

# **MODELLI per la MIGRAZIONE di COMPOSTI CHIMICI nel SUOLO e SOTTOSUOLO**

L. Luckner, W.M. Schestakow "Migration Processes in the Soil and Groundwater Zone"  
Lewis Publishers

# Migrazione: *trasporto - accumulo - trasformazione*

Complessità intrinseca del sistema



## definizione di suolo e sottosuolo

mezzo poroso non omogeneo, anisotropo\*,  
caratterizzato dall'alternanza casuale di fasi solida e  
fluida

\***anisotropo** rispetto a una certa proprietà. Il valore della proprietà in un punto varia a seconda della direzione

# FASI FLUIDE

- **liquida** soluzione acquosa  
*non-aqueous-liquid-phase* NAPL
- **gassosa** aria interstiziale

**FASE: parte omogenea dello spazio che è separata da altre porzioni da una INTERFACCIA**

# MODELLO

RAPPRESENTAZIONE SEMPLIFICATA DELLA REALTÀ CHE APPROSSIMATIVAMENTE SIMULA LA STESSA **RELAZIONE STIMOLO - RISPOSTA** DI QUEST'ULTIMA.

La semplificazione  $\div$  nostra conoscenza del sistema.  
Interesse specifico.



~~∃~~ modello unico!

## PASSAGGI NELLA COSTRUZIONE DI UN MODELLO

Modello concettuale (assunzioni)

Modello **matematico** (variabili, parametri)

**Soluzione del modello** (modello numerico o analitico)

**Validazione**

Scelta della scala → approccio concettuale idoneo

SCALA	SISTEMA	ELEMENTI		
Molecolare	Singola molecola in singola fase	atomi	No interazioni tra molecole nelle ≠ fasi	
Microscopica	Una o più fasi	Molecole/fase	Dettaglio eccessivo	Pore scale
Macroscala	multifase aria/acqua/suolo	REV	Scala locale	Continuo

Scelta della scala → approccio concettuale idoneo

A livello **MICROSCOPICO** una fase è rappresentata come un CONTINUO. Le variabili di stato che descrivono il suo comportamento e i vari parametri possono essere assegnati ad ogni punto all'interno della fase.

Questi concetti sono ottenuti mediando il comportamento che si ha al livello **MOLECOLARE** su un volume contenente un numero di molecole, atomi, ioni grande a sufficienza perché diventi rilevante solo il loro comportamento statistico

Focalizzo l'attenzione su un punto nell'acqua.

Descrivo suo moto con:

- Pressione - velocità
- Equazioni della fluido-dinamica
- Condizioni al contorno



**MODELLI PORE-SCALE**

Non pratico per  
applicazioni di campo

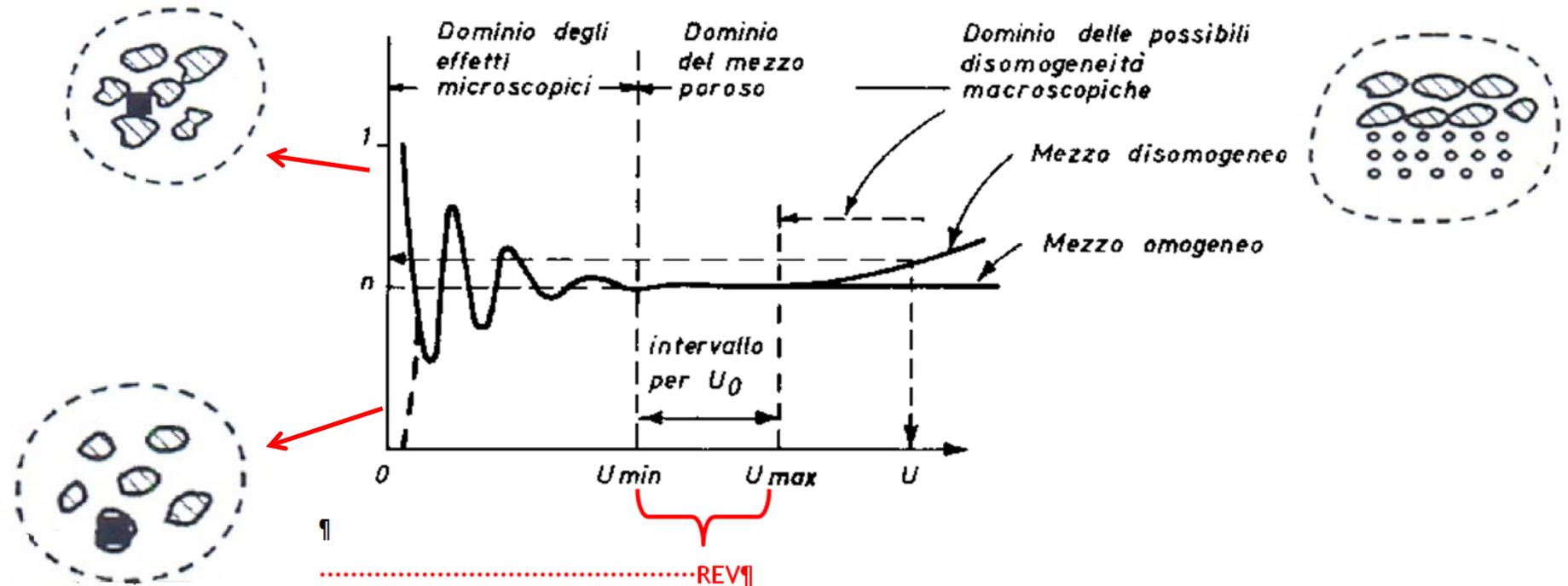
## Approccio MACROSCOPICO

Un mezzo poroso (porzione di spazio occupata da più fasi, di cui almeno una solida, per cui si possa definire un REV) reale è sostituito da un modello in cui ogni fase occupa l'intero dominio

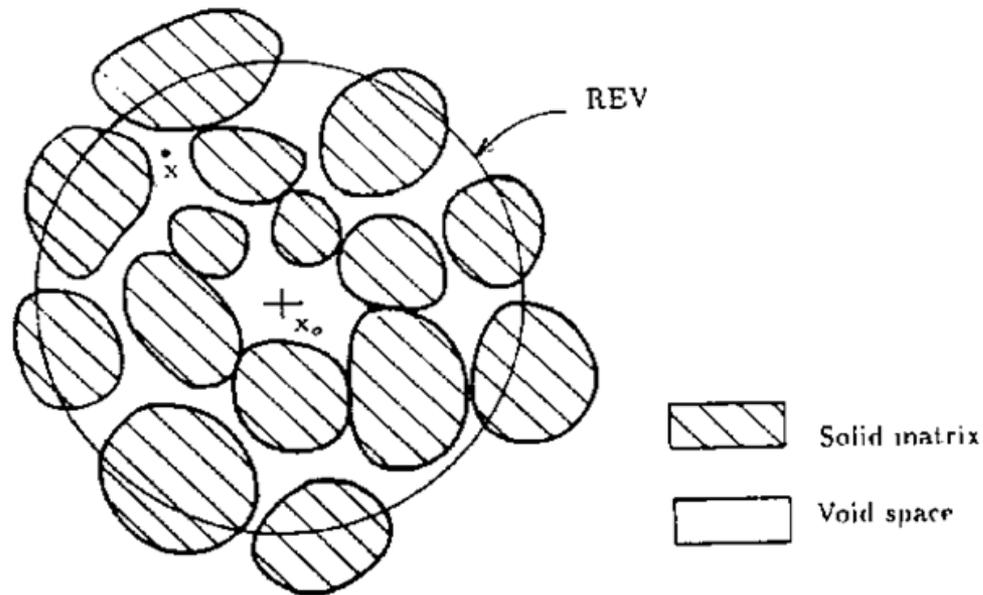
Valori medi delle variabili di stato di una fase (valori macroscopici) definiti nel centro del REV, indipendentemente che il punto esatto sia nella fase solida, liquida, gassosa....

## Definizione di REV Representative Elementary Volume

Dimensioni sufficientemente grandi da contenere sia la fase fluida che la fase solida e da non risentire della variabilità microscopica, e sufficientemente piccolo perché abbia senso definire dei valori medi sul volume per i parametri conducibilità, permeabilità e porosità



**variabili e parametri fisici** che hanno un significato a livello dei pori (*pore scale*), si attribuiscono a un **“punto fisico”** nel REV.



La descrizione “MACROSCOPICA” non necessita di una dettagliata descrizione microscopica delle interfacce tra le fasi, ma dei coefficienti o parametri misurati sperimentalmente rendono conto di queste distribuzioni.

# MODELLISTICA

## MACROSCALA

1. Gestione ordinaria
2. Interventi di emergenza
3. Bonifiche
  - a) caratterizzazione
  - b) scelta tecnologia migliore
  - c) pianificazione intervento

## MICROSCALA

Alternativa e/o supporto alla sperimentazione di laboratorio per studiare le **RELAZIONI COSTITUTIVE** che vanno poi usate nei modelli alla macroscale.

Maggior parte della modellistica  approccio dei REV

Base: principio di conservazione della massa



Equazione del **BILANCIO** di MASSA



Richiede la conoscenza delle leggi di:

- 1) trasporto di massa
- 2) scambio di massa tra fasi chimiche diverse (**processi interfase**)
- 3) trasformazione della massa in reazioni chimiche all'interno di ogni fase (**processi intrafase**)

## Per i processi interfase:

- ✓ Se trasferimento di massa molto veloce  $\rightarrow$  condizioni di equilibrio istantaneo (in prima approssimazione).
- ✓ processo lento  $\Rightarrow$  nel tempo di contatto tra due fasi non si instaura l'equilibrio  $\Rightarrow$  calcolare le costanti di velocità del processo  $\Rightarrow$  modelli cinetici.

## Impostazione metodologica

1. **equazione del bilancio di massa** della specie di interesse.
2. le **fasi** tra le quali deve essere ripartita la concentrazione totale della specie chimica di interesse.
3. le **leggi di trasporto del composto** nelle **fasi mobili**.
4. i **processi reattivi** che portano alla formazione o alla distruzione del composto di interesse all'interno di ogni fase (*processi intrafase*)
5. i **modelli di partizione** che descrivono lo scambio di massa tra le fasi (*processi interfase*)

# Bilancio di massa

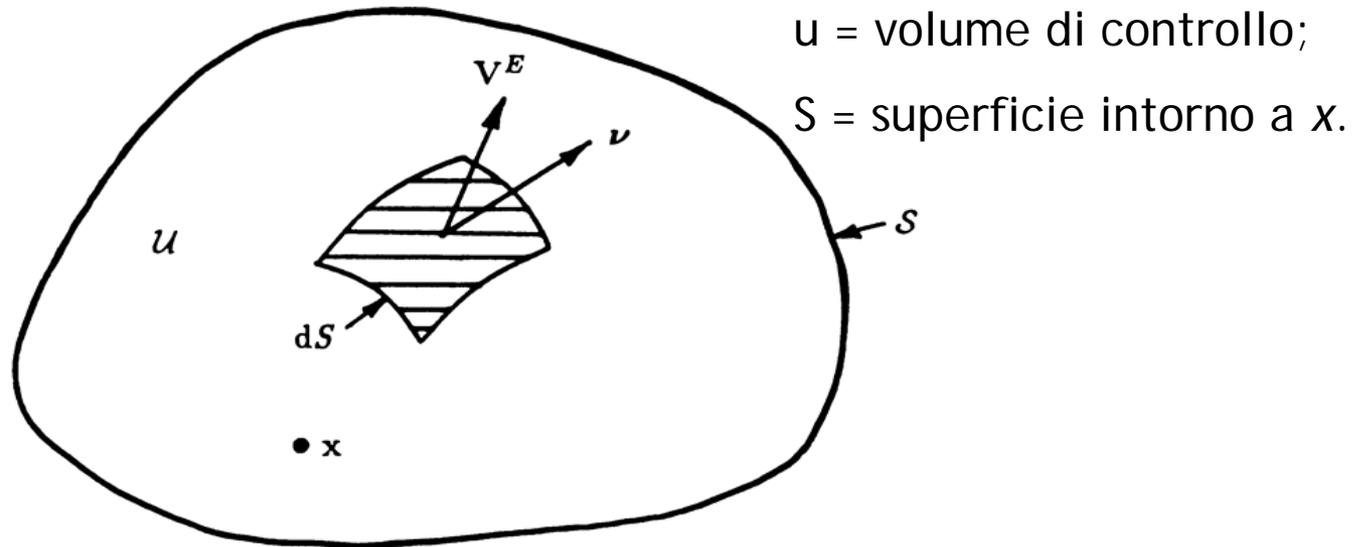
Change in storage of mass = mass transported in - mass transported out +  
mass produced by internal sources  
- mass eliminated by internal sinks.

Rate of change in storage of mass =  
mass transport rate in - mass transport rate out  
+ mass production rate by internal sources - mass elimination rate by  
internal sinks.

## Eq. microscopica di bilancio di massa

Continuo caratterizzato da una singola fase.

equazione di bilancio di una generica quantità estensiva  $E$ , nell'intorno di un generico punto  $x$  utilizzando un approccio Euleriano.



Equazione di bilancio di massa della variabile estensiva  $E$  all'interno di  $U$ :

(velocità di accumulo di  $E$  in  $U$ ) = (flusso netto di  $E$  in  $U$  attraverso  $S$ ) +  
(flusso netto di produzione di  $E$  in  $U$ )

in termini matematici

Velocità di accumulo di  $E$  in  $U$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_U e dU = \int_U \frac{\partial e}{\partial t} dU$$

$e$  densità di  $E$  (massa  $E$  / volume)  
ipotesi sul volume

Flusso netto (flusso entrante - flusso uscente) di  $E$  in  $U$  attraverso  $S$ :

$$-\int_S e (\mathbf{J}_E \cdot \tilde{\mathbf{n}}) dS$$

$\mathbf{J}_E$  vettore di flusso di  $E$   
 $\tilde{\mathbf{n}}$  versore normale uscente dalla area elementare  $dS$

Flusso netto di produzione di  $E$  in  $U$ :

$$\int_U \rho P_E dU$$

$\rho$  densità di massa della fase  
 $P_E$  velocità di produzione  
interna di  $E$  per unità di  
massa della fase

$\rho$  densità di massa della fase

$\left( \frac{\text{massa fase}}{\text{volume}} \right)$

$\left( \frac{\text{massa } E}{\text{massa fase}} \right)$

$$\int_U \frac{\partial e}{\partial t} dU = -\int_S e (\mathbf{J}_E \cdot \tilde{\mathbf{n}}) dS + \int_U \rho P_E dU$$

Supponendo che il termine di flusso sia differenziabile, applico il teorema di Gauss (teorema della divergenza):

$$\int_U \frac{\partial e}{\partial t} dU = -\int_U \nabla \cdot (e \vec{\mathbf{J}}_E) dU + \int_U \rho P_E dU$$

Non sono state imposte condizioni sul volume di controllo  $U$

⇒ tendere il volume a zero, in un intorno arbitrario del punto  $x$ :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot (e\vec{J}_E) + \rho P_E$$

equazione differenziale di bilancio microscopico di qualunque variabile estensiva  $E$ , all'interno di un continuo

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot (e\vec{J}_E) + \rho P_E$$

## 1. EQUAZIONE DIFFERENZIALE PER IL BILANCIO DI MASSA

$$(\partial C_t / \partial t) + (\partial J_{sx} / \partial x) + (\partial J_{sy} / \partial y) + (\partial J_{sz} / \partial z) + r_s = 0$$

↓  
 massa di composto  
 per unità di volume di  
 suolo

↓  
 $\nabla \cdot \vec{J}_s$   
 ↓

↓  
 velocità di scomparsa  
 (massa per unità di volume  
 e di tempo)

$$\vec{J}_s = J_{sx} \mathbf{i} + J_{sy} \mathbf{j} + J_{sz} \mathbf{z}$$

vettore **flusso di soluto** (massa di composto  
 chimico per unità di area e per unità di tempo)

La **forma dell'equazione**, così come il **numero e la tipologia dei fenomeni** da includere, dipendono dalle caratteristiche del sistema in studio e dall'esperienza del modellista.

ESEMPI:

per la specie ioni nitrato,  $\text{NO}_3^-$

- ✓ termine di flusso deve includere soltanto il trasporto dei nitrati disciolti in acqua
- ✓ il termine reattivo deve includere, come sorgente di  $\text{NO}_3^-$ , sia il **processo di nitrificazione** di materiale organico sia il contributo derivante dalla **denitrificazione** di  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  o  $\text{N}_2$

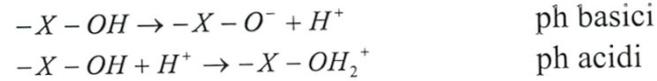
per l'azoto totale, espresso come N

- ✓ nel termine di flusso devono essere incluse tutte le diverse forme nelle quali può essere presente l'azoto: azoto organico,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , ecc.
- ✓ non necessario includere un termine reattivo

# adsorbimento del cromo esavalente

- influenza il trasporto del contaminante.
- anione  $\text{CrO}_4^{2-}$   $\rightarrow$  idrossidi con carica positiva.

idrolisi in presenza di acqua di ossidi di ferro, alluminio, silicio



$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{ph}_{\text{PZC}}=9.1$
$\chi\text{-AlOOH}$	$\text{ph}_{\text{PZC}}=8.2$
$\chi\text{-FeOOH}$	$\text{ph}_{\text{PZC}}=7.8$

MECCANISMO DI ADSORBIMENTO ANCORA INCERTO !

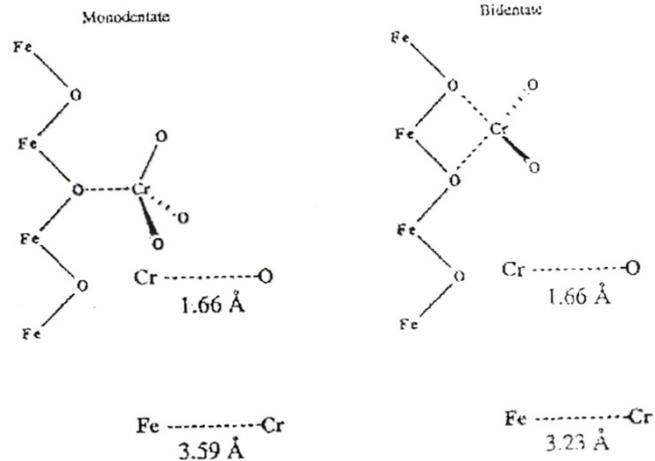
## outer-sphere

però più forte  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{Cl}^-$   $\rightarrow$  outer-sphere,  
paragonabile fosfato  $\rightarrow$  inner-sphere

analisi spettroscopica

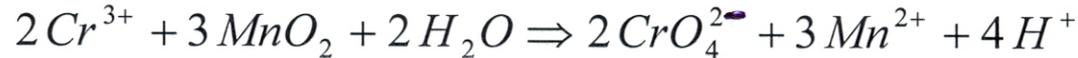


complesso **inner-sphere**, monodentato o bidentato



## Ossidazione del cromo III a cromo VI:

*in presenza di ossidi di manganese;  $Mn^{4+}$  agente ossidante (si riduce a  $Mn^{2+}$ )*



## Riduzione del cromo VI:



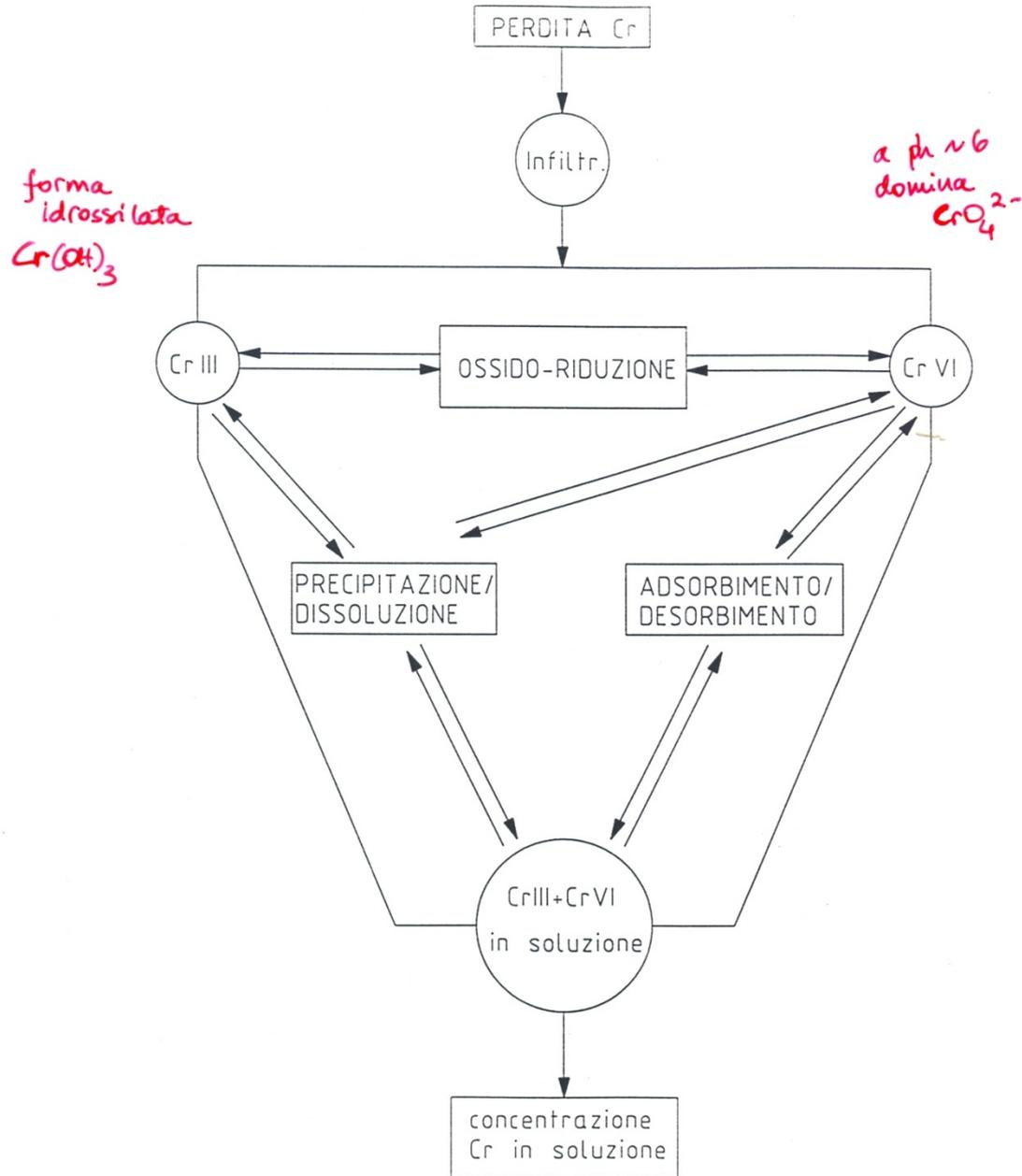
## Precipitazione del cromo trivalente:

- precipitazione come  $Cr(OH)_3$  coniugato al ferro.
- a  $ph$  compresi tra 5.5 e 12.0



Cr<sup>3+</sup> non tox  
non solubile

Cr<sup>6+</sup> tox  
solubile



## Impostazione metodologica

1. equazione del bilancio di massa della specie di interesse.
2. le **fasi** tra le quali deve essere ripartita la concentrazione totale della specie chimica di interesse.
3. le leggi di trasporto del composto nelle fasi mobili.
4. i processi reattivi che portano alla formazione o alla distruzione del composto di interesse all'interno di ogni fase (*processi intrafase*)
5. i modelli di partizione che descrivono lo scambio di massa tra le fasi (*processi interfase*)

## 2 RELAZIONE GENERALE PER LA CONCENTRAZIONE TOTALE

### 4 fasi distinte:

1. la matrice solida del suolo (fase solida);
2. l'aria interstiziale (fase gassosa);
3. la soluzione acquosa interstiziale (fase liquida acquosa);
4. la fase liquida non miscibile con acqua (NAPL, *Non Aqueous Phase Liquid*).

$$C_t = \gamma C_g + \lambda C_l + \rho_b W_a + v C_n$$

$m/V_{\text{suolo}}$     $m/V_{\text{aria}}$     $m/V_{\text{acqua}}$     $m/\text{massa}_{\text{matrice solida}}$     $m/V_{\text{NAPL}}$

## 2 RELAZIONE GENERALE PER LA CONCENTRAZIONE TOTALE

$$C_t = \gamma C_g + \lambda C_l + \rho_b W_a + v C_n$$

$m/V_{\text{suolo}}$       $m/V_{\text{aria}}$       $m/V_{\text{acqua}}$       $m/\text{massa}_{\text{matrice solida}}$       $m/V_{\text{NAPL}}$

$\gamma$  volume di aria interstiziale per unità di volume di suolo  
( $V_{\text{aria}}/V_{\text{suolo}}$ )

$\lambda$  volume di acqua interstiziale per unità di volume di suolo  
( $V_{\text{acqua}}/V_{\text{suolo}}$ )

$\rho_b$  densità del suolo (*bulk density*,  $\text{massa}_{\text{matrice solida}}/V_{\text{suolo}}$ )

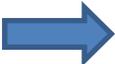
$v$  volume di NAPL per unità di volume di suolo ( $V_{\text{NAPL}}/V_{\text{suolo}}$ )

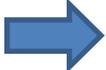
## Impostazione metodologica

1. equazione del bilancio di massa della specie di interesse.
2. le fasi tra le quali deve essere ripartita la concentrazione totale della specie chimica di interesse.
3. le **leggi di trasporto** del composto nelle fasi mobili.
4. i processi reattivi che portano alla formazione o alla distruzione del composto di interesse all'interno di ogni fase (*processi intrafase*)
5. i modelli di partizione che descrivono lo scambio di massa tra le fasi (*processi interfase*)

### 3 LEGGI DI TRASPORTO

ciascuna fase *mobile*  un'equazione di FLUSSO

∇ componente di ∇ fase  un'equazione di TRASPORTO

In genere la fase solida del suolo  immobile (*eccezioni!?!*)



anche il composto chimico  
adsorbito rimane immobile

### 3 LEGGI DI TRASPORTO

#### fase gassosa

se la **pressione parziale** del vapore **non** è **molto elevata**  $\Rightarrow$  la quantità di soluto trasportata con il flusso di aria è trascurabile  $\Rightarrow$  **moto dei vapori** nel suolo essenzialmente dovuto alla *diffusione*

Flusso dovuto alla diffusione gassosa,  $J_g$  dalla **prima legge di Fick *modificata*** (esempio 1-D!)

$$J_g = - \xi_g(\gamma) D_g^a (\partial C_g / \partial x)$$

fattore di tortuosità per il  
flusso della fase gassosa

coefficiente di diffusione binario  
della specie gassosa in aria

$$0 \leq \xi_g(\gamma) < 1$$

## 3 LEGGI DI TRASPORTO

### fase gassosa

$$0 \leq \xi_g(\gamma) < 1$$

### Relazioni empiriche per $\xi_g(\gamma)$

- suolo è omogeneo relazione di Millington-Quirk

$$\xi_g(\gamma) = \gamma^{10/3} / \theta^2 \quad (\gamma = \text{volume aria/volume suolo}; \theta = \text{porosità})$$

- suolo ha un basso contenuto di acqua equazione della tortuosità di Penman:

$$\xi_g(\gamma) = 0,66 \gamma$$

### 3 LEGGI DI TRASPORTO

### LEGGI DI TRASPORTO PER LA FASE DISCIOLTA

- advezione o convezione
- dispersione meccanica
- diffusione molecolare

### ADVEZIONE

meccanismo prevalente

convezione con il flusso di massa dell'acqua

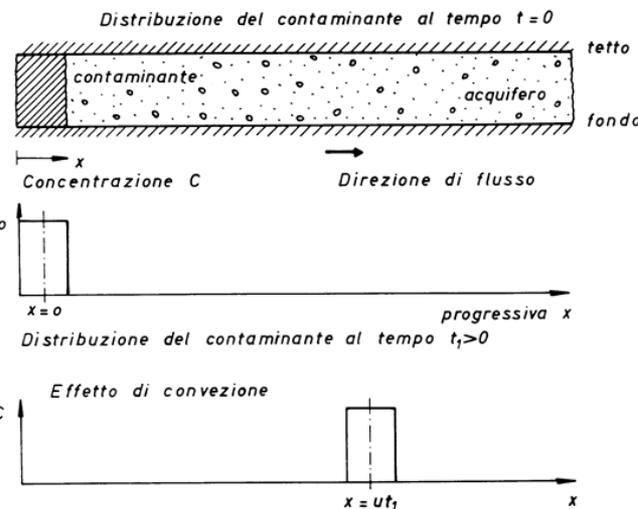
$$J_{\text{convezione}} = C_l (J_w / \rho_w) = C_l q$$

massa di soluto per  
unità di superficie e di  
tempo

massa di soluto per unità di  
volume di soluzione  
interstiziale

densità della soluzione  
uguale in genere pari ad 1

massa di acqua per unità di superficie e  
di tempo



velocità di Darcy

## DIFFUSIONE MOLECOLARE

Prima legge di Fick:  $J_{\text{diff}} = - D_{\text{diff}} (\partial C / \partial x)$

$$D_{\text{diff}} < D$$

$$D_{\text{diff.}} = \chi \vartheta \eta D$$



coefficiente di  
tortuosità del suolo



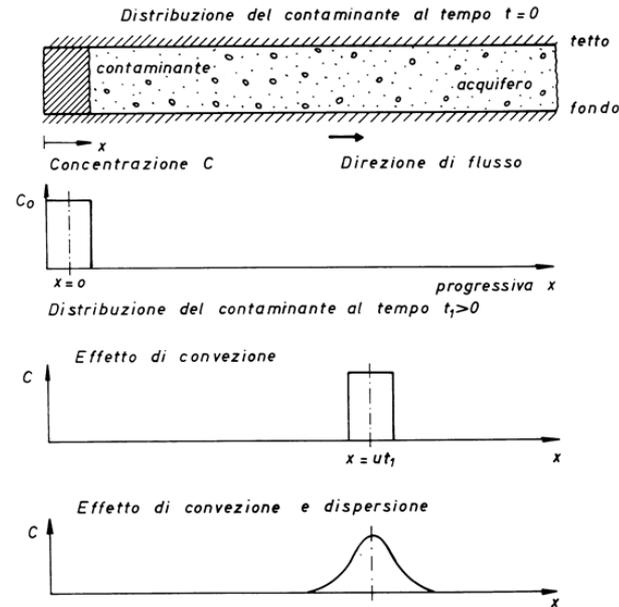
fattore di ritardo  
elettromolecolare



coefficiente di  
diffusione molecolare  
del composto in acqua

contributo molto piccolo  $\Rightarrow$  a seconda della scala, trascurabile

## DISPERSIONE MECCANICA



grandezze e parametri delle equazioni di trasporto → valori medi sul REV

- ✓ flusso d'acqua è ben rappresentato dal termine di flusso mediato sul REV
- ✓ non tutto il soluto trasportato per convezione è incluso nel prodotto tra la velocità media e la concentrazione media  $C_1$

$$C_1^{\text{ist}}(x, t) = C_1(x, t) + C_1'(x, t)$$

$$q^{\text{ist}}(x, t) = q(x, t) + q'(x, t)$$

Valori medi sul REV

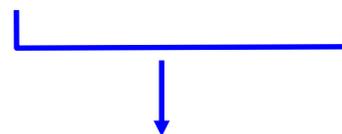
$$\overline{C_1^{\text{ist}}(x, t) q^{\text{ist}}(x, t)} = \overline{(C_1(x, t) + C_1'(x, t))(q(x, t) + q'(x, t))}$$

$$\overline{C_1^{\text{ist}}(x, t) q^{\text{ist}}(x, t)} = \overline{C_1(x, t)q(x, t)} + \overline{C_1'(x, t)q'(x, t)} +$$

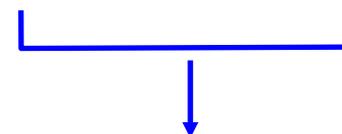
$$+ \overline{C_1(x, t)q'(x, t)} + \overline{C_1'(x, t)q(x, t)}$$



$$\overline{C_1^{\text{ist}}(x, t) q^{\text{ist}}(x, t)} = \overline{C_1(x, t)q(x, t)} + \overline{C_1'(x, t)q'(x, t)}$$



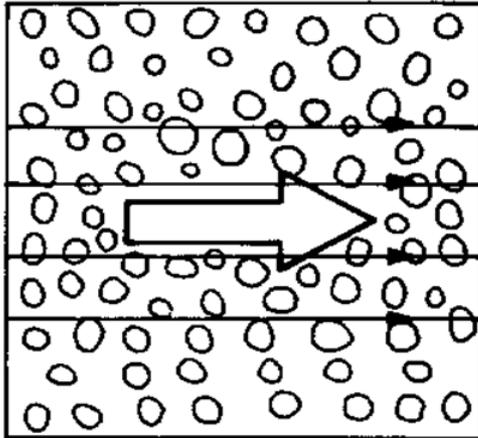
*flusso advettivo*



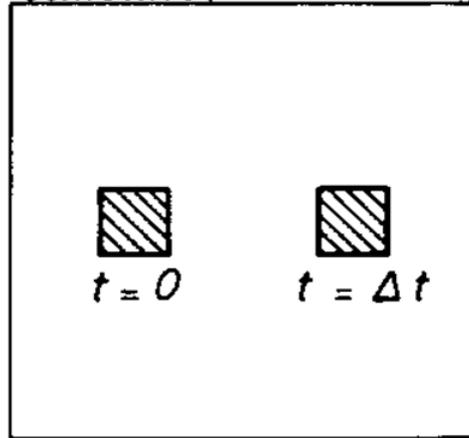
*dispersione  
meccanica*

3 LEGGI DI TRASPORTO

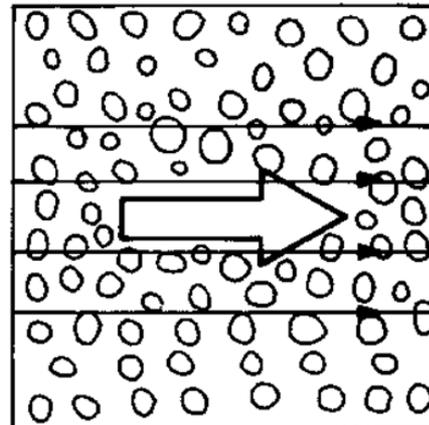
*Velocità media di Darcy e traiettorie medie delle particelle nel REV*



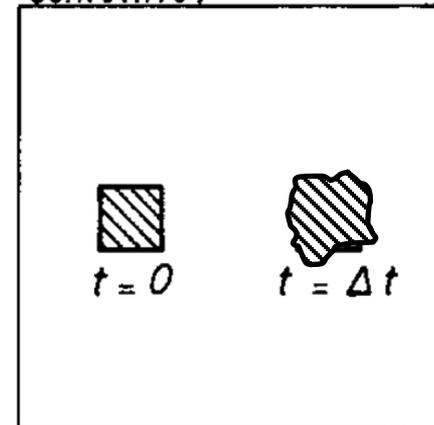
*Trasporto medio e distribuzione iniziale della concentrazione (trasporto convettivo)*



*Velocità media di Darcy e traiettorie medie delle particelle nel REV*



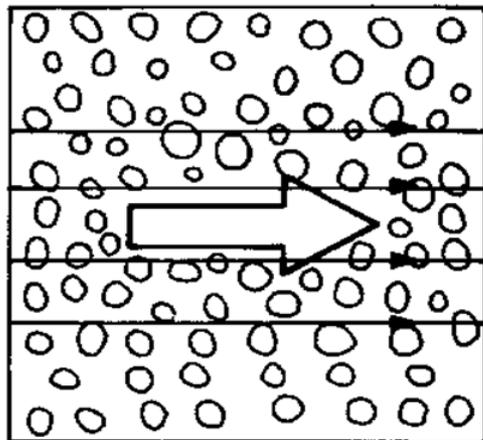
*Trasporto medio e distribuzione iniziale della concentrazione (trasporto convettivo)*



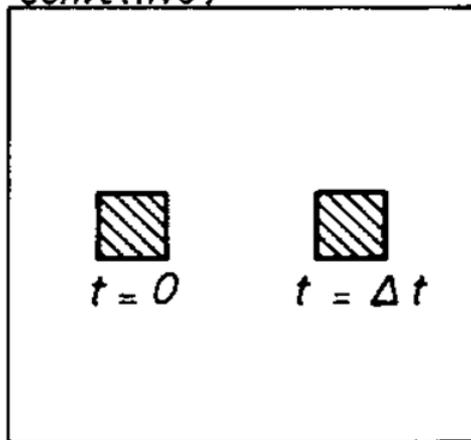
### 3 LEGGI DI TRASPORTO

FASE DISCIOLTA

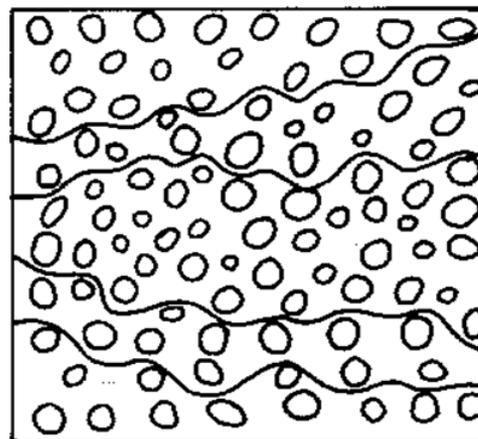
*Velocità media di Darcy e traiettorie medie delle particelle nel REV*



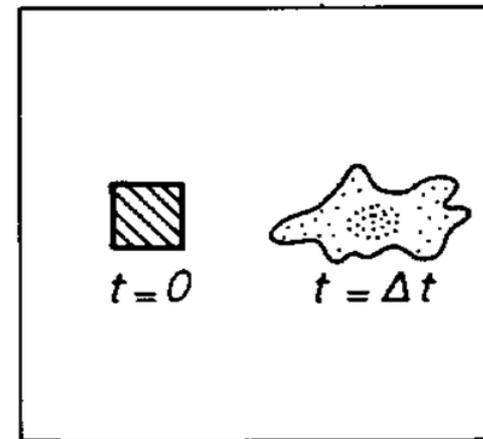
*Trasporto medio e distribuzione iniziale della concentrazione (trasporto convettivo)*



*Traiettorie effettive*



*Trasporto effettivo (convettivo - dispersivo)*

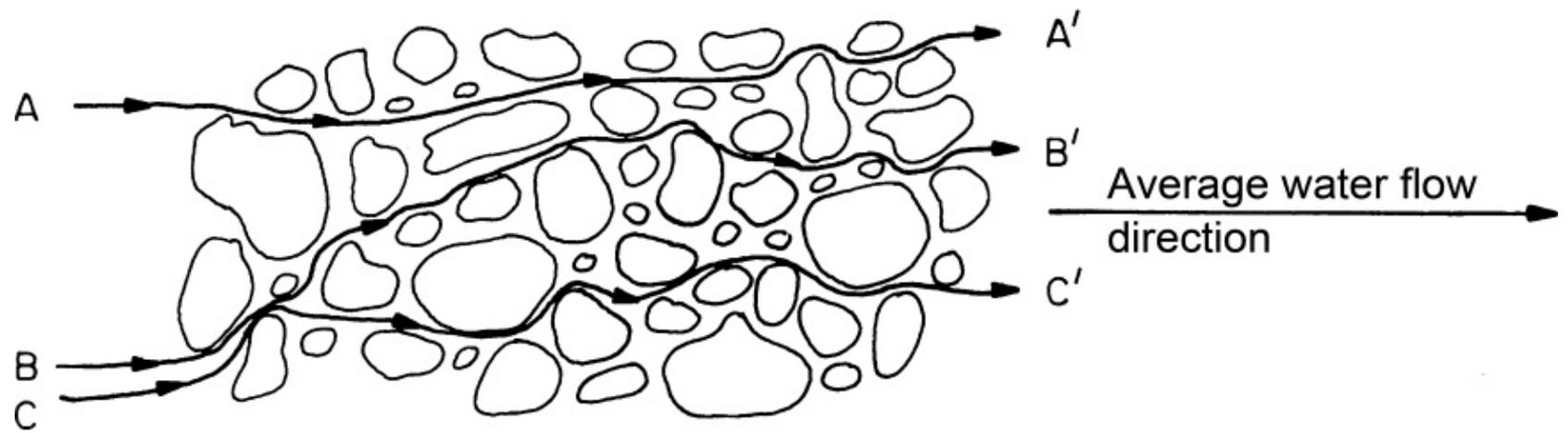


**DISPERSIONE MECCANICA** rende conto delle deviazioni locali del flusso del contaminante rispetto al vettore flusso medio all'interno del REV

Deviazioni dal comportamento medio:

1.  $\Delta$  diametro dei canalicoli  $\Rightarrow$  della velocità di flusso.
2.  $\Delta$  velocità di flusso lungo la sezione di ogni canalicolo.
3. Propagazione trasversale nel contaminante legata all'unirsi e dividersi dei vari canali ( $\alpha \cong 3^\circ$ ).

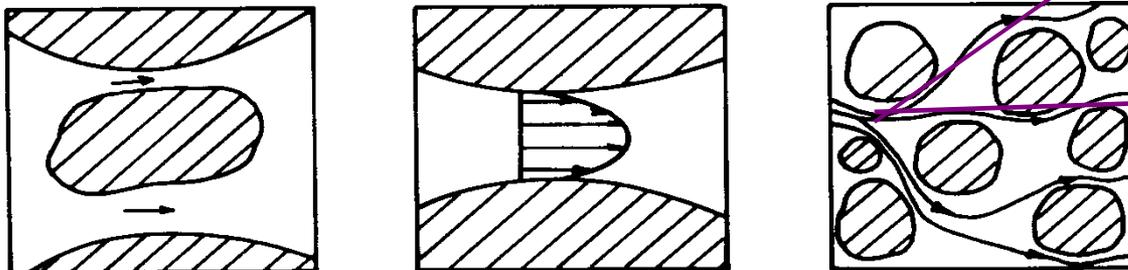
Diversa lunghezza delle traiettorie seguite dalle molecole nel labirinto della rete di canalicoli



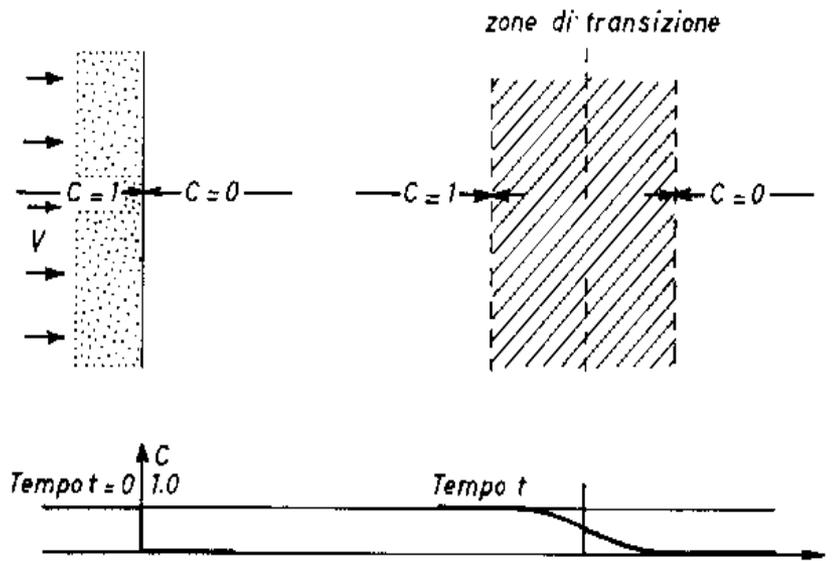
# 3 LEGGI DI TRASPORTO

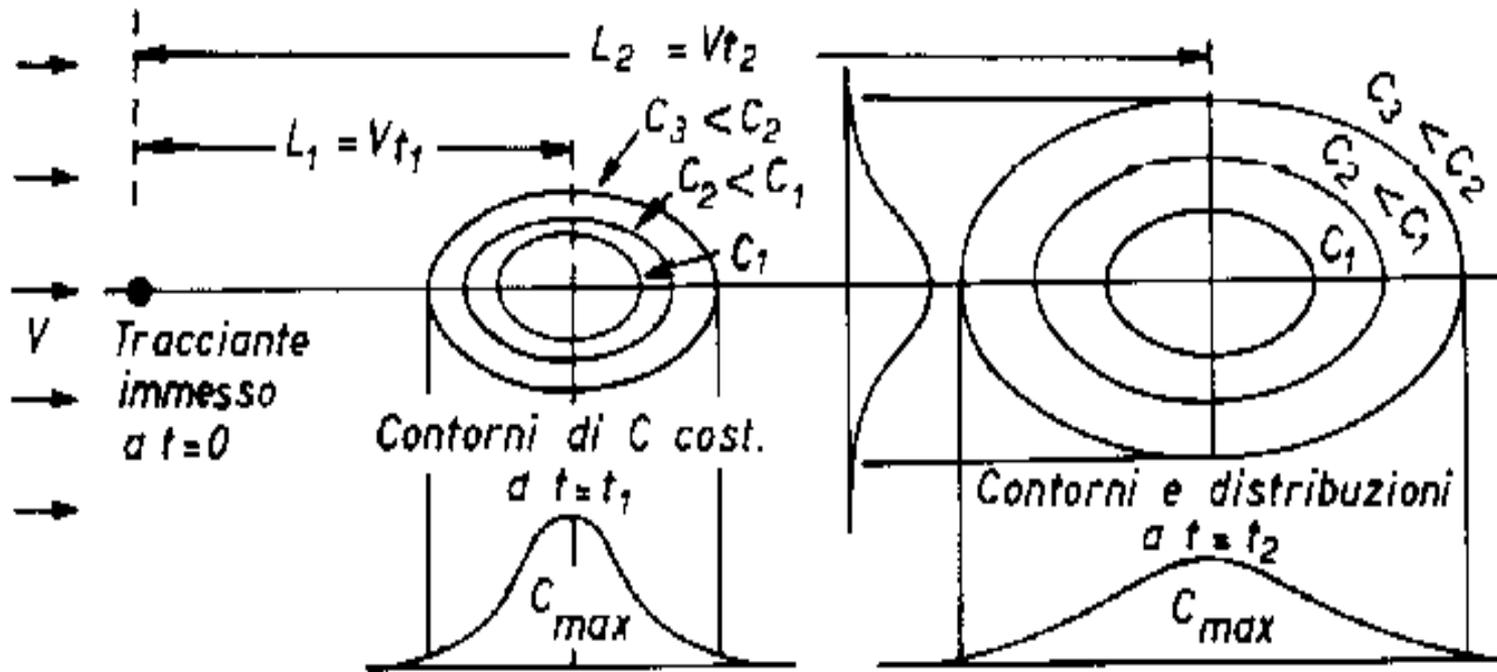
FASE DISCIOLTA

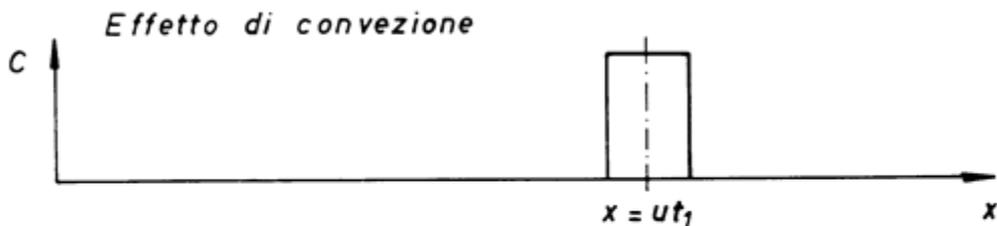
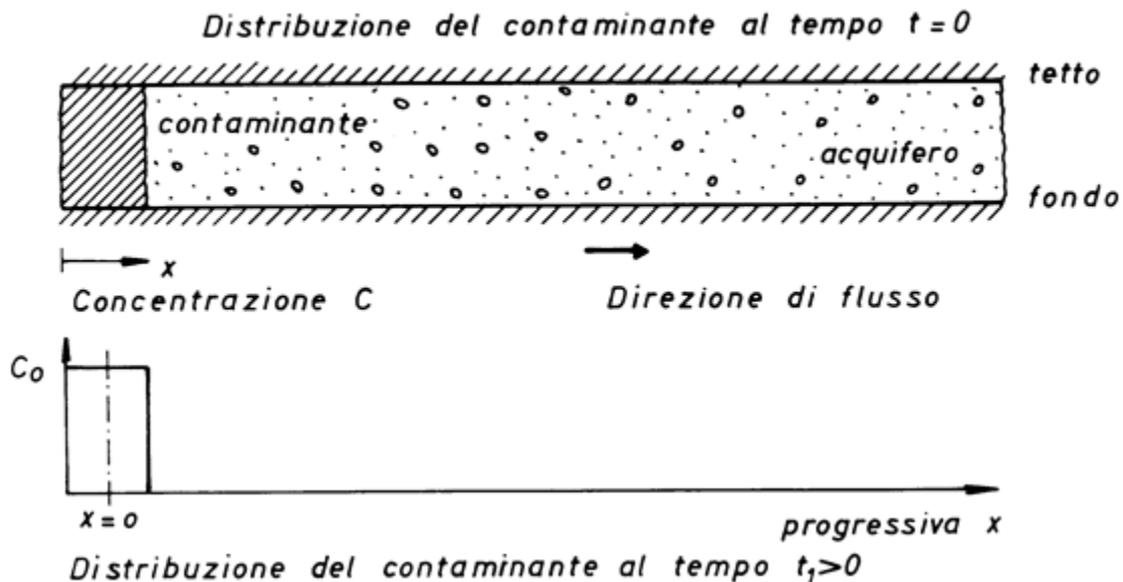
$$\alpha \cong 3^\circ$$



Determina **dispersione** della concentrazione del contaminante **molto maggiore** rispetto a quella che si avrebbe se fosse **presente solo la diffusione molecolare**







## Modellazione del termine di dispersione

1. modello convettivo-dispersivo
2. modello probabilistico

**1. Modello convettivo-dispersivo**

similitudine formale con la prima legge di Fick

$$J_{\text{disp.m.}} = -D_{\text{disp.m.}} \frac{\partial C}{\partial x}$$

 *coefficiente di dispersione  
meccanica*

$$D_{\text{disp.i.}} = D_{\text{disp.m.}} + D_{\text{diff.}}$$

$$J_{\text{disp.i.}} = J_{\text{disp.m.}} + J_{\text{diff.}} = -D_{\text{disp.i.}} \frac{\partial C}{\partial x}$$

diffusione molecolare



indipendente dal moto convettivo

dispersione meccanica



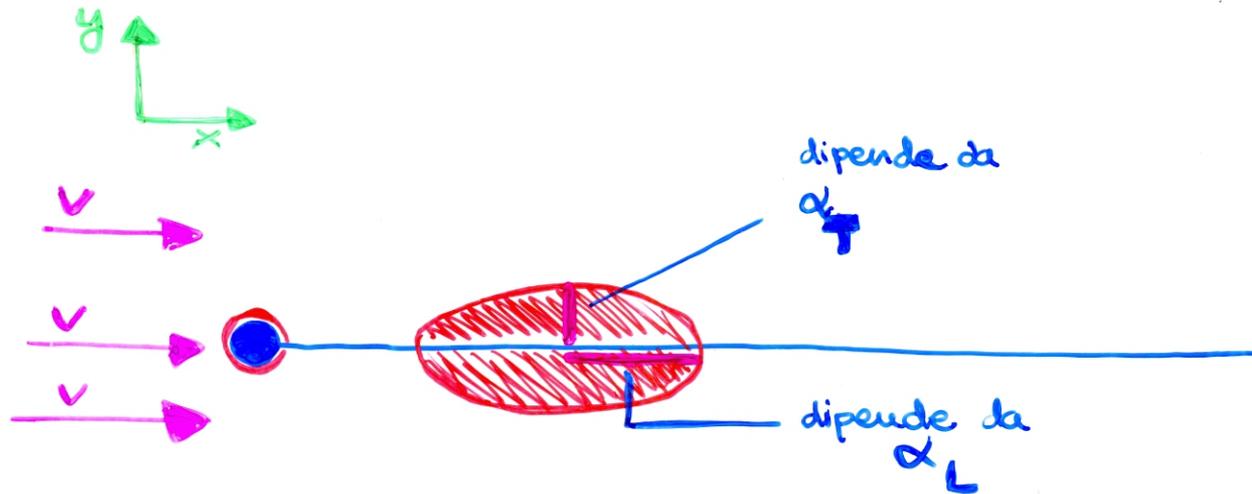
proporzionale al moto convettivo

$D_{\text{disp.i.}}$  ( $L^2 / t$ ) è funzione della velocità  $\Rightarrow$  espresso come funzione di  $q$  velocità di Darcy e  $\alpha_L$  e  $\alpha_T$  coeff. di dispersività longitudinale (L) e trasversale (T):

$$(1/10) \alpha_L < \alpha_T < (1/100) \alpha_L$$

$$D_{xx} = \left[ \alpha_T (q_y^2 + q_z^2) + \alpha_L q_x^2 \right] / |q|$$

guardo dall'alto il flusso dell'acqua - 2D



$$D_x = \alpha_L \cdot v$$

$$D_y = \alpha_T \cdot v$$

L = longitudinale = legata all'eterogeneità del mezzo poroso

$$\alpha_T < 10/20 \text{ volte } \alpha_L$$

Dispersione idrodinamica per denotare lo spreading a livello microscopico sia della dispersione meccanica sia della diffusione molecolare.

La diffusione molecolare dipende dal tempo e il suo effetto è significativo a basse velocità.

## 3 LEGGI DI TRASPORTO

Trasporto combinato convettivo-dispersivo della specie disciolta modellato mediante l'equazione del flusso convettivo-dispersivo

$$J_l = -D_{\text{disp. i.}} \frac{\partial C_l}{\partial x} + C_l q$$

coeff. di dispersione idrodinamica  
costante in un suolo omogeneo

$$3D \quad \Rightarrow \quad \vec{J}_p = -\underline{D}_{\text{disp. i.}} \nabla C + C \vec{q}$$

trasporto modellato come somma di

1. un flusso di massa con la soluzione
2. un mescolamento casuale all'interno della soluzione e del mezzo poroso

modello definito di dispersione *a tempo infinito*

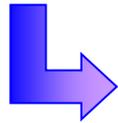
modello definito di dispersione *a tempo infinito*

valido se il **tempo di residenza** della specie chimica tra il punto di immissione del soluto e il punto di osservazione è sufficientemente ampio, cioè se l'intervallo di tempo è stato **sufficiente per un contatto completo** tra il soluto e tutte le possibili linee di flusso dell'acqua. **Questo è un limite del modello!**

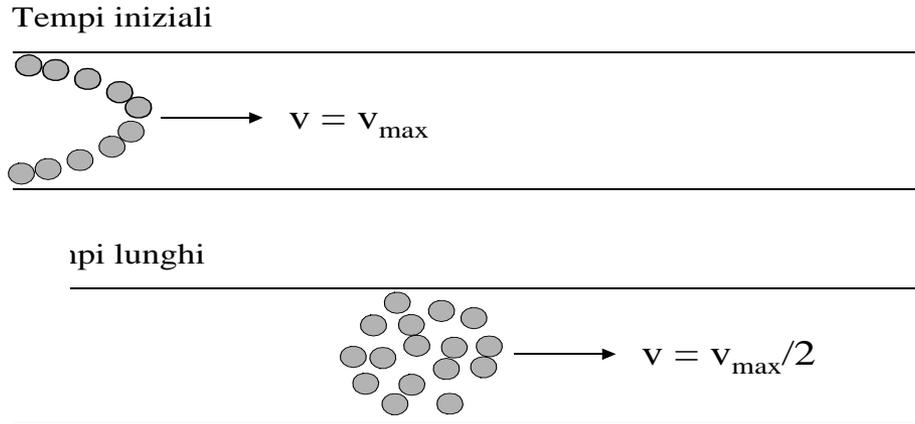
modello di dispersione *a tempo zero*

immissione di un *impulso di soluto* (volume di soluzione piccolo e istantaneo) a una estremità di un tubo  
ci sono  $\Delta$  **velocità laterale** rispetto alla direzione del flusso negli istanti immediatamente successivi all'impulso  $\Rightarrow$  **non c'è mescolamento laterale** e il soluto rimane "intrappolato" in linee di flusso separate, che si muovono con velocità differenti

## TUBO CAPILLARE CILINDRICO



diversi stadi di un processo di diffusione



Se  $t_m$  = tempo necessario perché il soluto entri in contatto con tutte le linee

L'EQ. CONVETTIVO -DISPERSIVA VALE QUANDO  $\alpha_L \ll \alpha_T$

Allora RAGGIUNGONO IL VALORE ASINTOTICO

$t_c \gg t_m$  nuvola diffusa attorno all'asse centrale. Effetto totale è di un processo di tipo diffusivo ➡ vale eq. convettiva-dispersiva

$t_m > t_c$  spostamenti del soluto non casuali. Equazione di flusso convettivo-dispersivo in cui il coefficiente di dispersione D aumenta anche in funzione del tempo



funz. densità  $\phi(x, y, t)$  espressa da 2 distribuzioni normali  $\phi(x, t)$  e  $\phi(y, t)$

$$\phi(x, y, t) = \phi(x, t) \cdot \phi(y, t)$$

$$c(x, y, t) = \frac{c_0 V_0}{2\pi \sqrt{\sigma_x \sigma_y}} \exp \left[ -\frac{(x-ut)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2} \right]$$

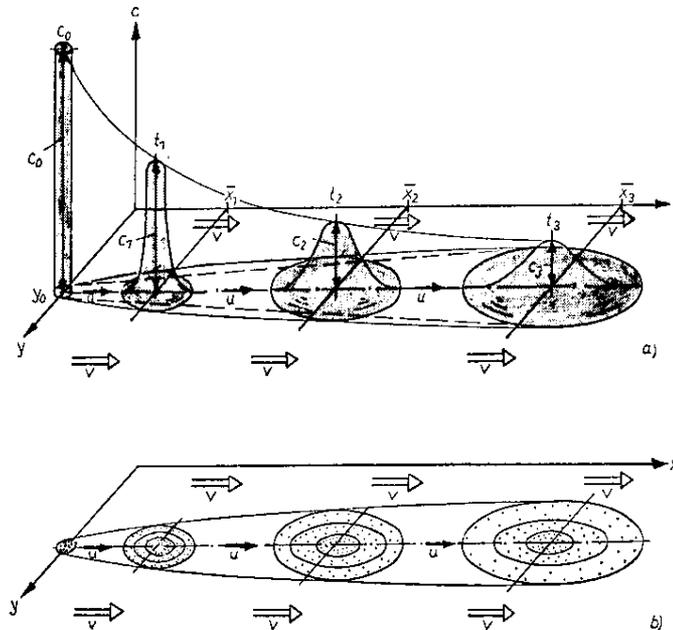
Base del modello probabilistico  metodo del *random walk*

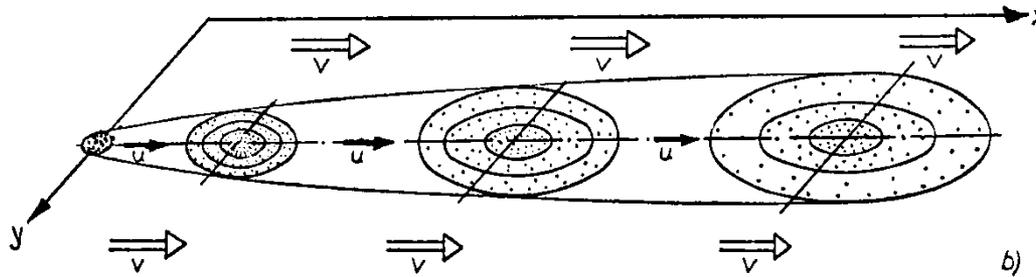
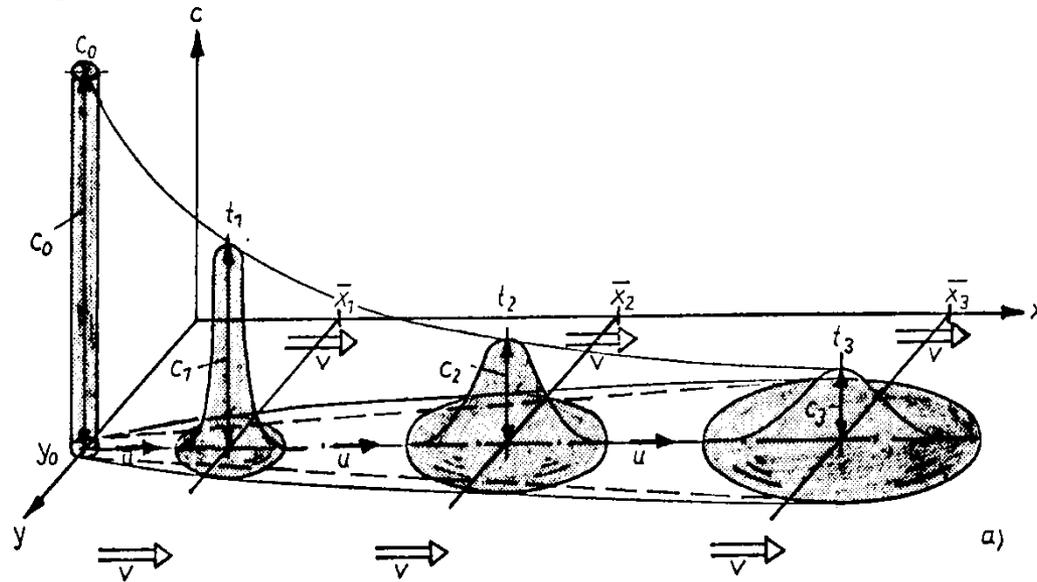
le particelle di soluto (*walking elements*)

Immaginiamo un migliaio di *walking elements* intorno all'origine, ognuno dei quali contiene il carico di soluto  $C_0 V_0 / 1000$ . Se tutti gli elementi iniziano a «camminare» allo stesso tempo e viaggiare nell'intervallo di tempo  $\Delta t = t_1$ , ogni elemento coprirà la distanza  $x_1 = \bar{x}_1 = ut_1$  per convezione. Questa posizione  $(x_1, y_0)$  è il valore che ci si aspetta attorno al quale si distribuiranno gli elementi al tempo  $t_1$ .

### 3 LEGGI DI TRASPORTO

- ◆ al tempo  $t = 0$  si trovano nella posizione  $(x_0, y_0)$
- ◆ per flusso convettivo nel  $\Delta t$  percorrono lungo l'asse  $x$  una distanza  $x_1 = u \Delta t$
- ◆ All'istante di tempo  $t_1 = t_0 + \Delta t$ , i *walking elements* si troveranno nella posizione  $(x_1, y_0)$
- ◆ la distribuzione delle particelle presenta una deviazione che può essere modellata attraverso la distribuzione statistica gaussiana.





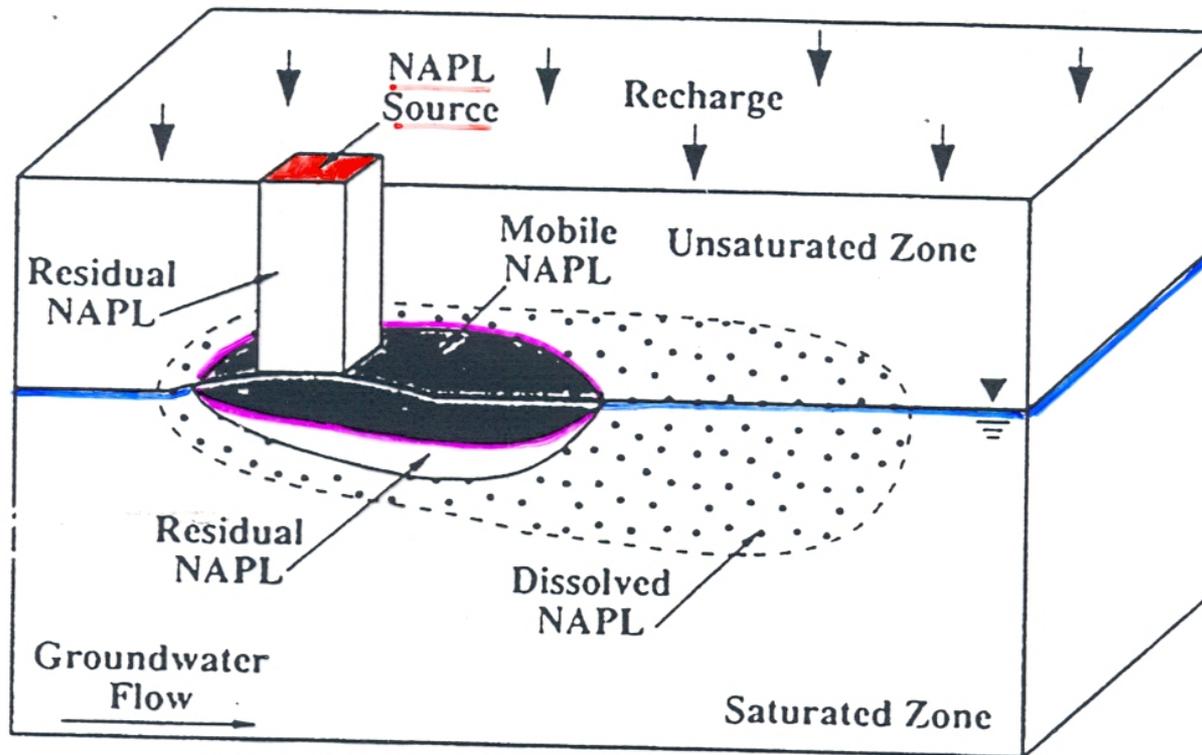
La posizione dei walking elements si ottiene da:

$$x(t_1) = x_0 + x_1 + \varepsilon(\sigma_x)_1 \quad (\sigma_x)_1 = \sqrt{2t_1 u \alpha_L} = \sqrt{2\bar{x}_1 \alpha_L}$$

$$y(t_1) = y_0 + 0 + \varepsilon(\sigma_y)_1 \quad (\sigma_y)_1 = \sqrt{2t_1 u \alpha_T} = \sqrt{2\bar{x}_1 \alpha_T}$$

## 3 LEGGI DI TRASPORTO

### TRASPORTO NELLA FASE NAPL

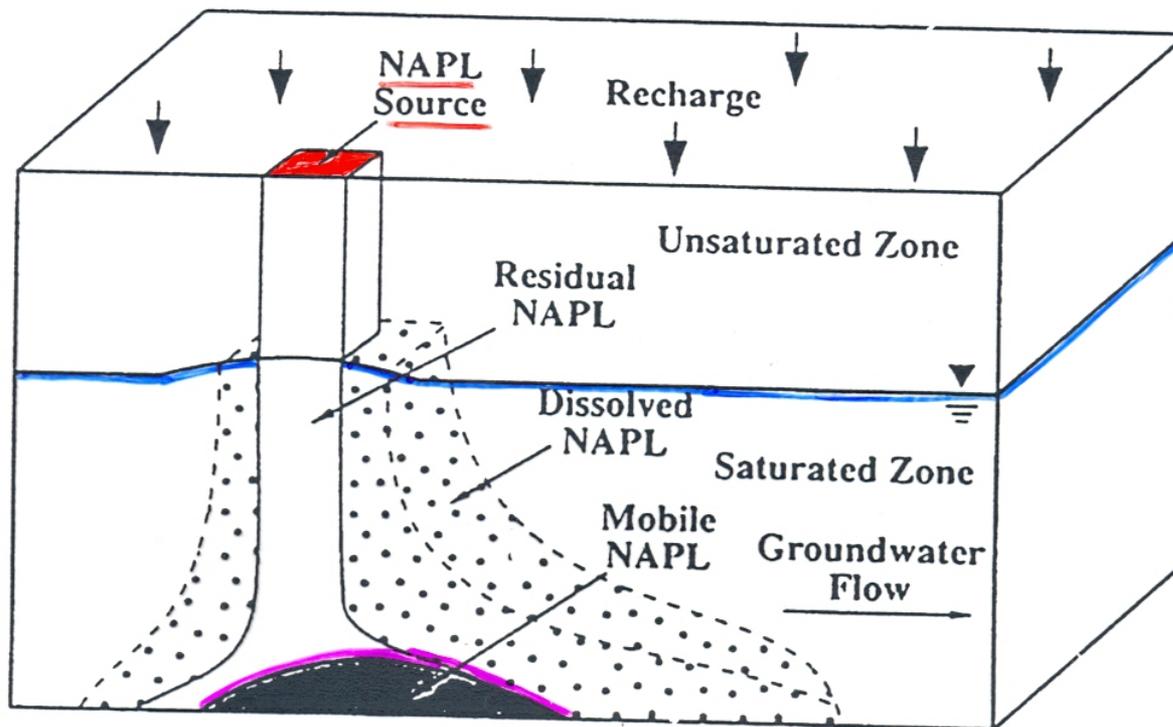


### LNAPL SCENARIO

*light* NAPL o LNAPL (benzene  $\rho = 0.87$ ; toluene  $\rho = 0.86$ )

## 3 LEGGI DI TRASPORTO

### TRASPORTO NELLA FASE NAPL



### DNAPL SCENARIO

*dense* NAPL o DNAPL (solventi clorurati, es. TCE-tetracloroetilene  $\rho = 1.46$ ), in genere molto volatili

### 3 LEGGI DI TRASPORTO

#### TRASPORTO NELLA FASE NAPL

la NAPL può essere *single-component* o *multiple-component*

eq. di flusso della NAPL

eq. trasporto analoga  $\Rightarrow$  ancora advezione e dispersione idrodinamica.

*Fenomeno molto significativo* nel flusso: ritenzione dovuta alle forze capillari all'interno del volume di un certo numero di pori  
detto **ENTRAPMENT**

SATURAZIONE CAPILLARE: *volume della NAPL per unità di volume di spazio vuoto a cui la distribuzione del composto chimico diventa discontinua e il composto risulta immobilizzato dalle forze capillari*

QUESTO PROCESSO DI RITENZIONE VIENE INTERPRETATO SULLA BASE DELLA RELAZIONE TRA SATURAZIONE E PRESSIONE CAPILLARE, CHE È CARATTERIZZATA DA PROCESSI DI ISTERESI.

# 3 LEGGI DI TRASPORTO

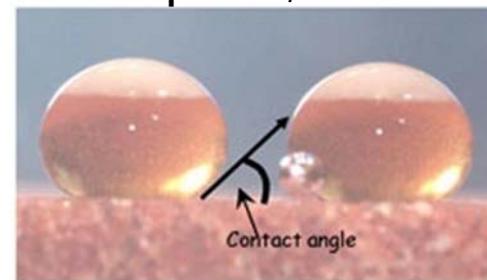
## TRASPORTO NELLA FASE NAPL

### saturation capillare:

diverse tipologie di modelli

funzione della viscosità, che tende a mobilizzare la NAPL, e delle forze capillari, che tendono a opporsi al flusso

non-wetting phase

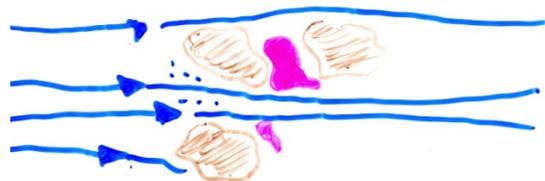


necessità di definizione corretta dell'entità dell'ENTRAPMENT

*naftalene: solubilità in H<sub>2</sub>O: 30 ppm*

*max concentrazione acque potabili: 0.2 ppb*

Low entrapment



High entrapment → effetti sulla conducibilità idraulica



## Impostazione metodologica

1. equazione del bilancio di massa della specie di interesse.
2. le fasi tra le quali deve essere ripartita la concentrazione totale della specie chimica di interesse.
3. le leggi di trasporto del composto nelle fasi mobili.
4. i processi reattivi che portano alla formazione o alla distruzione del composto di interesse all'interno di ogni fase (*processi intrafase*)
5. i modelli di partizione che descrivono lo scambio di massa tra le fasi (*processi interfase*)

## 4 Reazioni di trasformazione intrafase

### Reazioni di composti inorganici

1. L'associazione (accoppiamento) e la dissociazione (separazione) di sostanze in movimento nel suolo e nelle acque sotterranee è un processo interattivo che coinvolge tre possibili forme:

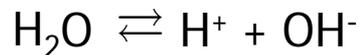
Molecole  $\rightleftharpoons$  anioni + cationi

complessi  $\rightleftharpoons$  subcomplessi

floccoli  $\rightleftharpoons$  colloidi

- a) La dissociazione elettrolitica e attività dell'acqua:

Molecole  $\rightleftharpoons$  anioni + cationi



$$K_w = \{\text{H}^+\} \{\text{OH}^-\} = 1.005 \cdot 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

$$\text{pH} = -\log \{\text{H}^+\} = -\log [\text{H}^+] - \log \gamma_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = -\log K_w + \log [\text{OH}^-]$$

**Table 1.1. Physical Properties of Water at Various Temperatures**

<b>Properties</b>	<b><math>\pm 0^\circ\text{C}</math></b>	<b>+ 4</b>	<b>+ 5</b>	<b>+ 10</b>	<b>+ 20</b>	<b>+ 30</b>	<b>+ 40</b>
$\eta$ [ $10^{-3}\text{Nm}^{-2}\text{s}$ ]	1.7921	1.5674	1.5188	1.3077	1.0050	0.8007	0.6560
$\nu$ [ $10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	1.7944	1.5674	1.5189	1.3081	1.0068	0.8042	0.6612
$\rho$ [ $10^2\text{kgm}^{-3}$ ]	9.998	10.000	9.999	9.997	9.982	9.9566	9.922
$\sigma$ [ $10^{-2}\text{Nm}^{-1}$ ]	7.564	—	7.492	7.422	7.275	7.118	6.956
$\beta$ [ $10^{-10}\text{m}^2\text{N}^{-1}$ ]	5.098	—	4.928	4.789	4.591	4.475	4.422
$K_w$ [ $10^{-14}\text{mol}^2\text{L}^{-2}$ ]	0.1139	—	0.1846	0.2920	0.6809	1.469	2.919
$p_v$ [ $\text{Nm}^{-2} = \text{Pa}$ ]	610	813	872	1128	2338	4243	7376
$q_v$ [ $\text{kJg}^{-1}$ ]	2.500	—	2.489	2.477	2.453	2.430	2.406

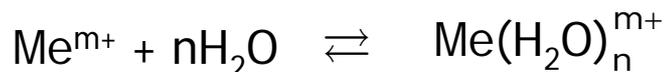
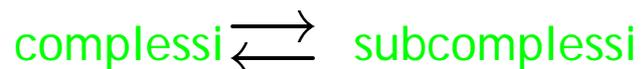
*Sources:* Langguth and Voigt [1.49], Matthes [1.55], and Freeze and Cherry [1.27].

## 4 Reazioni di trasformazione intrafase

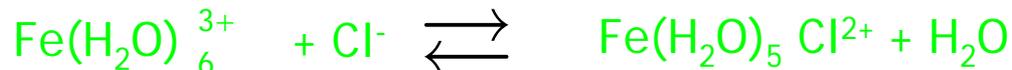
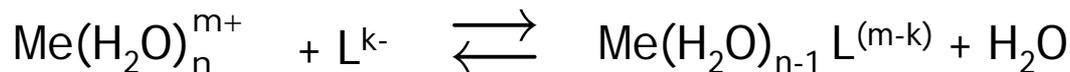
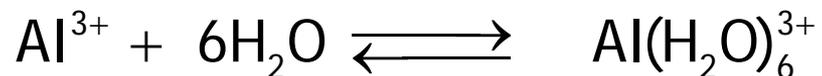
### Reazioni di composti inorganici

1. L'associazione (accoppiamento) e la dissociazione (separazione)

b) Formazione di complessi con altri ioni o con leganti organici:



dove n dipende dalle dimensioni degli ioni



## 4 Reazioni di trasformazione intrafase

### Reazioni di composti inorganici

1. L'associazione (accoppiamento) e la dissociazione (separazione) di sostanze in movimento nel suolo e nelle acque sotterranee è un processo interattivo che coinvolge tre possibili forme:

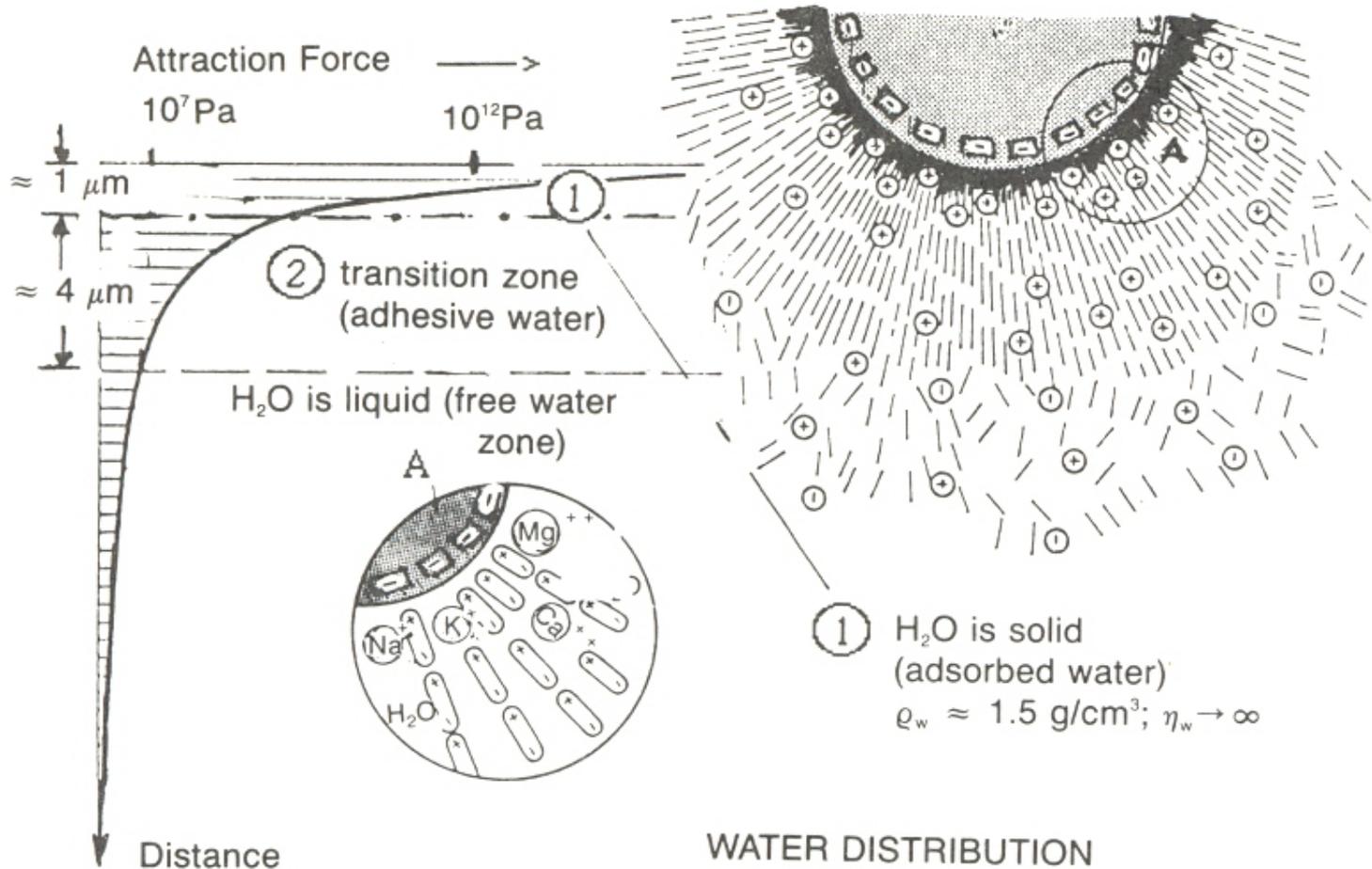
c) Reazioni di coagulazione o flocculazione



**colloidi idrofilici:** circondati da diverse shell di molecole di acqua legate per forza d'attrazione. I cationi sono fissati nell' *inner shell* (Strato di Helmholtz/Gouy-Chapman).

**colloidi idrofobici:** formano vere interfacce con l'acqua.

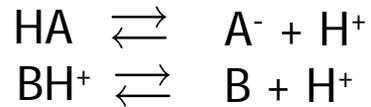
**colloidi idrofilici:** circondati da diverse shell di molecole di acqua legate per forza d'attrazione. I cationi sono fissati nell' *inner shell* (Strato di Helmholtz/Gouy-Chapman). L'attrazione elettrostatica dei colloidi carichi negativamente lega questi cationi.



## 4 Reazioni di trasformazione intrafase

### Reazioni di composti inorganici

#### 2. Reazioni acido-base.



Viene utilizzato il grado di protolisi:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} * 100 \quad \longrightarrow \quad [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}]_0$$

## 4 Reazioni di trasformazione intrafase

### Reazioni di composti inorganici

#### 3. Reazioni di ossido-riduzione.

modelli di trasporto-equilibrio che, periodicamente, riportano il sistema in condizioni di equilibrio tra le specie chimiche presenti nella soluzione e in celle discrete della fase solida

Redox Processes in a Closed Thermodynamic System and Experimentally Determined Redox Potentials

Process	Reaction
(1) Aerobic respiration	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(2) Denitrification	$\text{CH}_2\text{O} + \frac{4}{5} \text{NO}_3^- + \frac{4}{5} \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{4}{5} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{7}{5} \text{H}_2\text{O}$
(3) Mn-(IV) reduction	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
(4) Fe(III) reduction	$\text{CH}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
(5) Sulfate reduction	$\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
(6) Methane fermentation	$\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
(7) Nitrogen fixation	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \frac{2}{3} \text{N}_2 + \frac{4}{3} \text{H}^+ \rightarrow \frac{4}{3} \text{NH}_4 + \text{CO}_2$

	Eh	
• Beginning of $\text{NO}_3^-$ reduction	0.45 to 0.55 V	(pH = 7)
• Beginning of $\text{Mn}^{2+}$ formation	0.35 to 0.45 V	(pH = 7)
• Detection limit for solved oxygen	0.33 V	
• Detection limit for $\text{NO}_3^-$	0.22 V	
• Beginning of $\text{Fe}^{2+}$ formation	0.15 V	
• Beginning of $\text{SO}_4^{2-}$ and $\text{S}^{2-}$ formation	-0.03 V	
• Detection limit for $\text{SO}_4^{2-}$	-0.18 V	

Source: Jackson and Inch [1.41] and Reissig [1.64].

Note: (c) denotes crystalline or solid phase.

## 4 Reazioni di trasformazione intrafase

### Reazioni di composti inorganici

#### 3. Reazioni di ossido-riduzione.

modelli di trasporto-equilibrio che, periodicamente, riportano il sistema in condizioni di equilibrio tra le specie chimiche presenti nella soluzione e in celle discrete della fase solida

#### Redox Processes in an Open Thermodynamic System

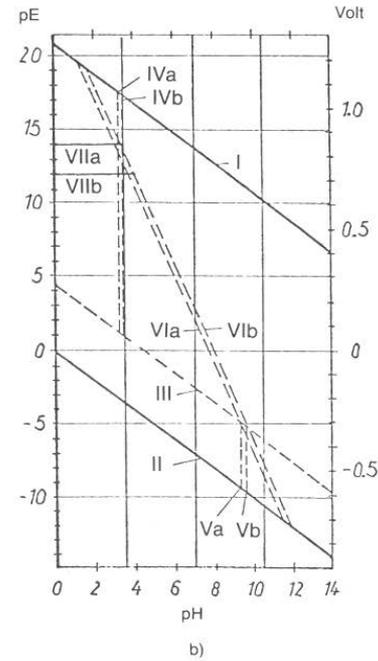
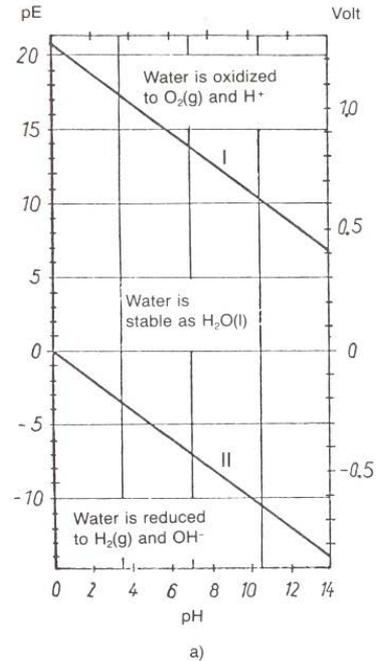
Process	Reaction
(1) Aerobic respiration	$O_2(aq) + CH_2O \rightarrow CO_2(aq) + H_2O$
(2) Sulfate reduction	$O_2(aq) + \frac{1}{2} HS^- \rightarrow \frac{1}{2} SO_4^{2-} + \frac{1}{2} H^+$
(3) Fe-(II) oxidation	$O_2(aq) + 4Fe^{2+} + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+$
(4) Nitrification	$O_2(aq) + \frac{1}{2} NH_4^+ \rightarrow \frac{1}{2} NO_3^- + H^+ \rightarrow \frac{1}{2} H_2O$
(5) Mn-(II) oxidation	$O_2(aq) + 2Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2(c) + 4H^+$

*Source:* Jackson and Inch [1.41].

*Note:* (c) denotes crystalline or solid phase.

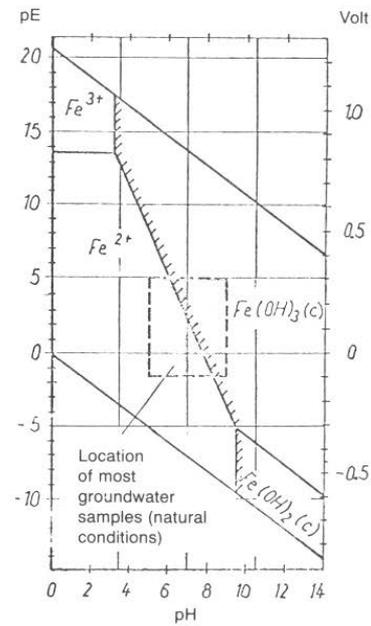
## 4 Reazioni di trasformazione intrafase

Dominio di  
stabilità  
dell'acqua



Linee di  
stabilità del  
sistema ferro-  
acqua

Regione di  
stabilità dei  
cationi dissolti  
del ferro e fasi  
cristalline  
corrispondenti



## 4 Reazioni di trasformazione intrafase

### Reazioni chimiche di composti organici

#### Fotodecomposizione:

- ◆ strato di suolo superficiale (primi centimetri)
- ◆ importanti durante lo spargimento dei composti o a seguito della volatilizzazione

#### Idrolisi

- ◆ importante per la demolizione di alcuni tipi di composti
- ◆ rilevante negli strati inferiori a quelli dove si esplica il massimo di attività biologica
- ◆ la velocità della reazione dipende dal pH e dalla temperatura
- ◆ molti composti sono piuttosto resistenti all'idrolisi.

#### Ossido-riduzione

- ◆ avvengono secondo schemi complessi, poco chiariti.

## 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

- o bilancio di massa:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = -\nabla \cdot J_c \quad \text{incognite: } C_t \text{ e } J_c$$

- o concentrazione totale:

$$C_t = \lambda C_L + \rho_b W_a \quad \text{incognite: } C_L \text{ e } W_a$$

- o 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  
(equazione di adsorbimento)

## Impostazione metodologica

1. equazione del bilancio di massa della specie di interesse.
2. le fasi tra le quali deve essere ripartita la concentrazione totale della specie chimica di interesse.
3. le leggi di trasporto del composto nelle fasi mobili.
4. i processi reattivi che portano alla formazione o alla distruzione del composto di interesse all'interno di ogni fase (*processi intrafase*)
5. i modelli di partizione che descrivono lo scambio di massa tra le fasi (*processi interfase*)

## Processi di scambio tra le fasi (exchange processes):

- filtering
- precipitazione/dissoluzione.
- volatilizzazione/solubilizzazione.
- scambio di massa tra fasi NAPL/acqua e fase NAPL/aria.
- sorption*
- biodegradazione.

## Processi di scambio tra le fasi:

### Filtering

INTRAPPOLAMENTO DI SOLUTI E/O PARTICELLE NEI CANALI DEL MEZZO POROSO



cause geometriche  
motivi idraulici.

### CAUSE GEOMETRICHE

Si ha *filtering* se:

$$0 < F < 1$$

$$d \geq F d_{c.min}$$



diametro delle  
particelle che  
si muovono



diametro effettivo  
minimo dei canali

fattore di scivolamento

- $F \propto$  modo con il quale sono calcolati  $d$  e  $d_{c.min}$
- dimensione delle particelle trasportate ( $F$  aumenta se aumenta  $d$ )
  - dalla loro forma

## Processi di scambio tra le fasi:

### Filtering

#### MOTIVI IDRAULICI

Si ha filtering se il gradiente idraulico non è sufficiente a vincere le forze attrattive  $i_{crit}$



$$H = (p/\rho g) - z \quad \text{asse } z \text{ rivolto verso il basso}$$

$$q = -K \nabla H \quad K = kg\rho/\mu$$

$i_{crit} \propto$  dimensione delle particelle  
loro forma  
loro densità

**filtering** assume delle caratteristiche particolari nel caso del trasporto degli anioni (**anion-exclusion**)

limo e argilla presentano una carica permanente negativa, la migrazione dagli anioni può essere ostacolata dalle forze repulsive che insorgono, soprattutto se il diametro dei pori è piccolo

I soluti e in particolare le particelle sono trattenute dal processo di filtering

## INTRAPPOLAMENTO DI SOLUTI E/O PARTICELLE NEI CANALI DEL MEZZO POROSO

Table 1.2. Important Solutes in Natural Waters

Mixture	Molecular-disperse				Colloidal-disperse	Coarse-disperse
Solution-system	True solution				Colloidal solution	Suspension, emulsion
Typical diameter	$10^{-10} - 10^{-9}$ m				$10^{-8} - 10^{-7}$ m	$10^{-6} - 10^{-5}$ m
	Electrolytes		Nonelectrolytes			
	Cations	Anions	Gases	Solids		
Principal solute > 1.0 mg/L	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> (Fe <sup>2+</sup> ) (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O clay particles	clay and silt particles, silicates and other minerals  gas bubbles
Minor solutes > 0.1 mg/L < 10 mg/L	Fe <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Sr <sup>2+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> I <sup>-</sup> F <sup>-</sup> , Br	H <sub>2</sub> S NH <sub>3</sub> CH <sub>4</sub> He	organic compounds, metabolites	oxidohydrates of metals, such as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O, silicic acid silicates humic substances	oxidohydrates of Fe and Mn oils and fats organic substances such as organic humic substances
Trace solutes < 0.1 mg/L	Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> Li <sup>2+</sup> Tritium, etc.	HS <sup>-</sup> S <sup>2-</sup>	Rn	organic compounds	anthropogenic organic substances, such as tri- or tetra- chloroethylene or haloformic compounds	viruses germs microorganisms gases

## Processi di scambio tra le fasi:

### La precipitazione/dissoluzione

Influenza significativamente la concentrazione di sali, minerali o molecole organiche

*tra la fase solida e quella acquosa:*



$$A_m B_n (s) \text{ composto puro} \Rightarrow \mu = \mu^0 \quad \Rightarrow \quad \mu = \mu^0 + RT \ln \{A_m B_n (s)\} \Rightarrow \{A_m B_n (s)\} = 1$$

$K_S$  = costante di solubilità

SI = Indice di saturazione

$$K_S = \{A^{n+}\}^m \{B^{m-}\}^n = (\gamma_{A^{n+}})^m \cdot (\gamma_{B^{m-}})^n [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

$$SI = \frac{\{A^{n+}\}^m \{B^{m-}\}^n}{K_S}$$

all'equilibrio SI = 1

## Processi di scambio tra le fasi:

La precipitazione/dissoluzione

$$SI = \frac{\{A^{n+}\}^m \{B^{m-}\}^n}{K_s}$$

**RISULTATO:** aumento della solubilizzazione della specie solida



***effetto della forza ionica***

Forza ionica  $I = 0.5 \sum_i [i] z_i^2$

Valore approssimativo di  $\gamma$  per bassa  $I$  in suolo e sottosuolo

$-\log \gamma_i = 0.5 z_i^2 \sqrt{I} (1 + \sqrt{I})^{-1}$   Funzione decrescente

**augmenta la forza ionica** della soluzione, cioè se aumenta il numero totale di ioni presenti in soluzione, il valore dei coefficienti di attività  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  diminuisce  $\Rightarrow [A^{n+}]$  e  $[B^{m-}]$  devono **augmentare** per mantenere l'equilibrio

## Processi di scambio tra le fasi:

La precipitazione/dissoluzione

*effetto dello ione comune*

Se in soluzione sono presenti **due o più sali dello stesso elemento**  $\Rightarrow$  la reazione di dissociazione di ciascuno dei sali non raggiunge l'equilibrio termodinamico.

prima che si raggiunga l'equilibrio,  $SI = 1$

$$SI = \frac{\{A^{n+}\}^m \{B^{m-}\}^n}{K_s}$$

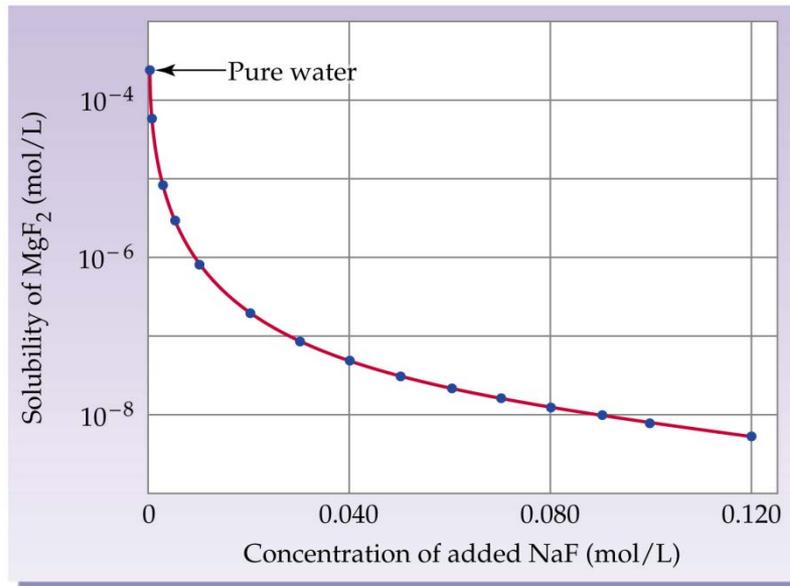
all'equilibrio  $SI = 1$

$SI = 1 =$  soluzione satura

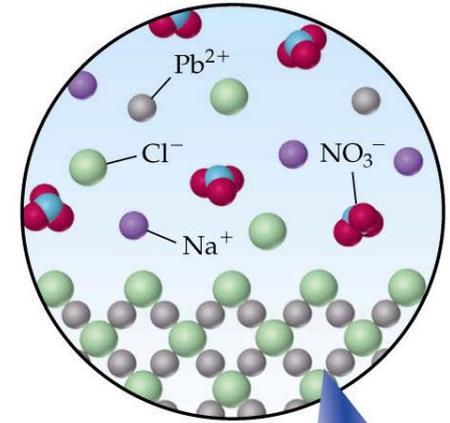
## Processi di scambio tra le fasi:

### La precipitazione/dissoluzione

*Common ion effect* – a salt will be less soluble if one of its constituent ions is already present in the solution.



Decrease in the solubility of  $\text{MgF}_2$  by the addition of  $\text{NaF}$



$\text{PbCl}_2$  precipitate because the ion product is greater than  $K_{sp}$ .

## Processi di scambio tra le fasi:

### La precipitazione/dissoluzione

#### *Common Ion Effect*

#### 1.) **Affect of Adding a Second Source of an Ion on Salt Solubility**

- *Equilibrium re-obtained following Le Châtelier's Principal*
- Reaction moves away from the added ion
- **EXAMPLE:**

Find  $[\text{Hg}_2^{2+}]$  in a solution saturated with  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ( $K_{sp} = 1.2 \cdot 10^{-18}$ ) if 0.030 M NaCl is added to the solution.

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = x$$

$$[\text{Cl}^-] = 2x + 0.030$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (x)(2x+0.030)^2 = 1.2 \cdot 10^{-18} = (x)(0.030)^2 = 1.2 \cdot 10^{-18}$$

$$x = [\text{Hg}_2^{2+}] = 1.3 \times 10^{-15}$$

$$= 6.7 \times 10^{-7}$$

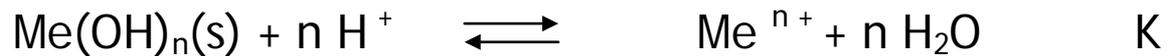
## Processi di scambio tra le fasi:

La precipitazione/dissoluzione

ossidi e idrossidi



fortemente influenzata dal pH



$$K = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^n}{[\text{H}^+]^n}$$

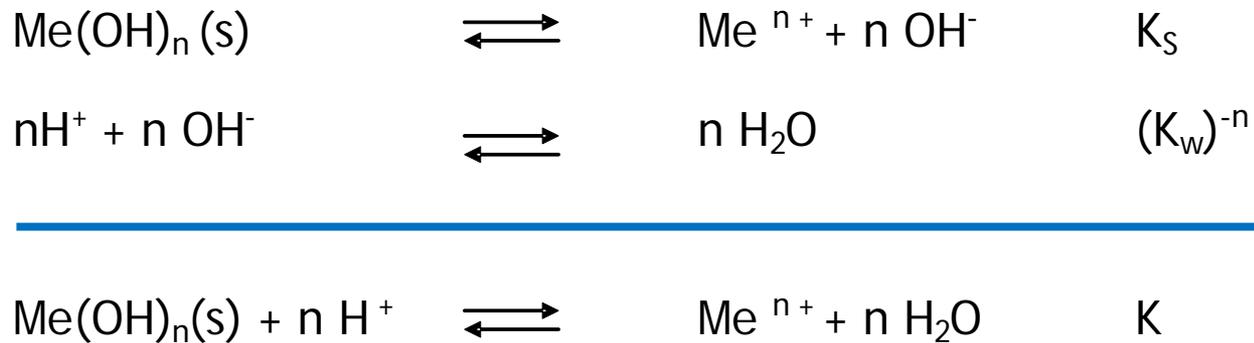


$$\log K = \frac{\log [\text{Me}^{2+}]}{\log [\text{H}^+]^n} = \log [\text{Me}^{2+}] - n \log [\text{H}^+]$$

## Processi di scambio tra le fasi:

La precipitazione/dissoluzione

### Dissoluzione di idrossidi fortemente influenzata da pH



$$\log K = \frac{\log [\text{Me}^{2+}]}{\log [\text{H}^+]^n} = \log [\text{Me}^{2+}] - n \log [\text{H}^+]$$

$$\log K = \log K_S - n \log K_w = \log [\text{Me}^{n+}] - n \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Me}^{n+}] = \log K_S - n \log K_w - n \text{pH}$$

## Processi di scambio tra le fasi:

### La precipitazione/dissoluzione

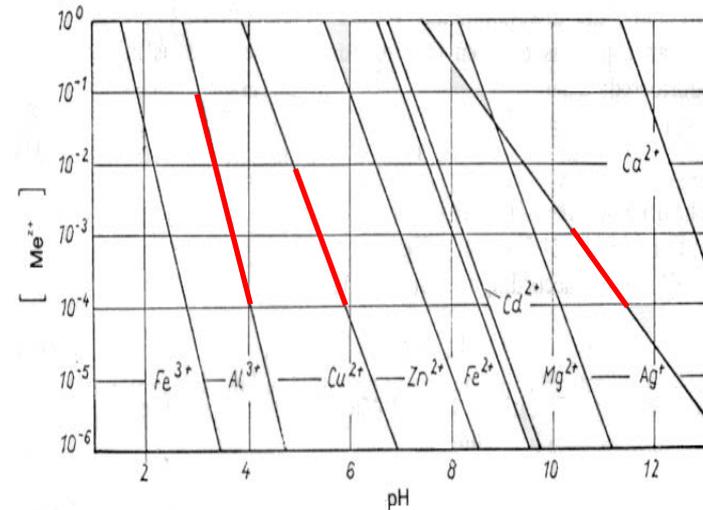
## Dissoluzione di idrossidi fortemente influenzata da pH

$$\log [Me^{n+}] = \log K_s - n \log K_w - n \text{ pH}$$

dissoluzione di un idrossido maggiore a pH acido, mentre decresce all'aumentare del pH, fino ad annullarsi

variazione unitaria del pH determina un aumento della concentrazione di

- ◆ un fattore pari a 10 per cationi monovalenti
- ◆ un fattore 100 per cationi bivalenti
- ◆ un aumento di un fattore 1000 per cationi trivalenti





## Processi di scambio tra le fasi:

Ripartizione tra fase gassosa e fase acquosa

$$C_g = K_H C_l$$

 costante di Henry

si assume che la fase gassosa e la fase acquosa siano in equilibrio in qualsiasi istante di tempo, in accordo con la legge di Henry

Per la maggior parte dei composti chimici è valida sull'intero intervallo di solubilità, fino alla saturazione.

$K_H$  può essere stimata dai valori di concentrazione nel vapore saturo,  $C_g^*$ , e nella soluzione satura,  $C_l^*$

Come per i modelli di Mckay!!!!!!

## Processi di scambio tra le fasi:

### Scambio di massa tra fase NAPL/acqua e fase NAPL/aria

Due possibili approcci:

- trasferimento di massa raggiunge l'equilibrio:

$$K_n = C_L / C_N$$

- trasferimento di massa non raggiunge l'equilibrio:

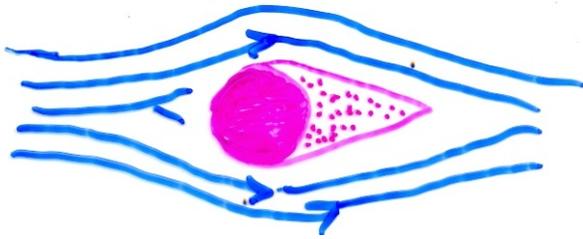
$$V_{N/L} = - M [C_L - (C_L)^{eq}]$$

*M supposto costante; in realtà  $\propto$  saturazione, proprietà mezzo poroso, caratteristiche della NAPL, .....*

## Processi di scambio tra le fasi:

Scambio di massa tra fase NAPL/acqua e fase NAPL/aria

Effetto della divergenza dei cammini di flusso

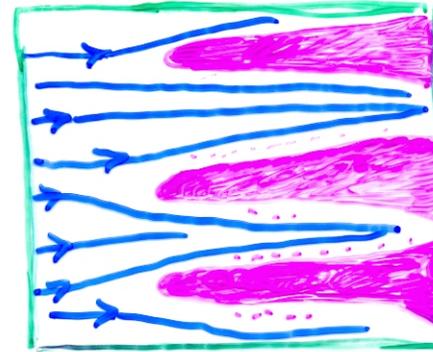


Dissolved NAPL con  $C_{eq}$

Formazione di fingers di NAPL

1 fase: mezzo saturo di NAPL

2 fase: flusso di  $H_2O$



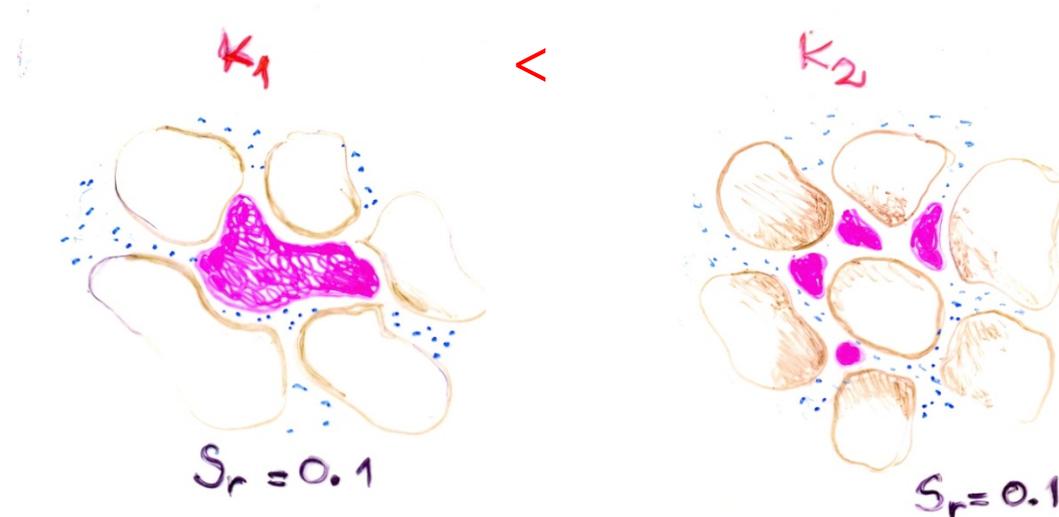
## Processi di scambio tra le fasi:

### Scambio di massa tra fase NAPL/acqua

$$K_n = C_L / C_N \quad \longrightarrow \quad C_L = C_N K_n$$

$K_n$  dipende da:

1. Velocità della fase acquosa
2. Forma della NAPL      aree interfacciali
3. Saturazione residua



## PROCESSI DI SCAMBIO TRA LE FASI:

- ✓ sorption
- ✓ biodegradazione

Distribuzione del contaminante al tempo  $t=0$

