

INTERPRETAZIONE DEI PARAMETRI DI TRASPORTO DI UNA MEMBRANA SEMIPERMEABILE

La capacità dei materiali argillosi di agire come membrane semipermeabili, ovvero selettive nei confronti del soluto, è ben documentata (Kemper e Rollins, 1966; Shainberg e Kemper, 1972; Kharaka e Berry, 1973). La restrizione del movimento dei soluti aventi una carica elettrica (ioni) attraverso i pori di un terreno argilloso è generalmente attribuita alla repulsione elettrostatica ad opera dei campi elettrici associati al doppio strato diffuso esistente tra particelle di argilla adiacenti. La capacità delle argille di agire come membrane semipermeabili fornisce un significativo contributo alla limitazione della migrazione dei contaminanti attraverso le barriere minerali delle discariche e i diaframmi plastici, realizzati con bentonite, negli interventi di bonifica dei terreni inquinati. La descrizione dei flussi di massa attraverso le membrane semipermeabili fu impostata, sulla base del formalismo della *termodinamica dei processi irreversibili*, da Staverman (1951), il quale fornì per primo una descrizione unificata dei processi di trasporto accoppiati nei sistemi isotermi. In un processo irreversibile c'è una continua dissipazione di energia libera e, quindi, una continua produzione di entropia. Il prodotto della produzione locale di entropia, σ , e della temperatura assoluta, T , è la *funzione di dissipazione*, Φ , che può essere espressa dalla somma dei prodotti di flussi e forze termodinamiche. In assenza di reazioni chimiche e in condizioni isoterme, la funzione di dissipazione per una *soluzione binaria di non-elettroliti* è data da:

$$\Phi = J_w \cdot \nabla(-\mu_w) + J_s \cdot \nabla(-\mu_s) \quad (1)$$

dove J_w e J_s sono i flussi di massa del solvente e del soluto, μ_w e μ_s sono i potenziali chimici del solvente e del soluto. Le equazioni fenomenologiche che correlano i flussi e i gradienti chimici possono essere supposte, in prima approssimazione, *lineari*:

$$J_w = \alpha_{11} \cdot \nabla(-\mu_w) + \alpha_{12} \cdot \nabla(-\mu_s) \quad J_s = \alpha_{21} \cdot \nabla(-\mu_w) + \alpha_{22} \cdot \nabla(-\mu_s) \quad (2)$$

dove α_{ij} sono dei coefficienti fenomenologici e $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ per il principio di reciprocità di Onsager

hanno trasformato le equazioni fenomenologiche (2), al fine di definire un modello di trasporto i cui parametri fossero ricavabili da prove di laboratorio. Per un sistema monodimensionale il modello di Spiegler e Kedem è:

$$J_V = -L_P \left(\frac{dp}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad J_s = (1 - \sigma) J_V c_s - P \frac{dc_s}{dx} \quad (3)$$

dove J_V è il flusso volumetrico di soluzione, J_s è il flusso di massa del soluto, p è la pressione idraulica, $\pi = c_s R T$ è la pressione osmotica, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta, c_s è la concentrazione del soluto, L_P è il coefficiente di permeabilità idraulica, σ è il coefficiente di riflessione e P è il coefficiente di permeabilità del soluto. I parametri di trasporto del modello, L_P , σ e P , sono definiti, allo stato stazionario, dalle condizioni:

$$L_P = \left(\frac{J_V}{\Delta p} L \right)_{\Delta \pi = 0} \quad \sigma = \left(\frac{\Delta p}{\Delta \pi} \right)_{J_V = 0} \quad P = \left(\frac{J_s}{\Delta c_s} L \right)_{J_V = 0} \quad (4)$$

essendo L la lunghezza della membrana. I parametri del modello di Spiegler e Kedem sono coefficienti fenomenologici ricavati dal formalismo della termodinamica dei processi irreversibili e, pertanto, non hanno un significato fisico ben definito. Al fine di ottenere un'interpretazione fisica di questi parametri, è stato proposto (Manassero e Dominijanni, 2003) di introdurre il concetto di *porosità effettiva del soluto*, n^* , definita come il rapporto tra il volume dei vuoti accessibile alle molecole di soluto e il volume totale. Una membrana semipermeabile ideale è caratterizzata da un valore della porosità effettiva del soluto pari a zero; per una membrana non semipermeabile è, invece, $n^* = n$, dove n è la porosità totale. Le membrane semipermeabili imperfette hanno un valore della porosità effettiva del soluto compreso tra 0 e n . I flussi di solvente e di soluto, riferiti alla sezione dei vuoti, si possono ricavare dalle equazioni di *Maxwell-Stefan generalizzate*:

$$-\frac{d\mu_w}{dx} = r_{ws} c_s (v_w - v_s) + f_{wm} v_w \quad -\frac{d\mu_s}{dx} = r_{sw} c_w (v_s - v_w) + f_{sm} v_s \quad (5)$$

dove r_{ws} , r_{sw} , f_{wm} , f_{sm} sono coefficienti d'attrito, v_w e v_s sono la velocità del solvente e del soluto. Queste equazioni possono essere interpretate come equazioni fenomenologiche nel contesto della termodinamica dei processi irreversibili, ma possono anche essere ricavate mediante la *teoria delle miscele* (Truesdell, 1962; Müller, 1968). Il bilancio della quantità di moto del generico componente di una miscela, in assenza di reazioni chimiche, può essere scritto nella forma:

$$\rho_a \mathbf{a}_a = \text{div}(\mathbf{T}_a) + \rho_a \mathbf{b}_a + \mathbf{m}_a \quad (6)$$

dove ρ_a è la densità del componente a della miscela, \mathbf{a}_a è l'accelerazione, \mathbf{T}_a è il tensore degli sforzi, \mathbf{b}_a sono le forze esterne, \mathbf{m}_a rappresenta la quantità di moto scambiata dal componente a con gli altri componenti della miscela (*momentum supply*). Se si trascurano

le accelerazioni¹, si assumono nulle le forze esterne ($\mathbf{a}_a = \mathbf{b}_a = 0$) e si suppone che i fluidi siano perfetti ($\text{div}(\mathbf{T}_a) = -\text{grad}(p_a)$) si ottiene per una miscela binaria, nel caso monodimensionale:

$$-\frac{dp_a}{dx} = -m_a \quad (7)$$

Il “momentum supply” può essere assunto proporzionale alle concentrazioni e alla velocità relativa dei componenti del sistema

$$m_a = -\sum_{b=1}^N r_{ab} c_a c_b (v_a - v_b) \quad (8)$$

La pressione del soluto e del solvente possono essere trasformate mediante la legge di Dalton e l’equazione di stato dei gas perfetti:

$$p_w = p - p_s \quad p_s = RTc_s = \pi \quad (9)$$

Introducendo i flussi di massa nelle equazioni (8) occorre tenere conto del fatto che il flusso di soluto deve essere riferito solamente alla porzione del volume dei vuoti accessibile al passaggio del soluto e che, in una soluzione diluita, $v_w \approx J_V/n$:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dp}{dx} - \frac{d\pi}{dx}\right) &= r_{ws} c_s c_w \left(\frac{J_V}{n} - \frac{J_s}{c_s n^*}\right) + f_{wm} c_w \frac{J_V}{n} \\ -RT \frac{dc_s}{dx} &= r_{sw} c_s c_w \left(\frac{J_s}{c_s n^*} - \frac{J_V}{n}\right) + f_{sm} c_s \frac{J_s}{c_s n^*} \end{aligned} \quad (10)$$

dove $f_{wm} = r_{wm} c_m$ e $f_{sm} = r_{sm} c_m$ essendo c_m la concentrazione del componente ‘membrana’ della miscela. Usando il principio di reciprocità di Onsager (o il principio di azione e reazione, nell’ipotesi di interazioni binarie) e assumendo, in virtù della diluizione del soluto, $f_{sm} \approx 0$, si ottengono le equazioni:

$$J_V = -\frac{n}{c_w f_{wm}} \left[\frac{dp}{dx} - \left(1 - \frac{n^*}{n}\right) \frac{d\pi}{dx} \right] \quad J_s = \frac{n^*}{n} J_V c_s - n^* \frac{RT}{f_{sw}} \frac{dc_s}{dx} \quad (11)$$

¹ Ipotesi comune nel contesto della termodinamica classica dei processi irreversibili. Se si tiene conto delle accelerazioni, le equazioni di bilancio non sono più di tipo parabolico, bensì iperbolico (termodinamica estesa) (Müller e Ruggeri, 1993).

dove $f_{sw} = r_{sw}c_w$. Le equazioni (11) sono state dedotte sulla base di un ben definito modello fisico interpretativo delle proprietà selettive della membrana e, pertanto, se confrontate con le (3) forniscono un'interpretazione fisica dei parametri, L_P , σ e P :

$$L_P = \frac{n}{c_w f_{wm}} = \frac{k}{\gamma_w} \quad \sigma = \left(1 - \frac{n^*}{n}\right) \text{ o } n^* = n(1 - \sigma) \quad P = n^* \frac{RT}{f_{sw}} = n^* \tau D_0, \quad (12)$$

essendo k la conducibilità idraulica, γ_w il peso di volume del solvente, τ il coefficiente di tortuosità e D_0 il coefficiente di diffusione in soluzione libera. Il coefficiente di filtrazione, L_P , è facilmente correlabile alla conducibilità idraulica come usualmente definita in campo geotecnico; il coefficiente di riflessione, σ , assume la forma di un coefficiente di efficienza che vale 0 quando $n^* = n$ (membrana non semipermeabile) e 1 quando $n^* = 0$ (membrana semipermeabile ideale), il coefficiente di permeabilità del soluto, P , tiene conto della componente diffusiva del trasporto del soluto e della capacità selettiva della membrana ($P = 0$, quando $n^* = 0$ o $\sigma = 1$).

Il modello proposto tiene conto solamente di un'interazione meccanica tra il soluto e la membrana. Nelle argille lo spessore del doppio strato diffuso è, però, funzione della concentrazione degli ioni presenti nel poro e, pertanto, la capacità selettiva della membrana non è costante. Al momento, comunque, il modello proposto rappresenta un utile strumento di lavoro sia per l'interpretazione delle prove di laboratorio, sia per la simulazione della migrazione dei contaminanti in sito, perlomeno in corrispondenza di piccoli intervalli di variazione della concentrazione del soluto. E' importante osservare che l'interpretazione fisica del modello di Spiegler e Kedem, consentendo di variare in modo razionale i parametri al cambiare delle condizioni fisiche considerate, risulta fondamentale per simulare il trasporto delle soluzioni attraverso le membrane.

Un esempio di curve di attraversamento, ottenute con il modello proposto, è riportato nella Figura 1. L'analisi si riferisce a una barriera minerale per il contenimento degli inquinanti costituita da un tipico geocomposito bentonitico (GCL). I parametri di input sono riportati nella Tabella 1. Nella figura il coefficiente di riflessione, interpretato come un coefficiente di efficienza della capacità selettiva della membrana, è indicato con ω . Un altro esempio è illustrato nella Figura 2, dove è possibile osservare la forte influenza dell'osmosi nella riduzione della migrazione del contaminante nel caso di condizione al contorno di "perfetto lavaggio", ovvero $c_s(x=L) = c_2 = 0$. L'importanza dell'osmosi può essere apprezzata anche nel caso in cui il trasporto diffusivo sia diretto nella direzione opposta a quello convettivo nella Figura 3. Un risultato interessante, ottenuto applicando il modello proposto, per valutare la capacità di contenimento degli inquinanti da parte delle barriere minerali di fondo delle discariche è illustrato nelle Figure 4 e 5. E' possibile osservare che lo spessore della barriera minerale, L , che minimizza il flusso di soluto, può essere ottimizzato, quando le condizioni al contorno sono quelle illustrate nella stessa figura. Questo interessante risultato teorico dovrebbe, comunque, essere verificato sperimentalmente prima di qualsiasi applicazione pratica, anche al fine di verificare la validità del modello proposto.

Tabella 1: Parametri di ingresso adottati per il modello proposto

Peso di volume del solvente (acqua)	$\gamma = 10 \text{ kN/m}^3$
Gradiente idraulico	$i_h = 10$
Conducibilità idraulica	$k = 10^{-10} \text{ m/s}$
Porosità totale	$n = 0,7$
Coefficiente di diffusione effettiva	$D^* = \tau \cdot D_0 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Spessore della barriera	$L = 0,01 \text{ m}$
Temperatura assoluta	$T = 293 \text{ }^\circ\text{K} (20 \text{ }^\circ\text{C})$
Condizione al contorno in ingresso	$c_s(x = 0, t) = c_0 = c_1 = 0,005 \text{ M}$
Condizione al contorno in uscita	$\partial c_s / \partial x (x = L, t) = 0 \text{ M/m}$
Condizione iniziale	$c_s(x, t = 0) = 0 \text{ M}$

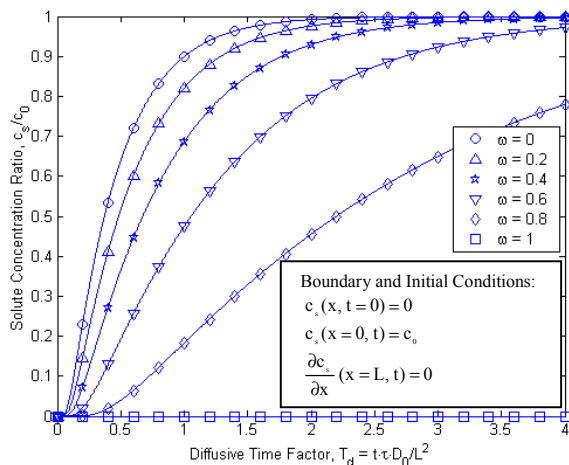


Figura 1. Curve di attraversamento al variare dell'efficienza osmotica.

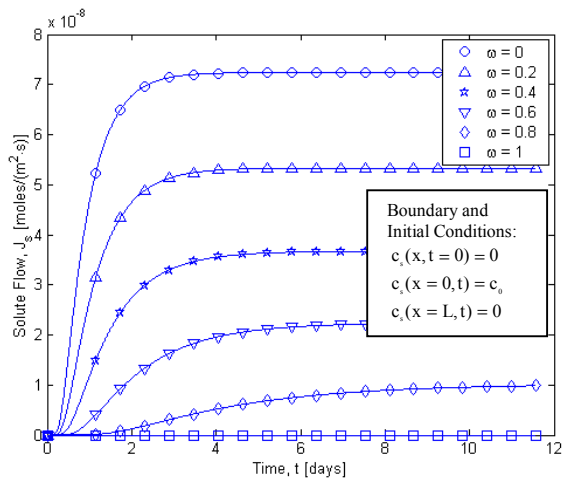


Figura 2. Influenza dell'efficienza osmotica sul flusso di soluto in funzione del tempo.

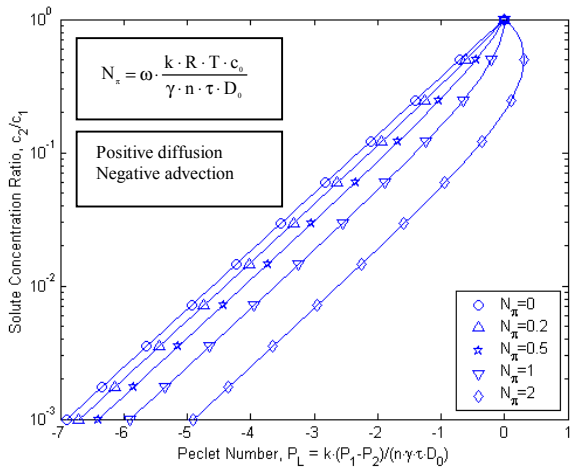
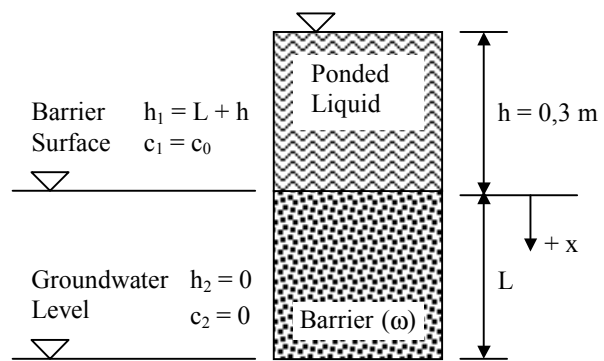


Figura 3. Concentrazione relativa in funzione del numero di Peclet nel caso di flusso nullo attraverso la barriera.



Condizioni al contorno per le Figure 4 and 5.

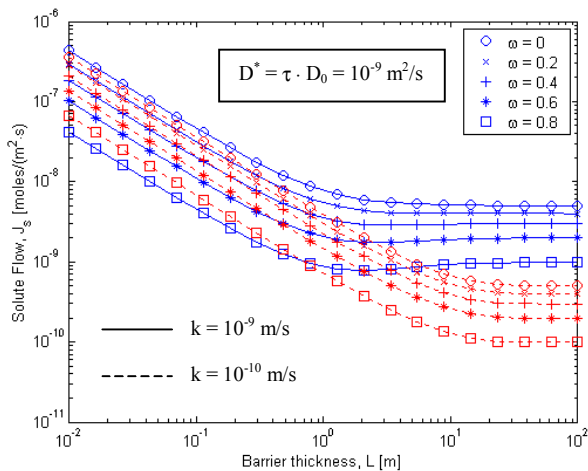


Figura 4. Flusso di soluto in funzione dello spessore di una barriera minerale, per diversi valori del coefficiente di efficienza osmotica e della conducibilità idraulica.

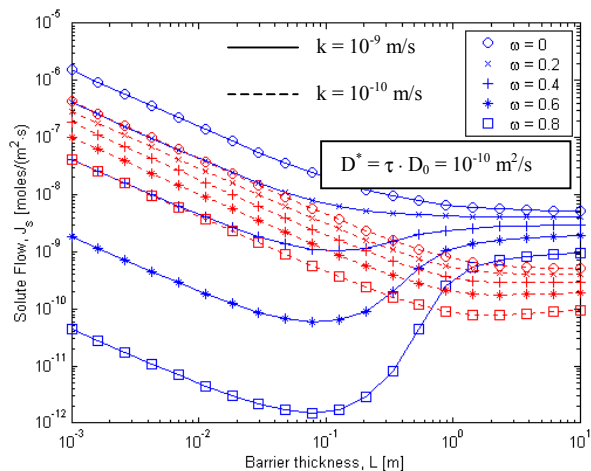


Figura 5. Flusso di soluto in funzione dello spessore di una barriera minerale, per diversi valori del coefficiente di efficienza osmotica e della conducibilità idraulica.