

Modelli all'equilibrio

⇒ modelli fenomenologici

⇒ modelli meccanicistici

Modelli Meccanicistici

Modelli meccanicistici

sviluppati per specie cariche (nell'ambito della teoria del doppio strato elettrico), derivano da:

- descrizione meccanicistica delle interazioni superficie-soluto
- Trattazione quantitativa delle energie coinvolte

Caratteristiche della superficie:

- Composizione del suolo (componente organica e inorganica)
- Carica superficiale
- pH

Interazioni possibili:

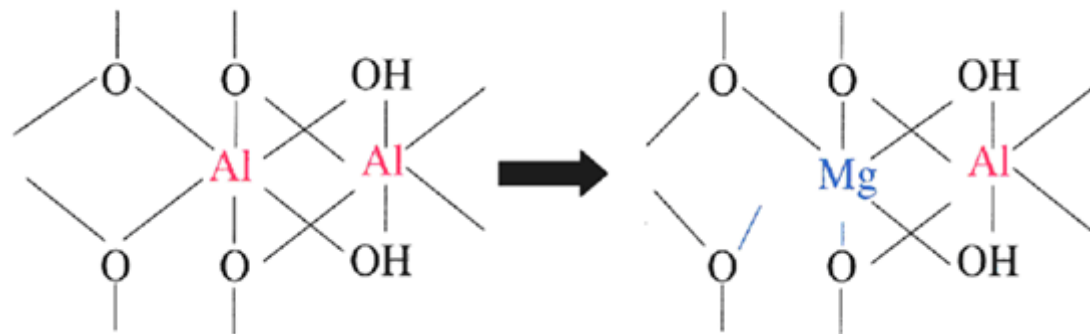
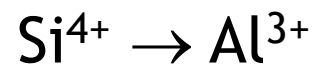
- Scambio ionico
- Formazione di complessi superficiali

- ❖ carica della superficie adsorbente → permanente e dipendente dal pH
- ❖ doppio strato elettrico
- ❖ complessazione superficiale → *triple layer model*

CARICA DELLA PARTICELLA DI SUOLO

carica negativa permanente

sostituzione isomorfa nel reticolo cristallino di Si^{4+} con Al^{3+} o di Al^{3+} con Mg^{2+} o Fe^{2+} → diminuzione della carica positiva totale → carica netta negativa

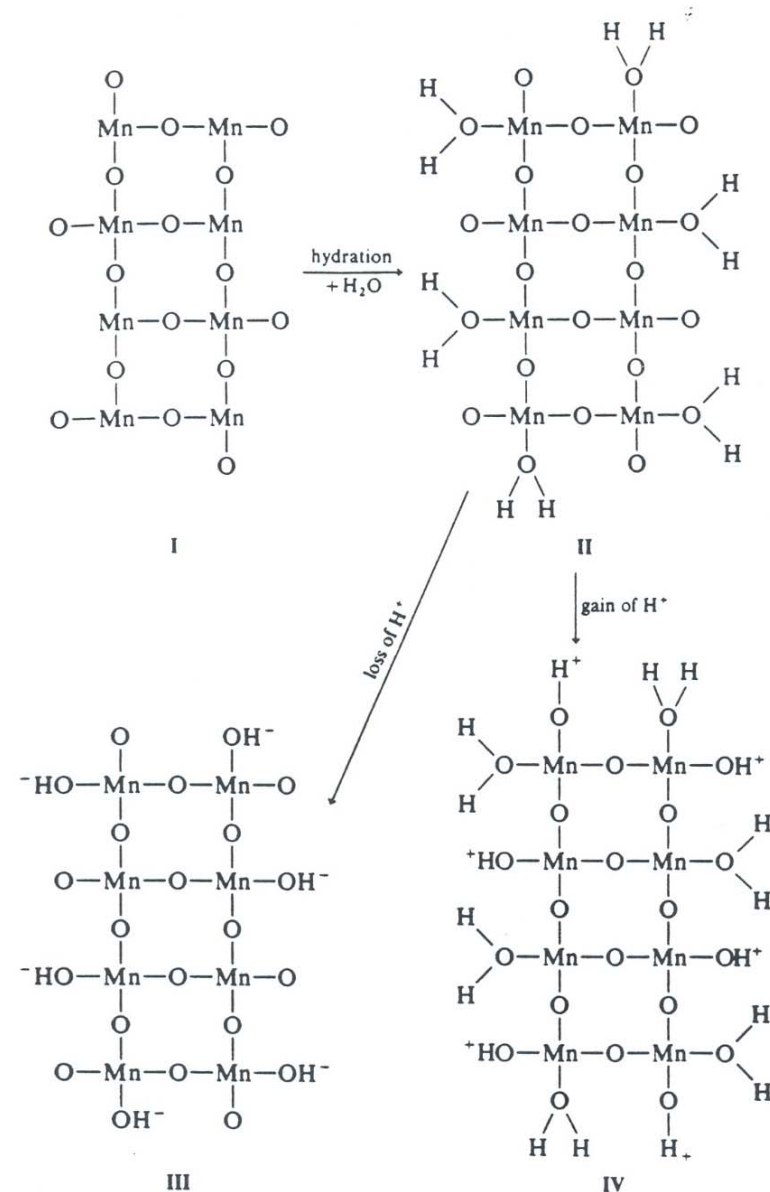


CARICA DELLA PARTICELLA DI SUOLO

carica dipendente dal pH

frazione organica: processi di protonazione e deprotonazione di gruppi carbossilici, idrossilici, fenolici

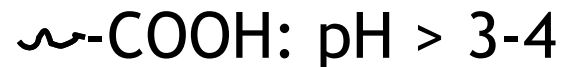
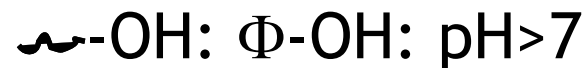
frazione inorganica: gruppi Al-O e Si-O che idrati, presentano un comportamento anfotero



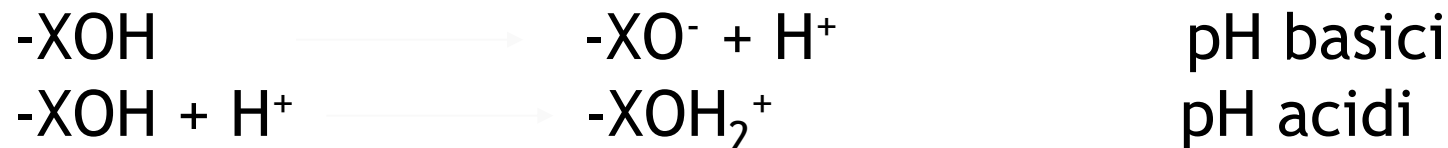
CARICA DELLA PARTICELLA DI SUOLO

carica dipendente dal pH

frazione organica: dissociazione di ioni H^+ da gruppi funzionali acidi



frazione inorganica: in presenza di acqua, gli ossidi inorganici si idratano e mostrano comportamento anfotero



Il pH al quale le cariche positive e negative si equivalgono viene detto punto di carica zero, pH_{PZC} (*point of zero charge*, PZC)

carica positiva

PZC

carica negativa

← pH bassi, acidi

pH alti, basici →

Minerale	pH_{PZC}
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,1
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	5,0
$\gamma\text{-AlOOH}$	8,2
CuO	9,5
Fe_3O_4	6,5
$\alpha\text{-FeOOH}$	7,8
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,7
MgO	12,4
$\delta\text{-MnO}_2$	2,8
$\beta\text{-MnO}_2$	7,2
SiO_2	2,0
caolinite	4,6
montmorillonite	2,5

Scambio ionico

Nei processi di scambio ionico (ion exchange), le forze in gioco sono di tipo elettrostatico.

La carica negativa sulla matrice solida viene detta capacità di scambio cationico (cation exchange capacity, CEC) ed è usualmente misurata in meq/100 g di suolo. La CEC dei vari costituenti del terreno dipende dal pH.

Materiale	CEC
caolinite	3-15
illite	10-40
montmorillonite	80-120
ossidi idrati (Fe, Al, Mn)	5-10
acido silicico amorfo	11-34
acidi umici	170-590

La capacità di un catione in soluzione di spostare un catione già adsorbito

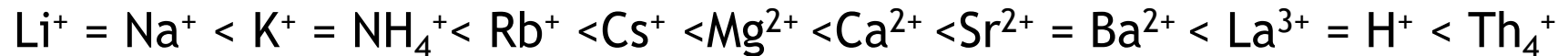
aumenta all'aumentare di:

- valenza ($H^+ = M^{3+}$)
- raggio ionico
- concentrazione (attività) della specie in soluzione

diminuisce all'aumentare di

- raggio di idratazione

La scala relativa normalmente utilizzata è:



Complesso superficiale

entità molecolare dovuta all'interazione di un gruppo funzionale superficiale con uno ione in soluzione

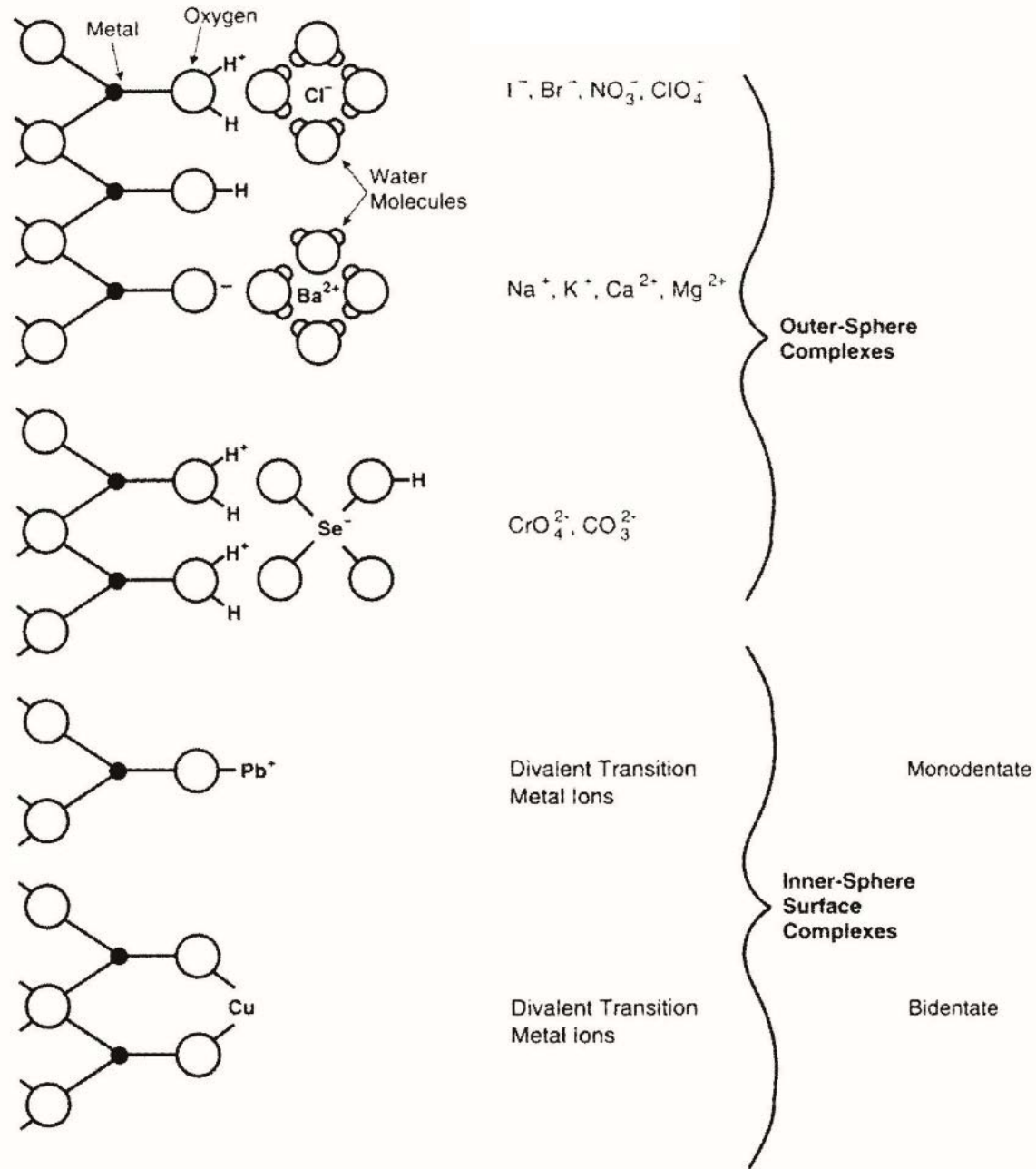
Due tipi di complessi superficiali

⇒ *outer-sphere* (sfera esterna)

- formazione rapida e reversibile
- coinvolte forze elettrostatiche
- ioni adsorbiti in modo non specifico
- mantenuta la sfera di idratazione

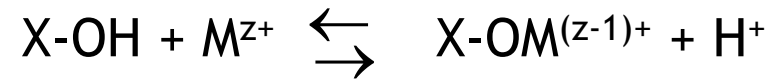
⇒ *inner-sphere* (sfera interna)

- processo lento e irreversibile
- legame di tipo covalente o ionico
- ioni adsorbiti specificamente
- perse molecole di acqua di idratazione
- aumento, riduzione, neutralizzazione o inversione della carica superficiale



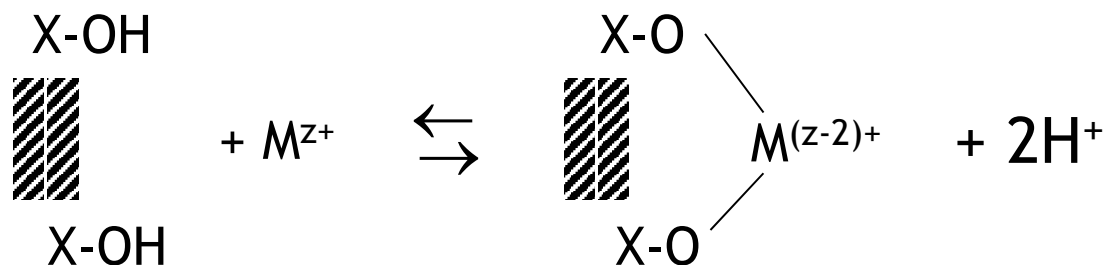
Adsorbimento specifico

- Legami covalenti con atomi di ossigeno del solido



con dissociazione di ioni H^+

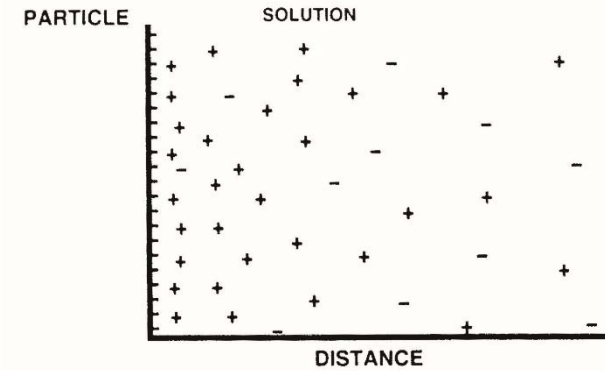
- Formazione di un legame a ponte (specie chelata)



con dissociazione di ioni H^+

Teoria del doppio strato elettrico

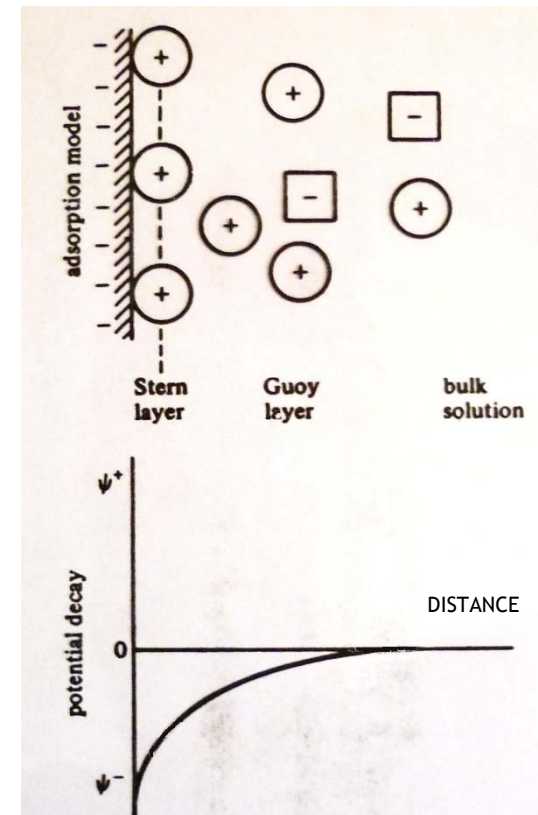
Carica negativa nel terreno
 ⇒ accumulo di ioni di segno opposto nella
 soluzione circolante
 ⇒ orientamento delle molecole d'acqua
 vicino alla superficie
 ↓
 elettroneutralità del sistema



Doppio strato elettrico (*electric double layer*) è formato da

- ❑ carica superficiale del solido e controioni adsorbiti **strato di Stern**
- ❑ zona diffusa del fluido **strato di Guoy**

Il potenziale elettrostatico generato dalla superficie carica decade progressivamente in modo non-lineare, fino a coincidere con quello della soluzione.



Modello di Gouy-Chapman \Rightarrow diffuse double layer, DDL

Ipotesi principali

- a) La superficie è carica negativamente.
- b) Gli ioni sono considerati puntiformi.
- c) Il solvente ha le stesse proprietà della *bulk solution*.
- d) Le interazioni ioni-superficie sono di tipo coulombiano.

\Rightarrow lo spessore del DDL viene definito come la distanza dalla superficie

per cui $d\psi/dx = 0$

\Rightarrow il modello può essere applicato a superfici con carica variabile o costante.

1. Relazione tra ψ e x :

$$\tanh(Ze\psi/4kT) = \tanh(Ze\psi_0/4kT)e^{-\kappa x}$$

dove

Z è la valenza del controione

e è la carica elettronica ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C)

κ è l'inverso dello spessore del doppio strato

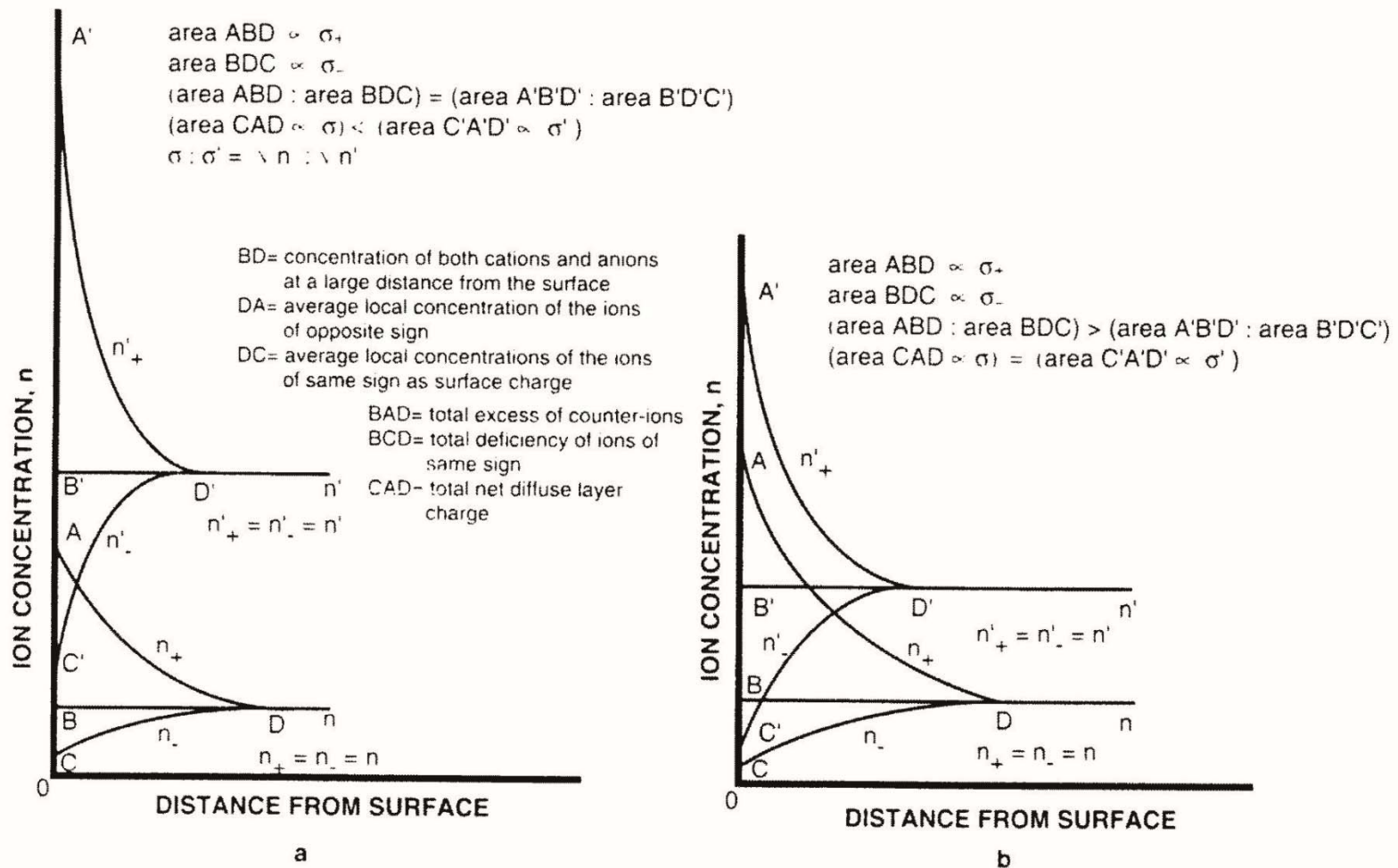
2. Relazione tra numero di ioni, n_i , e x :

$$n_i = n_{i0} \left(\frac{1 - \tanh(-Ze\psi_0 / 4kT) e^{-\kappa x}}{1 + \tanh(-Ze\psi_0 / 4kT) e^{-\kappa x}} \right)^2$$

dove n_{i0} è il numero di ioni nella soluzione circolante.

3. Espressione dello spessore del DDL, $1/\kappa$:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{e^2 N_A \sum_i Z_i^2 M_i}{\varepsilon k T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad M_i: \text{concentrazione -i-esima specie ionica}$$



Distribuzione di carica nel DDL per una particella con carica superficiale negativa per due concentrazioni di elettrolita, n e n' , con $n' > n$.

(a) Carica superficiale variabile.

(b) Carica superficiale costante.

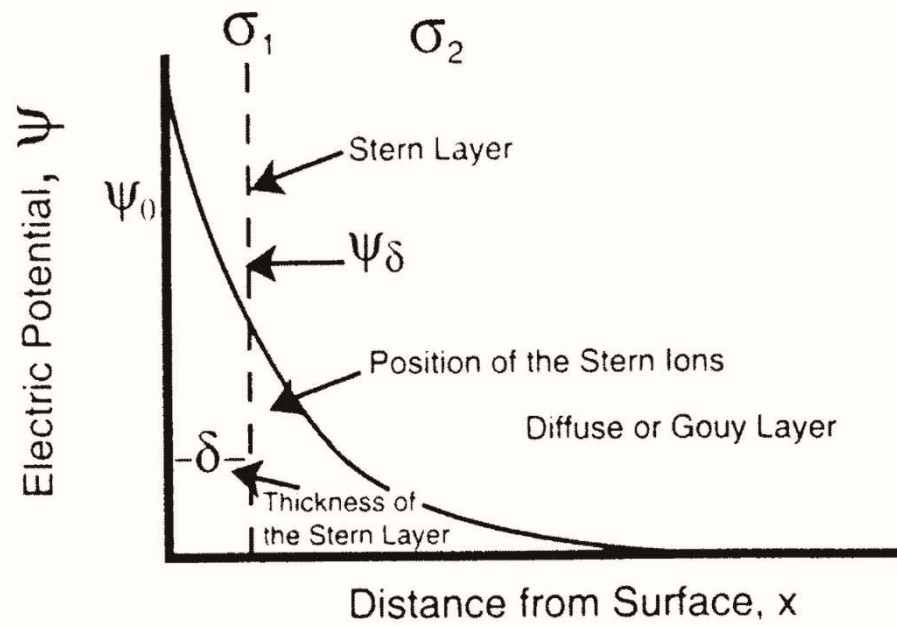
Limiti del modello di Gouy-Chapman dovuti a:

- ipotesi che gli ioni siano puntiformi
- ipotesi che la costante dielettrica nei pressi della superficie sia uguale a quella della bulk solution (in realtà è minore).



Vengono stimati erroneamente:

- concentrazione di controioni vicino alla superficie
- potenziale vicino alla superficie



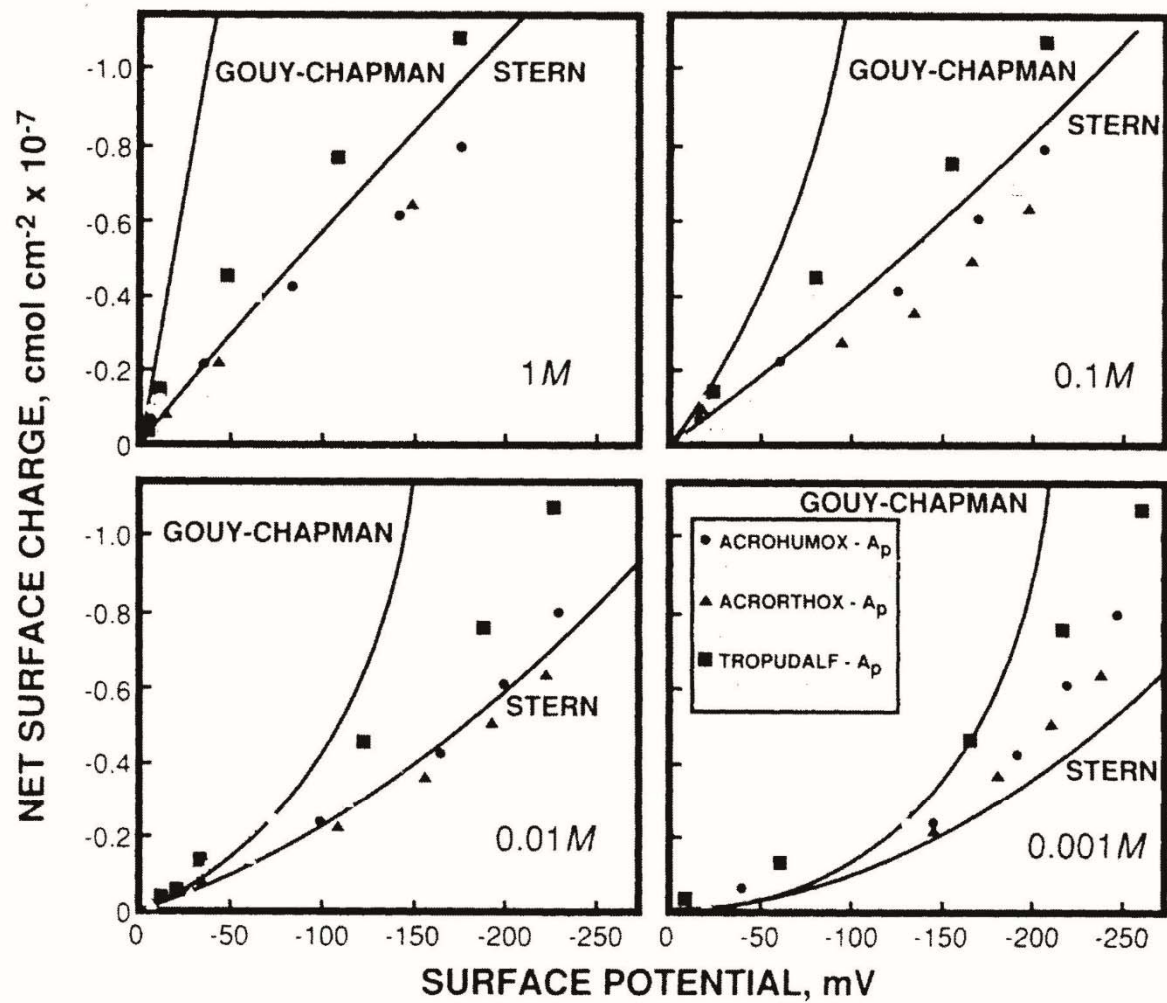
Ψ_0 = Surface potential

Ψ_δ = Stern potential

σ_1 = Stern layer charge

σ_2 = Diffuse layer charge

Diagramma del modello di Stern.



· Confronto tra la carica superficiale netta negativa determinata per via sperimentale (mediante titolazione potenziometrica) e i valori calcolati con le teorie di Gouy-Chapman e Stern.

Modelli di complessazione superficiale

- ⇒ ampia applicabilità
- ⇒ descrivono diverse reazioni chimiche (dissociazione acida, adsorbimento di cationi e anioni metallici e adsorbimento di leganti organici)
- ⇒ tutti i modelli comprendono tre tipi di equazioni:

1. Equazione generale per il bilancio della carica:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$$

IHP = Inner Helmholtz Plane
OHP = Outer Helmholtz Plane

dove

σ_0 è la carica permanente (negativa)

σ_H è la carica dipendente dal pH

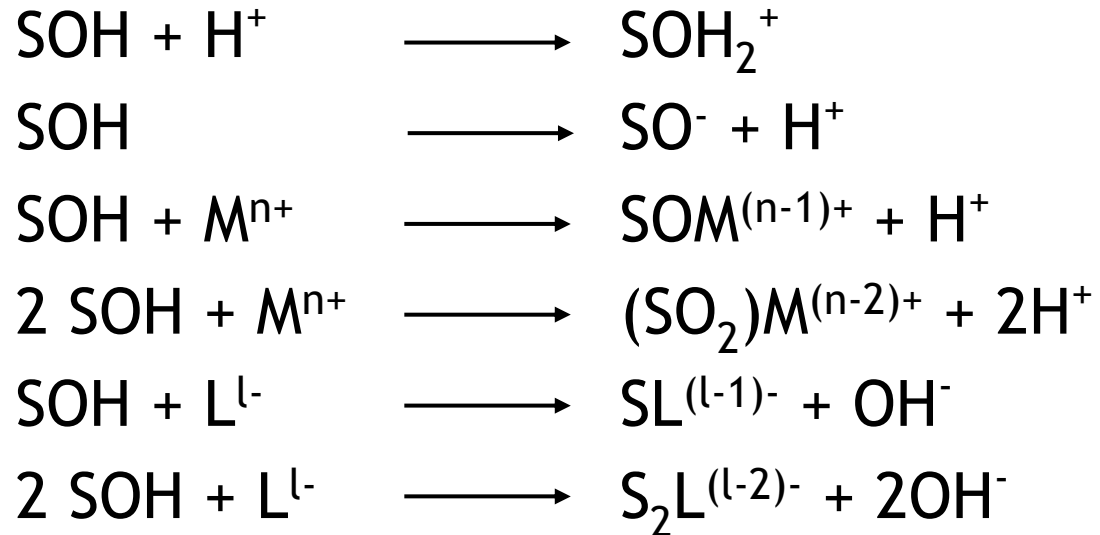
σ_{is} è la carica dovuta ai complessi *inner-sphere* nell'IHP

σ_{os} è la carica dovuta ai complessi *outer-sphere* nell'OHP

σ_d è la carica dello strato diffuso

2. Costanti di equilibrio in funzione del potenziale per le reazioni di complessazione superficiale
3. Espressioni matematiche per il potenziale elettrostatico dei diversi strati in funzione della densità di carica.

Le **reazioni di complessazione** generalmente considerate sono:



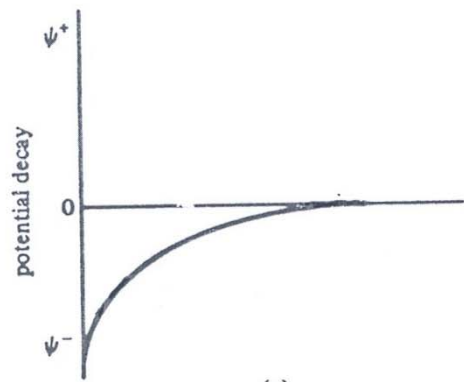
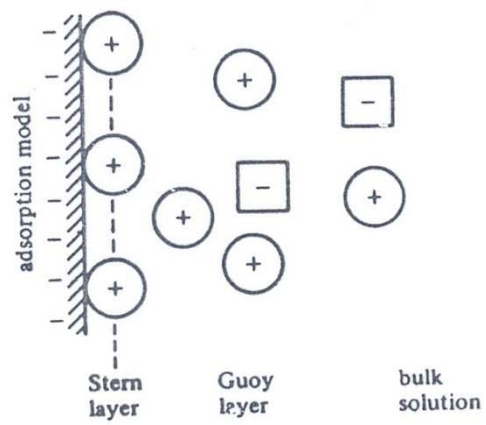
dove

SOH è il gruppo funzionale superficiale

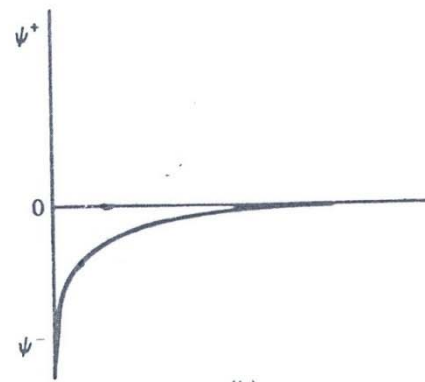
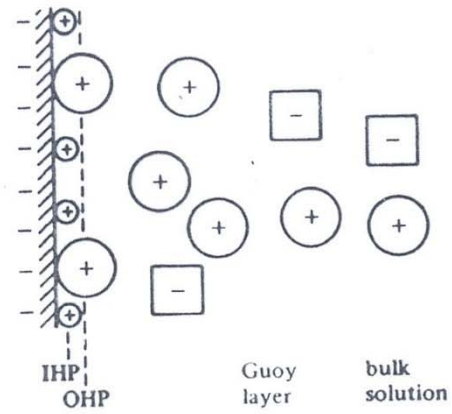
M è lo ione metallico

L è un legante

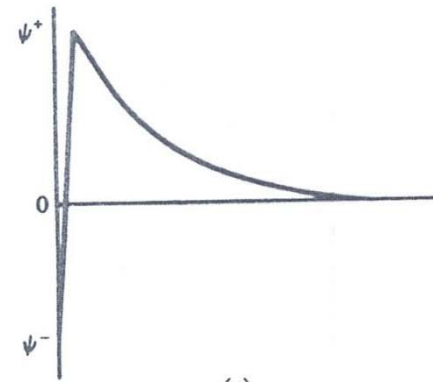
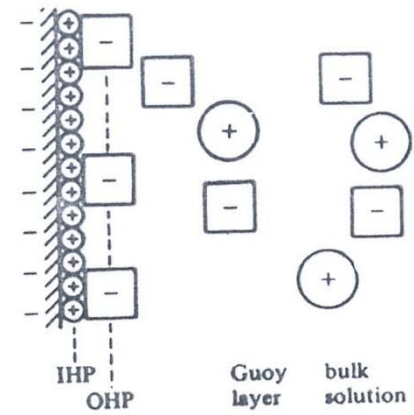
I diversi modelli differiscono nel **numero degli strati** di adsorbimento considerati e nella **suddivisione degli ioni** tra i vari strati



(a)



(b)



(c)

Triple Layer Model (TLM)

considera IHP, OHP e strato diffuso

Modello originale: si suppone che

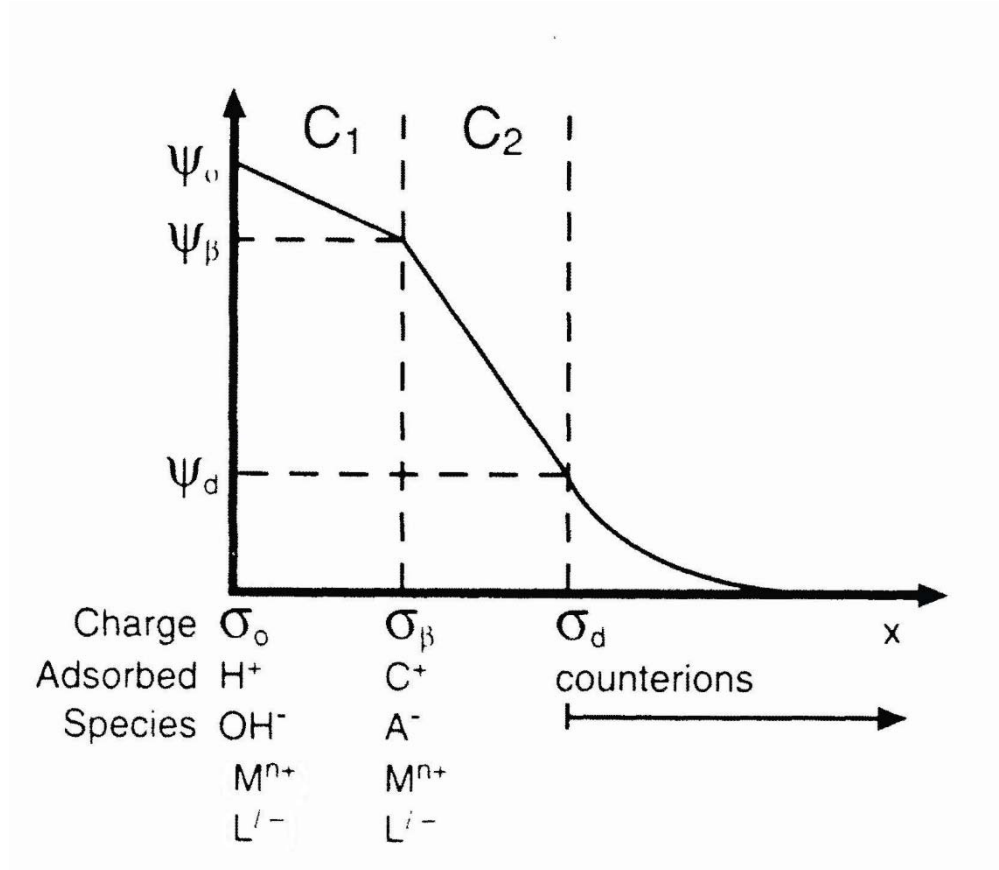
IHP sia costituito da H^+ e OH^- adsorbiti specificamente

OHP, o piano b, è costituito da ioni di metalli e leganti

Per applicare questi modelli sono necessari numerosi parametri caratteristici del suolo



- * Determinazione sperimentale estremamente complessa
- * Stima mediante interpolazione di dati sperimentali può fornire dei valori instabili (il fitting non risulta significativamente differente al variare del modello)



Bilancio di carica: $\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$

necessario conoscere **numerosi parametri caratteristici** del suolo \rightarrow determinazione sperimentale estremamente complessa

Principali modelli di complessazione superficiale

Model	Complexation	Reference state	Relationship between surface charge and surface potential	Balance of surface charge expression
Constant capacitance model	Inner sphere	Constant ionic medium reference state determines the activity coefficients of the aqueous species in the conditional equilibrium constants.	$\sigma = (CAa/F)\psi_0^b$ (linear relationship)	$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is}$
Original triple-layer model	Outer sphere (metal ions, ligands, cations and anions); inner sphere (H^+ and OH^-)	Infinite dilution reference state determines the activity coefficients of the aqueous species in the conditional equilibrium constants	$\psi_0 - \psi_\beta = \sigma_o/C_1$ $\psi_\beta - \psi_d = -\sigma_d/C_2$ $\sigma_d = -(8RTC\epsilon_o\epsilon_r)^{1/2} \sinh(F\psi_d/2RT)$	$\sigma = \sigma_H + \sigma_{os}$
Modified triple-layer model	Inner sphere in α plane; outer sphere in β plane	Infinite dilution and zero surface charge		$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$
Stern variable surface charge-variable surface potential model (four-layer model)	Inner sphere (H^+ , OH^- , and strongly adsorbed oxyanions and metals); outer sphere (cations and anions)	Defines no surface reactions, no equilibrium constant expressions and specific surface species	$\psi_0 - \psi_a = \sigma_o/C_{oa}$ $\psi_a - \psi_\beta = (\sigma_o + \sigma_a)/C_{a\beta}$ $\psi_\beta - \psi_d = -\sigma_d/C_{\beta d}$	$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$
Generalized two-layer model	Inner sphere	Infinite dilution for the solution and a reference state of zero charge and potential for the surface	$\sigma = (CAa/F)\psi_0^b$ $\sigma_d = -(8RTC\epsilon_o\epsilon_r)^{1/2} \sinh(F\psi_d/2RT)$	$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is}$
One-pK Stern Model	Inner sphere (H^+ and OH^-) Outer sphere (metal ions, ligands, cations and anions)		$\sigma_o = C(\psi_0 - \psi_d)$ $\sigma_d = -(8RTC\epsilon_o\epsilon_r)^{1/2} \sinh(F\psi_d/2RT)$	$\sigma = \sigma_H$

^a Information to prepare table taken from Goldberg (1992).

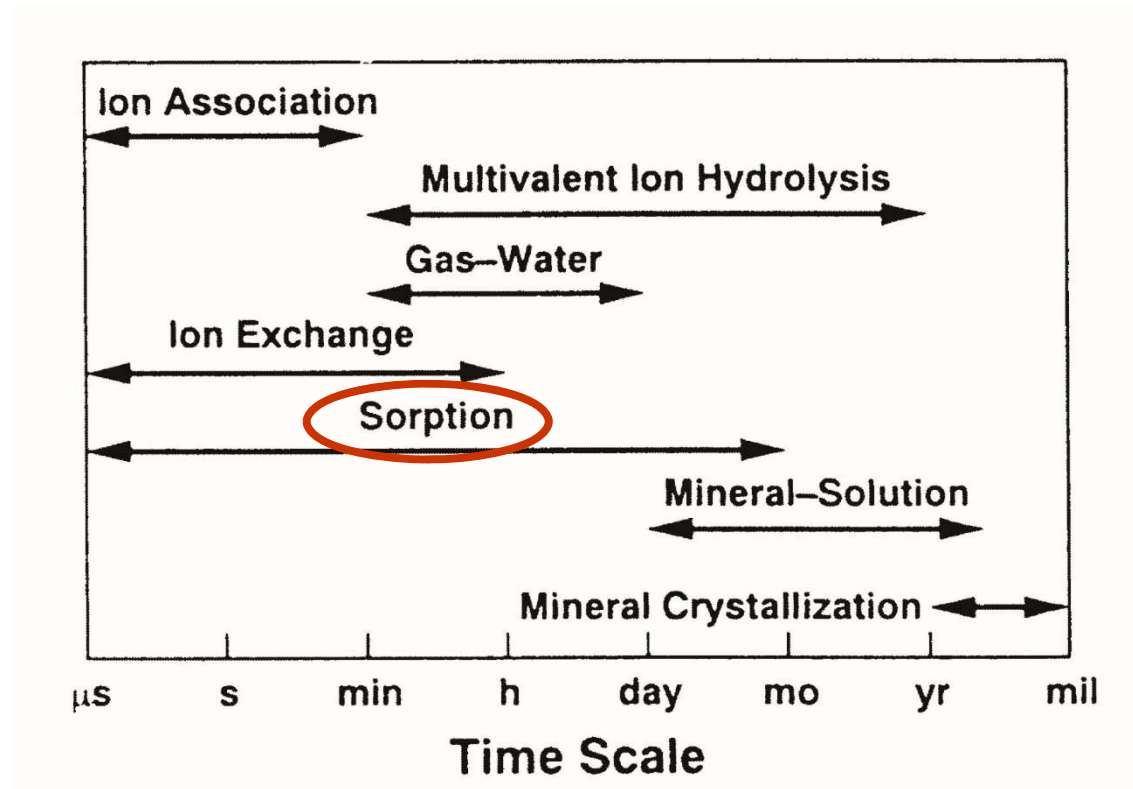
^b C refers to capacitance density.

Modelli di non-equilibrio

tempo di contatto tra fase fluida e solida non sufficiente a raggiungere l'equilibrio termodinamico

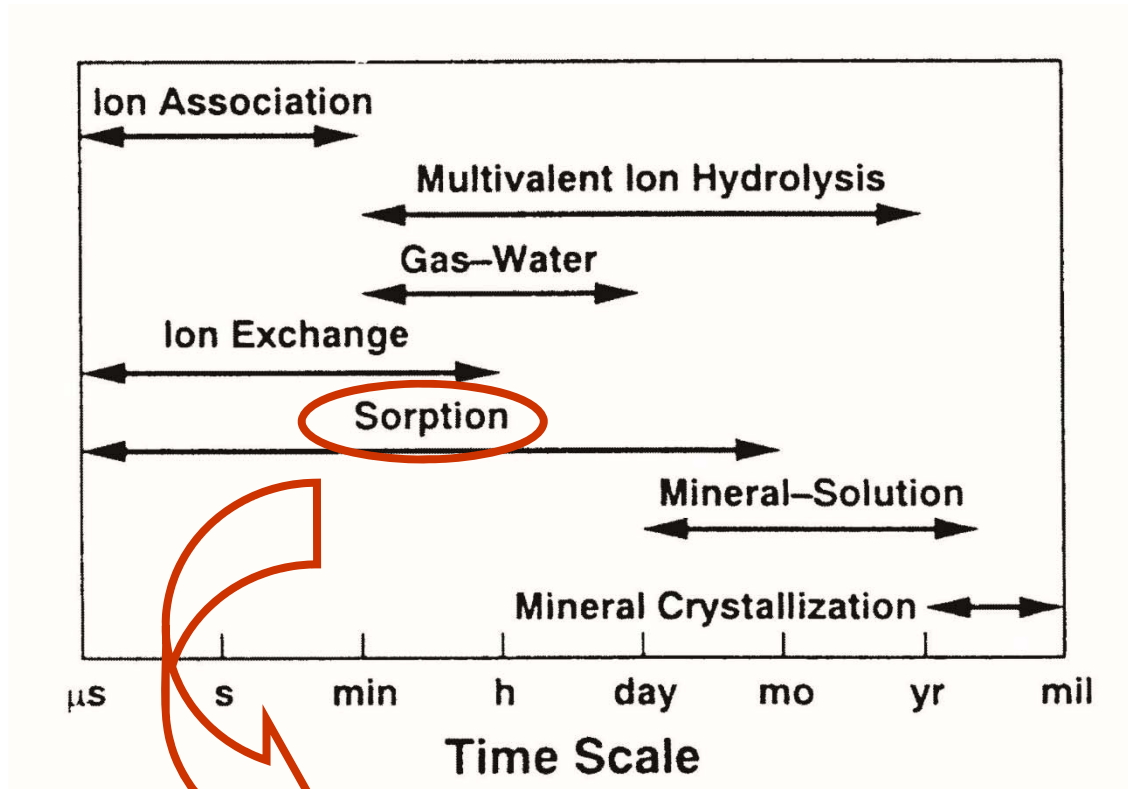
- ipotesi LEA non verificata
- modelli di non-equilibrio

reazioni chimiche avvengono su scale di tempi molto ampie



isteresi (adsorbimento \neq desorbimento)

reazioni chimiche avvengono su scale di tempi molto ampie



isteresi (adsorbimento \neq desorbimento)

⇕
aging

studio dei processi di desorbimento:

⇒ importante per terreni già contaminati

- * per predire il destino e il trasporto di contaminanti
- * per valutare il rischio per la falda
- * per sviluppare le strategie di risanamento più efficaci e meno onerose

⇒ desorbimento più difficoltoso che adsorbimento

⇒ parte dell'adsorbato irreversibilmente adsorbito

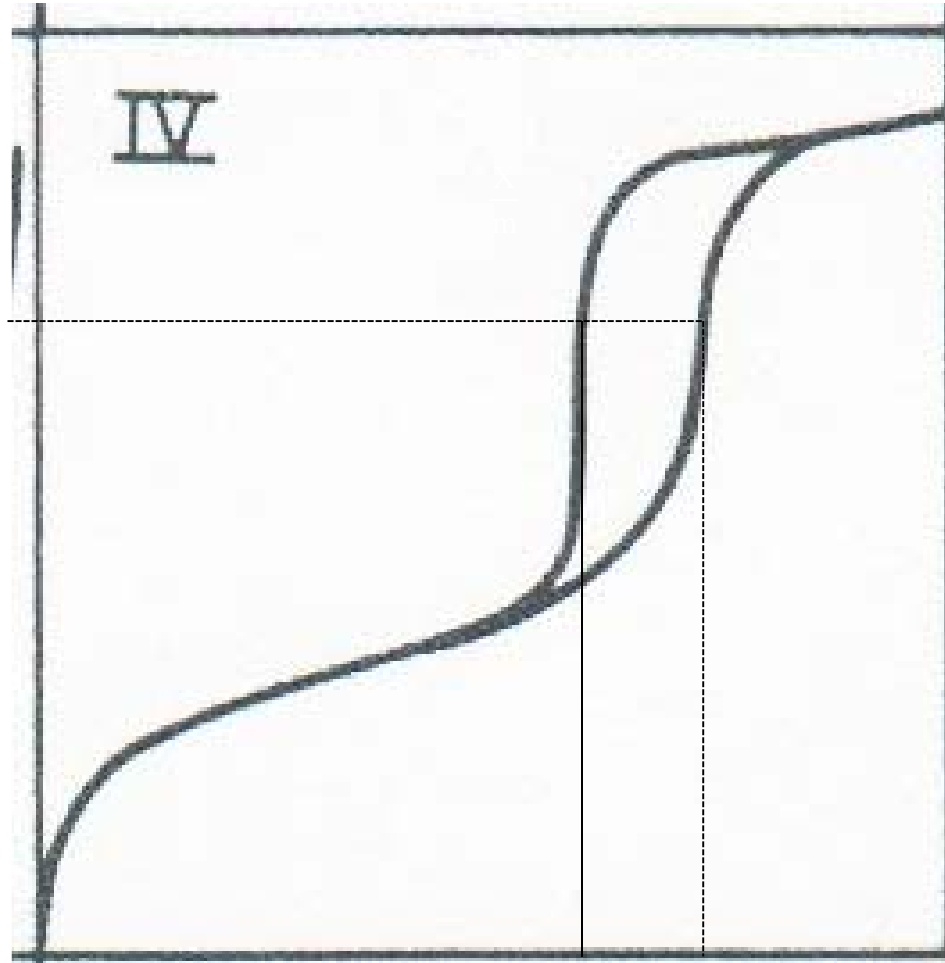


isteresi o non-singularità

(isoterme di adsorbimento e desorbimento non coincidono)

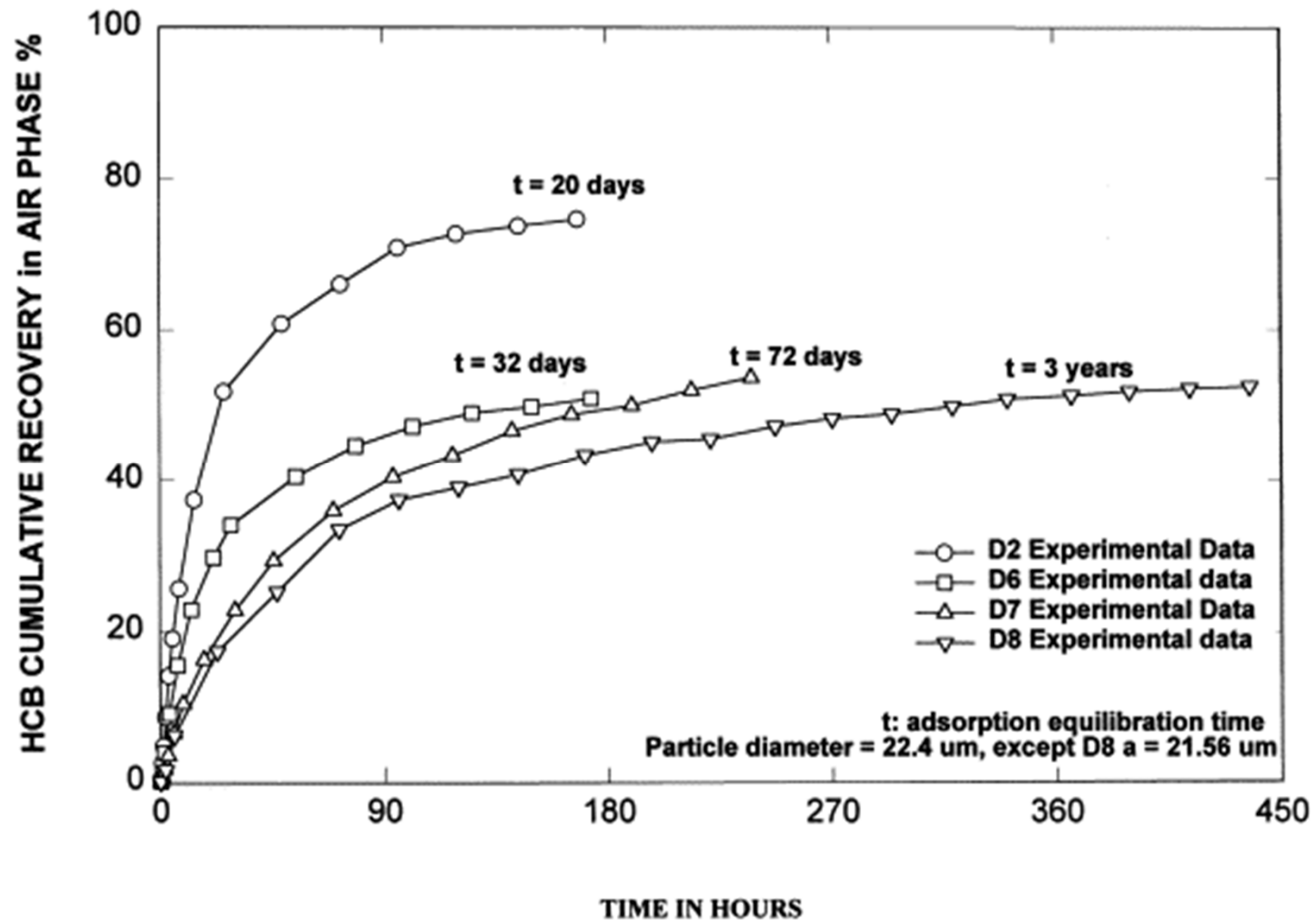
⇒ isteresi dipende

- * dalla presenza o meno di sostanze umiche
- * dalla durata temporale del processo di adsorbimento (fenomeno dell'*aging*)

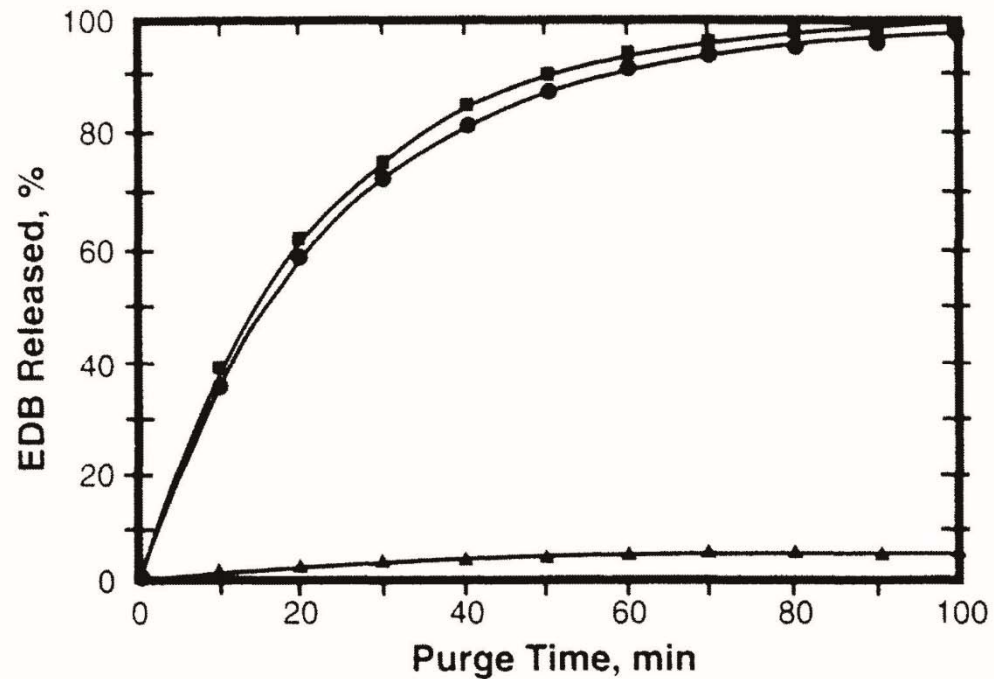


DESORPTION RATES OF TWO PCB CONGENERES FROM SUSPENDED SEDIMENTS-I. EXPERIMENTAL RESULTS

Yuyang Gong, Joseph V. Depinto, G.-Yull Rhee, Xia Liu
Wat. Res. (1998), 32, 2507-2517



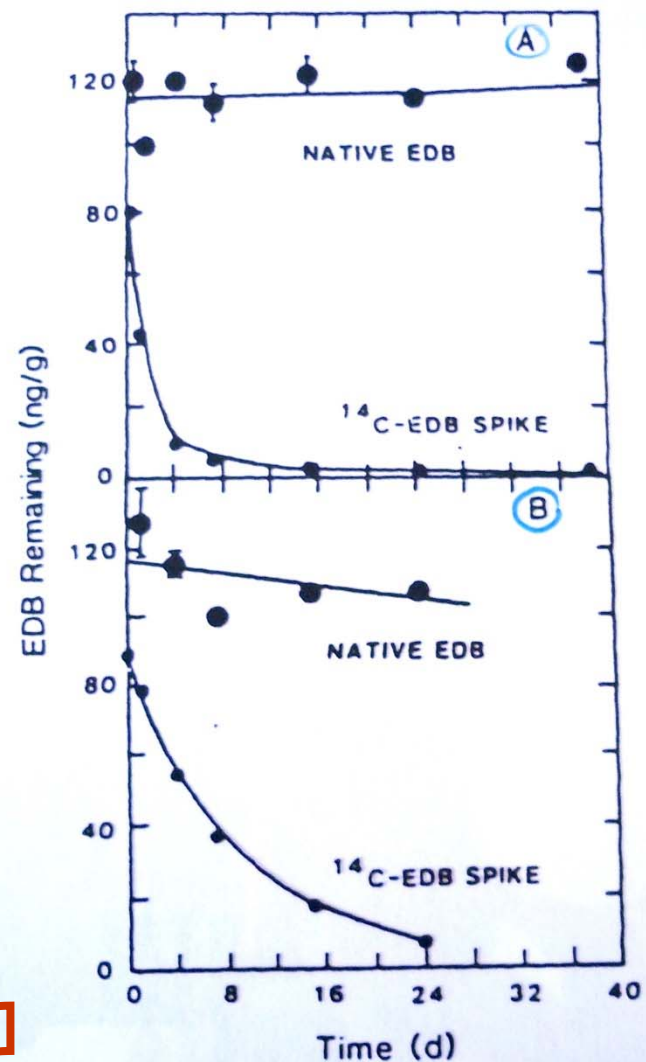
Studio sperimentale e modellistico dei processi di desorbimento per suoli già contaminati (*aged*)




Rimozione di EDB da una sospensione di suolo mediante *purging* con N_2 da (▲) suolo *aged*, (●) suolo equilibrato per un periodo di tre ore (10 ngEDB/g suolo), (■) 10 ng/mL EDB in acqua distillata.

	A Lockwood	B Warehouse
aging (anni)	0.9	3
TOC (%)	1.11	1.61
EDB (ng/g)	130	125
K_p^{ads} 24-h, mL/g	1.49	2.08
K_p^{des} 24-h, mL/g	230	300


 minor rischio per la falda




 bonifica *in situ*
difficoltosa

Modelli di non-equilibrio

tempo di contatto tra fase fluida e solida non sufficiente a raggiungere l'equilibrio termodinamico

- ipotesi LEA non verificata
- modelli di non-equilibrio



“non-equilibrio fisico”

→ il processo è controllato dal trasferimento di massa e dalla diffusione del soluto tra zone mobili e zone stagnanti

“non-equilibrio chimico”

→ lo stadio determinante del processo è la velocità di reazione all'interfaccia solido-fluido

Modelli di non-equilibrio

tempo di contatto tra fase fluida e solida non sufficiente a raggiungere l'equilibrio termodinamico

- ipotesi LEA non verificata
- modelli di non-equilibrio

1. Trasporto nella soluzione;
2. Diffusione attraverso lo strato limite o film acquoso che circonda la superficie di una particella di suolo;
3. Diffusione intraparticella, ovvero il trasporto lungo le pareti del poro e/o nei pori della particella;
4. Reazione chimica superficiale.

