

CA:
EXTRAUS SA,
via San Gottardo 20, 6600
MURALTO (CH)

05 Ottobre 2018 - Milano

Oggetto: Relazione relativa all'esecuzione di n° 4 prove alle condizioni riportate nella mail del 30/7/2018.

Prove richieste:

Analisi dell'acqua all'uscita del dispositivo EXTRAH2O a:

- 1 temperatura acquedotto e tempo zero
- 2 temperatura ambiente e tempo 36 h
- 3 temperatura 60°C e tempo 36 h
- 4 temperatura 80°C e tempo zero

Introduzione

I carbonati (MeCO_3 dove Me è un metallo) sono tra i minerali più abbondanti in natura. Si possono trovare sia nei sistemi acquatici dove portano alla formazione dei sedimenti marini, che nell'atmosfera e nella crosta terrestre.

Il calcio carbonato (CaCO_3) è uno dei carbonati più abbondanti trovati nelle rocce sedimentarie in tutte le parti della superficie terrestre, infatti costituisce il 4% della crosta terrestre.

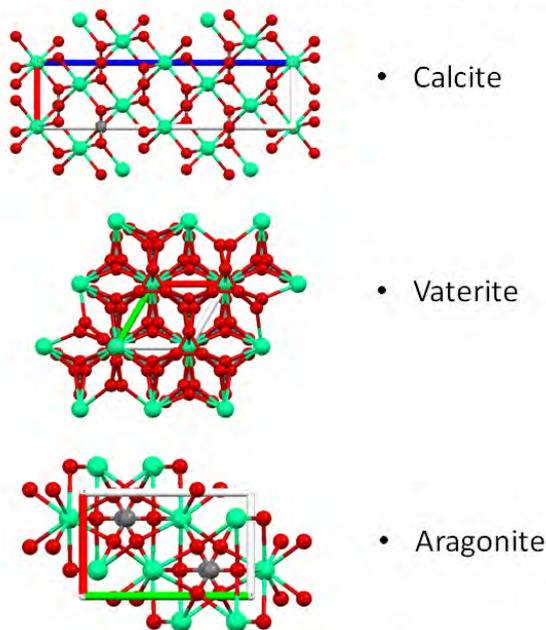
Il CaCO_3 si presenta in natura in sei forme differenti: tre polimorfi cristallini anidri, calcite, aragonite e vaterite (metastabile); due fasi idrate (monoidrocalcite ($\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$) e ikaite ($\text{CaCO}_3\text{-6H}_2\text{O}$)); e carbonato di calcio amorfo anidro o idrato (ACC).

I tre polimorfi cristallini anidri mostrano tre strutture cristalline differenti: vaterite-esagonale ($P6_3/mmc$); aragonite-ortorombica ($Pmnc$) e calcite-trigonale ($R-3c$).

Le tre fasi cristalline anidre hanno tre spettri di diffrazione su polveri differenti (Figura 1).

Nel sistema solido puro, la vaterite si presenta come delle sfere policristalline, l'aragonite come aghi sottili mentre la calcite forma grossi aggregati rombici. Durante la precipitazioni in fasi omogenee, a temperatura ambiente e in condizioni di un alto indice di saturazione (SI), il primo sistema a precipitare è la fase amorfa del carbonato di calcio (ACC), che è in forma idrata. La maggior parte di questa fase è termodinamicamente instabile in condizioni ambiente e in soluzione si trasforma molto velocemente in vaterite (pochi minuti). Al diminuire del grado di saturazione, la vaterite si trasforma nel polimorfo più stabile, calcite a temperature basse ($< 40^\circ\text{C}$) o in aragonite a $T > 40^\circ\text{C}$. Altri fattori influenzano la formazione di calcite o aragonite come il pH della soluzione, la presenza di impurezze (es. alcoli) e il tempo di trasformazione.

Diffrazione a raggi X su cristallo singolo: reticolo cristallino



Diffrazione a raggi X su polveri (PXRD)

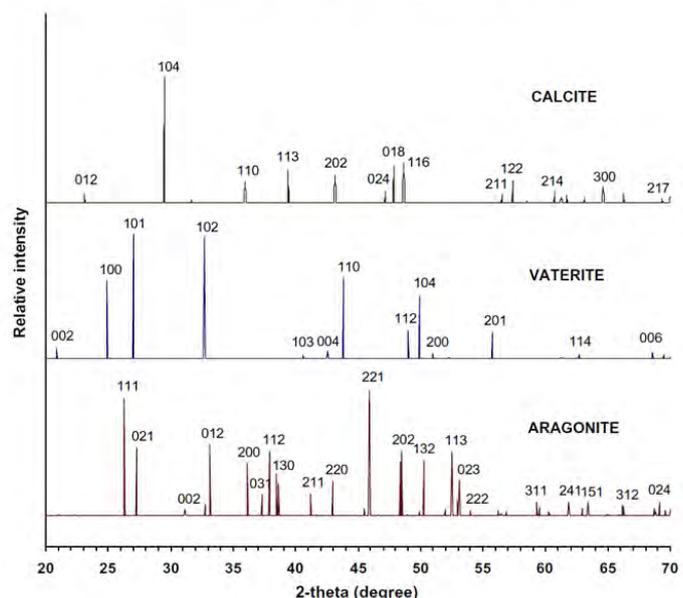


Figura 1: Reticolo cristallino (sx) e spettri di diffrazione di polveri (dx) di calcite, vaterite e aragonite.

L'identificazione delle fasi calcite e aragonite nel residuo fisso dell'acqua sanitaria (trattata o non trattata da EXTRAH2O) è stata effettuata mediante analisi a diffrazione a raggi X su polveri (PXRD), utilizzando un diffrattometro Bruker D8 Advance con radiazione al rame. Gli spettri dei campione ottenuti sono stati confrontati sia con spettri delle 3 fasi pure del calcio carbonato che con spettri di residuo fisso non trattata da EXTRA.

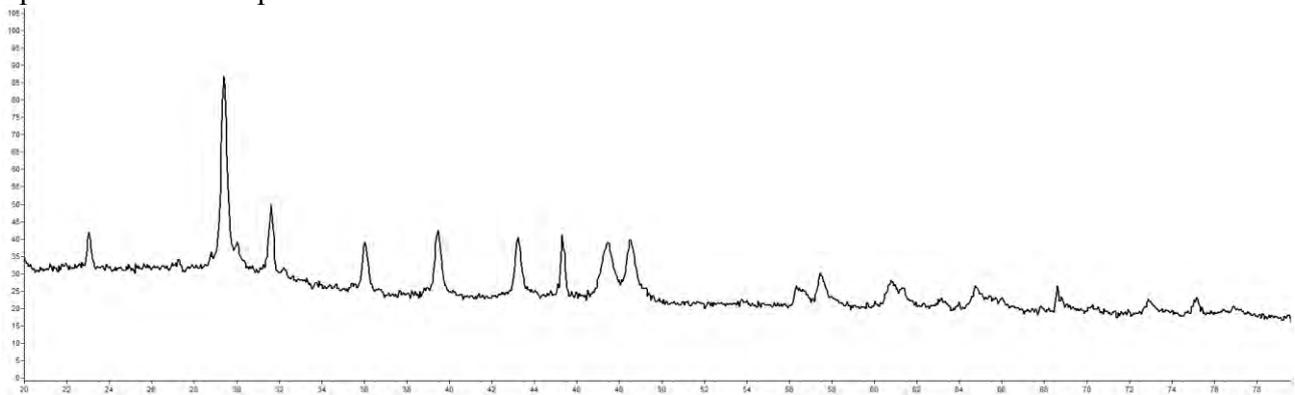
Metodica di analisi

EXTRAH2O è stato connesso all'acqua di rete e messo in funzione. La raccolta dell'acqua da analizzare è avvenuta dopo avere lasciato scorrere l'acqua nel resevoir (con EXTRAH2O in modalità ON) per 3 minuti per avere una "fase" omogenea di raccolta. Quindi l'acqua è stata raccolta in un contenitore (1.2-1.5 L) e successivamente evaporata a pressione ridotta mediante rotavapor (4 mmHg). Il residuo fisso ottenuto ed essiccato è stato quindi analizzato mediante diffrazione a raggi X su polveri (PXR) utilizzando un diffrattometro Bruker D8 Advance con radiazione al rame (range di misura 20-80° 2-theta).

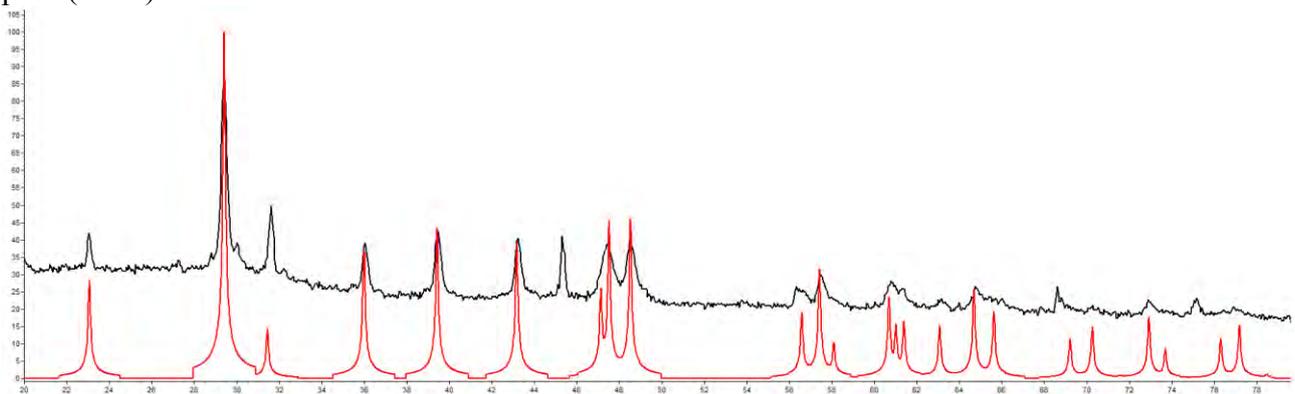
Di seguito gli spettri PXR (asse X = 2-theta °, asse Y = intensità relativa) dei campioni analizzati.

Campione 1: Residuo fisso non trattato

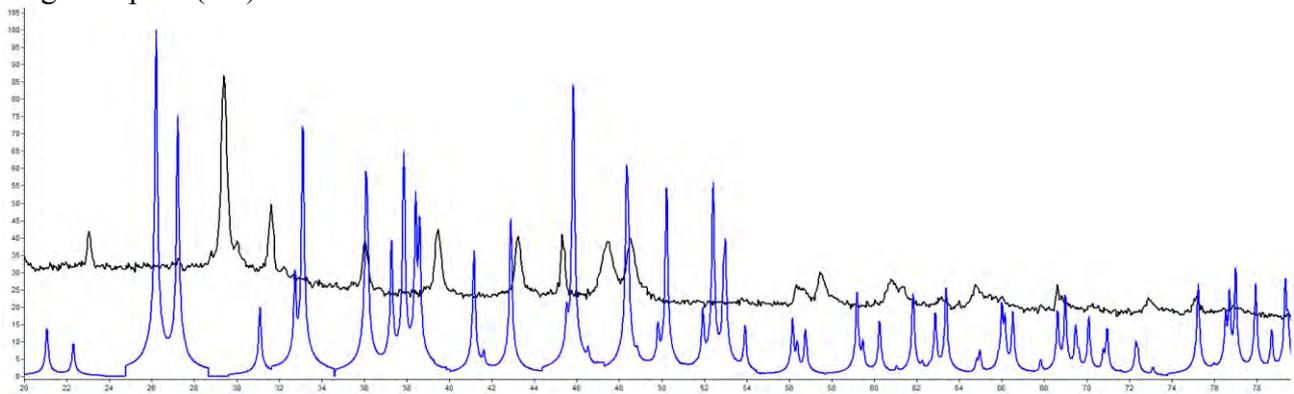
Spettro PXR Campione 1



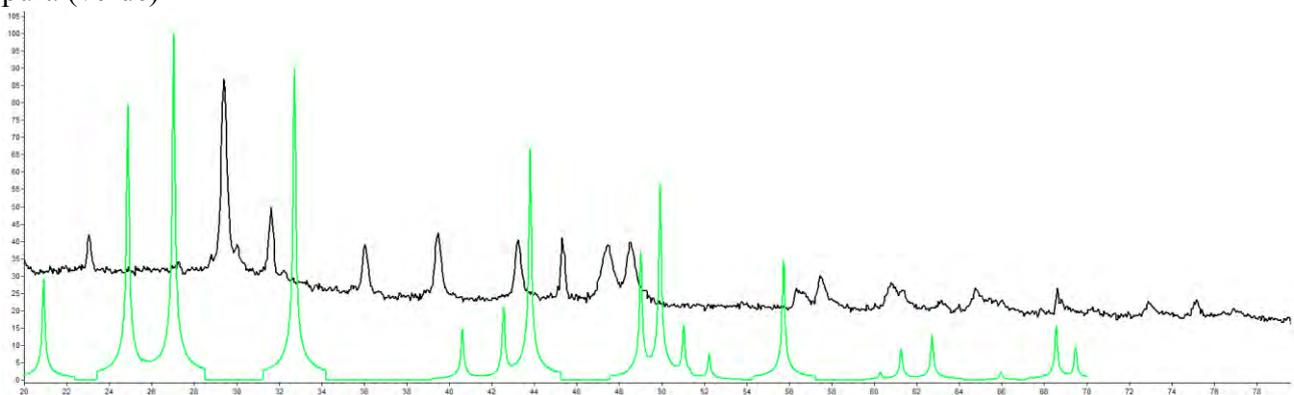
Confronto spettro PXR Campione 1 (nero) con spettro PXR simulato da cristallo singolo di calcite pura (rosso)



Confronto spettro PXRD Campione 1 (nero) con spettro PXRD simulato da cristallo singolo di aragonite pura (blu)



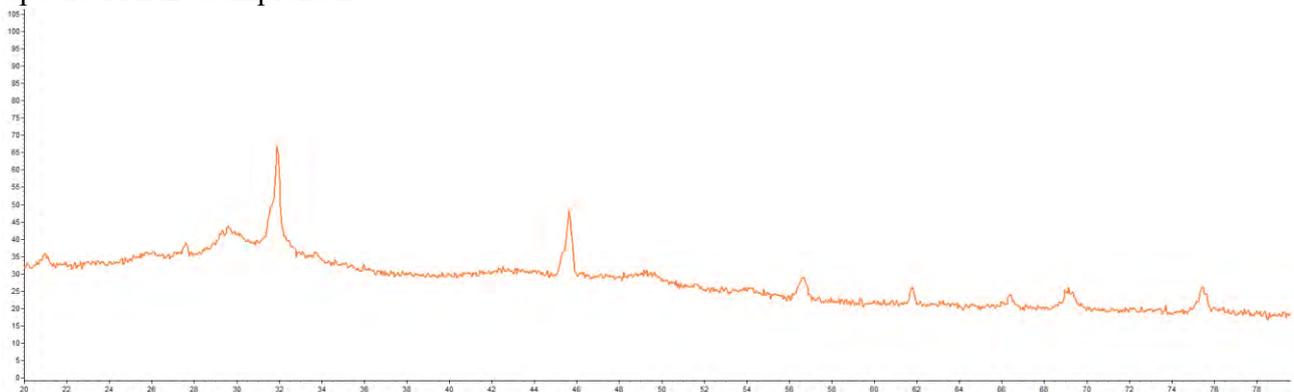
Confronto spettro PXRD Campione 1 (nero) con spettro XRD simulato da cristallo singolo di vaterite pura (verde)



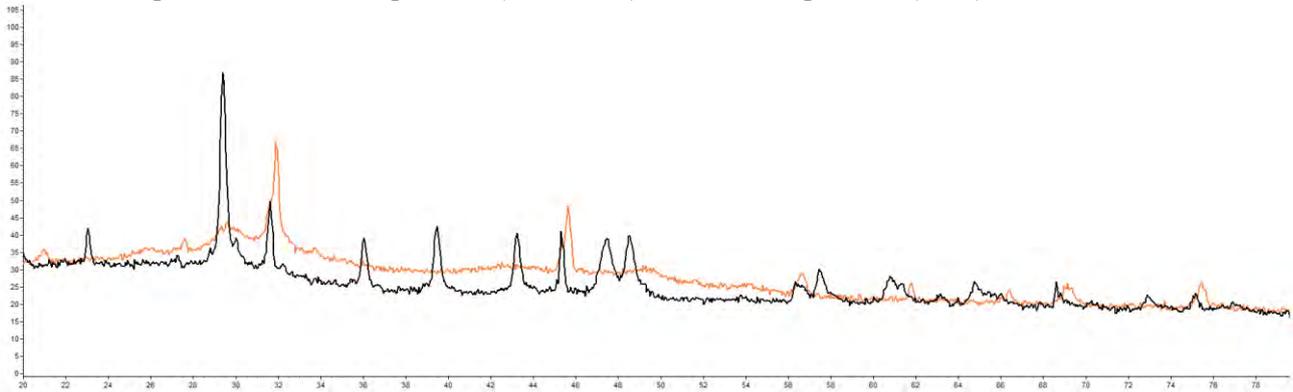
NOTE: Lo spettro di polveri (PXRD) del residuo fisso non trattato si sovrappone perfettamente con lo spettro della calcite. Questo suggerisce che dopo l'evaporazione dell'acqua la fase di carbonato presente è la calcite. Un picco (45°) non è presente nella fase della calcite pura, presumibilmente è una fase cristallina o di un sistema idrato o di un altro carbonato o di un sale diverso. Possiamo escludere la presenza di vaterite. Questa fase è molto instabile. La calcite è la fase termodinamicamente più stabile.

Campione 2: Residuo fisso trattato con EXTRAH2O e analizzato all'uscita del dispositivo a tempo zero.

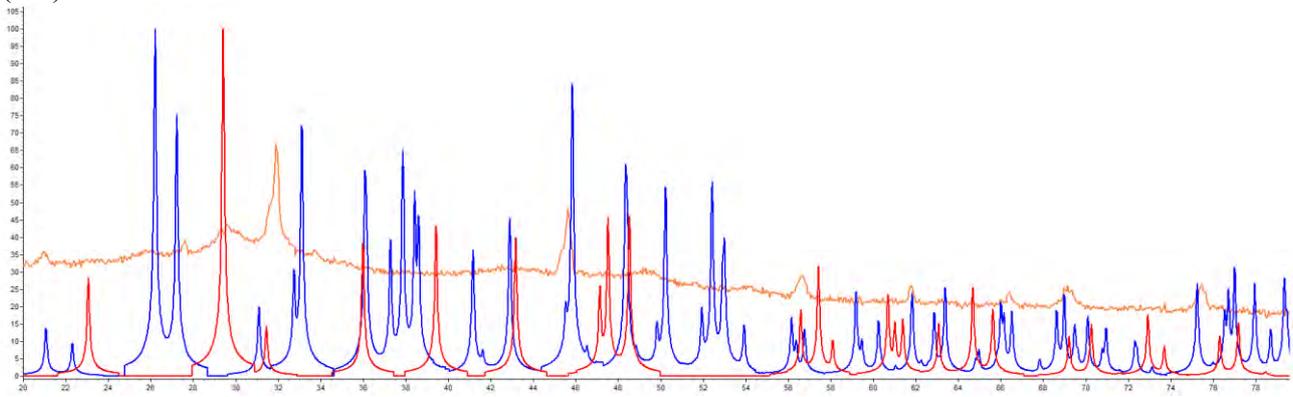
Spettro PXRD Campione 2



Confronto spettro PXRD Campione 2 (arancione) PXRD Campione 1 (nero)



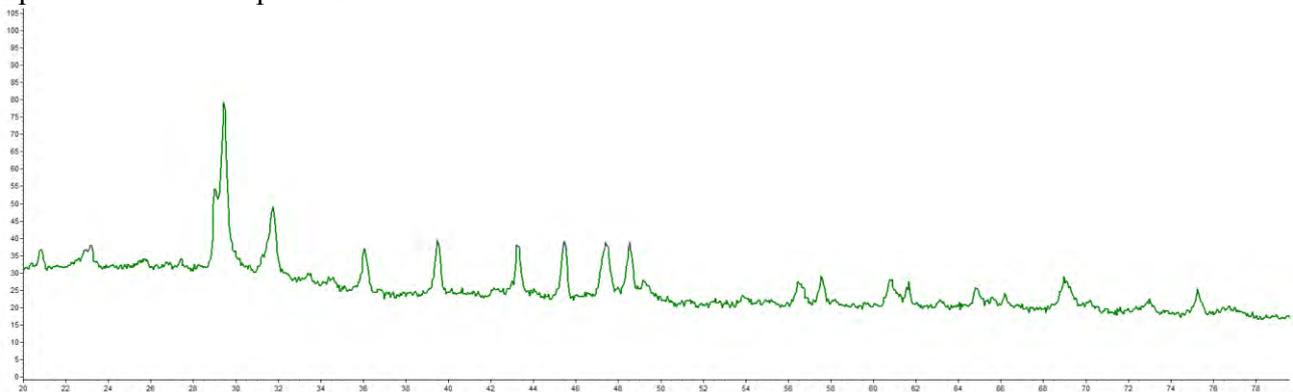
Confronto spettro PXRD Campione 2 (arancione) con PXRD calcite pura (rosso) e aragonite pura (blu)



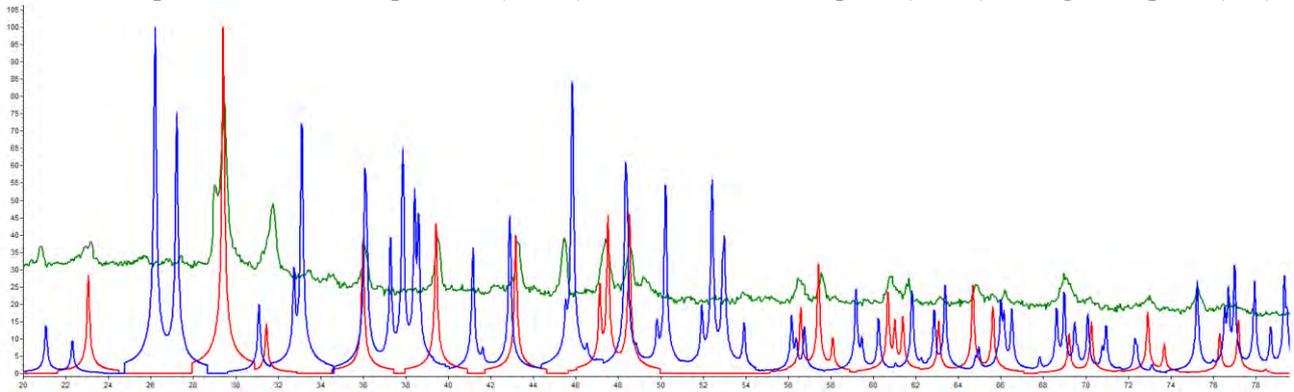
NOTE: Lo spettro del residuo fisso dopo il trattamento con EXTRAH2O (Campione 2) mostra una notevole diminuzione della cristallinità (il numero dei picchi è diminuito e i picchi sono meno affilati). Il Campione 2 è decisamente più amorfo del Campione 1 e la dimensione dei cristalliti si è notevolmente ridotta. Non si riscontra la presenza di aragonite in forma cristallina (non ci sono i picchi caratteristici della fase aragonite – spettro blu). Tuttavia la presenza di alcuni deboli picchi tra 24° - 34° fa ipotizzare la presenza di aragonite in forma “nanocristallina” in miscela con sistemi idrati. La fase calcite cristallina è scomparsa dopo il trattamento con EXTRAH2O.

Campione 3: Residuo fisso trattato con EXTRAH2O e analizzato dopo 36 h a temperatura ambiente.

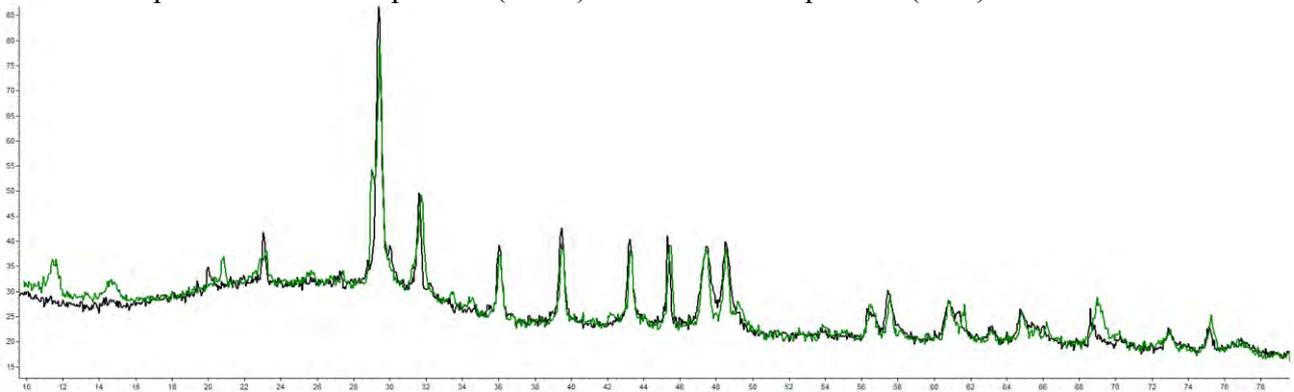
Spettro PXRD Campione 3



Confronto spettro PXRD Campione 3 (verde) con PXRD calcite pura (rosso) e aragonite pura (blu)



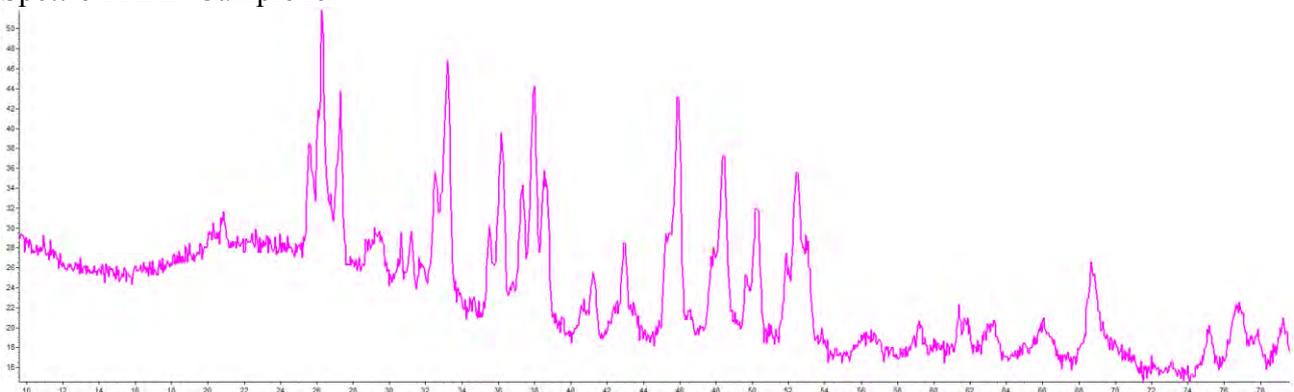
Confronto spettro PXRD Campione 3 (verde) con PXRD Campione 1 (nero)



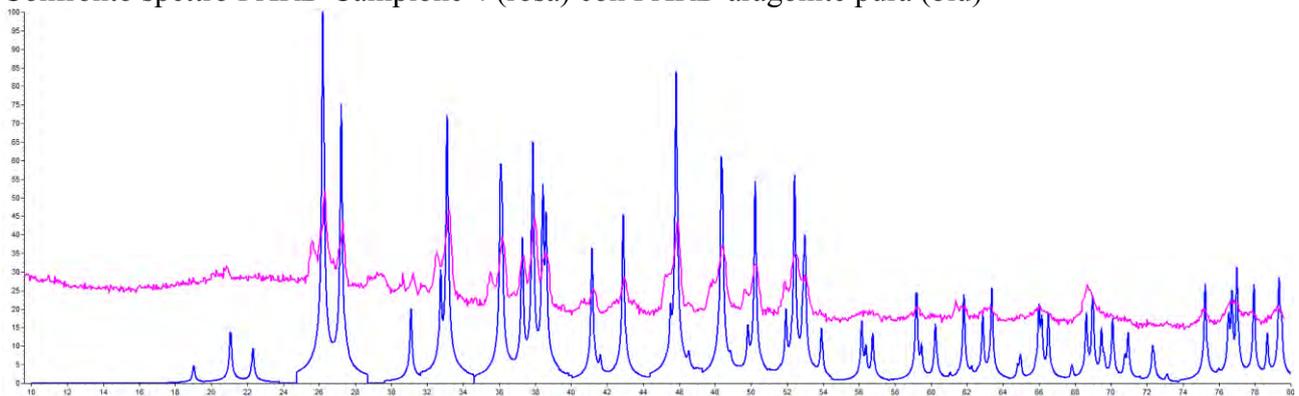
NOTE: Dopo 36 h a temperatura ambiente il Campione 3 (trattato con EXTRAH2O) mostra principalmente la presenza di calcite in forma cristallina. Lo spettro del Campione 3 è uguale allo spettro del Campione 1 (acqua non trattata). Questo dato suggerisce che il carbonato presente nell'acqua trattata con EXTRAH2O lasciata a temperatura ambiente per 36 ore tende a tornare alla forma di calcite. La presenza di alcuni picchi di diffrazione a 10° - 22° in 2-theta non associabili alla fase calcite suggerisce la formazione di altre fasi idrate di carbonato. La fase termodinamicamente più stabile, la calcite, si forma durante il periodo di “riposo” dell'acqua trattata con EXTRAH2O.

Campione 4: Residuo fisso trattato con EXTRAH2O e analizzato dopo 36 h a temperatura di 60°C .

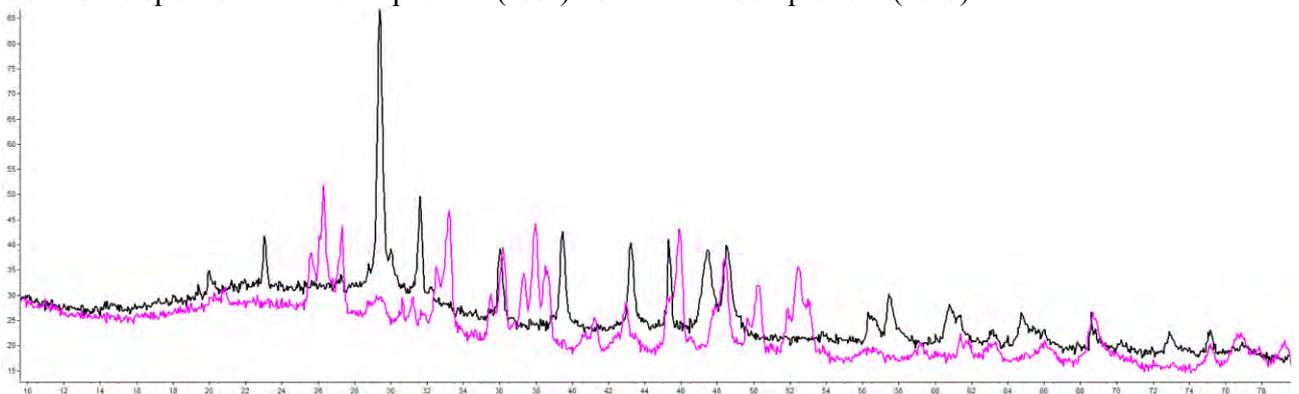
Spettro PXRD Campione 4



Confronto spettro PXRD Campione 4 (rosa) con PXRD aragonite pura (blu)



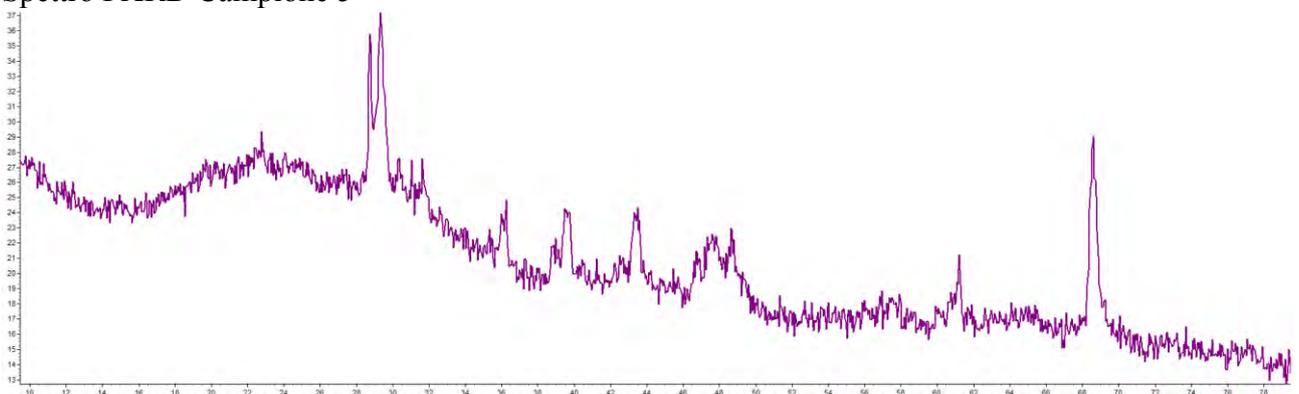
Confronto spettro PXRD Campione 4 (rosa) con PXRD Campione 1 (nero)



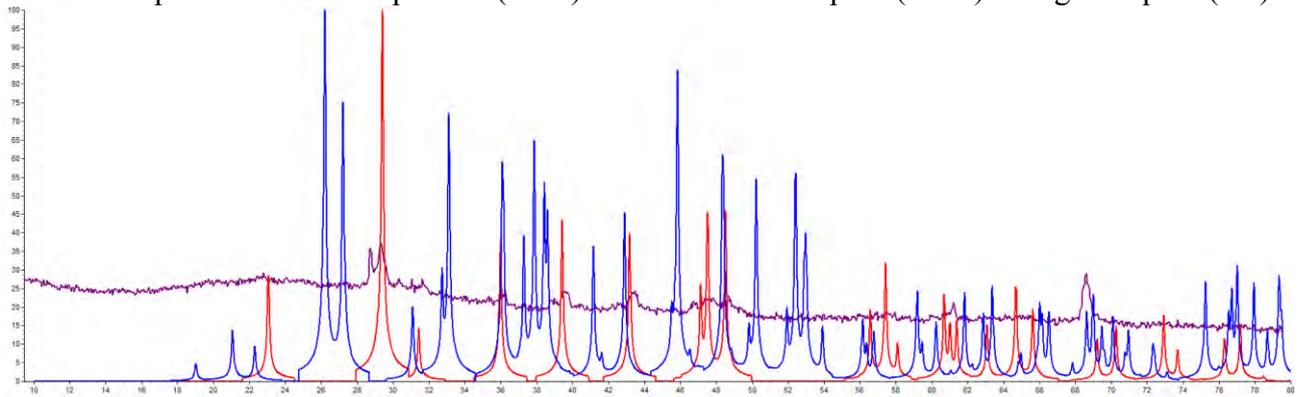
NOTE: Dopo 36 h a temperatura di 60 il Campione 4 (trattato con EXTRAH2O) mostra principalmente la presenza di aragonite in forma cristallina. Lo spettro del Campione 4 è uguale allo spettro della fase aragonite pura. E' noto che a 60°C la fase più stabile è l'aragonite. Si nota la presenza di alcuni picchi di calcite o calcite monoidrata, ma con "bassa cristallinità".

Campione 5: Residuo fisso trattato con EXTRAH2O e analizzato dopo riscaldamento a 80°C e tempo zero.

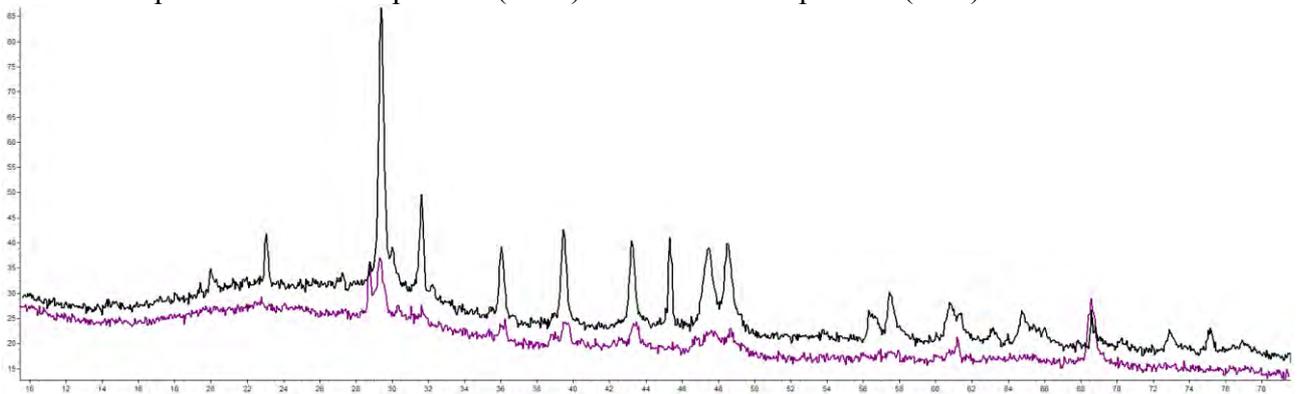
Spettro PXRD Campione 5



Confronto spettro PXRD Campione 5 (viola) con PXRD calcite pura (rosso) e aragonite pura (blu)



Confronto spettro PXRD Campione 5 (viola) con PXRD Campione 1 (nero)



NOTE: Dopo avere riscaldato il Campione 5 (trattato con EXTRAH₂O) a 80°C (nessun tempo di riposo) si ha la presenza di un residuo a bassissima cristallinità (quasi amorfo). La bassa cristallinità è evidenziata dalla presenza di pochi picchi nello spettro di polveri. Il confronto con le fasi di calcite e aragonite pure suggerisce che nel Campione 5 il carbonato cristallino sia presente come calcite. Questa ipotesi è supportata anche dal confronto con il Campione 1, dove i due Campioni mostrano un pattern di diffrazione molto simile. Il risultato non è del tutto inaspettato perché a T alte la conversione di aragonite a calcite è nota. Tuttavia questa trasformazione dovrebbe avvenire in tempi abbastanza lunghi, superiori a tempi utilizzati per portare il Campione 5 a 80°C.

Caratterizzazione dei Campioni mediante spettroscopia infrarossa (FT-IR).

I Campioni (trattati e non trattati con EXTRAH2O) sono stati sottoposti ad analisi FT-IR per valutare la presenza di calcite o aragonite a bassa cristallinità e quindi difficilmente identificabile via XRD. Le fasi pure di calcite e aragonite hanno due spettri IR differenti (Figura 2). La calcite presenta picchi diagnostici a 1404, 871 e 712 cm^{-1} , mentre l'aragonite presenta picchi diagnostici a 1446, 854, 712 e 700 cm^{-1} .

Le analisi FT-IR sono state effettuate in modalità ATR (attenuated total reflectance) su uno strumento Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™50 (range 4000-400 cm^{-1})

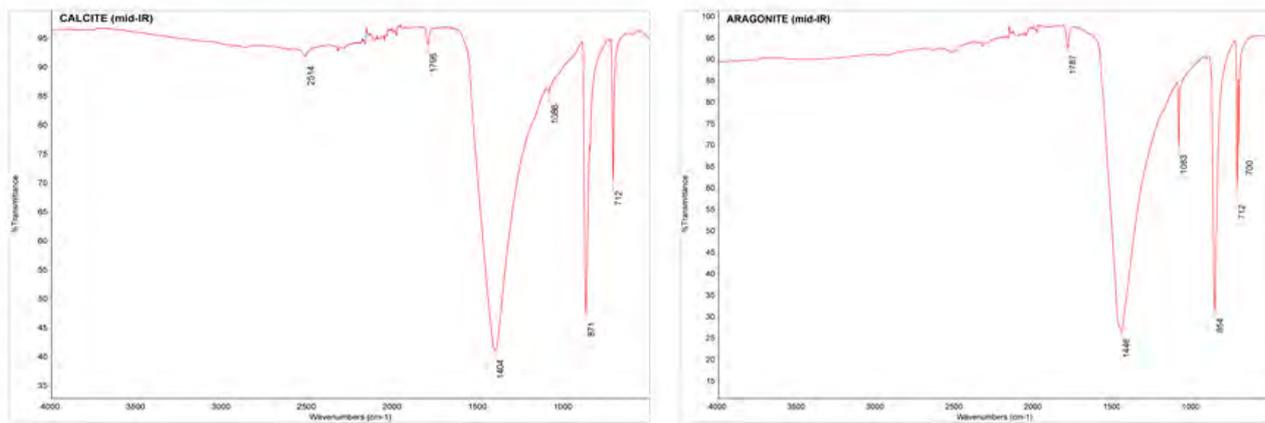
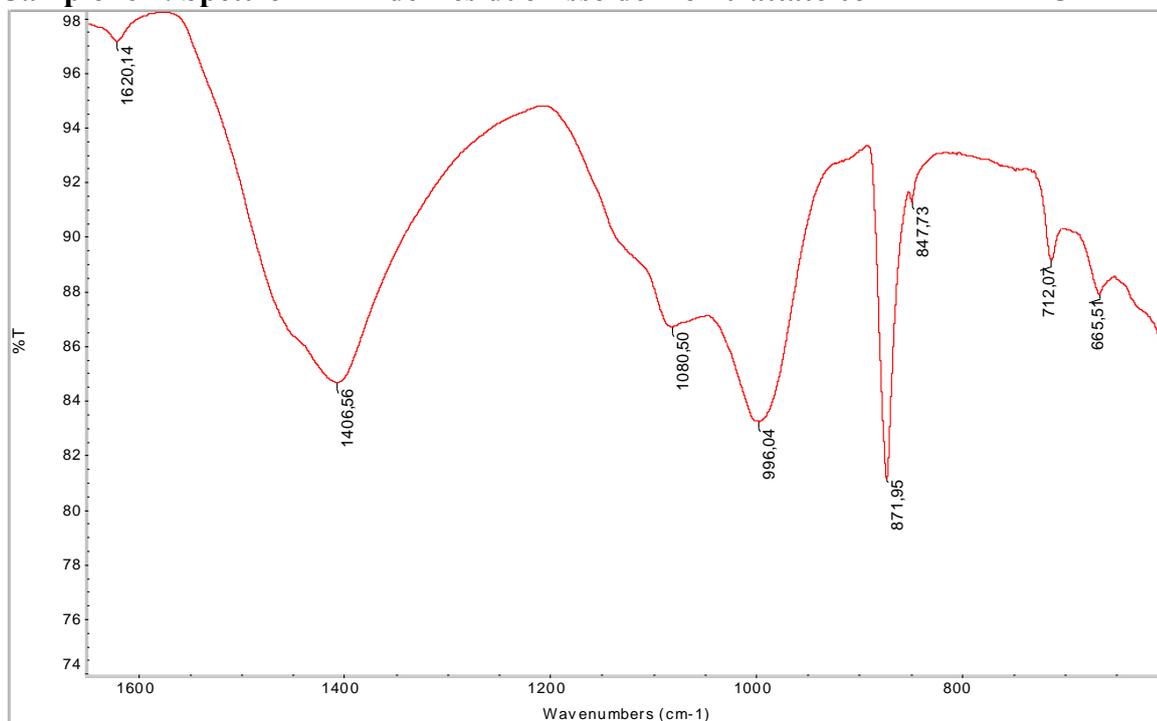


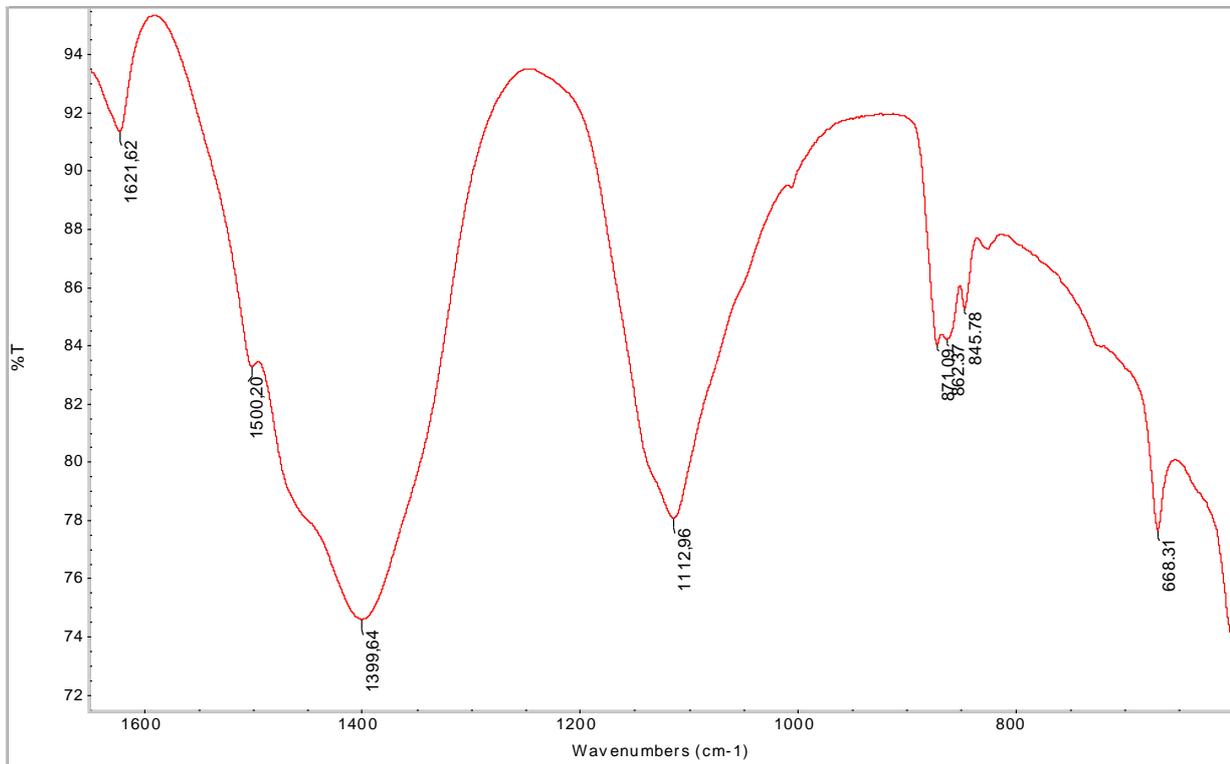
Figura 2. Spettri FT-IR di calcite e aragonite pura.

Campione 1: Spettro FT-IR del residuo fisso del non trattato con EXTRAH2O



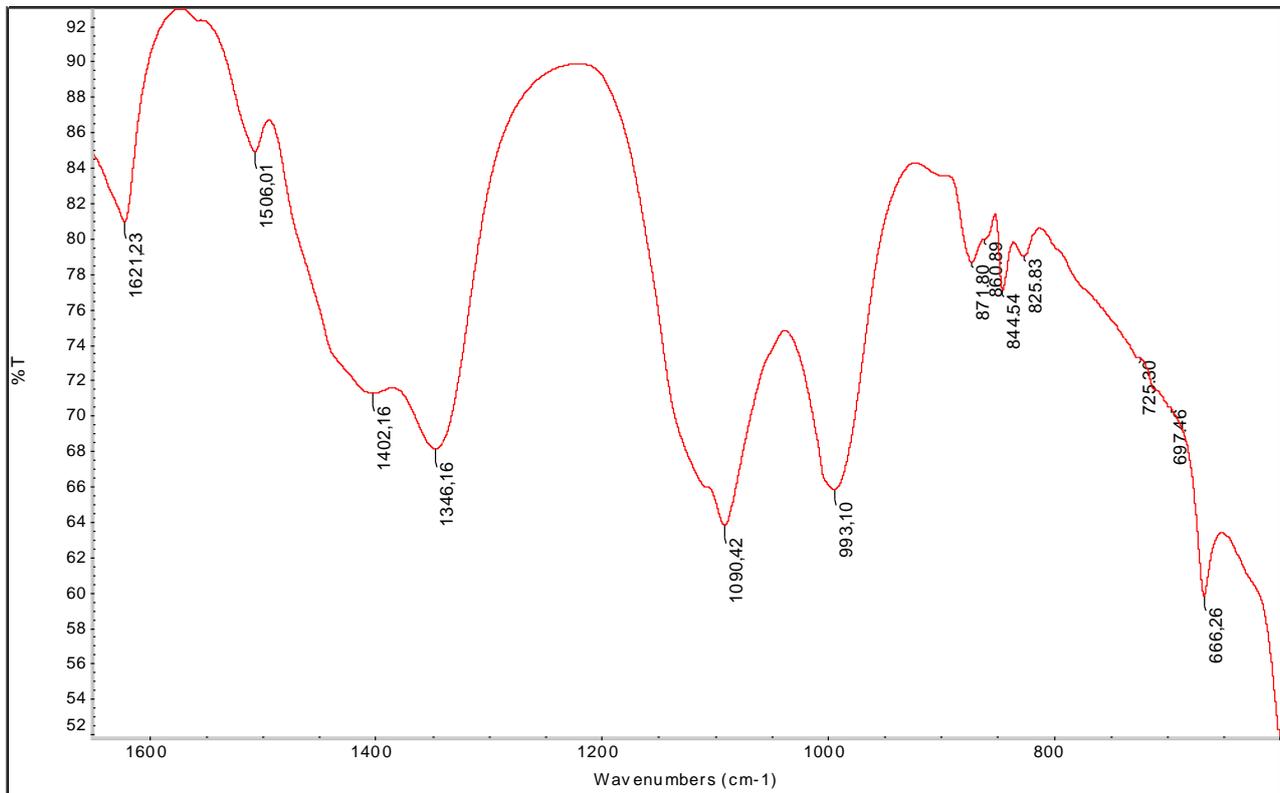
I picchi a 712 (singolo), 871 e 1406 cm^{-1} evidenziano la presenza di calcite come fase predominante nel campione di acqua non trattata. I picchi rimanenti sono di fasi idrate o di altri sali.

Campione 2: Spettro FT-IR del residuo fisso trattato con EXTRAH2O e analizzato all'uscita del dispositivo a tempo zero.



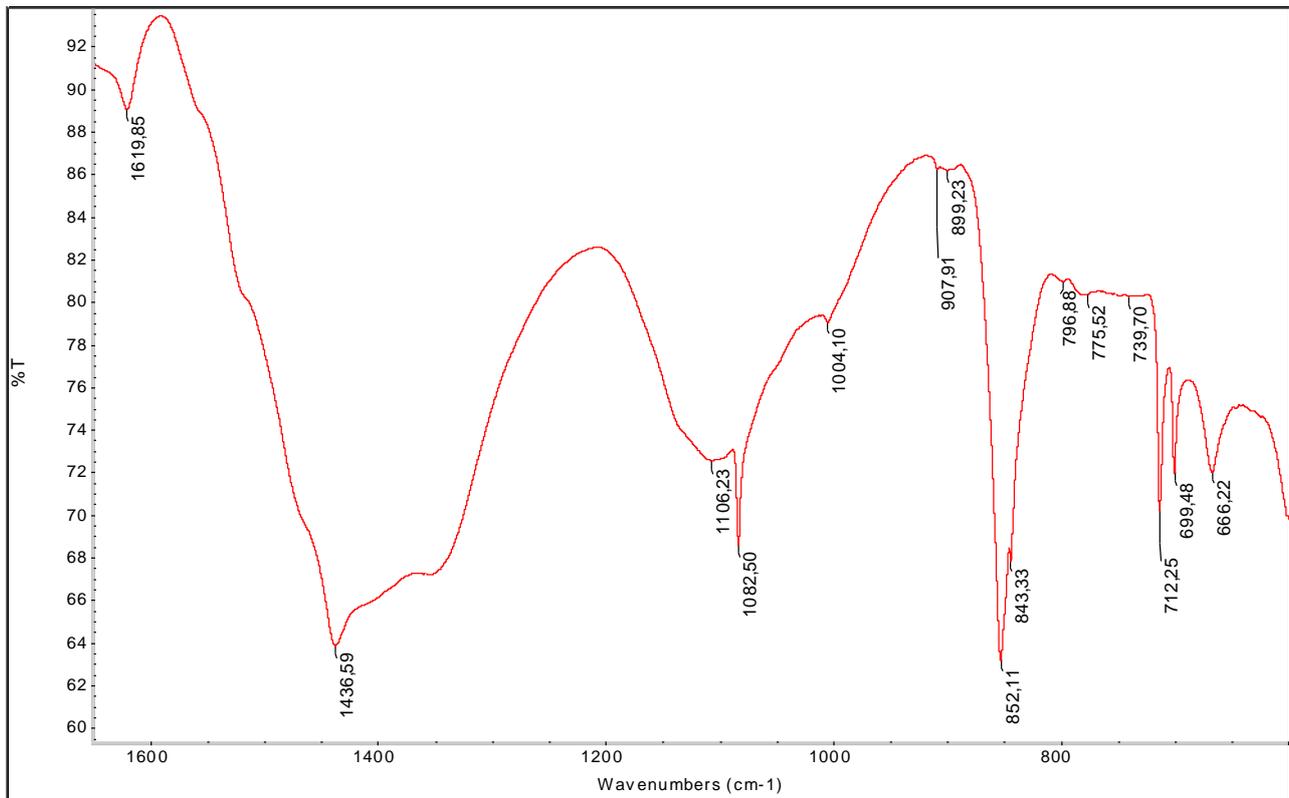
Il picco a 845 cm^{-1} suggerisce la presenza della fase aragonite in miscela con la calcite (871 cm^{-1}). La spalla dopo il picco a 1400 è a 1460 cm^{-1} , valore simile alla vibrazione dell'aragonite. La scomparsa del picco a 712 cm^{-1} è interpretata come la presenza di una forte componente amorfa di carbonato di calcio (come evidenziato dall'analisi PXR). E' ipotizzabile una miscela di calcite/aragonite a bassa cristallinità con la presenza di fasi idrate.

Campione 3: Spettro FT-IR del residuo fisso trattato con EXTRAH2O e analizzato dopo 36 h a temperatura ambiente.



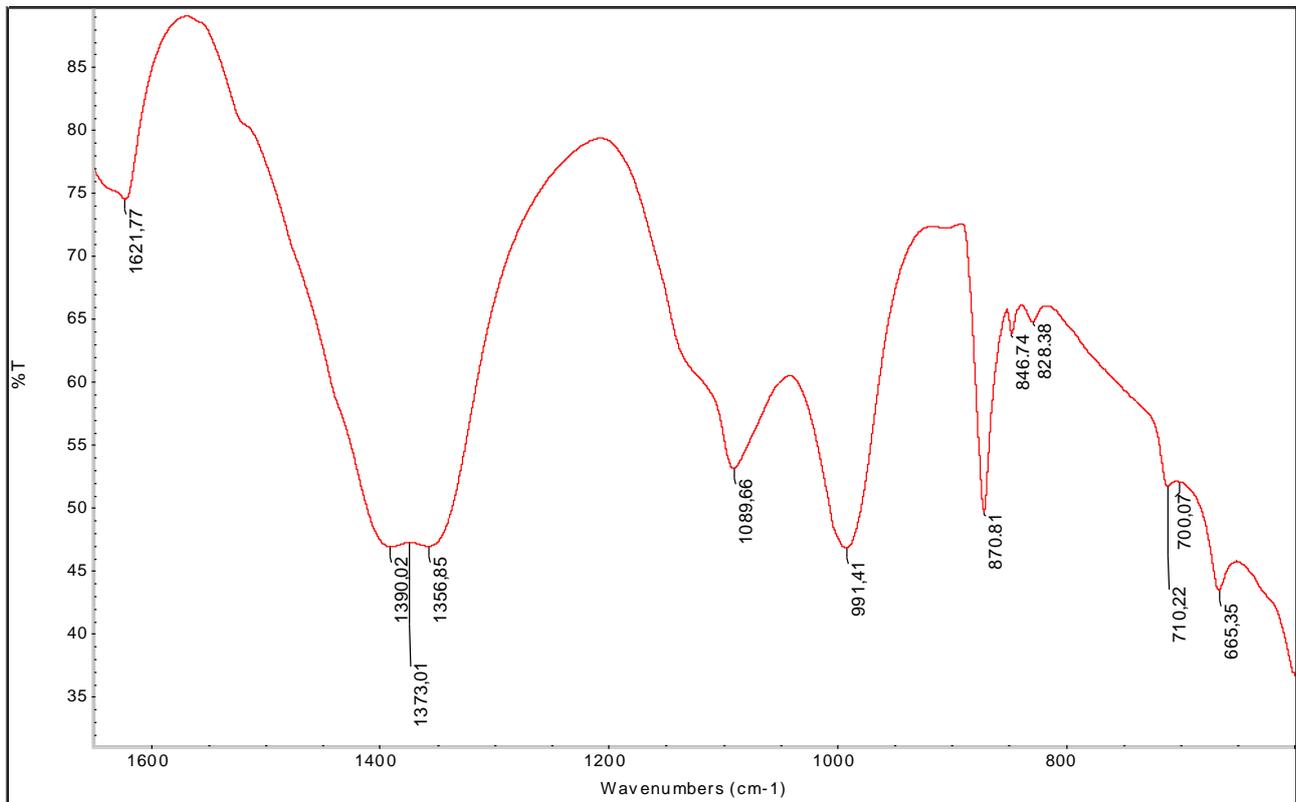
Lo spettro FT-IR del Campione 3 mostra forti analogie con quello del Campione 2 nella zona a 800 cm^{-1} , quindi la presenza di una miscela complessa di calcite/aragonite/sali idrati, dove la calcite è predominante. La scomparsa del picco a 712 cm^{-1} è interpretata come la presenza di una componente a bassa cristallinità.

Campione 4: Spettro FT-IR del residuo fisso trattato con EXTRAH2O e analizzato dopo 36 h a temperatura di 60°C.



Lo spettro FT-IR del Campione 4 mostra come il residuo fisso dopo il trattamento con EXTRAH2O e un riscaldamento a 60°C per 36 ore porta alla formazione di aragonite con i suoi picchi diagnostici a 1436, 852, 712 e 700 cm^{-1} . La fase è cristallina.

Campione 5: Residuo fisso trattato con EXTRAH2O e analizzato dopo riscaldamento a 80°C e tempo zero



Lo spettro del Campione 5 evidenzia la presenza di calcite (picchi diagnostici 870 e 710 cm⁻¹) in miscela di composti idrati e aragonite.

Conclusioni.

- Il trattamento con EXTRAH2O aumenta il contenuto “amorfo” del residuo fisso.
- Nel campione a tempo zero non c’è una evidenza netta della formazione di sola aragonite durante il trattamento con EXTRAH2O. Si vede una forte riduzione di cristallinità e si ipotizza la presenza di una miscela di calcite/aragonite/fasi idrate.
- Nel campione trattato, ma lasciato a temperatura ambiente per 36 h la fase principale è la calcite in miscela con sistemi idrati e parte amorfa.
- Nel campione trattato, ma scaldato a 60°C per 36 h la fase principale è l’aragonite. Nel periodo di 36 h l’aragonite si sarebbe dovuta trasformare in calcite (polimorfo più stabile), ma questa trasformazione non si è verificata.
- Nel campione trattato, ma scaldato a 80°C e analizzato a tempo zero, la fase principale è la calcite in miscela con aragonite e fasi idrate. La cristallinità è bassa. La cinetica di trasformazione avrebbe dovuto favorire la formazione di aragonite mentre la termodinamica la calcite.
- Il trattamento dell’acqua con EXTRAH2O aumenta il contenuto di “amorfo” e la presenza di possibili forme idrate. Questa condizione potrebbe essere responsabile di un aumento di solubilità del carbonato di calcio in acqua con relativa diminuzione di accumulo di residuo fisso su “superfici esterne”.