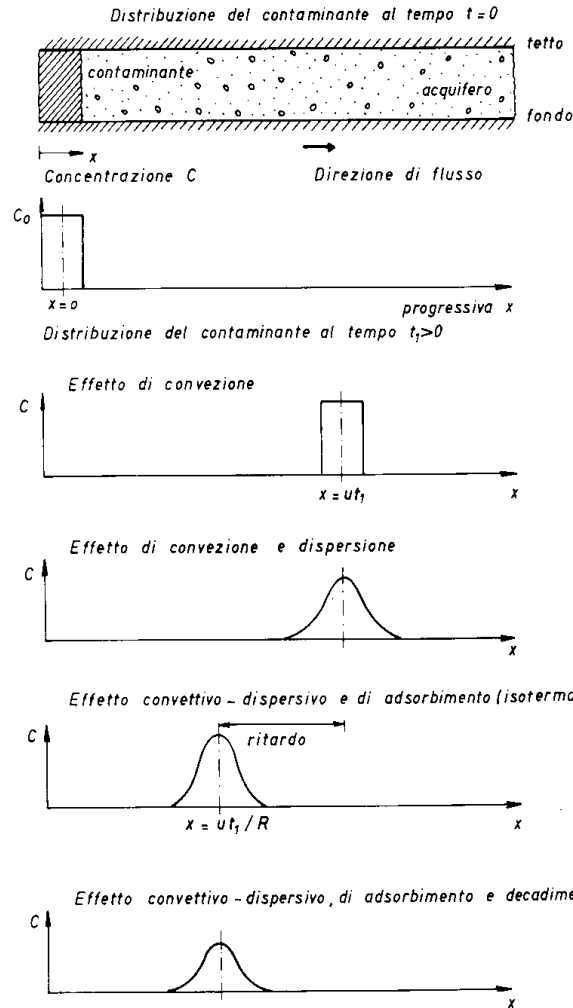


ESEMPI DI SPECIFICI MODELLI



PROCESSI DI SCAMBIO TRA LE FASI

- l'equazione di bilancio di massa
- la relazione generale per la concentrazione totale di una specie
- le equazioni di flusso per le fasi mobili



unica relazione con numerose incognite
(C nelle singole fasi)

numero di equazioni pari al numero di incognite



relazioni di ripartizione tra le fasi
(relazioni tra le C di ciascuna specie chimica nelle diverse fasi)

Esempio:

Fase liquida acquosa mobile e fase solida immobile

- bilancio di massa:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = -\nabla \cdot J_C$$

incognite: C_t e J_C

- concentrazione totale:

$$C_t = \lambda C_L + \rho_b W_a$$

incognite: C_L e W_a

- flusso fase liquida

$$J_C = C_L q + D_{d.idro.} \nabla C_L$$

Si hanno 4 incognite e 3 relazioni.

Manca una equazione che leghi W_a a C_L

Sarà una legge di ripartizione tra fase liquida e la fase solida

Es. equazione di adsorbimento lineare: $C_a = K_p C_l$

Trasporto convettivo-dispersivo isoterma di adsorbimento lineare

ipotesi: flusso stazionario di acqua

suolo omogeneo

*contaminante non volatile - **disciolto***

assenza di reazioni di trasformazioni intrafase

assenza di termini sorgente

* equazione del bilancio di massa 1-D: $(\partial C_t / \partial t) + (\partial J_c / \partial z) = 0$

* equazione generale per la concentrazione totale di una specie con modello di adsorbimento di equilibrio lineare ($C_a = K_p C_l$):

$\frac{\text{massa}}{V_{\text{tot}}}$

$$C_t = \lambda C_l + C_a = \lambda C_l + K_p C_l = [1 + (K_p / \lambda)] \lambda C_l = R \lambda C_l$$

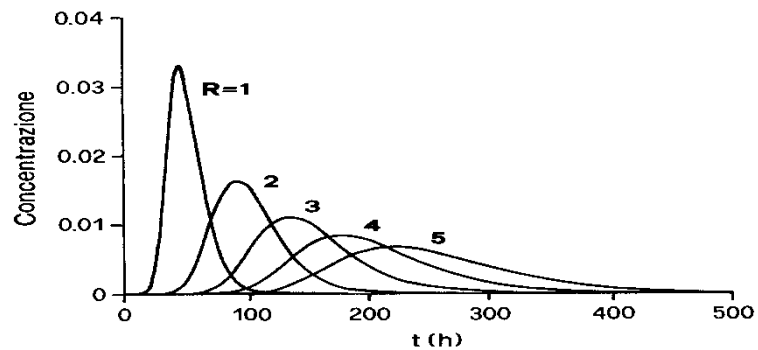
$$C_t = \lambda C_l + C_a = \lambda C_l + K_p C_l = [1 + (K_p/\lambda)] \lambda C_l = R \lambda C_l$$

dove

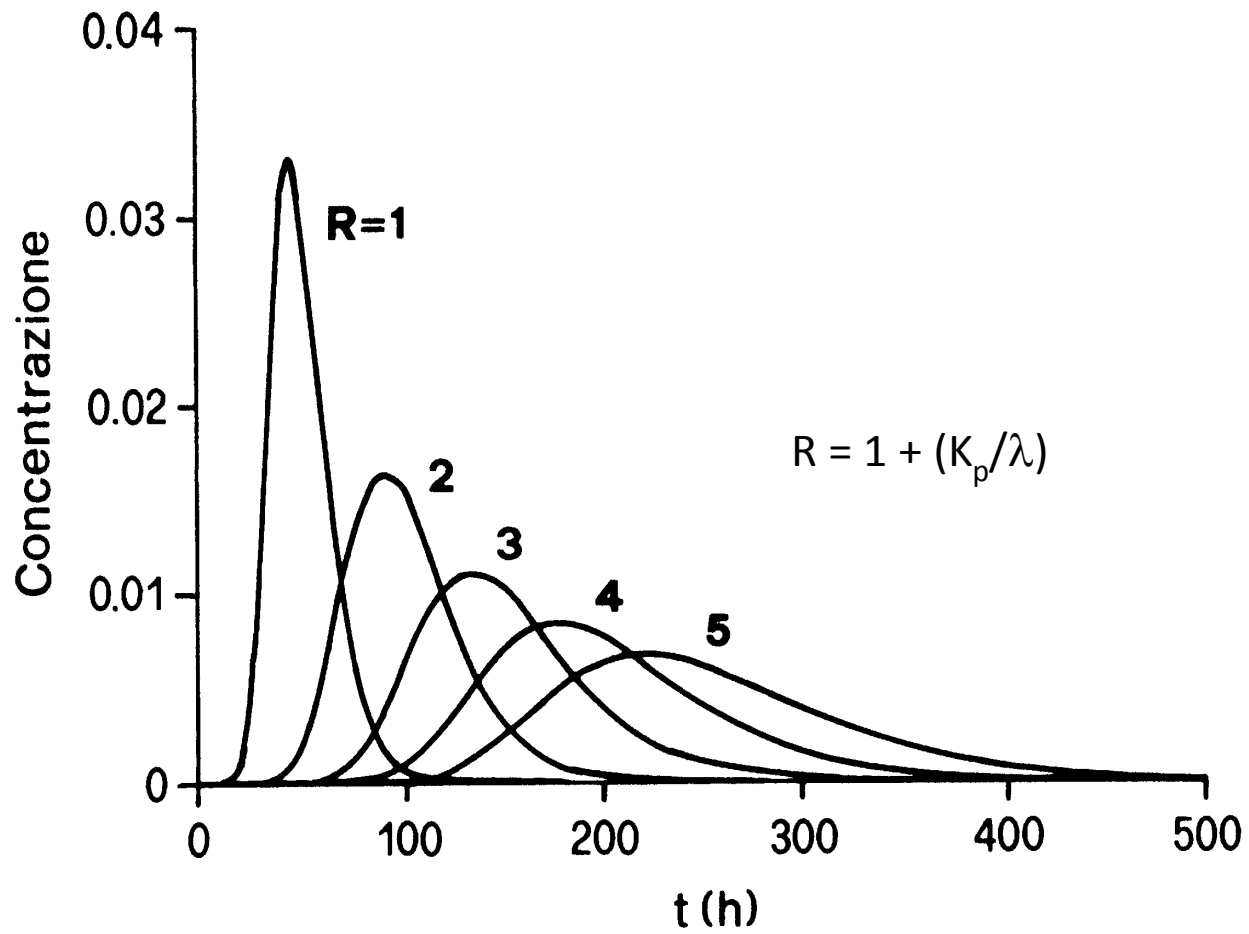
$$R = 1 + (K_p/\lambda) \quad \text{fattore di ritardo}$$

$$R \lambda (\partial C_l / \partial t) = D (\partial^2 C_l / \partial z^2) - q (\partial C_l / \partial z)$$

$$(\partial C_t / \partial t) + (\partial J_c / \partial z) = 0$$



esempio



Trasporto convettivo-dispersivo adsorbimento di non-equilibrio chimico

stesse ipotesi **ma in più:**

- * adsorbimento localizzato
- * **siti di adsorbimento equivalenti** dal punto di vista energetico
- * numero **massimo di molecole adsorbibili** necessario al completamento del primo **monstrato = b** (massa di soluto adsorbibile per unità di massa della fase solida)

* v_{ads} (M soluto/M fase solida t)

$$v_{ads} = k_a \frac{\lambda}{\rho_b} C_l (b - W_a) \quad k_a [C]^{-1} t^{-1}$$

* v_{des} (M soluto/M fase solida t)

$$v_{des} = k_d W_a \quad k_d t^{-1}$$

$$\frac{\partial W_a}{\partial t} = k_a \frac{\lambda}{\rho_b} C_l (b - W_a) - k_d W_a$$

Adsorbimento reversibile = $v_{ads} - v_{des}$

- una sola tipologia di siti di adsorbimento
- non considera i processi di competizione tra soluti differenti presenti in soluzione che competono sugli stessi siti di adsorbimento (*valore di k_a inferiore*)

termine per l'adsorbimento irreversibile:

$$\frac{\partial (W_a)_{irr}}{\partial t} = k_s \frac{\lambda}{\rho_b} C_l \quad k_s \quad t^{-1}$$

$$W_a = K_p C_l = f(C_l)$$

$$\frac{\partial W_a}{\partial t} = \frac{\partial (W_a)_{rev}}{\partial t} + \frac{\partial (W_a)_{irr}}{\partial t} = k_a \frac{\lambda}{\rho_b} C_l (b - W_a) - k_d W_a + k_s \frac{\lambda}{\rho_b} C_l$$

Problema:

$$\frac{\partial W_a}{\partial t} = f(W_a, C_l)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\lambda C_l) + \nabla \cdot (q C_l) - \nabla \cdot (D \nabla C_l) - \lambda S_C + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \theta) \rho_s W_a] = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\lambda C_1) + \nabla \cdot (q C_1) - \nabla \cdot (D \nabla C_1) - \lambda S_C + \frac{\partial}{\partial t}[(1 - \theta) \rho_S W_a] = 0$$

S_C - termine sorgente - [massa soluto / ($V_{\text{fase liquida}} t$)]

ρ_S - densità della matrice solida (non ρ_b)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\lambda C_1) + \nabla \cdot (q C_1) - \nabla \cdot (D \nabla C_1) - \lambda S_C + (1 - \theta) \rho_S \frac{\partial W_a}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial W_a}{\partial t} = f(C_1)$$

- integrare

Supponendo che in Δt , considerato sufficientemente piccolo, $C = \text{costante}$, \Rightarrow eq. differenziale ordinaria a coefficienti costanti.

C costante nell'intervallo temporale Δt ha un senso se e solo se metodo di tipo numerico

Flusso convettivo-dispersivo

adsorbimento di non-equilibrio fisico

sistema in studio: suolo fortemente strutturato

⇒ non tutta l'acqua partecipa al trasporto convettivo del contaminante
non tutti i siti di adsorbimento sono ugualmente accessibili al contaminante.

- * frazione di **acqua mobile**: λ_m macropori = $V_{H_2O_m} / V_{tot}$
- * frazione di **acqua immobile**: λ_{im}
- * eq. di trasporto convettivo-dispersivo λ_m
- * trasferimento di massa tra λ_m e λ_{im} controllato dalla diffusione



no termini sorgente no adsorbimento

$$\lambda_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \lambda_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \lambda_m D_{d.idro.} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \lambda_m q_m \frac{\partial C_m}{\partial x}$$

$$\lambda_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \lambda_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \lambda_m D_{d.idro.} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \lambda_m q_m \frac{\partial C_m}{\partial x}$$

$$\lambda_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im})$$

Coefficiente di trasferimento di massa

$$\lambda_m + \lambda_{im} = \lambda \quad q_m = \frac{q}{\lambda_m}$$



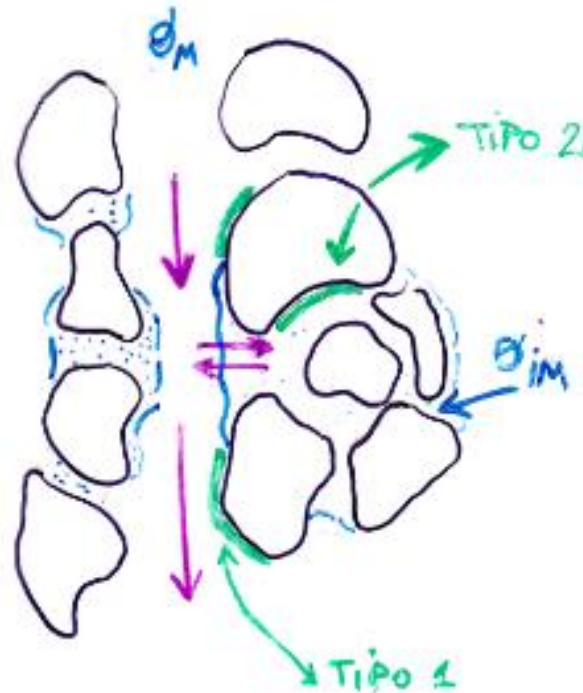
adsorbimento / desorbimento

- * parte dei siti di adsorbimento **direttamente accessibile** dal composto nella **fase liquida mobile** - localizzati attorno ai macropori - in diretto contatto con la fase acquosa mobile (Tipo 1)
- * parte dei siti di adsorbimento possono essere raggiunti solo **per diffusione** nella **fase liquida immobile** (Tipo 2)



adsorbimento / desorbimento

- * parte dei siti di adsorbimento **direttamente accessibile** dal composto nella **fase liquida mobile** - localizzati attorno ai macropori - in diretto contatto con la fase acquosa mobile (Tipo 1)
- * parte dei siti di adsorbimento possono essere raggiunti solo **per diffusione** nella **fase liquida immobile** (Tipo 2)



$$W_a = f W_{a-m} + (1-f) W_{a-im}$$

f - frazione di massa della fase solida che è attribuita alla regione dinamica che corrisponde a λ_m

$$\underbrace{\lambda_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + f \rho_S \frac{\partial W_{a-m}}{\partial t}}_{\frac{\partial C_{t_m}}{\partial t}} + \underbrace{\lambda_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1-f) \rho_S \frac{\partial W_{a-im}}{\partial t}}_{\frac{\partial C_{t_{im}}}{\partial t}} = \lambda_m D_{d.idro.} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \lambda_m q_m \frac{\partial C_m}{\partial x}$$

$$\underbrace{\lambda_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1-f) \rho_S \frac{\partial W_{a-im}}{\partial t}}_{\frac{\partial C_{t_{im}}}{\partial t}} = \alpha (C_m - C_{im})$$

Infatti:

$$C_{t_{im}} = \lambda_{im} C_{im} + (1-f) \rho_S W_{a-im}$$

per entrambe le frazioni:

adsorbimento modellabile con la stessa isoterma lineare

$$\left\{ \begin{aligned} (\lambda_m + f K_p \rho_s) \frac{\partial C_m}{\partial t} + [\lambda_{im} + (1-f) K_p \rho_s] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} &= \lambda_m D_{d.idro.} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \lambda_m q_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \\ [\lambda_{im} + (1-f) K_p \rho_s] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} &= \alpha (C_m - C_{im}) \end{aligned} \right.$$

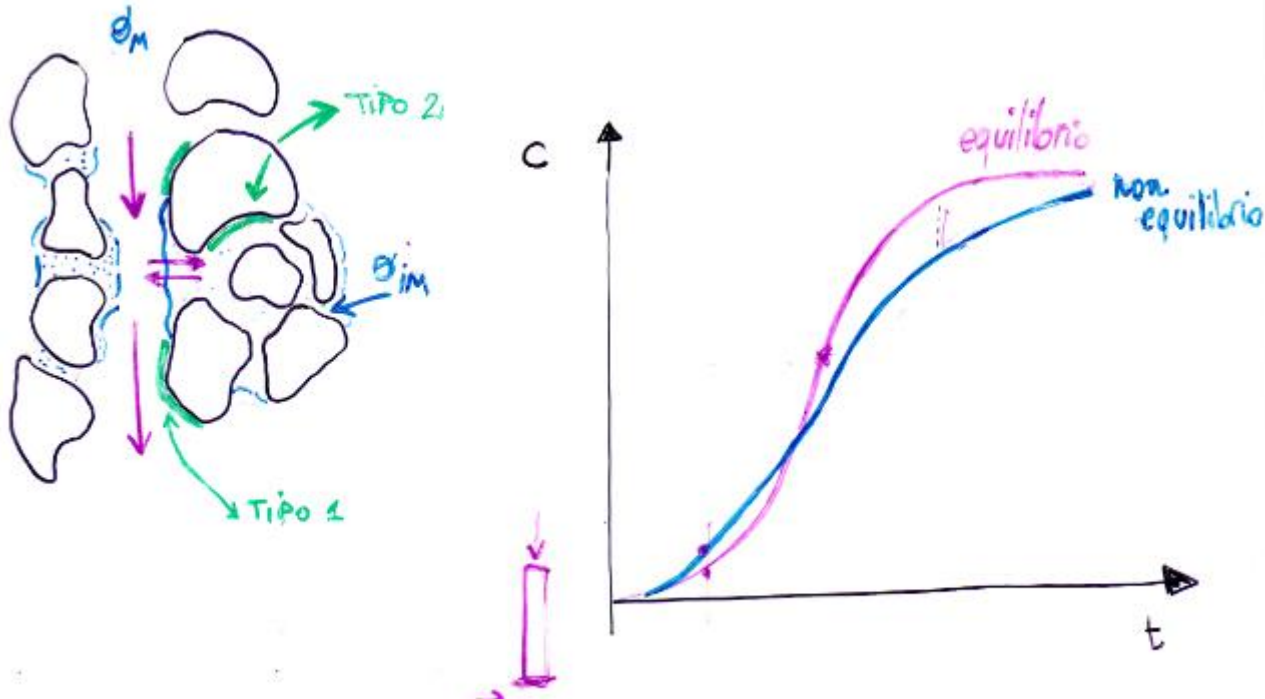
varie soluzioni analitiche per differenti tipologie di condizioni iniziali e al contorno;
caso 1-D soluzione esatta.

In un sistema non-equilibrio fisico

curve di *breakthrough* hanno una tipica forma non sigmoideale e non simmetrica

Rispetto ad una situazione di equilibrio

1. parte del contaminante eluirà prima dalla colonna, poiché il flusso dell'acqua nei macropori è più rapido; $V_r = q/\lambda \rightarrow V_r = q/\lambda_m$
2. la curva presenta inoltre una coda (fenomeno del *tailing*), associata al trasferimento di massa del contaminante tra la porzione mobile dell'acqua e quella immobile.



STUDIO DEL TRASPORTO DI INQUINANTI ORGANICI SU COLONNE OMOGENEE

COLONNE

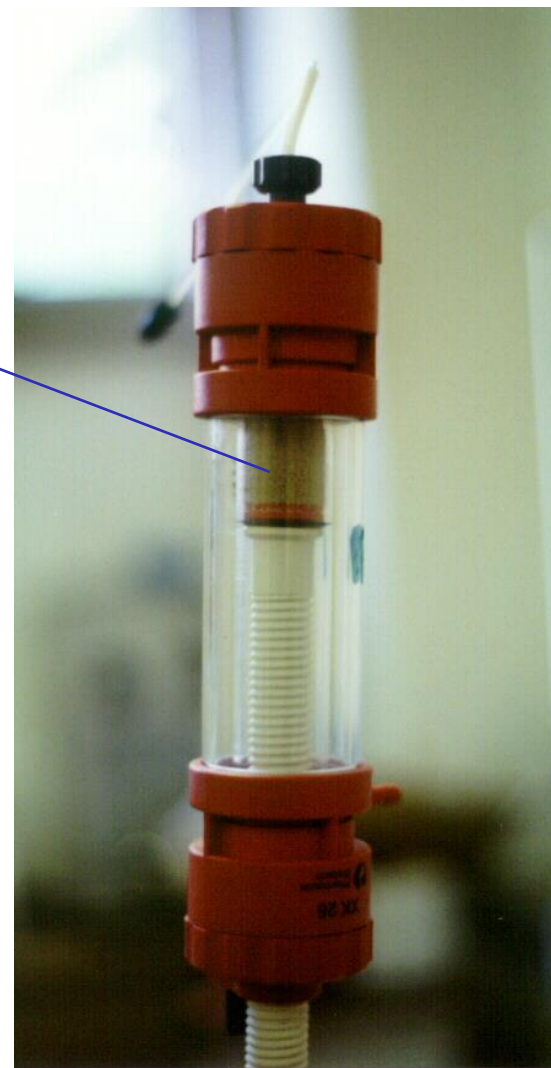


**Studio semplificato, monodimensionale, della
migrazione dei contaminanti**

Apparato sperimentale

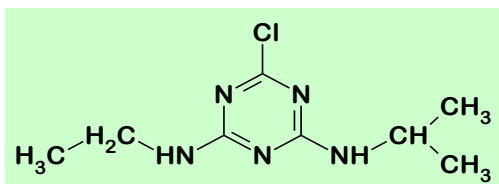


Substrato impaccato:
10 cm



Pompa a pistone:
0,4 - 0,8 mL/min

$\text{CaCl}_2 \rightarrow$ CONDUCTIBILITA'



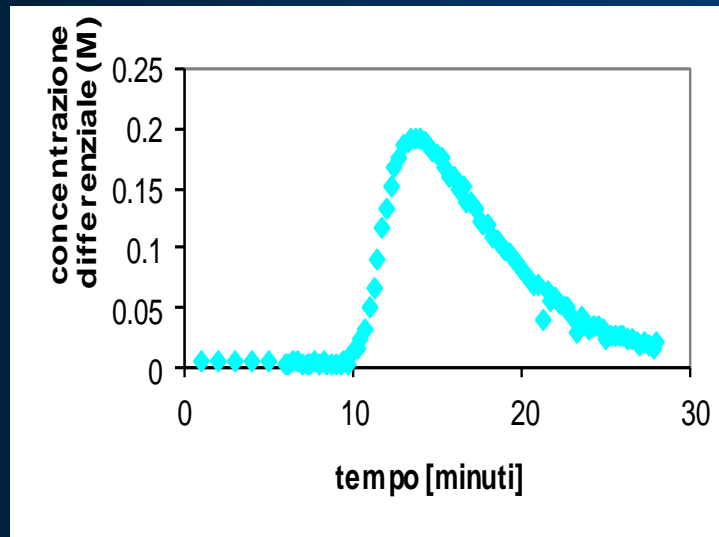
atrazina

\rightarrow HPLC

Sabbia	Altezza colonna (cm)	Massa secca (g)	Porosità	Velocità reale (cm/min)
11	10,3	78,7	0,46	0,33
1	10,2	74,41	0,48	0,31
6	10,2	78,92	0,48	0,27
10	10,7	78,82	0,48	0,27
4	10,2	105,7	0,47	0,16
13	11,3	85,76	0,46	0,16

Argilla 4%	Altezza (cm)	Massa secca (g)	Porosità	Velocità reale (cm/min)
14	9,7	74,58	0,45	0,33
15	10	77,7	0,45	0,33
8	10,3	83,35	0,42	0,27
7	13	98,6	0,46	0,25
9	9,7	76,03	0,44	0,17
17	11.3	87,37	0.45	0.16

Argilla 8%	Altezza colonna (cm)	Massa secca (g)	Porosità	Velocità reale (cm/min)
3	9,3	78,92	0,41	0,36
16	9,7	71,24	0,48	0,31
2	13,2	105,7	0,43	0,26
5	10	78,78	0,45	0,25
12	9,2	80,33	0,38	0,20
18	9.2	70,61	0.45	0.17



$$C_l = \frac{C - C_i}{C_0 - C_i}$$

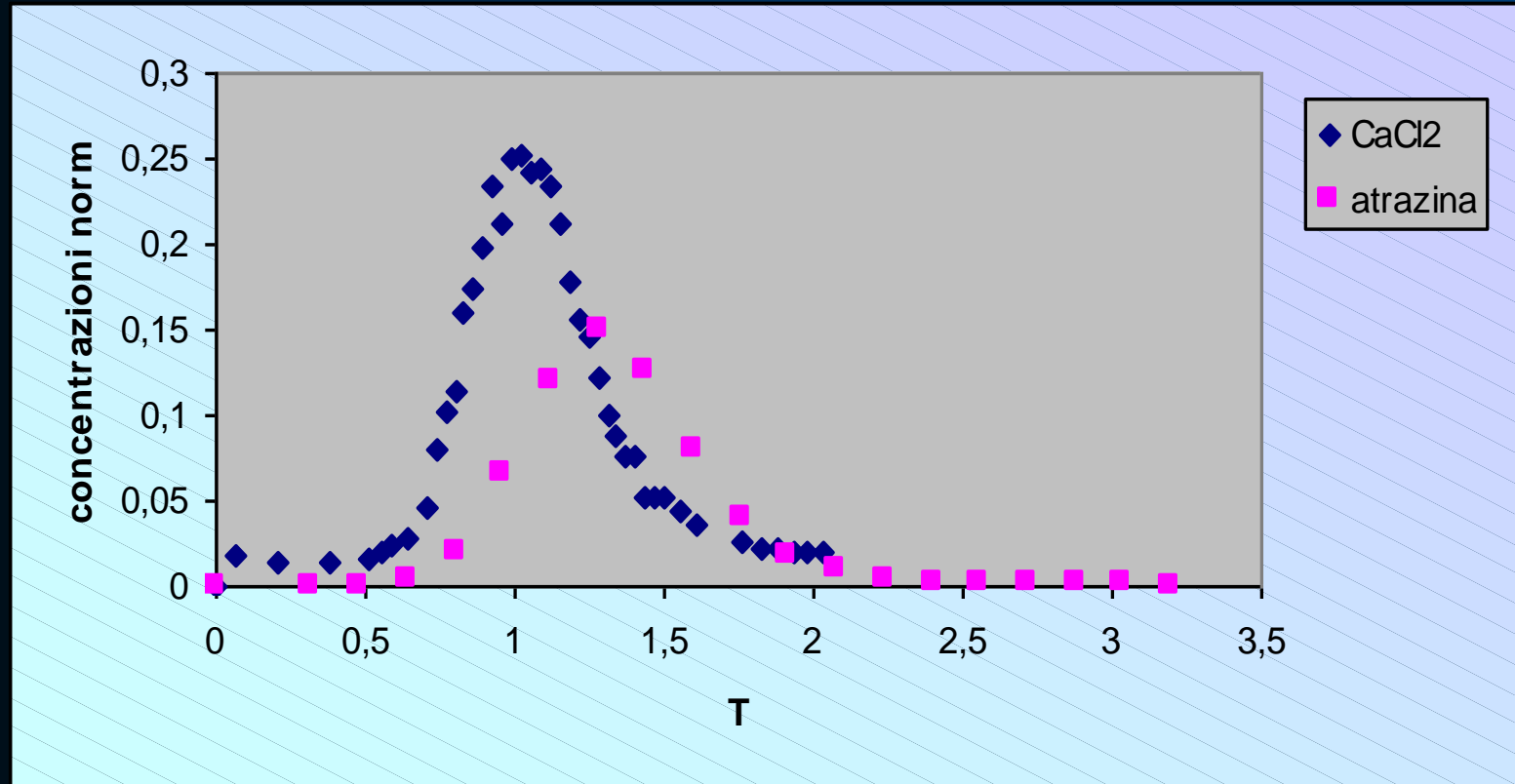
Tempo e concentrazione
adimensionali

$$T = \frac{vt}{L}$$

C_i : concentrazione residente

C_0 : concentrazione dell'impulso

Presenza di adsorbimento



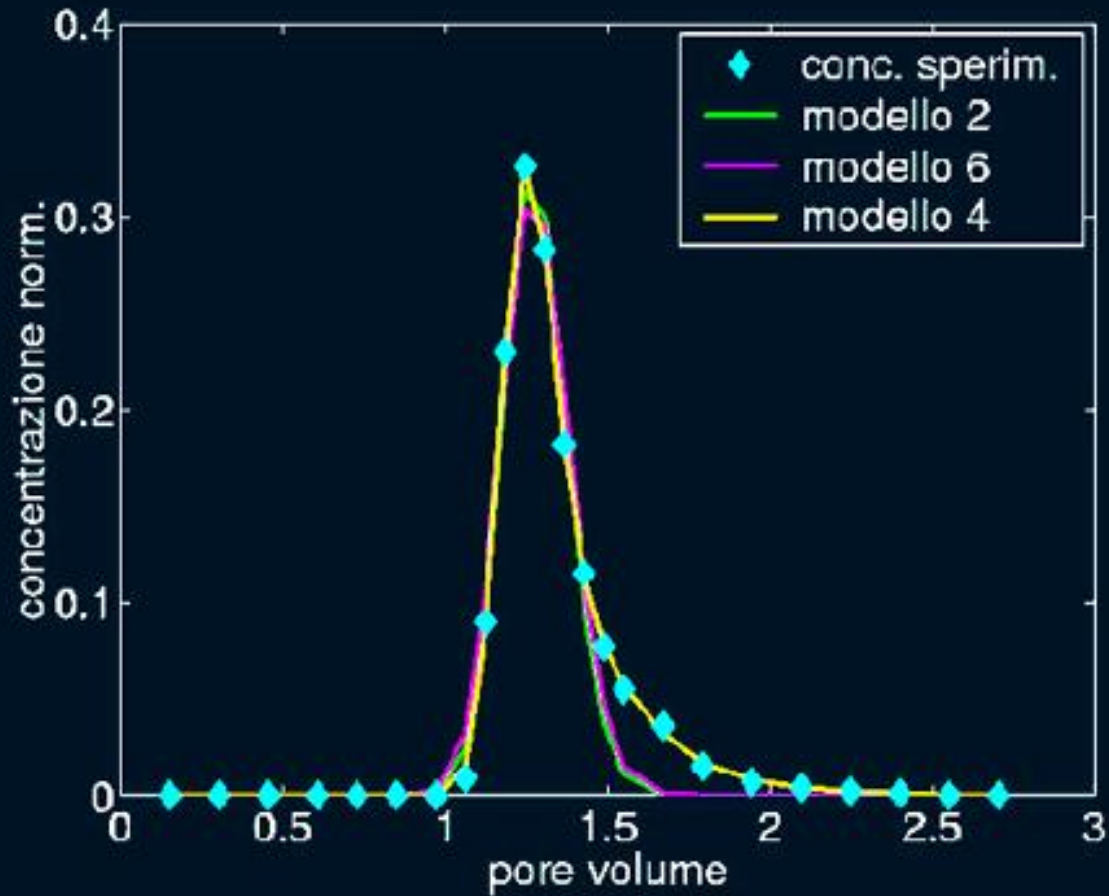
CFITIM (van Genuchten)

minimi quadrati non-lineari

EQUAZIONE MONODIMENSIONALE DEL TRASPORTO
ADVETTIVO-DISPERSIVO (ADE).

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + Ads$$

- Modello di adsorbimento lineare
- Modello di non-equilibrio fisico
- Modelli di non-equilibrio chimico *one-site* e *two-site*

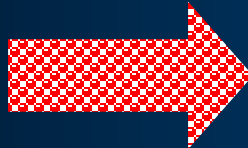


Modello con maggior capacità di *fitting*:

MODELLO DI NON-EQUILIBRIO FISICO (R^2)

MACROPOROSITA' – MICROPOROSITA'

ARGILLA

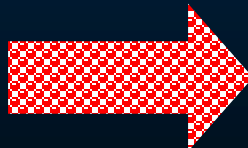


**POSSIBILE FORMAZIONE DI
ETEROGENEITA'**



Cammini preferenziali

SABBIA



**CARATTERISTICHE DI
OMOGENEITA' FISICA**

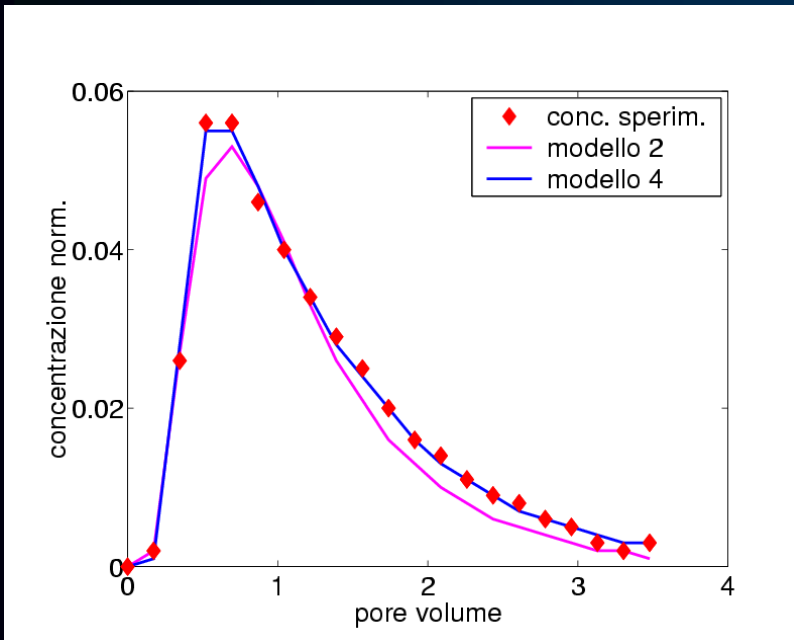
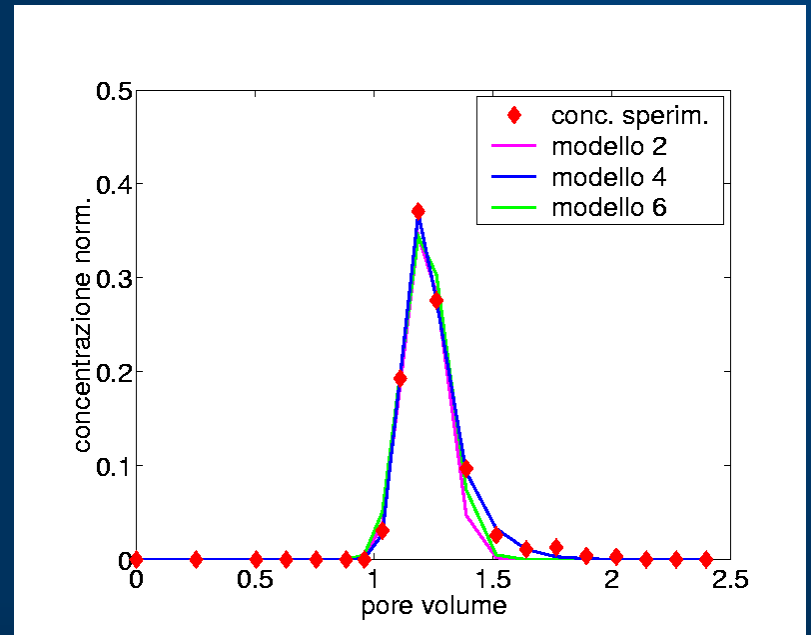
PARAMETRI IDRODINAMICI:

Frazione dell'acqua che costituisce la fase mobile,

$$\Phi_m \Rightarrow$$

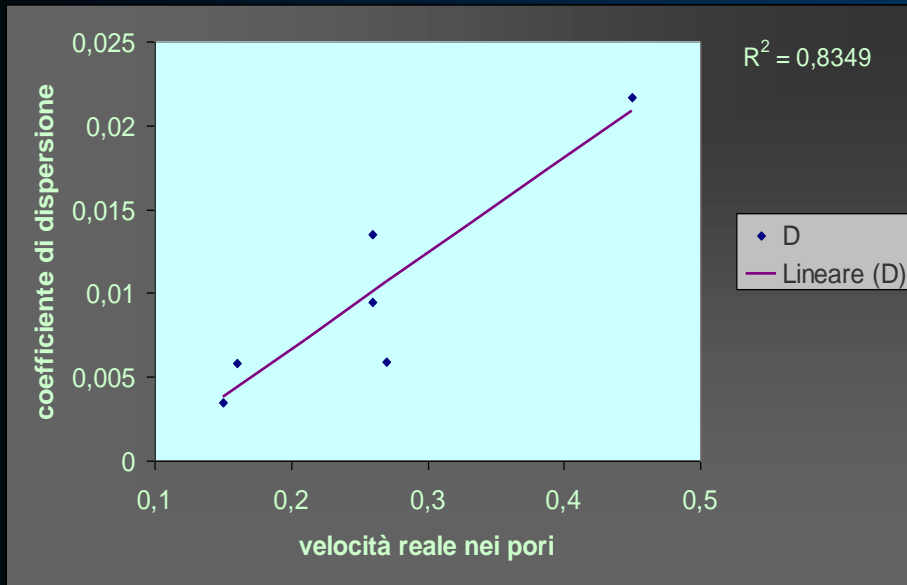
▪ Sabbia	0.93
↓	
▪ Sabbia + argilla 4%	0.89
↓	
▪ Sabbia + argilla 8%	0.70

SABBIA



ARGILLA 8%

Coefficiente di dispersione idrodinamica



$$D = \alpha_L v$$

distribuzione delle dimensioni dei grani di tipo log-normale

$$p(D_g) = \text{Erf} \left(\frac{\alpha + 3\beta^2 - \log(D_g / D_{\max})}{(\sqrt{2}\beta) - 1} \right) / \text{Erf} \left(\frac{\alpha + 3\beta^2}{(\sqrt{2}\beta) - 1} \right)$$

PARAMETRI CHIMICO-FISICI:

Fattore di ritardo



Tipo substrato	RF medio
Sabbia	1.208
Argilla 4%	1.255
Argilla 8%	1.303

Costante di partizione K_d

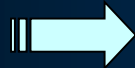
Valore minimo :0.035 cm³/g

Valore massimo: 0.221 cm³/g

Conclusioni



miglior *fitting* con modello di non-equilibrio fisico



Presenza di macro e micro-porosità



frazione mobile:

- quasi la totalità nel substrato sabbioso;
- tende a diminuire all'aumentare del contenuto di argilla



proporzionalità diretta tra coefficiente di dispersione e velocità reale media nei pori



adsorbimento significativo dell'atrazina sull'argilla: RF e K_d .