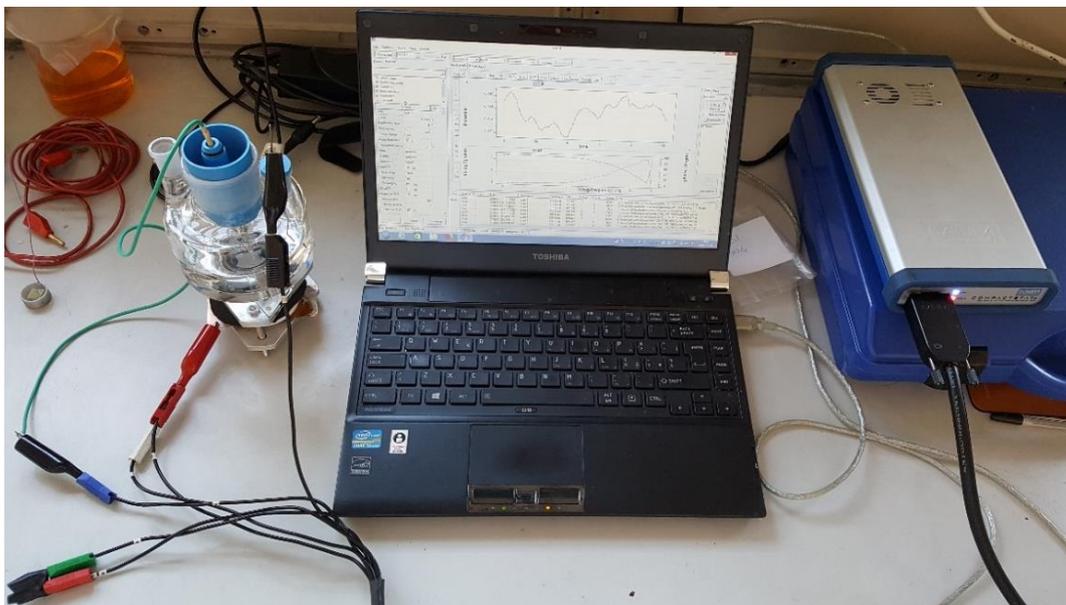
- Elettrodo di lavoro (W): campione di acciaio al carbonio rivestito dal coating;
- Elettrodo di riferimento (R'): elettrodo Ag/AgCl;
- Controelettrodo (C): elettrodo inerte (Pt, NiCr).

La coppia di elettrodi R'-C si utilizza per sollecitare con una piccola tensione la superficie del rivestimento compensando la caduta di tensione attraverso la soluzione; l'elettrodo di lavoro (direttamente collegato al campione) viene usato per misurare la corrente che scorre attraverso la struttura. Di conseguenza l'impedenza si ottiene come il rapporto tra la tensione stabilita sull'elettrodo R' e la corrente che scorre da C a W.

Le misure d'impedenza sono state effettuate utilizzando un potenziostato Ivium CompactStat, collegato via USB ad un PC. Le misure sono state effettuate in soluzione aerata di NaCl 0,1 M, ogni 24 ore, in funzione del tempo di immersione del campione nella soluzione aggressiva per un massimo di 15 giorni.

La prova di impedenza è non distruttiva e l'ampiezza della tensione applicata, per testare il comportamento a corrosione dei rivestimenti, è stata di 100 mV, nell'intervallo di frequenza tra 1 e 100 kHz. Tuttavia, per un metallo non rivestito, si usa generalmente una tensione applicata di 10 mV per non accelerare il processo di corrosione.

La figura 2.10 riporta una foto della prova di impedenza elettrochimica e della cella di misura a tre elettrodi.



*Figura 2.10 Prova di impedenza elettrochimica in laboratorio*

### **2.2.3 Interpretazione degli spettri di impedenza mediante circuito elettrico equivalente**

I dati dalle misure EIS sono comunemente analizzati costruendo un modello di circuito elettrico equivalente che consiste di elementi elettrici che sono connessi in qualche ordine e non generano corrente o potenziale, come ad esempio resistori (R), condensatori (C) e induttori (L). Il tipo di componenti elettrici nel modello e le loro interconnessioni controllano la forma dello spettro di impedenza del modello. Per essere utili, gli elementi nel modello dovrebbero avere un significato fisico nell'elettrochimica del sistema. Infatti la maggior parte dei modelli di circuito elettrico equivalente contengono ad esempio un resistore, che modella la resistenza della soluzione della cella [15].

Uno circuito elettrico equivalente, con un diverso significato fisico degli elementi passivi che lo compongono, può simulare diversi processi che si verificano sull'elettrodo. Con le equazioni del modello è pertanto possibile calcolare l'impedenza elettrochimica in funzione della frequenza e verificare i dati sperimentali, utilizzando un software con analizzatore di risposta

in frequenza. In particolare, le reazioni che si verificano in sequenza sono riprodotte da elementi collegati in serie, mentre i processi che si verificano in simultanea sono riprodotti da elementi collegati in parallelo [15].

Per il calcolo analitico si può osservare che una tensione sinusoidale applicata ad una resistenza ohmica induce una corrente alternata, che è in fase con la tensione applicata. Di conseguenza l'impedenza dell'elemento del circuito ohmico è uguale alla sua resistenza (che è indipendente dalla frequenza) secondo la formula 2.7:

$$\mathbf{Z} = \frac{V(t)}{I(t)} = \mathbf{R} \quad (2.7)$$

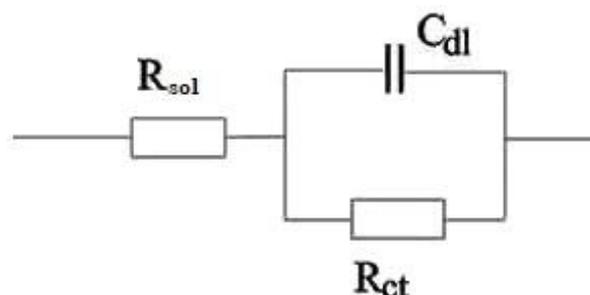
La resistenza della soluzione è un fattore significativo nell'impedenza di una cella elettrochimica. Una cella a tre elettrodi compensa la resistenza della soluzione tra il contro elettrodo e gli elettrodi di riferimento. Tuttavia, qualsiasi resistenza tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro deve essere considerata quando si modella il comportamento elettrochimico della cella [14].

L'espressione della resistenza al trasferimento di carica, per un sistema elettrochimico in equilibrio, è data dalla formula 2.8, dove  $R$  è la costante dei gas perfetti,  $T$  è la temperatura,  $n$  è il numero di elettroni coinvolti,  $F$  è la costante di Faraday e  $i_0$  è la densità di corrente di scambio:

$$\mathbf{R}_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (2.8)$$

Da questa equazione 3.2 è possibile calcolare la densità di corrente di scambio ( $i_0$ ) quando  $R_{ct}$  è noto [14].

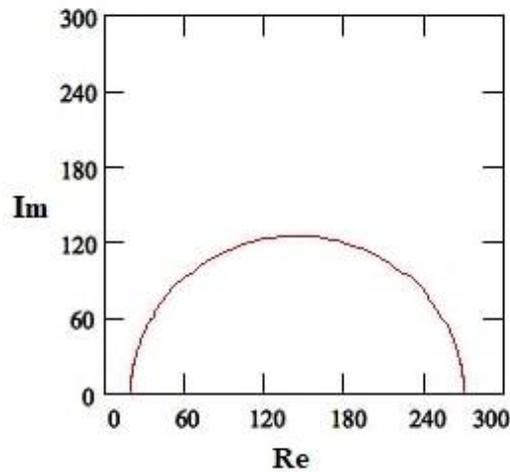
Un esempio di circuito elettrico equivalente è la cella di Randles semplificata, che è uno dei modelli di cella più comuni. La cella di Randles include una resistenza della soluzione ( $R_{sol}$ ), un condensatore a doppio strato ( $C_{dl}$ ) e una resistenza al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ). Come si può osservare in figura 2.11, il condensatore nella cella di Randles è in parallelo con la resistenza di trasferimento di carica [14].



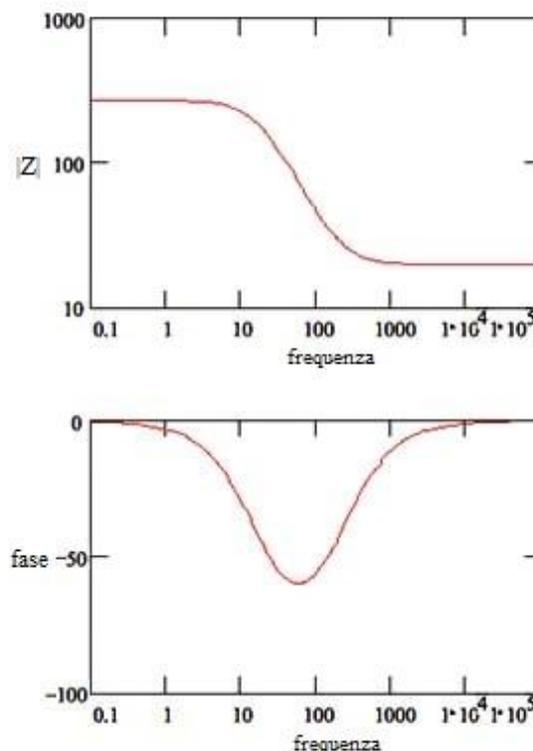
**Figura 2.11** Cella di Randles; immagine tratta da [14] con modifiche

La figura 2.12 rappresenta il diagramma di Nyquist per una tipica cella di Randles semplificata. I parametri di questo grafico sono stati calcolati ipotizzando un elettrodo di  $1 \text{ cm}^2$  sottoposto a corrosione uniforme di velocità  $1 \text{ mm/anno}$ . Per la cella di Randles semplificata si ha un diagramma di Nyquist che è sempre un semicerchio. La resistenza della soluzione può essere ricavata leggendo il valore sull'asse reale dell'intercetta ad alta frequenza. Mentre il valore sull'asse reale dell'intercetta a bassa frequenza è la somma della resistenza di trasferimento di

carica e della resistenza della soluzione. Di conseguenza il diametro del semicerchio è uguale alla resistenza di trasferimento di carica [14]. La figura 2.13 riporta il diagramma di Bode per la stessa cella di Randles semplificata, ipotizzando un elettrodo di  $1 \text{ cm}^2$  sottoposto a corrosione uniforme di velocità  $1 \text{ mm/anno}$ .



**Figura 2.12** Grafico di Nyquist per una cella di Randles semplificata; immagine tratta da [14] con modifiche



**Figura 2.13** Grafico di Bode per una cella di Randles semplificata; figura tratta da [14] con modifiche

Nella figura 2.14 vengono presentati alcuni esempi dei più comuni circuiti elettrici equivalenti che si possono avere, con i corrispettivi diagrammi di Nyquist e di Bode. In questa figura la  $R_1$  è la resistenza della soluzione, il condensatore  $C_1$  indica la capacità del doppio strato elettrico che viene caricato simultaneamente con la reazione elettrochimica che si verifica, mentre la resistenza  $R_2$  rappresenta la resistenza di trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ) [15].

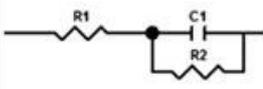
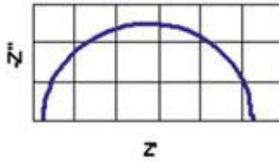
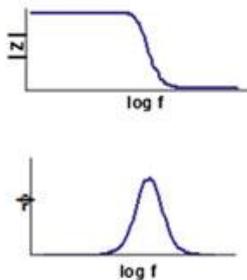
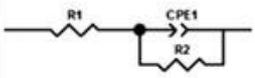
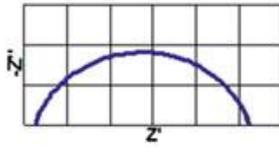
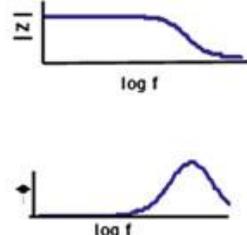
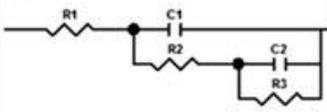
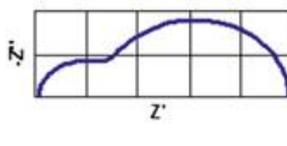
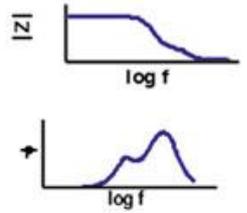
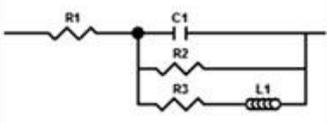
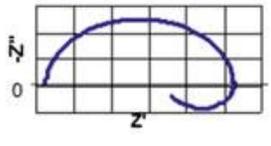
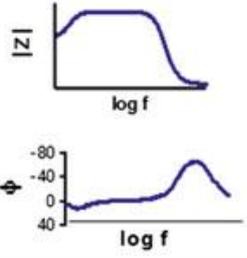
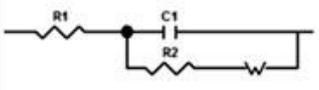
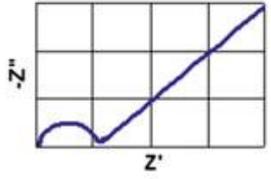
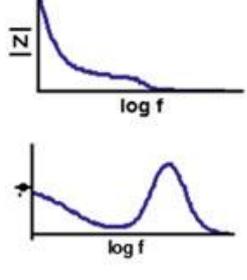
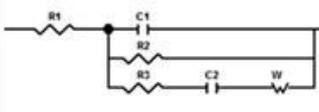
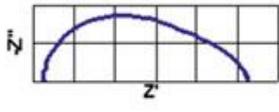
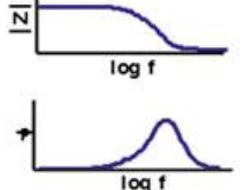
Circuito equivalente	Diagramma di Nyquist	Diagramma di Bode
<p>(a)</p> 		
<p>(b)</p> 		
<p>(c)</p> 		
<p>(d)</p> 		
<p>(e)</p> 		
<p>(f)</p> 		

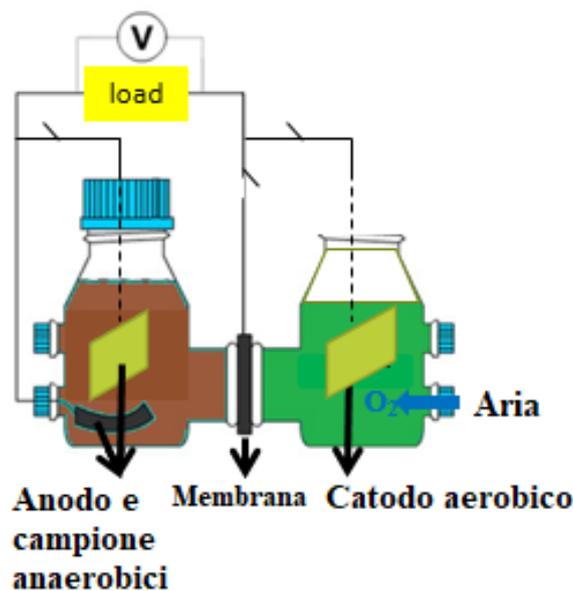
Figura 2.14 Esempi di circuiti equivalenti; figura tratta da [15] con modifiche

L'analisi EIS moderna utilizza un software per trovare i parametri del modello che portano al miglior accordo tra lo spettro di impedenza di un modello di circuito equivalente e uno spettro misurato. Viene utilizzato un algoritmo di adattamento dei minimi quadrati non lineare. Questo algoritmo stima inizialmente tutti i parametri del modello, in seguito apporta una modifica a uno dei valori dei parametri e valuta l'adattamento risultante. Se la modifica migliora l'adattamento, viene accettato il nuovo valore del parametro, mentre se peggiora l'adattamento, viene mantenuto il valore precedente del parametro. Successivamente, un diverso valore del parametro viene modificato e il test viene ripetuto. Le iterazioni continuano finché l'adattamento dei minimi quadrati non lineare raggiunge un criterio di accettazione, o fino a quando il numero di iterazioni giunge ad un limite. Gli algoritmi di adattamento dei minimi quadrati non lineare non sono perfetti e in alcuni casi non convergono in una misura utile, ad esempio quando si utilizza un modello errato per il set di dati o per stime scarse dei valori iniziali [14].

#### 2.2.4 La cella combustibile microbica per lo studio del comportamento a corrosione

La cella a combustibile microbica (Microbial Fuel Cells: MFC) è un dispositivo in grado di convertire la materia organica in energia elettrica grazie all'attività dei batteri. In questo lavoro di tesi si è valutata la possibilità di utilizzare tale dispositivo per valutare in modo semplice il comportamento a corrosione microbiologica di campioni in acciaio rivestiti da coating protettivi. Infatti, i meccanismi coinvolti nel trasferimento di elettroni da e verso l'elettrodo, che sono alla base dell'operazione di una MFC, sono gli stessi responsabili dei processi di corrosione [16]. I batteri all'interno della cella a combustibile microbica crescono sull'anodo formando un biofilm in grado di svolgere l'ossidazione di sostanze organiche in anidride carbonica, ioni idrogeno ed elettroni, in assenza di ossigeno [17].

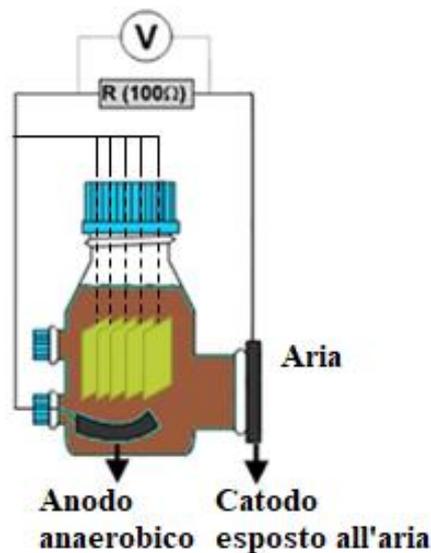
Prendendo in considerazione una MFC a camera doppia, i batteri vengono aggiunti ad entrambe le camere della cella a combustibile. Le camere sono una in condizioni aerobiche e una in condizioni anaerobiche. A causa del diverso biofilm presente sulle superfici metalliche delle due camere si genera un aumento di corrente, così il meccanismo di corrosione microbiologica può essere studiato sia in condizioni aerobiche sia in quelle anaerobiche [16]. La figura 2.15 mostra uno schema di una cella combustibile microbica a camera doppia.



*Figura 2.15* Schema di una Double Chamber Microbial Fuel Cell

Prendendo in esame una cella combustibile più semplice a singola camera (Single Chamber Microbial Fuel Cells: SCMFC) le reazioni aerobiche avvengono sull'area del catodo che è esposta all'aria esterna, mentre il campione e l'anodo sono immersi nella soluzione elettrolitica in condizioni anaerobiche. Nel momento in cui i batteri colonizzano la superficie metallica del campione da misurare, si misura un aumento di corrente che scorre tra il campione e il catodo in condizioni aerobiche, evidenziando in questo caso la crescita di un biofilm sul campione e le reazioni catalizzate da batteri [16].

In laboratorio sono state utilizzate celle SCMFC di vetro Pyrex di capacità 125 mL con un tappo a vite di plastica sulla parte superiore per impedire lo scambio d'aria con l'esterno. Durante le prove di laboratorio le celle sono state mantenute ad una temperatura di circa 30 °C. Le figure 2.16 e 2.17 rappresentano uno schema e una foto di una SCMFC.



*Figura 2.16* Schema di una Single Chamber Microbial Fuel Cell



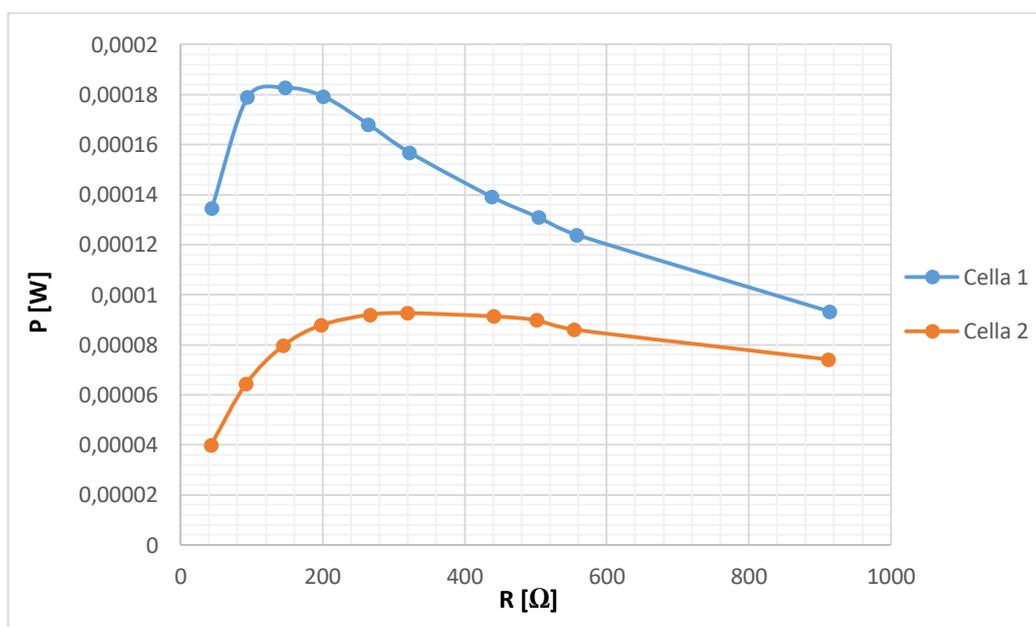
*Figura 2.17* Foto di una Single Chamber Microbial Fuel Cells [16]

La cella SCMFC è stata riempita della soluzione elettrolitica dove è stato aggiunto l'inoculo batterico, proveniente da acque reflue grezze, e un substrato iniziale di 3 g/L di acetato di sodio. Il catodo nella SCMFC si trova esposto all'aria esterna ed è costituito da tessuto di carbonio di area geometrica di 5 cm<sup>2</sup>, mentre l'anodo si trova in condizioni anaerobiche ed è in tessuto di carbonio di area geometrica di circa 25 cm<sup>2</sup>. L'utilizzo dello stesso materiale per anodo e catodo garantisce che nessuna corrente scorra attraverso la cella in assenza di batteri, poiché in questa condizione l'anodo e il catodo si trovano allo stesso potenziale [16].

L'inoculo batterico nella cella, per riprodurre una situazione reale, è stato prelevato da acque reflue non diluite grezze, da un impianto di depurazione di Nosedo a Milano. Non sono stati aggiunti tamponi di elettrolita o pH. La conduttività delle acque reflue è stata misurata e risultante a circa 1 mS/cm e contenente il residuo di composti organici attestato da un COD iniziale di 0,5 g/L [17]. I ceppi batterici presenti nell'inoculo sono quelli che sono responsabili della corrosione nel suolo e nelle acque naturali, come i batteri solfato-riduttori. La ricchezza di batteri e le condizioni anaerobiche garantiscono una rapida attività elettrica nella cella, necessaria per i test di corrosione [18]. L'energia elettrica prodotta dalla SCMFC è stata utilizzata come indicatore dell'attività dei batteri: raggiunta una potenza al di sotto di circa l'1% della produzione iniziale, è stato aggiunto l'acetato di sodio all'interno della cellula con una concentrazione di 3 g/L (valore superiore a quello normalmente disponibile in natura per garantire condizioni operative più stabili) [18].

Al fine di capire in quali condizioni potrebbero operare le celle SCMFC utilizzate nell'attività sperimentale in laboratorio, è stato eseguito un test per trovare il punto di massima potenza. In questo test preliminare la potenza della cella è stata caratterizzata in funzione del carico applicato. Un insieme di resistori di valore crescente sono stati collegati tra anodo e catodo ed è stata valutata quantitativamente la tensione risultante [18].

La figura 2.18 mostra i risultati ottenuti su due diverse celle utilizzate per questo lavoro di tesi. Nel caso della cella 1 è stata ottenuta una potenza massima dell'ordine di 180 μW con una resistenza dell'ordine di 150 Ω, mentre nel caso della cella 2 è stata ottenuta una potenza massima di circa 90 μW con una resistenza di 300 Ω. In entrambi i casi, per resistenze superiori a 300 Ω, la potenza è diminuita linearmente.



**Figura 2.18** Potenza nelle celle SCMFC in funzione della resistenza di carico applicata.

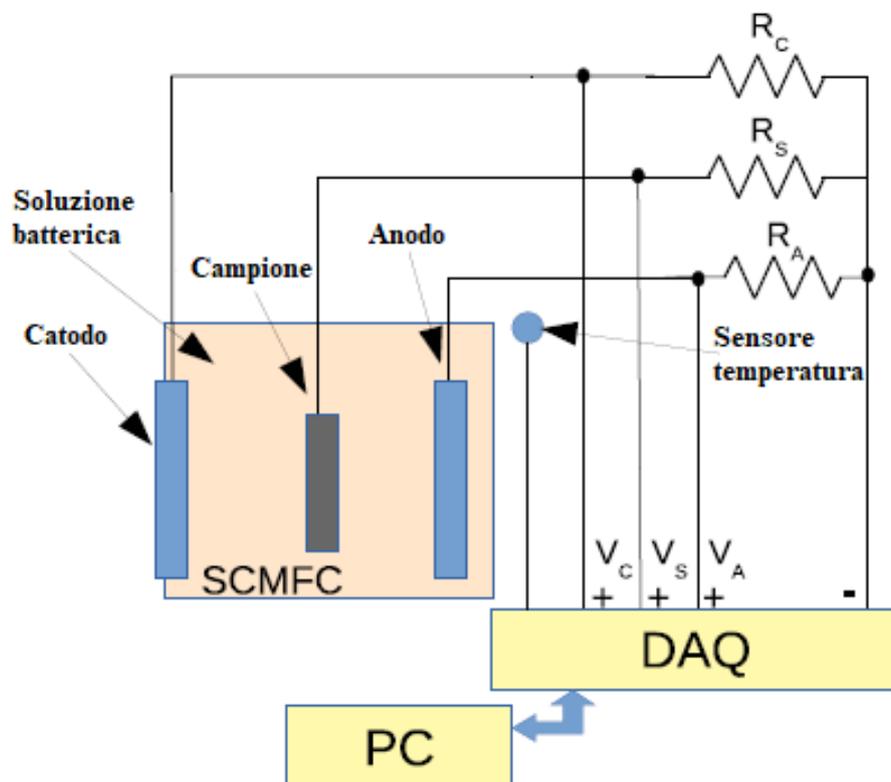
## 2.2.5 Misura della corrente nella cella combustibile microbica

Il test di corrosione microbiologica in laboratorio è stato eseguito immergendo il campione di acciaio al carbonio rivestito nella cella SCMFC con la soluzione contenente i batteri. La connessione elettrica al circuito esterno è stata realizzata con un filo di rame nel caso dell'anodo e per connessione diretta del tessuto di carbonio per il catodo [16].

La materia organica è ossidata dai batteri e queste reazioni redox forniscono gli elettroni che danno origine alla produzione elettrica nella SCMFC. Le prove si basano di conseguenza sul monitoraggio della corrente proveniente dal campione, che consente di valutare la formazione di biofilm sulla sua superficie. La corrente che scorre nella cella viene misurata in funzione del tempo di immersione e aumenta quando inizia l'attività dei microrganismi, cioè quando i batteri si depositano sul campione.

Il biofilm che si forma sul campione può cambiare le condizioni elettrochimiche e quindi può influenzare il processo di corrosione. La misura della corrente anodica nella SCMFC può essere infatti correlata a due fenomeni i cui effetti sono sovrapposti: l'ossidazione del metallo e il metabolismo dei batteri che ossidano le sostanze organiche disponibili. In entrambi i casi gli elettroni vengono trasferiti al catodo, dove l'ossigeno è l'ultimo accettore di elettroni dopo diverse reazioni redox di elettrochimica. La misurazione della corrente del catodo consente di valutare l'attività dei batteri, assicurando quindi che il test di corrosione sia stato effettuato in condizioni favorevoli per il biofilm in crescita [16].

La figura 2.19 presenta uno schema a blocchi del sistema di misura: la cella SCMFC con l'anodo, il catodo e il campione; inoltre sono presenti tre resistori, il sensore di temperatura e la scheda di acquisizione digitale (DAQ) collegata ad un PC [16].



**Figura 2.19** Schema a blocchi del sistema di misura di corrente nella SCMFC, figura tratta da [16] con modifiche

Nello schema del sistema di misura della corrente:

- La cella SCMFC ha l'anodo in condizioni anaerobiche, il catodo in condizioni aerobiche, il campione come terzo elettrodo in condizioni anaerobiche e all'interno ha una soluzione elettrolitica contenente l'inoculo di batteri. Anodo e catodo assumono diversi potenziali elettrochimici con una differenza di tensione a circuito aperto generalmente dell'ordine di 400 mV. I segnali di corrente e di tensione nella cella SCMFC dipendono dall'interazione della crescita dei batteri sugli elettrodi, infatti i batteri producono segnali proporzionali all'ossidazione di sostanze organiche biodisponibili. Di conseguenza la cella è in grado di produrre una corrente elettrica circolante tra anodo e catodo che è correlata ai fenomeni di corrosione e all'attività dei batteri [16]. Infine, il terzo elettrodo (il campione), del quale si deve valutare il comportamento di corrosione microbica, è posto nella SCMFC in una condizione da assicurare la presenza di attività batterica.
- I tre resistori  $R_C$ ,  $R_S$ , e  $R_A$  sono impiegati per monitorare l'evoluzione della corrente. Per eseguire il test di corrosione, i valori delle resistenze sono impostati per massimizzare la corrente della cella, in modo da avere un'elevata attività batterica; il valore di resistenza minimo è limitato solo dalla sensibilità del sistema di misurazione [16].
- La scheda di acquisizione analogico-digitale (DAQ) è utilizzata per misurare le cadute di tensione sui resistori e di conseguenza per controllare l'evoluzione della corrente. Anche la temperatura deve essere monitorata poiché è un parametro critico nella MIC. Infatti l'attività dei batteri è fortemente inibita quando la temperatura diminuisce [16].
- Un PC viene utilizzato per gestire il sistema e per memorizzare i dati misurati.

Nel sistema di misura la corrente che scorre dal campione  $I_S$ , la corrente che fluisce verso il catodo  $I_C$  e la corrente che fluisce dall'anodo  $I_A$ , possono essere ottenute attraverso la misurazione dei potenziali relativi ai resistori durante l'esperimento, tramite la formula 2.9:

$$I_i = \frac{V_i}{R_i} \quad (2.9)$$

Nel circuito le correnti devono obbedire alla legge di Kirchhoff, secondo la formula 2.10:

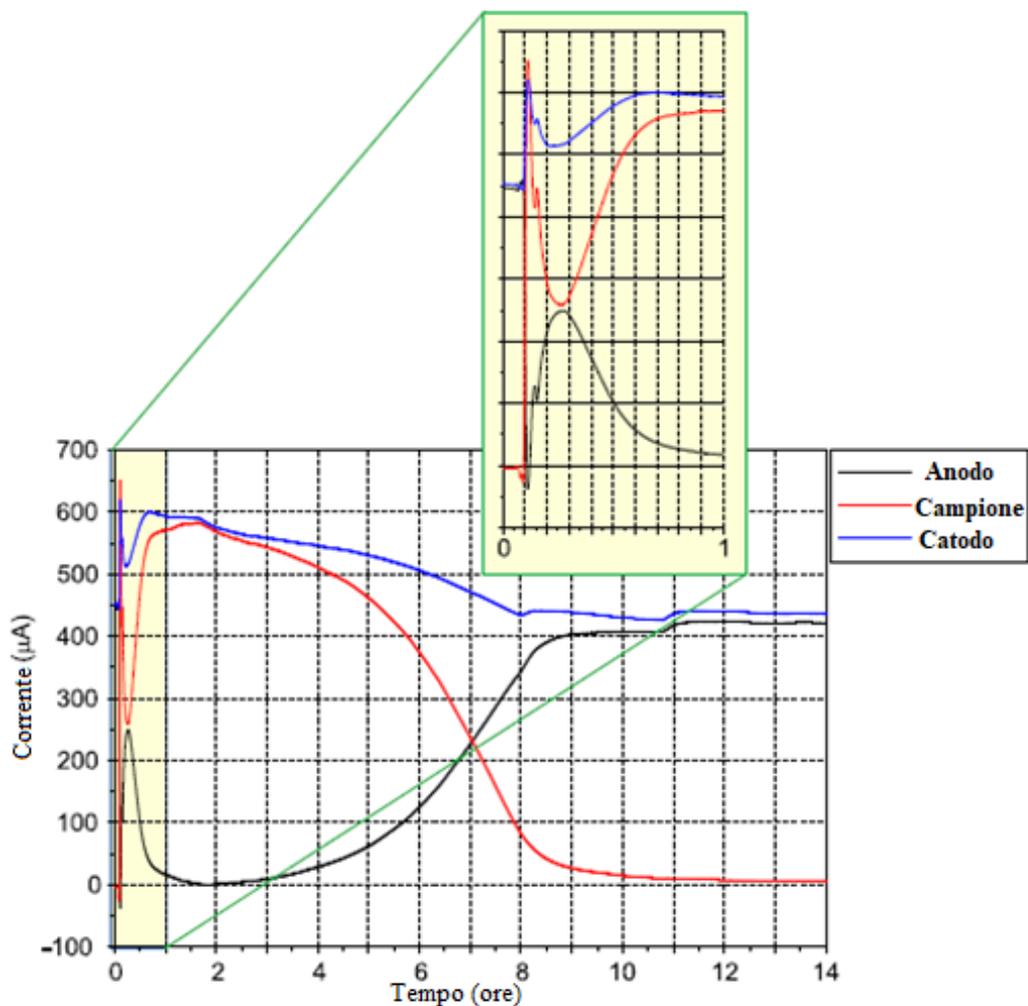
$$I_S + I_C + I_A = 0 \quad (2.10)$$

La caduta di tensione tra anodo e catodo, cioè il punto operativo della SCMFC, è data dalla formula 2.11:

$$\Delta V_{AC} = I_A \cdot R_A - I_C \cdot R_C \quad (2.11)$$

Questa tensione tra anodo e catodo può essere monitorata scegliendo adeguatamente il valore delle resistenze  $R_A$  e  $R_C$  [16].

Come esempio di misura della corrente, nella figura 2.20 viene mostrata l'evoluzione delle correnti  $I_S$ ,  $I_A$  e  $I_C$  durante un test eseguito su un campione di acciaio dolce in una cella combustibile microbica.

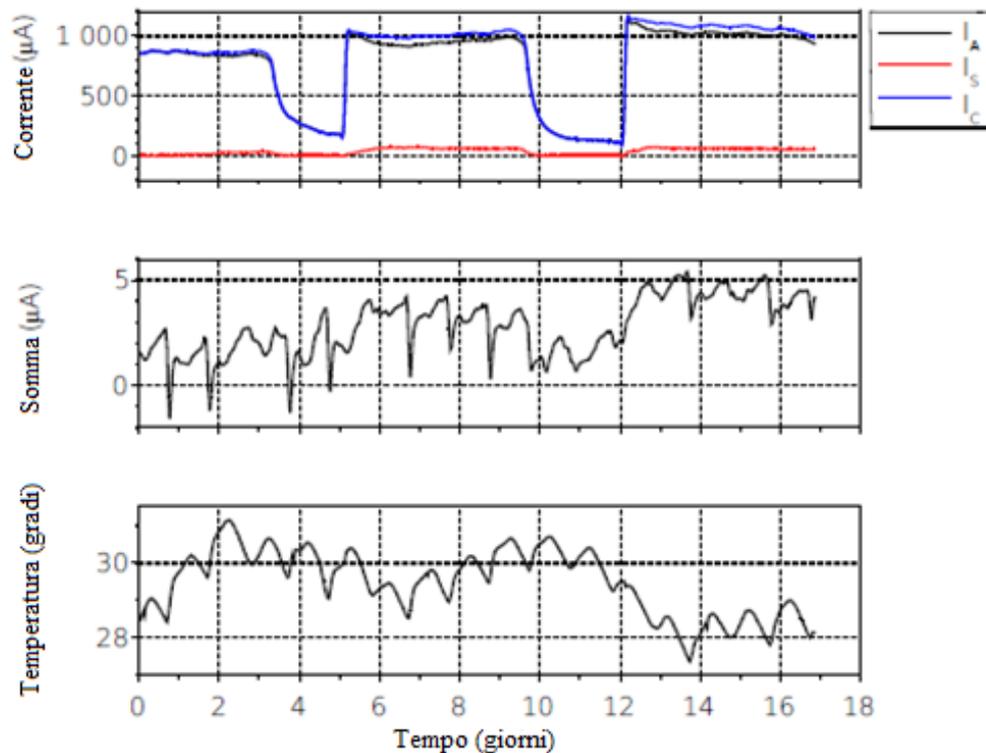


**Figura 2.20** Evoluzione della corrente nella cella combustibile microbica durante un test eseguito su un campione di acciaio dolce; immagine tratta da [16] con modifiche

Dal grafico si può osservare che la corrente  $I_S$  comincia a scorrere dal campione al catodo dall'avvio della misurazione, con una contemporanea riduzione della corrente  $I_A$  che fluisce dall'anodo in tessuto di carbonio. Immediatamente dopo l'inizio del test si misura un brusco aumento della corrente  $I_S$ , dovuto all'istantanea colonizzazione della superficie di acciaio dolce da parte dei batteri. Il campione diventa l'elettrodo donando preferibilmente elettroni al catodo, a causa della sovrapposizione di due fenomeni: l'ossidazione dell'acetato di sodio (correlato al metabolismo dei batteri) e l'ossidazione dei metalli. Questi due contributi, che non possono essere separati, danno il valore della corrente  $I_S$ . Nella prima ora del test si verifica una temporanea diminuzione della corrente  $I_S$  che correlata al conseguente aumento della  $I_A$ , può essere relazionata alla stabilizzazione dei potenziali degli elettrodi dopo la connessione del campione nella cella SCMFC. Durante le 6 ore circa della prima parte della prova, il campione di acciaio dolce rimane l'anodo preferenziale della cellula e sulla sua superficie si verifica una vasta corrosione. Per questo motivo la conduttività della superficie metallica del campione diminuisce gradualmente, così come l'attività dei batteri su di esso. Dopo le 6 ore dall'inizio del test, si verifica la riduzione della corrente del campione e la quantità di elettroni forniti dall'anodo della cella aumenta nuovamente. Nell'ultima fase della prova la superficie metallica del campione è coperta totalmente da uno strato di prodotti di corrosione composto

principalmente da ossidi e i solfuri, i microrganismi non sono più in grado di indurre corrosione su di esso o di fornire elettroni derivati dall'ossidazione dell'acetato di sodio presente nella soluzione. Di conseguenza la cella combustibile microbica torna al suo normale funzionamento, con corrente che scorre quasi esclusivamente tra l'anodo e il catodo [16].

Un altro esempio si può osservare in figura 2.21 dove l'evoluzione della corrente viene misurata in una cella combustibile microbica a singola camera durante un test su un campione di acciaio inossidabile, per una durata di 17 giorni.



**Figura 2.21** Andamento di  $I_A$ ,  $I_C$  e  $I_S$ , della somma delle correnti e della temperatura in funzione del tempo per un campione di acciaio inossidabile; immagine tratta da [16] con modifiche

L'acciaio inossidabile in questa prova viene immerso nella cella SCMFC e collegato al sistema di misurazione. L'aggiunta dell'acetato di sodio nella soluzione elettrolitica, con concentrazione di circa 3 g/L, avviene all'inizio del test. All'avvio della prova il campione rimane quasi imperturbato e mantiene le sue normali condizioni di lavoro. In un primo momento la corrente  $I_S$  dal campione rimane piuttosto piccola, confermando che l'attività batterica elettrica sull'acciaio è trascurabile, poiché l'acciaio inossidabile ha una buona resistenza alla corrosione. In circa una settimana i batteri nella cella SCMFC degradano l'acetato, ma in seguito la corrente da anodo a catodo inizia a diminuire, poiché i batteri smettono di fornire elettroni all'elettrodo. Successivamente, per ripristinare la concentrazione iniziale, si aggiunge nuovamente l'acetato di sodio e di conseguenza si registra immediatamente un aumento di corrente non appena i batteri iniziano l'ossidazione [16].

La corrente  $I_S$  è correlata all'attività dei batteri che progressivamente colonizzano la superficie metallica del campione, fornendo elettroni. Il valore di questa corrente aumenta lentamente durante i primi giorni a causa dell'attività dei batteri e dopo circa una settimana si stabilizza, indicando che i batteri hanno colonizzato la superficie. La figura 2.17 mostra inoltre la somma

della corrente in correlazione con la temperatura, come previsto poiché i resistori hanno un coefficiente termico non trascurabile. Durante tutto il test la temperatura si mantiene tra i 27 °C e i 32 °C [16].

### **2.2.6 La caratterizzazione morfologica dei rivestimenti**

Per la caratterizzazione morfologica dei rivestimenti testati in laboratorio è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione FESEM SUPRA 40 (ZEISS) con sorgente ad emissione di campo.

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica versatile e non distruttiva che rivela informazioni dettagliate sulla morfologia e sulla composizione di materiali naturali e lavorati. Il FESEM SUPRA 40 è molto versatile e in grado di fornire immagine di alta qualità per le numerose applicazioni nel campo della nanotecnologia; ha un'elevata stabilità e ha un portacampioni versatile di larghezza 130 mm e completamente motorizzato. Inoltre la colonna GEMINI FESEM, utilizzata su SUPRA 40, consente di analizzare materiali e dispositivi magnetici poiché è dotata di un campo magnetico estremamente basso al di fuori della lente dell'obiettivo [19]. Un catodo a emissione di campo nel cannone a elettroni fornisce raggi di ispezione più stretti a energia di elettroni bassa o elevata, risultando in una migliore risoluzione spaziale e una carica e un danneggiamento dei campioni ridotti al minimo [19].

Il FESEM può essere considerato uno strumento che opera in condizioni di vuoto spinto, con meno di  $10^{-7}$  Pa nella zona del cannone. Il vuoto consente il movimento degli elettroni lungo la colonna senza nessuna dispersione, aiutando così a prevenire le scariche elettriche all'interno della zona del cannone [19].

La funzione del cannone elettronico è quella di fornire una corrente stabile ed elevata in un piccolo raggio. Esistono due classi di sorgenti di emissione: emettitore termoionico ed emettitore di campo, di conseguenza la tipologia di emettitore è la principale differenza tra il microscopio elettronico a scansione (SEM) e il microscopio elettronico a scansione di campo (FESEM). Il FESEM utilizza Field Emission Gun (FEG), un emettitore di campo a catodo freddo che non riscalda il filamento di Tungsteno. L'emissione viene raggiunta posizionando il filamento in un enorme gradiente di potenziale elettrico. Il FESEM, rispetto al SEM, produce un'immagine più pulita, con minori distorsioni elettrostatiche e risoluzione spaziale inferiore di 2 nm [19].

Il FESEM utilizza due anodi per la messa a fuoco elettrostatica. Una tensione, tra la punta dell'emissione di campo e il primo anodo, controlla la distribuzione della corrente, mentre un'altra tensione, tra il catodo e il secondo anodo, aumenta l'energia del raggio e definisce la velocità degli elettroni nella colonna. All'aumentare di quest'ultima tensione si può raggiungere una risoluzione migliore delle immagini [19].

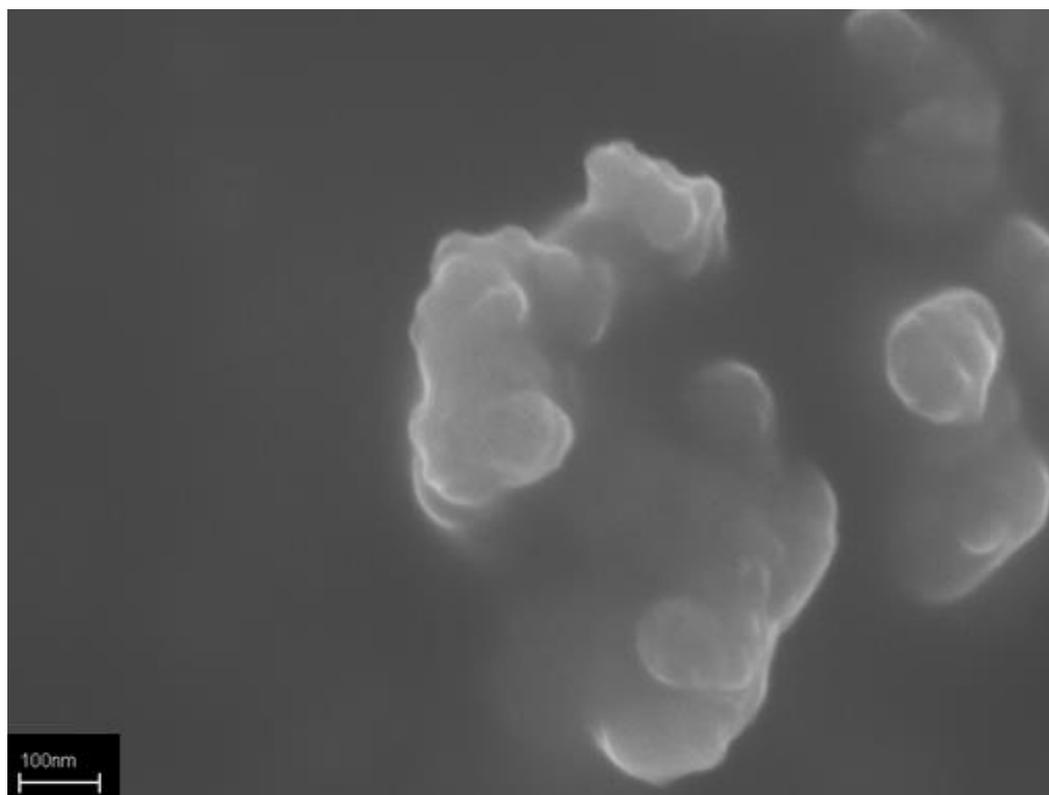
L'operatore è responsabile della scelta della dimensione dell'apertura corretta del microscopio elettronico. Piccole aperture dell'obiettivo sul campione forniscono una migliore risoluzione e una buona profondità di campo [19].

Il FESEM SUPRA 40 è stato utilizzato in laboratorio per analizzare i rivestimenti, i biofilm che si sono formati su di essi e per rilevare i batteri. La figura 2.22 mostra una foto del FESEM SUPRA 40 (ZEISS).



**Figura 2.22** FESEM SUPRA 40 (ZEISS) [19]

Come esempio di immagine al FESEM si può osservare la figura 2.23 che rappresenta il rivestimento di resina epossidica con la minore quantità di nanoparticelle di argento. In questa figura i cluster di nanoparticelle di argento sono ben definite e di colore bianco.



**Figura 2.23** Immagine al FESEM della resina epossidica con la minore quantità di nanoparticelle di argento



### 3. I risultati

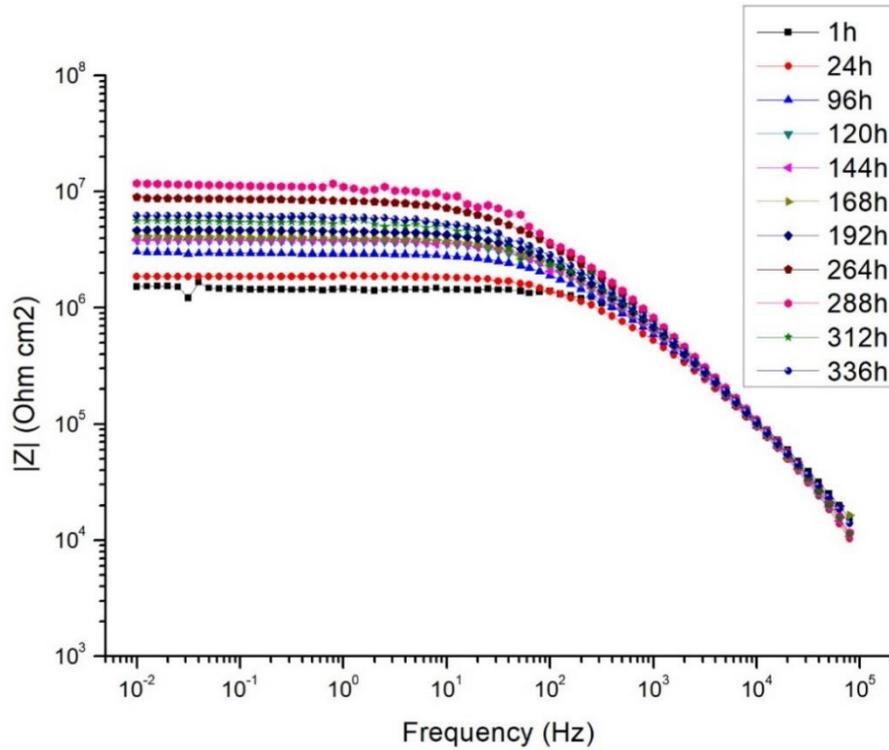
In questo capitolo vengono analizzati i risultati ottenuti dalle prove sperimentali effettuate in laboratorio. Nella prima sezione viene valutata la capacità protettiva e l'azione antibatterica dei rivestimenti di resina epossidica e nanoparticelle di argento (in diverse quantità), mentre nella seconda sezione vengono esaminati gli spettri di impedenza, tramite i modelli di circuito elettrico equivalente, e l'andamento della resistenza al trasferimento di carica nel tempo. Le analisi vengono distinte in prove effettuate per semplice immersione del campione in soluzione 0,1 M di NaCl e in prove effettuate nella cella combustibile a singola camera per provini inglobati in una resina che lasciano esposto il solo lato rivestito.

#### 3.1 Valutazione della capacità protettiva e dell'azione antibatterica dei rivestimenti

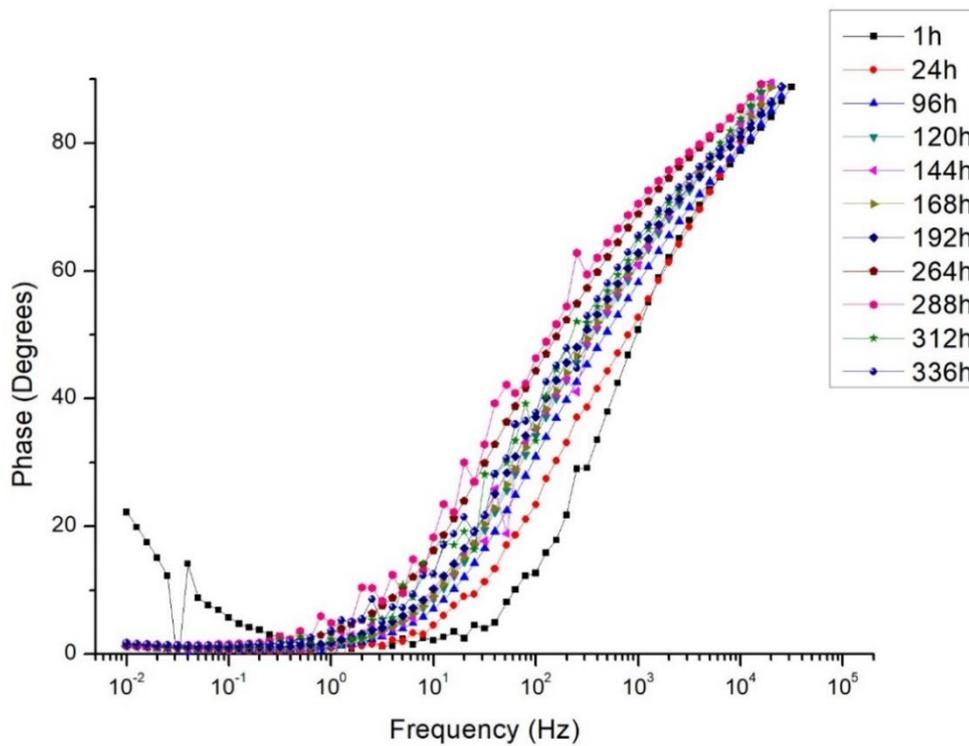
I risultati delle misure d'impedenza elettrochimica sono mostrati come diagrammi di Bode. Tali diagrammi riportano in scala logaritmica il modulo e in scala lineare la fase dell'impedenza in funzione del logaritmo della frequenza. Nel diagramma di Bode la fase indica la natura protettiva del rivestimento superficiale, mentre il modulo consente di valutare la resistenza a corrosione e la capacità protettiva del rivestimento stesso. Gli spettri d'impedenza sono stati registrati al potenziale di libera corrosione ( $E_{OCP}$ ), in funzione del tempo di esposizione alla soluzione aggressiva, applicando un segnale sinusoidale di 100 mV di ampiezza nell'intervallo di frequenza  $10^5$ - $10^{-2}$  Hz. Gli spettri di impedenza sono stati normalizzati rispetto ad una superficie esposta pari a  $1 \text{ cm}^2$  e vengono riportati in funzione del tempo di immersione (in ore) dei campioni di acciaio rivestiti con il coating polimero/metallo nella soluzione aggressiva.

Le figure 3.1 e 3.2 mostrano l'andamento del modulo e della fase dell'impedenza per un campione di acciaio rivestito con la sola resina polimerica (non addizionata di argento) in seguito ad una prova di immersione in una soluzione 0,1 M di cloruro di sodio. Come si può osservare, gli spettri di impedenza raggiungono un plateau a bassa frequenza; il valore del modulo dell'impedenza a 0,01 Hz può quindi essere considerato come un parametro correlabile alla capacità protettiva del rivestimento. Maggiore è il modulo dell'impedenza e maggiore è la capacità protettiva del rivestimento superficiale. Il modulo dell'impedenza  $|Z|$  mostra un valore pari a  $10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  nelle prime 24 ore di immersione nella soluzione di cloruri; al crescere del tempo di immersione,  $|Z|$  diminuisce di circa un ordine di grandezza, raggiungendo un valore circa pari a  $10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  dopo 366 ore di esposizione all'ambiente aggressivo. Tale andamento è correlabile alla buona capacità protettiva del rivestimento epossidico, mentre la fase di impedenza, che a bassa frequenza raggiunge valori compresi fra  $20^\circ$  (dopo 1 ora) e  $0^\circ$  (dopo 366 ore), evidenzia un comportamento di tipo resistivo del rivestimento superficiale polimerico.

La figura 3.3 mostra una foto di un provino di acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica, in seguito ad una prova di immersione in una soluzione 0,1 M di cloruro di sodio.



**Figura 3.1** Andamento del modulo di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica (non addizionata di nanoparticelle di argento) in funzione del tempo di immersione in una soluzione aerata di NaCl 0,1 M



**Figura 3.2** Andamento della fase di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica (non addizionata di nanoparticelle di argento) in funzione del tempo di immersione in una soluzione aerata di NaCl 0,1 M

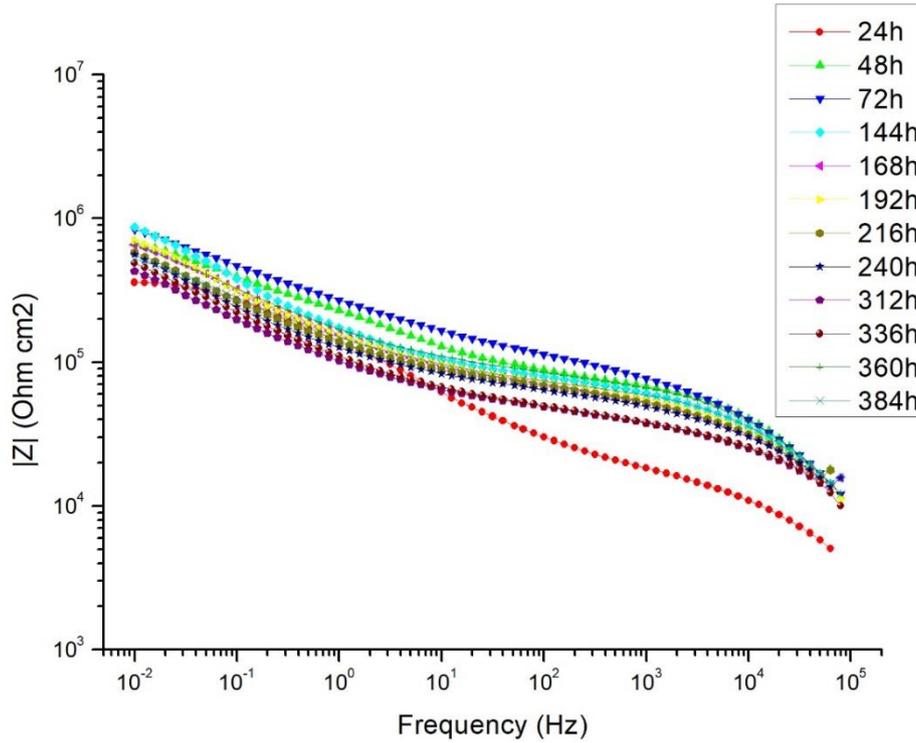


**Figura 3.3** Foto di un provino di acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica (non addizionata di nanoparticelle di argento), dopo 366 ore di immersione in una soluzione aerata di cloruro di sodio 0,1 M

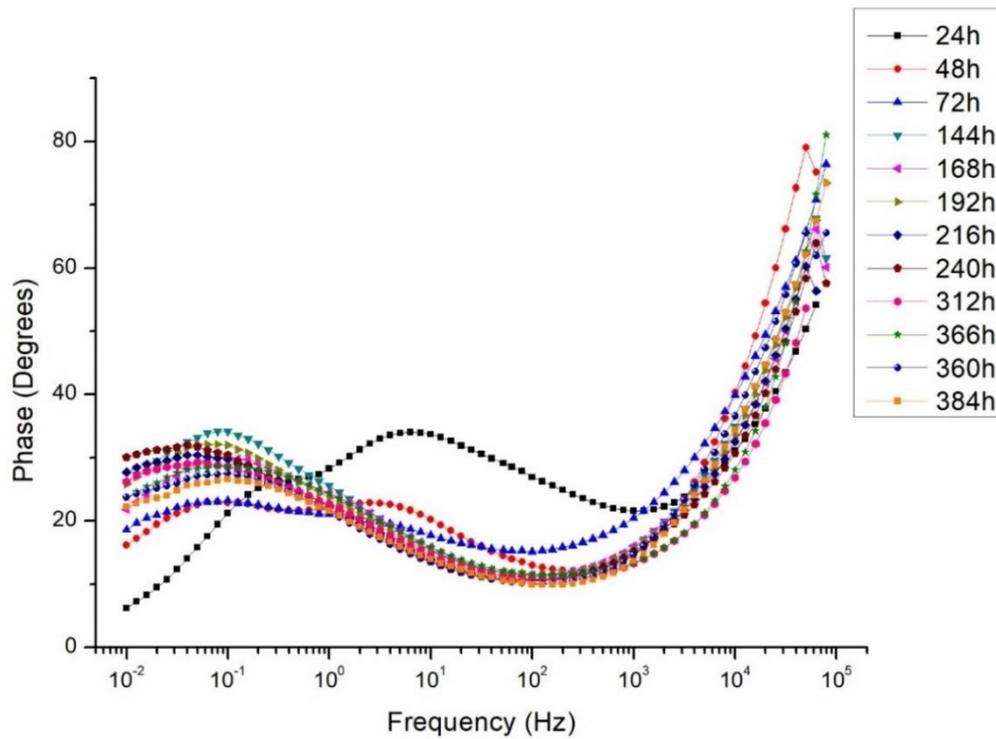
La figura 3.3 mostra una foto del provino di acciaio rivestito di resina epossidica dopo 366 ore di immersione nella soluzione di cloruro di sodio. Nell'immagine si evidenziano segni di attacco corrosivo sulla superficie del campione esposta all'elettrolita. Correlando l'andamento degli spettri d'impedenza all'osservazione visiva del provino è possibile attribuire l'insorgere del processo corrosivo alla presenza di microporosità del rivestimento che hanno consentito agli ioni cloruro di raggiungere il metallo ed innescare attacchi di corrosione all'interfaccia metallo/polimero.

Le figure 3.4 e 3.5 mostrano invece l'andamento del modulo e della fase di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento, per immersione del campione in una soluzione di cloruro di sodio 0,1 M. La presenza di nanoparticelle di argento nella matrice polimerica sembra portare ad una lieve riduzione della capacità protettiva del rivestimento, come evidenziato dal valore di  $|Z|$  pari a  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (a 0,01 Hz); tuttavia la stabilità del rivestimento aumenta, come mostrato dall'andamento di  $|Z|$  a bassa frequenza, in funzione del tempo di immersione nell'elettrolita. L'andamento della fase, che a basse frequenze assume valori intorno ai  $30^\circ$ , evidenzia l'insorgere di possibili fenomeni di diffusione allo stato solido, che però non riducono le proprietà barriera del rivestimento.

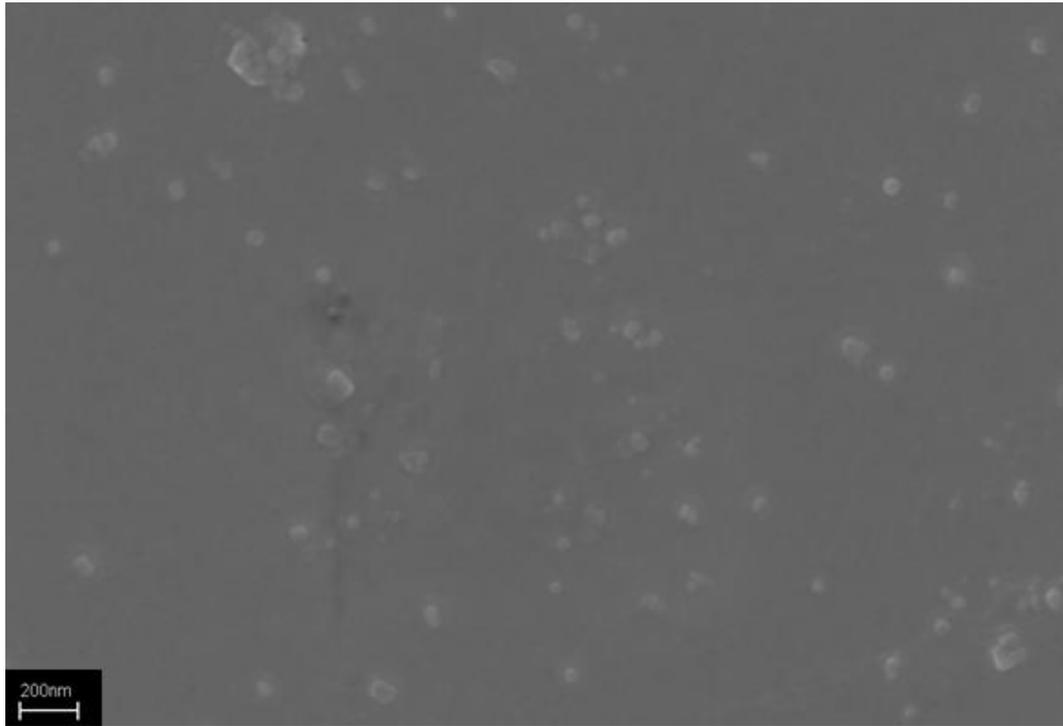
La buona efficacia protettiva del rivestimento epossidico arricchito di nanoparticelle di argento è confermata anche dall'osservazione del campione al microscopio elettronico a scansione effettuata al termine della prova d'impedenza (figura 3.6). L'immagine mostra i cluster di nanoparticelle di argento, di colore bianco, ben definiti e uniformemente dispersi nella matrice epossidica; non si evidenziano segni di attacco corrosivo sulla superficie del metallo a conferma della buona resistenza a corrosione del rivestimento.



**Figura 3.4** Modulo di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minore frazione di nanoparticelle di argento, in funzione del tempo di immersione del campione in soluzione 0,1 M di cloruro di sodio



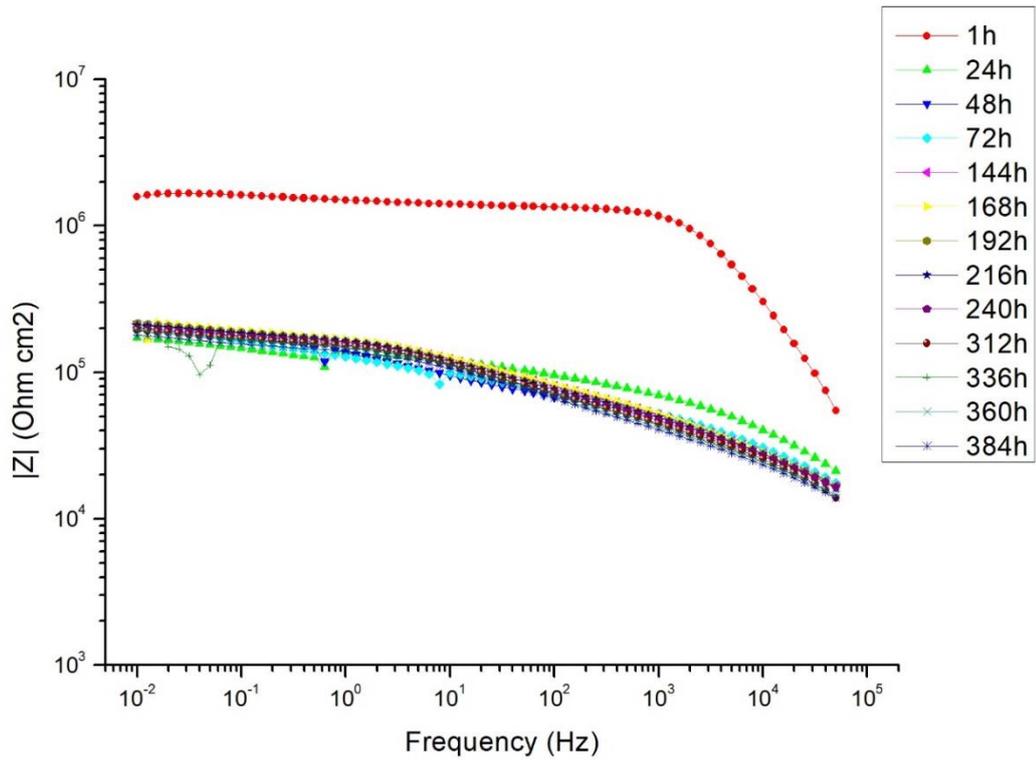
**Figura 3.5** Fase di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento, in funzione del tempo di immersione del campione in soluzione 0,1 M di cloruro di sodio



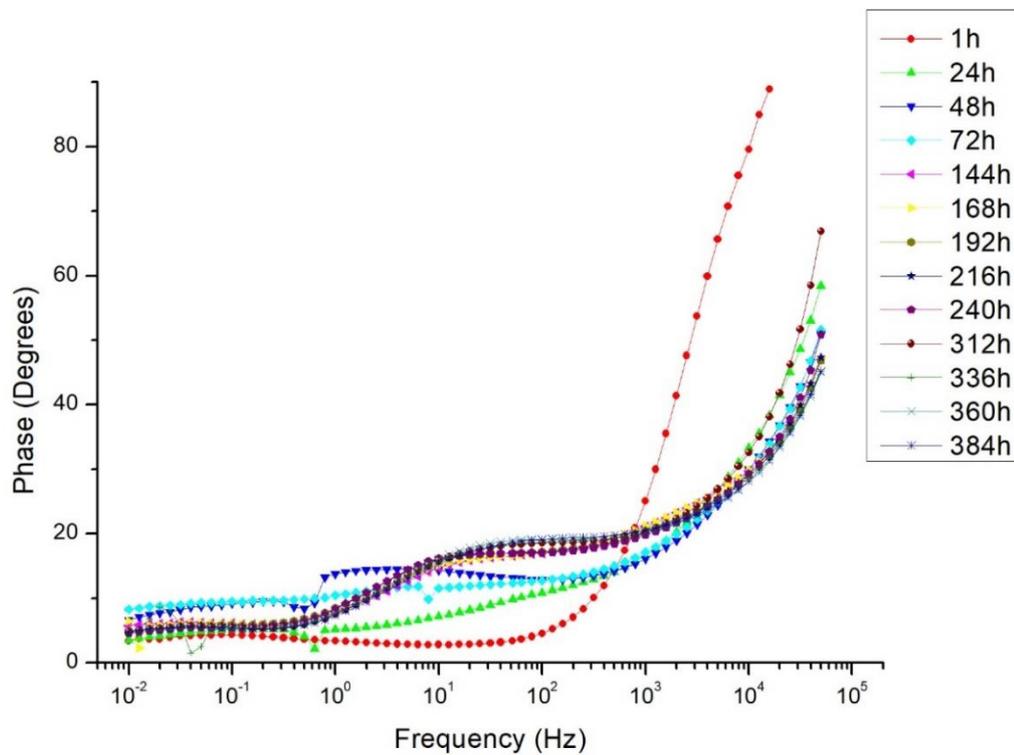
**Figura 3.6** Immagine al FESEM per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento, al termine di una prova di immersione in soluzione 0,1 M di NaCl

Le figure 3.7 e 3.8 riportano gli spettri di impedenza ottenuti su un campione di acciaio rivestito di resina epossidica con la minore quantità di nanoparticelle di argento, registrati in funzione del tempo di immersione del campione nella cella combustibile a camera singola (SCMFC). L'insorgere di fenomeni di corrosione, attivati dalla presenza di batteri, riduce l'effetto barriera del rivestimento, che assume un comportamento di tipo resistivo, come confermato dall'andamento della fase e del modulo dell'impedenza che raggiunge valori di circa  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (a 0,01 Hz) dopo sole 24 ore di esposizione all'ambiente aggressivo. Al procedere della permanenza del provino nella SCMFC, il valore di  $|Z|$  cresce leggermente, probabilmente in seguito al parziale effetto barriera dato dalla crescita del biofilm sulla superficie del metallo.

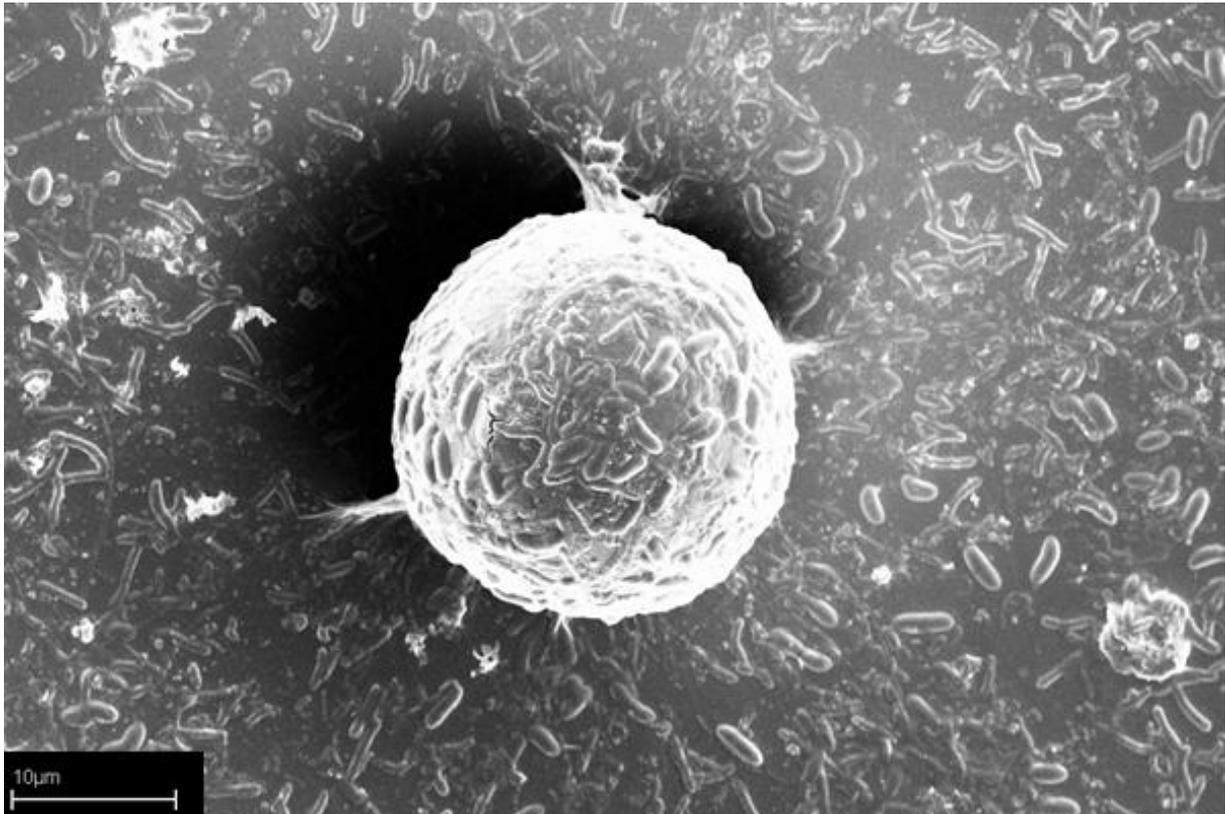
La figura 3.9, mostra la morfologia della superficie del campione osservata al microscopio elettronico a scansione, al termine della prova di corrosione accelerata condotta nella cella SCMFC. Nell'immagine si osserva la presenza di numerosi batteri e di agglomerati di forma perfettamente sferica, presumibilmente pollini presenti nell'inoculo batterico. La presenza di batteri omogeneamente distribuiti sulla superficie del metallo conferma l'ipotesi che il biofilm fornisca una parziale effetto barriera nei confronti del procedere del processo corrosivo, almeno per tempi corti di permanenza del campione nella SCMFC, come già evidenziato dagli spettri d'impedenza. Inoltre, è importante osservare come la bassa frazione di nanoparticelle di Ag non sia sufficiente a conferire al rivestimento buone proprietà anti-batteriche.



**Figura 3.7** Modulo di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento in funzione del tempo di permanenza del campione nella SCMFC



**Figura 3.8** Fase di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento in funzione del tempo di permanenza del campione nella SCMFC

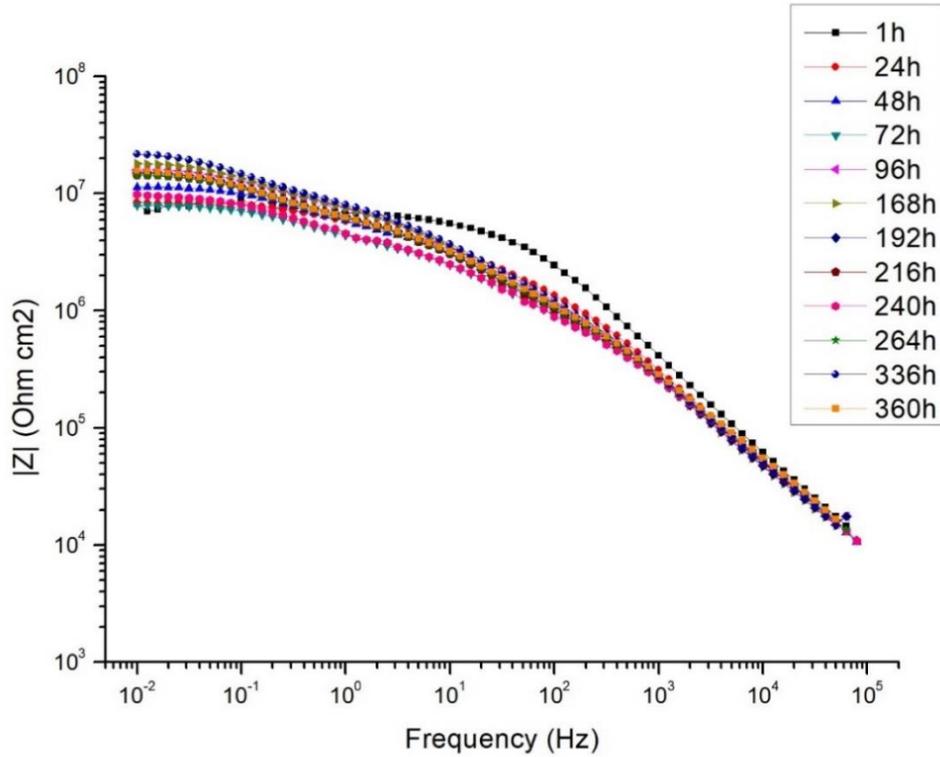


**Figura 3.9** Immagine al FESEM per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento al termine della prova nella SCMFC

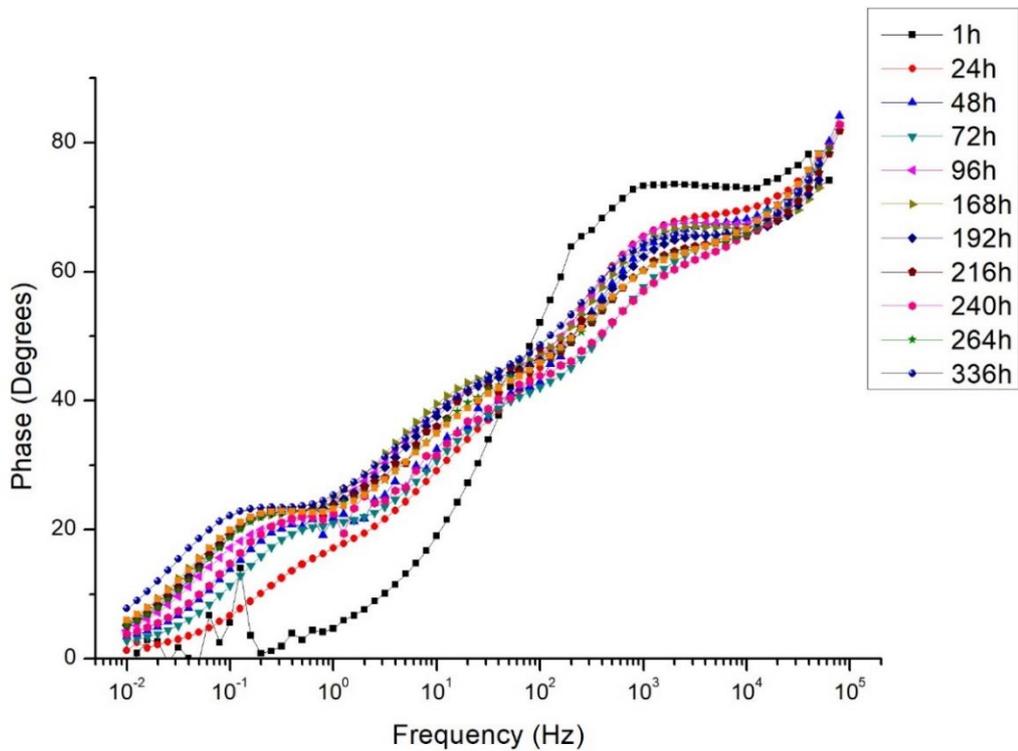
Infine è stato valutato l'effetto di una maggiore frazione di nanoparticelle di argento disperse nella matrice epossidica, ottenuta mediante l'aggiunta del 3% in peso di esafluoroantimonato di argento.

Le figure 3.10 e 3.11 mostrano gli spettri d'impedenza ottenuti sul campione di acciaio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento, in funzione del tempo di immersione nella soluzione 0,1 M di NaCl.

La maggiore frazione di nanoparticelle di argento porta ad un rivestimento caratterizzato da una buona efficacia protettiva, come confermato da valori di  $|Z|$  superiori a  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (a 0,01 Hz). Il rivestimento presenta inoltre una buona stabilità in funzione del tempo di esposizione all'ambiente aggressivo. Tali risultati sono confermati sia dall'osservazione visiva (figura 3.12) sia dall'osservazione al microscopio elettronico (figura 3.13) del provino al termine della prova condotta per 360 ore. L'immagine 3.13 mostra i cluster di nanoparticelle di argento di colore bianco, ben definiti e uniformemente dispersi, e non si evidenziano particolari segni di attacco corrosivo né la presenza di prodotti di corrosione sulla superficie del campione.



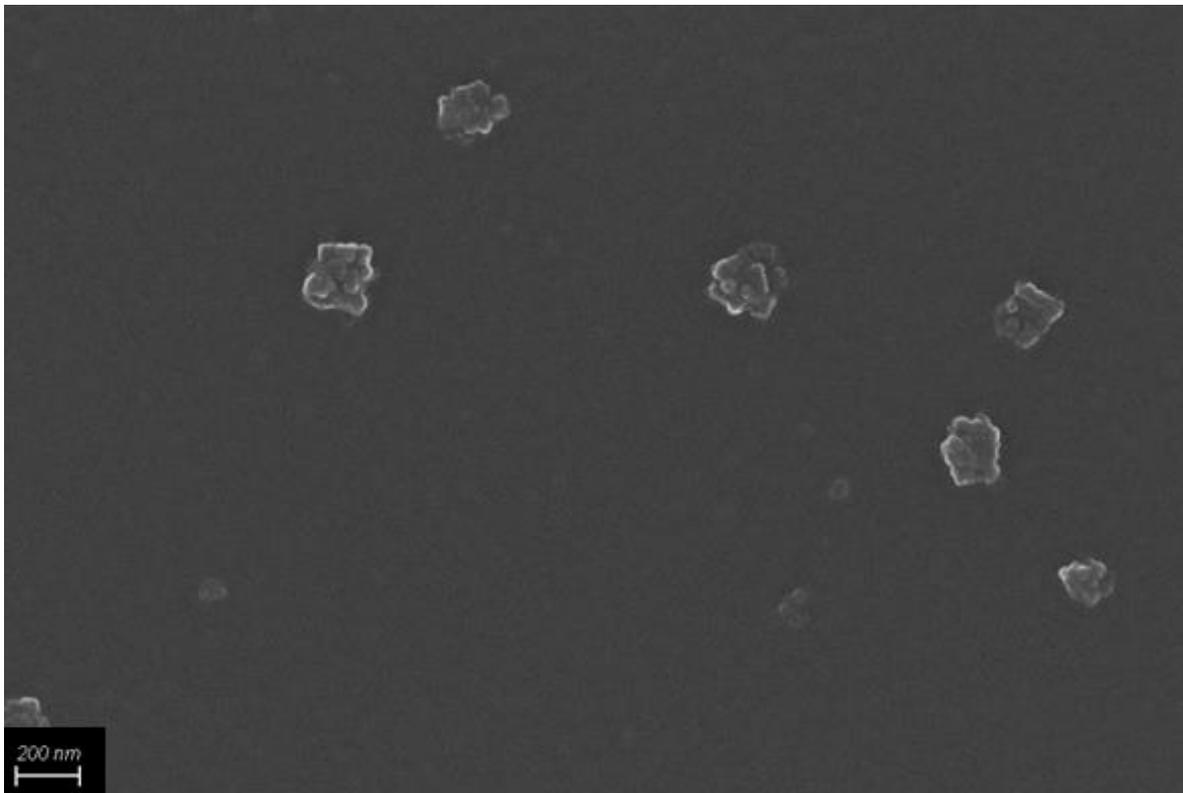
**Figura 3.10** Andamento del modulo di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento, in funzione del tempo di immersione del campione in soluzione 0,1 M di NaCl



**Figura 3.11** Andamento della fase di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento, in funzione del tempo di immersione del campione in soluzione 0,1 M di NaCl



*Figura 3.12* Foto di un provino di acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento, dopo 360 ore di immersione in una soluzione aerata 0,1 M di cloruro di sodio



*Figura 3.13* Immagine al FESEM della superficie del campione di acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior percentuale di nanoparticelle di argento, dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0,1 M di cloruro di sodio

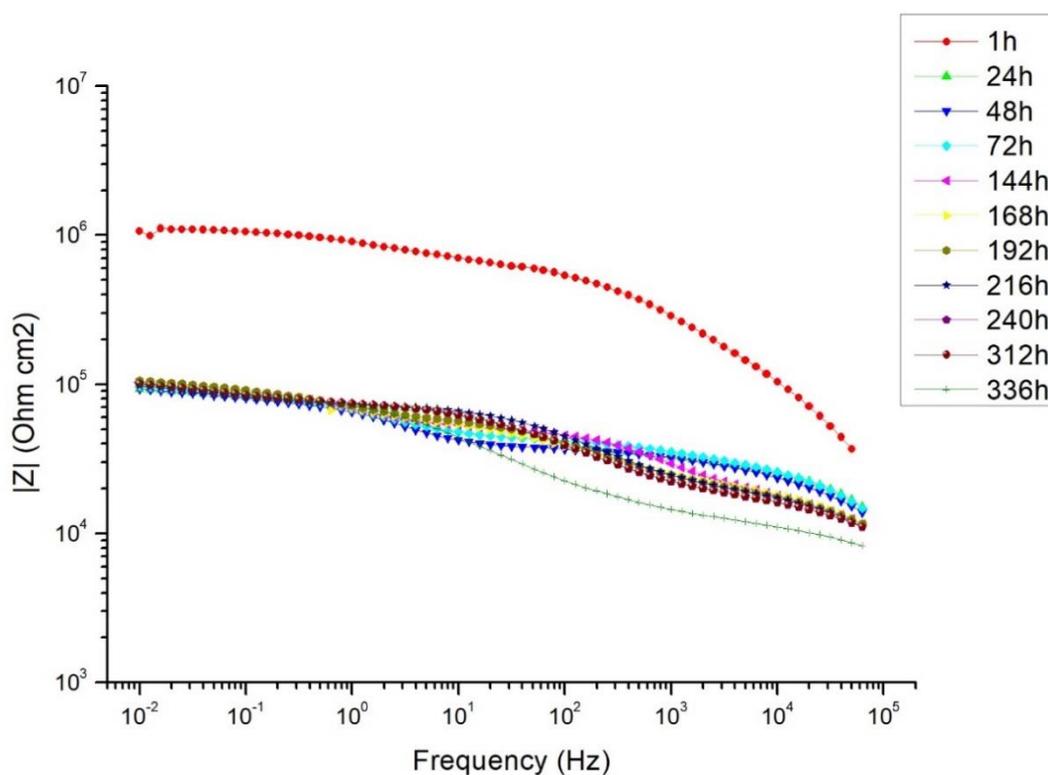
La figura 3.14 mostra una foto di un campione di acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior percentuale di nanoparticelle di argento, al termine di una prova di immersione in una cella SCMFC.

Le immagini 3.15 e 3.16 raffigurano il modulo e la fase dell'impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento, in seguito all'immersione del campione nella cella combustibile a singola camera per 366 ore.

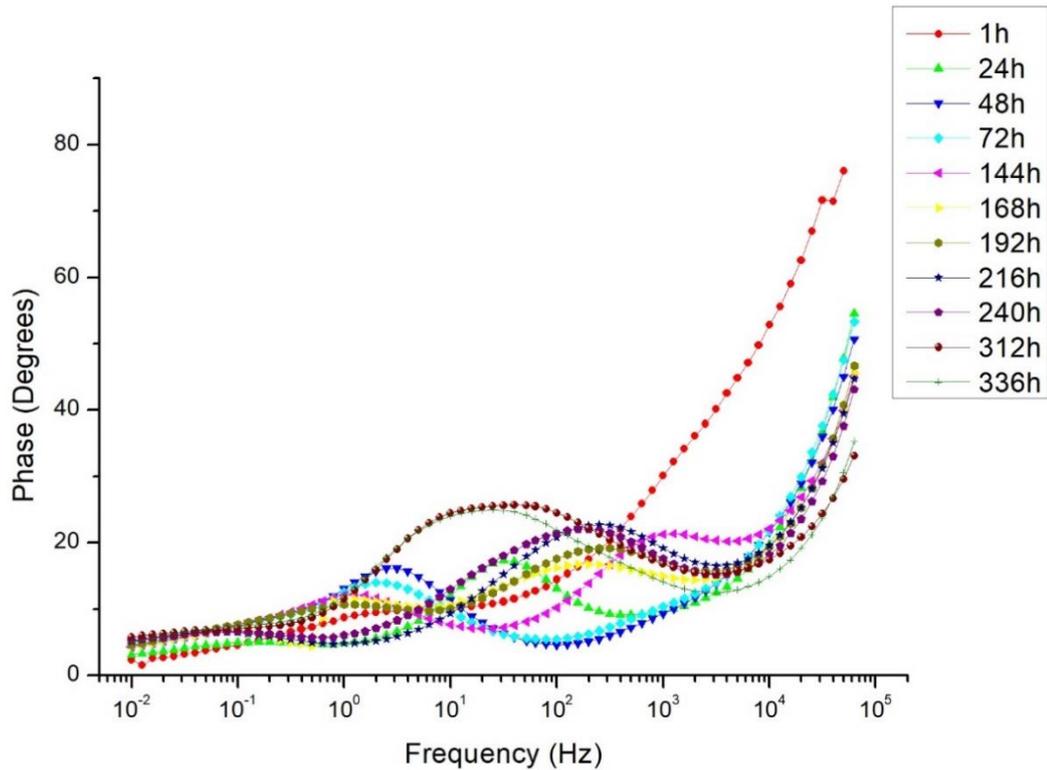
La figura 3.17 presenta un'immagine al microscopio elettronico a scansione FESEM del provino al termine della prova di corrosione microbiologica nella cella SCMFC.



**Figura 3.14** Foto di un provino di acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento, successivamente alla prova di immersione in una cella SCMFC

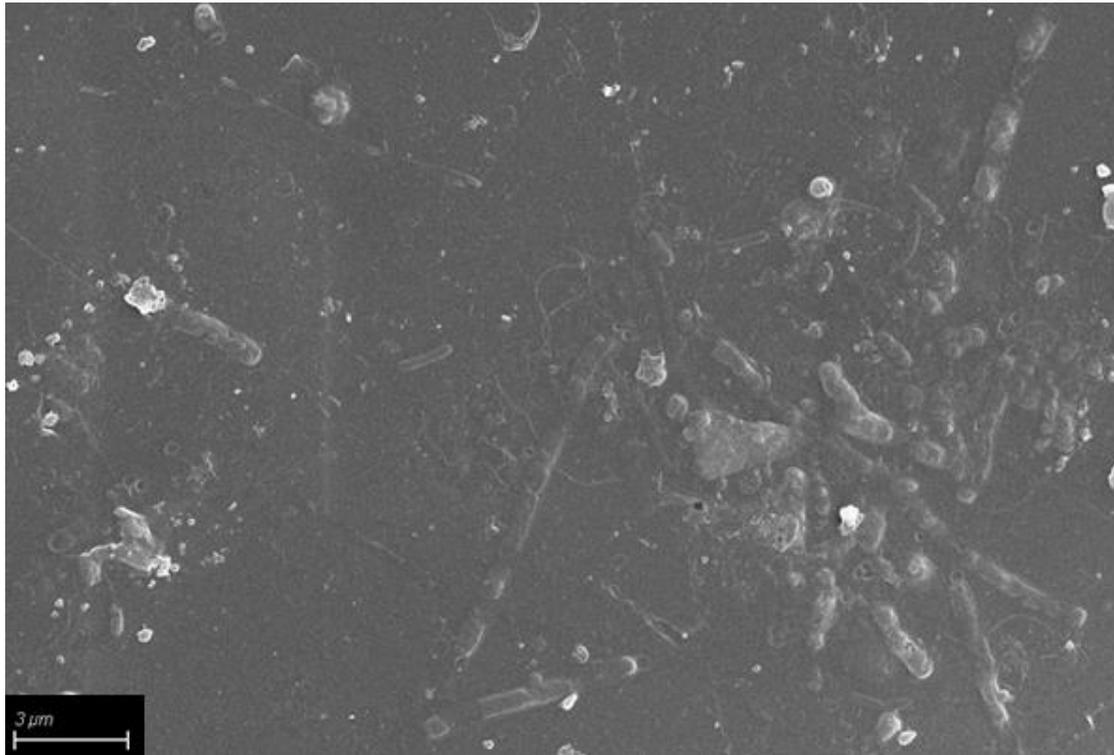


**Figura 3.15** Andamento del modulo di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior percentuale di nanoparticelle di argento in funzione del tempo di immersione nella SCMFC



**Figura 3.16** Andamento della fase di impedenza per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento in funzione del tempo di immersione nella SCMFC

Come già mostrato nelle figure 3.7 e 3.8, la prova di corrosione microbiologica nella SCMFC si presenta più aggressiva rispetto alla prova condotta in soluzione di cloruro di sodio. Si osserva infatti una riduzione delle proprietà barriera del rivestimento poiché, dopo sole 24 ore di esposizione, presenta valori di  $|Z|$  dell'ordine di  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (a 0,01 Hz). Tuttavia, al crescere del tempo di permanenza nella cella SCMFC, il rivestimento mostra una buona stabilità e un buon effetto antibatterico, come confermato dall'osservazione al microscopio elettronico (figura 3.17).



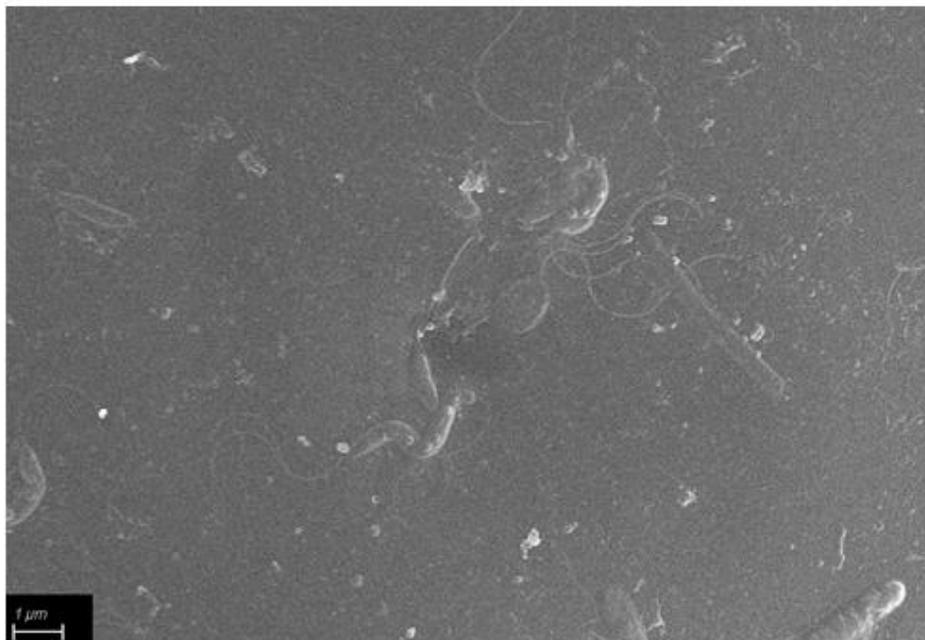
**Figura 3.17** Immagine al FESEM per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento al termine di una prova di immersione nella SCMFC

Confrontando la figura 3.17 con la 3.9 si può notare che l'aumento della percentuale di esafluoroantimonato di argento ( $\text{AgSbF}_6$ ) nel rivestimento di resina epossidica ha avuto l'effetto di una notevole riduzione dei batteri e la totale scomparsa degli agglomerati sferici di polline.

Per visualizzare meglio i risultati ottenuti, si mettono a confronto nelle figure 3.18 e 3.19 le immagini al FESEM dei rivestimenti di resina epossidica con le diverse quantità di nanoparticelle di argento, per le prove effettuate nella cella combustibile a singola camera SCMFC.

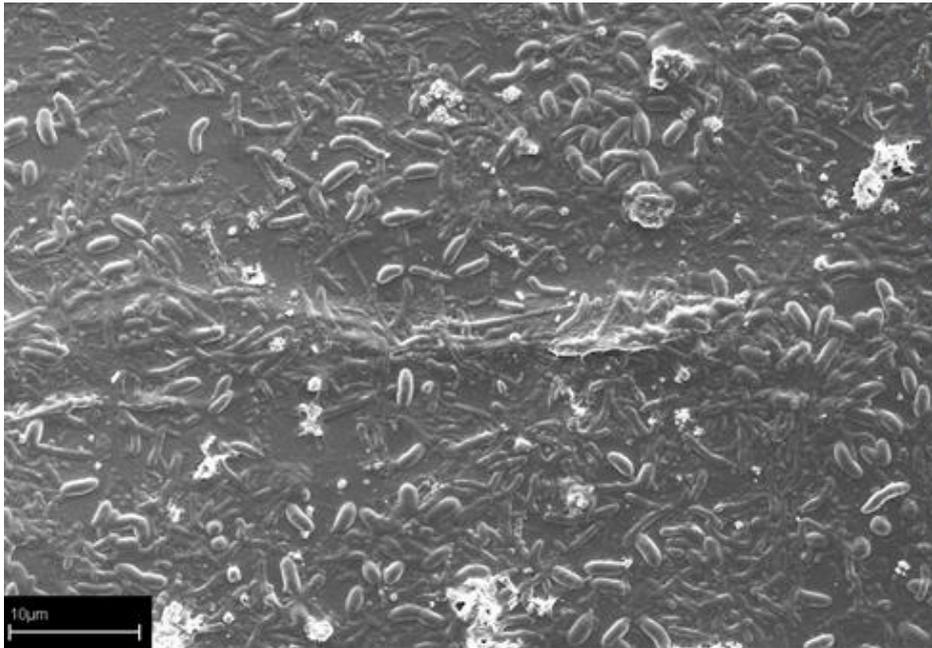


**Acciaio al carbonio con un rivestimento di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento**

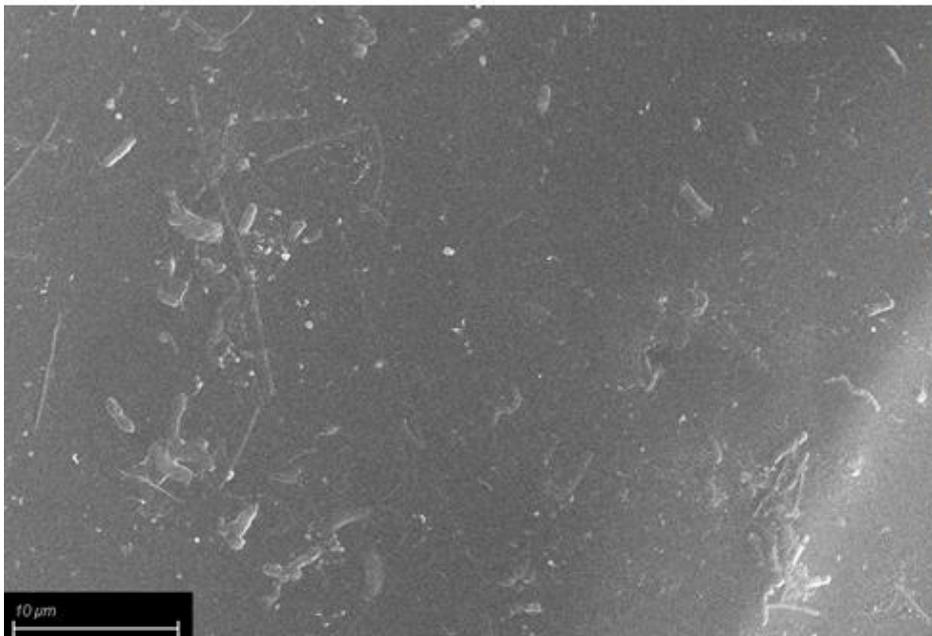


**Acciaio al carbonio con un rivestimento di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento**

*Figura 3.18 Immagini al FESEM, con un ingrandimento di  $1\ \mu\text{m}$ , dei rivestimenti di resina epossidica con le diverse percentuali di nanoparticelle di argento, per campioni al termine di una prova di immersione nella cella SCMFC*



**Acciaio al carbonio con un rivestimento di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento**



**Acciaio al carbonio con un rivestimento di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento**

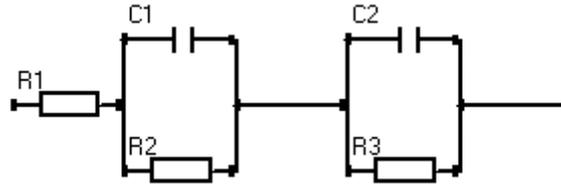
**Figura 3.19** Immagini al FESEM, con un ingrandimento di 10  $\mu\text{m}$ , dei rivestimenti di resina epossidica con le diverse quantità di nanoparticelle di argento, per campioni al termine di una prova di immersione nella cella SCMFC

Dalla caratterizzazione morfologica dei rivestimenti al microscopio elettronico a scansione, per i provini sottoposti a prove di corrosione microbiologica nella cella combustibile a singola camera, si può osservare una netta riduzione dei batteri dovuta all'aumento della quantità di esafluoroantimonato di argento nel coating di resina epossidica.

Pertanto si può riscontrare un drastico decremento della corrosione microbiologica sull'acciaio al carbonio rivestito, all'aumentare della percentuale di argento nei rivestimenti di resina epossidica.

## 3.2 Analisi degli spettri di impedenza

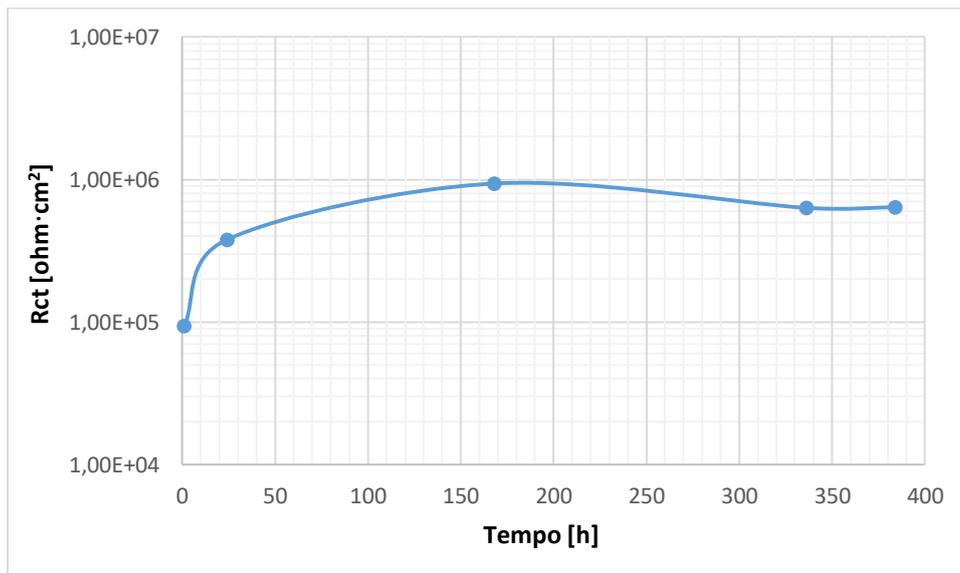
Per lo studio degli spettri di impedenza dei campioni rivestiti di resina epossidica e nanoparticelle di argento analizzati in laboratorio, è stato utilizzato un circuito equivalente con tre resistenze e due condensatori, come si può vedere nella seguente figura 3.19:



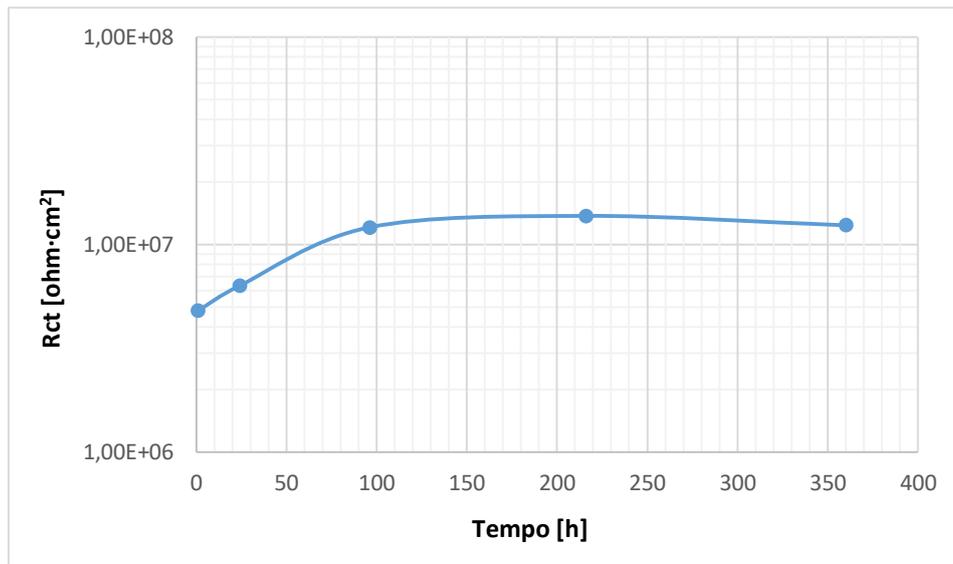
**Figura 3.19** Circuito equivalente per l'analisi quantitativa dei campioni rivestiti di resina epossidica e nanoparticelle di argento

Per l'analisi quantitativa dei dati è stata presa in considerazione la sola resistenza al trasferimento di carica, al variare del tempo (in ore), per ogni campione rivestito. Questo perché minore è la resistenza al trasferimento di carica e minore è la capacità protettiva del rivestimento di resina epossidica e nanoparticelle di argento sull'acciaio al carbonio.

Nelle figure 3.20 e 3.21 sono rappresentati i grafici dell'andamento della resistenza al trasferimento di carica, in funzione del tempo, di due differenti campioni di acciaio al carbonio rivestiti di resina epossidica con rispettivamente la minore e la maggior percentuale di nanoparticelle di argento. Entrambe le prove sono state effettuate per immersione dei campioni in una soluzione 0,1 M di cloruro di sodio.



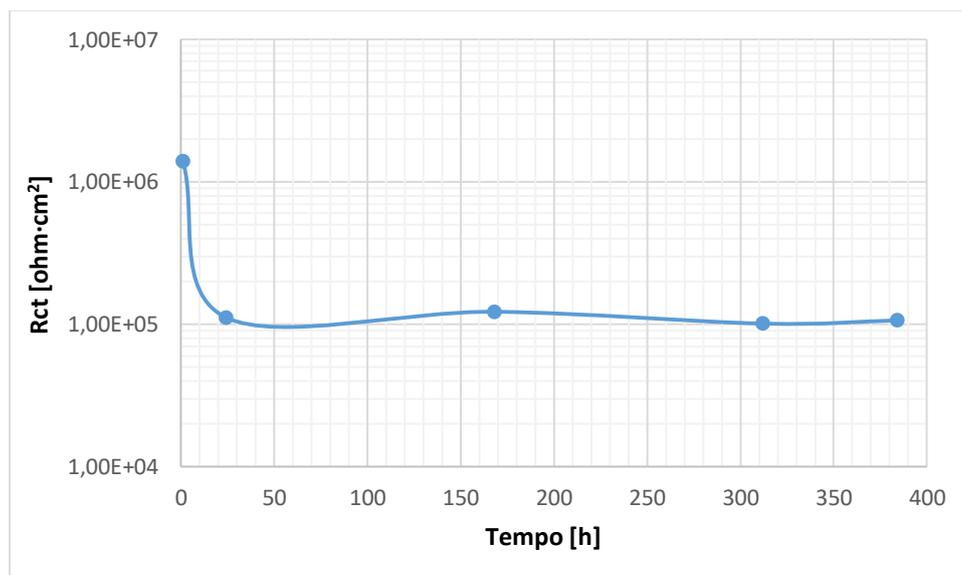
**Figura 3.20** Resistenza al trasferimento di carica  $R_{ct}$ , in funzione del tempo, per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minor percentuale di nanoparticelle di argento per immersione del campione in soluzione aerata 0,1 M di NaCl



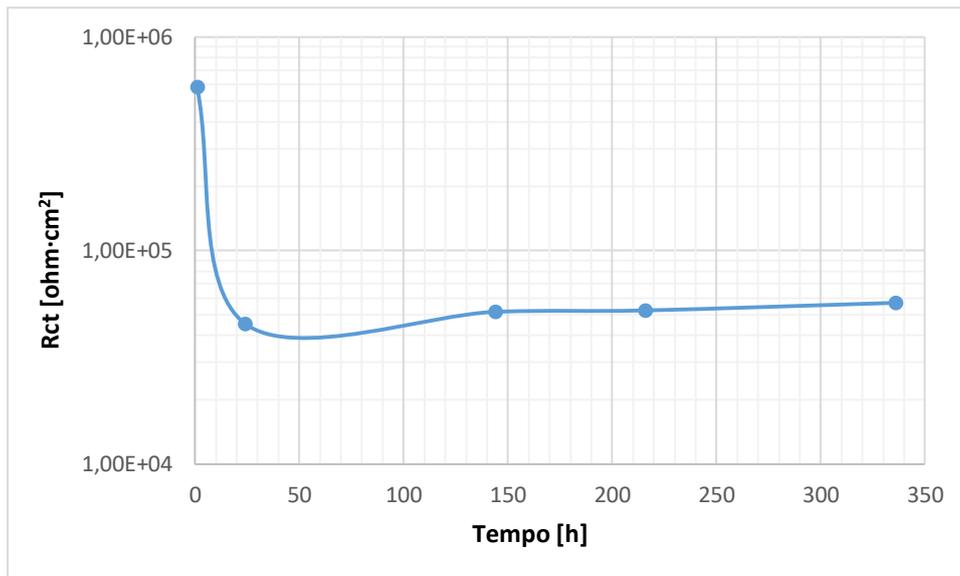
**Figura 3.21** Resistenza al trasferimento di carica  $R_{ct}$ , in funzione del tempo, per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento per immersione del campione in soluzione aerata 0,1 M di NaCl

Mettendo a confronto le due figure si può notare che la resistenza al trasferimento di carica della resina epossidica con la maggiore percentuale di nanoparticelle di argento ha un valore superiore a  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e dunque ha una capacità protettiva migliore della resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento, che ha un  $R_{ct}$  che si stabilisce a valori di circa  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Le figure 3.22 e 3.23 riportano i grafici della resistenza al trasferimento di carica, in funzione del tempo, di due campioni di acciaio al carbonio rivestiti di resina epossidica con rispettivamente la minore e la maggior percentuale di nanoparticelle di argento. In questo caso le prove sono state effettuate per immersione dei campioni in una cella combustibile a singola camera SCMFC.



**Figura 3.22** Resistenza al trasferimento di carica  $R_{ct}$ , in funzione del tempo, per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento, per immersione del campione in una cella SCMFC



**Figura 3.23** Resistenza al trasferimento di carica  $R_{ct}$ , in funzione del tempo, per un acciaio al carbonio rivestito di resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento per immersione del campione in una cella SCMFC

In queste prove si può notare una netta riduzione della resistenza al trasferimento di carica che parte inizialmente da valori di circa  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e successivamente si stabilizza, in entrambi i casi, a valori di circa  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Questo risultato può indicare una notevole diminuzione della capacità protettiva della resina epossidica con nanoparticelle di argento durante le prime ore di immersione dei campioni nella cella combustibile microbica, come si poteva prevedere.



## 4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato studiato il comportamento a corrosione di rivestimenti epossidici arricchiti da nanoparticelle di argento. Il comportamento a corrosione microbiologica dei rivestimenti depositati su substrati di acciaio al carbonio è stato studiato mediante misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e l'impiego di un dispositivo innovativo elettrochimico e biotecnologico, la cella combustibile a singola camera (SCMFC).

La cella combustibile a singola camera è un dispositivo versatile che non si utilizza convenzionalmente per il monitoraggio della corrosione microbiologica; le sue potenzialità d'impiego in tale campo sono quindi ancora in fase di valutazione. I vantaggi di questa tecnica sono molteplici, ad esempio può essere utilizzato un reale inoculo batterico all'interno della cella, i test si possono effettuare con semplicità, l'effetto della polarizzazione permette di avere prove di corrosione accelerate rispetto ad una semplice prova di immersione, inoltre la formazione di biofilm batterici può essere monitorata tramite il passaggio di corrente nella cella combustibile.

I rivestimenti che sono stati analizzati in laboratorio sono composti da: resina epossidica, resina epossidica con una minore percentuale di nanoparticelle di argento e resina epossidica con una maggiore percentuale di nanoparticelle di argento. I rivestimenti sono stati depositati su substrati di acciaio al carbonio tramite reazione di fotopolimerizzazione nella lampada UV. Tali rivestimenti presentano buone proprietà barriera grazie alla matrice polimerica e un buon effetto antibatterico, dato dalla presenza di nanoparticelle di argento.

Le misure di impedenza elettrochimica sono state impiegate per valutare il comportamento elettrochimico del rivestimento e la sua capacità protettiva. Le misure sono state condotte in una cella elettrochimica a tre elettrodi (un elettrodo di lavoro, un elettrodo di riferimento e un contro elettrodo). I dati delle misure di impedenza elettrochimica, rappresentati come grafici di Bode, sono stati riportati per ogni campione analizzato sulla base del tempo d'immersione nella soluzione aggressiva contenente cloruri. I diagrammi di Bode riportano il logaritmo del modulo di impedenza e l'angolo di fase in funzione del logaritmo della frequenza; il modulo dell'impedenza a bassa frequenza ha permesso di valutare la capacità protettiva del rivestimento, mentre tramite l'andamento della fase è stato possibile studiare la natura protettiva del rivestimento superficiale e stimare l'eventuale presenza di microporosità del film polimerico. Inoltre, per le prove effettuate nella cella elettrochimica a tre elettrodi con una soluzione 0,1 M di cloruro di sodio, le immagini al microscopio elettronico non hanno rilevato particolari segni di corrosione poiché mostrano i cluster di nanoparticelle di argento di colore bianco, ben definiti e dispersi in modo omogeneo.

Dallo studio degli spettri di impedenza elettrochimica dei campioni rivestiti di resina epossidica e nanoparticelle di argento e tramite l'utilizzo di un circuito elettrico equivalente, è stata analizzata inoltre la resistenza al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ). Un circuito elettrico equivalente è formato da elementi elettrici che non generano corrente o potenziale, come ad esempio resistori e condensatori. L'andamento della  $R_{ct}$  è importante poiché minore è il suo valore e minore è la capacità protettiva del rivestimento di resina epossidica e nanoparticelle di argento sull'acciaio al carbonio. Dai dati analizzati è stata ottenuta una resistenza al trasferimento di carica superiore per la resina epossidica con la maggior percentuale di nanoparticelle di argento, per questo motivo si può concludere che la resina epossidica con la minor frazione di nanoparticelle di argento ha una capacità protettiva inferiore della resina epossidica con la maggior frazione di nanoparticelle di argento.

La cella combustibile a singola camera (SCMFC), nella quale si utilizza un reale inoculo batterico, ha permesso di studiare il comportamento a corrosione microbiologica dei rivestimenti e di valutare in particolare il loro effetto antibatterico. Nella SCMFC è stata misurata la corrente che scorre tra il campione e il catodo in condizioni aerobiche, controllando così l'attività dei batteri che colonizzano la superficie metallica dei campioni, creando uno strato di biofilm. Oltre all'utilizzo della cella elettrochimica come strumento di studio innovativo, è stato possibile dimostrare come, grazie ad un rivestimento di sola resina epossidica, è possibile proteggere dalla corrosione microbiologica dei provini di acciaio al carbonio. Dagli esperimenti eseguiti nella cella SCMFC è stato possibile osservare come, all'aumentare della percentuale di argento nei rivestimenti di resina epossidica, sia stata ottenuta una drastica diminuzione della crescita di biofilm, come evidenziato dalle osservazioni al microscopio elettronico.

## Elenco delle abbreviazioni

MIC	Corrosione microbiologica indotta
UV	Ultravioletti
OCP	Potenziale a circuito aperto
EIS	Spettroscopia di impedenza elettrochimica
COD	Richiesta chimica di ossigeno
MFC	Cella a combustibile microbiologica
SCMFC	Cella a combustibile microbiologica a singola camera
SEM	Microscopio elettrochimico a scansione
FESEM	Microscopio elettrochimico a scansione ad emissione di campo
DAQ	Scheda di acquisizione digitale
PC	Personal computer
$E_{OCP}$	Potenziale di libera corrosione

## Elenco dei simboli

$R$	Resistenza
$R_A$	Resistenza collegata all'anodo
$R_C$	Resistenza collegata al catodo
$R_S$	Resistenza collegata al campione
$R_{ct}$	Resistenza di trasferimento di carica
$R_{sol}$	Resistenza della soluzione
$C_{dl}$	Condensatore a doppio strato
$I$	Corrente
$I_A$	Corrente dell'anodo
$I_C$	Corrente del catodo
$I_S$	Corrente del campione
$i_0$	Densità di corrente di scambio
$V$	Potenziale
$V_A$	Potenziale dell'anodo
$V_C$	Potenziale del catodo
$V_S$	Potenziale del campione
$W$	Elettrodo di lavoro
$R'$	Elettrodo di riferimento
$C$	Controelettrodo

P	Potenza
$\omega$	Frequenza radiale
f	Frequenza
Z	Impedenza
Z	Modulo di impedenza
$\varphi$	Fase di impedenza
$\phi$	Sfasamento

## Bibliografia

- [1] Roberge P. R., 1999, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, pp. 1-204.
- [2] Reza Javaherdashti, 2008, *Microbiologically Influenced Corrosion An Engineering Insight*, pp. 1-37.
- [3] [https://www.corrosionclinic.com/types\\_of\\_corrosion/microbiologically\\_influenced\\_biological\\_microbial\\_corrosion.htm](https://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/microbiologically_influenced_biological_microbial_corrosion.htm), (consultato il 21/03/2019).
- [4] <https://www.esa.int/spaceinimages/Images/2015/08/Biocorrosion>, (consultato il 21/03/2019).
- [5] Fontani N., Pedroni M., 1994, “I batteri implicati nei fenomeni di corrosione”, *Biologia Ambientale*, **6**, pp.14-21.
- [6] [https://en.wikipedia.org/wiki/Desulfovibrio\\_desulfuricans](https://en.wikipedia.org/wiki/Desulfovibrio_desulfuricans), (consultato il 21/03/2019).
- [7] [http://www.treccani.it/enciclopedia/ecologia-microbica\\_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/](http://www.treccani.it/enciclopedia/ecologia-microbica_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/), (consultato il 21/03/2019).
- [8] [https://www.gli.cas.cz/users/lesni\\_potok/gall.htm](https://www.gli.cas.cz/users/lesni_potok/gall.htm), (consultato il 21/03/2019).
- [9] Xianming Shi, Tuan Anh Nguyen, Zhiyong Suo, Yajun Liu, Recep Avci, 2009, “Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating”, *Surface & Coatings Technology*, **204**, pp 237–245.
- [10] Nookala Supraja, Naga Venkata Krishna Vara Prasad Tollamadugu, S. Adam, 2016, “Phytogenic silver nanoparticles (*Alstonia scholaris*) incorporated with epoxy coating on PVC materials and their biofilm degradation studies”, *Advances in Nano Research*, **4**(4), pp 281-294.
- [11] Periolatto M., Di Francia E., Sangermano M., Grassini S., Spena P.R., 2017, “Advanced Epoxy-Based Anticorrosion Coatings Containing Graphite Oxide”, *Advanced Structured Materials*, **65**, pp. 135-143.
- [12] M. Sangermano, Y. Yagci, G. Rizza, 2007, “In Situ Synthesis of Silver-Epoxy Nanocomposites by Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes”, *Macromolecules*, **40**, pp. 8827-8829.
- [13] Sahrani F.K., Nawawi M.F., Usup G., Ahmad A., 2014, “Open Circuit Potential and Electrochemical Spectroscopy Studies on Stainless Steel Corrosion by Marine Sulphate-Reducing Bacteria”, *Malaysian Applied Biology*, **43**(1), pp. 141-150.
- [14] <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>, (consultato il 21/03/2019).
- [15] Cesiulis H., Tsyntsaru N., Ramanavicius A., Ragoisha G., 2016, “The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications, NanoScience and Technology*.

- [16] Iannucci L., Parvis M., Cristiani P., Ferrero R., Angelini E., Grassini S., 2018, “A novel approach for microbial corrosion assessment”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*.
- [17] Guerrini E., Cristiani P., Trasatti S. P. M., 2012, “Relation of anodic and cathodic performance to pH variations in membraneless microbial fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, pp 345-353.
- [18] Iannucci L., Parvis M, Cristiani P., Ferrero R., Angelini E., Grassini S., 2018, “A microbial fuel cell measuring system for corrosion assessment”, *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, pp. 1649-1653.
- [19] [https://areweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac\\_fesem.html](https://areweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_fesem.html), (consultato il 21/03/2019).

## Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare la mia relattrice, la Professoressa Sabrina Grassini, per i preziosi insegnamenti, la professionalità e la disponibilità dimostrata durante tutto il mio progetto di tesi. Oltre ad avermi guidata nella stesura di questo lavoro, mi ha trasmesso l'impegno e la fiducia necessari. Inoltre ringrazio sentitamente il dottorando Leonardo per avermi guidata in questo lavoro sperimentale ed avermi trasmesso le sue conoscenze e il suo aiuto durante tutto il periodo delle prove di laboratorio, per la precisione e i preziosi consigli che mi hanno permesso di portare a compimento la tesi. Vorrei esprimere inoltre la mia gratitudine a tutti i dottorandi del gruppo di corrosione per la disponibilità e l'aiuto che mi hanno trasmesso. Un ringraziamento particolare ai miei colleghi e ai miei amici, che hanno condiviso con me gioie, sacrifici e successi, e mi hanno incoraggiata durante tutto il mio percorso universitario. Un ringraziamento speciale alla mia famiglia, in particolare a mia madre, mio padre e mio fratello: con il loro instancabile sostegno, sia morale che economico, e il loro incoraggiamento, mi hanno permesso raggiungere questo traguardo, contribuendo alla mia formazione personale. L'affetto che mi hanno dimostrato rendono questo traguardo ancora più prezioso. Infine il grazie più importante lo devo a me stessa per l'impegno e la determinazione che ho investito ogni giorno per raggiungere il mio obiettivo. Spero che questo lungo percorso universitario al Politecnico di Torino, dopo numerose rinunce e sacrifici, possa portarmi molte soddisfazioni in futuro.