

|                                     |                        |
|-------------------------------------|------------------------|
| <b>DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO</b> | <b>102021000021248</b> |
| <b>Data Deposito</b>                | <b>05/08/2021</b>      |
| <b>Data Pubblicazione</b>           | <b>05/02/2023</b>      |

**Classifiche IPC**

| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| G              | 01            | N                  | 27            | 22                 |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| G              | 01            | R                  | 27            | 26                 |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| H              | 01            | G                  | 9             | 048                |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| H              | 01            | G                  | 9             | 07                 |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| H              | 01            | G                  | 9             | 22                 |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| H              | 01            | G                  | 11            | 02                 |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| H              | 01            | G                  | 11            | 04                 |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| H              | 01            | G                  | 11            | 08                 |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| H              | 01            | G                  | 9             | 28                 |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| G              | 01            | N                  | 27            | 416                |
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| G              | 01            | N                  | 33            | 18                 |

**Titolo**

Sensore elettrochimico di biofilm

DESCRIZIONE dell'Invenzione Industriale dal titolo:  
"Sensore elettrochimico di biofilm"  
appartenente a ALVIM S.r.l, di nazionalità Italiana,  
con sede legale in Piazza De Calboli 1, 16161 Genova  
5 (Italy), P.IVA IT02132890993

\*\*\*\*\*

#### TESTO DELLA DESCRIZIONE

La presente invenzione ha per oggetto un sensore  
10 elettrochimico per il monitoraggio della  
proliferazione di biofilm in sistemi a contatto con  
liquidi, come, ad esempio, condutture, serbatoi, ecc  
ed in cui il sensore rileva il biofilm sulla propria  
superficie.

15 Con il termine biofilm si fa, generalmente,  
riferimento allo strato di microorganismi che ricopre  
qualunque superficie a contatto con acqua o altri  
liquidi. In ambito civile ed industriale tale  
fenomeno biologico causa numerose problematiche, che  
20 vanno dall'accelerazione dei processi di corrosione  
dei materiali metallici, alla perdita di efficienza  
degli scambiatori di calore, alla contaminazione dei  
prodotti e molto altro. Ne deriva la necessità di  
porre in essere adeguate misure volte al contrasto di  
25 questo fenomeno. A tal fine, risulta essenziale poter  
disporre di un'indicazione tempestiva circa la  
crescita del biofilm, possibilmente sin dalle sue  
primissime fasi.

In risposta a questa necessità, nel corso degli  
30 anni sono stati sviluppati numerosi sensori di  
biofilm, basati su diverse tecniche, quali  
misurazioni ottiche, di scambio termico, ultrasuoni,  
etc. Tra i dispositivi che hanno mostrato maggiore

specificità, sensibilità ed affidabilità, vi sono sicuramente quelli basati su tecniche elettrochimiche. In particolare alcuni di essi, come ad es. i sensori ALVIM della titolare, sono in grado 5 di rilevare la crescita di questo strato batterico sfruttando l'alterazione, indotta dal biofilm, della kinetica di alcune reazioni evolventi sulla superficie metallica dell'elettrodo di lavoro del sensore stesso. Tali sensori sono descritti, ad 10 esempio, nel documento "Exploiting a new electrochemical sensor for biofilm monitoring and water treatment optimization", G Pavanello et al. - Water research, 2011 - Elsevier.

Questi dispositivi sono fondamentalmente celle a 15 tre elettrodi, ovvero elettrodo di lavoro, elettrodo di riferimento e controelettrodo. L'elettrodo di lavoro, su cui viene monitorata la crescita del biofilm, è solitamente costituito da una lega "passiva" (ad es. acciaio inossidabile o titanio), 20 mentre gli altri due elettrodi ausiliari sono spesso fusi in un singolo elettrodo, che svolge contemporaneamente il ruolo di controelettrodo e pseudo-riferimento, normalmente costituito da materiali del tipo "anodo sacrificale", quali lo 25 zinco.

Al fine di rilevare le anzidette alterazioni delle kinetiche di reazione sulla superficie dell'elettrodo di lavoro indotte dalla formazione di biofilm, un potenziale costante od una corrente 30 costante vengono prefissati all'elettrodo di lavoro. Nel primo caso, come effetto della graduale formazione del biofilm, la corrente richiesta varia nel tempo. Nel secondo caso, come effetto della

graduale formazione del biofilm, la necessaria tensione varia nel tempo.

Come sopra accennato, i suddetti sensori elettrochimici di biofilm offrono una serie di 5 indubbi vantaggi, tuttavia, in determinati casi, possono presentare alcune limitazioni.

Una di queste limitazioni può essere rappresentata dall'impiego di materiali del tipo "anodo sacrificale", quali lo zinco, per il 10 controelettodo. Oltre ad una potenziale riduzione della vita del sensore di biofilm, ciò può determinare reazioni con sostanze chimiche utilizzate nei processi industriali, interferendo con il funzionamento del sensore stesso, o introdurre nel 15 liquido di processo indesiderati ioni metallici.

Nel caso di installazione in località remota, inoltre, gli interventi di pulizia degli elettrodi eventualmente necessari possono risultare complessi ed onerosi. La possibilità, per questo tipo di 20 sensori, di "autopulirsi", offrirebbe, pertanto, un indubbio vantaggio.

La presente invenzione si propone di superare i suddetti problemi mediante l'impiego di sensori elettrochimici di biofilm dotati di elettrodi con 25 coating a base di ossidi metallici misti (a volte indicati come MMO, composti da diversi elementi quali, a titolo esemplificativo e non esaustivo, iridio, rutenio, platino, rodio e tantalio, applicati solitamente su titanio o, più raramente, su tantalio) 30 con la funzione di elettrodo di lavoro e/o elettrodo di riferimento e/o controelettrodo e/o elettrodo di servizio, quest'ultimo destinato agli scopi discussi di seguito. L'applicazione del coating avviene

soltamente tramite immersione dell'elettrodo in una soluzione di sali dei metalli nobili precedentemente menzionati. Successivamente, in atmosfera ad alta temperatura, avviene la trasformazione di questi sali 5 in ossidi ceramici. Lo spessore finale del coating varia a seconda del carico di metallo nobile e, solitamente, è dell'ordine di alcuni micron.

Tali coating, sviluppati a partire dagli anni '60 del secolo scorso, presentano proprietà 10 catalitiche per quanto riguarda diversi tipi di reazioni, sia anodiche che catodiche, e sono estremamente duraturi e stabili nel tempo. In virtù dei vantaggi offerti, in molti ambiti hanno gradualmente sostituito materiali meno performanti, 15 come la grafite. Attualmente sono impiegati in svariate applicazioni, che spaziano dall'industria chimica alla protezione catodica.

Essendo i suddetti coating sostanzialmente non soggetti a corrosione anche in condizioni estreme, la 20 loro applicazione agli elettrodi menzionati permette di prolungare la durata degli stessi.

Nel caso dell'elettrodo di riferimento, l'innovazione proposta permette anche di avere un elettrodo particolarmente resistente, con potenziale 25 adeguatamente stabile nel tempo, ed economicamente più vantaggioso rispetto ad altre soluzioni presenti sul mercato.

Per quanto riguarda, infine, il controelettrodo (anche nel caso in cui questo svolga 30 contemporaneamente la funzione di "pseudoriferimento"), i suddetti coating permettono di sostituire vantaggiosamente materiali del tipo "anodo

sacrificale", prolungando così la vita del sensore di biofilm, ed evitando inquinamenti da ioni metallici.

In virtù delle caratteristiche precedentemente elencate, i coating discussi possono permettere 5 l'applicazione temporanea di opportune ed elevate correnti elettriche, volte ad eliminare (sia come conseguenza diretta della corrente applicata, sia a causa di prodotti ossidanti generati da reazioni elettrochimiche sulla superficie dell'elettrodo) un 10 preesistente biofilm, permettendo così di effettuare una "autopulizia in loco" dell'elettrodo di lavoro e/o dell'elettrodo di riferimento e/o del controelettrodo, senza danni per l'elettrodo oggetto del trattamento. Tale trattamento può essere 15 effettuato con l'ausilio o meno di un elettrodo di servizio, atto a supportare l'erogazione delle correnti necessarie. Come precedentemente menzionato, la possibilità di effettuare l'autopulizia di uno o più elettrodi rappresenta un notevole vantaggio, 20 riducendo o, addirittura, eliminando completamente, la necessità di ulteriori interventi di pulizia.

Le ulteriori caratteristiche ed i perfezionamenti sono oggetto delle sottorivendicazioni.

25 Le caratteristiche dell'invenzione, ed i vantaggi da essa derivanti, risulteranno con maggiore evidenza dalla seguente descrizione dettagliata delle figure allegate, in cui:

La fig. 1 mostra un sensore secondo una forma 30 attuativa dell'invenzione.

La fig. 2 mostra l'andamento in funzione del tempo della corrente tra elettrodo di lavoro e controelettrodo con sensore di biofilm connesso ad un

potenziostato (a) e della tensione fra elettrodo di riferimento e elettrodo di lavoro con sensore di biofilm connesso ad un intensiostato (b).

Le fig. 3 e 4 mostrano esempi di connessioni tra 5 elettrodi per la rilevazione, rispettivamente, di una tensione o di una corrente funzione del grado dell'alterazione indotta dal biofilm sulla cinetica delle reazioni evolventi sulla superficie dell'elettrodo di lavoro di un sensore secondo 10 l'invenzione.

La fig. 5 mostra un esempio di connessione che sfrutta un elettrodo di servizio per la pulizia dell'elettrodo di lavoro del sensore secondo 15 l'invenzione.

Le fig. 6 e 7 mostrano un diagramma a blocchi di 20 un dispositivo di controllo degli elettrodi di un sensore secondo l'invenzione con controllo della tensione di polarizzazione del sensore secondo l'invenzione.

Le fig. 8 e 9 mostrano un diagramma a blocchi di 25 un dispositivo di controllo degli elettrodi di un sensore secondo l'invenzione con controllo della corrente circolante tra elettrodo di lavoro e controelettrodo del sensore secondo l'invenzione.

25

Per meglio comprendere il principio alla base del funzionamento del sensore di cui alla presente invenzione viene di seguito brevemente discusso il funzionamento di una cella elettrochimica.

Una cella elettrochimica è normalmente 30 costituita da un elettrodo di riferimento, un elettrodo di lavoro e un controelettrodo immersi in un liquido salino. Sfruttando un opportuno circuito

elettrico di controllo, è possibile far circolare una corrente tra elettrodo di lavoro e controelettrodo, tale da mantenere costante il potenziale imposto tra elettrodo di lavoro e riferimento o, al contrario, 5 misurare la differenza di potenziale tra elettrodo di lavoro e riferimento, una volta fissata la corrente circolare tra elettrodo di lavoro e controelettrodo.

Quando un biofilm si forma sull'elettrodo di lavoro, si ha su questo elettrodo una alterazione 10 della cinetica di reazione dell'ossigeno (la depolarizzazione del processo catodico, che determina un incremento dei processi corrosivi).

La valutazione della velocità di riduzione dell'ossigeno può, quindi, fornire una misura della 15 maggiore corrosività indotta dalla formazione di biofilm.

D'altra parte la cinetica del processo catodico può essere quantificata determinando il valore della densità di corrente che attraversa un elettrodo 20 mantenuto ad un potenziale catodico prefissato tramite un potenziostato o, equivalentemente, il valore del potenziale di un elettrodo soggetto ad un flusso di corrente catodica prefissato tramite un intensiostato.

25 Come descritto nel documento Mollica et al. "On oxygen reduction depolarisation induced by biofilm growth on stainless steel in seawater", European Federation of Corrosion, publication n. 22, 1997, The Institute of Materials, London, p. 51-65 e Faimali et 30 al. "Electrochemical activity and bacterial diversity of natural marine biofilm in laboratory closed-systems, Biochemistry 78, 30-38, 2010, la densità di corrente catodica  $i(E,t)$  misurata al tempo  $t$  su un

campione di acciaio inossidabile esposto all'azione dell'acqua di mare è, infatti, legata al potenziale catodico imposto  $E$  dalla seguente relazione:

$$i(E, t) = i_1(E) + [i_2(E) - i_1(E)] \cdot \Theta(t)$$

5 dove  $i_1(E)$  è la densità di corrente misurata sulla frazione pulita del campione e  $i_2(E)$  è la densità di corrente misurata sulla frazione  $\Theta(t)$  del campione coperta dal biofilm (con  $0 \leq \Theta(t) \leq 1$ ).

10 Analoga relazione si ottiene esplicitando il potenziale catodico  $E$  in funzione della densità di corrente di polarizzazione  $i$  e le tensioni catodiche  $E_1(i)$  e  $E_2(i)$  misurate su frazioni pulite e coperte di biofilm del campione.

15 Le figure 2a e 2b mostrano, rispettivamente, il tipico andamento delle densità di corrente catodica  $i$  misurate al potenziale fisso  $E$  e i potenziali  $E$  misurati con corrente catodica fissa durante la crescita di un biofilm (Si noti che con "I" si indica la corrente totale, mentre con "i" la densità di 20 corrente).

25 Fissando la corrente catodica di polarizzazione e misurando la tensione catodica oppure fissando la tensione di polarizzazione  $E$  e misurando la corrente catodica è, pertanto, possibile determinare la percentuale di biofilm che copre un determinato campione come schematicamente mostrato in Fig. 3 e 4.

30 In queste figure è mostrato anche un ulteriore elettrodo, detto di servizio, collegabile individualmente, o a gruppi, a ciascuno degli altri elettrodi per il tramite di un circuito elettrico in grado di erogare una corrente per l'autopulizia locale del o degli elettrodi. La Fig. 5 mostra un

esempio in cui l'elettrodo di servizio è collegato con l'elettrodo di lavoro.

In una configurazione vantaggiosa, l'elettrodo di riferimento e il contro elettrodo, indicati 5 separati nelle figure precedenti, possono anche vantaggiosamente formare un unico elettrodo avente la funzione di controelettrodo e pseudo riferimento realizzando così un sensore più semplice e maneggevole come quello della forma attuativa 10 mostrata in Fig. 1.

Il sensore 1 mostrato in questa figura comprende, ad una estremità, un elettrodo di lavoro 101, un controelettrodo 201, avente funzione anche di elettrodo di riferimento, e un elettrodo di servizio 15 301 affiancati con interposizione di elementi isolanti. Nell'esempio illustrato ciascun elettrodo risulta planare, ed il connettore 601 permette di installare il sensore nel processo, ad esempio in una conduttura o in un serbatoio. La forma planare non è 20 limitativa e la detta forma può essere modificata in relazione alle necessità contingenti di impiego del sensore. L'estremità opposta a quella che alloggia gli elettrodi contiene l'elettronica necessaria per il controllo del sensore ed il connettore 501 per 25 l'intefaccia con un dispositivo esterno di lettura e alimentazione.

Per quanto riguarda i materiali, gli elettrodi sono tipicamente in titanio o tantalio rivestiti con coating a base di ossidi metallici misti, tipicamente 30 di metalli nobili quali iridio, rutenio, platino, rodio, tantalio o niobio.

Il coating, che ha tipicamente uno spessore compreso tra 0,1 e 50 micron, preferibilmente 2,5

micron  $\pm$  10%, può essere vantaggiosamente applicato tramite un procedimento che comprende immergere inizialmente l'elettrodo in una soluzione che include sali di uno o più metalli nobili quali, ad esempio, 5 iridio, rutenio, platino, niobio, rodio, tantalio e successivamente assoggettare l'elettrodo ad alta temperatura per consentire la trasformazione dei sali in ossidi ceramici.

Il supporto in titanio/tantalio garantisce 10 un'ottima resistenza, una buona conducibilità elettrica e può essere facilmente lavorato in svariate forme. I rivestimenti a base di ossidi metallici misti presentano proprietà catalitiche per quanto riguarda diversi tipi di reazioni, sia 15 anodiche che catodiche, e sono estremamente duraturi e stabili nel tempo in quanto scarsamente soggetti a corrosione.

Tutti gli elettrodi possono essere rivestiti con 20 tali ossidi gli uni indipendentemente dagli altri. Può cioè esistere una configurazione in cui solo l'elettrodo di lavoro è rivestito oppure il solo controelettrodo lo è o entrambi lo sono come pure situazioni in cui solo l'elettrodo di riferimento è rivestito oppure questo elettrodo è rivestito e lo è 25 anche l'elettrodo di lavoro e/o il controelettrodo. Lo stesso per quanto riguarda l'elettrodo di servizio che può essere anch'esso rivestito al pari degli altri elettrodi, da solo o in una delle configurazioni precedenti.

30 I coating, per la loro caratteristica di resistenza sia elettrica che meccanica, possono consentire l'applicazione temporanea di opportune ed elevate correnti elettriche volte ad eliminare (sia

come conseguenza diretta della corrente applicata, sia a causa di prodotti ossidanti generati da reazioni elettrochimiche sulla superficie dell'elettrodo) un preesistente biofilm, permettendo così di effettuare una "autopulizia in loco" dell'elettrodo di lavoro e/o dell'elettrodo di riferimento e/o del controelettrodo, senza danni per l'elettrodo oggetto del trattamento.

Tale trattamento può essere effettuato con l'ausilio o meno di un elettrodo di servizio atto a supportare l'erogazione delle correnti necessarie.

La possibilità di effettuare l'autopulizia di uno o più elettrodi rappresenta un notevole vantaggio che riduce o, addirittura, elimina del tutto la necessità di manutenzione.

Per quanto riguarda la strumentazione necessaria per rilevare la crescita di un biofilm sfruttando i sensori dotati degli elettrodi descritti in precedenza, può essere vantaggiosamente impiegato un dispositivo con circuito potenziostatico. Con riferimento alla Fig. 6, il dispositivo comprende un terminale 2 per l'input di una tensione di polarizzazione  $E_i$ , un circuito a retroazione 3 per il mantenimento di detta tensione di polarizzazione fra elettrodo di lavoro 101 e elettrodo di riferimento 401, nel caso di configurazione con controelettrodo e elettrodo di riferimento separati, oppure tra elettrodo di lavoro 101 e controelettrodo 201, quando questo assume anche la funzione di pseudo riferimento, un circuito di rilevazione della corrente 4 che scorre tra elettrodo di lavoro 101 e controelettrodo 201 e un circuito generatore 5 connettibile manualmente o tramite interruttori 6,

6', 6'' fra coppie di elettrodi del sensore 1 per temporaneamente erogare una corrente per la pulizia degli elettrodi.

Il circuito a retroazione 3, che può essere ad 5 operazionale come mostrato in Fig. 7, ha il compito di mantenere la tensione di polarizzazione costante fra elettrodo di lavoro 101 e elettrodo di riferimento 401.

Il circuito rilevatore di corrente 4 può essere, 10 ad esempio, un amplificatore 204 che permette di rilevare le differenze di potenziale ai capi di un resistore 104 in serie all'elettrodo di lavoro 101 come mostrato in Fig. 7.

In alternativa al circuito potenziostatico, può 15 essere impiegato un dispositivo a circuito intensiostatico come quello mostrato in Fig. 8.

In questo caso l'ingresso in tensione 2 è utilizzato per l'impostazione di una corrente di polarizzazione del sensore tramite un circuito a 20 retroazione 3 per il mantenimento di detta corrente di polarizzazione fra elettrodo di lavoro 101 e controelettrodo 201. La corrente può essere rivelata con resistore in serie 104 e amplificatore 204 come indicato nell'esempio precedente. Completa il 25 dispositivo un circuito 7, ad esempio ad amplificatore 107, di rilevazione della tensione presente tra elettrodo di lavoro 101 e elettrodo di riferimento 401, nel caso di configurazione con controelettrodo e elettrodo di riferimento separati, oppure tra elettrodo di lavoro 101 e controelettrodo 30 201, quando questo assume anche la funzione di pseudo riferimento, e un circuito generatore 5 connettibile manualmente o tramite interruttori fra coppie di

elettrodi del sensore per temporaneamente erogare una corrente per la pulizia degli elettrodi.

Nelle configurazioni mostrate in Fig. 6 e 8, il circuito generatore 5 è vantaggiosamente previsto per 5 essere connesso fra elettrodo di servizio 301 e uno o più dei restanti elettrodi 101, 201, 401 del sensore 1 per la pulizia di detti elettrodi.

A tal fine il generatore 5 può essere configurato per l'erogazione temporanea di una 10 corrente elettrica tale da indurre una corrispondente densità di corrente sulla superficie dell'elettrodo oggetto del trattamento di pulizia, ad esempio, compresa nell'intervallo  $1 \div 100 \text{ mA/cm}^2$ .

Gli elettrodi e il dispositivo rivelatore 15 possono essere vantaggiosamente integrati nel medesimo dispositivo oppure essere entità separate.

Il dispositivo di rivelazione può essere vantaggiosamente interfacciato ad una unità di controllo per realizzare un sistema di monitoraggio 20 della crescita di biofilm, ad esempio sull'elettrodo di lavoro del sensore.

Il sistema vantaggiosamente comprende un circuito amperometrico e/o potenziometrico pilotato dall'unità di controllo per misurare nel tempo la 25 corrente che scorre fra elettrodo di lavoro 101 e controelettrodo 201 e/o la tensione fra elettrodo di lavoro 101 e elettrodo di riferimento 401 o controelettrodo 201 con sensore polarizzato a seconda del tipo di configurazione adottata.

30 L'unità di controllo può essere altresì vantaggiosamente configurata per agire sul generatore 5 del dispositivo di misura in modo da pilotare l'erogazione controllata di una corrente di pulizia

fra coppie di elettrodi del sensore, in particolare fra elettrodo di servizio 301 e uno qualunque dei restanti elettrodi, ad esempio agendo sugli interruttori 6, 6', 6''.

5 Come mostrato nelle figure 6 e 8, tramite gli interruttori 6, 6', 6'' è, infatti, possibile connettere il generatore 5 all'elettrodo di servizio 301 e all'elettrodo di lavoro 101 o al controelettrodo 201 o all'elettrodo di riferimento 10 401 così da fare scorrere una corrente fra l'elettrodo di servizio e l'elettrodo da assoggettare a pulizia o viceversa.

15 L'invenzione può essere ampiamente variata, ad esempio introducendo un ulteriore elettrodo di sensing per la misura della tensione oppure utilizzando configurazioni diverse per la polarizzazione del sensore e la misura della corrente e/o la tensione da cui ricavare l'area ricoperta dal biofilm. Il tutto senza abbandonare il principio 20 informatore sopra esposto ed a seguito rivendicato.

## RIVENDICAZIONI

1. Sensore elettrochimico di biofilm comprendente un primo (101), un secondo (401) e un terzo elettrodo (201), in cui il primo elettrodo (101) è un elettrodo di lavoro sulla cui superficie si sviluppa il biofilm di cui misurare la crescita, il secondo elettrodo (401) è un elettrodo di riferimento avente la funzione di fornire un potenziale di riferimento stabile per la 10 polarizzazione dell'elettrodo di lavoro, il terzo elettrodo (201) è un controelettrodo collegabile al primo elettrodo (101) tramite un circuito elettrico in modo da consentire, ad un potenziale fissato, la circolazione di corrente dal primo elettrodo (101) al 15 terzo elettrodo (201) o viceversa funzione dell'alterazione indotta dal biofilm sulla cinetica delle reazioni evolventi sulla superficie del primo elettrodo (101), o in modo da consentire, ad una corrente fissata, la misura del potenziale del primo 20 elettrodo (101) rispetto al secondo elettrodo (401), il sensore essendo caratterizzato dal fatto che il primo elettrodo (101) e/o il secondo elettrodo (401) e/o il terzo elettrodo (201) sono rivestiti con coating a base di ossidi metallici misti.

25 2. Sensore secondo la rivendicazione 1, in cui l'elettrodo di riferimento (401) e il controelettrodo (201) formano un unico elettrodo avente la funzione contemporanea di controelettrodo e pseudo riferimento.

30 3. Sensore secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui è presente un ulteriore elettrodo di servizio (301) collegabile individualmente, o a gruppi, a ciascun elettrodo del sensore per il tramite di un

circuito elettrico (5) in grado di erogare una corrente per l'autopulizia locale del o degli elettrodi del sensore.

4. Sensore secondo la rivendicazione 3, in cui  
5 l'elettrodo di servizio (301) è rivestito con coating a base di ossidi metallici misti

5. Sensore secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, in cui il rivestimento del o degli elettrodi è realizzato con ossidi misti di metalli  
10 nobili quali iridio, rutenio, platino, rodio, tantalio o niobio.

6. Sensore secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, in cui uno o più elettrodi sono costituiti di titanio o tantalio.

15 7. Sensore secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, in cui il coating ha uno spessore compreso tra 0,1 e 50 micron, preferibilmente 2,5 micron  $\pm$  10%.

20 8. Dispositivo per la misura della crescita di un biofilm sull'elettrodo di lavoro (101) di un sensore secondo una o più delle rivendicazioni 1 a 7, comprendente un circuito potenziostatico dotato di un terminale (2) per l'input di una tensione di polarizzazione, un circuito a retroazione (3) per il  
25 mantenimento di detta tensione di polarizzazione fra elettrodo di lavoro (101) e elettrodo di riferimento/controelettrodo (401, 201) quando l'elettrodo di lavoro (101) e l'elettrodo di riferimento/controelettrodo (401, 201) del sensore  
30 sono connessi al dispositivo, un circuito di rilevazione della corrente (4) che scorre tra elettrodo di lavoro (101) e controelettrodo (201), un circuito generatore (5) connettibile manualmente o

tramite interruttori (6, 6', 6'') fra coppie di elettrodi (101, 201, 401) del sensore per temporaneamente erogare una corrente per la pulizia degli elettrodi.

5 9. Dispositivo per la misura della crescita di un biofilm sull'elettrodo di lavoro (101) di un sensore secondo una o più delle rivendicazioni 1 a 7, comprendente un circuito intensiostatico atto a ricevere un ingresso (2) per l'impostazione di una  
10 corrente di polarizzazione, un circuito a retroazione (3) per il mantenimento di detta corrente di polarizzazione fra elettrodo di lavoro (101) e controelettrodo (201) quando l'elettrodo di lavoro (101) e il controelettrodo (201) del sensore sono  
15 connessi al dispositivo, un circuito (7) di rilevazione della tensione presente tra elettrodo di lavoro (101) e elettrodo di riferimento/contro elettrodo (401, 201), un circuito generatore (5) connettibile manualmente o tramite interruttori (6, 6', 6'') fra coppie di elettrodi del sensore per temporaneamente erogare una corrente per la pulizia  
20 degli elettrodi.

10. Dispositivo secondo la rivendicazione 8 o 9, in cui il circuito generatore (5) è previsto per  
25 essere connesso fra elettrodo di servizio (301) e uno o più dei restanti elettrodi (101, 201, 401) del sensore per la pulizia di detti elettrodi.

11. Dispositivo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni 8 a 10, in cui il  
30 generatore (5) è configurato per l'erogazione temporanea di una corrente elettrica tale da indurre una corrispondente densità di corrente sulla

superficie dell'elettrodo oggetto del trattamento di pulizia compresa nell'intervallo  $1 \div 100 \text{ mA/cm}^2$ .

12. Sistema per il monitoraggio della crescita di biofilm su un sensore secondo una o più delle 5 rivendicazioni 1 a 7, comprendente un dispositivo secondo una o più delle rivendicazioni 8 a 11 connesso agli elettrodi di un sensore secondo una o più delle rivendicazioni 1 a 7, il sistema comprendendo un circuito amperometrico (4) e/o 10 potenziometrico (7) pilotato da una unità di controllo configurata per misurare nel tempo la corrente che scorre fra elettrodo di lavoro (101) e controelettrodo (201) e/o la tensione fra elettrodo di lavoro (101) e elettrodo di riferimento/controelettrodo (401, 201) con sensore 15 polarizzato.

13. Sistema secondo la rivendicazione 12, in cui l'unità di controllo è configurata per agire sul generatore (5) del dispositivo di misura in modo da 20 pilotare l'erogazione controllata di una corrente di pulizia fra coppie di elettrodi del sensore.

14. Sistema secondo la rivendicazione 13, in cui sono presenti interruttori (6, 6', 6'') comandabili dall'unità di controllo per connettere il 25 generatore all'elettrodo di servizio (301) e all'elettrodo di lavoro (101) o al controelettrodo (201) o all'elettrodo di riferimento (401) così da fare scorrere una corrente fra l'elettrodo di servizio (301) e l'elettrodo da assoggettare a 30 pulizia o viceversa.

15. Procedimento per l'applicazione di un coating agli elettrodi di un sensore secondo una o più delle precedenti rivendicazioni 1 a 7,

caratterizzato dal fatto di immergere inizialmente  
l'elettrodo in una soluzione che include sali di uno  
o più metalli nobili quali, ad esempio, iridio,  
rutenio, platino, niobio, rodio, tantalio e  
5 successivamente assoggettare l'elettrodo ad alta  
temperatura per consentire la trasformazione dei sali  
in ossidi ceramici.

---

P.I. ALVIM S.r.l

10

Giorgio A. Karaghiosoff  
Mandatario Abilitato  
Iscritto al N. 531 BM



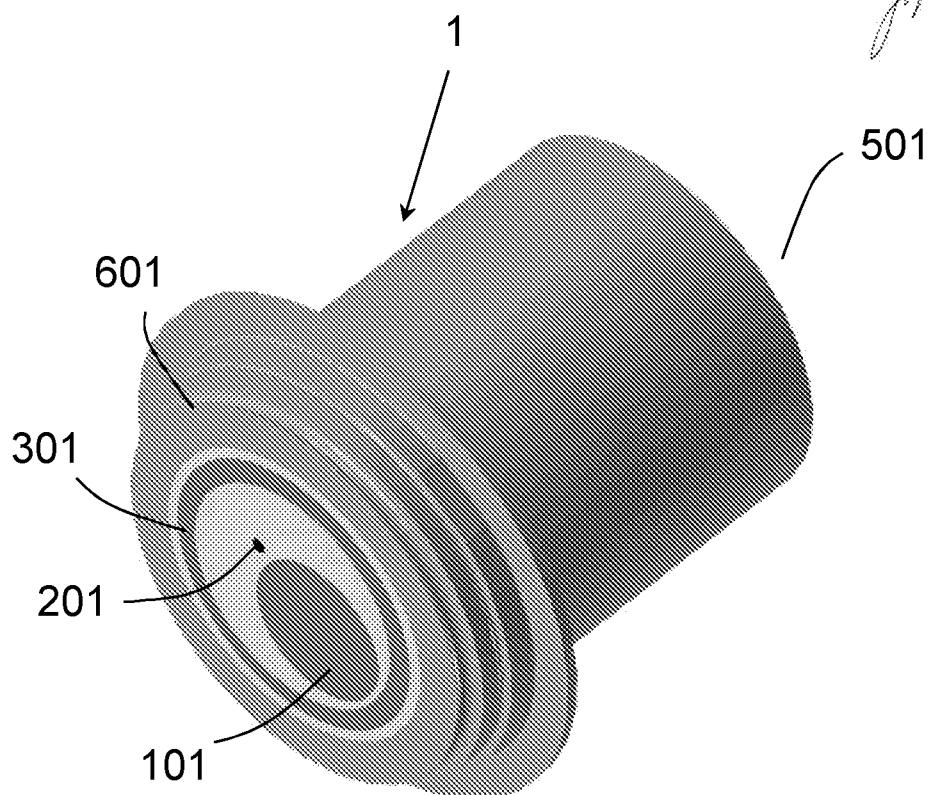


Fig. 1

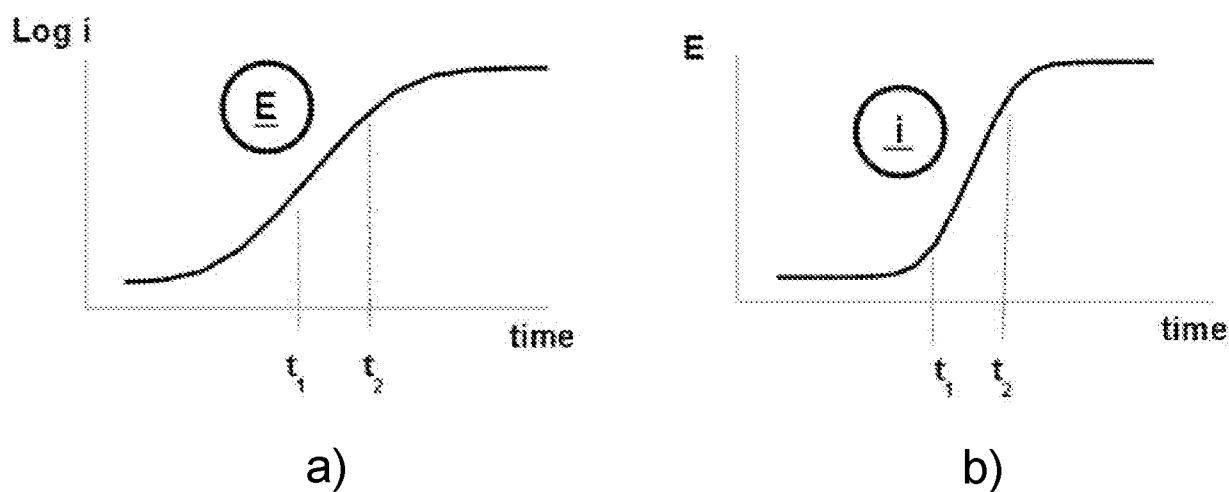


Fig. 2

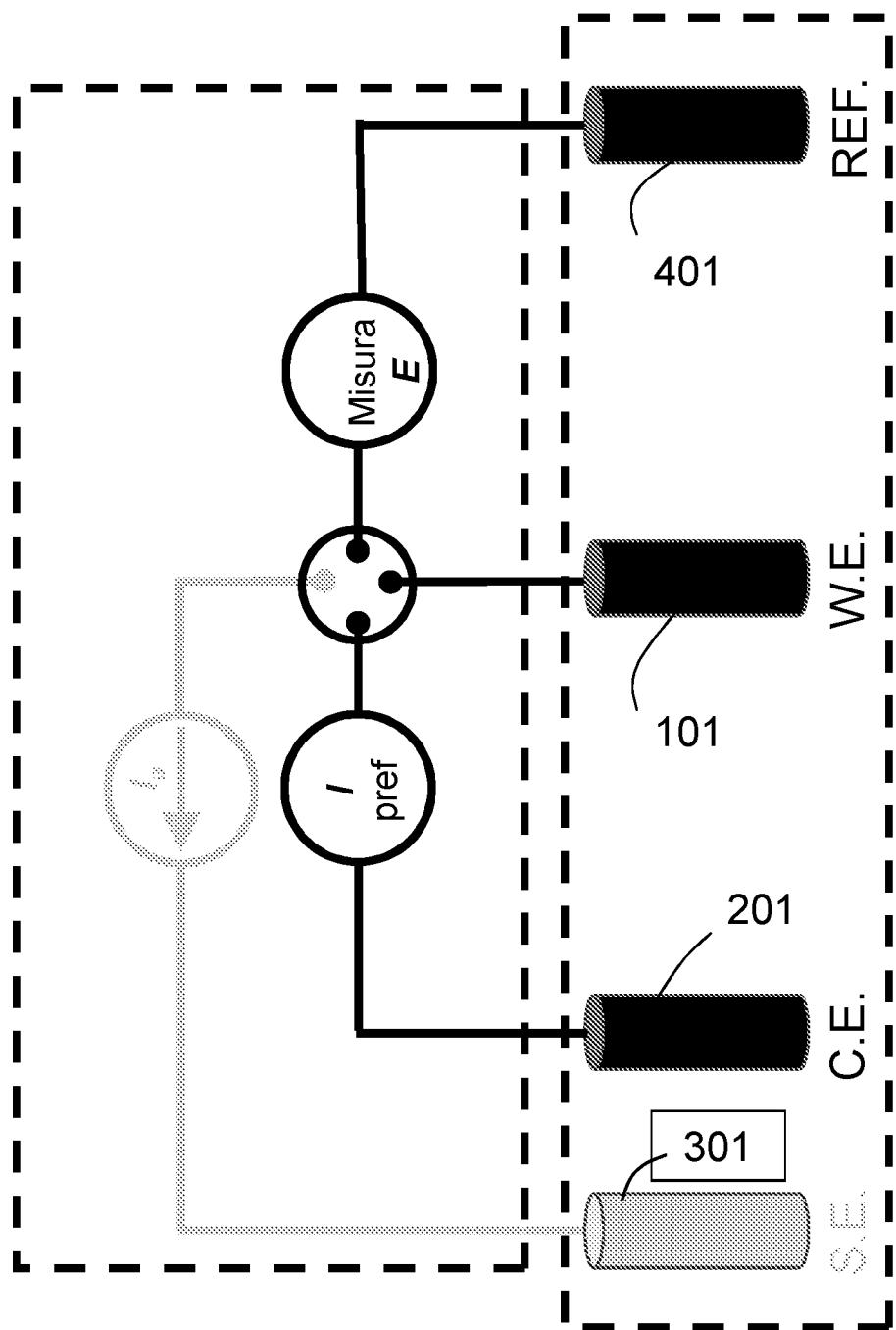


Fig. 3

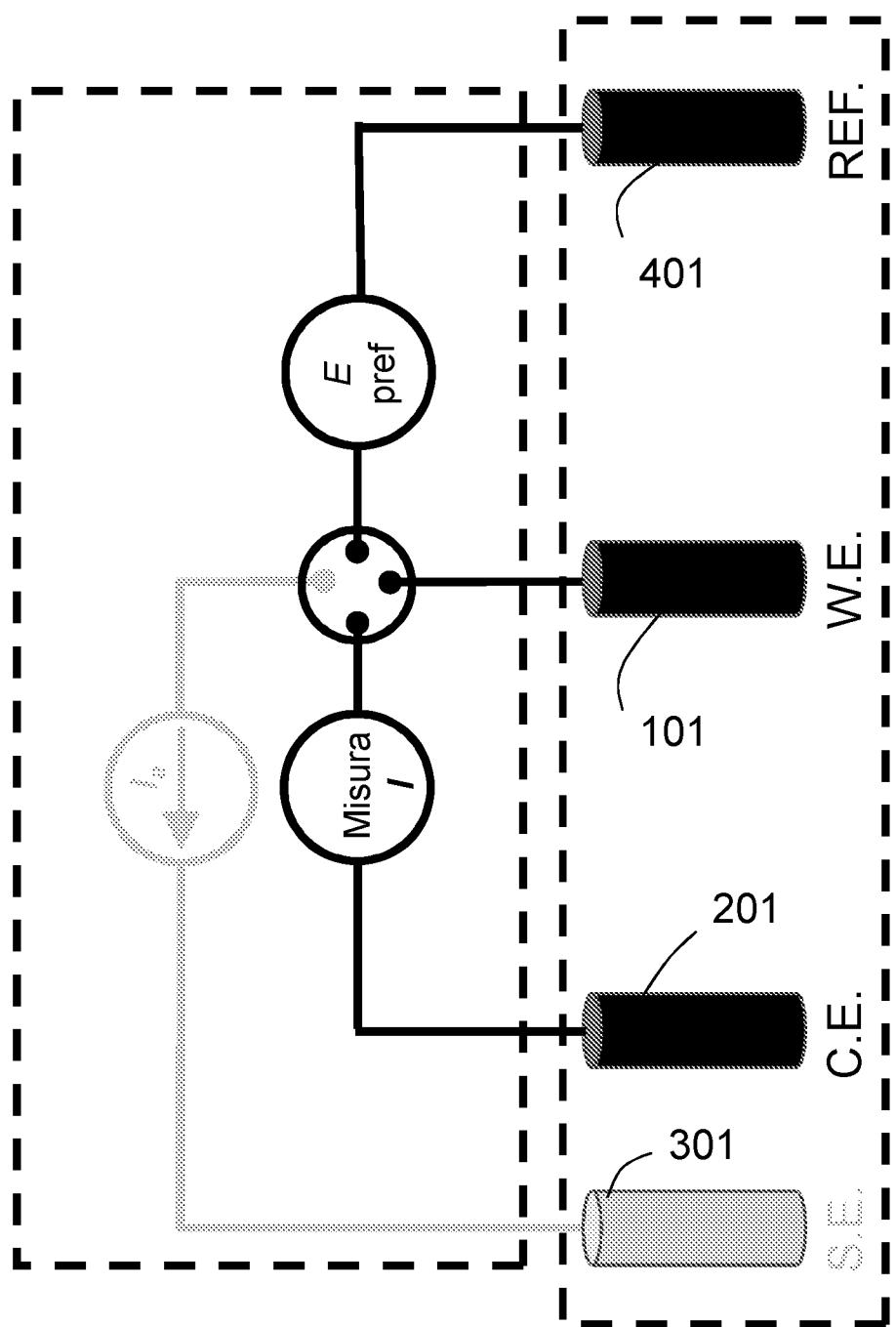


Fig. 4

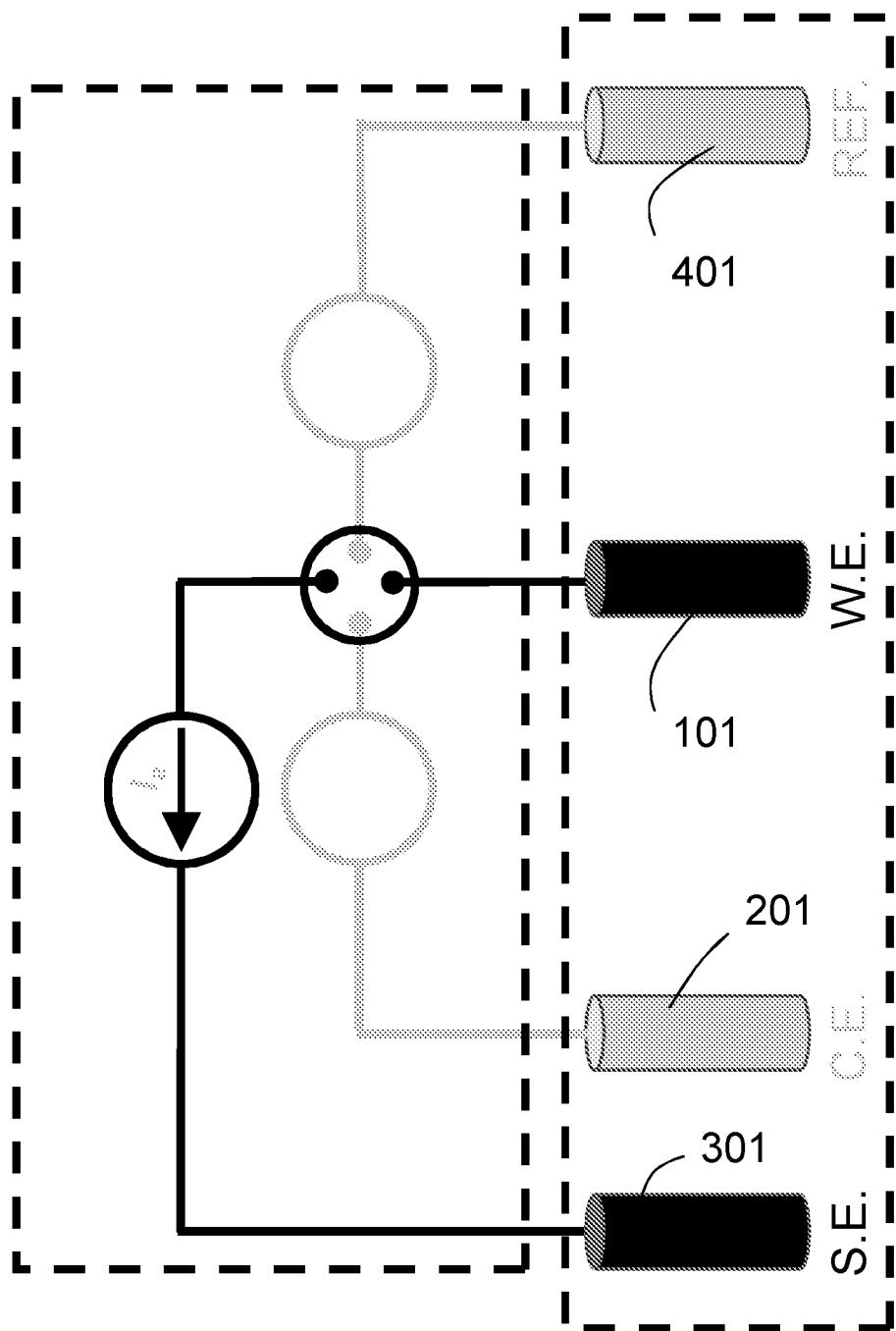
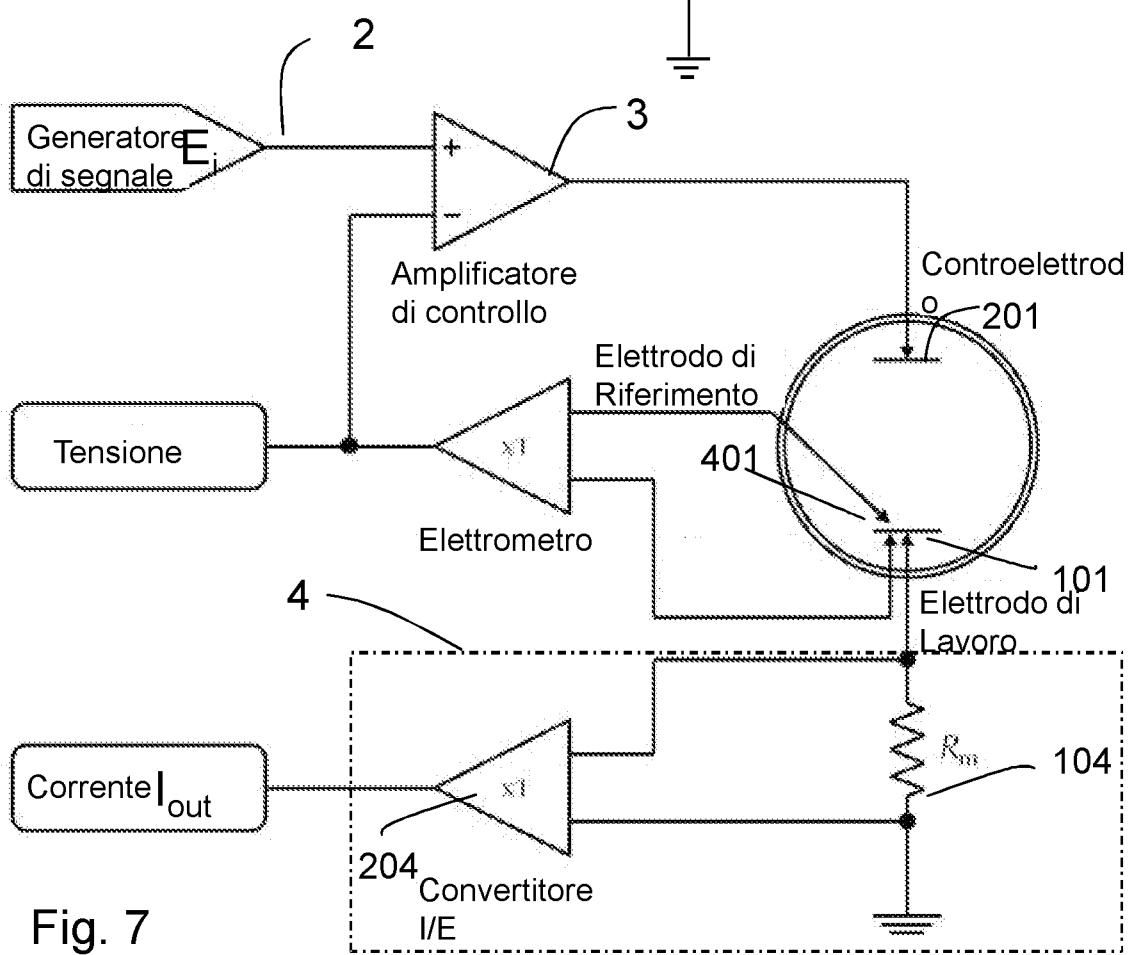
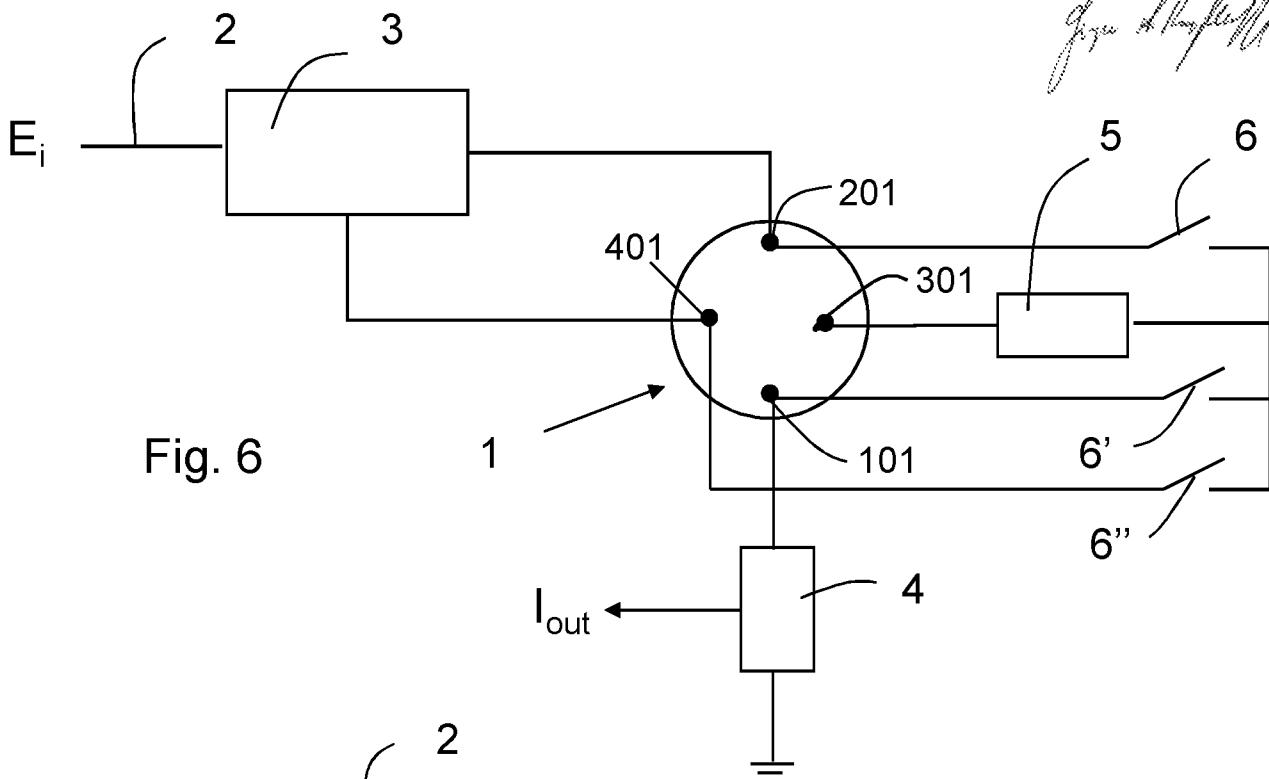


Fig. 5



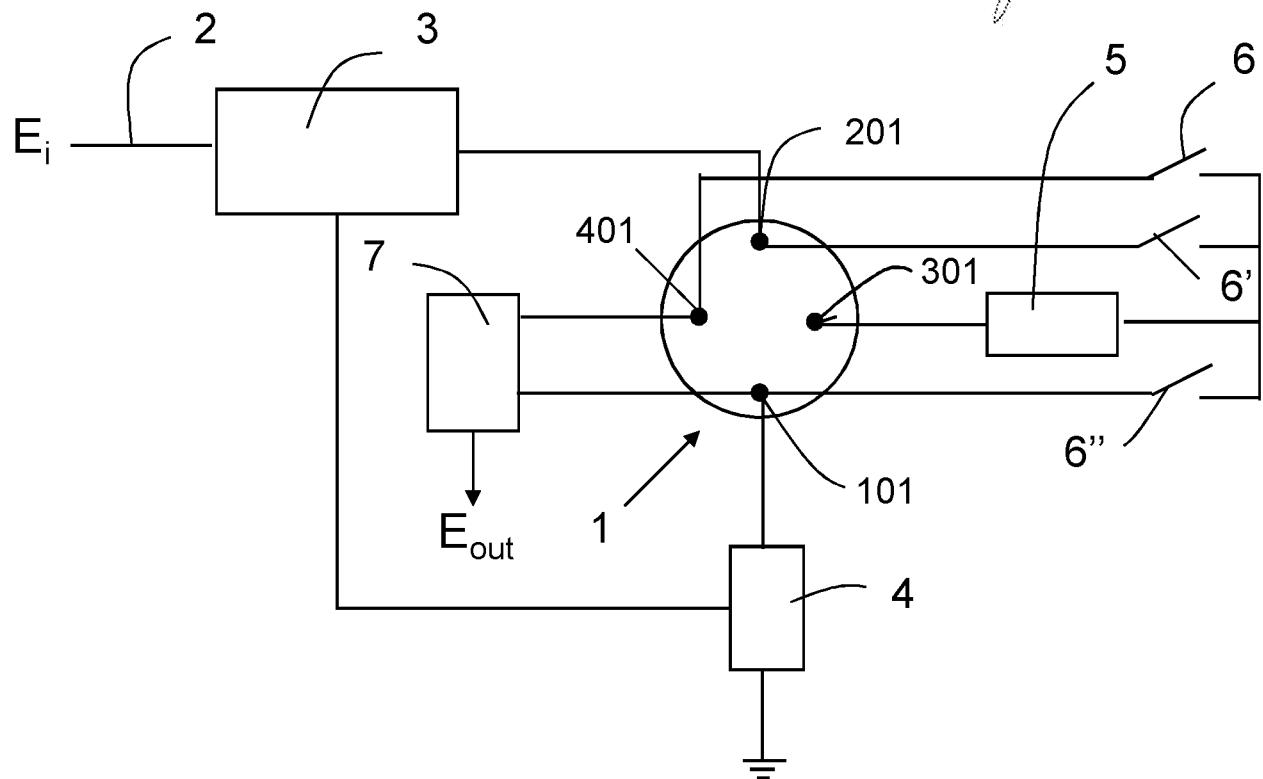


Fig. 8

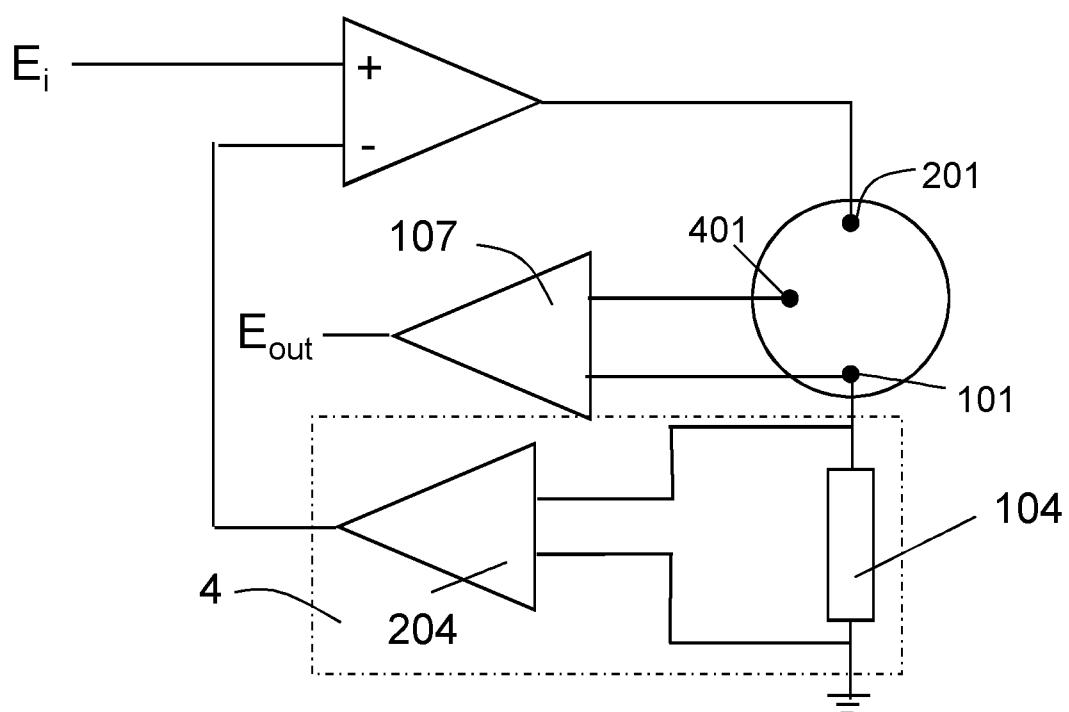


Fig. 9