

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



**BONIFICA DEL SUOLO DA METALLI, SEMIMETALLI e
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI:
MODELLO NUMERICO PER ELETTROCINESI**

Relatore: **prof. Sabrina Saponaro**

Correlatore: **dott. Gabriele Beretta**

Tesi di laurea di:

Erica Persetti Matr. 920110

Anno accademico **2020/2021**

INDICE

RIASSUNTO	11
ABSTRACT	11
1. INTRODUZIONE.....	13
2. ELETTROCINESI	19
2.1 Principio di funzionamento	19
2.1.1 Elettrosmosi.....	22
2.1.2 Elettromigrazione	24
2.1.3 Elettrolisi dell'acqua	25
2.1.4 Elettrossidazione	26
2.1.5 Modellazione	27
2.2 Matrici trattabili.....	28
2.3 Inquinanti trattabili.....	29
2.3.1 Metalli e semimetalli	29
2.3.2 Idrocarburi Policiclici Aromatici.....	31
2.3.3 Altri inquinanti.....	34
2.3.3.1 Idrocarburi del petrolio	34
2.3.3.2 Composti clorurati	35
2.4 Vantaggi e svantaggi della tecnologia	37
3. PROVE DI LABORATORIO	39
3.1 Matrice oggetto di studio	39
3.2 Cella elettrolitica.....	40
3.3 Condizioni di alimentazione	41
4. MODELLO NUMERICO	42
4.1 Meccanismi modellati	42
4.1.1 Gradiente di potenziale elettrico.....	43
4.1.2 Elettrosmosi.....	44
4.1.3 Elettromigrazione	45

4.1.4 Trasporto dei contaminanti nel campione di terreno	46
4.1.5 Elettrolisi dell'acqua	48
4.2 Dominio e discretizzazione spaziale e temporale	51
4.3 Software COMSOL Multiphysics	52
4.3.1 Setup	53
4.3.2 Costruzione della geometria	53
4.3.3 Definitons	56
4.3.3.1 Parametri	58
4.3.3.2 Variabili dipendenti	62
4.3.3.3 Condizioni iniziali e al contorno	64
4.3.4 Assegnazione del materiale	65
4.3.5 Definizione delle fisiche	66
4.3.5.1 Interfaccia "General Form PDE"	66
4.3.5.2 Interfaccia "Tertiary Current Distribution"	68
4.3.6 Costruzione della mesh	73
4.3.7 Study	75
4.3.8 Risultati	77
4.4 Risultati	80
4.5 Simulazioni di confronto	92
5. CONCLUSIONI E POSSIBILI SVILUPPI FUTURI	115
6. SITOGRAFIA	119
7. BIBLIOGRAFIA	120
8. ALLEGATI	124
8.1 pH del in 0,01 M di CaCl ₂	124
8.2 Densità e porosità del suolo	125
8.2.1 Densità apparente di terreno secco	125
8.2.2 Densità delle particelle solide	125
8.2.3 Porosità del suolo	126

8.3 Composti organici semivolatili con cromatografia a gas/spettrometria di massa (GC/MS)	127
8.4 Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente	128

SIMBOLI

a [mV], b [mV] e c [-] → Parametri empirici della relazione di Eykholt e Daniel

C_i [mol/kg_w] → Concentrazione molale in acqua della specie chimica i-esima

c_i [mol/m³] → Concentrazione molare in acqua della specie chimica i-esima

$c_{i,ref}$ [mol/m³] → Concentrazione molare in acqua della specie chimica di riferimento

c_H [mol/m³] → Concentrazione molare in acqua degli ioni H⁺

c_{OH} [mol/m³] → Concentrazione molare in acqua degli ioni OH⁻

d_a [-] → Coefficiente di diffusione o di smorzamento in un'equazione differenziale alle derivate parziali in forma generale

D_H [m²/s] → Coefficiente di diffusione degli ioni H⁺

$D_{H,eff}$ [m²/s] → Coefficiente di diffusione efficace degli ioni H⁺ calcolato da COMSOL Multiphysics

D_i [m²/s] → Coefficienti di diffusione della specie chimica i-esima

$D_{i,eff}$ [m²/s] → Coefficiente di diffusione efficace della specie chimica i-esima calcolato da COMSOL Multiphysics

D_{OH} [m²/s] → Coefficiente di diffusione degli ioni OH⁻

$D_{OH,eff}$ [m²/s] → Coefficiente di diffusione efficace degli ioni OH⁻ calcolato da COMSOL Multiphysics

d_{pori} [μm] → Diametro medio dei pori in un terreno

e_a [-] → Coefficiente di massa in un'equazione differenziale alle derivate parziali in forma generale

E_{ct} [V] → Differenza di potenziale in corrispondenza dell'interfaccia elettrolita-elettrodo

E_{eq} [V] → Potenziale di equilibrio nelle condizioni di lavoro

$E_{eq,ref}(T)$ [V] → Potenziale di riduzione standard alla temperatura T

e_i [-] → Porosità del materiale i

F [C/mol] → Costante di Faraday

f [-] → Termine di sorgente in un'equazione differenziale alle derivate parziali in forma generale

i_0 [A/m²] → Densità di corrente di scambio

I_i [mol/(m² s)] → Flusso di massa della specie chimica i-esima trasportata nel liquido contenuto nei pori

$I_{i,em}$ [mol/(m² s)] → Flusso di massa della specie ionica i-esima via elettromigrazione

$I_{i,ep}$ [mol/(m² s)] → Flusso di massa della specie chimica i-esima via elettroforesi

i_l [A/m²] → Densità di corrente nell'elettrolita

i_{loc} [A/m²] → Densità di corrente di scambio di riferimento

i_s [A/m²] → Densità di corrente agli elettrodi

I_w [kg/(m² s)] → Flusso di massa d'acqua complessivo, considerando il contributo elettrosmotico e idraulico advettivo

$I_{w,eo}$ [kg/(m² s)] → Flusso di massa dell'acqua elettrosmotica
 $I_{w,eo,unsat}$ [kg/(m² s)] → Flusso di massa dell'acqua elettrosmotica in terreno insaturo
 $I_{w,h}$ [mol/(m² s)] → Flusso di massa dell'acqua derivante dal contributo del carico di pressione
 \bar{J}_H [mol/(m² s)] → Flusso molare degli ioni H⁺
 \bar{J}_i [mol/(m² s)] → Flusso molare della specie chimica i-esima
 \bar{J}_{OH} [mol/(m² s)] → Flusso molare degli ioni OH⁻
 $K_{em,i,j}$ [m²/(V s)] → Coefficiente di permeabilità riferito al fenomeno di elettromigrazione della specie chimica i-esima nella direzione j-esima
 K_{eo} [m²/(V s)] → Conducibilità elettrosmotica del suolo
 K_h [m³ s/kg] → Coefficiente di permeabilità idraulica
 $K_{i,em}$ [m²/(V s)] → Coefficiente di permeabilità del suolo in riferimento all'elettromigrazione della specie ionica i-esima
 K_w [-] → Prodotto ionico dell'acqua
 \bar{n} [-] → Vettore normale alle superfici del dominio
 n [-] → numero di ioni scambiati in una semi-reazione
 p [Pa] → Variabile dipendente associata alla pressione dell'acqua, generata dall'interfaccia fisica "General Form PDE (g)" in COMSOL Multiphysics
 $phil$ [V] → Variabile dipendente associata al potenziale elettrico dell'elettrolita, generata dall'interfaccia fisica "Tertiary Current Distribution (tcd)" in COMSOL Multiphysics
 $phis$ [V] → Variabile dipendente associata al potenziale elettrico imposto agli elettrodi, generata dall'interfaccia fisica "Tertiary Current Distribution (tcd)" in COMSOL Multiphysics
 pK_w [-] → Costante di dissociazione dell'acqua logaritmica
 p_x [Pa] → Variabile dipendente associata alla pressione dell'acqua nella direzione x all'interno del sistema, generata dall'interfaccia fisica "General Form PDE (g)" in COMSOL Multiphysics
 p_y [Pa] → Variabile dipendente associata alla pressione dell'acqua nella direzione y all'interno del sistema, generata dall'interfaccia fisica "General Form PDE (g)" in COMSOL Multiphysics
 R [J/(mol K)] → Costante universale dei gas perfetti
 R_H [mol/(m³ s)] → Rateo di reazione degli ioni H⁺
 R_i [mol/(m³ s)] → Rateo di reazione della specie chimica i-esima
 R_{OH} [mol/(m³ s)] → Rateo di reazione degli ioni OH⁻
 s [-] → Suzione
 S_r [-] → Grado di saturazione del terreno
 T [K] → Temperatura
 U_{eo} [m/s] → Modulo della velocità del fenomeno di elettrosmosi

u_{eox} [m/s] → Variabile dipendente associata alla velocità del flusso elettrosmotico nella direzione x definita in COMSOL Multiphysics

u_{eoy} [m/s] → Variabile dipendente associata alla velocità del flusso elettrosmotico nella direzione y definita in COMSOL Multiphysics

u_i [m²/(V s)] → Mobilità ionica della specie ionica i-esima

$u_{me,i}$ [s mol/kg] → Coefficiente di mobilità ionica della specie chimica i-esima calcolata da COMSOL Multiphysics

$u_{me,i,eff}$ [s mol/kg] → Coefficiente di mobilità ionica efficace della specie chimica i-esima calcolato da COMSOL Multiphysics

$u_{me,H}$ [s mol/kg] → Coefficiente di mobilità ionica degli ioni H⁺ calcolato da COMSOL Multiphysics

$u_{me,H,eff}$ [s mol/kg] → Coefficiente di mobilità ionica efficace degli ioni H⁺ calcolato da COMSOL Multiphysics

$u_{me,OH}$ [s mol/kg] → Coefficiente di mobilità ionica degli ioni OH⁻ calcolato da COMSOL Multiphysics

$u_{me,OH,eff}$ [s mol/kg] → Coefficiente di mobilità ionica efficace degli ioni OH⁻ calcolato da COMSOL Multiphysics

u_{px} [m/s] → Variabile dipendente associata alla velocità idraulica nella direzione x definita in COMSOL Multiphysics

u_{py} [m/s] → Variabile dipendente associata alla velocità idraulica nella direzione y definita in COMSOL Multiphysics

u_x [m/s] → Variabile dipendente associata alla velocità totale dell'acqua considerando il contributo elettrosmotico e quello idraulico nella direzione x definita in COMSOL Multiphysics

u_y [m/s] → Variabile dipendente associata alla velocità totale dell'acqua considerando il contributo elettrosmotico e quello idraulico nella direzione y definita in COMSOL Multiphysics

$v_{eo,unsat}$ [m/s] → Velocità elettrosmotica dell'acqua in terreno insaturo

v_{eo} [m/s] → Velocità elettrosmotica dell'acqua

v_h [m/s] → Velocità dell'acqua interstiziale dovuta al gradiente di pressione

$v_{i,em}$ [m/s] → Velocità di elettromigrazione relativa alla specie ionica i-esima

$\phi_{l,x}$ [V] → Variabile dipendente associata al gradiente di potenziale elettrico dell'elettrolita lungo la direzione x generata dall'interfaccia fisica "Tertiary Current Distribution (tcd)" in COMSOL Multiphysics

$\phi_{l,y}$ [V] → Variabile dipendente associata al gradiente di potenziale elettrico dell'elettrolita lungo la direzione y generata dall'interfaccia fisica "Tertiary Current Distribution (tcd)" in COMSOL Multiphysics

z_i [-] → Numero di carica della specie ionica i-esima

α_a [-] → Coefficiente di trasferimento anodico
 α_c [-] → Coefficiente di trasferimento catodico
 α_{VG}, n_{VG} e m_{VG} [-] → Parametri empirici della curva di ritenzione di van Genuchten
 $\varepsilon_{0,w}$ [F/m] → Costante dielettrica del vuoto
 $\varepsilon_{r,w}$ [-] → Permittività relativa dell'acqua
 ε_w [F/m] → Permittività elettrica dell'acqua nel suolo
 ε_l [-] → Frazione di volume del mezzo poroso occupata dall'elettrolita
 σ_i [S/m] → Conducibilità elettrica del materiale i
 σ_l [S/m] → Conducibilità elettrica dell'elettrolita
 σ_s [S/m] → Conducibilità elettrica degli elettrodi
 μ_w [Pa s] → Viscosità dell'acqua
 ν_i [-] → Coefficiente stechiometrico della specie chimica i-esima
 ρ_i [kg/m³] → Densità del materiale i
 ρ_w [kg/m³] → densità dell'acqua
 τ_p [-] → Tortuosità
 ζ [mV] → Potenziale zeta
 η [V] → Sovrapotenziale
 θ_{im} [-] → Frazione volumetrica del terreno occupata dalla fase immobile
 θ_{imf} [-] → Frazione volumetrica del terreno occupata dalla fase liquida mobile
 θ_s [-] → Frazione volumetrica del terreno occupata dalla fase immobile immobile
 Φ [V] → Potenziale elettrico
 $\nabla\phi$ [V/m] → Campo elettrico applicato
 Γ [-] → Vettore del flusso conservativo di un'equazione differenziale alle derivate parziale in forma generale

ACRONIMI e ABBREVIAZIONI

AS → Air Sparging
EDTA → Acido etilendiamminotetraacetico
EEA → European Economic Area
EGM → Extended Geochemical Model
EK → Elettrocinesi
EKA → Elettrocinesi anodica
EKC → Elettrocinesi catodica
EPA → Environmental Protection Agency
(g) → General Form PDE
IPA → Idrocarburi Policiclici Aromatici

ISCO → In Situ Chemical Oxidation

MATTM → Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

nZVI → nano Zero Valent Iron

PCB → Bifenili Policlorinati

PCE → Percloroetilene

PDEs → Equazioni differenziali alle derivate parziali

PRB → Permeable Reactive Barrier

SGM → Simplified Geochemical Model

SHE → Standard Hydrogen Electrode

SIN → Siti di Interesse Nazionale

SNPA → Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

(tcd) → Tertiary Current Distribution

RIASSUNTO

La contaminazione dei suoli rappresenta un problema ambientale, soprattutto in ragione dello sviluppo industriale e delle attività antropiche svolte nel passato in assenza di adeguata normativa di protezione ambientale. La contaminazione costituisce un pericolo sia per la salute umana sia per gli ecosistemi, per cui è necessario selezionare e applicare la tecnologia di bonifica più adatta, sia in relazione alla specifica tipologia di inquinante da rimuovere, sia in riferimento alle caratteristiche del sito contaminato (matrice inquinata, geologia, idrogeologia, etc.).

Tra gli inquinanti più ampiamente diffusi vi sono sia sostanze di tipo inorganico (come metalli e semimetalli), sia di tipo organico (come ad esempio gli idrocarburi policiclici aromatici - IPA). Per questi, oltre alle tecnologie più tradizionali e di più comune utilizzo, si stanno studiando sistemi più innovativi e sostenibili, tra i quali la cosiddetta elettrocinesi (EK), una tecnologia di bonifica *in situ* che riscontra particolare interesse in quanto adatta al trattamento di terreni a granulometria fine, particolarmente sfidanti in termini di efficacia raggiungibile nel trattamento.

Nell'EK, il terreno è sottoposto a un campo elettrico generato dall'applicazione di una differenza di potenziale costante a coppie di elettrodi infissi nel terreno. Tale campo elettrico produce una serie di fenomeni che influenzano sia la mobilità dei contaminanti inorganici presenti, sia la biodegradazione di quelli organici, permettendo la rimozione di entrambi, anche se attraverso processi differenti. I principali meccanismi che si manifestano in risposta alla generazione del campo elettrico nel terreno sono: elettrosmosi, elettromigrazione, elettroforesi, elettrolisi ed elettrossidazione.

Il presente lavoro di tesi tratta della modellazione numerica del processo di EK per la bonifica di un terreno a media permeabilità. Il terreno preso in esame è affetto da contaminazione di metalli, semimetalli e idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Scopo della modellazione, eseguita utilizzando il software COMSOL Multiphysics, è stato quello di individuare e studiare, in via preliminare, i fenomeni di trasporto e i processi principali, le loro caratteristiche e la distribuzione delle diverse specie inquinanti in un campione di suolo costituito da sabbia fine e argilla a cui è applicata la tecnica di elettrocinesi per la sua depurazione.

Infine, le previsioni del modello sono state confrontate sia con i risultati ottenuti applicando il modello a diverse tipologie di terreno e variandone le condizioni operative iniziali sia con alcuni risultati ottenuti da prove di laboratorio.

ABSTRACT

Soil contamination represents an environmental problem and a danger to both human health and ecosystems. It is therefore necessary to select and apply the most suitable remediation technology for the

specific type of pollutant to be removed and for the characteristics of the contaminated site (polluted matrix, geology, hydrogeology, etc.).

The most common pollutants include inorganic (metals and semimetals) and organic (such as polycyclic aromatic hydrocarbons - PAHs) species. For these, in addition to the more traditional and more commonly used technologies, more innovative and sustainable systems are being studied, including the so-called electrokinesis (EK), an *in situ* remediation technology that is of particular interest as it is suitable for fine soil treatment, particularly challenging in terms of efficacy achievable in the treatment.

In the EK, the ground is subjected to an electric field generated by the application of a constant potential difference to pairs of electrodes embedded in the ground. The electric field produces a series of phenomena that influence both the mobility of the inorganic contaminants and the biodegradation of the organic ones, allowing the removal of both, albeit through different processes. The main mechanisms that occur in response to the generation of the electric field in the soil are: electroosmosis, electromigration, electrophoresis, electrolysis and electro-oxidation.

This thesis work deals with the numerical modeling of the EK process for the remediation of a medium permeability soil. The purpose of the modeling, performed using the COMSOL Multiphysics software, is to identify and study, as a preliminary way, the transport phenomena and the main processes, their characteristics and the distribution of the different polluting species in a soil sample done by fine sand and clay to which the electrokinetic technique is applied for its remediation. Finally, the predictions of the model were compared both with the results obtained by applying the model to different types of soil and varying its initial operating conditions and with some results obtained from laboratory tests.

1. INTRODUZIONE

L'inquinamento dei suoli e delle acque sotterranee è un problema che affligge tutto il mondo, inclusa la penisola italiana, ormai da molti anni, principalmente a causa di uno sviluppo industriale intensivo e di produzione su vasta scala occorsi in assenza di idonea normativa a tutela dell'ambiente.

Il censimento dei siti contaminati nel mondo è affidato alle diverse agenzie di protezione e controllo ambientale delle confederazioni di stati o dei singoli stati o, in mancanza di banche dati nazionali, a quelle che operano a livello locale. In riferimento agli Stati Uniti, ad esempio, il tracciamento dei siti contaminati è di responsabilità dell'EPA (Environmental Protection Agency) (EPA, 2017).

Di seguito viene illustrato velocemente lo stato dell'arte riguardante il problema dei siti inquinati, delle loro bonifiche, delle tecniche più comunemente usate per la relativa depurazione e le tipologie di contaminazione a cui sono più soggetti all'interno dell'ambito europeo nel generale, passando poi a quello italiano e infine nel territorio lombardo nello specifico.

A livello europeo quindi, un recente quadro della situazione, fornito da un questionario inviato a 39 paesi (di cui 32 appartenenti all'European Economic Area (EEA), cioè i 27 paesi dell'Unione Europea più l'Islanda, Liechtenstein, Norvegia, Svizzera e Turchia, a cui si sommano i paesi Balcani orientali (Albania, Bosnia-Erzegovina, Macedonia, Montenegro, Serbia e Kosovo) e il Regno Unito) (Pérez & Rodríguez Eugenio, 2018), ha evidenziato che:

- più di 65.500 siti sono stati bonificati dal 1990 circa;
- i contaminanti più ampiamente diffusi sono gli oli minerali e i metalli pesanti;
- la tecnologia di bonifica più comunemente utilizzata per il terreno è il Dig and Dump, cioè l'escavazione del suolo contaminato e lo smaltimento *off site*. Per la bonifica dell'acqua di falda, invece, vengono principalmente utilizzate le tecnologie del Pump and Treat e dell'Air Sparging (AS);
- dai dati disponibili, è stato possibile stimare la cifra complessiva media (sui paesi che hanno risposto all'indagine, ovvero 32 paesi) destinata ad individuare e risanare i siti dall'inquinamento. Tale cifra ammonta a circa 4,3 miliardi di euro, di cui quasi il 32% da bilancio pubblico.

Passando al contesto italiano, invece, il D.Lgs. 152/2006 prevede la creazione e la gestione di un'anagrafe dei siti inquinati da parte delle singole Regioni. Una valutazione condotta nel 2015 dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) ha dimostrato che la struttura e i relativi contenuti delle varie anagrafi regionali, nonché l'aggiornamento delle stesse, sono estremamente disomogenei. Di conseguenza, nel 2016, è stata creata all'interno del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) una rete di Referenti, con l'obiettivo di predisporre una struttura dati condivisa a livello nazionale (Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, 2019).

In Lombardia, infine, nel 2020 l'anagrafe censiva 949 siti contaminati e 2620 siti con procedura di bonifica conclusa, di cui il 58% dei casi nella provincia di Milano, seguita dalle province di Varese, Brescia e Bergamo

(rispettivamente con una percentuale dell'8%, 6% e 5%). Circa 400 procedimenti tra quelli conclusi erano associati a siti definiti "non contaminati" a valle di Analisi di rischio sito-specifica. In generale in Lombardia la contaminazione del territorio riguarda soprattutto le aree associate ad attività industriali dismesse (circa il 34%) e, in misura minore, agli stabilimenti industriali attivi e a impianti di stoccaggio o adduzione carburanti. Il 72% della contaminazione dei siti in anagrafe è dovuta alla presenza nei suoli di idrocarburi, mentre il 49% dai metalli; per quanto riguarda le acque sotterranee, invece, la ripartizione tra idrocarburi e metalli è pressoché equivalente (rispettivamente del 43% e del 48%). Le tecnologie di bonifica utilizzate sono prevalentemente di tipo *ex situ*, in particolar modo la rimozione e lo smaltimento dei terreni contaminati per quanto riguarda la matrice suolo e il Pump and Treat per le acque di falda, anche se negli ultimi anni hanno preso maggiormente piede gli interventi *in situ*, in favore di una maggiore compatibilità ambientale. Infine, vale la pena di menzionare che sul territorio lombardo sono presenti 6 Siti di Interesse Nazionale (SIN), quali l'area ex Falk a Sesto S. Giovanni, il polo chimico di Pioltello Rodano, Mantova e Laghi, l'ex area Fibronit a Broni, l'area ex Caffaro a Brescia e l'ex Enichem a Pieve Vergonte (in condivisione col Piemonte), le cui procedure di bonifica sono sotto la giurisdizione del MATTM (ARPA, 2020).

Passando alle matrici che possono essere soggette a contaminazione, esse possono presentare differenti tessiture. In generale, i terreni costituiti principalmente da ghiaia e sabbia possiedono una conducibilità medio-alta, mentre un'elevata quantità di limo e argilla si riflette in una conducibilità idraulica bassa e limitati fenomeni di trasporto degli inquinanti in essi presenti. Le matrici più difficilmente trattabili sono esattamente queste ultime, poiché si ha maggiore difficoltà nel trasporto degli inquinanti orientato all'estrazione, oltre che di tutte le sostanze che possono promuoverne la biodegradazione (es.: macronutrienti, inoculi, etc.) (Alcántara et al., 2010; Bueno-montes & Posada-baquero, 2006) e/o la degradazione chimica (es.: radicali ossidrilici, etc.).

Come anticipato, tra gli inquinanti più diffusi sono da ricordare i metalli pesanti e i semimetalli e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). I metalli e i semimetalli rappresentano una delle forme più critiche e problematiche di inquinamento ambientale: una volta, infatti, che vengono dispersi nel terreno possono rimanervi inalterati, in quanto conservativi per la loro stessa natura chimica, per un lungo periodo di tempo o migrare verso la zona satura del sottosuolo e da lì espandersi e impattare altre matrici ambientali. Inoltre, a causa della loro potenziale tossicità, costituiscono un rischio considerevole sia per gli ecosistemi sia per la salute umana (Ferrucci et al., 2017; Kaya et al., 2009; Li et al., 2019; Rosestolato et al., 2015; Yang et al., 2014).

In riferimento al periodo di permanenza degli IPA nel suolo, invece, esso dipende sia dalle caratteristiche del contaminante specifico nell'ambito di questo ampio gruppo di composti, sia dalle proprietà della matrice solida del terreno in cui si disperde. Gli IPA, infatti, sono composti organici caratterizzati da una bassa solubilità, che ne riduce la biodisponibilità, e significativamente recalcitranti, soprattutto i composti a

maggior peso molecolare. Tra gli effetti collaterali per gli essere viventi che la loro presenza nel suolo può comportare, infine, sono da menzionare gli effetti mutagenici e cancerogeni (Alcántara et al., 2010).

Per quanto riguarda le tecnologie di risanamento che possono essere applicate ad un suolo contaminato da metalli pesanti, semimetalli e/o IPA, esiste una serie di opzioni tra cui poter scegliere, in base alle caratteristiche del suolo (es.: saturazione all'acqua, conducibilità idraulica).

Le tecnologie più consolidate, il loro principio di funzionamento e il campo di applicazione in relazione alla contaminazione e al tipo di suolo sono riassunte in **Tabella 1.1**. Tra queste, i principali vantaggi della elettrocinesi sono: a) l'azione contemporanea su contaminazione da specie organiche e inorganiche; b) la potenziale applicabilità a terreni che presentano granulometria fine, in generale più difficili da bonificare.

Tabella 1.1. Tabella riassuntiva delle principali tecnologie di risanamento per la bonifica da metalli, semimetalli e IPA (Lima et al., 2017)

Tecnologia	Principi di funzionamento	Tipologia di contaminante potenzialmente trattabile	Tipologia di suolo potenzialmente trattabile
Scavo e smaltimento	Escavazione di terreno per il conferimento a centro di recupero o smaltimento in discarica.	Può essere applicato ad ogni tipo di contaminante	Può essere applicato ad ogni tipo di terreno
Soil washing	Tecnologia <i>ex situ</i> che include il lavaggio fisico e il lavaggio chimico. Il primo consiste in una separazione a umido per isolare le particelle di terreno più piccole altamente contaminate. Il lavaggio chimico invece ha lo scopo di trasferire gli inquinanti in una soluzione liquida, che verrà estratta in seguito, tramite agenti chimici che favoriscono il desorbimento della specie target oppure ne aumentano la solubilità in acqua	Può essere usata sia per specie chimiche organiche sia inorganiche. In particolare, il lavaggio fisico è indicato per contaminanti adsorbiti sulla superficie delle particelle fini e poco solubili, mentre il lavaggio chimico è indicato come processo integrativo a quello fisico, in caso di limitata efficienza di recupero di materiale dello stesso	Per entrambe le tecnologie, il campo di applicazione ottimale è il terreno insaturo a granulometria grossolana
Biopile	Tecnologia <i>ex situ</i> che consiste nel trattamento biologico della matrice solida in modo da promuovere e migliorare la biodegradazione aerobica, agendo sulla porosità del materiale, sulla concentrazione di ossigeno, sui macronutrienti (azoto e fosforo), e sul contenuto d'acqua del terreno. Lo schema di processo	Utilizzata soprattutto per la rimozione di contaminanti organici non volatili che possono essere biodegradati aerobicamente	Trattamento di terreni insaturi a granulometria sia grossolana che fine

Tecnologia	Principi di funzionamento	Tipologia di contaminante potenzialmente trattabile	Tipologia di suolo potenzialmente trattabile
	prevede un pretrattamento (escavazione, vagliatura e aggiunta di additivi), il trattamento biologico e infine il trattamento delle eventuali emissioni gassose		
Pump & treat	Tecnologia di bonifica <i>in situ</i> che consiste nel pompaggio e trattamento in superficie delle acque di falda inquinate. Si tratta di una soluzione tecnica che tramite pozzi di emungimento, opportunamente scelti in base all'andamento della falda, del contaminante e dell'estensione dell'aria interessata, ha lo scopo di creare una depressione del livello piezometrico al fine di catturare il fronte di contaminazione presente in soluzione nell'acquifero	Per la rimozione di contaminanti ad elevata solubilità in acqua (gli IPA sono caratterizzati da una bassa solubilità; tuttavia, tramite l'iniezione nel terreno di un opportuno tensioattivo è possibile trasferirli in soluzione e quindi poterli estrarre)	Per acque di falda in acquiferi a medio-alta permeabilità
Degradazione aerobica	Tecnologia <i>in situ</i> che ha lo scopo di accelerare il naturale processo di biodegradazione aerobica attraverso l'applicazione di composti a lento rilascio di ossigeno (ORCs) quali il perossido di magnesio e il perossido di calcio. In generale è utilizzato maggiormente il perossido di magnesio per via della sua solubilità inferiore che permette un rilascio più prolungato di ossigeno, anche se ha un rilascio inferiore rispetto al perossido di calcio	Per la rimozione di idrocarburi del petrolio (BTEX e IPA leggeri), composti organici non alogenati (composti volatili) e fenoli	Per terreni con conducibilità idraulica maggiore di 10^{-7} m/s e permeabilità maggiore di 10^{-13} m ² (terreni argillosi con sabbia), gradiente idraulico maggiore di 0.1%, omogenei e saturi
Permeable reactive barrier (PRB)	Tecnologia <i>in situ</i> che utilizza un materiale permeabile all'acqua, ad intercettazione del flusso idrico sotterraneo, capace di interagire con i contaminanti presenti nelle acque di falda e rimuoverli tramite	Per la rimozione di composti sia organici sia inorganici	Il campo di applicazione ottimale è in acquifero omogeneo, a media-bassa permeabilità, senza percorsi preferenziali, isolato da altre unità

Tecnologia	Principi di funzionamento	Tipologia di contaminante potenzialmente trattabile	Tipologia di suolo potenzialmente trattabile
	uno o più meccanismi: ossidazione, riduzione, precipitazione, adsorbimento, degradazione chimica e biodegradazione		idrauliche e caratterizzato da una zona satura di basso spessore (< 15 m)
In situ chemical oxidation (ISCO)	Tecnologia <i>in situ</i> che consiste nell'introduzione nell'acquifero di un agente ossidante che degrada gli inquinanti organici	Per la rimozione di un'ampia gamma di contaminanti ossidabili	Per terreni saturi, non consolidati e omogenei
Fitorisanamento	Tecnologia <i>in situ</i> che utilizza la vegetazione per rimuovere i contaminanti presenti nel sottosuolo, grazie ad esempio alla promozione di fenomeni di biodegradazione nella zona radicale o all'estrazione e traslocazione verso il vegetale	Per la rimozione di metalli, metalloidi e composti organici	Tecnologia applicabile a terreni insaturi o saturi poco profondi, in quanto la rimozione può avvenire solo nella zona dove risiedono le radici
Elettrocinesi (EK)	Tecnologia <i>in situ</i> che sfrutta il campo elettrico generato dall'applicazione di una differenza di potenziale costante a coppie di elettrodi infissi nel suolo allo scopo sia di trasferire i contaminati inorganici (in modo da poterli concentrare e poi estrarre agli elettrodi), sia di trasferire macronutrienti o accettori di elettroni che possano favorire la biodegradazione dei composti organici. I fenomeni principali su cui si basa la tecnologia sono: elettromigrazione, elettrosmosi, elettroforesi, elettrolisi dell'acqua e elettrossidazione	Per la rimozione di metalli pesanti, semimetalli e composti organici	Tecnologia adatta a terreni insaturi o saturi, efficace anche e soprattutto in mezzi caratterizzati da granulometria fine (limo e argilla)

La scelta della tecnologia deve essere guidata anche da considerazioni di sostenibilità, che includono valutazioni economiche, sociali, relative al consumo delle risorse (acqua e energia soprattutto) e di impronta ambientale. La tecnologia, quindi, dovrà essere contemporaneamente efficace dal punto di vista della rimozione degli inquinanti, ma anche economica, socialmente accettabile e con bassi consumi di risorse. Il

tema della sostenibilità applicata al risanamento dei siti contaminati ha ormai acquisito grande interesse sia a livello internazionale che nazionale, in quanto il consumo del territorio diventa sempre più problematico e il numero dei siti soggetti a contaminazione sempre più ingente. Le valutazioni della sostenibilità di un intervento di bonifica sono tuttavia ostacolate da una serie di impedimenti, riscontrati nel contesto non solo italiano ma anche europeo. Il primo fra tutti è sicuramente la mancanza di tecniche e metodologie standardizzate per l'analisi. Un altro punto debole risiede nella mancanza di individuazione univoca benché flessibile degli indicatori relativi ai vari aspetti coinvolti (ambientali, economici e sociali).

Per procedere verso la direzione della sostenibilità, comunque, sarebbe necessario un ulteriore sviluppo delle tecnologie *in situ*. Tale sviluppo le renderebbe più affidabili, robuste e efficienti, aiutando anche a superare le resistenze del mercato, che tende a preferire soluzioni considerate più "tradizionali e sicure" (Radaelli, 2020).

La presente tesi si focalizza sulla modellazione della tecnologia EK per il risanamento *in situ* di:

- terreno saturo, caratterizzato da granulometria medio-fine;
- contaminazione da metalli e semimetalli, rispettivamente piombo e arsenico, e da fenantrene come composto rappresentativo di IPA a medio peso molecolare.

Il fine ultimo di tale lavoro, di conseguenza, è quello di simulare la mobilizzazione e il trasporto dei contaminanti in un terreno saturo sotto l'effetto dei meccanismi elettrocinetici con l'obiettivo di individuare le condizioni operative (potenziale elettrico agli elettrodi costante e/o corrente elettrica costante) che consentano di applicare efficacemente l'elettrocinesi per la bonifica di un terreno contaminato.

2. ELETTROCINESI

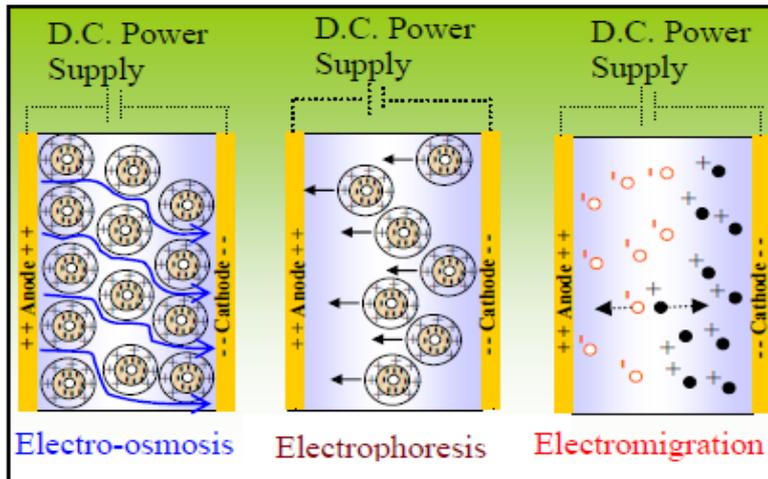
2.1 Principio di funzionamento

L'elettrocinesi è una tecnologia di bonifica *in situ* che consiste nell'applicazione al terreno (saturo e/o insaturo) di una differenza di potenziale costante tra coppie di elettrodi (anodi e catodi) infissi nel terreno e alimentati da piano campagna.

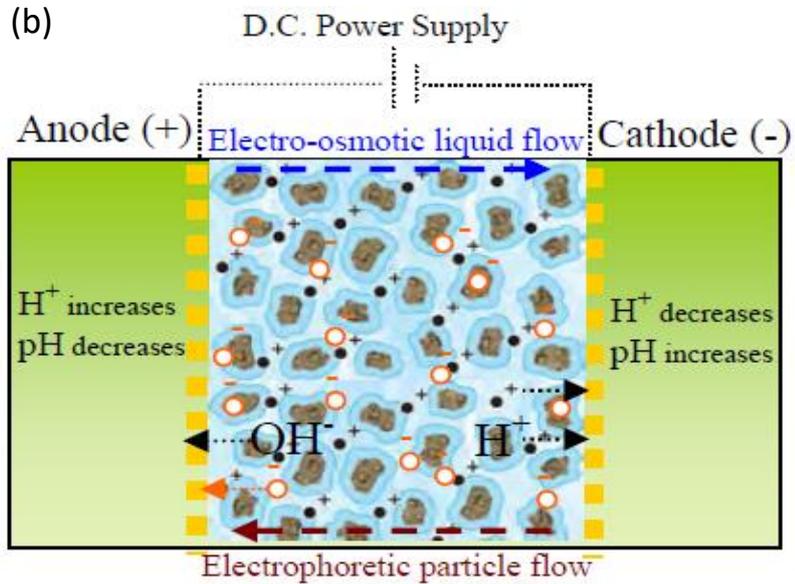
L'alimentazione permette la generazione di un campo elettrico nel suolo, che stimola sia la mobilità dei contaminanti, promuovendone la raccolta agli elettrodi e la successiva rimozione fisica (soprattutto in riferimento a metalli e semimetalli), sia la mobilità di nutrienti e accettori di elettroni introdotti dall'esterno attraverso soluzioni elettrolitiche, con l'obiettivo di migliorare la biodegradazione dei composti organici tramite l'azione dei microrganismi già naturalmente presenti nel suolo (Ferrucci et al., 2017; Gillet et al., 2016; Kim et al., 2010; Li et al., 2019; Wang et al., 2007; Wick et al., 2007; Xu et al., 2010; Martinez-Prado et al., 2014).

Il trasporto di sostanze, che siano contaminanti, nutrienti o la stessa acqua contenuta nei pori del suolo, avviene grazie all'azione di tre meccanismi principali, prodotti in risposta al campo elettrico generato: elettrosmosi, elettromigrazione ed elettroforesi. Il meccanismo di elettroforesi può tuttavia essere trascurato rispetto a elettrosmosi ed elettromigrazione, in quanto riguarda la migrazione di colloidali e particelle solide e nel terreno è ostacolata / quasi completamente bloccata dalla fase immobile del mezzo poroso (Masi et al., 2017). Si verificano, inoltre, altri fenomeni, il più importante dei quali è rappresentato dall'elettrolisi dell'acqua, mentre per la rimozione degli inquinanti organici è altresì da menzionare l'elettrossidazione. Uno schema dei fenomeni appena citati è fornito in **Figura 2.1**, in cui, oltre a raffigurare i meccanismi di trasporto principali, viene mostrata anche una tipica installazione per il trattamento con elettrocinesi.

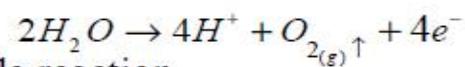
(a)



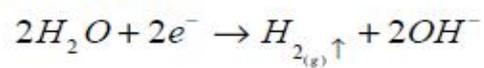
(b)



Anode reaction



Cathode reaction



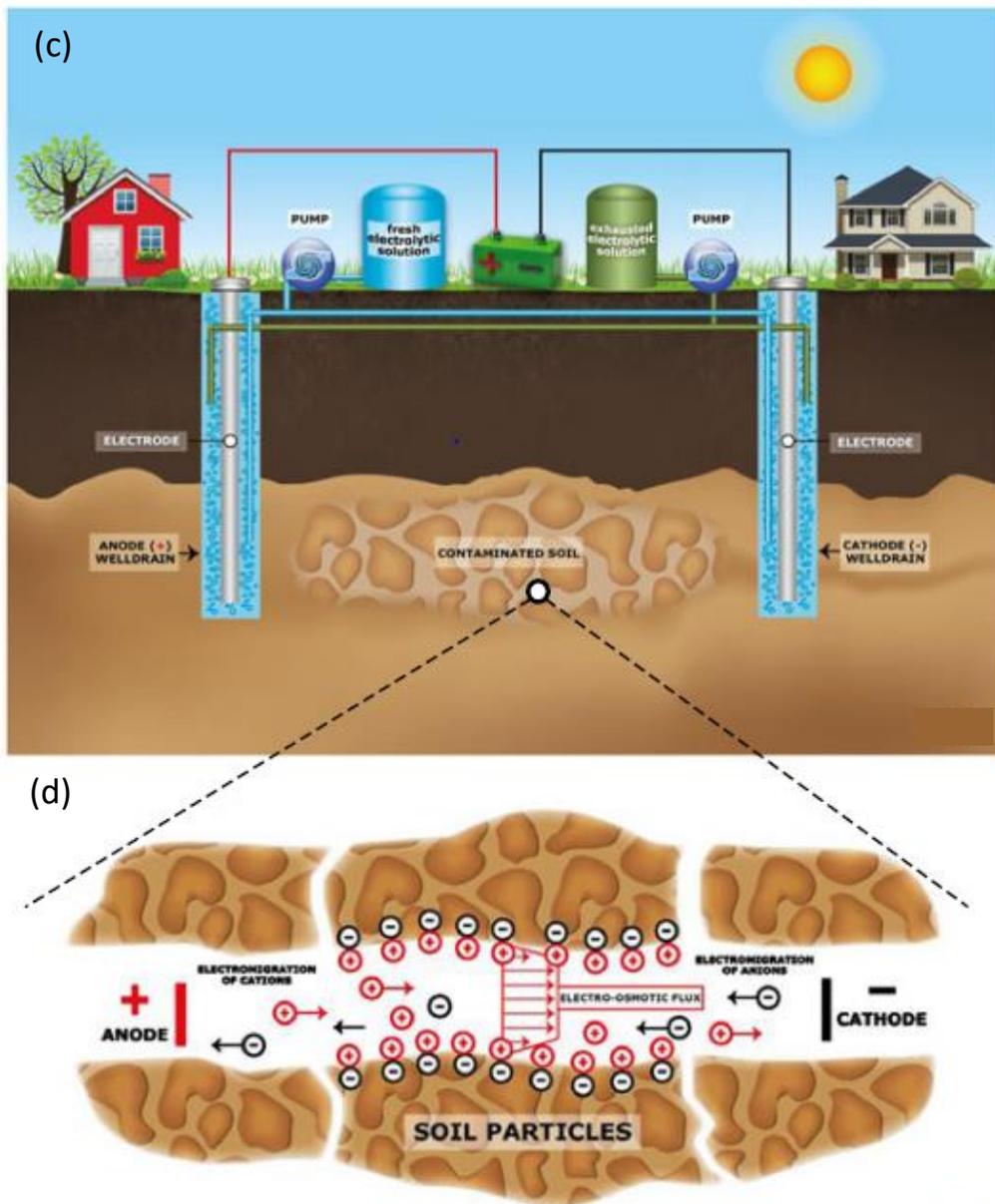


Figura 2.1. Elettrocinesi: (a) andamento teorico dei meccanismi di trasporto; (b) elettrolisi dell'acqua e andamento del pH (Mahmoud & Beaugrand, 2010); (c) tipica installazione e (d) principali meccanismi di trasporto in terreno reale (Rosestolato et al., 2015)

Valori di campi elettrici e correnti elettriche riportati in letteratura scientifica per l'alimentazione di sistemi elettrocinetici per la depurazione di mezzi porosi contaminati sono riportati in **Tabella 2.1**.

Tabella 2.1. Campi elettrici e correnti applicati ai terreni per ottenere una bonifica per mezzo della tecnica di elettrocinesi

Campi elettrici e correnti applicati ai terreni	Riferimento bibliografico
2 [V/cm]	Yang et al., 2014
0,1 [A]	Rosestolato et al., 2015
1 [A]	

2 [V/cm]	Li et al., 2019
4 [V/cm]	
1,5 [V/cm]	Saberi et al., 2018
15 [mA]	
1 [V/cm]	Fdez-Sanromán et al., 2021
2 [V/cm]	
0,8 [V/cm]	Bueno-montes & Posada-baquero, 2006
2 [V/cm]	W. Xu et al., 2010
3 [V/cm]	Alcántara et al., 2010
1,5 [V/cm]	Fardin et al., 2021
2 [V/cm]	
1 [A]	Trellu et al., 2016
1 [V/cm]	Andrade & dos Santos, 2020; Sun et al., 2017
1,3 [V/cm]	Yuan et al., 2013
3 [V/cm]	Sandu et al., 2017
0,75 [V/cm]	Fan et al. 2016
1 [V/cm]	
1,1 [V/cm]	
1,5 [V/cm]	
1 [V/cm]	Kebria et al., 2016
3 [V/cm]	Ni et al., 2018
1 [V/cm]	Souza et al. 2016

2.1.1 Elettrosmosi

L'elettrosmosi consiste nel movimento dell'acqua contenuta nei pori del terreno per effetto del campo elettrico generato dalla coppia di elettrodi infissi nel terreno stesso. Tale meccanismo viene descritto a partire dalla definizione di velocità elettrosmotica v_{eo} (m/s):

$$v_{eo} = K_{eo} * \nabla\Phi \quad (1)$$

dove $\nabla\Phi$ rappresenta il campo elettrico applicato (V/m) (essendo Φ (V) il potenziale elettrico) e K_{eo} è la conducibilità elettrosmotica efficace del suolo ($m^2/(V s)$).

In accordo alla teoria di Hemholtz-Smoluchovski, K_{eo} è data dalla seguente espressione:

$$K_{eo} = \frac{e * \epsilon_w * \zeta}{\tau_p^2 * \mu_w} \quad (2)$$

dove e è la porosità del terreno (-), ζ il potenziale zeta (V), τ_p è la tortuosità (un fattore adimensionale >1, che tiene conto della disuniformità dei percorsi che può seguire il fluido nel terreno), μ_w la viscosità dell'acqua presente all'interno dei pori (Pa s) e ϵ_w è la sua permittività elettrica (F/m).

A sua volta, ϵ_w è espressa dalla seguente formula:

$$\epsilon_w = \epsilon_{0,w} * \epsilon_{r,w} \quad (3)$$

dove $\epsilon_{0,w}$ e $\epsilon_{r,w}$ sono rispettivamente la costante dielettrica del vuoto e la permittività relativa dell'acqua.

Il potenziale zeta ζ è legato alla carica superficiale delle particelle di argilla del terreno, dovuta a sua volta alla composizione minerale dell'argilla. La miscela di cationi e anioni disciolti nell'acqua forma un sistema di strati intorno alla superficie minerale denominato "doppio strato", in cui la zona interna (strato di Stern) è immobile, mentre quella esterna (strato diffusivo) è mobile; il potenziale zeta esprime la differenza di potenziale tra questi due strati. Il valore del potenziale zeta dipende da molti fattori, come ad esempio la composizione minerale del mezzo poroso, la composizione e la conducibilità elettrica del fluido, la temperatura, etc. (Thanh & Sprik, 2015); i fattori più influenti sono tuttavia la forza ionica del fluido e il pH. Assumendo la forza ionica costante, il potenziale zeta ζ (mV) può essere stimato come (Eykholt e Daniel, 1994; Masi et al., 2017):

$$\zeta = a + b * e^{c * pH} \quad (4)$$

dove a, b e c sono parametri empirici rispettivamente di valore -38,6 mV, 281 mV e -0,48. Data tale relazione, si ottiene che per pH basici il potenziale zeta risulta negativo, mentre per pH acidi il potenziale zeta è positivo. A questo punto deve essere valutata la velocità interstiziale v_h (m/s) dovuta al gradiente di pressione all'interno del sistema che viene calcolata attraverso la legge di Darcy come segue:

$$v_h = K_h \nabla p \quad (5)$$

Con:

$$K_h = \frac{e d_{pori}^2}{8\mu} \quad (6)$$

dove ∇p (Pa/m) rappresenta il contributo derivante dal gradiente di pressione, K_h (m^3 s/kg) è il coefficiente di permeabilità idraulica e d_{pori} (μm) è il diametro medio dei pori che costituiscono il terreno.

Una volta nota la velocità elettrosmotica e la velocità idraulica, è possibile stimare il flusso complessivo di massa dell'acqua I_w ($kg/(m^2$ s)), ottenuto dalla somma dei due contributi, e conseguentemente il flusso di massa delle diverse specie chimiche che sono trasportate via per mezzo del liquido contenuto nei pori del suolo, I_i ($mol/(m^2$ s)). I flussi appena citati sono ricavabili rispettivamente dalle seguenti espressioni:

$$I_w = I_{w,eo} + I_{w,h} = \rho_w (v_{eo} + v_h) \quad (7)$$

$$I_i = I_w C_i \quad (8)$$

dove $I_{w,eo}$ ($kg/(m^2$ s)) è flusso di massa dell'acqua derivante dal contributo dell'elettrosmosi, $I_{w,h}$ ($kg/(m^2$ s)) è il flusso di massa dell'acqua derivante dal contributo della pressione, ρ_w (kg/m^3) è la densità dell'acqua e C_i (mol/kg) è la concentrazione molale in acqua della specie chimica i (Mahmoud & Beaugrand, 2010; Masi et al., 2017; López-vizcaíno et al., 2017).

Come è possibile evincere dalle relazioni appena riportate, la velocità e il flusso elettrosmotico sono direttamente proporzionali all'intensità del campo elettrico e al potenziale zeta. Inoltre, il potenziale zeta permette di determinare la direzione del moto dell'acqua contenuta nei pori (verso il catodo, in caso di potenziale zeta negativo, verso l'anodo per potenziale zeta positivo) (Alcántara et al., 2010; Wang et al., 2007). Vista quindi l'importanza che il potenziale zeta ricopre nel determinare le caratteristiche del flusso

elettrosmotico, sia in termini di direzione di moto sia in termini di quantità d'acqua trasportata attraverso il suolo, molti autori suggeriscono che tale parametro debba essere valutato prima di procedere con la decontaminazione per via elettrocinetica (Wick et al., 2007).

Le sostanze disciolte nel fluido contenuto nei pori del terreno sono soggette a meccanismo di advezione, in accordo al flusso elettrosmotico e alla direzione del flusso di falda, se presente (Kim et al., 2010; Sprocati & Rolle, 2020; Yang et al., 2014).

2.1.2 Elettromigrazione

L'elettromigrazione è il meccanismo di moto delle cariche elettriche sotto l'effetto del campo elettrico generato nel terreno. Essa pertanto agisce su specie in forma ionica, portandole verso l'elettrodo indicato in **Figura 2.1**.

Per determinare come le specie ioniche vengono messe in moto per effetto della elettromigrazione, è necessario definire dapprima la velocità di elettromigrazione relativa alla specie ionica i (m/s):

$$v_{i,em} = K_{i,em} * \nabla \Phi \quad (9)$$

dove $K_{i,em}$ ($m^2/(V s)$) è il coefficiente di permeabilità del suolo in riferimento all'elettromigrazione della specie i , definito come segue:

$$K_{i,em} = -\frac{z_i * F * u_i}{\tau_p^2} \quad (10)$$

dove z_i è il numero di carica della specie i (-), F è la costante di Faraday (96485 C/mol) e u_i rappresenta la mobilità ionica della specie chimica i -esima ($s \text{ mol/kg}$) ottenuta dalla relazione di Nernst-Townsend-Einstein (Masi et al., 2017):

$$u_i = \frac{D_i z_i F}{RT} \quad (11)$$

dove R è la costante universale dei gas (8,314 J/(K mol)) e T rappresenta la temperatura (K).

Il flusso di massa di una specie chimica carica causato dal meccanismo di elettromigrazione $I_{i,em}$ ($mol/(m^2 s)$) è quindi ottenuto con seguente formula:

$$I_{i,em} = \rho_w * C_i * v_{i,em} \quad (12)$$

dove ρ_w (kg/m^3) è la densità dell'acqua (López-vizcaíno et al., 2017a; Masi et al., 2017)..

La prevalenza di elettrosmosi o elettromigrazione sulla direzione di moto di una specie ionica dipende dalle caratteristiche del terreno, della specie chimica e dalle condizioni di alimentazione del sistema di trattamento (Sprocati & Rolle, 2020; Yang et al., 2014). Ad ogni modo, una volta che le specie ioniche sono concentrate nelle camere elettrolitiche in prossimità degli elettrodi, esse possono essere rimosse e opportunamente gestite a piano campagna (Li et al., 2019).

2.1.3 Elettrolisi dell'acqua

Un fenomeno di fondamentale importanza che avviene in corrispondenza degli elettrodi al passaggio della corrente in acqua, generata dall'applicazione del campo elettrico a un mezzo conduttivo, è l'elettrolisi, scissione delle molecole d'acqua in ioni H^+ e OH^- .

Gli ioni H^+ vengono prodotti dalla superficie dell'anodo grazie alla reazione di ossidazione dell'ossigeno (reazioni (49)) e migrano sotto effetto del campo elettrico verso il catodo, generando un fronte acido che avanza verso il catodo stesso. In corrispondenza dell'anodo, quindi, si ha un abbassamento del pH e la produzione di O_2 .

Gli ioni OH^- , invece, sono prodotti dalla superficie costituente il catodo grazie alla reazione di riduzione dell'idrogeno (reazione (50)) e migrano sotto effetto del campo elettrico verso l'anodo, generando questa volta un fronte basico. In corrispondenza del catodo, si ha quindi un aumento del pH con produzione di H_2 gassoso.

Ai fini della decontaminazione, la modifica del pH del suolo ha alcune conseguenze importanti, quali:

- un pH localmente basico causa la precipitazione di molti metalli e ne ostacola il trasporto nel mezzo (Li et al., 2019); allo stesso tempo, un pH che tende a valori acidi favorisce il desorbimento delle specie chimiche cationiche dalla matrice solida in quanto tali specie vengono sostituite, e quindi solubilizzano nella fase liquida del terreno, sulla superficie delle particelle da cui è costituita la matrice solida stessa dai protoni presenti in soluzione grazie alla reazione di evoluzione dell'ossigeno che occorre all'anodo (Hu et al., 2020; Masi et al., 2017);
- la potenziale modifica nella speciazione degli inquinanti inorganici, con la formazione di composti dotati di mobilità limitata, inferiore a quella relativa alla sostanza di partenza, che va a ostacolarne il trasporto e la rimozione (López-vizcaíno et al., 2017a)
- variazioni del pH possono avere effetti sia positivi sia negativi sulla popolazione microbica autoctona del terreno. In generale, i microrganismi hanno una limitata tolleranza rispetto ai valori che il pH può assumere in un processo elettrocinetico: per la sopravvivenza degli stessi è quindi necessario garantire un intervallo di pH tra 5 e 9, preferibilmente tra 6,5 e 7,5 (W. Xu et al., 2010). Inoltre i cambiamenti del pH portano a una minore diversità nelle specie microbiche presenti, in quanto solo quelle più resistenti riescono a sopportare diverse condizioni ambientali, talora anche estreme (Kim et al., 2010).

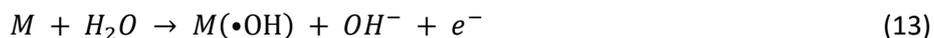
La variazione di pH nel suolo, se non sufficientemente contrastata dal potere tampone del terreno, può essere opportunamente compensata utilizzando soluzioni catolitiche all'anodo e anolitiche al catodo (Li et al., 2019; Cox et al., 2018).

L'ossigeno prodotto dall'elettrolisi viene trasportato nel suolo via elettrosmosi, aumentandone la disponibilità per l'attività dei microrganismi aerobi (Kim et al., 2010).

2.1.4 Elettrossidazione

L'elettrossidazione, anche chiamata ossidazione anodica, è un processo di ossidazione elettrochimica avanzata basata sull'azione di agenti fortemente ossidanti (come il radicale ossidrile e il superossido), che degradano le specie chimiche organiche in maniera non selettiva (Trellu et al., 2016).

La prima reazione necessaria per la generazione di tali specie è l'ossidazione dell'acqua sulla superficie dell'anodo, che porta alla formazione del radicale ossidrile $\cdot\text{OH}$:



dove M indica il generico sito attivo sulla superficie dell'anodo e $M(\cdot\text{OH})$ è il radicale responsabile della degradazione delle specie organiche che si genera dalla combinazione tra il radicale ossidrile $\cdot\text{OH}$ e il materiale da cui è costituito l'anodo. Tale radicale ha vita media di pochi nanosecondi (Ferreira et al., 2020; Trellu et al., 2016) ma in tale tempo può muoversi liberamente nel mezzo, senza rimanere confinato nella zona vicino all'anodo.

È possibile avere anche una seconda reazione, dipendentemente dal fatto che il materiale da cui è costituito l'anodo sia "attivo":



I materiali "attivi", infatti, promuovono un'ulteriore reazione di ossidazione, che coinvolge il radicale ossidrile, il cui risultato è la formazione del superossido MO. Questa tipologia di elettrodi è caratterizzata da una buona conversione elettrochimica degli inquinanti organici, ma anche da una bassa efficienza di mineralizzazione e limitatamente alle molecole in prossimità dell'anodo stesso.

Alla luce di ciò, la scelta del materiale dell'anodo diventa un fattore chiave per l'efficienza, il consumo di energia e i costi del processo dell'elettrossidazione. In particolare, la conducibilità elettrica del materiale detta il consumo di energia e l'"attività" del materiale l'efficacia di depurazione del processo stesso. Alcuni dei materiali "attivi", con le relative proprietà, sono elencati di seguito:

- Grafite, usata ampiamente nella rimozione di composti organici in reattori elettrochimici con elettrodi tridimensionali come a letti fluidi, particolati, porosi e piatti. È caratterizzata da bassi costi e da una elevata area superficiale, buona conducibilità elettrica e resistenza alla corrosione; tuttavia presenta limiti di stabilità quando l'elettrossidazione anodica è condotta ad alto potenziale ($>1,7$ V vs. SHE), in ragione della grave corrosione della superficie dell'elettrodo, che ne riduce l'attività e la durata.
- Materiali rivestiti da substrato metallico a base di titanio con uno strato sottile di ossidi di iridio, rutenio o tallio. Gli elettrodi costituiti da questo tipo di materiale sono altamente stabili, anche se sottoposti ad alti potenziali e sono buoni elettrocatalizzatori per le reazioni di evoluzione sia del cloro sia dell'ossigeno. La specie reattiva ossidante principale che si ottiene utilizzando tali materiali all'anodo è il superossido, risultando il processo più selettivo verso i composti organici nelle vicinanze dell'anodo stesso.

- Platino, il materiale storicamente più utilizzato nel processo di ossidazione anodica, grazie alla sua ottima conducibilità e stabilità chimica, anche a elevati potenziali. Genera principalmente superossidi, con le relative conseguenze.

Tra i materiali “non attivi”, invece, si menzionano:

- Diossido di piombo (PbO₂) dotato di buona conducibilità elettrica, stabilità chimica, elevata area superficiale, convenienza dal punto di vista economico e facilità di preparazione. Le prestazioni elettrochimiche possono essere potenziate dall’aggiunta di ferro, tallio, stagno, antimonio, bismuto e cobalto, per aumentare la superficie elettroattiva e l’attività elettrochimica. La maggiore limitazione derivante dall’utilizzo di tale materiale come anodo è il suo lento rilascio di piombo in soluzione.
- Diamante sintetico drogato con boro, caratterizzato da una stabilità chimica estremamente alta, un’eccellente resistenza alla corrosione anche in mezzi aggressivi, basse proprietà di adsorbimento dovute alla sua superficie inerte e capacità di lavorare efficientemente in un’ampia finestra di valori di potenziale elettrico (fino a 2,3 V vs. SHE).

2.1.5 Modellazione

In Masi et al. (2017) è stato sviluppato un modello matematico basato sull’equazione di Nernst-Planck, per descrivere il trasporto di contaminanti metallici in sedimenti marini via elettrosmosi ed elettromigrazione, unita all’equazione di Poisson per il potenziale elettrico. Tali equazioni sono state inoltre combinate con un modello per la descrizione delle reazioni chimiche che avvengono nella matrice (precipitazione, dissoluzione, speciazione a causa delle variazioni del pH nel suolo, etc.). Per validare il modello, sono stati condotti esperimenti che hanno mostrato buon accordo con le previsioni modellistiche.

In López-Vizcaíno et al. (2017) è stato sviluppato un modello per specie ioniche disciolte in terreno insaturo, combinando l’equazione del trasporto di Nernst-Planck con un modello geochimico per le reazioni nel terreno. Trattandosi di terreno insaturo, per il calcolo del flusso elettrosmotico è stato considerato il grado di saturazione del terreno (S_r) mediante curva di ritenzione di van Genuchten:

$$S_r = (1 + (\alpha_{VG} * s)^{n_{VG}})^{-m_{VG}} \quad (15)$$

dove α_{VG} , n_{VG} e m_{VG} sono parametri empirici e s è la suzione (ricavata dalla differenza tra la pressione del gas P_G e del liquido P_L all’interno del terreno, $P_G - P_L$). Da qui è stata ricavata dapprima la velocità elettrosmotica $v_{eo,unsat}$ e conseguentemente il flusso elettrosmotico $I_{w,eo,unsat}$:

$$v_{eo,unsat} = K_{eo} * S_r^3 * \nabla \phi \quad (16)$$

$$I_{w,eo,unsat} = \rho_w * v_{eo,unsat} \quad (17)$$

dove $K_{eo} * S_r^3$ rappresenta la permeabilità idraulica efficace ottenuta moltiplicando quella in condizioni sature per una funzione di permeabilità relativa. Tale funzione viene fornita da Brooks & Corey (1964), in cui la saturazione del terreno è posta al cubo.

Il modello ha tenuto conto anche del fenomeno di desaturazione, che si manifesta, dapprima, nella zona dell'anodo, per poi espandersi verso il catodo, fino a raggiungere uno stato di equilibrio stazionario.

In relazione agli aspetti geochimici, sono stati confrontati due modelli: l'EGM - Extended Geochemical Model ha considerato una composizione realistica dell'acqua nei pori, mentre SGM - Simplified Geochemical Model ha semplificato la composizione dell'acqua considerando soli quattro specie (Na^+ , Cl^- , H_2O e H^+). I risultati ottenuti hanno evidenziato differenze nella distribuzione del pH nel terreno: SGM ha previsto un'evoluzione temporale del pH più veloce in quanto, essendo un modello semplificato, non ha considerato il potere tampone dei carbonati. EGM è quindi risultato un modello più completo e più accurato nella descrizione della EK.

2.2 Matrici trattabili

L'elettrocinesi è in genere applicata a mezzi porosi caratterizzati da bassa conducibilità idraulica, pertanto terreni e sedimenti a granulometria fine (argille, limi), saturi o insaturi.

In Masi et al. (2017), ad esempio, l'elettrocinesi è stata applicata a sedimenti marini in condizioni di saturazione all'acqua caratterizzati da una contaminazione storica da metalli pesanti, in particolare piombo, zinco e nichel. Tale tecnologia è stata applicata utilizzando tre differenti tempi di trattamento (63, 120 e 240 giorni) alla fine dei quali si sono confrontate (**Tabella 2.2**) le efficienze di rimozione realmente raggiunte per le diverse specie e quelle ricavate tramite modello matematico.

Tabella 2.2. Efficienze di rimozione osservate e previste dal modello matematico in Masi et al. (2017)

Tempo di trattamento [d]	63		120		240
Inquinante	Rimozione osservata [%]	Rimozione prevista [%]	Rimozione osservata [%]	Rimozione prevista [%]	Rimozione prevista [%]
Piombo	22.3	24.3	47.8	43.8	84.6
Nichel	16.0	20.6	41.9	32.8	79.3
Zinco	9.5	21.4	28.0	40.1	81.5

Dai valori riportati in **Tabella 2.2** è possibile notare una sovrastima dell'efficienza di rimozione dello zinco prevista dal modello: questo potrebbe essere dovuto alla notevole concentrazione di tale specie metallica all'interno dei sedimenti in studio.

La rimozione dei contaminanti dai sedimenti è stata limitata dall'elevato potere tampone della matrice, che ha mantenuto il pH a valori quasi costanti (neutralità), ostacolandone la dissoluzione. Rimozioni più elevate sono state ottenute dopo lunghi periodi di trattamento (come dimostrato dai valori riportati in **Tabella 2.2**), quando il fronte acido proveniente dall'anodo ha investito il materiale da decontaminare; a questo punto, gli

ioni metallici disciolti sono stati trasportati agli elettrodi tramite elettromigrazione e/o verso il catodo per elettrosmosi e qui, una volta accumulati e concentrati nei comparti elettrolitici, sono stati estratti con l'acqua di processo. Delle tre specie metalliche presenti, il piombo è stato rimosso con maggiore efficienza, con percentuale residuale del 20%, inferiore a quella relativa allo zinco e al nichel (47% e 51% rispettivamente). Nella modellistica condotta da López-vizcaíno et al. (2017), si fa riferimento ad un terreno insaturo soggetto ad una contaminazione da specie metalliche. I fenomeni modellati includono la desaturazione del suolo, elettrosmosi, elettromigrazione e elettrolisi dell'acqua. I risultati della simulazione hanno evidenziato un aumento delle concentrazioni sia delle specie metalliche cationiche in corrispondenza del catodo, a causa dei fenomeni di elettromigrazione e elettrosmosi, sia delle specie anioniche all'anodo per la sola elettromigrazione, come da teoria.

2.3 Inquinanti trattabili

2.3.1 Metalli e semimetalli

La rimozione di metalli e semimetalli avviene principalmente per via elettrosmotica e per elettromigrazione, fenomeni che rimangono i fondamentali per la loro rimozione indipendentemente dalla tipologia di matrice in cui sono presenti (terreno saturo, insaturo o sedimenti), come riportato in Yang et al. (2014). L'elettromigrazione dipende dalla carica ionica della specie in esame: le specie cationiche (come il Pb) vengono trasportate verso il catodo e qui estratte insieme alla soluzione elettrolitica; le specie anioniche (come l'As), invece, sono trasportate per elettromigrazione verso l'anodo, ma si possono ritrovare anche nel comparto catodico per effetto del flusso elettrosmotico nella direzione opposta.

Yang et al. (2014) hanno trattato un terreno insaturo (umidità al 20%) contaminato da piombo, rame, arsenico e zinco con concentrazioni iniziali rispettivamente di 517 mg/kg, 278 mg/kg, 146 mg/kg e 246 mg/kg utilizzando due elettrodi, ricoperti da una maglia di ossido di irido rivestito in titanio, per l'applicazione di un campo elettrico di 2 V/cm durante un periodo di 28 giorni. Hanno osservato che nelle prime due settimane di trattamento, la rimozione è stata attribuibile nella stessa misura all'elettrosmosi e all'elettromigrazione, mentre successivamente l'elettromigrazione ha avuto predominanza fino al 25° giorno. Ciò è avvenuto perché, soprattutto nel caso in cui è stato usato H_3PO_4 come soluzione elettrolitica al catodo per neutralizzare gli ioni OH^- generati per elettrolisi, il fronte acido che si disperde nel suolo, e che è più veloce di quello basico, abbassa il pH e di conseguenza aumenta il potenziale zeta; questo fa diminuire a sua volta l'intensità del flusso elettrosmotico che col procedere della depurazione risulta sempre più trascurabile rispetto all'elettromigrazione. Dopo tale tempo, le variazioni nel tempo e nello spazio delle concentrazioni relative alle diverse specie è risultata trascurabile.

Il livello di depurazione di metalli e semi-metalli dipende anche dalla loro speciazione chimica, dal pH, dalla composizione della soluzione elettrolitica, da fenomeni di complessazione, adsorbimento e reazioni di

precipitazione. In questo caso, in Yang et al (2014) sono stati condotti quattro esperimenti utilizzando differenti combinazioni di soluzioni elettrolitiche anioniche e cationiche, che hanno portato a loro volta a differenti livelli di rimozione delle specie metalliche e semimetalliche (**Tabella 2.3**).

Tabella 2.3. Soluzioni elettrolitiche ed efficienze di rimozione nei quattro esperimenti di Yang et al. (2014)

Soluzione elettrolitica all'anodo	Soluzione elettrolitica al catodo	Efficienza di rimozione [%]			
		Arsenico	Rame	Piombo	Zinco
NaOH	Na ₂ SO ₄	40,4	27,3	3,9	-1,3
		54,7	35,6	2,1	-4,3
Na ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	34,0	41,9	-5,1	68,5
		31,1	44,4	-7,1	68,9

Come è possibile notare da **Tabella 2.3**, l'efficienza di rimozione relativa al piombo risulta complessivamente poco significativa (inferiore al 5%) a causa di una maggiore formazione di precipitati metallici insolubili rispetto alle altre specie metalliche.

Rosestolato et al. (2015) ha sperimentato l'EK come tecnologia di risanamento da mercurio (22 mg/kg ss) in terreno sabbioso con argilla insaturo (contenuto d'acqua del 13,6%), utilizzando due coppie di elettrodi costituiti da una maglia di titanio attivo posizionati agli estremi del comparto ospitante il suolo. La differenza di potenziale applicata è stata variabile tra 25 e 60 V, per ottenere correnti dell'ordine di 0,1-1 A, in un periodo di trattamento di due mesi e mezzo. Come soluzione elettrolitica è stato utilizzato ioduro di potassio 0,1 M, ricircolato nel sistema per limitare parzialmente condizioni estreme di pH e contrastare i fronti acidi e basici generati per elettrolisi. L'elettrolita ha anche complessato il contaminante, favorendone la mobilità. L'efficienza di rimozione complessiva ottenuta al termine del processo di depurazione è stata di circa 60%.

Li et al. (2019) hanno applicato l'EK sia ad un suolo naturale limoso sia ad un suolo artificiale argilloso, entrambi insaturi (contenuto d'acqua del 54%) e soggetti ad una contaminazione da piombo (concentrazione iniziale di 10000 mg/kg in entrambi i campioni di terreno), in modo da confrontare le prestazioni nei due diversi scenari. Sono stati utilizzati due elettrodi in titanio, a cui sono state applicate differenze di potenziale di 30 V (corrispondenti ad un campo elettrico di 2 V/cm) e 60 V (4 V/cm) per un periodo di 240 e 480 ore. Il parametro principale che è stato valutato è il rapporto tra la concentrazione nella zona degli elettrodi durante il trattamento e la concentrazione iniziale di piombo nel terreno. Grazie all'applicazione dell'EK, nel suolo artificiale al catodo è stato possibile ottenere un rapporto tra 2,11 e 4,45, con la conseguente rimozione dell'inquinante da altre sezioni del provino. La rimozione è avvenuta principalmente per desorbimento favorito da pH bassi, complessazione (grazie all'aggiunta di chelante EDTA), elettromigrazione ed elettrosmosi. L'efficienza di rimozione del piombo dal suolo artificiale è risultata superiore (di circa 60-70%) rispetto a quella ottenuta nel suolo naturale, in cui invece è rimasta bassa (7% a 2 V/cm per 480 ore; 11% con

EDTA e 2 V/cm per 240 ore; 14% a 4 V/cm per 240 ore). Le strategie di miglioramento adottate durante la EK hanno quindi richiesto l'applicazione agli elettrodi una differenza di potenziale adeguata, la presaturazione del suolo con la soluzione elettrolitica arricchita del chelante e l'aumento della durata del trattamento.

Saberi et al. (2018) hanno sperimentato la depurazione di un terreno argilloso artificiale saturo contaminato da piombo, zinco e nichel (con concentrazioni iniziali rispettivamente di 20, 15 e 10 mg/kg ss) attraverso l'utilizzo di due tensioattivi non ionici, Tween 80 e Brij 35, e di un agente chelante, l'EDTA. Per quanto riguarda la composizione del terreno, questo era formato al 60% di caolino e al restante 40% di sabbia. Le condizioni operative del sistema sono state le seguenti: un gradiente di potenziale costante di 1,5 V/cm, generato da una batteria (0-40 V, 0-5 A) collegata a due elettrodi ricoperti da un reticolo di acciaio inossidabile, per 15 giorni. I livelli di rimozione sono stati i seguenti: con 1% Tween 80 e 0,1 M di EDTA, si è ottenuta una rimozione del 46%, 51% e 55% rispettivamente di piombo, nichel e zinco; con 1% di Brij 35 e 0,1 M di EDTA, la depurazione da piombo, nichel e zinco è stata rispettivamente del 54%, 57% e 63%.

Dal punto di vista generale, diversi studi hanno dimostrato che l'utilizzo di tensioattivi non ionici (utilizzati anche per la rimozione di metalli perché altrimenti si dovrebbero impiegare dei tensioattivi anionici, più adatti data la natura carica della specie chimica, ma che non riuscirebbero a distribuirsi uniformemente nel suolo per via del flusso elettrosmotico che si muove in direzione opposta) nella soluzione elettrolitica favorisce sia l'estrazione dei metalli dal suolo sia la rimozione di una co-contaminazione da composti organici. Per quanto riguarda l'efficienza di rimozione dei diversi inquinanti impiegando esclusivamente l'EK, la rimozione nella letteratura consultata è risultata tra 0% e 93%, per un tempo non inferiore a 120 ore di trattamento e applicando un gradiente di potenziale di 1-2 V/cm.

Per migliorare le prestazioni depurative dell'EK, questa può essere combinata con barriere reattive permeabili (PRB) che permettono di aumentare il livello di rimozione, sia di composti organici che inorganici; in questo caso, infatti, le efficienze complessive riportate variano tra il 41% e il 97% circa, per un periodo di trattamento tra 24 e 400 ore (Wen et al., 2021; Fdez-Sanromán et al., 2021).

2.3.2 Idrocarburi Policiclici Aromatici

La rimozione degli IPA con elettrocinesi avviene principalmente per elettrosmosi, biodegradazione ed elettrossidazione.

Gli IPA, come specie neutre apolari poco solubili in acqua, senza aggiunta di agenti solubilizzanti non sono sostanzialmente soggetti a trasporto per elettromigrazione e con il flusso elettrosmotico, ma tali fenomeni sono fondamentali per distribuire nei mezzi a bassa permeabilità nutrienti e accettori di elettroni per la biodegradazione o radicali per l'ossidazione chimica (W. Xu et al., 2010).

Bueno-montes & Posada-baquero (2006) riportano della rimozione del fenantrene da un suolo a bassa permeabilità con contaminazione storica da creosoto. Grazie al trattamento di elettrocinesi (elettrodi in

acciaio inossidabile, 0,8 V/cm), è stato possibile aumentare notevolmente la distribuzione di cellule batteriche, contaminante, nutrienti e accettori di elettroni, che hanno favorito la biodegradazione.

Xu et al. (2010) si sono occupati della decontaminazione da fenantrene (concentrazione iniziale di 200 mg/kg) in un terreno argilloso insaturo (contenuto d'acqua del 20%). In tale esperimento, il terreno è stato sottoposto ad un campo elettrico di 2 V/cm con l'obiettivo di distribuire i nutrienti e gli accettori di elettroni necessari per favorire la biodegradazione da parte dei microrganismi autoctoni. Sono state condotte tre tipologie di esperimenti per valutare le variazioni del pH, il trasporto di nutrienti e la biodegradazione del fenantrene sotto diverse condizioni operative (con/senza ricircolo degli elettroliti e con ricircolo degli elettroliti e inversione di polarità). I risultati hanno dimostrato come la combinazione tra il ricircolo degli elettroliti e l'inversione della polarità degli elettrodi (ogni 12 ore per 20 giorni) abbia permesso di mantenere un pH del suolo costante (7,0 –7,6), una distribuzione uniforme dei nutrienti e degli accettori di elettroni e una maggiore biodegradazione del fenantrene (oltre l'80%) rispetto agli esperimenti di controllo.

Nel caso della biodegradazione, può essere utile aumentare la solubilità degli IPA (in maniera da renderli più bioaccessibili e/o biodisponibili ai microrganismi) grazie all'impiego di tensioattivi, di solito non ionici. E' possibile usare anche tensioattivi anionici, che vengono iniettati nella soluzione catalitica per poter essere poi trasportati tramite elettromigrazione verso l'anodo; in tal caso, tuttavia, il flusso elettrosmotico è nella direzione opposta e può ostacolare la distribuzione. I tensioattivi cationici, invece, non vengono quasi mai utilizzati per via delle loro interazioni con le particelle di terreno, che ne limitano l'attività e l'efficacia sugli inquinanti (Cameselle & Gouveia, 2018).

In Alcántara et al. (2010) è descritto il trattamento di una miscela di IPA composta da fluorantene, pirene e benzo(a)antracene (tutti con una concentrazione iniziale di 500 mg/kg ss) in un terreno argilloso insaturo (contenuto d'acqua del 50%). Sono stati utilizzati due elettrodi in grafite, alimentati con una differenza di potenziale di 30 V, corrispondente ad un campo elettrico di 3 V/cm, per 23 giorni. Nelle soluzioni elettrolitiche all'anodo e al catodo sono stati introdotti Tween 80 (1%) e Na₂SO₄ 0,1 M. In alcuni esperimenti è stato regolato il pH del terreno, garantendo il pH = 7 al catodo (EKC) o all'anodo (EKA), mediante H₂SO₄ e NaOH. I risultati ottenuti hanno dimostrato come il mantenimento di un flusso elettrosmotico costante in EKA a pH 7 abbia portato ad una rimozione complessiva degli IPA del 40%, con un'efficienza di rimozione di fluorantene, pirene e benzo(a)antracene rispettivamente pari al 57%,45% e 18%.

In Fardin et al. (2021) sono stati confrontati i risultati di diversi esperimenti (applicazione della sola elettrocinesi, EK combinata con un tensioattivo anionico (SDS) o con uno non ionico (Tween 80)) per valutare l'efficienza di depurazione migliore in un terreno argilloso insaturo (contenuto d'acqua medio del 35%) contaminato da cherosene (5000 mg/kg ss). Il campo elettrico è stato generato da due elettrodi in grafite (cfr. **Tabella 2.4**). I livelli di rimozione ottenuti rispetto alle diverse condizioni operative instaurate all'interno del sistema sono riassunti in **Tabella 2.4**. La maggiore rimozione del cherosene si è ottenuta con l'uso di un

elevato gradiente di potenziale (a fronte, tuttavia, di un maggiore consumo energetico e di conseguenza anche maggiori costi) e la combinazione di due tensioattivi, uno anionico e uno non ionico.

Tabella 2.4. Condizioni operative dei diversi esperimenti condotti con relativa efficienza di rimozione ottenuta per il cherosene

Soluzioni elettrolitiche		Campo elettrico	Durata del trattamento	Efficienza di rimozione
Anodo	Catodo	[V/cm]	[h]	[%]
KNO ₃ (0,01 M)	KNO ₃ (0,01 M)	1,5	168	50 (anodo)-30 (catodo)
KNO ₃ (0,01 M)	SDS (0,005 M) KNO ₃ (0,01 M)	1,5	168	50
KNO ₃ (0,01 M)	SDS (0,01 M) KNO ₃ (0,01 M)	1,5	168	55
Tween80 (0,1%) KNO ₃ (0,01 M)	KNO ₃ (0,01 M)	1,5	168	53 (anodo)-34 (catodo)
Tween80 (1%) KNO ₃ (0,01 M)	KNO ₃ (0,01 M)	1,5	168	59 (anodo)-50 (catodo)
Tween80 (1%) KNO ₃ (0,01 M)	SDS (0,01 M) KNO ₃ (0,01 M)	1,5	168	63
Tween80 (1%) KNO ₃ (0,01 M)	SDS (0,01 M) KNO ₃ (0,01 M)	2	168	67

Un altro esempio di elettrocinesi coadiuvata dall'utilizzo di tensioattivi per la depurazione da fenantrene è l'esperimento condotto da Saberi et al. (2018), già descritto nel § 2.3.1. Qui è stato utilizzato l'EDTA in combinazione con due diversi tensioattivi, Tween 80 e Brij 35. Con 1% di Tween 80 e 0,1 M di EDTA, la rimozione del fenantrene è stata del 58%, mentre con 1% di Brij 35 e 0,1 M di EDTA è stata del 56%.

Trellu et al. (2016), invece, hanno indagato un trattamento combinato che vedeva accoppiato il processo di elettrossidazione con quello biologico aerobico per un terreno contaminato da fenantrene. Tale esperimento consisteva nell'estrarre dal terreno il fenantrene tramite Soil Washing e poi depurare la soluzione ottenuta, con una concentrazione iniziale di fenantrene di 25 mg/L, per mezzo dell'azione combinata di elettrossidazione e biodegradazione. Come anodo è stato utilizzato diamante drogato con boro, che favorisce la formazione di radicali ossidrilici, come catodo l'acciaio inossidabile e, per aumentare la solubilità dell'inquinante, è stato aggiunto il tensioattivo non ionico Tween 80. Il trattamento, con un'intensità di corrente di 1 A, ha permesso di raggiungere una rimozione del 95% del fenantrene in 5 ore (tale esempio non parla propriamente di EK, ma serve per dimostrare l'efficacia dell'elettrossidazione nella rimozione dei composti organici).

L'elettrocinesi è stata usata anche in combinazione processo di ossidazione chimica in situ per la rimozione dal terreno di IPA. Xu et al. (2020) hanno messo a confronto due tipologie di configurazioni in una serie di 5 esperimenti di 10 giorni ciascuno: quella monodimensionale, in cui vi era corrispondenza uno-a-uno tra anodo e catodo; quella bidimensionale, dove è stato installato un unico catodo intorno al quale sono stati posizionati gli anodi secondo geometria triangolare, quadrata e esagonale. Il terreno era composto da argilla, limo e sabbia in proporzioni circa equivalenti, soggetto ad una contaminazione di IPA totali di 6,7 mg/kg ss, con un pH di 8,42. È stato osservato che l'efficienza di rimozione degli IPA totali con una configurazione bidimensionale è stata maggiore (36-41%) rispetto a quella ottenuta con una configurazione monodimensionale (0,54-32%) e che la depurazione più elevata è stata raggiunta impiegando una configurazione esagonale.

Infine, alcuni autori hanno dimostrato che nel caso di contaminazione da IPA, è possibile applicare in maniera efficiente e sostenibile la combinazione di EK e PRB (a ferro zero valente o carbone attivo), utilizzando un ramnolipide come tensioattivo. Infatti, il materiale di riempimento della PRB innesca un processo di microelettrolisi, che degrada gli inquinanti organici. Tramite cinque test a scala di laboratorio, sono stati confrontati i livelli di depurazione di un campione di suolo argilloso contaminato da fenantrene con una concentrazione iniziale di 341 mg/kg ss, trattato dapprima con la sola EK e poi con EK-PRB. Utilizzando una coppia di elettrodi in grafite e un potenziale elettrico costante di 29 V (1 V/cm), posizionando la PRB vicino al comparto catodico e trattando il campione per 15 giorni, l'efficienza di rimozione del fenantrene ottenuta con EK-PRB (50% circa) è stata cinque volte quella risultante dalla sola EK (10% circa) (Andrade & dos Santos, 2020; Sun et al., 2017).

2.3.3 Altri inquinanti

Oltre agli inquinanti sopra descritti, oggetto del presente lavoro di tesi, ve ne sono altri cui è possibile applicare il trattamento di elettrocinesi in maniera efficace. Alcuni esempi sulla depurazione di terreni da idrocarburi del petrolio e composti clorurati, quali policlorobifenili (PCB), percloroetilene (PCE), erbicidi e pesticidi, sono riportati di seguito.

2.3.3.1 Idrocarburi del petrolio

Per gli idrocarburi del petrolio, l'EK può essere utilizzata per promuovere:

- la biostimolazione, sfruttando il trasporto di nutrienti e accettori di elettroni introdotti nelle camere elettrolitiche;
- la bioaugmentation, sfruttando il trasporto di biomassa alloctona;
- la degradazione chimica, attraverso il trasporto di ossidanti.

In Yuan et al. (2013), l'impiego dell'EK ha permesso di aumentare l'azione biodegradativa sul n-esadecano (concentrazione iniziale di 1% v./p.), e di conseguenza la sua rimozione, in un terreno sabbioso con limo

(contenuto d'acqua del 20%) grazie a biostimolazione e bioaugmentation. Sono stati utilizzati elettrodi in grafite e campo elettrico di 1,3 V/cm per 42 giorni. L'EK ha provocato un aumento del pH al catodo (9,7), che ha aumentato l'attività enzimatica della deidrogenasi e quindi anche la biodegradazione dell'inquinante, con una rimozione fino al 54% (a fronte di una rimozione del 33% senza applicazione del campo elettrico). Nonostante nella zona dell'anodo siano stati sfiorati valori di pH molto bassi (2,18), l'attività microbica è risultata incrementata rispetto al test senza alimentazione degli elettrodi per via della produzione e disponibilità di ossigeno dovuta alla elettrolisi.

Nell'esperimento condotto da Martinez-Prado et al. (2014) sono stati messi a confronto biodegradazione, elettrocinesi e combinazione EK-biodegradazione per il trattamento degli idrocarburi del petrolio (la cui massa iniziale nei diversi trattamenti era rispettivamente di 343 g, 588 g e 588 g) prendendo un campione di suolo contaminato di 27 kg, a cui sono stati aggiunti 30 L di acqua. La biodegradazione (circa 32% di rimozione in 360 ore) è risultata meno efficiente rispetto sia all'EK (circa il 55% in 360 ore e 68% in 700 ore) sia a EK-biodegradazione (circa il 69% in 360 ore e 89% in 700 ore). In particolare, quest'ultima soluzione ha permesso di aumentare l'attività microbica e la carica batterica nel suolo, grazie a biostimolazione e bioaugmentation. In Sandu et al. (2017), è stato trattato un terreno (sabbia, limo e una piccola quantità di argilla, con contenuto di acqua del 40%) affetto da contaminazione storica (16 anni) di idrocarburi del petrolio, presenti con una concentrazione iniziale di 29666 mg/kg. Il processo ha visto la combinazione di EK (3 V/cm) e ossidazione chimica (con persolfato di sodio al 20%), ottenendo una rimozione del 59% in 7 giorni.

2.3.3.2 Composti clorurati

In *Fan et al. (2016)*, si riporta di EK ed EK combinata ad altre tecnologie per il trattamento di terreni contaminati da PCB (**Tabella 2.5**).

Tabella 2.5 Rimozione di PCB da terreno con EK e combinazione di EK con altre tecnologie (Fan et al., 2016)

Tecnologie	Durata trattamento [giorni]	Concentrazione iniziale di PCB [mg/kg]	Condizioni operative e rimozione
Elettrocinesi	21	4,45	Il campo elettrico applicato è stato di 1 V/cm. L'efficienza di rimozione ottenuta è stata superiore al 60%
	42	3,57	
Elettrocinesi + ISCO	7-10	50	L'ossidante utilizzato è stato il persolfato di sodio (30% o 20%), iniettato in continuo al comparto anodico e attivato dalla temperatura e da alti livelli pH. La rimozione ottenuta è stata di circa il 78%
	15	107	L'ossidante usato è stato il persolfato di sodio (20%) iniettato dal catodo, ove è stato anche aggiunto ferro zero-valente per attivare lo stesso persolfato. L'efficienza di rimozione più alta è stata pari al 38%
			Il persolfato di sodio (20%) è stato iniettato al catodo e all'anodo simultaneamente. L'efficienza di rimozione raggiunta è stata del 41% circa
	15	46,2	Il persolfato (20%) è stato iniettato all'anodo, con attivazione mediante ferro zero-valente. Si è raggiunta una rimozione del 40,5%
Elettrocinesi + nZVI	14	46,3	Sono stati aggiunti 20 g/L/d di nZVI stabilizzato, con diversi tensioattivi. Usando il tensioattivo Brij 35, si è ottenuta una rimozione del 20% circa
	10, 20, 45	258 [µg/kg]	Con due iniezioni di 10 mL di ferro zero-valente all'anodo, è stato possibile raggiungere un'efficienza di rimozione del 58%
	5	156 [µg/kg]	Iniezione di due tensioattivi (saponine e Tween 80) e di 10 mL di ferro zero-valente. L'efficienza di rimozione ottenuta è stata dell'83%
Elettrocinesi + biodegradazione	88	20,2	Rimozione del 60% con tutti e tre i campi elettrici applicati (0,75, 1,1 e 1,5 V/cm)

In Kebria et al. (2016) l'elettrocinesi è stata combinata con una barriera reattiva permeabile a ferro zero-valente in un terreno argilloso saturo per la rimozione di PCE (concentrazione iniziale di 600 mg/kg). Sono stati utilizzati elettrodi di grafite, alimentati in modo da avere un campo elettrico di 1 V/cm. La combinazione di EK e PRB ha permesso di incrementare la rimozione complessiva di PCE del 40% rispetto all'utilizzo della sola EK. Inoltre, adottando un sistema di inversione di polarità degli elettrodi, è stato possibile aumentare ulteriormente l'efficienza di rimozione dell'inquinante (73% all'anodo e 64% al catodo). Il migliore risultato ottenuto ha portato una depurazione complessiva dell'80% del PCE in 10 giorni.

Ni et al. (2018) si sono focalizzati sulla rimozione di esacloro-cicloesano (HCH) e dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) (concentrazione iniziale compresa rispettivamente tra 130-507 mg/kg e 394-14025 mg/kg) in terreno

insaturo (contenuto d'acqua del 35%) attraverso: 1) EK, 2) EK+ossidazione Fenton (EK-F), 3) EK con controllo di pH e agenti solubilizzanti + ossidazione Fenton (EKcont – F). La EK è stata condotta mediante due elettrodi in grafite e applicazione di un campo elettrico di 3 V/cm per 15 giorni. I livelli di depurazione raggiunti sono stati del 30% (HCH) e 26% (DDT) con EK, del 59% (HCH) e 48% (DDT) per EK-F e del 80% (HCH) e 72% (DDT) in EKcont – F (grazie all'aggiunta di β -ciclodestrina e mantenimento del pH a 2).

In Souza et al. (2016) è stato trattato un suolo insaturo (contenuto d'acqua del 40%) con EK per la rimozione di un pesticida (acido 2,4-diclorofenossiacetico, 2,4-D, in concentrazione iniziale di 500 mg/dm³), utilizzando due elettrodi in grafite e un campo elettrico di 1 V/cm. Il livello di depurazione raggiunto è stato del 90%.

2.4 Vantaggi e svantaggi della tecnologia

Sulla base della letteratura, i vantaggi dell'elettrocinesi possono essere così riassunti:

- è una tecnologia di bonifica *in situ*;
- non ha bisogno di trattamenti del suolo a piano campagna;
- può essere combinata con altre tecnologie *in situ* (ISCO, PRB, biodegradazione aerobica e anaerobica, etc.);
- il consumo di energia è basso, soprattutto in relazione ad altre tecnologie a parità di efficienza di rimozione; al riguardo, possono essere utilizzate fonti rinnovabili, riducendo ulteriormente l'impatto ambientale;
- è efficace anche e soprattutto in materiali a granulometria fine.

Tra gli svantaggi, invece, sono da considerare:

- la necessità di misure di protezione dei materiali, nel caso in cui vi siano elementi soggetti a corrosione o sensibili a interferenze elettriche;
- il limite di applicazione in certe condizioni idrogeologiche e geochemiche, quali: 1) elevata velocità dell'acquifero nella porzione permeabile della zona da trattare che potrebbe limitare il trasporto per mezzo dei meccanismi elettrocinetici nella direzione opposta a quella dell'acquifero stesso; 2) l'EK in sé non ha problemi di applicabilità in termini di profondità, ma i costi di costruzione aumentano all'aumentare della profondità della zona da trattare; 3) sempre dal punto di vista economico, i lunghi periodi di trattamento, di solito in corrispondenza ad EK combinata a biodegradazione di composti organici e quando il potere tampone del terreno è elevato, alzano ulteriormente i costi; 4) bassa concentrazione del contaminante da rimuovere in soluzione perché adsorbito sulle particelle solide del mezzo poroso e di conseguenza bassi livelli di depurazione ottenuti se non si interviene con l'aggiunta di un adeguato agente solubilizzante (ciò avviene soprattutto in presenza di terreni argillosi perché costituiti da particelle fini e quindi con un'elevata superficie specifica che favorisce l'adsorbimento delle specie chimiche; inoltre tali tipologie di terreno rappresentano il campo di

applicazione ideale per l'EK data la loro bassa conducibilità idraulica e quindi è molto probabile che questo problema si verifichi) (Cox et al., 2018);

- lo studio, al momento, principalmente a scala di laboratorio e pilota in campo.

Rispetto alle migliori prestazioni della tecnologia, si possono fornire le seguenti indicazioni generali:

- l'aumento della durata del trattamento;
- l'utilizzo di soluzioni elettrolitiche, che deve essere adattato all'obiettivo del processo (biodegradazione, ossidazione, etc.), da introdurre nel comparto idoneo, in modo da sfruttare l'elettromigrazione come meccanismo di trasporto e distribuzione.

3. PROVE DI LABORATORIO

Nel presente capitolo si descrivono i materiali a disposizione per la futura conduzione di prove sperimentali a scala di laboratorio.

3.1 Matrice oggetto di studio

Il campione di terreno oggetto di studio è un materiale classificabile, dal punto di vista litologico, come una sabbia con argilla, soggetto ad una contaminazione da fenantrene ($C_{14}H_{10}$), piombo (Pb^{2+}) e arsenico (As^{3-}) presenti in diverse concentrazioni.

Le caratteristiche e parametri principali del campione sono riportati in **Tabella 3.1**.

Tabella 3.1. Caratteristiche di rilievo del terreno oggetto di studio

Parametro	Valore	Metodo di stima
Densità apparente di terreno secco	1500 kg ss/m ³	Valore calcolato come media ponderata sulla percentuale di sabbia (91%) e quella di argilla (9%) (Figura 3.1)
Porosità	40 %	Carter, Martin R., and Edward Gerard Gregorich, eds. Soil sampling and methods of analysis. CRC press, 2007
pH	7,23	Carter, Martin R., and Edward Gerard Gregorich, eds. Soil sampling and methods of analysis. CRC press, 2007
Conducibilità elettrica	0,06 S/m	Misuratore EC terreno a penetrazione
Concentrazione di fenantrene	30 mg/kg ss	EPA3510 8270
Concentrazione di piombo	1800 mg/kg ss	EPA6020
Concentrazione di arsenico	1400 mg/kg ss	EPA6020

Le concentrazioni dei contaminanti, riportate sempre in **Tabella 3.1**, sono poi convertite in mol/m³ all'interno di COMSOL Multiphysics, attraverso la densità del suolo e i rispettivi pesi molecolari, per adeguarle alle unità di misura utilizzate dal modello. I loro valori a seguito della conversione e l'equazione utilizzata per ottenerli sono mostrati in **Tabella 4.8**.

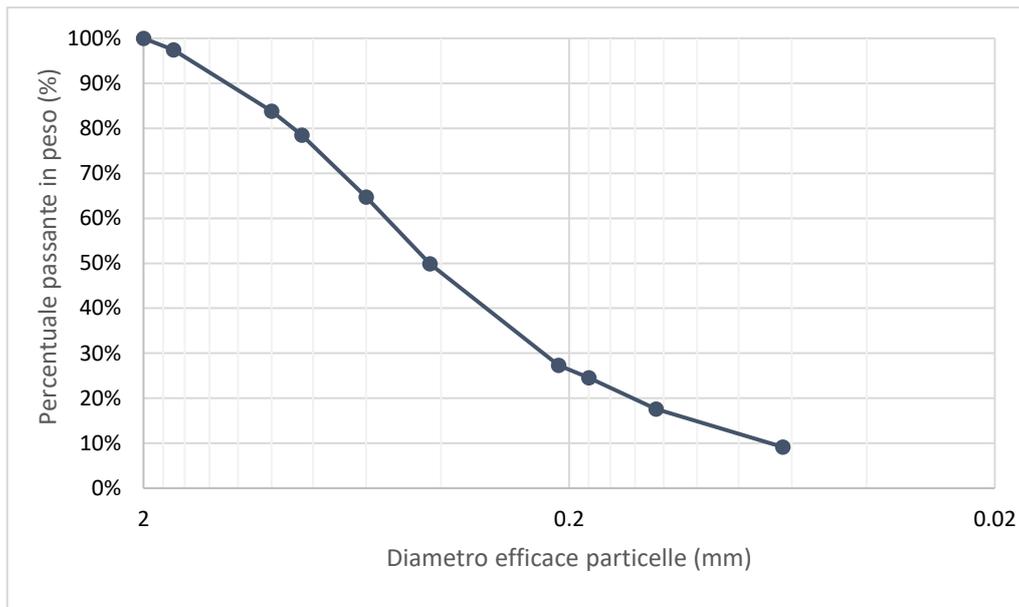


Figura 3.1. Curva granulometrica del terreno utilizzato durante la fase sperimentale

3.2 Cella elettrolitica

Il sistema soggetto a simulazione è composto da una cella elettrolitica caratterizzata dai seguenti elementi:

- una base, due pareti verticali lungo la direzione longitudinale, un coperchio e due testate, in plexiglass;
- due coppie di setti forati in plexiglass, separate al centro da una membrana porosa in teflon (tale membrana permette di dividere la soluzione elettrolitica all'interno dei comparti degli elettrodi dal suolo),
- due elettrodi (un anodo e un catodo) in grafite.

La posizione e le dimensioni dei diversi elementi sopra elencati sono riportati in **Figura 3.2**.

Il campione di suolo è inserito nella porzione centrale della cella, mentre tra testata e setti è inserita acqua quale soluzione elettrolitica.

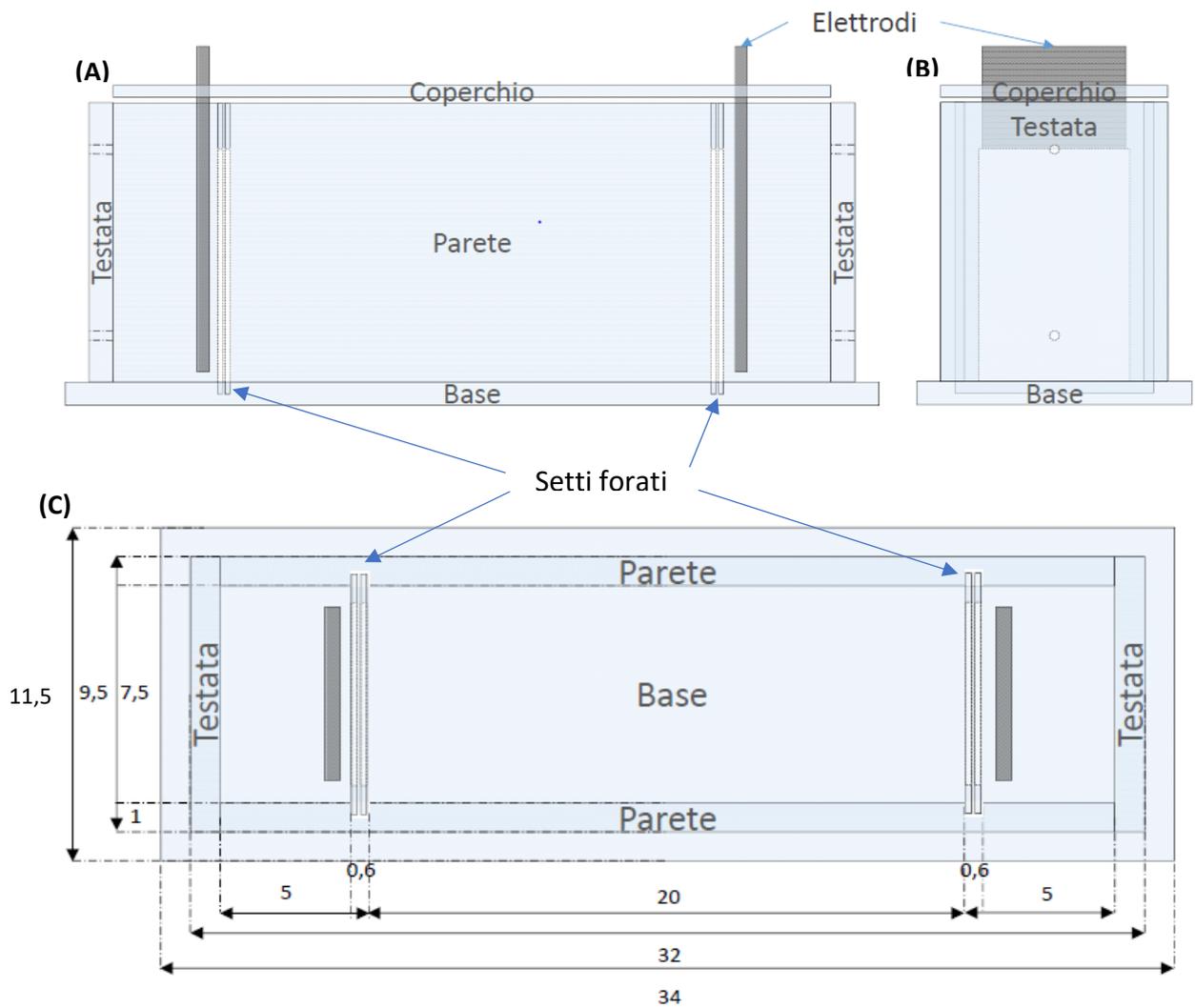


Figura 3.2 Struttura della cella elettrolitica con relative dimensioni (espresse in cm) in una prospettiva longitudinale (A), trasversale (B) e dall'alto (C)

3.3 Condizioni di alimentazione

Le prove di laboratorio sono state condotte in due diversi modi: la prima imponendo un valore di corrente continua costante, pari a 10 mA, la seconda instaurando un campo elettrico costante nel campione di terreno, pari a 50 V/m.

4. MODELLO NUMERICO

4.1 Meccanismi modellati

Per quanto riguarda i meccanismi e i fenomeni su cui la modellazione si è concentrata, e che quindi sono stati considerati, si ricorda:

- Il meccanismo di trasporto di elettrosmosi, che coinvolge il movimento dell'acqua e quindi delle sostanze in essa disciolte;
- Il meccanismo di trasporto di elettromigrazione, che include il movimento delle specie cariche verso l'elettrodo di carica opposta;
- Reazioni di elettrolisi dell'acqua sulla superficie degli elettrodi, che comprendono l'ossidazione dell'acqua all'anodo con conseguente produzione di ioni H^+ e O_2 e la riduzione dell'acqua al catodo con conseguente produzione di ioni OH^- e H_2 ;
- Il gradiente di pH che si crea all'interno del campione di suolo per via della produzione di protoni e idrossidi agli elettrodi;

Tali meccanismi non sono tutti quelli realmente presenti, ma ne rappresentano una selezione ragionata in base alla loro importanza e alla loro predominanza nel processo di elettrocinesi. Le assunzioni fatte nel modello, che hanno portato ad escludere i restati fenomeni di trasporto e di rimozione che avverrebbero in un suolo reale, sono le seguenti:

- Per quanto riguarda le specie organiche, la loro rimozione dal campione di suolo è di responsabilità esclusiva del processo di elettrosmosi che trasporta le sostanze organiche verso il catodo, dove si accumulano e sono successivamente rimosse. All'interno del modello, quindi, non è stata considerata la loro biodegradazione come processo di rimozione;
- Sempre in riferimento alle specie di natura organica e poco solubile come gli idrocarburi policiclici aromatici, non è stato considerato l'utilizzo di tensioattivi per aumentarne la solubilità e quindi la rimozione;
- Non sono stati considerati fenomeni di precipitazione dei metalli, ma ne è stato valutato solo l'accumulo all'interno delle camere elettrolitiche. Stessa cosa vale per fenomeni di adsorbimento o desorbimento dalla superficie delle particelle solide costituenti il suolo.
- Non è stata considerata alcuna variazione di temperatura dovuta all'applicazione di una differenza di potenziale tra gli elettrodi.

Per quanto riguarda il software di modellazione, si è scelto di usare COMSOL Multiphysics, un software commerciale progettato per simulare numericamente un'ampia gamma di fenomeni fisici attraverso l'impiego delle cosiddette "interfacce fisiche", contenenti le equazioni che governano i diversi processi selezionati. Tali interfacce utilizzano il metodo agli elementi finiti per la risoluzione delle equazioni differenziali alle derivate parziali (PDEs), attraverso la costruzione di una griglia di discretizzazione della

geometria del sistema modellato, i cui elementi possono assumere diverse forme e dimensioni (Dickinson et al., 2014).

4.1.1 Gradiente di potenziale elettrico

I meccanismi sopra citati sono generati dall'applicazione di una differenza di potenziale elettrico tra gli elettrodi, che a sua volta produce un campo elettrico all'interno del materiale. L'interfaccia fisica "Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck (tcd)", all'interno del modulo "Electrochemistry", permette di simulare e riprodurre non solo la distribuzione di correnti e potenziali elettrici, ma anche il trasporto di singole specie chimiche (ioni o sostanze neutre) disciolte in un elettrolita di una cella elettrochimica. Per quanto riguarda la modellazione della distribuzione del potenziale all'interno del mezzo poroso, le variabili dipendenti che l'interfaccia fisica introduce sono il potenziale dell'elettrolita e il potenziale imposto agli elettrodi.

La **Figura 4.1** mostra i domini cui tale fisica è stata applicata: le soluzioni elettrolitiche (a) nei comparti elettrodi, le membrane di separazione (b) e, infine, il suolo (c). Le restanti parti non vengono considerate in quanto hanno l'unica funzione di isolare il sistema dall'ambiente esterno, senza partecipare attivamente al processo.



Figura 4.1 Domini del sistema (colorati in azzurro) a cui è stata applicata la fisica "Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck (tcd)"

Per quanto riguarda i potenziali elettrici, le equazioni che governano la fisica tcd sono le seguenti:

$$\nabla \bar{u}_l = F \sum_i z_i R_i + FR_H - FR_{OH} \quad (18)$$

$$\nabla \bar{u}_s = -F \sum_i z_i R_i - FR_H + FR_{OH} \quad (19)$$

con:

$$\bar{u}_l = F \sum_i z_i \bar{J}_i + F\bar{J}_H - F\bar{J}_{OH} \quad (20)$$

$$\bar{u}_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (21)$$

dove

- \bar{u}_l (A/m²) e \bar{u}_s (A/m²) rappresentano il vettore della densità di corrente rispettivamente nell'elettrolita e agli elettrodi,
- F (C/m) è la costante di Faraday,

- z_i (-) è il numero di carica della specie chimica i-esima,
- R_i (mol/(m³s)) il rateo di reazione della specie chimica i-esima,
- R_H (mol/(m³s)) e R_{OH} (mol/(m³s)) sono i ratei di reazione rispettivamente degli ioni H⁺ e degli ioni OH⁻,
- σ_s (S/m) è la conducibilità elettrica specifica degli elettrodi,
- ϕ_s (V) è il potenziale elettrico imposto agli elettrodi per mezzo di una batteria di alimentazione,
- \bar{J}_i, \bar{J}_H e \bar{J}_{OH} (mol/(m²s)) rappresentano il flusso molare rispettivamente della specie chimica i-esima, dei protoni e degli ioni idrossidi per mezzo dei fenomeni di diffusione e elettromigrazione (tali flussi sono definiti e spiegati nel dettaglio all'interno dei capitoli dedicati al trasporto dei contaminanti e alle reazioni di elettrolisi dell'acqua).

Per quanto riguarda le relazioni ulteriori (riferite sempre all'ambito dei potenziali elettrici e delle densità di corrente), che il software modella di default una volta selezionata la fisica in oggetto, sono sicuramente da ricordare le equazioni che determinano l'isolamento elettrico: esso impedisce che si formino flussi di corrente elettrica attraverso i contorni esterni del sistema secondo le seguenti espressioni:

$$-\bar{n} \bar{i}_i = 0 \quad (22)$$

$$-\bar{n} \bar{i}_s = 0 \quad (23)$$

dove \bar{n} rappresenta il vettore normale ai contorni esterni.

Per consentire la risoluzione univoca delle equazioni della fisica è, infine, necessario aggiungere le opportune condizioni iniziali e al contorno che vengono trattate nel dettaglio nel capitolo dedicato interamente all'implementazione del software.

4.1.2 Elettrosmosi

Grazie alla fisica "Tertiary Current Distribution" in combinazione con l'interfaccia "General Form PDE (g)" (che si trova nel modulo "Mathematics", sotto il ramo "PDE Interfaces") è possibile modellare anche il flusso elettrosmotico, in quanto esso dipende sia dal gradiente di potenziale elettrico, ottenuto proprio grazie all'interfaccia tcd, sia dal contributo della pressione all'interno del sistema, ottenuto grazie all'interfaccia g. (eq. (1) e (5) in § 2.1.1). Per quanto riguarda proprio l'interfaccia g, questa permette di specificare all'interno del software delle equazioni differenziali alle derivate parziali in una forma generale: in questo caso particolare, tale fisica definisce la pressione all'interno del sistema in modo che possa essere introdotta nel modello come una variabile dipendente e quindi essere usata nel calcolo del flusso elettrosmotico.

Le relazioni matematiche attraverso cui tale flusso viene espresso sono le seguenti:

$$u_{eox} = K_{eo} \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \quad (24)$$

$$u_{eoy} = K_{eo} \frac{\partial \phi_l}{\partial y} \quad (25)$$

$$u_{px} = -K_h \frac{\partial p}{\partial x} \quad (26)$$

$$u_{py} = -K_h \frac{\partial p}{\partial y} \quad (27)$$

dove u_{eoi} (m/s) è la componente della velocità elettrosmotica nella direzione i-esima, u_{pi} (m/s) è la componente della velocità idraulica nella direzione i-esima, ϕ_l (V) è il potenziale dell'elettrolita derivante dall'interfaccia tcd e K_h (m³ s/kg) è il coefficiente di permeabilità idraulica che ha la seguente forma:

$$K_h = \frac{e_{suolo} d_{pori}^2}{8\mu_w} \quad (28)$$

Dove d_{pori} (μm) è il diametro medio dei pori e per un terreno composto da sabbia fine e argilla è ragionevole che sia pari a 10 μm e μ_w (Pa s) rappresenta la viscosità dell'acqua a temperatura ambiente.

Per valutare l'intensità complessiva della velocità in ogni direzione spaziale, è necessario sommare la componente elettrosmotica e la componente idraulica lungo le rispettive direzioni, quindi:

$$u_x = u_{eox} + u_{px} \quad (29)$$

$$u_y = u_{eoy} + u_{py} \quad (30)$$

Dove u_i (m/s) è velocità totale derivante dalla composizione dei due contributi nella direzione i-esima.

Infine per il calcolo dell'intensità del fenomeno complessivo di elettrosmosi U_{eo} (m/s) si utilizza la seguente espressione:

$$U_{eo} = \sqrt{u_x^2 + u_y^2} \quad (31)$$

4.1.3 Elettromigrazione

Per quanto riguarda l'elettromigrazione, questo è un fenomeno che causa il trasporto all'interno del campione di terreno unicamente delle specie chimiche cariche in quanto soggette a forze di attrazione e repulsione da parte rispettivamente dell'elettrodo di segno opposto e di quello con segno concorde. In questo caso di studio le specie coinvolte sono i cationi del piombo e gli anioni dell'arsenico che si muovono verso rispettivamente il catodo e l'anodo. Inoltre tale meccanismo di trasporto è predominante rispetto a quello dell'elettrosmosi: infatti, come è possibile notare nel capitolo dedicato ai risultati (Capitolo 4.4), l'ordine di grandezza dell'intensità del flusso elettrosmotico si aggira intorno a 10⁻¹²-10⁻¹¹ m/s, mentre l'intensità dell'elettromigrazione è dell'ordine di 10⁻⁶ m/s (in particolare, l'arsenico si muove più velocemente del piombo perché è dotato di un numero di carica maggiore).

Dal punto di vista della simulazione, non è stata aggiunta alcuna interfaccia fisica specifica all'albero del modello, ma l'elettromigrazione viene valutata tramite la definizione di determinati parametri relativi a ciascuna specie chimica (come la permeabilità di elettromigrazione e il coefficiente di mobilità ionica) che poi combinati in determinate espressioni ne permettono il calcolo. Il primo parametro da valutare è la permeabilità riferita al fenomeno dell'elettromigrazione $K_{em,i}$ (m²/(V s)) sia del piombo sia dell'arsenico che deriva dalla seguente equazione:

$$K_{em,i,j} = \frac{-z_i F u_{me,i,j}}{\tau_i} \quad (32)$$

dove il pedice “i” viene sostituito da “Pb” se il parametro si riferisce alla specie piombo o da “As” se fa riferimento all’arsenico, il pedice “j” è sostituito da “x” se il parametro si riferisce alla direzione x o da “y” se fa riferimento alla direzione y e $u_{me,i}$ ($m^2/(Vs)$) è la mobilità ionica della specie chimica i-esima che il software calcola direttamente dalla relazione di Nernst-Einstein che ha la seguente forma:

$$u_{me,i} = \frac{D_i z_i F}{RT} \quad (33)$$

dove D_i (m^2/s) è il coefficiente di diffusione della specie chimica i-esima.

Infine è necessario definire le componenti della velocità di elettromigrazione per ogni specie carica e per ciascuna direzione spaziale attraverso le seguenti espressioni:

$$u_{emx,i} = K_{em,i,x} \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \quad (34)$$

$$u_{emy,i} = K_{em,i,y} \frac{\partial \phi_l}{\partial y} \quad (35)$$

L’intensità del fenomeno di elettromigrazione della specie carica i-esima $U_{em,i}$ (m/s) dipende dalle componenti in ogni direzione appena definite secondo la seguente relazione:

$$U_{em,i} = \sqrt{u_{emx,i}^2 + u_{emy,i}^2} \quad (36)$$

4.1.4 Trasporto dei contaminanti nel campione di terreno

Il campione di suolo oggetto di studio era contaminato da tre tipi di inquinanti presenti in diverse concentrazioni (riportate in **Tabella 4.8**) e con diverse caratteristiche: il piombo (Pb, catione bivalente metallico), l’arsenico (As, anione trivalente semimetallico) e il fenantrene ($C_{14}H_{10}$, idrocarburo policiclico aromatico). Per motivi prettamente modellistici, oltre alle specie chimiche appena citate, sono stati considerati all’interno del sistema anche gli ioni Na^+ per aumentare la conducibilità elettrica e garantire l’elettroneutralità del suolo; oltre a questi benefici, gli ioni sodio contribuiscono a migliorare la convergenza e ad accorciare i tempi della simulazione.

All’interno del software è stata scelta come interfaccia fisica, ancora una volta, la “Tertiary Current Distribution (tcd)” per la modellazione del fenomeno di trasporto delle specie all’interno di una cella elettrochimica per mezzo dei fenomeni di diffusione, elettromigrazione e convezione (governata dalle equazioni di elettrosmosi). Tale interfaccia include sia la fase immobile del sistema, ovvero la matrice solida del terreno, sia la fase mobile, quindi il liquido, in questo caso acqua, che occupa lo spazio tra le particelle solide costituenti il terreno stesso, e può essere applicata a più specie presenti, sia cariche (quindi ioni) sia neutre.

L’interfaccia tcd è applicata agli stessi domini mostrati in **Figura 4.1** ed è caratterizzata, per quanto riguarda il trasporto delle specie chimiche nel mezzo poroso, dalle seguenti equazioni governanti:

$$\nabla \bar{J}_l + \bar{u} * \nabla c_i = 0 \quad (37)$$

con:

$$\bar{J}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{me,i} F c_i \nabla V \quad (38)$$

dove \bar{J}_i (mol/(s m²)) è il flusso della specie chimica i-esima per diffusione e elettromigrazione, \bar{u} (m/s) è il campo di velocità descritto dalle equazioni dell'elettrosmosi (eq. (29) e (30) del Capitolo 4.1.2), D_i (m²/s) è il coefficiente di diffusione della specie chimica i-esima nel fluido (che può essere sostituito da $D_{i,eff}$ nel momento in cui si fa riferimento al campione di suolo perché rappresenta il coefficiente di diffusione efficace, cioè considerando la porosità del mezzo, della specie chimica i-esima), $u_{me,i}$ (s mol/kg) è il coefficiente di mobilità ionica della specie i-esima e F è la costante di Faraday che è pari a 9,65·10⁴ C/mol. L'unione delle equazioni (37) e (38) appena descritte forma l'equazione di Nernst-Planck per il trasporto degli inquinanti nel terreno.

Le condizioni che vengono aggiunte di default all'interfaccia "Tertiary Current Distribution" sono le seguenti:

- "Electrolyte" che permette di definire le caratteristiche dell'elettrolita che ha l'unico scopo di condurre la corrente nella fase ionica conduttiva, mantenendo allo stesso tempo l'elettroneutralità della soluzione secondo le seguenti relazioni:

$$\sum_i z_i c_i + c_H - c_{OH} \quad (39)$$

$$c_H c_{OH} = K_w \quad (40)$$

dove c_H (mol/m³) e c_{OH} (mol/m³) sono le concentrazioni rispettivamente degli ioni H⁺ e OH⁻ e K_w (-) è il prodotto ionico dell'acqua che vale in tutto il sistema e che viene determinato direttamente dal software secondo le seguenti espressioni:

$$K_w = 10^{-pK_w} \quad (41)$$

con:

$$pK_w = 14,94 - 0,04209(T - 273,15) + 0,0001718(T - 273,15)^2 \quad (42)$$

dove pK_w (-) è il logaritmo della costante di dissociazione dell'acqua.

Tale condizione determina anche il trasporto delle specie inquinanti all'interno delle soluzioni elettrolitiche in base all'equazione di Nernst-Planck. Di conseguenza permette di definire il campo di velocità e i coefficienti di diffusione e di mobilità ionica relativi alle diverse specie presenti. Per quanto riguarda il coefficiente di mobilità ionica, il software utilizza la relazione di Nernst-Einstein che ha la seguente forma:

$$u_{me,i} = \frac{D_i}{RT} \quad (43)$$

dove T (K) è la temperatura e R è la costante universale dei gas perfetti pari a 8,31 J/(mol·K).

- "No Flux" che è una condizione al contorno applicata sui bordi esterni dei domini selezionati e che impone un flusso molare nullo attraverso tali bordi secondo la seguente relazione:

$$-\bar{n} * \bar{J}_i = 0 \quad (44)$$

- "Initial Values" in cui vengono fissati i valori iniziali di concentrazione delle specie all'interno dei domini che compongono il sistema.

Oltre alle condizioni di default, è necessario aggiungerne altre per completare la simulazione e avere dei risultati verosimili. Le condizioni aggiunte sono le seguenti:

- “Separator” che descrive anche in questo caso il trasporto delle specie tramite l’equazione di Nernst-Planck (eq. (37) e (38)), ma attraverso il campione di suolo in modo da tenere conto della sua porosità per il movimento delle specie al suo interno. Di conseguenza l’eq. (37) rimane la stessa, ma l’eq. (38) si modifica in:

$$\bar{J}_i = -D_{i,eff} \nabla c_i - z_i u_{me,i,eff} F c_i \nabla V \quad (45)$$

con:

$$D_{i,eff} = \epsilon_l 1,5 D_i \quad (46)$$

$$u_{me,i,eff} = \frac{D_{i,eff}}{RT} \quad (47)$$

e anche le eq. (20) si modifica in:

$$\nabla \bar{u}_i = \epsilon_l F \sum_i z_i R_i + \epsilon_l F R_H - \epsilon_l F R_{OH} \quad (48)$$

dove ϵ_l (-) rappresenta la frazione di volume del mezzo poroso occupata dall’elettrolita che, in condizioni di saturazione, di equivale alla porosità del mezzo stesso e $D_{i,eff}$ è il coefficiente di diffusione efficace all’interno del terreno della specie chimica i-esima;

- “Electrode Surface” che va a determinare sia la densità di corrente generata dall’applicazione del potenziale elettrico sulla superficie degli elettrodi sia il flusso molare delle specie chimiche che sono prodotte, proporzionalmente alla densità di corrente stessa, dalle reazioni elettrochimiche. Tale condizione deve essere applicata ai contorni di ogni elettrodo in modo da definire esattamente le reazioni di elettrolisi dell’acqua che avvengono all’anodo e al catodo, che sono rispettivamente:



La reazione (49) è l’ossidazione dell’acqua che avviene all’anodo e la reazione (50) è la riduzione dell’acqua che avviene al catodo.

4.1.5 Elettrolisi dell’acqua

Tra i principali fenomeni che una bonifica per elettrocinesi induce nel terreno vi sono le reazioni che compongono la cosiddetta elettrolisi dell’acqua ((49) e (50) del Capitolo 4.1.4). Tale fenomeno porta alla produzione di ioni H^+ all’anodo nell’intorno del quale si instaura una zona a pH acido (di solito compreso in un intervallo che oscilla tra 2 e 4) e alla produzione di ioni OH^- al catodo dove invece si crea un ambiente basico (di solito con un pH di circa 10-12). La formazione di queste due zone caratterizzate da valori diversi di pH ha ripercussioni anche sulla rimozione dei contaminanti presenti nel suolo, soprattutto nei confronti delle specie cariche (Capitolo 2.1.3) e di conseguenza è essenziale simularle al meglio per avere un buon modello per il risanamento del terreno a cui riferirsi. Le reazioni di elettrolisi hanno un’intensità di produzione

proporzionale alla densità di corrente che si forma sulla superficie degli elettrodi nel momento in cui il potenziale elettrico costante viene imposto agli elettrodi stessi. Tale densità all'interno del software viene simulata attraverso l'interfaccia fisica "Tertiary Current Distribution (tcd)", come per tutti gli altri fenomeni.. Per quanto riguarda l'elettrolisi dell'acqua, invece, si è reso necessario utilizzare tale interfaccia fisica, piuttosto che altre di più semplice implementazione (come ad esempio la fisica "Primary Current Distribution (cd)"), in quanto è necessario considerare la cinetica di reazione degli elettrodi data la complessità delle reazioni stesse. Questo permette di evitare reazioni troppo veloci e quindi forti gradienti di concentrazione che porterebbero a problemi di convergenza numerica nella risoluzione e messaggi di errore da parte del software. Inoltre, è stata scelta proprio l'interfaccia tcd per la simulazione di queste semi-reazioni perché, nonostante ad esempio l'interfaccia "Secondary Current Distribution (cd)" permetta anch'essa di considerare la cinetica di reazione degli elettrodi, qui le concentrazioni e i flussi dei protoni e degli idrossidi presenti nel sistema sono calcolati automaticamente dall'interfaccia stessa grazie all'opzione "Water-based with electroneutrality" che si può selezionare dalle sue impostazioni principali. Il calcolo delle concentrazioni di ioni H⁺ e OH⁻, quindi, avviene grazie alle relazioni che definiscono il prodotto ionico dell'acqua (eq. (40), (41) e (42) del Capitolo 4.1.4), mentre i loro flussi molari sono descritti dalle seguenti equazioni:

$$\bar{J}_H = -D_H \nabla c_H - u_{me,H} F c_H \nabla \phi_l \quad (51)$$

$$\bar{J}_{OH} = -D_{OH} \nabla c_{OH} - u_{me,OH} F c_{OH} \nabla \phi_l \quad (52)$$

per quanto riguarda le camere ospitanti gli elettrodi contenenti esclusivamente soluzione elettrolitica, ovvero acqua. Mentre per quanto concerne il flusso attraverso il terreno, le equazioni sono:

$$\bar{J}_H = -D_{H,eff} \nabla c_H - u_{me,H,eff} F c_H \nabla \phi_l \quad (53)$$

$$\bar{J}_{OH} = -D_{OH,eff} \nabla c_{OH} - u_{me,OH,eff} F c_{OH} \nabla \phi_l \quad (54)$$

Anche in questo caso i domini a cui viene applicata sono gli stessi mostrati in **Figura 4.1**.

Come si è detto prima, la produzione di ioni H⁺ e OH⁻, rispettivamente all'anodo e al catodo, dipende dalla densità di corrente che si forma sulla loro superficie. Tale densità viene simulata attraverso la condizione "Electrode Surface", aggiunta alle pareti di entrambi gli elettrodi, per fissare il potenziale elettrico a 20 V per l'anodo e un potenziale nullo al catodo. Tale condizione include il sottonodo "Electrode Reaction" dove è possibile implementare le reazioni di elettrolisi in termini di numero di elettroni scambiati e di coefficienti stechiometrici propri della reazione a cui si fa riferimento, condizioni a cui si sta effettivamente operando rispetto alle condizioni standard e cinetica di reazione degli elettrodi, in base alla quale il modello calcola la densità di corrente.

Riguardo le condizioni di lavoro effettive, queste vengono determinate attraverso l'utilizzo dell'equazione di Nernst che si presenta nella seguente forma:

$$E_{eq} = E_{eq,ref}(T) - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\nu_i} \quad (55)$$

dove E_{eq} (V) è il potenziale all'equilibrio nelle condizioni reali di lavoro, $E_{eq,ref}(T)$ (V) è il potenziale di riduzione standard alla temperatura T di 25°C della reazione elettrochimica (pari a 1,229 V per l'ossidazione dell'ossigeno e -0,828 V per la riduzione dell'idrogeno), c_i (mol/m³) è la concentrazione molare della specie chimica i-esima, $c_{i,ref}$ (mol/m³) è la concentrazione di riferimento della specie chimica i-esima che corrisponde ad un valore di 1 mol/m³ e ν_i (-) è il coefficiente stechiometrico della specie chimica i-esima.

Un chiarimento sul potenziale standard da utilizzare per la produzione di OH⁻: se si vuole utilizzare la reazione (50) per valutare la concentrazione di OH⁻ che si produce dal catodo bisogna stare attenti perché tutti i potenziali standard di riduzione sono definiti in corrispondenza della concentrazione molare unitaria sia di prodotti sia di reagenti. Se si impone, però, il potenziale standard a 0,828 V, la concentrazione di riferimento per gli idrossidi non è più 1 mol/l, bensì 14 mol/l. Per non incorrere in eventuali e inutili errori, è possibile sostituire la reazione di produzione degli OH⁻ con la seguente reazione di riduzione degli H⁺:



Tale reazione è equivalente alla reazione (50) di riduzione dell'idrogeno grazie all'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua e quindi può sostituirla. Inoltre, dato che si basa sulla concentrazione dei protoni, è più facile da implementare all'interno del software. Eseguendo quindi tale sostituzione il valore di potenziale standard di riduzione da inserire in COMSOL per questa determinata reazione non è più 0,828 V, ma 0 V.

Per quanto riguarda le cinetiche di reazione, viene utilizzata sia nel caso dell'anodo sia nel caso del catodo la cinetica Butler-Volmer, la più usata per definire la cinetica elettrochimica, che permette di definire una densità di corrente locale in corrispondenza dell'interfaccia tra l'elettrolita e l'elettrodo. Tale cinetica ha la seguente forma:

$$i_{loc} = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (57)$$

con:

$$i_0 = i_{0,ref}(T) \prod_{i:\nu_i>0} \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}}\right)^{\alpha_c \nu_i/n} \prod_{i:\nu_i<0} \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}}\right)^{-\alpha_a \nu_i/n} \quad (58)$$

$$\alpha_c = 1 - \alpha_a \quad (59)$$

$$\eta = E_{ct} - E_{eq} \quad (60)$$

$$E_{ct} = \phi_{s,ext} - \phi_l \quad (61)$$

dove α_a (-) e α_c (-) sono il coefficiente di trasferimento rispettivamente anodico e catodico, i_0 (A/m²) è la densità di corrente di scambio che rappresenta una misura dell'attività cinetica, $i_{0,ref}(T)$ (A/m²) è la densità di corrente di scambio di riferimento che equivale alla densità di corrente di scambio nella condizione in cui $E_{eq} = E_{eq,ref}(T)$, E_{ct} (V) è la differenza di potenziale all'interfaccia elettrolita-elettrodo, η (V) è il sovrapotenziale e $\phi_{s,ext}$ (V) è il potenziale elettrico esterno che viene applicato agli elettrodi tramite l'utilizzo di un alimentatore.

4.2 Dominio e discretizzazione spaziale e temporale

La cella elettrolitica realizzata sul software COMSOL Multiphysics seguendo le specifiche riportate in **Figura 3.2** è raffigurata in **Figura 4.2**.

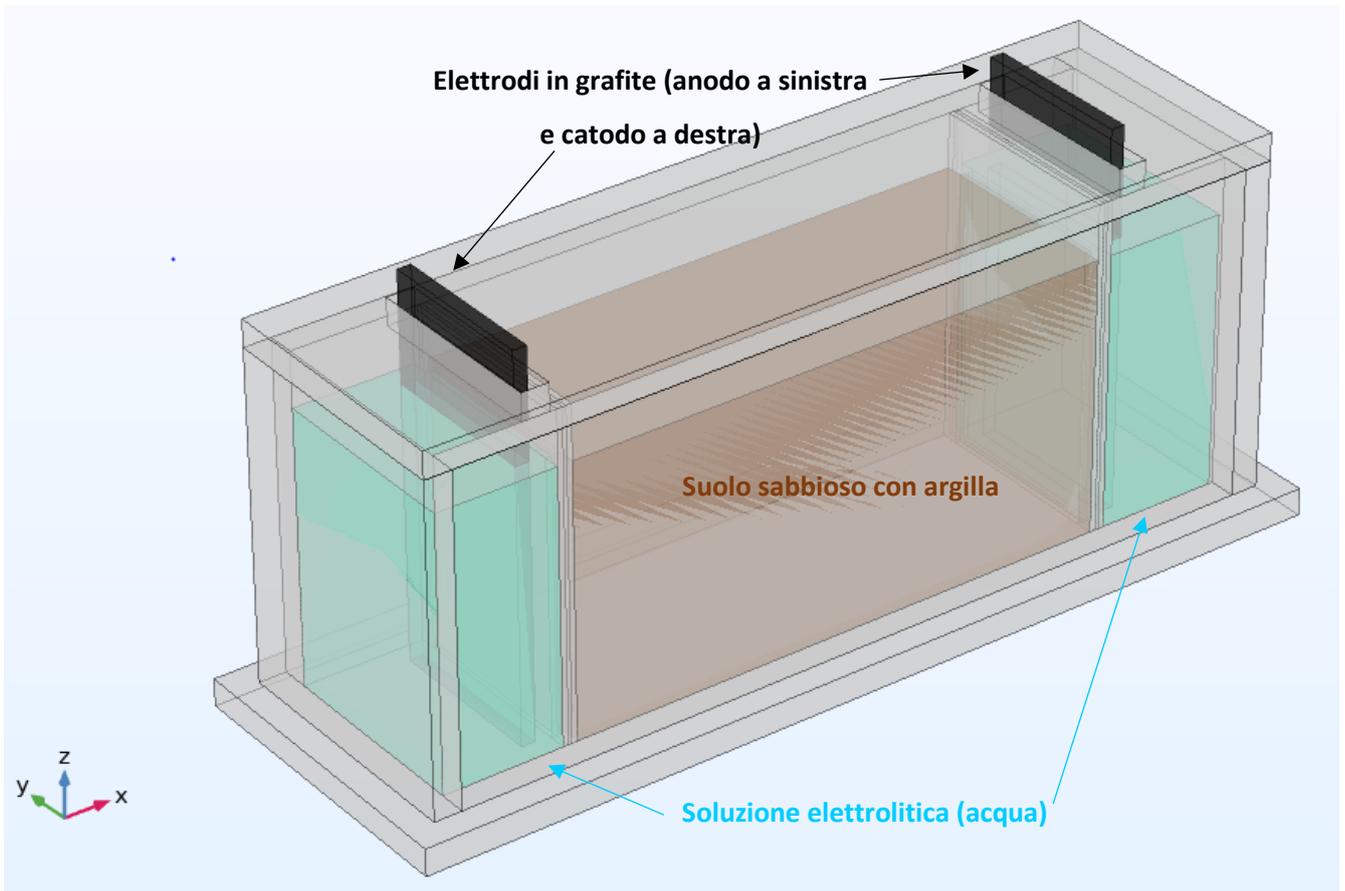


Figura 4.2. Cella elettrolitica costruita in COMSOL Multiphysics

La **Figura 4.2** mostra come la cella elettrolitica si presenta nella realtà, ma dal punto di vista modellistico risulta necessaria una semplificazione della sua geometria, escludendo tutti quei domini che non partecipano attivamente al processo (cioè testate, pareti, setti, base e coperchio) e una riduzione delle dimensioni spaziali considerate. Il sistema, infatti, viene ridotto ad un sistema bidimensionale in modo che la valutazione di tutti i fenomeni in atto al suo interno possano essere comunque visibili da un punto di vista grafico e allo stesso tempo possano essere simulati in un tempo ragionevole.

La realizzazione del sistema bidimensionale a partire da quello tridimensionale è spiegata nel Capitolo 4.3.2 dedicato alla geometria e qui, in **Figura 4.3**, invece, si mostra la discretizzazione spaziale del sistema utilizzando una griglia definita dall'utente, la cui costruzione è dettagliata nel Capitolo 4.3.6 dedicato proprio alla costruzione della mesh.

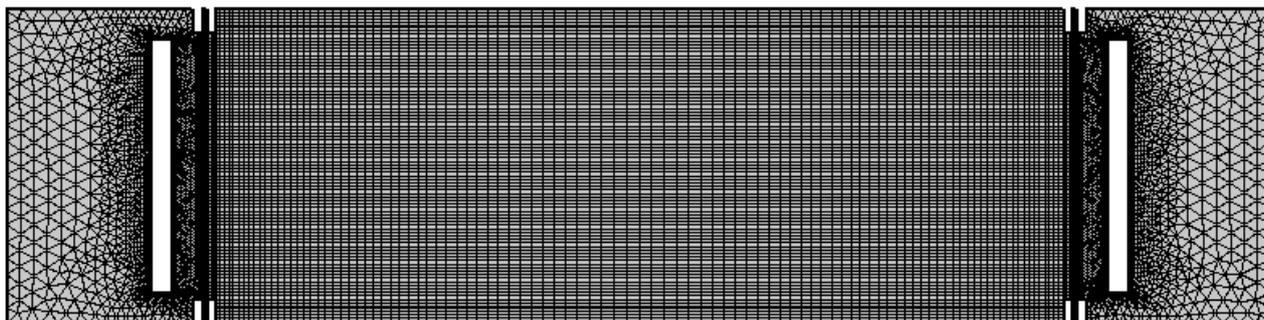


Figura 4.3. Discretizzazione spaziale del sistema bidimensionale

Per quanto riguarda invece la discretizzazione temporale che influenza gli studi di tipo tempo dipendenti (variazione del potenziale elettrico e trasporto delle specie chimiche) si fa riferimento ad un intervallo temporale compreso tra 0 e 12 ore con passo di 1 ora.

4.3 Software COMSOL Multiphysics

Una volta spiegate le diverse interfacce fisiche e le relative equazioni governanti aggiunte all'albero del modello per la simulazione della tecnica dell'elettrocinesi per il risanamento di un campione di terreno, è possibile passare in rassegna tutte le fasi che hanno portato alla costruzione del modello stesso.

I passaggi che si consiglia di fare sequenzialmente per una corretta e ragionevole modellazione di un qualsiasi fenomeno sono sempre gli stessi, in particolare:

- Il Setup, che rappresenta il primo passo in assoluto per realizzare un modello dove quindi vengono definite le dimensioni del modello stesso, selezionate le fisiche che si useranno e dove viene scelto il tipo di risolutore;
- La costruzione della Geometria, per inserire i domini che compongono il sistema e a cui devono essere applicate le interfacce;
- La creazione delle "Definitions", per aggiungere variabili e parametri costanti al sistema o "Selections" che aiutano proprio nella selezione di domini o superfici per le fisiche;
- L'assegnazione dei Materiali, per determinare le caratteristiche intrinseche dei domini;
- La definizione delle Fisiche, cioè per assegnare le equazioni che governano il processo da riprodurre ai domini a cui sono applicate e per l'aggiunta di condizioni iniziali e al contorno ai fini di una corretta simulazione;
- La costruzione della "Mesh", per la discretizzazione spaziale del sistema;
- L'assegnazione del tipo di Studio ad ogni fisica per poi lanciare la simulazione;

- Le diverse azioni di “Post-processing”, per rappresentare al meglio e in maniera immediata i risultati che il modello ha prodotto.

4.3.1 Setup

Nella schermata iniziale di COMSOL Multiphysics è possibile scegliere tra le opzioni “Wizard”, con cui la definizione della struttura del modello è più guidata e quindi più adatta ai principianti, e “Blank”, che permette di lavorare direttamente sulle impostazioni del software senza preselezioni. Nel caso del presente studio, è stata selezionata l’opzione “Wizard” per impostare in maniera corretta e semplificata il modello.

In seguito, è necessario stabilire la dimensione spaziale del sistema ed essendo questo la rappresentazione di un campione di suolo inserito tra due camere elettrolitiche separate da una membrana e isolato termicamente tramite una struttura in plexiglass, si sceglie l’opzione “3D”.

Adesso bisogna selezionare le interfacce fisiche che si vogliono introdurre nel modello, quindi in questo caso le selezioni vengono fatte in corrispondenza delle seguenti fisiche: “Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck (tcd)” e “General Form PDE (g)”. Per finalizzare l’aggiunta di tali fisiche all’albero del modello, cliccare sul pulsante “Add”.

Infine bisogna selezionare il tipo di risolutore per i calcoli computazionali del modello: in questo caso, si è scelto il “Current Distribution Initialization” come step di inizializzazione per il potenziale elettrico, risolto dall’interfaccia tcd, lo “Stationary Study” per la risoluzione della fisica g e il “Time-dependent Study” per entrambe le interfacce tcd e g.

Dopo aver selezionato i diversi studi, si passa all’interfaccia vera e propria del software cliccando “Done”.

4.3.2 Costruzione della geometria

Per prima cosa nella finestra “Settings” che si apre una volta cliccato su “Geometry” bisogna definire le unità di misura riferite alla lunghezza (ovvero i metri) e agli angoli (ovvero i gradi) nella sezione “Units”. In particolare nella tendina di “Length unit” viene scelta l’opzione “m” e nella tendina sotto “Angular unit” l’opzione “Degrees”.

A questo punto è possibile passare alla costruzione della geometria del sistema vera e propria rispettando le dimensioni riportate in **Figura 3.2**.

Le testate, le pareti, la base, gli elettrodi, le membrane e il suolo sono stati realizzati semplicemente utilizzando la funzione “Block” che si apre cliccando su “Primitives” sempre sotto il nodo “Geometry”. In generale, per tutti i domini costruiti con questa funzione, i passaggi all’interno della finestra “Settings” sono i seguenti:

- Nella sezione “Object Type”, selezionare “Solid” nella tendina riferita a “Type” perché si tratta di un dominio tridimensionale e non di una superficie;

- Nella sezione “Size and Shape”, inserire in corrispondenza di “Width”, “Depth” e “Height”, rispettivamente la lunghezza (riportata nei parametri con una nomenclatura del tipo “L_i” dove “i” è sostituito con il nome dell’elemento che si sta realizzando; ad esempio, la lunghezza della testata è indicata con “L_testata”), lo spessore (“W_i”) e l’altezza (“H_i”);
- Nella sezione “Position”, selezionare l’opzione “Corner” nella tendina “Base” perché si assume che il blocco abbia il suo angolo inferiore e più esterno nella posizione indicata. Infine, inserire in corrispondenza di “x”, “y” e “z” la posizione in cui si trova quell’elemento del sistema nello spazio cartesiano. In generale tutti gli elementi partono da una posizione di partenza che è definita dai parametri “x0”, “y0” e “z0” tutti fissati a 0, cioè l’origine degli assi, a cui poi vengono aggiunti dei valori che collocano l’elemento in oggetto nel giusto punto dello spazio;
- Nella sezione “Axis”, selezionare “z-axis” nella tendina “Axis type” che rappresenta l’asse che identifica l’altezza degli elementi;
- Nella sezione “Coordinate System”, selezionare l’opzione “xy-plane” della tendina “Work plane” per specificare i due assi cartesiani che rappresentano il piano di lavoro.

Per quanto riguarda la realizzazione dei setti, questa è caratterizzata da alcuni passaggi in più, in quanto i setti stessi sono dotati di un foro che permette alla soluzione presente nel suolo di entrare nelle camere degli elettrodi grazie ai meccanismi di trasporto. I passaggi sono i seguenti:

- Creare la struttura primaria del setto con la funzione “Block” seguendo i passi elencati sopra e posizionarla a sinistra della membrana;
- Creare il foro tramite un’altra funzione “Block” con le dimensioni relative al foro stesso e posizionarlo in corrispondenza del setto appena costruito;
- Utilizzare l’operazione “Difference” che si trova tra le opzioni di “Booleans and Partitions” per togliere il volume del foro dal volume del setto in modo da creare il passaggio per la soluzione proveniente dal suolo;
- Utilizzare l’operazione “Move” in “Transforms” per fare una copia del setto forato e spostarla a destra della membrana, per cui costituisce anche un supporto;
- Utilizzare l’operazione “Copy”, sempre in “Transforms”, per copiare la coppia di setti forati appena realizzati e spostarli in corrispondenza dell’altra membrana.

Per il coperchio, invece, bisogna realizzare due fori in corrispondenza degli elettrodi perché sono più alti rispetto alle testate e alle pareti. La metodologia rimane la stessa usata per la costruzione dei fori nei setti, ricorrendo quindi all’operazione “Difference”.

Anche negli elettroliti è necessario lasciare uno spazio vuoto per immergere i due elettrodi in modo da evitare la sovrapposizione dei domini e quindi problemi di risoluzione.

Al termine delle operazioni appena descritte, si ottiene un sistema tridimensionale uguale a quello mostrato in **Figura 4.2**. Tale sistema però, nonostante sia una buona riproduzione della cella elettrolitica reale,

potrebbe comportare un notevole dispendio in termini di tempo di simulazione e computazionale per via dei complessi fenomeni fisici che avvengono al suo interno. Per cui, a favore di una modellazione più agile e veloce senza però rinunciare alla correttezza dei risultati che il modello stesso produce, si è optato per lavorare sulla sezione longitudinale dell'intero sistema, escludendo i domini corrispondenti alle testate, alle pareti, ai setti, alla base e al coperchio che non intervengono in un nessun processo fisico. Per estrarre la sezione longitudinale bidimensionale da un sistema tridimensionale, cliccare sul menù "Geometry" del pannello in alto e selezionare l'opzione "Work Plane" in modo da aggiungerlo nel nodo "Geometry" che si trova nell'albero del modello. Nella relativa finestra "Settings", scegliere la voce "xy-plane" (dato che deve essere la sezione longitudinale del sistema) della tendina "Plane" nella sezione "Plane Definition" e inserire nel campo "z-coordinates", all'interno della stessa sezione, il valore "0" che rappresenta l'altezza a cui si vuole posizionare il piano di lavoro che taglierà il sistema.

A questo punto è possibile finalizzare la geometria cliccando su "Form Union": nella relativa finestra "Settings" scegliere "Form a union" nella tendina "Action" e "Automatic" nella tendina "Repair tolerance" e infine cliccare "Build All".

Una volta completati tutti i passaggi, è possibile realizzare il nuovo sistema bidimensionale come segue:

- Aprire il menù "Home" nel pannello in alto e aggiungere un nuovo componente al modello cliccando "Add Component" e selezionando poi l'opzione "2D".
- Nel menù "Geometry" del nuovo componente selezionare l'operazione "Cross Section" e dalla tendina "Work plane" della sezione "Cross Section" nella relativa finestra "Settings" scegliere la voce "Geometry 1: Work Plane 1 (wp1)" in modo da importare la sezione longitudinale creata con "Work Plane" nel Componente 1.
- Selezionare l'operazione "Difference" dal menù "Booleans and Partitions", sempre all'interno di "Geometry", e in "Objects to add:" della sezione "Difference" evidenziare tutti i domini presenti a parte gli elettrodi e in "Objects to subtract:" selezionare unicamente gli elettrodi in modo da escluderli dal sistema e quindi semplificare ulteriormente le simulazioni successive.
- Aggiungere due segmenti all'interno della geometria tramite l'opzione "Line Segment" all'interno del menù "Geometry". Per entrambi i sottonodi, scegliere la voce "Vertex" dalla tendina "Specify" sia nella sezione "Starting Point" sia nella sezione "Endpoint" e successivamente selezionare i vertici desiderati. Questi sono: per il segmento dalla parte dell'anodo, il vertice superiore corrispondente al setto a destra della membrana dal lato del suolo e il suo vertice inferiore, inseriti rispettivamente nel campo "Start vertex" della sezione "Starting Point" e nel campo "End vertex" della sezione "Endpoint". Per il segmento dalla parte del catodo, invece, il vertice superiore del setto a sinistra della membrana dal lato del suolo e il suo vertice inferiore, inseriti negli stessi campi e sezioni descritti citati sopra. Tali segmenti non rappresentano alcun elemento reale del sistema, ma sono stati

aggiunti puramente per scopi modellistici, in particolar modo per ragioni di affinamento della mesh, come spiegato nel Capitolo 4.3.6;

- Cliccare su “Build All” nel nodo “Form Union”.

Tutte queste ultime operazioni sono necessarie per costruire il sistema bidimensionale, creato a partire da quello tridimensionale iniziale tramite l’operazione “Work Plane”, a cui saranno applicate le fisiche sopra descritte.

Il nuovo sistema bidimensionale è mostrato in **Figura 4.4**.



Figura 4.4. Nuovo sistema bidimensionale di riferimento

4.3.3 Definitions

Come già detto in precedenza, la fase delle “Definitions” permette di introdurre nel modello delle variabili tempo e/o spazio dipendenti, parametri che invece rimangono costanti durante il tempo di simulazione e in ogni punto del sistema, delle funzioni matematiche che migliorano la convergenza del sistema smussando variazioni repentine e significative delle variabili che possono avvenire durante l’intervallo di tempo considerato e di creare delle selezioni di uno o più domini/superfici. Tali selezioni compariranno poi nella tendina “Selection” della sezione dedicata alla scelta dei domini/delle superfici a cui la fisica in oggetto deve essere applicata in modo da facilitarne l’operazione (questo è utile soprattutto nel caso di sistemi complessi costituiti da tanti elementi o da domini interni che sono difficili da selezionare). Per creare queste selezioni, aprire il menù “Definitions”, scegliere l’opzione “Selections” e poi la voce “Explicit” per aggiungere il sottonodo omonimo al nodo “Definitions”. Successivamente, nella finestra “Settings” rinominare attraverso il campo “Label” il sottonodo “Explicit” stesso inserendo il nome del dominio o della superficie a cui fa riferimento in modo da poterlo riconoscere facilmente nel momento dell’applicazione delle diverse fisiche al sistema. Dopo averlo nominato, è necessario quindi definire gli elementi a cui viene associato tramite la sezione “Input Entities”: qui, bisogna prima di tutto dichiarare quale tipologia geometrica deve essere presa in considerazione (selezionare quindi dalla tendina “Geometric entity level” l’opzione “Domain” se si vogliono selezionare dei domini, “Boundaries” per le superfici, etc.) e poi cliccare sugli elementi desiderati.

All'interno del modello in esame sono stati creati cinque sottonodi "Explicit", in base alle esigenze del modello stesso e alle fisiche aggiunte, in riferimento ai seguenti elementi del sistema:

- Al suolo, inserendo "Suolo" nel campo "Label", selezionando la voce "Domain" in "Geometric entity level", essendo un dominio, e cliccando sul dominio corrispondente al suolo. Per rendere la rappresentazione del sistema più reale dal punto di vista visivo, selezionare il colore marrone dalla tendina "Color" nella sezione "Color";
- Alle soluzioni elettrolitiche, inserendo "Elettroliti" in "Label", selezionando anche questa volta "Domain" in "Geometric entity level" e cliccando sui domini corrispondenti a tali soluzioni. Anche qui viene aggiunto al sistema il colore azzurro dalla tendina "Color" in "Color";
- Alle membrane, seguendo lo stesso procedimento spiegato per gli ultimi due elementi e inserendo "Membrane" in "Label";
- Alle superfici dell'anodo, inserendo "Anodo (b)" in "Label", selezionando "Boundary" in "Geometric entity level" e cliccando su tutte le superfici che compongono il dominio corrispondente all'anodo;
- Alle superfici del catodo, inserendo "Catodo (b)" in "Label", selezionando "Boundary" in "Geometric entity level" e cliccando su tutte le superfici che compongono il dominio corrispondente al catodo.

Per quanto riguarda le funzioni matematiche, viene introdotta sia una funzione rettangolare (una funzione, cioè, che sia pari ad 1 all'interno del suo intervallo di definizione e pari a 0 nello spazio restante), che in seguito servirà per definire le concentrazioni iniziali degli inquinanti e il flusso elettrosmotico complessivo all'interno del sistema, sia una funzione a gradino (una funzione, cioè, che rappresenta una transizione netta e decisa da 0 ad uno specifico valore, ovvero la sua ampiezza, in una certa posizione dello spazio), che è necessaria per definire il potenziale dell'elettrolita. Per aggiungerle, aprire il menù "Definitions" e successivamente la tendina "Functions" e da qui selezionare l'opzione "Rectangle" e "Step".

In riferimento alla funzione rettangolare, stabilire il limite inferiore e il limite superiore entro cui la funzione è definita: quindi inserire i valori "0.0573+0.003" e "0.2613-0.003" rispettivamente nei campi "Lower limit" e "Upper limit" della sezione "Parameters" nella relativa finestra "Settings". I limiti della funzione sono scelti in modo che essa esista solamente in corrispondenza del dominio che rappresenta il campione di suolo e non nel resto del sistema in modo tale che, moltiplicandola per le concentrazioni iniziali delle specie chimiche nel terreno, le specie stesse siano presenti unicamente nel mezzo poroso (tale implementazione è spiegata nel Capitolo 4.3.5.2 dedicata all'interfaccia fisica tcd). Relativamente al flusso elettrosmotico complessivo, invece, tale funzione è usata per diminuire l'elettrosmosi (prodotto tra la funzione rettangolare e le componenti dell'elettrosmosi stessa) e aumentare il flusso dovuto al carico (rapporto tra la funzione rettangolare e le componenti del flusso advettivo) all'interno delle due soluzioni elettrolitiche, come è mostrato in **Tabella 4.7** dedicata alle variabili definite nel nodo "Variables".

In riferimento, invece, alla funzione a gradino, bisogna determinarne la posizione e l'ampiezza: quindi nella sezione "Parameters" della relativa finestra "Settings" inserire il valore "0.5" nel campo "Location", che

individua la posizione nel sistema in cui deve essere presente la funzione, “0” nel campo “From” e “1” in “To”. Impostando in questo modo le caratteristiche della funzione, si ottiene un gradino di ampiezza 1 e definito all’interno della camera ospitante l’anodo in quanto è proprio qui che deve essere applicato il potenziale pari a 20 V (l’assegnazione del potenziale all’elettrodo tramite tale funzione è esplicitata nel Capitolo 4.3.5.2 dedicato alla fisica tcd).

Di seguito vengono riportati i parametri (Capitolo 4.3.3.1), le variabili spazio e tempo dipendenti (Capitolo 4.3.3.2) e le condizioni iniziali e al contorno (Capitolo 4.3.3.3) che definiscono il modello.

4.3.3.1 Parametri

Ogni elemento costituente il sistema è caratterizzato da parametri fissati che rappresentano il punto di partenza della simulazione e definiscono le caratteristiche del suolo, della soluzione elettrolitica e degli elettrodi. Dalla **Tabella 4.1** alla **Tabella 4.7** sono riportati i valori assegnati ai diversi parametri corrispondenti agli elementi del sistema e che all’interno di COMSOL Multiphysics sono inseriti nel nodo “Parameters” aggiunto dal menù “Global Definitions”. Anche in questo caso sono stati aggiunti diversi nodi “Parameters” che sono stati rinominati attraverso il campo “Label” in base agli elementi del sistema a cui fanno riferimento (ad esempio, “Geometria” per i parametri associati alle dimensioni geometriche del sistema, “Proprietà suolo” per le caratteristiche del suolo, etc.)

Tabella 4.1. Parametri che descrivono le proprietà del suolo soggetto a simulazione e inseriti nel nodo "Proprietà suolo" sotto "Global Definitions"

Parametro	Valore	Descrizione	Fonte
Cp_suolo	3350 J/(kg K)	Calore specifico di un suolo saturo	Conduzione e flusso di calore nel suolo (2012)
K_eo	-8,75E-9 m ² /(V s)	Coefficiente di permeabilità elettrosmotica	Calcolato dalla (2)
K_suolo	1E-6 m ²	Permeabilità del suolo	(Kumar et al., 2016)
k_T	0,56 W/(m K)	Conducibilità termica (valore intermedio fra la conducibilità relativa alle sabbie, pari a 0,47, e quella delle argille, pari a 0,65)	Rapti-Caputo (2014)
rho_suolo	1500 kg/m ³	Densità di un suolo formato da sabbia fine e argilla	Proprietà fisiche del terreno (2021)
sigma_suolo	0,06 S/m	Conducibilità elettrica del suolo	(Revil, 2017; Weerts et al., 1999)
w_c_suolo	100 %	Contenuto d'acqua nel suolo	Ipotesi di lavoro

Tabella 4.2. Parametri che descrivono le proprietà del teflon che costituisce le membrane di separazione e inseriti nel nodo "Proprietà PTFE" sotto "Global Definitions"

Parametro	Valore	Descrizione	Fonte
e_PTFE	80 %	Porosità del teflon	Ipotesi di lavoro
res_PTFE	1E16 Ω m	Resistività del teflon	Una tabella di conducibilità elettrica e resistività di materiali comuni (2019)
sigma_PTFE	0,05 S/m	Conducibilità elettrica del teflon	

Tabella 4.3. Parametri che descrivono le proprietà degli elettrodi in grafite e inseriti nel nodo "Proprietà elettrodi" sotto "Global Definitions"

Parametro	Valore	Descrizione	Fonte
res_grafite	1E-8 Ω m	Resistività elettrica della grafite	Resistività elettrica (2020)
F	96485 C/mol	Costante di Faraday	
sigma_e	3000 S/m	Conducibilità elettrica della grafite	Una tabella di conducibilità elettrica e resistività di materiali comuni (2019)
res_T_grafite	-273,15 1/K	Coefficiente di resistività alla temperatura della grafite	Electrical resistivity and conductivity (2021)

Tabella 4.4. Parametri che descrivono le proprietà della soluzione elettrolitica formata da acqua e inseriti nel nodo "Proprietà elettrolita" sotto "Global Definitions"

Parametro	Valore	Descrizione	Fonte
pH_ele	7,6	pH medio dell'acqua potabile di Milano	La tua acqua (2020)
sigma_ele	0,0535 S/m	Conducibilità media dell'acqua potabile di Milano	
mu_acqua	1,1001 Pa s	Viscosità dell'acqua @25 °C	Viscosità (2020)
eps_r_acqua	80	Permittività relativa dell'acqua	Permittività relativa – Relative permittivity (2021)
eps0	8,854E-12 F/m	Permittività elettrica del vuoto	Permittività elettrica (2021)
eps_acqua	7,083E-10 F/m	Permittività dell'acqua	Calcolata dalla (3)
rho_w	1000 kg/m ³	Densità dell'acqua	
gamma_ele	1,330	Rapporto di capacità termica @20 °C	Heat capacity ratio (2021)

Tabella 4.5. Parametri che descrivono l'elettrolisi dell'acqua che avviene agli elettrodi e inseriti nel nodo "Elettrolisi dell'acqua" sotto "Global Definitions"

Parametro	Valore	Descrizione	Fonte
D_H	9,3E-9 m ² /s	Coefficiente di diffusione dello ione H ⁺	Table of diffusion coefficients (2020)
Z_H	1	Numero di carica dello ione H ⁺	
D_OH	5,3E-9 m ² /s	Coefficiente di diffusione dello ione OH ⁻	
Z_OH	-1	Numero di carica dello ione OH ⁻	
Eeq_an	1,229 V	Potenziale di riduzione standard all'anodo	W. Xu et al. (2010)
Eeq_cat	0 V	Potenziale di riduzione standard al catodo	
K_w	1E-8	Prodotto ionico dell'acqua (con concentrazioni espresse in mol/m ³)	

Tabella 4.6. Parametri che descrivono le proprietà degli inquinanti (piombo, arsenico e fenantrene) presenti nel suolo da bonificare e inseriti rispettivamente nei nodi "Piombo", "Arsenico" e "Fenantrene (C14H10)" sotto "Global Definitions"

Parametro	Valore	Descrizione	Fonte
D_Pb	9,45E-10 m ² /s	Coefficiente di diffusione del piombo nel suolo	Table of diffusion coefficients (2020)
Z_Pb	2	Numero di carica del piombo	
PM_Pb	207,19 g/mol	Peso molecolare del piombo	
Pb	1800 mg/kg ss	Concentrazione di piombo presente nel terreno	
D_As	1.16E-9 m ² /s	Coefficiente di diffusione dell'arsenico nel suolo	Tanaka et al. (2013)
Z_As	3	Numero di carica dell'arsenico	
PM_As	74,922 g/mol	Peso molecolare dell'arsenico	

As	1400 mg/kg ss	Concentrazione di arsenico presente nel suolo	
D_fen	6.94E-10 m ² /s	Coefficiente di diffusione del fenantrene nel suolo	Grimberg at al. (1996)
Z_fen	0	Numero di carica del fenantrene (nullo in quanto composto organico)	
PM_fen	178 g/mol	Peso molecolare di fenantrene	
fen	30 mg/kg ss	Concentrazione di fenantrene presente nel suolo	

4.3.3.2 Variabili dipendenti

La **Tabella 4.7**, invece, riporta le variabili del sistema soggetto a simulazione che nel software sono inserite nel nodo “Variables” aggiunto dal menù “Definitions”.

Tabella 4.7. Variabili definite all'interno del sistema e inserite nel nodo “Variables” sotto “Definitions”

Variabile	Espressione	Unità di misura	Descrizione	Fonte
u_eox	$K_{eo} * philx * (rect1(x[1/m]) * 0.999 + 0.001)$	m/s	Velocità elettrosmotica lungo x	Calcolato dalla (1)
u_eoy	$K_{eo} * phily * (rect1(x[1/m]) * 0.999 + 0.001)$		Velocità elettrosmotica lungo y	
u_px	$-K_h * px / (rect1(x[1/m]) * 0.999 + 0.001)$		Velocità advettiva lungo la direzione x	Calcolato dalla (5)
u_py	$-K_h * py / (rect1(x[1/m]) * 0.999 + 0.001)$		Velocità advettiva lungo la direzione y	
u_x	$u_{eox} + u_{px}$		Velocità dell'acqua interstiziale totale lungo la direzione x	Calcolato dalla (7)

u _y	u _{eoy} +u _{py}		Velocità dell'acqua interstiziale totale lungo la direzione y	
U _{eo}	$\sqrt{u_x^2 + u_y^2}$		Modulo della velocità elettrosmotica	Calcolato dalla (31)
K _{emx_Pb}	$-Z_{Pb} * tcd.um_{c2Pbxx} * F / (tort_{Pb}^2)$	m ² /(V s)	Coefficiente di permeabilità riferita all'elettromigrazione del piombo nella direzione x	Calcolato dalla (10)
K _{emy_Pb}	$-Z_{Pb} * tcd.um_{c2Pbyy} * F / (tort_{Pb}^2)$		Coefficiente di permeabilità riferita all'elettromigrazione del piombo nella direzione y	
u _{emx_Pb}	K _{emx_Pb} *philx	m/s	Velocità di elettromigrazione del piombo lungo x	Calcolato dalla (9)
u _{emy_Pb}	K _{emy_Pb} *phily		Velocità di elettromigrazione del piombo lungo y	
U _{em_Pb}	$\sqrt{u_{emx_Pb}^2 + u_{emy_Pb}^2}$		Modulo della velocità di elettromigrazione del piombo	Calcolato dalla (36)
K _{emx_As}	$-Z_{As} * tcd.um_{c2Asxx} * F / (tort_{As}^2)$	m ² /(V s)	Coefficiente di permeabilità riferita all'elettromigrazione dell'arsenico nella direzione x	Calcolato dalla (10)
K _{emy_As}	$-Z_{As} * tcd.um_{c2Asyy} * F / (tort_{As}^2)$		Coefficiente di permeabilità riferita all'elettromigrazione dell'arsenico nella direzione y	

u_emx_As	$K_{emx_As} * \phi_{ilx}$	m/s	Velocità di elettromigrazione dell'arsenico lungo x	Calcolato dalla (9)
u_emy_As	$K_{emy_As} * \phi_{ily}$		Velocità di elettromigrazione dell'arsenico lungo y	
U_em_As	$\sqrt{u_{emx_As}^2 + u_{emy_As}^2}$		Modulo della velocità di elettromigrazione dell'arsenico	Calcolato dalla (36)

4.3.3.3 Condizioni iniziali e al contorno

La **Tabella 4.8** riporta le condizioni iniziali del sistema.

Tabella 4.8. Condizioni iniziali del sistema

Parametro	Valore	Descrizione	Fonte
pH_suolo	7,5	pH del suolo	Ipotesi di lavoro
pot_z	-30,922 mV	Potenziale zeta	Calcolato dalla (4)
T_suolo	286,15 K	Temperatura del suolo	Ipotesi di lavoro
V0	0 V	Differenza di potenziale iniziale tra i due elettrodi	Ipotesi di lavoro
C_Pb	13,032 mol/m ³	Concentrazione iniziale di piombo nel suolo	Calcolata come: $Pb * \rho_{suolo} * \frac{1}{PM_{Pb}}$
C_As	28,029 mol/m ³	Concentrazione iniziale di arsenico nel suolo	Calcolata come: $As * \rho_{suolo} * \frac{1}{PM_{As}}$
C_fen	0,253 mol/m ³	Concentrazione iniziale di fenantrene nel suolo	Calcolata come: $fen * \rho_{suolo} * \frac{1}{PM_{fen}}$

Mentre la **Tabella 4.9** mostra le condizioni al contorno assegnate al sistema.

Tabella 4.9. Condizioni al contorno del sistema

Parametro	Valore	Descrizione	Fonte
e_{suolo}	20, 40, 80 %	Porosità del suolo	Ipotesi di lavoro
V_{an}	10, 20, 50 V	Potenziale elettrico applicato all'anodo	Ipotesi di lavoro
V_{cat}	0 V	Potenziale elettrico applicato al catodo	Ipotesi di lavoro
I_{an}	10 mA	Corrente elettrica applicata all'anodo	Ipotesi di lavoro

4.3.4 Assegnazione del materiale

Una volta costruiti tutti i domini che compongono il sistema, si passa all'attribuzione del materiale da cui tali domini sono costituiti. Per aggiungere un materiale specifico al software si clicca sul pulsante "Materials", che si trova nel pannello in alto, e poi su "Add Material" per aprire l'omonima finestra in cui i materiali sono suddivisi in diverse categorie in base alla fisica in cui potrebbero essere inclusi (a parte la categoria "Built-in" che rappresenta invece un elenco generico di materiali presenti all'interno del software); selezionare, infine, il materiale desiderato e cliccare su "Add to Component" e poi chiudere la finestra.

Per quanto riguarda i materiali della struttura esterna (comprendente pareti, testate, base, coperchio e anche i setti), delle membrane, degli elettrodi e della soluzione elettrolitica nelle camere, questi devono corrispondere a quelli riportati nel Capitolo 3.2: di conseguenza vengono selezionati dalla categoria "Built-in" e aggiunti al modello rispettivamente "PMMA - Polymethyl methacrylate" (ovvero plexiglass), "PTFE – Polytetrafluoroethylen" (ovvero teflon), "Graphite" e "Water, liquid", i quali verranno assegnati al relativo dominio tramite la sezione "Geometric Entity Selection" della finestra "Settings" di ogni materiale.

Bisogna fare, invece, tutto un altro discorso per la definizione del materiale assegnato al suolo:

quest'ultimo, infatti, è costituito da una miscela di materiali granulari, sabbia e argilla, che ne determinano una certa porosità per quanto riguarda la matrice solida e acqua interstiziale per quanto riguarda la fase liquida (essendo in una condizione di saturazione non è presente alcuna fase gassosa, altrimenti sarebbe stato necessario tenere conto anche di quella). Di conseguenza non è possibile aggiungere semplicemente un materiale dalle categorie già considerate dal software perché non ne esiste uno che abbia le stesse caratteristiche, è necessario quindi crearlo da zero. Quello che è stato fatto, sempre all'intero del menù "Materials" del pannello in alto, è stato cliccare su "More Materials" e selezionare la voce "Porous Material" la quale include i sottonodi "Solid" e "Fluid" che permettono di caratterizzare al meglio le proprietà sia della fase immobile solida sia della fase mobile liquida. La porosità all'interno del nodo "Porous Material" è definita dalla seguente espressione:

$$e_{suolo} = 1 - \theta_{im} \quad (62)$$

con:

$$\theta_{im} = \theta_s + \theta_{imf} \quad (63)$$

dove θ_{im} (-) è la frazione volumetrica occupata dalla fase immobile che è composta da θ_s (-), cioè la frazione volumetrica occupata dalla fase immobile solida, e θ_{imf} (-), cioè la frazione volumetrica occupata dalla fase liquida immobile. Quest'ultimo termine è assunto nullo perché si sta lavorando in condizioni di saturazione. Passando alla trattazione dei sottonodi, in "Solid", nella sezione "Solid Properties", si va a definire il materiale della matrice solida nella tendina "Material" attraverso l'opzione "Blank Material" che non corrisponde ad alcun materiale in particolare, ma dà la possibilità di aggiungere le proprietà manualmente in base a quelle che le fisiche applicate a quel materiale richiedono. Per le interfacce fisiche presenti nel modello, le proprietà aggiunte al "Blank Material" (poi nominato "Sabbia fine e argilla") sono: "Thermal conductivity" ("k_T"), "Density" ("rho_suolo"), "Heat capacity at constant pressure" ("Cp_suolo"), "Electrical conductivity" ("sigma_suolo"), "Relative permittivity" ("eps_r_suolo"), "Electrolyte conductivity" ("sigma_ele"). Un'altra proprietà che il sottonodo "Solid" va a definire è la frazione di volume solida: nello spazio dedicato " θ_s " è stata inserita l'espressione "1-e_suolo" in quanto la porosità del suolo è già un parametro noto e fissato nei "Parameters". Anche per il sottonodo "Fluid" bisogna aggiungere il materiale relativo al liquido interstiziale nella tendina "Material", ma in questo caso è possibile selezionare un materiale già presente nel software in quanto la fase liquida del suolo è costituita da acqua: di conseguenza verrà scelto il materiale "Water, liquid" nella categoria "Built-in".

4.3.5 Definizione delle fisiche

La scelta, la teoria e le equazioni che stanno dietro ad ogni interfaccia fisica sono già state spiegate nel Capitolo 4.1; qui si illustrano, invece, tutti i passaggi compiuti all'interno del software per impostare tali fisiche.

4.3.5.1 Interfaccia "General Form PDE"

Come è già stato detto nel capitolo dedicato al modello numerico, l'interfaccia fisica "General Form PDE (g)" ha il compito di specificare un'equazione differenziale alle derivate parziali in una forma generale in modo da poter definire matematicamente qualsiasi tipo di grandezza fisica e quindi poterla riprodurre all'interno del modello basandosi sulle leggi di conservazione proprie di molti ambiti della fisica.

Nello studio in oggetto, tale fisica viene utilizzata per simulare le variazioni di pressione nel sistema chiuso che si sta modellando causate dal movimento dell'acqua interstiziale che occupa i pori del mezzo.

Il primo passo per la sua implementazione all'interno del software è determinare a quali domini deve essere applicata: quindi, dalla relativa finestra "Settings", selezionare l'opzione "All domains" dalla tendina "Selection" nella sezione "Domain Selection" in quanto il fenomeno di elettrosmosi e di variazione della pressione associata coinvolge tutto il sistema considerato dato che l'acqua, oltre a muoversi all'interno del

suolo, deve entrare anche nelle soluzioni elettrolitiche contenute nelle camere degli elettrodi per far accumulare la contaminazione da rimuovere. Successivamente bisogna stabilire quale grandezza fisica si desidera modellare tramite questa interfaccia e che nome associare alla variabile dipendente che corrisponde a tale grandezza: quindi, cliccare sul pulsante “Select Dependent Variable Quantity” per aprire la finestra “Physical Quantity” e dalla categoria nominata “General” selezionare l’opzione “Pressure (Pa)” e poi premere su “OK” per aggiungere automaticamente l’unità di misura della pressione (“Pa”) nel campo “Unit” relativo a “Dependent Variable Quantity” della sezione “Units”. Sempre all’interno della stessa sezione, cliccare sul pulsante “Define Surce Term Unit” e inserire “1/s” nel campo “Unit” relativo a “Source Term Unit”. Per quanto riguarda il nome della variabile dipendente, inserire “p”, “1” e “p” rispettivamente nei campi “Field name”, “Number of dependent variables” e “Dependent variables” della sezione “Dependent Variables”.

Passando poi ai diversi sottonodi della fisica, di seguito sono elencate e spiegate le condizioni di default che vengono aggiunte automaticamente dal software una volta inserita l’interfaccia g all’interno dell’albero del modello; vi sono:

- La condizione “General Form PDE” che ha lo scopo di determinare i coefficienti caratteristici della forma generale di un’equazione differenziale alle derivate parziali la cui definizione e il cui valore assegnato nel software sono riportati in **Tabella 4.10**.

Tabella 4.10. Definizione e valori dei coefficienti della forma generale di una PDE

Coefficienti della forma generale di una PDE	Definizione dei coefficienti	Valore dei coefficienti assegnato nel modello
Γ	Vettore del flusso conservativo legato empiricamente al gradiente della variabile dipendente	“u_x” (nel campo “x” della sezione “Conservative Flux”)
		“u_y” (nel campo “y” della sezione “Conservative Flux”)
f	Termine di sorgente della variabile dipendente	“0” (nella sezione “Source Term”)
d_a	Coefficiente di diffusione o di smorzamento	“0” (nella sezione “Damping or Mass Coefficient”)
e_a	Coefficiente di massa	“0” (nella sezione “Mass Coefficient”)

I coefficienti appena definiti sono legati tra loro dalla seguente relazione:

$$e_a \frac{\delta^2 p}{\delta t^2} + d_a \frac{\delta p}{\delta t} + \nabla \cdot \Gamma = f \quad (64)$$

$$\nabla = \left[\frac{\delta}{\delta x}, \frac{\delta}{\delta y} \right] \quad (65)$$

- La condizione “Zero Flux” che impedisce il flusso, e quindi impone una condizione di isolamento, attraverso i contorni del sistema tramite la relazione:

$$-\bar{n} \cdot \Gamma = 0 \quad (66)$$

- La condizione “Initial Values” che assegna un valore di partenza alla variabile dipendente come condizione iniziale per simulazioni transitorie come avviene in questo caso. Di conseguenza, inserire il valore “0” in entrambi gli spazi riferiti a “Initial value p” e “Initial time derivative of p”.

Per completare l’implementazione dell’interfaccia fisica g, è necessario aggiungere, oltre a quelle di default, anche la condizione “Dirichlet Boundary” che rappresenta una condizione al contorno che permette di specificare il valore della variabile dipendente in corrispondenza di un determinato contorno del dominio. In questo caso, tale condizione è applicata ai due estremi del sistema, che vengono selezionati manualmente grazie all’opzione “Manual” della tendina “Selection” nella sezione “Boundary Selection”, dove viene assegnata una pressione nulla (inserire quindi il valore “0” nella sezione “Dirichlet Boundary Condition” dopo aver posto la selezione su “Prescribed value of p”) per via dell’isolamento dall’ambiente esterno garantito dalla struttura in cui è contenuto il campione di suolo e le soluzioni elettrolitiche.

4.3.5.2 Interfaccia “Tertiary Current Distribution”

Come ampiamente spiegato nel capitolo dedicato al modello numerico, l’interfaccia fisica “Tertiary Current Distribution (tcd)” viene utilizzata per modellare e riprodurre quasi tutti i fenomeni che si manifestano all’interno di un campione di suolo sottoposto a elettrocinesi. In particolare, tale interfaccia permette la simulazione sia del trasporto dei contaminanti all’interno di un elettrolita libero, ovvero le soluzioni elettrolitiche confinate nelle camere che ospitano gli elettrodi, e di un elettrolita poroso, ovvero il terreno, sia delle reazioni di elettrolisi dell’acqua.

Per aggiungerla all’albero del modello, quindi, cliccare su “Physics” presente nel pannello in alto e poi su “Add Physics” per aprire l’omonima finestra. Poi dal modulo “Electrochemistry”, aprire il menù “Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck”, selezionare l’interfaccia “Tertiary, Water-Based with Electroneutrality” e infine inserirla definitivamente nel modello tramite “Add to Component 2”.

Una volta aggiunta, è necessario decidere a quali domini applicarla dalla sezione “Domain Selection” della relativa finestra “Settings”: quindi, dato che gli elementi coinvolti sono le due soluzioni elettrolitiche, le due membrane e il suolo, si può selezionare l’opzione “All domains” della tendina “Selection”.

Sempre all’interno della stessa finestra, vengono stabiliti i nomi delle variabili dipendenti che l’interfaccia tcd introduce nel modello attraverso la sezione “Dependent Variables”. Dato che tale fisica si occupa sia del trasporto di specie sia della definizione di grandezze elettriche, avremo due tipologie di variabili associate ai due diversi fenomeni: per le specie chimiche, inserire il valore “4” nel campo “Number of species”, che stabilisce il numero di specie presenti nel sistema, e poi nel campo “Concentrations” inserire il nome della variabile che corrisponde ad ogni specie (“cfen” per il fenantrene, “cPb” per il piombo, “cAs” per l’arsenico”

e “cNa” per il sodio); per i potenziali, invece, inserire “phil” e “phis” rispettivamente nei campi “Electrolyte potential” e “Electrode potential” che corrispondono proprio al potenziale elettrico dell’elettrolita e al potenziale elettrico imposto agli elettrodi.

Un’ultima impostazione da eseguire nel menù principale dell’interfaccia è quella di definire la sua discretizzazione: per motivi puramente modellistici che permettono di migliorare la convergenza complessiva della simulazione, viene selezionata l’opzione “Linear” in tutte e tra le tendine riferite a “Concentration”, “Electrolyte potential” e “Electric potential” all’interno della sezione “Discretization”.

Per quanto riguarda i meccanismi di trasporto delle specie chimiche presenti, si sceglie di utilizzare le condizioni “Electrolyte”, per la definizione del trasporto di specie all’interno delle soluzioni elettrolitiche, e “Separator”, per la definizione del trasporto all’interno di un elettrolita poroso che in questo caso corrisponde al suolo, le cui implementazioni ai fine di una corretta modellazione sono spiegate di seguito nel dettaglio. Per quanto riguarda le impostazioni della condizione “Electrolyte”, dalla relativa finestra “Settings”:

- Nella sezione “Model Input”, scegliere l’opzione “Common model input” della tendina “Temperature” per assegnare il valore di temperatura definito di default dal modello, ovvero 293,15 K;
- Nella sezione “Convection” selezionare “User defined” della tendina “Velocity field” per impostare le componenti di velocità del flusso elettrosmotico corrispondenti alle due direzioni spaziali: di conseguenza inserire la dicitura “u_x” e “u_y” (le cui espressioni sono riportate in **Tabella 4.7**) rispettivamente nello spazio “x” e “y”;
- Nella sezione “Diffusion”, scegliere la voce “Water, liquid (mat1)” della tendina “Material” in modo da accoppiare le caratteristiche del materiale determinate in precedenza nella fase dell’assegnazione del materiale con i domini a cui è applicata la fisica. Successivamente, nel campo “Diffusion Coefficient” selezionare le opzioni “User defined”, per inserire manualmente i diversi coefficienti di diffusione, e “Isotropic” per tutte le variabili presenti. I parametri da inserire nei campi corrispondenti alle diverse specie sono riportati in **Tabella 4.11**.

Tabella 4.11. Parametri inseriti nel campo “Diffusion Coefficient” per associare ad ogni specie chimica il proprio coefficiente di diffusione

Specie chimica	Parametro corrispondente al coefficiente di diffusione relativo a ciascuna specie
Fenantrene	“D_fen”
Piombo	“D_Pb”
Arsenico	“D_As”
Sodio	“D_Na”
Ione H ⁺	“D_H”
Ione OH ⁻	“D_OH”

- Infine, nella sezione “Migration in Electric Field” selezionare la voce “Nernst-Einstein relation” dalla tendina “Mobility” per il calcolo del coefficiente di mobilità ionica per ogni specie che serve per la valutazione del flusso in termini di elettromigrazione. Negli spazi sotto “Charge number” inserire il numero di carica proprio di ciascuna specie (**Tabella 4.12**).

Tabella 4.12. Parametri corrispondenti al numero di carica delle specie chimiche inserite nell'interfaccia

Specie chimica	Parametro corrispondente al numero di carica
Fenantrene	“Z_fen”
Piombo	“Z_Pb”
Arsenico	“Z_As”
Sodio	“Z_Na”
Ione H ⁺	“Z_H”
Ione OH ⁻	“Z_OH”

Per quanto riguarda, invece, l’implementazione della condizione “Separator”, essa deve essere impostata nello stesso modo della condizione “Electrolyte” appena dettagliata, ma in aggiunta deve essere definita anche la porosità del campione di suolo a cui è associata in modo da caratterizzarlo al meglio. Per fare questo, inserire nel campo “Electrolyte volume fraction” il valore “e_suolo” all’interno della sezione “Porous Matrix Properties” che corrisponde proprio alla porosità del mezzo e da cui dipende il calcolo del coefficiente di diffusione efficace e, di conseguenza, anche del coefficiente di mobilità ionica efficace delle specie chimiche (rispettivamente eq. (46) e (47)).

Per concludere la caratterizzazione delle condizioni iniziali dell’interfaccia tcd, nel nodo “Initial Values” si devono inserire i valori di partenza sia delle concentrazioni delle specie chimiche sia dei potenziali relativi all’elettrolita e agli elettrodi.

In riferimento alle concentrazioni, i valori di concentrazione iniziale per ogni specie chimica presente devono essere moltiplicati per la funzione rettangolare determinata nel nodo “Definitions”. È essenziale eseguire questa operazione ai fini della convergenza della simulazione: essa permette, infatti, di smorzare la differenza di concentrazioni iniziali tra il suolo e le soluzioni elettrolitiche e di limitare la presenza di contaminazione unicamente al terreno (nella realtà, nelle soluzioni elettrolitiche non deve esserci alcuna contaminazione in quanto è proprio qui che le specie devono accumularsi per poi essere estratte). Per definire, quindi, le concentrazioni all’interno del software, inserire le espressioni riportate in **Tabella 4.13** negli spazi del campo “Concentrations” relativi alle variabili associate alle diverse specie chimiche.

Tabella 4.13. Espressioni delle concentrazioni iniziali delle specie chimiche presenti

Specie chimica	Espressione della concentrazione iniziale della specie chimica

Fenantrene	"C_fen*(rect1(x[1/m])*0.99+0.01)"
Piombo	"C_Pb*(rect1(x[1/m])*0.99+0.01)"
Arsenico	"C_As*(rect1(x[1/m])*0.99+0.01)"
Sodio	"C_Na"

Le concentrazioni relative agli ioni H⁺ e OH⁻ non sono presenti nella condizione "Initial Values" perché sono calcolate automaticamente dall'interfaccia in base alla quantità e alla distribuzione dei cationi e degli anioni presenti in modo da garantire l'elettroneutralità all'interno del sistema.

Per quanto riguarda gli ioni Na⁺, infine, questi sono stati inseriti nel sistema, nonostante non partecipino a nessuna reazione elettrochimica o non rappresentino alcuna contaminazione da rimuovere dal suolo, esclusivamente per motivi di conducibilità e compensazione delle cariche. Per questo motivo il parametro, all'interno di "Parameters", che corrisponde alla loro concentrazione iniziale, "C_Na", è calcolato con la seguente espressione:

$$C_{Na} = (3 * C_{As} - 2 * C_{Pb}) * (rect1(x[1/m]) * 0.99 + 0.01) + C_{OH.ele} - C_{H.ele} \quad (67)$$

Dove C_{H.ele} (mol/m³) e C_{OH.ele} (mol/m³) rappresentano i parametri corrispondenti alla concentrazione rispettivamente dei protoni e degli idrossidi presenti nelle soluzioni elettrolitiche e che quindi sono calcolati a partire dal loro pH (pari a 7,6).

In riferimento, invece, ai valori dei potenziali, dato che al passo temporale 0 l'alimentatore non è ancora acceso e quindi non esiste nessun potenziale all'interno del sistema, in entrambi gli spazi riferiti a "Electrolyte potential" e "Electric potential" si deve inserire "0" come valore iniziale.

Prima di passare alla definizione delle reazioni di elettrolisi, è necessario aggiungere all'interfaccia altre due condizioni al contorno che, combinate, hanno il compito di imporre un flusso di specie in termini di concentrazione molare in ingresso e in uscita per impedire che all'interno del sistema si formi un elevato gradiente di pH tra le due soluzioni elettrolitiche e il suolo stesso. Le due condizioni sono le seguenti:

- La condizione "Inflow", che viene applicata all'estremo sinistro del sistema (dalla sezione "Boundary Selection") e che stabilisce un flusso di ioni sodio in ingresso nella camera ospitante l'anodo. Tale flusso viene determinato all'interno della sezione "Concentration" in cui in corrispondenza del campo "C_{0,cNa}" viene inserita l'espressione "C_{OH.ele}-C_{H.ele}", sempre per motivi di elettroneutralità, e all'interno della sezione "Boundary Condition Type" viene selezionata l'opzione "Concentration constraint" dalla relativa tendina;
- La condizione "Outflow", che viene applicata all'estremo destro del sistema (dalla sezione "Boundary Selection") e che impone un flusso di ioni sodio in uscita dal modello per mezzo unicamente del

fenomeno di convezione ignorando il trasporto diffusivo. Tale condizione, quindi, è governata dalla seguente equazione:

$$\bar{n} \cdot D_i \nabla c_i = 0 \quad (68)$$

Dopo aver impostato adeguatamente tutte le condizioni di default e iniziali dell'interfaccia fisica, si prosegue con i due nodi "Electrode Surface" aggiunti per la determinazione della densità di corrente sulla superficie degli elettrodi a cui sono applicati. Quindi, dal menù "Physics" della fisica tcd cliccare su "Boundaries" e dalla categoria "Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck" selezionare "Electrode Surface" per aggiungere tale condizione alla fisica stessa (è stata scelta questa condizione al contorno perché i domini degli elettrodi non sono inclusi esplicitamente nel sistema). Di seguito vengono riportate le operazioni compiute per applicare in maniera corretta le due "Electrode Surface" all'anodo e al catodo:

- Nella sezione "Boundary Selection" bisogna stabilire su quali pareti la condizioni agisce: per cui, per quanto riguarda l'anodo, scegliere "Anodo (b)" e per il catodo selezionare "Catodo (b)" dalla tendina "Selection";
- Nella sezione "Electrode Phase Potential Condition", invece, bisogna definire il valore di potenziale elettrico che si impone all'elettrodo; dalla tendina "Electrode phase potential condition" scegliere l'opzione "Electric potential" e inserire l'espressione "4+step2(t/1[μs])*16" (che corrisponde a 20 V; viene utilizzata la funzione a gradino definita all'interno del nodo "Definitions", piuttosto che inserire direttamente il valore desiderato, ai fini di una migliore convergenza del modello data la sua elevata non linearità) per l'anodo e "V_cat" (ovvero 0 V) per il catodo nel campo "External electric potential";
- Nel sottonodo "Electrode Reaction" si imposta la reazione vera e propria che avviene in ogni elettrodo. Nella sezione "Stoichiometric Coefficients" inserire il valore "2" per l'anodo e "1" per il catodo nello spazio "Number of participating electrons" (ovvero il numero degli elettroni che le reazioni redox si scambiano) in quanto le reazioni che avvengono sulla loro superficie sono rispettivamente la (49) e la (56) rispettivamente del Capitolo 4.1.4 e 4.1.5. Lasciare, invece, a un valore nullo i coefficienti stechiometrici riferiti alle specie contaminanti e allo ione sodio nel campo "Stoichiometric Coefficients" della stessa sezione in quanto non partecipano ad alcuna reazione elettrochimica.
- Nella sezione "Equilibrium Potential", invece, selezionare "Nernst equation" della tendina "Equilibrium potential" (si fa questa scelta perché il sistema non si trova in condizioni standard né rispetto al potenziale né rispetto alle concentrazioni che continuano a variare nel tempo per via delle reazioni) e inserire di seguito il parametro "Eeq_an" per l'anodo e "Eeq_cat" per il catodo nello spazio relativo a "Reference equilibrium potential". Successivamente, selezionare l'opzione "H" dalla tendina "Balance reaction charges and define reference state using" della stessa sezione in modo da compensare gli eccessi di carica attraverso gli ioni H⁺.

- Passando, infine, alla definizione della cinetica di reazione di ogni elettrodo, nella sezione “Electrode Kinetics” selezionare “From kinetics expression” dalla tendina “Local current density expression”, “Butler-Volmer” dalla tendina “Kinetics expression type” e “Mass action law” dalla tendina “Exchange current density type”. Queste ultime impostazioni valgono sia per l’anodo sia per il catodo, mentre per la definizione dei successivi parametri è necessario fare una distinzione tra i due elettrodi. In particolare, inserire il valore “0.0089[A/m²]” e il valore “0.4” rispettivamente nei campi “Reference exchange current density” e “Anodic transfer coefficient” per quanto riguarda l’anodo; mentre per il catodo inserire i valori “3.72e-10[A/m²]” e “0.5” negli stessi campi (tali valori rappresentano la densità di corrente scambiata di riferimento e il coefficiente di trasferimento anodico tipici delle reazioni di elettrolisi dell’acqua).

L’interfaccia fisica tcd, infine, è utilizzata anche per impostare il processo a corrente costante con il quale vengono fatti confronti e paragoni dal punto di vista della rimozione dei contaminanti, della potenza dissipata e della conducibilità elettrica nei comparti elettrolici nel Capitolo 4.5 dedicato proprio alle simulazioni di confronto. Per questa nuova modalità di processo, che in termini di operatività rimane la stessa, ma che a livello di funzionamento viene condotta imponendo un valore di corrente costante anziché di potenziale costante, si devono lasciare invariate tutte le condizioni che sono state aggiunte all’interfaccia. Tuttavia è necessario fare una piccola modifica al menù principale della fisica (inserire il valore “0.1” nel campo “Thickness” della sezione “Out-of-Plane Thickness” per calcolare automaticamente la corrente totale dal vettore della densità di corrente), al sottonodo “Solver Configuration” del nodo “Study 2” (inserire il valore “1e-15” nello spazio riferito a “Initial step” della sezione “Time Stepping” all’interno della finestra “Settings” relativa al “Time-Dependent Solver” per raggiungere la convergenza in un tempo inferiore) e alla condizione “Electrode Surface” assegnata all’anodo in modo da imporre sui suoi contorni il valore di corrente desiderata, ovvero 10 mA. Quindi nella relativa finestra “Settings”, selezionare l’opzione “Total current” dalla tendina “Electrode phase potential condition” e inserire l’espressione “0.001+step2(t/1[ms])*0.009” (anche nel caso della corrente viene utilizzata la funzione a gradino costruita in “Definitions” per migliorare la convergenza della simulazione) nello spazio relativo. Infine inserire nel campo “Boundary electric potential initial value” il valore “2.5[V]” come valore iniziale di potenziale elettrico esterno semplicemente perché si è notato che lanciando diverse simulazioni tale valore portava ad una buona convergenza del modello.

A questo punto si può procedere con le ultime operazioni da eseguire, ovvero la costruzione della griglia attraverso il nodo “Mesh” e la scelta del risolutore attraverso il nodo “Study”, per completare il modello e poterlo lanciare.

4.3.6 Costruzione della mesh

La mesh, cioè la griglia, ha lo scopo di suddividere l’intero sistema in piccoli elementi di diversa forma e dimensione per permettere al software di risolvere tutte le equazioni che sono state aggiunte nell’albero del

modello tramite la metodologia agli elementi finiti. Può essere costruita automaticamente dal software (“Physics-controlled mesh”) o costruita manualmente dall’utente (“User-controlled mesh”).

Nello studio in oggetto è stata scelta l’opzione “User-controlled mesh” (nella tendina “Sequence type” della sezione “Mesh Settings” del nodo “Mesh”) in quanto la complessità dei fenomeni che avvengono all’interno del sistema bidimensionale precedentemente costruito richiede delle operazioni di affinamento della mesh in corrispondenza di specifici contorni, in particolar modo nei confronti dei contorni che rappresentano i due elettrodi (per via delle reazioni di elettrolisi dell’acqua che qui avvengono) e di quelli costituenti la membrana (per via delle sue piccole dimensioni rispetto al resto del sistema).

Le fasi di costruzione della mesh da parte dell’utente, in questo specifico caso di studio, includono le seguenti operazioni:

- La condizione “Size” di default, che va a determinare la grandezza degli elementi che compongono la griglia/suddividono il sistema. In particolare, nella sezione “Element Size” della relativa finestra “Settings” scegliere “General Physics” nella tendina “Calibrate for:” e porre la selezione su “Custom” in modo da determinare manualmente nella sezione “Element Size Parameters” le caratteristiche degli elementi in termini di dimensione massima (inserire il valore “0.004” nel campo “Maximum element size”) e minima (inserire “5.97E-6” nel campo “Minimum element size”) assunta, rateo di crescita massima (“1.15” in “Maximum element growth rate”) che stabilisce quanto un elemento può aumentare le sue dimensioni passando da una regione con elementi piccoli ad una regione con elementi più grandi, fattore di curvatura (“0.2” in “Curvature factor”) e risoluzione delle regioni di esigue dimensioni (“1” in “Resolution of narrow regions”);
- Aggiungere un’altra condizione “Size” da associare ai contorni che costituiscono i due elettrodi e le due membrane in modo da eseguire un affinamento mirato della griglia stessa. Quindi, nella sezione “Geometric Entity Selection” selezionare l’opzione “Boundary” della tendina “Geometric entity level” e l’opzione “Manual” della tendina “Selection” in modo da poter determinare manualmente i contorni in corrispondenza dei quali si desidera avere una griglia più fitta e quindi una dimensione degli elementi inferiore. Di conseguenza nella sezione “Element Size” porre la selezione su “Custom” e poi su “Maximum element size” nella sezione “Element Size Parameters” per attivarlo e inserire, infine, nel campo corrispondente il valore “0.001” che è minore del valore inserito nella precedente condizione;
- Aggiungere la condizione “Mapped” in modo da costruire una griglia strutturata composta da quadrilateri in corrispondenza delle due membrane e del suolo; quindi nella sezione “Domain Selection” selezionare “Domain” dalla tendina “Geometric entity level” e “Manual” dalla tendina “Selection” e cliccare sui domini desiderati. A questo punto bisogna aggiungere quattro sottonodi “Distribution” per specificare la distribuzione degli elementi della griglia lungo determinati contorni: il primo sottonodo è applicato, attraverso la sezione “Boundary Selection”, ai contorni interni della

membrana e ai contorni corrispondenti ai due segmenti aggiunti durante la costruzione della geometria per cui, nella sezione "Distribution", è inserito il valore "75" nel campo "Number of elements" dopo aver selezionato l'opzione "Fixed number of elements" dalla tendina "Distribution type". il secondo sottonodo è applicato agli spessori esterni della membrana e del suolo per cui viene inserito il valore "8" nel campo "Number of elements". Il terzo sottonodo è applicato ai contorni del suolo lungo la sua lunghezza per cui nella sezione "Distribution" viene scelta la voce "Predefined" dalla tendina "Distribution type" e nei campi "Number of elements" e "Element ratio" vengono inseriti rispettivamente i valori "100" e "3"; infine, dalla tendina "Growth formula" nella stessa sezione scegliere "Arithmetic sequence" e porre la selezione su "Symmetric distribution". Il quarto e ultimo sottonodo è applicato ai bordi della membrana lungo la sua lunghezza e ai bordi esterni del suolo al di sotto dei setti per cui viene inserito il valore "4" nel campo "Number of elements" dopo aver selezionato "Fixed number of elements" dalla tendina "Distribution type" nella sezione "Distribution";

- Aggiungere la condizione "Free Triangular" da applicare a tutto il sistema (nella sezione "Domain Selection" scegliere l'opzione "Remaining" dalla tendina "Geometric entity level") in modo definire la forma degli elementi che costituiscono la mesh che in questo caso, come dice la stessa condizione, sono dei triangoli;
- Per completare la costruzione della griglia aggiungere anche la condizione "Boundary Layers" che permette di apportare una fitta distribuzione di elementi (nel 2D tali elementi sono dei quadrilateri) lungo la direzione normale del contorno a cui è applicata per raffinare ulteriormente la mesh. Dal menù di tale condizione, quindi, aggiungere il sottonodo "Boundary Layer Properties" e nella sezione "Boundary Selection" della relativa finestra "Settings" selezionare manualmente i contorni corrispondenti agli elettrodi. Dopo aver determinato la collocazione della distribuzione, bisogna definirne le caratteristiche in termini di numero di strati, della loro estensione e del loro spessore. Di conseguenza nella sezione "Boundary Layer Properties" inserire "3" nel campo "Number of boundary layers", "1.2" in "Boundary layer stretching factor" e "1" in "Thickness adjustment factor".

Infine cliccare su "Build All" per visualizzare la griglia così costruita sul sistema (**Figura 4.3**).

4.3.7 Study

L'ultimo nodo da impostare per la simulazione è il nodo "Study" che è necessario per definire come si vuole risolvere il modello.

In questo caso di studio specifico, si è scelto di lavorare con tre tipologie di risolutore, uno per l'inizializzazione della distribuzione di corrente (tipico risolutore usato per la modellazione delle celle elettrochimiche) come primo passo per la simulazione del potenziale dell'elettrolita dell'interfaccia tcd uno stazionario per l'interfaccia fisica g in modo da valutare il flusso elettrosmotico e il contributo della pressione nel flusso stesso

e uno tempo dipendente per entrambe le interfacce, in quanto le variabili dipendenti che introducono nel sistema, compresi gli stessi potenziali, si modificano sia spazialmente sia temporalmente (si pensi, ad esempio, alle diverse concentrazioni presenti, al pH e al potenziale elettrico, per citarne alcune).

Dal punto di vista prettamente del software, dal menù "Study" cliccare su "Study Steps" e successivamente scegliere le opzioni desiderate: aprire quindi la tendina "Other" e selezionare "Current Distribution Initialization", aprire poi la tendina "Stationary" e selezionare l'opzione "Stationary" e infine la tendina "Time Dependent" e scegliere la voce "Time Dependent" in modo da aggiungerli al modello rispettivamente come "Step 1", "Step 2" e "Step 3".

Per quanto riguarda "Step 1: Current Distribution Initialization", nella sezione "Study Settings" scegliere l'opzione "Secondary" dalla tendina "Current distribution" e porre la selezione su "Solve for" in corrispondenza di "Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck (tcd)" della colonna "Physics interface" all'interno della sezione "Physics and Variables Selection" in modo da definire a quale interfaccia fisica bisogna associare la fase di inizializzazione.

Per "Step 2: Stationary", porre la selezione sulla casella nella colonna "Solve for" riferita a "General Form PDE (g)".

Nel caso, infine, di "Step 2: Time Dependent", la sezione "Study Settings" permette di impostare sia l'intervallo sia il passo temporale rispetto cui la simulazione deve essere risolta. In particolare, nella tendina "Time unit" selezionare la voce "h" che stabilisce che l'intervallo di tempo e il relativo passo di simulazione sono espressi in ore; nello spazio riservato ad "Output times" inserire "range(0,1,12)" che implica che l'intervallo temporale è compreso da 0 a 12 ore con un passo di 1 ora e infine scegliere per il campo "Tolerance" l'opzione "Physics controlled" per usare la tolleranza suggerita dalle stesse fisiche.

Nella sezione "Physics and Variables Selection", porre ancora una volta la selezione su "Solve for" per l'interfaccia tcd e anche per l'interfaccia g.

Per ridurre i tempi computazionali di simulazione, infine, aprire la tendina "Solver Configurations" e poi la "Solution 2 (sol2)" e selezionare la voce "Time-Dependent Solver" per visualizzare la relativa finestra "Settings". Qui, all'interno della sezione "Time Stepping" porre la selezione sulla casella riferita a "Initial step" e inserire nello spazio corrispondente "1e-12". Questo passaggio permette di raggiungere la convergenza della simulazione più velocemente (se lo si imposta ad un valore troppo alto, infatti, si forza il risolutore a eseguire il primo calcolo più e più volte rallentando notevolmente la simulazione, anche se alla fine converge).

Al termine di tutte queste operazioni, cliccare su "Compute" nel menù "Study" per lanciare finalmente la simulazione.

4.3.8 Risultati

Una volta che la simulazione è arrivata al termine, di solito dopo un tempo medio di qualche ora, è possibile procedere con la fase di post-processing che ha l'obiettivo principale di mostrare visivamente attraverso immagini, animazioni e grafici i risultati che la simulazione stessa ha prodotto. Per ogni variabile che si vuole rappresentare, è necessario aggiungere dal menù "Results" il nodo "2D Plot Group" o il nodo "1D Plot Group" per poter visualizzare rispettivamente grafici bidimensionali sul sistema e monodimensionali sugli assi cartesiani. È possibile anche ottenere dei grafici tridimensionali, in quanto non esiste alcun gradiente lungo la direzione z, in modo da poter riprodurre il più possibile ciò che avviene nella realtà.

Per quanto riguarda la rappresentazione della velocità elettrosmotica, è stato cambiato il campo "Label" del nodo da "2D Plot Group" a "Velocità elettrosmotica" per identificare immediatamente la variabile che va a rappresentare (è stato fatto per tutte le variabili) e al nodo sono stati aggiunti i sottonodi "Surface", per mostrare una certa quantità sulle superfici dei domini, e "Streamline", per mostrare una quantità vettoriale attraverso linee e frecce direzionali sempre all'interno di una superficie. Il sottonodo "Surface" è utilizzato per la visualizzazione sul sistema del modulo della velocità elettrosmotica: di conseguenza nel campo "Expression" dell'omonima sezione è stato inserito " U_{eo} " (m/s) definito in "Variables", sotto "Definitions", proprio come l'intensità dell'elettrosmosi. Per quanto riguarda, invece, lo "Streamline", esso è usato per raffigurare la direzione del meccanismo di elettrosmosi (dall'anodo al catodo) attraverso l'utilizzo delle frecce. Per tale sottonodo, nella sezione "Expression" bisogna inserire le componenti nella direzione x e y della quantità vettoriale che si vuole rappresentare: quindi, per la direzione del flusso elettrosmotico, i campi "X component" e "Y component" sono stati riempiti rispettivamente con " u_x " e " u_y " (m/s). La visualizzazione grafica che ne risulta è riportata in **Figura 4.5** nel Capitolo 4.4.

Per il potenziale elettrico, invece, è stato usato solo il sottonodo "Surface" nel cui campo "Expression" è stata inserita la dicitura "phil" (V) che è la variabile dipendente che l'interfaccia "Tertiary Current Distribution" introduce nel sistema. Il potenziale è raffigurato in **Figura 4.7** nel Capitolo 4.4.

Lo stesso procedimento fin qui usato per la creazione di grafici bidimensionali può essere assunto anche nel caso delle variabili associate alle concentrazioni dei contaminanti, quindi fenantrene, piombo e arsenico, alle concentrazioni dei protoni e degli idrossidi e all'andamento del pH.

Quindi, per le specie inquinanti, aggiungere il nodo "2D Plot Group" per ogni sostanza e rinominarlo attraverso il campo "Label" della relativa finestra "Settings" con il nome della specie a cui si riferisce ("Concentrazione Fen" per il fenantrene, "Concentrazione Pb" per il piombo e "Concentrazione As" per l'arsenico). Per ogni nodo di questo tipo, aggiungere il sottonodo "Surface" per visualizzare la variazione della concentrazione della sostanza nel tempo e nello spazio all'interno del sistema: quindi, inserire la variabile " c_{fen} ", " c_{Pb} " e " c_{As} " nel campo "Expression" dell'omonima sezione per realizzare il grafico riferito rispettivamente al fenantrene, al piombo e all'arsenico e poi cliccare "Plot". All'interno dello stesso nodo, viene aggiunto anche il sottonodo "Streamline" per mostrare attraverso delle frecce la direzione di

movimento delle diverse specie: quindi, inserire le espressioni “tcd.tflux_cfenx” e “tcd.tflux_cfeny” per il fenantrene, “tcd.tflux_cPbx” e “tcd.tflux_cPby” per il piombo e “tcd.tflux_cAsx” e “tcd.tflux_cAsy” per l’arsenico rispettivamente nei campi “X component” e “Y component” della sezione “Expression” e poi cliccare su “Plot”.

Anche per le concentrazioni degli ioni H⁺ e OH⁻ valgono le stesse azioni, solo che nei sottonodi “Surface” relativi bisogna inserire rispettivamente le variabili “tcd.cH” e “tcd.cOH”, mentre nei sottonodi “Streamline” le espressioni “tcd.tfluxHx” e “tcd.tfluxHy” per i protoni e “tcd.tfluxOHx” e “tcd.tfluxOHy” per gli idrossidi.

Per il grafico dell’andamento del pH, invece, viene aggiunto al nodo “2D Plot Group”, poi rinominato “pH” dal campo “Label”, solo il sottonodo “Surface” dove viene inserita la variabile “tcd.pH” nel campo “Expression” dell’omonima sezione.

Come detto prima è possibile costruire anche grafici monodimensionali e tridimensionali, l’importante è definire il corretto dataset, ovvero il corretto gruppo di soluzioni, a cui il grafico stesso punta.

Per quanto riguarda la realizzazione dei grafici monodimensionali, di seguito sono elencate le operazioni da eseguire:

- Per prima cosa, deve essere realizzato un dataset che abbia anch’esso un’unica dimensione: quindi, aprire il menù “Dataset” e selezionare l’opzione “Cut Line 2D” per aggiungerla al nodo “Dataset”. Tale sottonodo permette di creare una linea immaginaria, con un’estensione tale da ricoprire tutta la lunghezza del sistema, in modo da definire il gruppo di soluzioni monodimensionale a cui devono puntare tutti grafici caratterizzati da una dimensione. Per creare tale linea bisogna definire i due punti dello spazio attraverso cui passa: dalla sezione “Line Data” selezionare “Two points” dalla tendina “Line entry method” e negli spazi “X” e “Y” del campo “Point 1” inserire rispettivamente “0” e “0.04” (viene scelta quest’ultima coordinata in modo che la linea sia completamente contenuta nel sistema senza discontinuità spaziali) e negli stessi spazi del “Point2” inserire rispettivamente “2*L_elettrolita+4*L_finestra+2*L_PTFE+L_suolo+L_testata” e ancora “0.04” così che la linea percorra tutta la lunghezza del sistema;
- Una volta creato il dataset, è possibile passare alla realizzazione del grafico vero e proprio: dal menù “Result”, quindi, selezionare la voce “1D Plot Group”, il cui nome viene modificato sempre attraverso il campo “Label” in base alla grandezza che si vuole riprodurre, e all’interno della sua finestra “Settings” scegliere “Cut Line 2D” dalla tendina “Dataset” e “All” dalla tendina “Time selection” nella sezione “Data” in modo che tale grafico faccia riferimento al corretto gruppo di soluzioni;
- A questo punto aggiungere il sottonodo “Line Graph” dal menù “1D Plot Group” e dalla sua finestra “Settings” definire le caratteristiche degli assi: nella sezione “x-Axis Data” selezione l’opzione “Expression” dalla tendina “Parameter” e nel campo “Expression” inserire la variabile “x” che rappresenta l’omonima coordinata spaziale (questa successione di operazioni nella sezione “x-Axis Data” rimane la stessa indipendentemente dalla grandezza che si vuole riprodurre perché quello che

interessa è vedere come queste grandezze variano spazialmente lungo il sistema). Nella sezione “y-Axis Data” inserire nel campo “Expression” il nome della variabile che si vuole visualizzare nel grafico (ad esempio, “cfen” per la concentrazione del fenantrene, “cPb” per quella del piombo, “tcd.pH” per l’andamento del pH e così via).

Per quanto riguarda la costruzione di grafici tridimensionali, le operazioni che è necessario eseguire a tale scopo sono le seguenti:

- Anche in questo caso, deve essere creato un gruppo di soluzioni che sia caratterizzato da tre dimensioni: dal menù “Dataset”, quindi, aprire la tendina “More 2D Datasets” e scegliere l’opzione “Extrusion 2D”. Tale sottonodo permette di copiare nella direzione perpendicolare al piano di lavoro (in questo caso nella direzione z) le soluzioni riportate sul piano stesso in modo da poterle visualizzare su un grafico tridimensionale. L’estrusione deve avvenire per un’altezza pari a quella del suolo, per cui inserire “0” nel campo “z minimum” e “H_suolo” nel campo “z maximum” della sezione “Extrusion”;
- Per costruire un grafico tridimensionale quindi aggiungere il nodo “3D Plot Group” e dalla sua finestra “Settings” selezionare l’opzione “Extrusion 2D” dalla tendina “Dataset” nella sezione “Data” in modo che il grafico punti al gruppo di soluzioni corretto;
- A questo punto scegliere i sottonodi più adatti (in questo caso tutti i grafici tridimensionali includono il sottonodo “Surface” in quanto fornisce un’immagine chiara e intuitiva di quello che effettivamente succede nel sistema) alle esigenze simulate. In riferimento a “Surface”, inserire nel campo “Expression” dell’omonima sezione il nome variabile corrispondente alla grandezza fisica che si vuole riprodurre (come avviene per i grafici monodimensionali).

Dato che le variabili hanno un valore che cambia sia spazialmente sia temporalmente, è possibile aggiungere nel post-processing un’animazione che permetta di mostrare come varino tali variabili nel terreno nell’intervallo di tempo scelto per la simulazione. Ecco come:

- Selezionare dal menù “Export” l’opzione “Animation” e poi l’opzione “Player” per creare un sottonodo “Animation” che viene rinominato, sempre attraverso il campo “Label”, in base alla grandezza fisica a cui l’animazione fa riferimento.
- Nella sezione “Scene”, scegliere all’interno della tendina “Subject” il grafico che riproduce l’andamento di quella grandezza (all’interno della tendina vi sono i nomi inseriti dall’utente per nominare ogni grafico);
- Nella sezione “Advanced” togliere la selezione su “Synchronize scales between frames” per rendere più evidenti le variazioni all’interno del sistema della variabile dipendente in oggetto.
- Cliccare, infine, sul pulsante “Play” nella sezione “Graphics” per avviare l’animazione.

4.4 Risultati

I risultati grafici e quantitativi che il software produce a valle della simulazione sono riportati dalla **Figura 4.5** alla **Figura 4.14**.

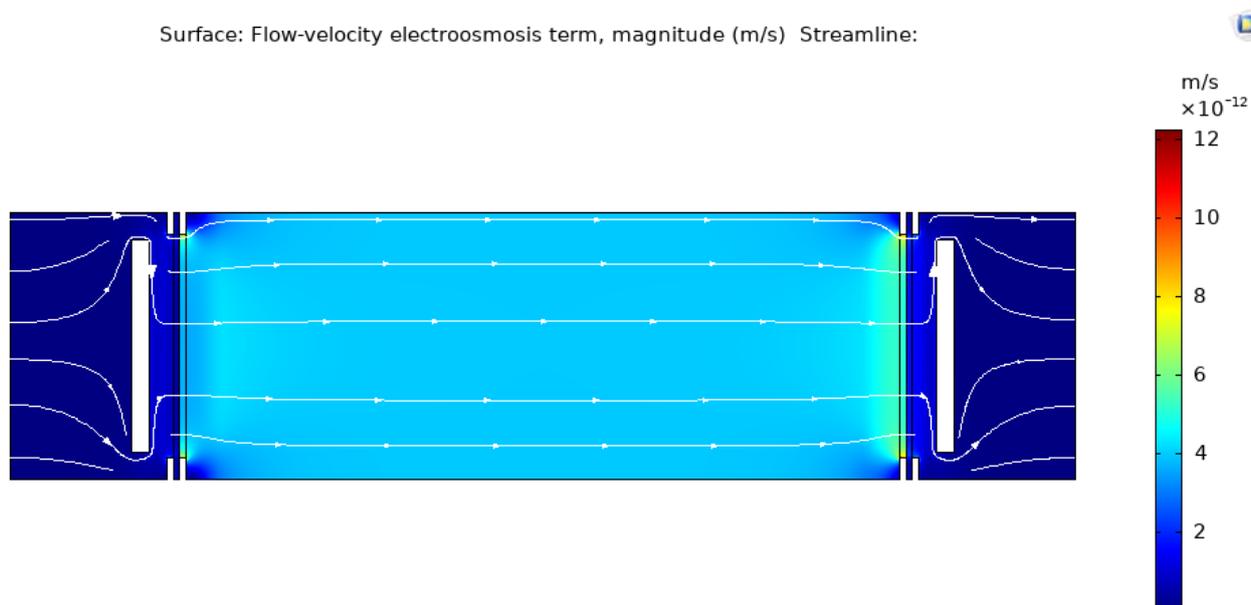


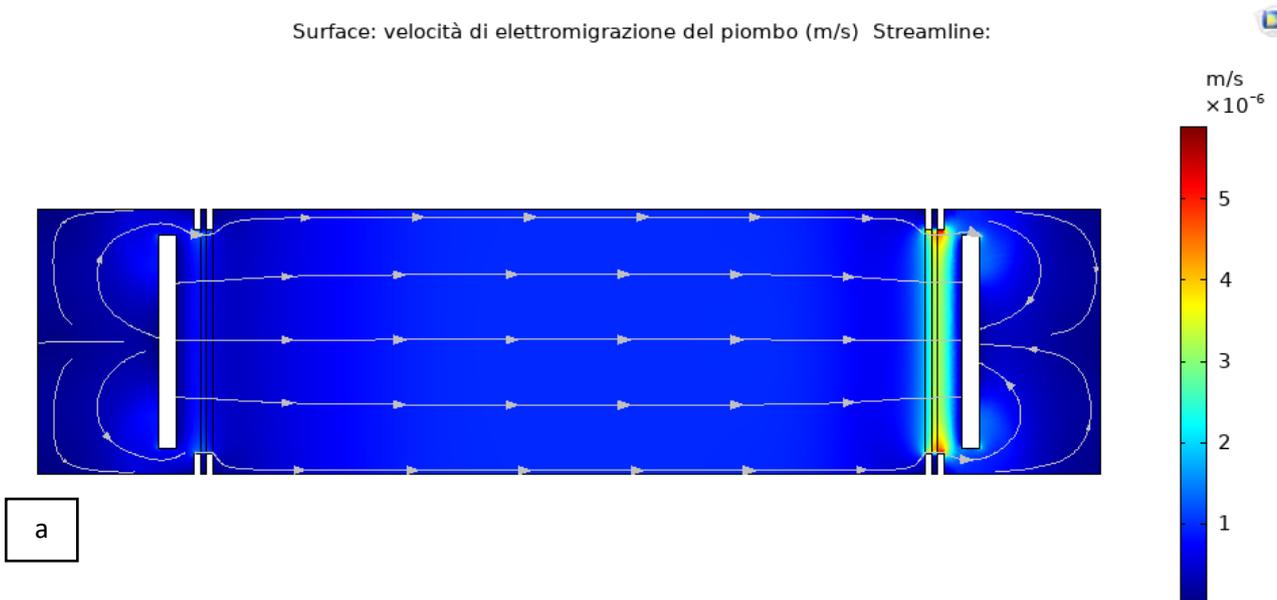
Figura 4.5. Flusso elettrosmotico sviluppatosi all'interno della cella elettrolitica osservato nel sistema bidimensionale durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4.

In particolare, la **Figura 4.5** mostra l'andamento e la direzione del flusso elettrosmotico, ovvero il movimento dell'acqua contenuta nei pori del mezzo poroso, applicando un potenziale costante di 20 V all'anodo e un potenziale nullo al catodo. Come è possibile notare dalla distribuzione delle frecce bianche e dai colori del sistema, tale flusso si genera a causa del potenziale imposto agli elettrodi e si sposta dall'anodo verso il catodo dato il valore negativo del potenziale zeta (Capitolo 2.1.1).

Dalla legenda del grafico si può osservare inoltre che si ha un valore nullo (rappresentato dal colore blu) del flusso elettrosmotico nella maggior parte dello spazio riservato alle camere elettrolitiche, mentre nell'immediata prossimità delle pareti degli elettrodi che si affacciano sul campione e nel campione stesso si stabilisce un valore pressoché costante della velocità di elettrosmosi che si attesta ad un valore medio di circa $5 \cdot 10^{-12}$ m/s (Kebria et al., 2016; Wick et al., 2007).

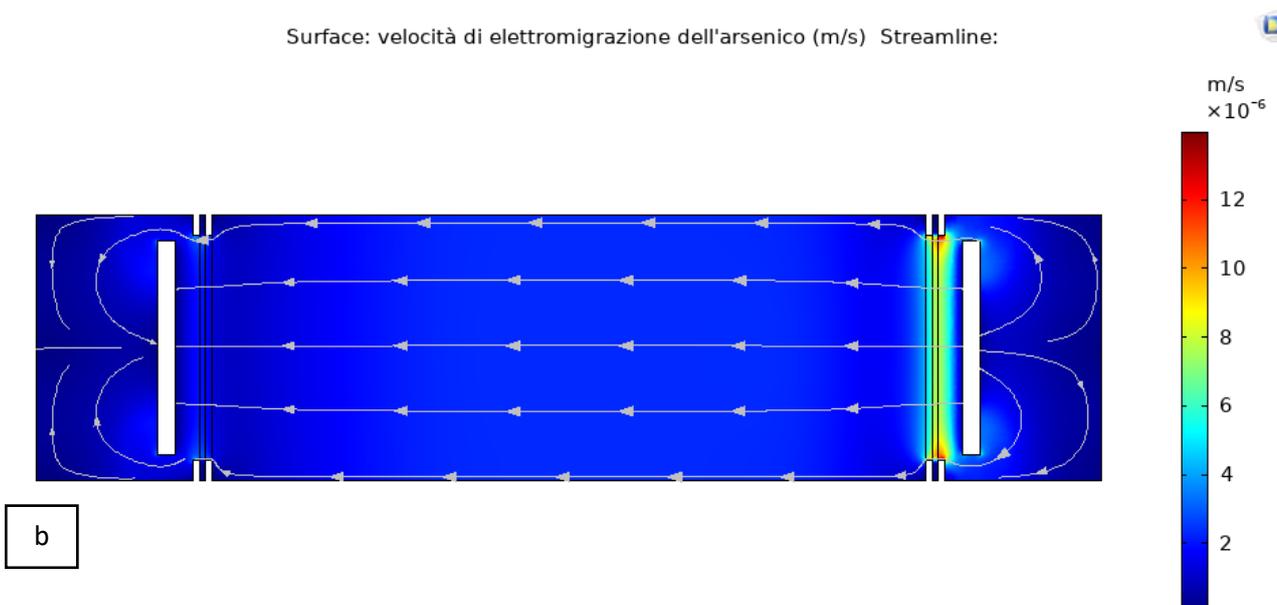
Per quanto riguarda il trasporto delle specie chimiche presenti nel sistema, è l'unico meccanismo responsabile del movimento verso il catodo del fenantrene in quanto è una specie chimica priva di carica elettrica e su cui quindi la presenza di un campo elettrico non ha alcun effetto. In riferimento invece agli ioni carichi, la direzione naturale del flusso elettrosmotico favorisce l'accumulo dei cationi del piombo nella camera elettrolitica che ospita il catodo, mentre si oppone al trasporto degli anioni dell'arsenico verso l'anodo.

Surface: velocità di elettromigrazione del piombo (m/s) Streamline:



a

Surface: velocità di elettromigrazione dell'arsenico (m/s) Streamline:



b

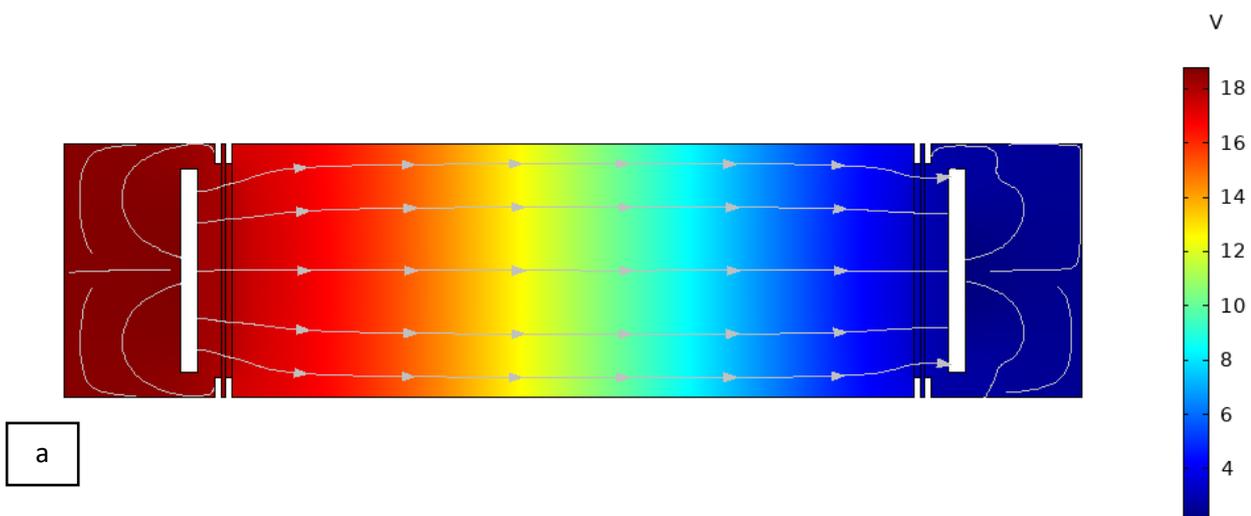
Figura 4.6. Velocità di elettromigrazione (a) del piombo e (b) dell'arsenico durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4.

In **Figura 4.6** viene mostrato, invece, l'altro meccanismo principale di trasporto, ovvero l'elettromigrazione. Come già ampiamente detto, tale meccanismo coinvolge solamente le specie cariche (in questo caso piombo e arsenico) e risulta predominante rispetto all'elettrosmosi (con valori che si aggirano intorno ai 10^{-6} m/s, cioè circa sei ordini di grandezza in più rispetto all'elettrosmosi stessa) (Wick et al., 2007; Yang et al., 2014). Questo vuol dire che il meccanismo di trasporto dell'elettromigrazione ha un'intensità molto più elevata rispetto all'elettrosmosi che quindi risulta essere quasi trascurabile ai fini del movimento sia dei contaminanti

dotati di carica sia dei contaminanti apolari, visto la bassa velocità del flusso elettrosmotico, all'interno del mezzo poroso.

Un'altra differenza tra i due fenomeni risiede nel fatto che non esiste un unico valore di velocità di elettromigrazione all'interno del sistema, ma tale velocità dipende dalla specie carica in oggetto in base alle sue caratteristiche di diffusione, numero di carica e mobilità ionica. In particolare la velocità di elettromigrazione dell'arsenico sarà maggiore in modulo rispetto al piombo perché il numero di carica è maggiore: è, infatti, pari a 3 in confronto a 2 del piombo. A fronte della predominanza dell'elettromigrazione, il piombo e l'arsenico si muovono molto più rapidamente, si accumulano in minor tempo nelle soluzioni elettrolitiche e di conseguenza hanno una maggiore efficienza di rimozione rispetto al fenantrene. L'unica cosa da ricordare per quanto riguarda l'arsenico è che questo, considerando il contributo di entrambi i meccanismi, potrebbe essere soggetto a fenomeni di ritrascinamento all'interno del campione di suolo in quanto la specie è trasportata sia verso l'anodo, per il fenomeno di elettromigrazione, sia verso il catodo, per il fenomeno di elettrosmosi (Yang et al., 2014).

Surface: Electrolyte potential (V) Streamline: Electrolyte current density vector



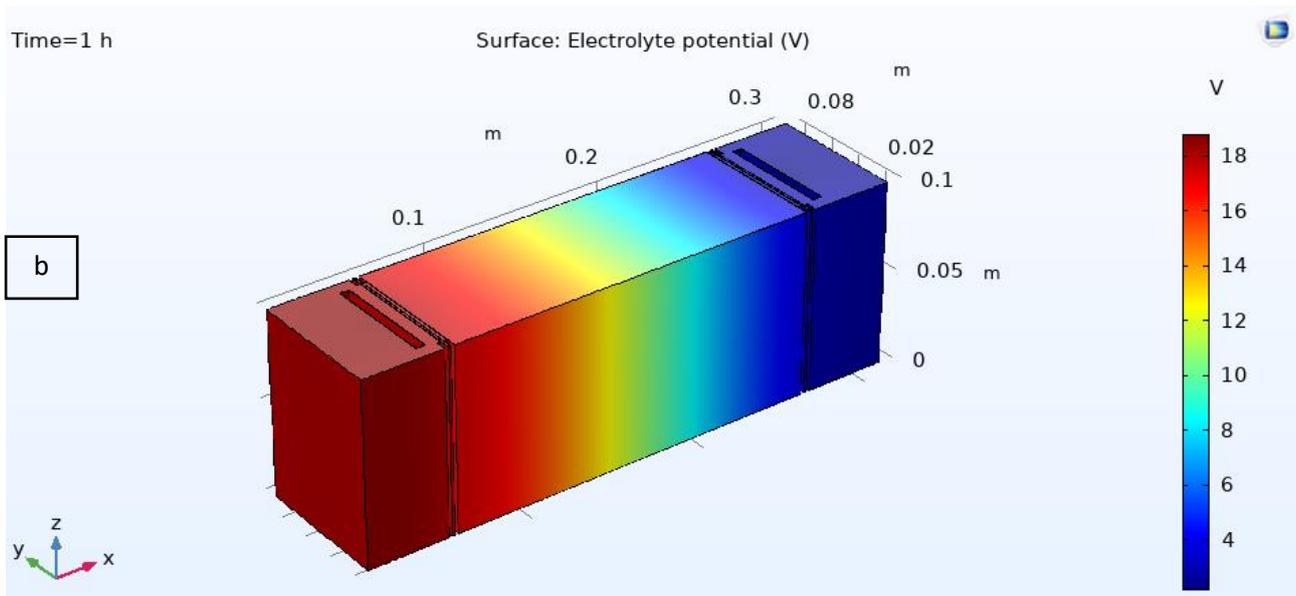


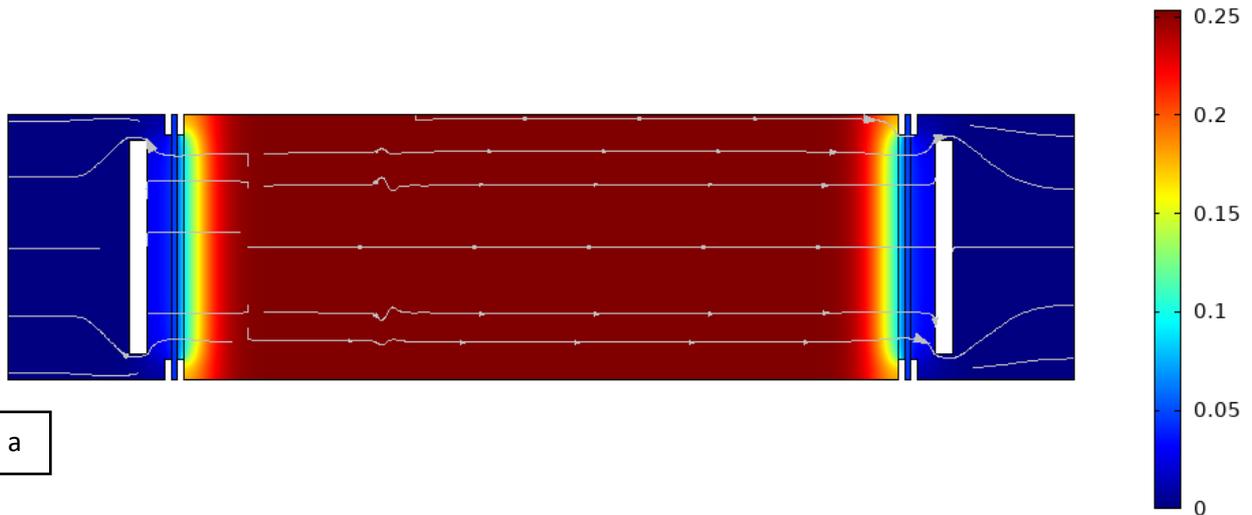
Figura 4.7. Gradiente di potenziale elettrico (in V) sviluppatosi all'interno della cella elettrolitica osservato (a) nel sistema bidimensionale e (b) in quello tridimensionale durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4.

La **Figura 4.7**, invece, rappresenta l'andamento del potenziale elettrico all'interno del sistema generato dalla differenza di potenziale che esiste tra gli elettrodi fissando un potenziale di 20 V all'anodo e un potenziale nullo al catodo. Il gradiente di colore che è possibile osservare in **Figura 4.7** mostra come il potenziale si distribuisce nel sistema variando da un valore massimo di circa 20 V all'anodo a un valore nullo al catodo, ottenendo così una differenza di potenziale all'interno del sistema di circa 20 V.

Dopo aver mostrato i grafici rappresentanti i diversi meccanismi che si manifestano nel suolo per via dell'applicazione dell'elettrocinesi, è possibile passare alla visualizzazione delle distribuzioni di concentrazione relative alle diverse specie chimiche presenti nel sistema derivanti dal contributo di tali meccanismi.

Time=12 h

Species 2fen: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



Time=12 h

Surface: Concentration (mol/m³)

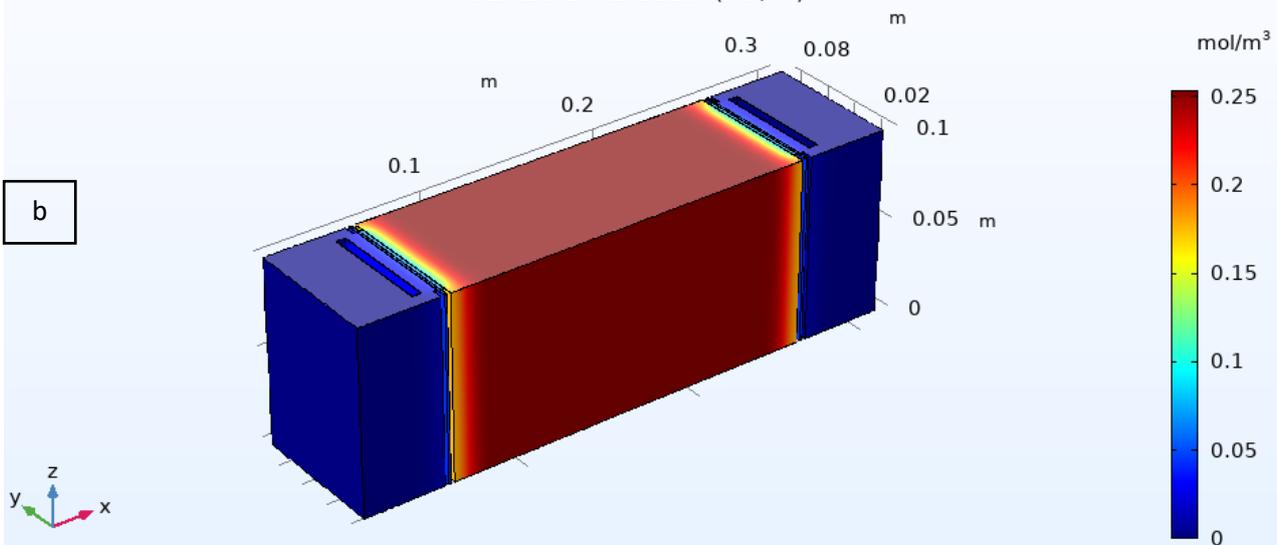


Figura 4.8. Distribuzione della concentrazione di fenantrene all'interno (a) del sistema bidimensionale e (b) di quello tridimensionale durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4.

La **Figura 4.8** rappresenta la variazione di concentrazione relativa al fenantrene nel processo di elettrocinesi condotto applicando un potenziale costante di 20 V all'anodo e un potenziale nullo al catodo. Il fenantrene è un composto organico appartenente alla famiglia degli idrocarburi policiclici aromatici ed è quindi una specie chimica apolare il cui trasporto è influenzato unicamente dal movimento dell'acqua all'interno del mezzo poroso, cioè dall'elettrosmosi. Dato che tale fenomeno ha un'intensità estremamente inferiore rispetto all'elettromigrazione, la velocità con cui il fenantrene si muove verso il catodo e con cui si accumula nella camera ospitante il catodo stesso è altrettanto inferiore (se non quasi nulla viste le bassissime velocità che caratterizzano il flusso elettrosmotico) rispetto a quella relativa sia al piombo sia all'arsenico. Per

dimostrare quanto sia difficile raggiungere una rimozione significativa del fenantrene e quanto sia necessario molto più tempo rispetto alle due specie cariche per raggiungerla, sono state condotte delle simulazioni aggiuntive applicando una differenza di potenziale agli elettrodi sempre di 20 V per quattro settimane di processo (672 ore totali). I risultati ottenuti dal punto di vista della rimozione di fenantrene sono riportati in **Figura 4.9**.

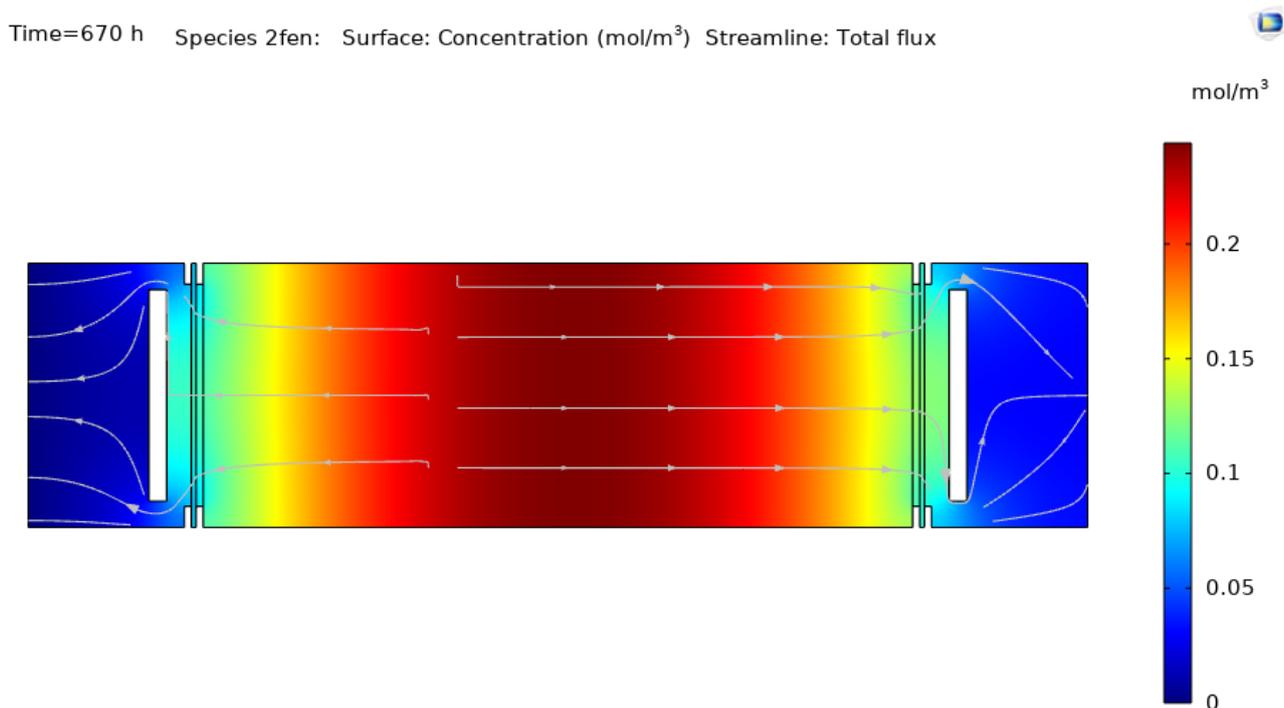


Figura 4.9. Rimozione del fenantrene in 672 ore di processo durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4.

Dalla **Figura 4.9** si nota immediatamente come la maggior parte della concentrazione di fenantrene sia ancora all'interno del comparto suolo della cella elettrolitica nonostante il processo di bonifica tramite elettrocinesi sia stato applicato per quasi un mese di tempo. È possibile osservare comunque che la contaminazione organica si sta portando verso il catodo dove inizia pian piano ad accumularsi (si guardi la sfumatura di blu più scura nell'anodo rispetto a quella più chiara nel catodo che denota proprio una maggior concentrazione presente al suo interno). Nell'immagine si può vedere inoltre che parte di tale contaminazione si muove anche verso l'anodo, anche se in basse quantità: questo potrebbe essere spiegato dal fatto che il punto in cui si ha questa inversione di direzione che spinge il fenantrene nella camera anodica corrisponde proprio alla posizione in cui si stabilisce il salto del pH. Tale posizione produce, infatti, un accumulo delle specie trasportate (Paz-garcía et al., 2011) e, essendo il fenantrene una sostanza apolare il cui movimento è causato solamente dall'elettrosmosi, il fatto che tale meccanismo abbia basse velocità non permette al fenantrene stesso di superare questa zona di accumulo che quindi torna indietro (situazione che invece non si verifica per le due specie cariche viste le alte velocità del fenomeno di elettromigrazione).

In generale, quindi, l'efficienza di rimozione del fenantrene è di gran lunga inferiore rispetto a quella delle due specie cariche in quanto in 12 ore di simulazione la concentrazione di fenantrene che si trova ancora nel mezzo poroso è pressoché pari a quella iniziale, a differenza di quello che avviene per il piombo (rispetto a quest'ultimo, infatti, il campione di suolo risulta bonificato per circa il 50% del suo volume) e per l'arsenico (per cui il campione di terreno risulta bonificato per circa i 2/3 del suo volume) che sono rimossi in buona parte dal suolo, come mostrato in **Figura 4.10** e **Figura 4.11**.

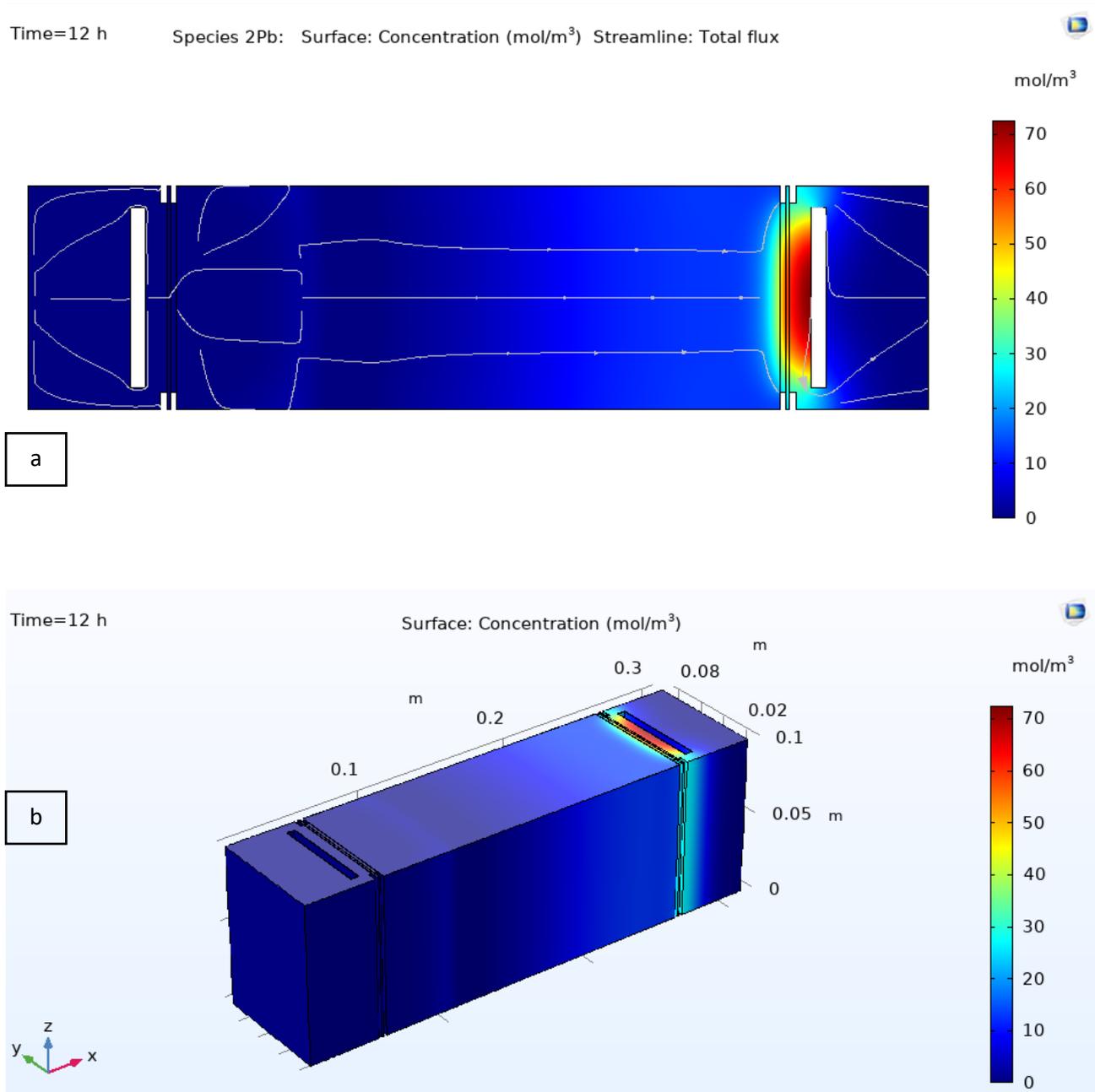


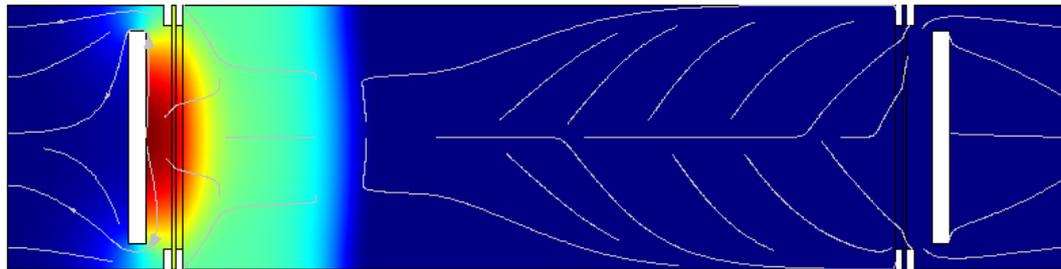
Figura 4.10. Distribuzione della concentrazione di piombo all'interno (a) del sistema bidimensionale e (b) di quello tridimensionale durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4.

Time=12 h

Species 2As: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



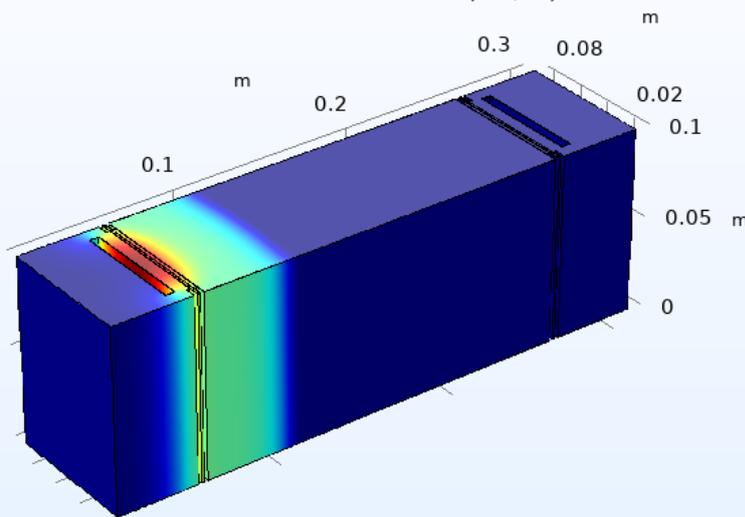
a

Time=12 h

Surface: Concentration (mol/m³)



mol/m³



b

Figura 4.11. Distribuzione della concentrazione di arsenico all'interno (a) del sistema bidimensionale e (b) di quello tridimensionale durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4.

Essi hanno una velocità di flusso all'interno del suolo maggiore rispetto al fenantrene in quanto il loro movimento è causato sia dal flusso elettrosmotico sia dal fenomeno di elettromigrazione che interagiscono tra loro in maniera differente in base alla specie contaminante, come è spiegato di seguito.

Per quanto riguarda il piombo nello specifico (**Figura 4.10**), esso è una specie cationica per cui la direzione del suo trasporto è verso il catodo che coincide anche con la direzione dell'elettrosmosi, essendoci un potenziale zeta negativo, per cui i due fenomeni si sommano favorendo ulteriormente la rimozione del piombo stesso. Come è possibile notare sempre dalla stessa figura, è possibile ottenere una rimozione pressoché completa del piombo in 12 ore di processo; tuttavia, come già detto precedentemente, il lavoro

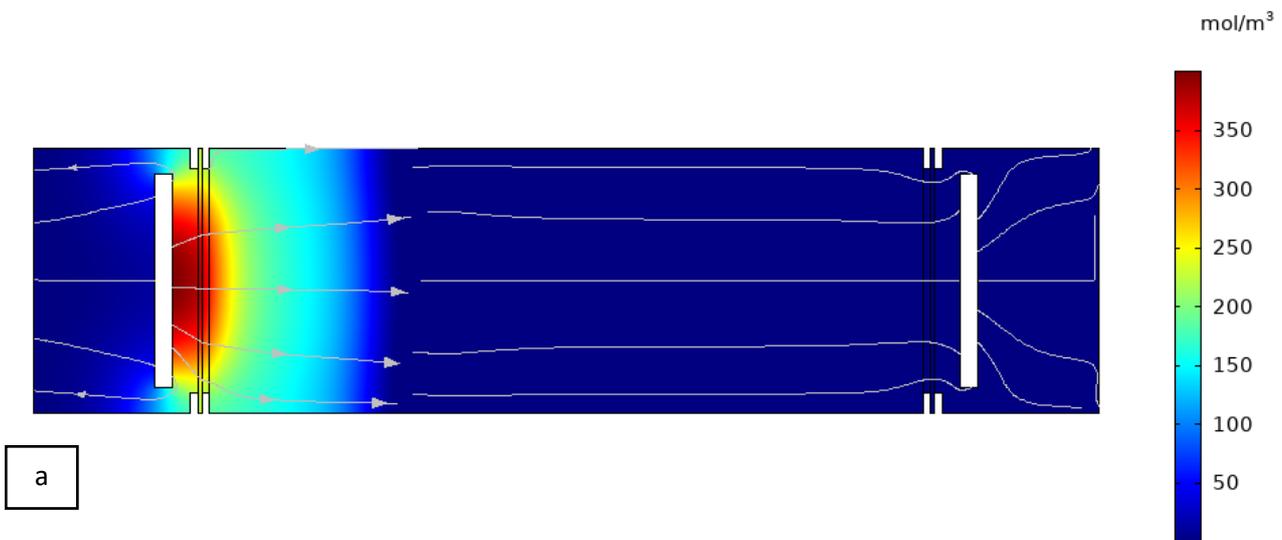
in oggetto non prende in considerazione il tempo necessario affinché il piombo possa essere desorbito dalla superficie delle particelle solide, ma viene assunto che sia già disciolto nell'acqua interstiziale all'interno dei pori del mezzo e pronto per il trasporto: per cui, nella realtà, il tempo impiegato per raggiungere un'efficienza di rimozione elevata del piombo stesso sarà per forza maggiore.

Passando invece all'arsenico (**Figura 4.11**), presente in soluzione in forma anionica, questo è attratto dall'anodo per cui la direzione della relativa velocità di elettromigrazione è opposta rispetto al flusso elettrosmotico che quindi ne diminuisce l'intensità, anche se di poco. Allo stesso tempo, però, l'arsenico è un anione trivalente quindi con un numero di carica maggiore rispetto al piombo (bivalente) e quindi anche la sua velocità di elettromigrazione sarà maggiore (come già mostrato dalla **Figura 4.6**). Tuttavia l'efficienza di rimozione dell'arsenico potrebbe essere influenzata negativamente dall'elettrosmosi che si oppone al suo movimento producendo degli effetti di ritrascinamento all'interno del terreno tanto che, in particolari condizioni (come in mezzi a bassissima permeabilità o costituiti a prevalenza di argilla dove l'elettrosmosi ha una maggiore intensità e quindi una maggiore influenza anche sul movimento delle specie cariche, oltre che su quelle apolari), è possibile ritrovare parte della concentrazione dell'arsenico stesso anche nel comparto catodico, oltre che in quello anodico come è giusto che sia. Visto il particolare comportamento che l'arsenico potrebbe assumere, sarebbe utile introdurre diverse soluzioni costruttive e accorgimenti per evitare che il terreno sia soggetto ad un'eventuale ricontaminazione, in aggiunta, a concentrazione maggiore (perché prima di essere spinto nuovamente nel mezzo si è accumulato, e quindi concentrato, nella relativa soluzione elettrolitica) dello stesso anione. Tali soluzioni potrebbero essere:

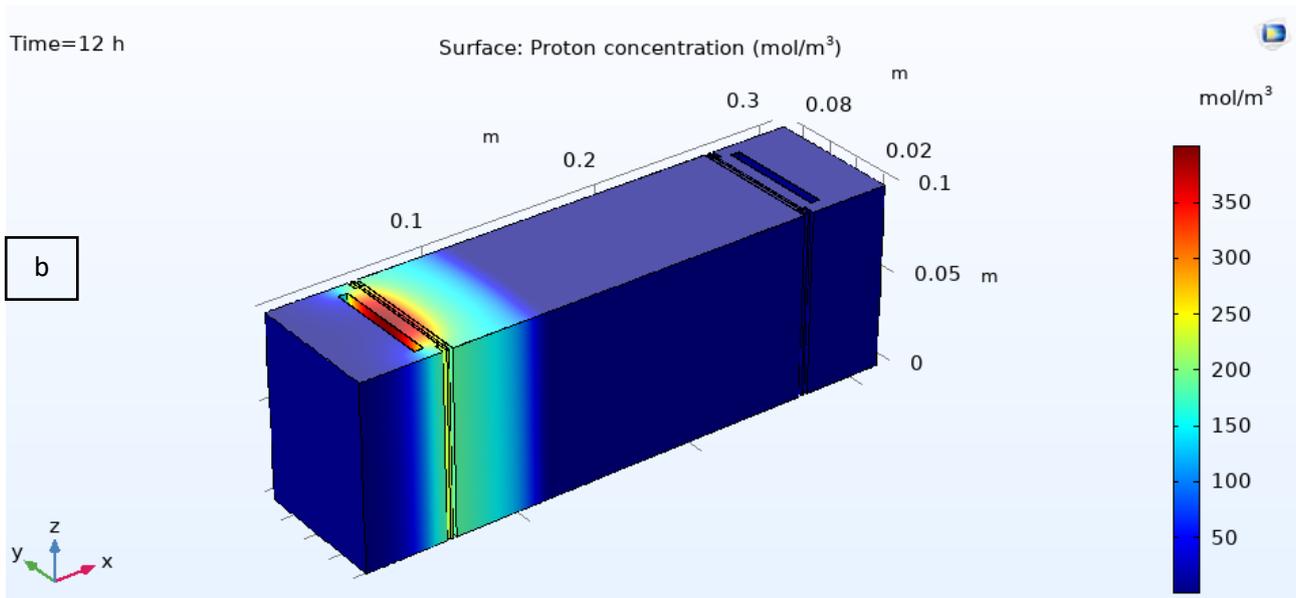
- Sostituzione dell'acqua presente nella camera anodica con un altro elettrolita che permetta di trattenere all'interno della camera stessa l'arsenico che col tempo si accumula;
- Un sistema di raccolta in continuo all'interno della camera anodica in modo che la contaminazione che qui si accumula non abbia la possibilità di tornare verso il terreno da cui è stata appena rimossa a causa del flusso elettrosmotico.

Dopo avere dettagliato il movimento dei contaminanti nel campione di suolo, si passa ad analizzare le reazioni di elettrolisi dell'acqua che avvengono sulle superfici degli elettrodi e l'andamento del pH che ne consegue.

Time=12 h Species 2H: Surface: Proton concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



a



b

Figura 4.12. Distribuzione della concentrazione di ioni H⁺ all'interno (a) del sistema bidimensionale e (b) di quello tridimensionale durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4

Time=12 h Species 2OH: Surface: Hydroxide concentration (mol/m³) Streamline: Total flux

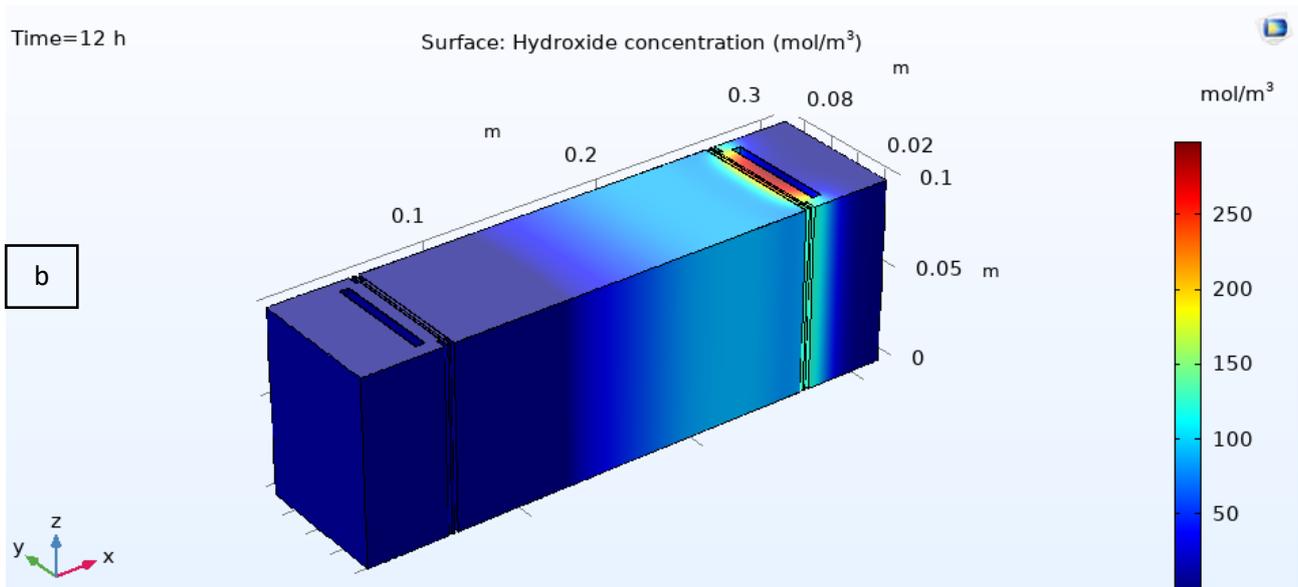
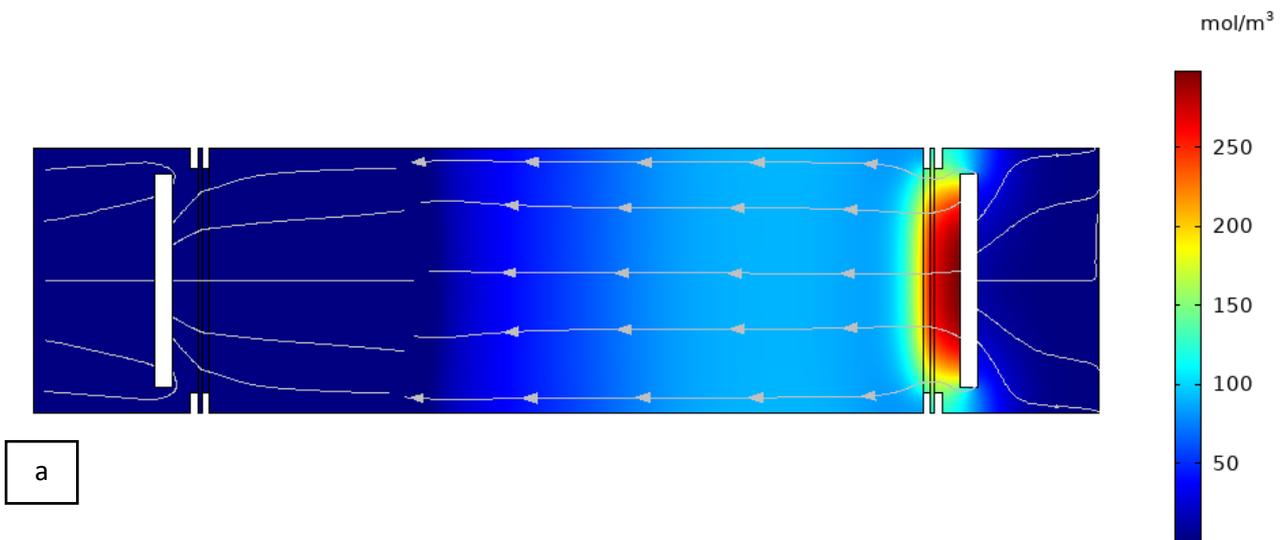
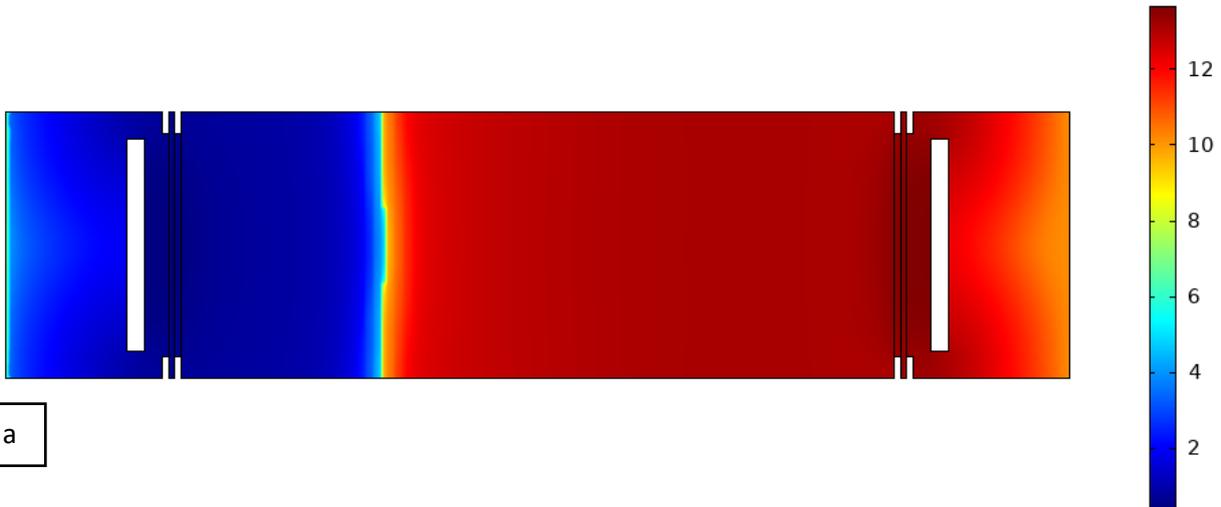


Figura 4.13. Distribuzione della concentrazione di ioni OH⁻ all'interno (a) del sistema bidimensionale e (b) di quello tridimensionale durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4

Time=12 h

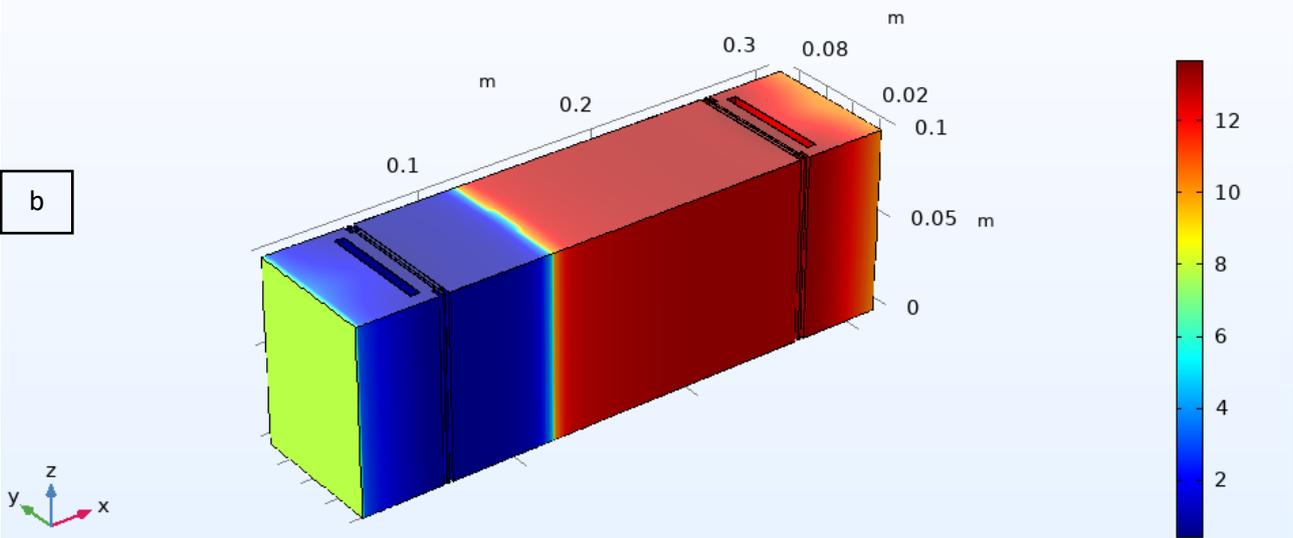
Surface: pH (from proton concentration) (1)



a

Time=12 h

Surface: pH (from proton concentration) (1)



b

Figura 4.14. Andamento del pH all'interno (a) del sistema bidimensionale e (b) di quello tridimensionale durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V nel campione di suolo con porosità di 0,4.

La **Figura 4.12**, **Figura 4.13** e **Figura 4.14** rappresentano rispettivamente la concentrazione degli ioni H^+ , degli ioni OH^- e l'andamento del pH all'interno del campione di suolo.

In particolare, si nota:

- Una maggiore concentrazione dei protoni nell'intorno dell'anodo per via sia della semi-reazione dell'ossidazione dell'acqua ad ossigeno che porta alla produzione di H^+ dalla sua superficie sia per motivi di elettroneutralità. L'anodo, infatti, attrae gli anioni, (arsenico) aumentando la loro concentrazione e la carica negativa in questa parte del sistema. Il modello, grazie all'interfaccia tcd,

compensa l'elevata carica negativa in questa zona con gli ioni H^+ garantendo in questo modo la condizione di elettroneutralità del sistema stesso;

- Una maggiore concentrazione di idrossidi nelle prossimità del catodo a causa sia della riduzione dell'acqua ad idrogeno sia per garantire anche nell'intorno del catodo una condizione di elettroneutralità. In questo caso, infatti, vi è un'elevata concentrazione di carica positiva perché il catodo attira i cationi, ovvero il piombo, e quindi il modello utilizza gli ioni OH^- per compensarla e ottenere una carica nulla all'interno del sistema.

Come conseguenza di questa distribuzione di protoni e idrossidi, anche il pH non è uniforme in tutto il sistema, ma dipenderà ovviamente dalle concentrazioni di H^+ e OH^- : in base a ciò che è stato appena detto, quindi, si otterrà un certo gradiente di pH tra l'anodo e il catodo caratterizzato da valori acidi nell'area circostante l'anodo e valori basici nella zona catodica. I due ambienti, tuttavia, non sono circoscritti esclusivamente agli elettrodi, ma, essendo i protoni e gli idrossidi delle specie cariche, anch'essi sono soggetti al fenomeno dell'elettromigrazione, non che di elettrosmosi, e quindi si distribuiranno anche all'interno del terreno. Di conseguenza gli H^+ si muoveranno verso il catodo e gli OH^- verso l'anodo creando più o meno al centro del terreno stesso una zona di marcata transizione del pH, passando repentinamente da una zona acida, caratterizzata da un pH circa pari a 2, nella metà dell'anodo ad una zona basica, caratterizzata da un pH circa pari a 13, nella metà del catodo.

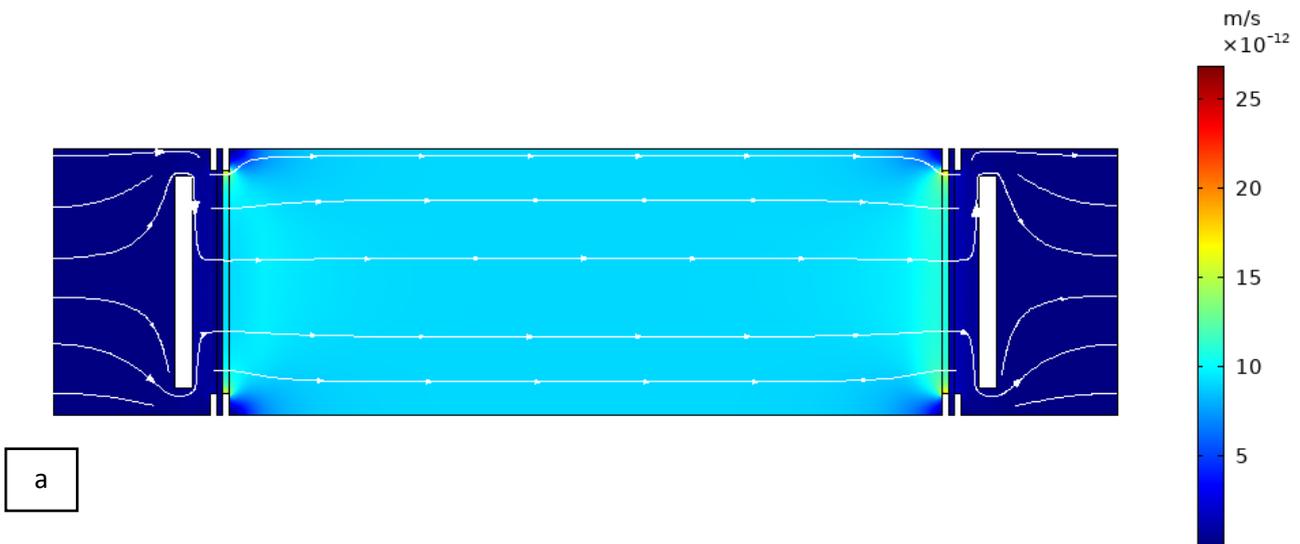
4.5 Simulazioni di confronto

Dopo aver verificato il corretto funzionamento del modello, si è deciso di valutarne le prestazioni anche impostando delle condizioni diverse da quelle di lavoro in modo da confrontarne i risultati e valutare come il modello si comporta.

La prima prova che è stata fatta riguarda la porosità del suolo: le condizioni di lavoro iniziali imponevano una porosità pari a 0,4 considerando le quantità di sabbia fine e argilla presenti nel suolo, quindi per le nuove simulazioni di confronto si è scelto di testare il modello dimezzando a 0,2 la porosità del terreno (assumendo di conseguenza che sia presente una maggiore percentuale di argilla rispetto alla sabbia fine e quindi una minore permeabilità del suolo). I confronti che si eseguono tra terreni a minore e maggiore permeabilità equivalgono a valutare, quindi, le capacità di bonifica della tecnica di elettrocinesi applicata a diverse tipologie di matrici.

Di seguito, la **Figura 4.15**, **Figura 4.16** e **Figura 4.17** riportano i risultati ottenuti dalla variazione della porosità del campione di suolo in termini rispettivamente di velocità di elettrosmosi, di concentrazione del piombo e di concentrazione dell'arsenico (la distribuzione di concentrazione del fenantrene non viene mostrata in quanto la bassa velocità del flusso elettrosmotico non produce un trasporto del fenantrene stesso apprezzabile dal punto di vista grafico).

Surface: Flow-velocity electroosmosis term, magnitude (m/s) Streamline:



Surface: Flow-velocity electroosmosis term, magnitude (m/s) Streamline:

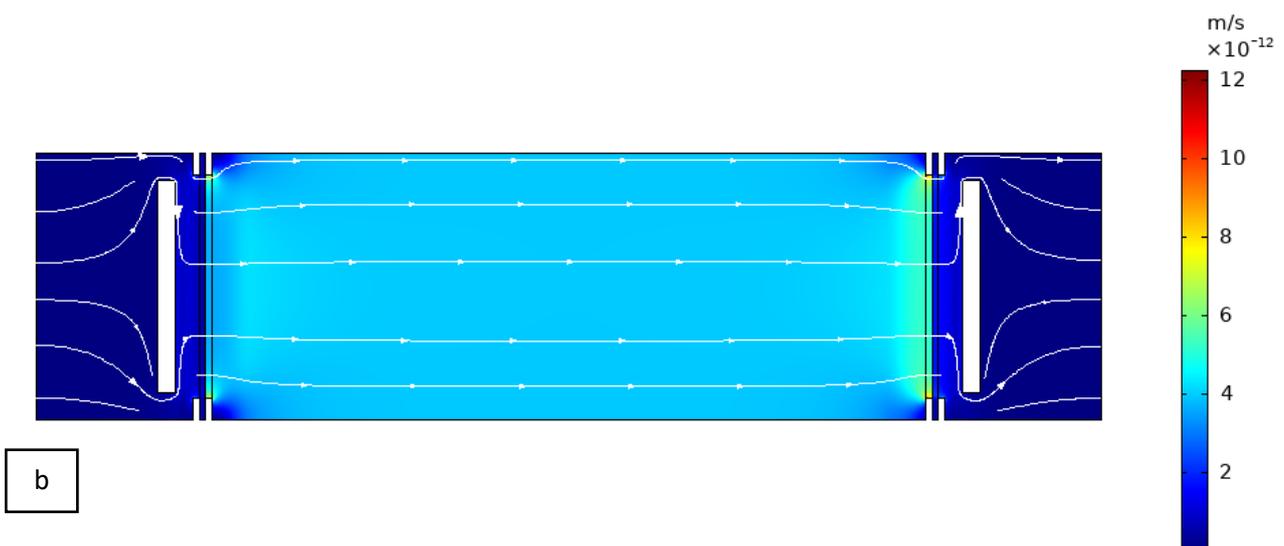


Figura 4.15. Velocità del flusso elettrosmotico nel campione di suolo in base alla sua porosità che è pari a (a) 0,2 e (b) 0,4 durante il processo di elettrocinesi condotto a potenziale costante di 20 V.

Dal grafico mostrato in **Figura 4.15** si evince che a parità di tempo di simulazione si ottiene una maggiore intensità del meccanismo di elettrosmosi nel caso in cui la porosità è uguale a 0,2: il suo valore infatti varia da un valore minimo di $4 \cdot 10^{-12}$ m/s a porosità 0,4 ad un valore massimo di 10^{-11} m/s a porosità 0,2. In questa condizione di conseguenza l'acqua interstiziale si muove più rapidamente verso il catodo e con lei, quindi, anche le sostanze neutre in essa disciolte (fenantrene). Tale comportamento rispecchia i risultati riportati nella letteratura per cui la tecnica di risanamento dell'elettrocinesi è più efficace dal punto di vista del

fenomeno di elettrosmosi se applicata ai mezzi porosi meno permeabili (Alcántara et al., 2010; Cox et al., 2018; Wick et al., 2007; W. Xu et al., 2010).

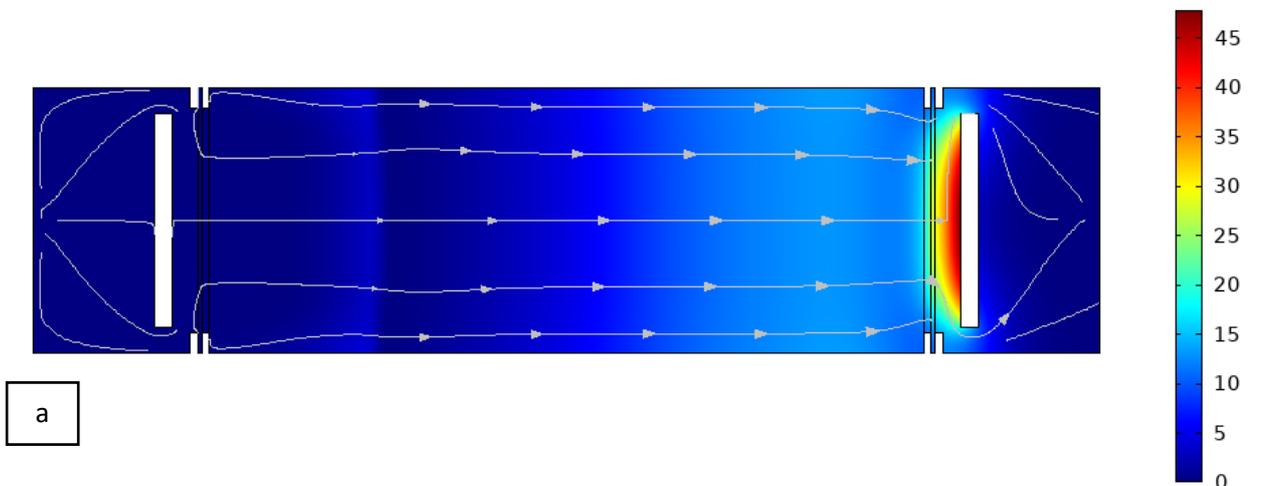
Se, invece, si analizzano i grafici della distribuzione di piombo, che sono mostrati in **Figura 4.16**, si può notare che il piombo ha un comportamento diverso. Infatti, nonostante all'interno del campione di suolo a porosità pari a 0,2 si ottengano più alte velocità del flusso elettrosmotico, risulta un maggiore accumulo di piombo nel catolita nel caso con porosità 0,4 (71 mol/m^3) piuttosto che in quella con porosità 0,2 (46 mol/m^3). Tale comportamento è imputabile al fatto che il movimento del piombo all'interno del sistema, oltre ad essere influenzato dall'elettrosmosi, è causato anche dal meccanismo di elettromigrazione: il suo trasporto complessivo, quindi, è ottenuto dalla somma dei due contributi che, oltretutto, hanno anche la stessa direzione in quanto il piombo è un catione e quindi si muove verso il catodo. Tuttavia il processo di elettromigrazione è caratterizzato da un'intensità che è maggiore di circa sei ordini di grandezza rispetto a quella del flusso elettrosmotico (come mostrato nella **Figura 4.5** e **Figura 4.6**) quindi, nonostante quest'ultimo abbia una velocità maggiore man mano che diminuisce la porosità del mezzo, la mobilità ionica (calcolata dall'eq. (47)), da cui dipende invece l'elettromigrazione (calcolata dall'eq. (9)), aumenta all'aumentare della porosità in quanto essa è in proporzione diretta con il coefficiente di diffusione che, appunto, aumenta all'aumentare della porosità, come si può vedere dall'eq. (46). Quindi essendo l'elettromigrazione il fenomeno predominante, come già detto in precedenza, la sua maggiore intensità nel caso della porosità raddoppiata (si passa infatti da un valore minimo di $3 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ per porosità di 0,2 ad un valore massimo di 10^{-6} m/s per porosità di 0,4) sovrasta la maggiore velocità dell'elettrosmosi nel caso della porosità dimezzata, per cui alla fine si ottiene un maggiore accumulo di piombo per terreni più permeabili.

Time=12 h

Species 2Pb: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³

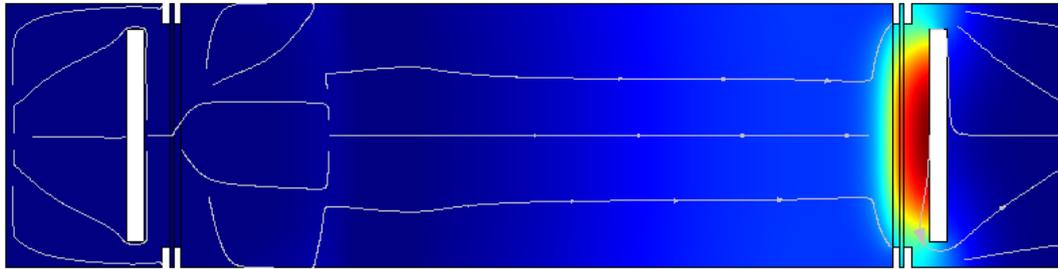
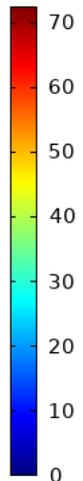


Time=12 h

Species 2Pb: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



b

Figura 4.16. Distribuzione della concentrazione di piombo nel campione di suolo in base alla sua porosità che è pari a (a) 0,2 e (b) 0,4 durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V.

Un ragionamento più complicato deve essere fatto nei riguardi dell'arsenico che, essendo presente in soluzione in forma anionica, si muove verso l'anodo ovvero nella direzione opposta rispetto al flusso elettrosmotico il quale, in teoria, ne contrasta il movimento e quindi ne diminuisce la rimozione trascinandolo nuovamente all'interno del campione. Tuttavia alla luce di tali interazioni e delle simulazioni fatte si ottiene anche in questo caso un maggiore accumulo dell'arsenico nel caso in cui la porosità è uguale a 0,4 (133 mol/m³) piuttosto che a 0,2 (80 mol/m³) per via della maggiore intensità del fenomeno di elettromigrazione in risposta alla maggiore permeabilità del suolo (si passa infatti da un valore minimo di $8 \cdot 10^{-7}$ m/s per porosità di 0,2 ad un valore massimo di $2 \cdot 10^{-6}$ m/s per porosità di 0,4).

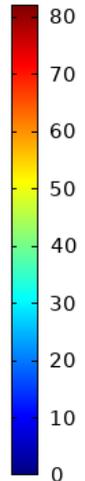
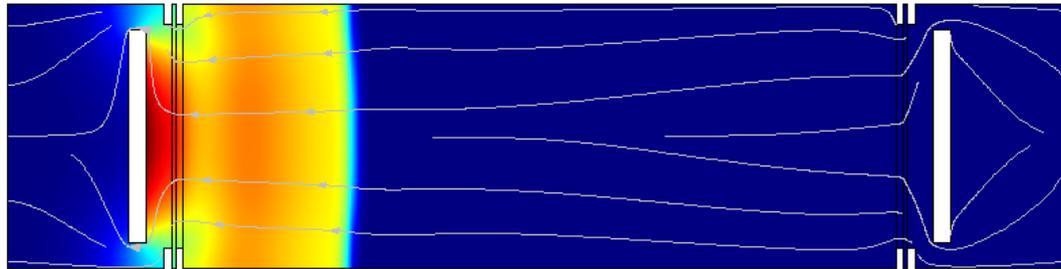
Le diverse distribuzioni di concentrazione dell'arsenico all'interno del sistema dovute ai diversi valori di porosità assegnati al campione di suolo sono riportate in **Figura 4.17**.

Time=12 h

Species 2As: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



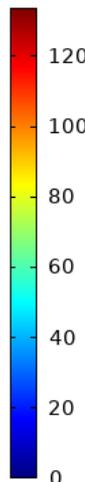
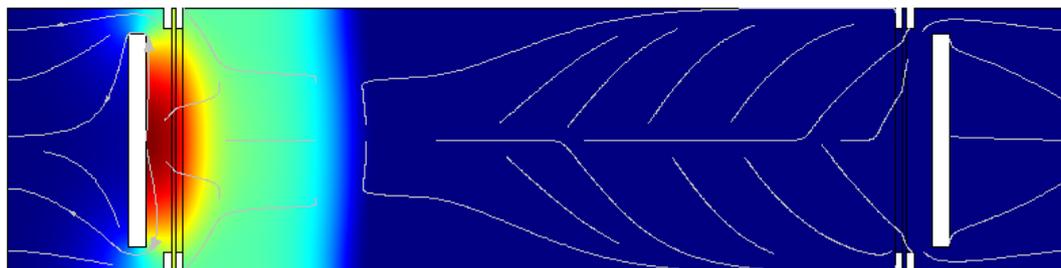
a

Time=12 h

Species 2As: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



b

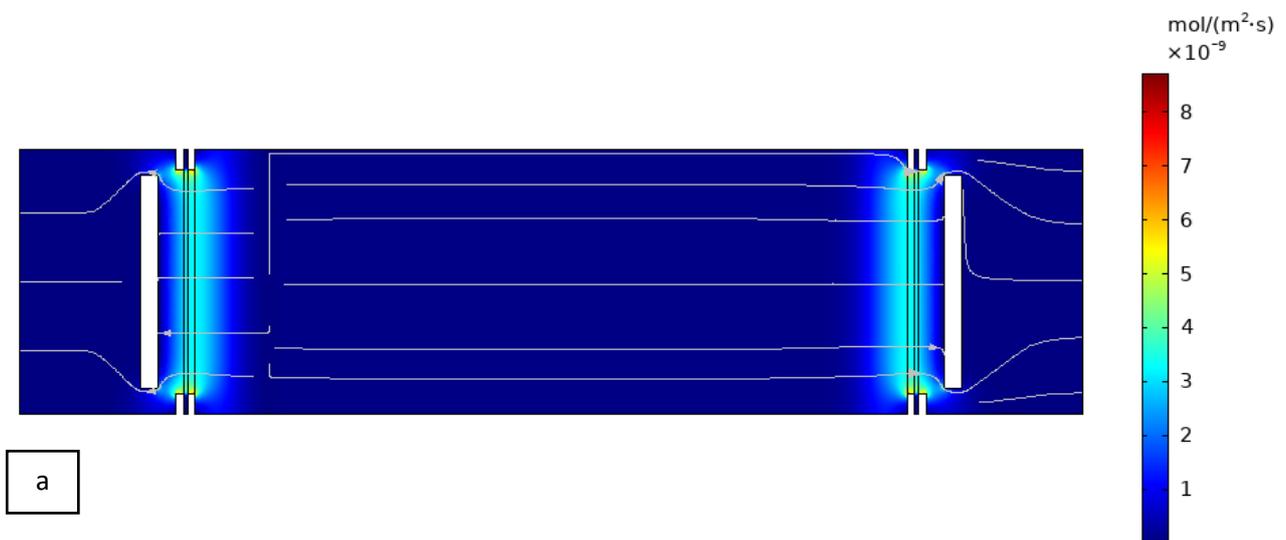
Figura 4.17. Distribuzione della concentrazione di arsenico nel campione di suolo in base alla sua porosità che è pari a (a) 0,2 e (b) 0,4 durante il processo di elettrocinesi condotto ad un potenziale costante di 20 V.

Dall'analisi effettuata sui confronti derivanti dalle variazioni di porosità del terreno si evince, quindi, che l'elevata differenza di velocità tra i due meccanismi di trasporto si traduce nel fatto che l'elettrosmosi ha poca influenza sulla rimozione dei contaminanti, in particolar modo nei confronti del fenantrene per il quale rappresenta l'unico processo di depurazione essendo questo un contaminante apolare. Anche nei riguardi delle specie cariche, comunque, l'aumento dell'intensità dell'elettrosmosi al diminuire della porosità del mezzo non interviene significativamente nel loro trasporto e quindi neanche nella loro rimozione finale.

Un altro confronto riguarda invece il potenziale: il potenziale elettrico costante iniziale che è stato imposto agli elettrodi è pari a 20 V quindi, in questo caso, sono state condotte due prove, la prima dimezzando il potenziale a 10 V e la seconda aumentandolo a 50 V (in questo frangente non vi è alcuna supposizione a livello di composizione e di caratteristiche del terreno, ma si assume solamente una diversa alimentazione). Tali confronti, quindi, sono utili per valutare le capacità di bonifica della tecnica di elettrocinesi sotto diverse condizioni di alimentazione.

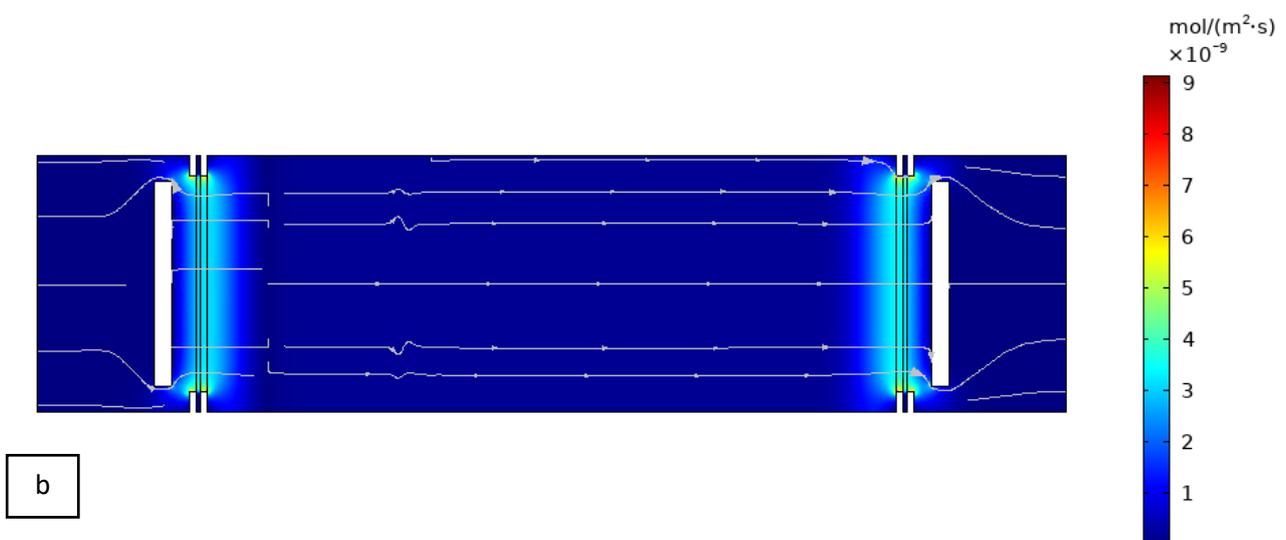
Nella **Figura 4.18**, **Figura 4.19** e **Figura 4.20** sono riportate le variazioni di concentrazione delle diverse specie inquinanti a seguito delle modifiche riguardanti il potenziale elettrico.

Time=12 h Species 2fen: Surface: Total flux magnitude (mol/(m²*s)) Streamline: Total flux



a

Time=12 h Species 2fen: Surface: Total flux magnitude (mol/(m²*s)) Streamline: Total flux



b

Time=12 h Species 2fen: Surface: Total flux magnitude (mol/(m²*s)) Streamline: Total flux

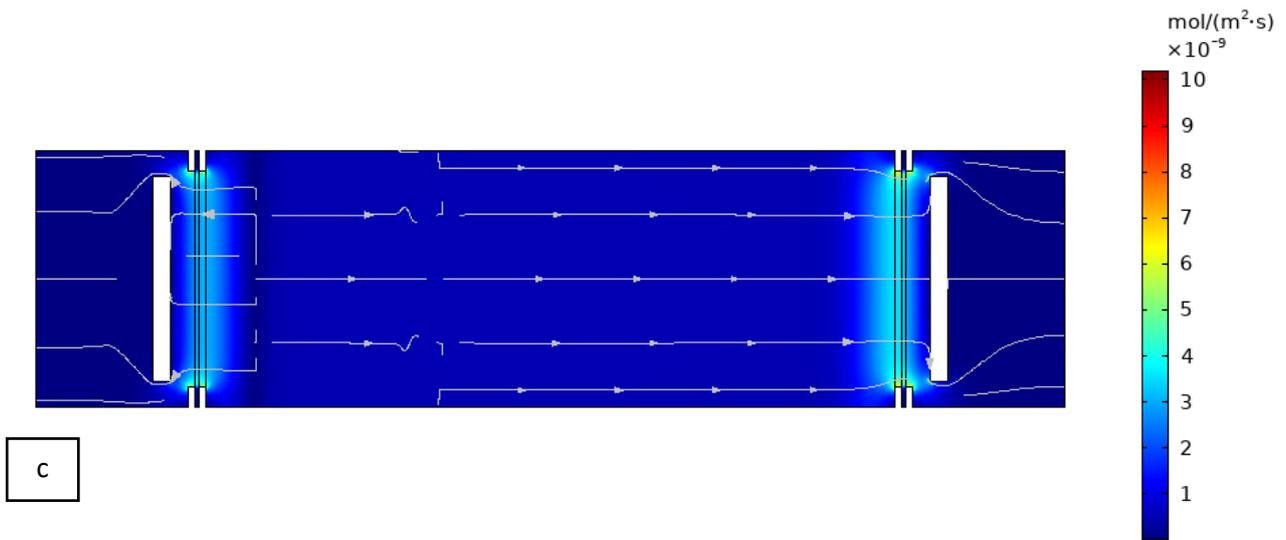
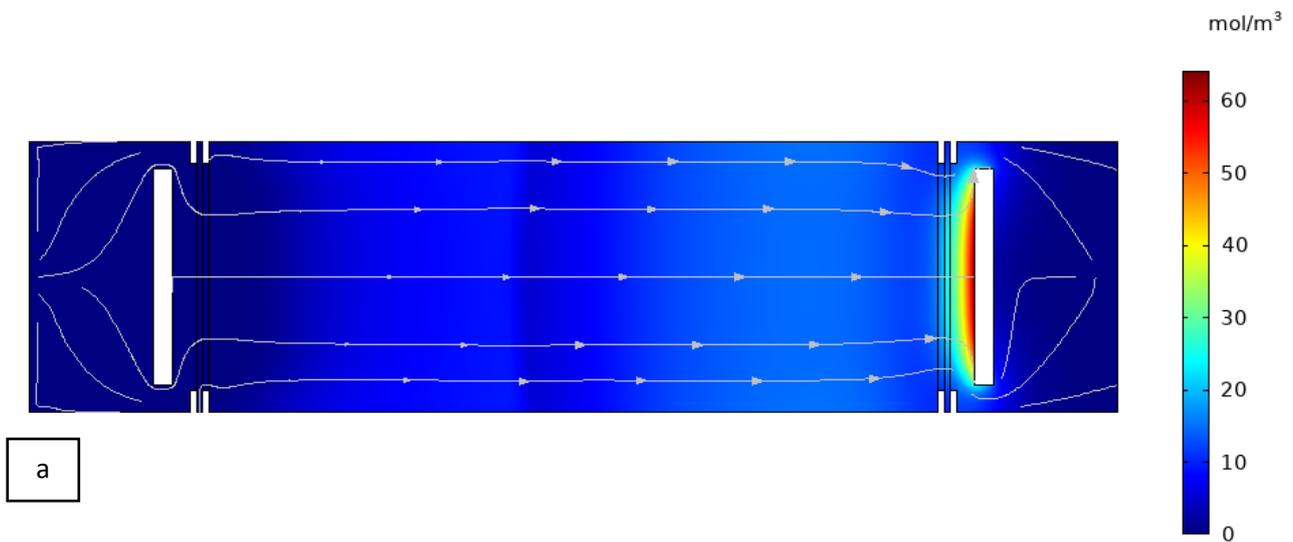


Figura 4.18. Flusso molare del fenantrene nel campione di suolo in base al potenziale imposto agli elettrodi che è pari a (a) 10 V, (b) 20 V e (c) 50 V nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

Time=12 h Species 2Pb: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux

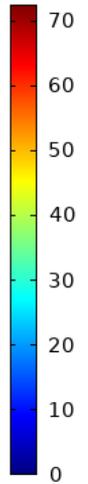
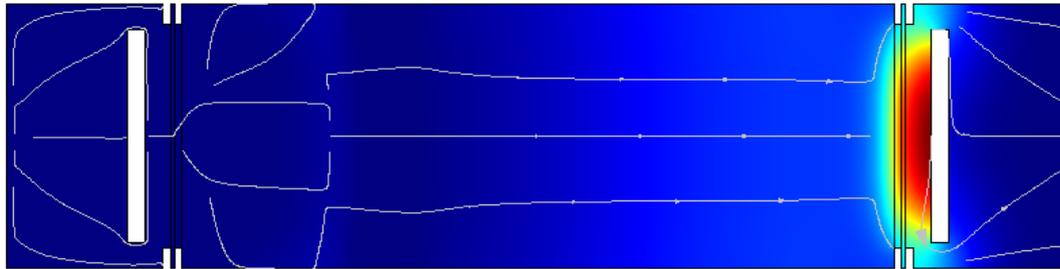


Time=12 h

Species 2Pb: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



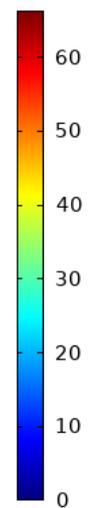
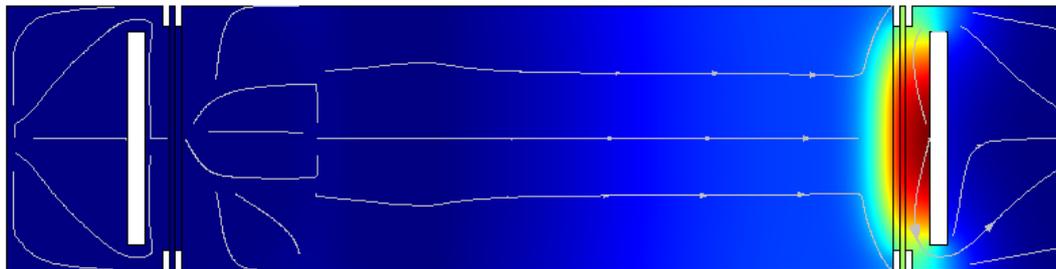
mol/m³



b

Time=12 h

Species 2Pb: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux

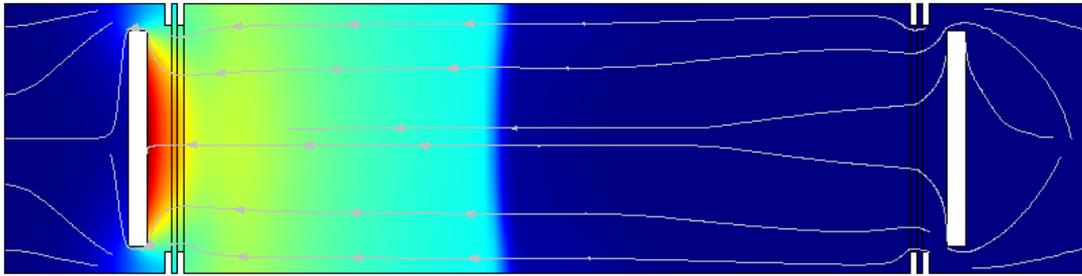


c

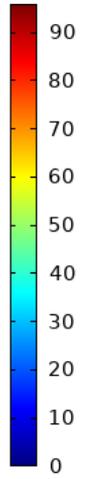
Figura 4.19. Distribuzione della concentrazione di piombo nel campione di suolo in base al potenziale imposto agli elettrodi che è pari a (a) 10 V, (b) 20 V e (c) 50 V nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

Time=12 h

Species 2As: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



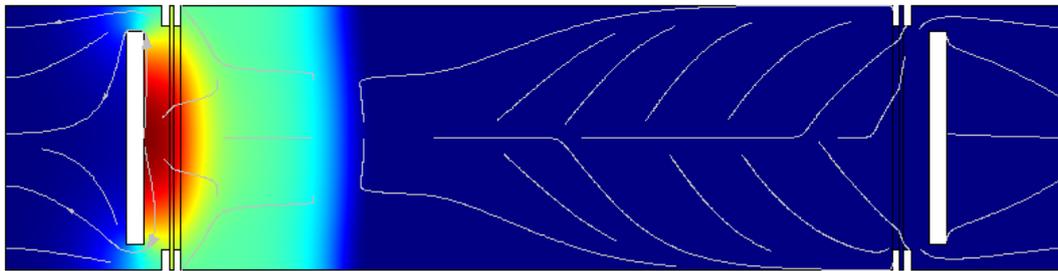
mol/m³



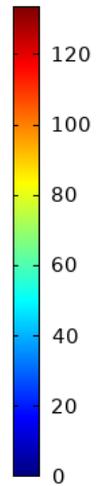
a

Time=12 h

Species 2As: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



b

Time=12 h

Species 2As: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux

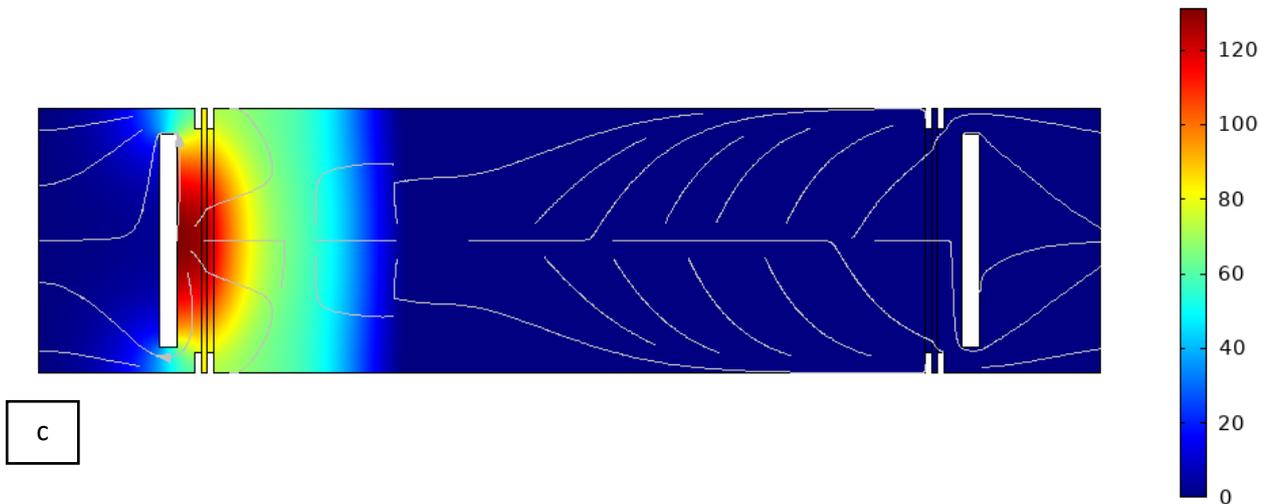


Figura 4.20. Distribuzione della concentrazione di arsenico nel campione di suolo in base al potenziale imposto agli elettrodi che è pari a (a) 10 V, (b) 20 V e (c) 50 V nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

Come è possibile notare dalle figure, il livello di rimozione dei contaminanti risulta inferiore nel caso in cui il potenziale elettrico imposto è 10 V e superiore nel caso in cui quest'ultimo è pari a 50 V. Relativamente al fenantrene, dato che le variazioni della sua concentrazione non sono apprezzabili visivamente come già anticipato, si è preferito visualizzarne il flusso molare complessivo (**Figura 4.18**) per dimostrare che, anche nel caso delle specie chimiche apolari, l'aumento del potenziale applicato agli elettrodi porta ad un aumento del loro trasporto verso il catodo. (Fardin et al., 2021; Li et al., 2019). Infatti i risultati che si ottengono, in termini di flusso molare per il fenantrene e di concentrazione per le due specie cariche, sono:

- il flusso molare di fenantrene varia da un valore minimo di $6 \cdot 10^{-11}$ mol/(m² s) a potenziale 10 V ad un valore massimo di $5 \cdot 10^{-10}$ mol/(m² s) a potenziale 50 V;
- la concentrazione di piombo al catodo varia da un valore minimo di 60 mol/m³ a potenziale 10 V ad un valore massimo di 70 mol/m³ a potenziale 50 V;
- la concentrazione di arsenico all'anodo varia da un valore minimo di 93 mol/m³ a potenziale 10 V ad un valore massimo di 130 mol/m³ a potenziale 50 V.

Per quanto riguarda, infine, la simulazione a potenziale maggiore, è vero che l'efficienza di rimozione dell'elettrocinesi è maggiore rispetto alle condizioni di lavoro iniziali, ma non lo si può incrementare in maniera eccessiva perché altrimenti i costi di impianto sarebbero troppo elevati sul lungo periodo. Anche questa volta, quindi, ciò che si ottiene dal modello è concorde con i risultati ottenuti in letteratura, per cui l'efficienza di rimozione aumenta all'aumentare della differenza di potenziale applicata agli elettrodi, ma fino ad un certo limite oltre al quale i vantaggi relativi alla rimozione dei contaminanti dal suolo diventano

trascurabili rispetto agli svantaggi che derivano dagli alti consumi energetici per via della maggiore alimentazione richiesta alla batteria (Fardin et al., 2021).

Tale confronto testimonia ulteriormente a favore del buon funzionamento e della buona flessibilità del modello.

Prima di passare agli ultimi confronti, è interessante notare come la variazione di porosità del terreno e la variazione del potenziale applicato agli elettrodi influenzino il salto del pH all'interno del suolo.

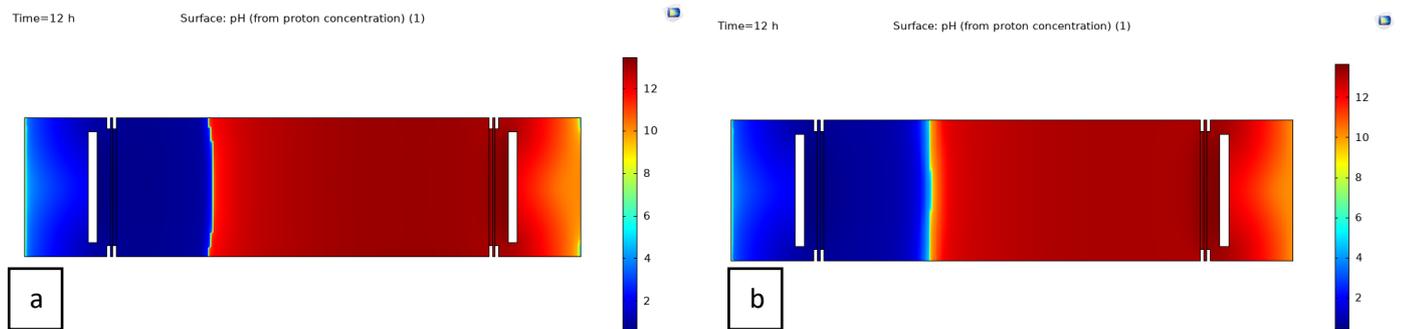


Figura 4.21. Andamento del pH nel caso di porosità pari a (a) 0,2 e (b) 0,4 durante il processo di elettrocinesi condotto a potenziale costante di 20 V

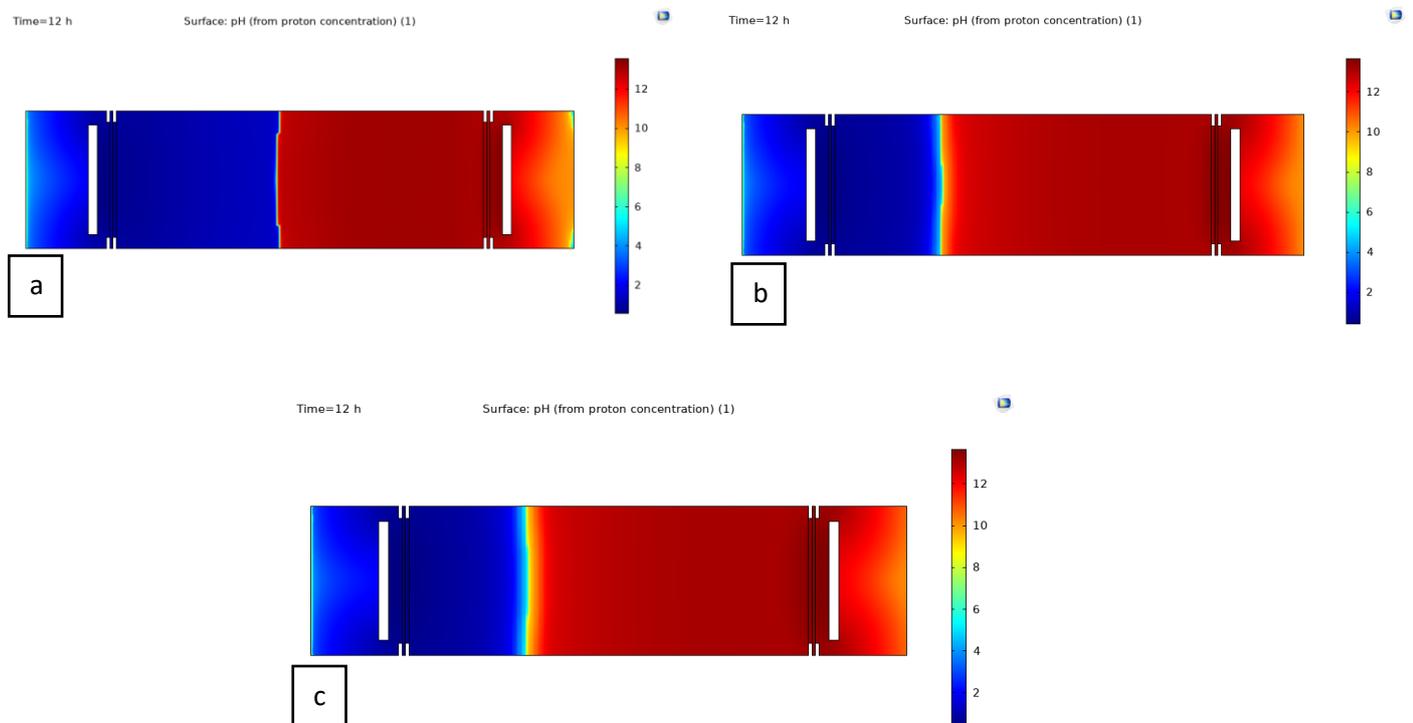


Figura 4.22. Andamento del pH in base al potenziale imposto agli elettrodi che è pari a (a) 10 V, (b) 20 V e (c) 50 V nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

Infatti, come è possibile osservare dalla **Figura 4.21** e dalla **Figura 4.22** che riportano l'andamento del pH in risposta rispettivamente alla variazione di porosità del suolo e alla variazione del potenziale, la posizione dell'interfaccia in corrispondenza della quale si incontrano il fronte acido a pH 2 e il fronte basico a pH 13 rimane pressoché la stessa indipendentemente dalle condizioni di lavoro in cui si opera. Quindi, nonostante il trasporto degli inquinanti subisca delle modifiche a seguito di tali variazioni, il salto del pH si stabilisce più o meno sempre nello stesso punto del suolo: probabilmente tale risultato deriva dal fatto che i flussi molari degli ioni H^+ e degli ioni OH^- rimangono simili in modulo, indipendente dalla tipologia di terreno a cui l'elettrocinesi è applicata o dalle condizioni di alimentazione, ma viaggiano in direzione opposta tra loro e quindi in quella posizione raggiungono il proprio equilibrio. Tale posizione, inoltre, si stabilisce nella prima metà del terreno, ovvero nelle vicinanze della camera anodica per via del flusso degli ioni idrossidi che è caratterizzato da un'intensità di poco superiore a quella dei protoni, nonostante questi ultimi vengano trasportati verso il catodo sia da elettrosmosi sia da elettromigrazione. L'unica differenza che si può percepire lavorando nelle diverse condizioni sta nella velocità con cui l'interfaccia tra ambiente acido e basico raggiunge quella posizione di equilibrio. Infatti è possibile notare che:

- All'aumentare della porosità del campione di suolo diminuisce il tempo impiegato dall'interfaccia per portarsi nella posizione di equilibrio. Questo avviene probabilmente per due motivi: il primo è che a porosità alte si ha una minore velocità elettrosmotica quindi il flusso degli ioni H^+ si oppone più blandamente al flusso degli OH^- rispetto al caso di valori di porosità più bassi dove invece l'intensità di elettrosmosi è più alta e quindi la posizione di equilibrio viene raggiunta in più tempo; il secondo è che a porosità maggiori si ha anche una maggiore elettromigrazione e quindi il flusso degli ioni OH^- , già maggiore di quello degli H^+ di per sé, spinge molto di più verso l'anodo e quindi la posizione di equilibrio viene raggiunta più in fretta;
- All'aumentare del potenziale applicato agli elettrodi diminuisce il tempo impiegato dall'interfaccia per raggiungere la posizione di equilibrio. Tale risultato è dovuto, invece, al fatto che per potenziali maggiori si ottiene una maggiore intensità sia di elettromigrazione sia di elettrosmosi, in quanto entrambe direttamente proporzionali al campo elettrico, e viceversa. Per potenziali bassi, quindi, la posizione di equilibrio viene raggiunta in più tempo, mentre per potenziali alti più rapidamente (in questo caso, **Figura 4.22(c)**, si può notare anche che il salto del pH subisce un leggero indietro verso il catodo, probabilmente per via della maggiore velocità di elettrosmosi unita alla maggiore velocità di elettromigrazione dei protoni).

A questo punto, è stato deciso di confrontare, in termini di prestazioni, lo stesso terreno (di porosità costante pari a 0,4) sottoposto a tensione costante (10 V) e a corrente costante (10 mA).

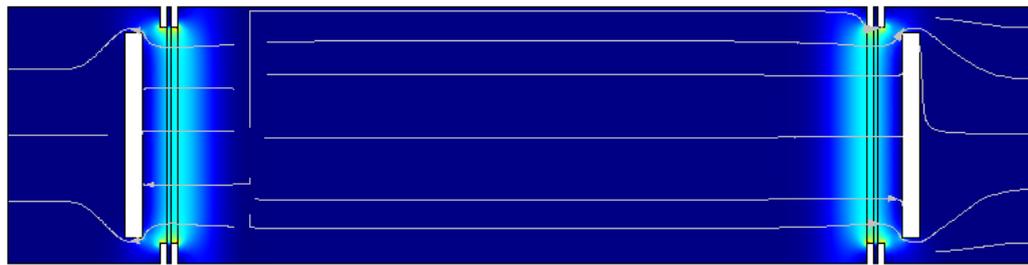
Si è scelto di lavorare ad una tensione costante di 10 V per ridurre la differenza tra il potenziale agli elettrodi applicato nel primo caso e il potenziale agli elettrodi generato nel secondo caso e quindi per poter ottenere risultati confrontabili.

La **Figura 4.23**, **Figura 4.24** e **Figura 4.25** mostrano le differenze di comportamento dei contaminanti, rispettivamente fenantrene (anche questa volta ne viene riportato il flusso molare totale invece che la distribuzione di concentrazione), piombo e arsenico, nei due casi.

Time=12 h Species 2fen: Surface: Total flux magnitude (mol/(m²*s)) Streamline: Total flux



mol/(m²*s)
×10⁻⁹

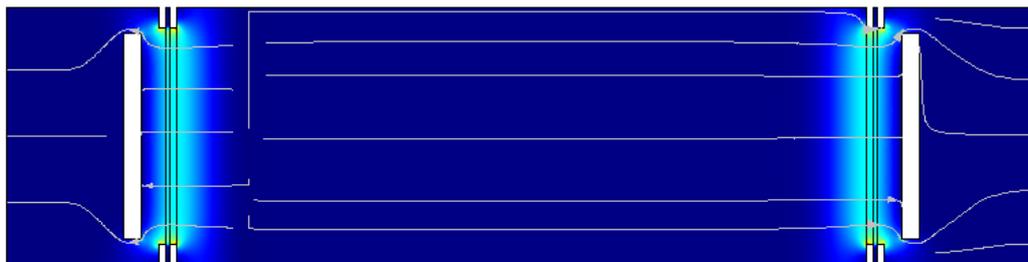


a

Time=12 h Species 2fen: Surface: Total flux magnitude (mol/(m²*s)) Streamline: Total flux



mol/(m²*s)
×10⁻⁹



b

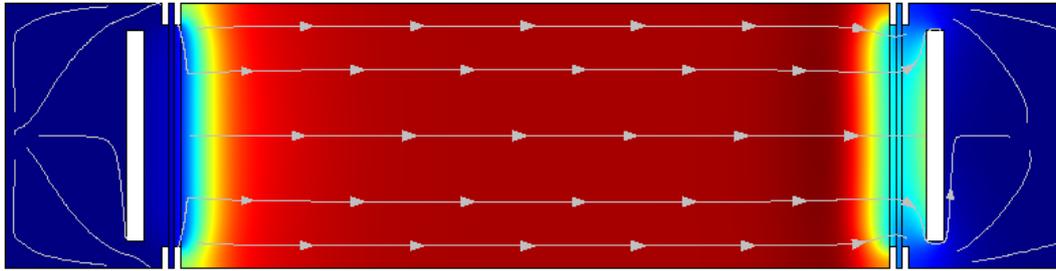
Figura 4.23. Confronto dei flussi molari totali del fenantrene nel caso di elettrocinesi condotta a (a) corrente costante (10 mA) e (b) tensione costante (10 V) nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

Time=12 h

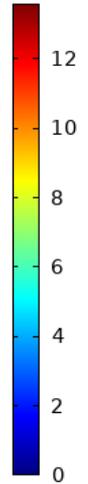
Species 2Pb: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



a

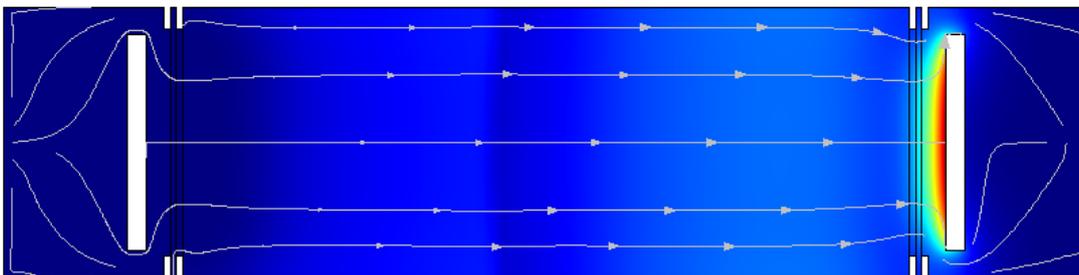


Time=12 h

Species 2Pb: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



b

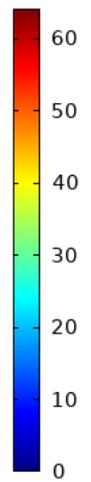


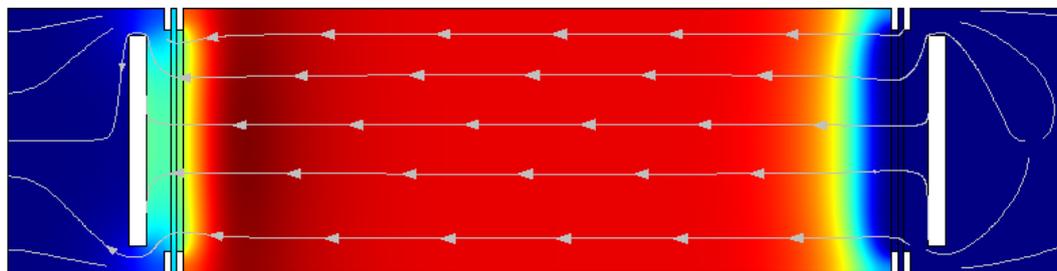
Figura 4.24. Confronto delle distribuzioni della concentrazione di piombo nel caso di elettrocinesi condotta a (a) corrente costante (10 mA) e (b) tensione costante (10 V) nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

Time=12 h

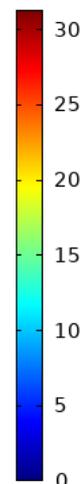
Species 2As: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



a

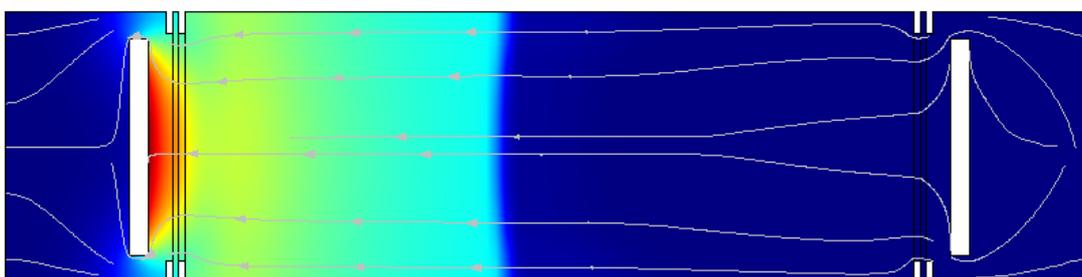


Time=12 h

Species 2As: Surface: Concentration (mol/m³) Streamline: Total flux



mol/m³



b

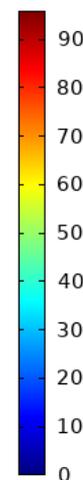


Figura 4.25. Confronto delle distribuzioni della concentrazione di arsenico nel caso di elettrocinesi condotta a (a) corrente costante (10 mA) e (b) tensione costante (10 V) nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

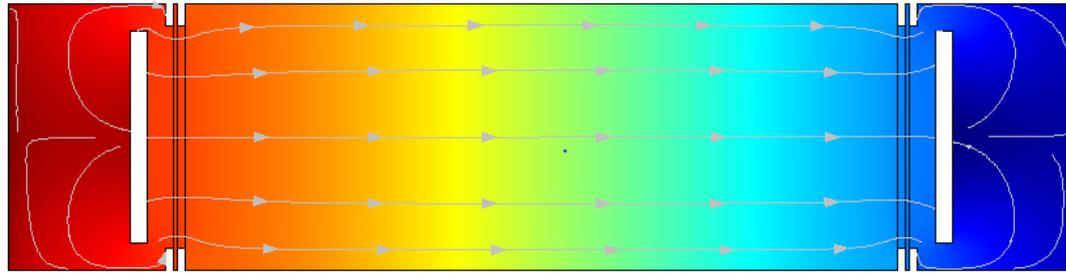
Dal confronto tra l'elettrocinesi condotta a corrente costante e a tensione costante, è possibile notare dai grafici come l'efficienza di rimozione dei contaminanti, a parità di tempo di simulazione, indipendentemente dalla loro natura, sia superiore nel caso in cui viene imposto una tensione costante agli elettrodi. Questo risultato, però, è una diretta conseguenza del fatto che, nelle due condizioni, si instaurano diverse differenze di potenziale all'interno del campione, come mostrato in **Figura 4.26**.

Time=12 h

Surface: Electrolyte potential (V) Streamline: Electrolyte current density vector



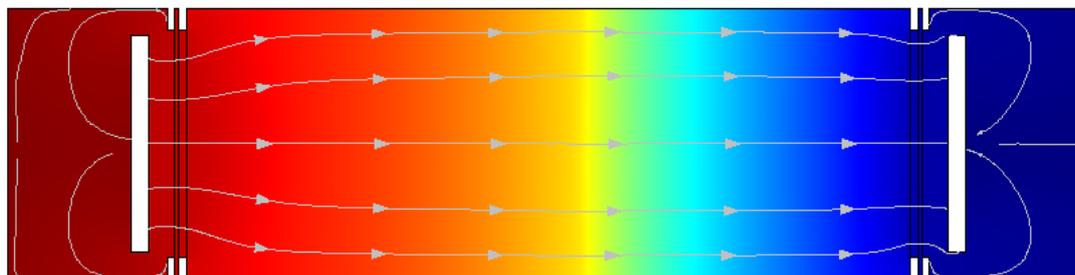
V



a

Time=12 h

Surface: Electrolyte potential (V) Streamline: Electrolyte current density vector



b

Figura 4.26. Gradiente di potenziale elettrico nel caso di elettrocinesi condotta (a) a corrente costante (10 mA) e (b) a tensione costante (10 V) nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

Ciò conferma ulteriormente le conclusioni a cui si è giunti nel caso del confronto tra diversi valori di potenziale elettrico costante applicato agli elettrodi, per cui all'aumentare della differenza di potenziale tra gli elettrodi, aumenta anche l'efficienza di rimozione dei contaminanti dal suolo. Nel caso a corrente costante, infatti, si ottiene una differenza di potenziale di circa 1 V tra anodo e catodo (che equivale a imporre un potenziale costante di 1 V all'anodo e di 0 V al catodo), mentre nel caso del potenziale si ottiene una differenza di circa 10 V: è normale, quindi, che nel caso a corrente costante che determina una tale differenza di potenziale tra gli elettrodi, inferiore quindi a quella del caso a potenziale costante, si ottenga una rimozione dei contaminanti inferiore. Questa conclusione si può apprezzare anche dal grafico mostrato in **Figura 4.23** sul fenantrene in cui i flussi molari ottenuti nei due processi sembrano pressoché uguali tra loro, ma in realtà,

soprattutto nella zona centrale del campione di terreno, differiscono di circa un ordine di grandezza: nel processo a tensione costante, infatti, si ottiene un flusso di fenantrene maggiore (dell'ordine dei 10^{-11} mol/(m² s)) rispetto al processo a corrente costante (10^{-12} mol/(m² s)). Questo va a dimostrazione del fatto, ancora una volta, che con una differenza di potenziale maggiore si produce un trasporto degli inquinanti maggiore, anche se apolari.

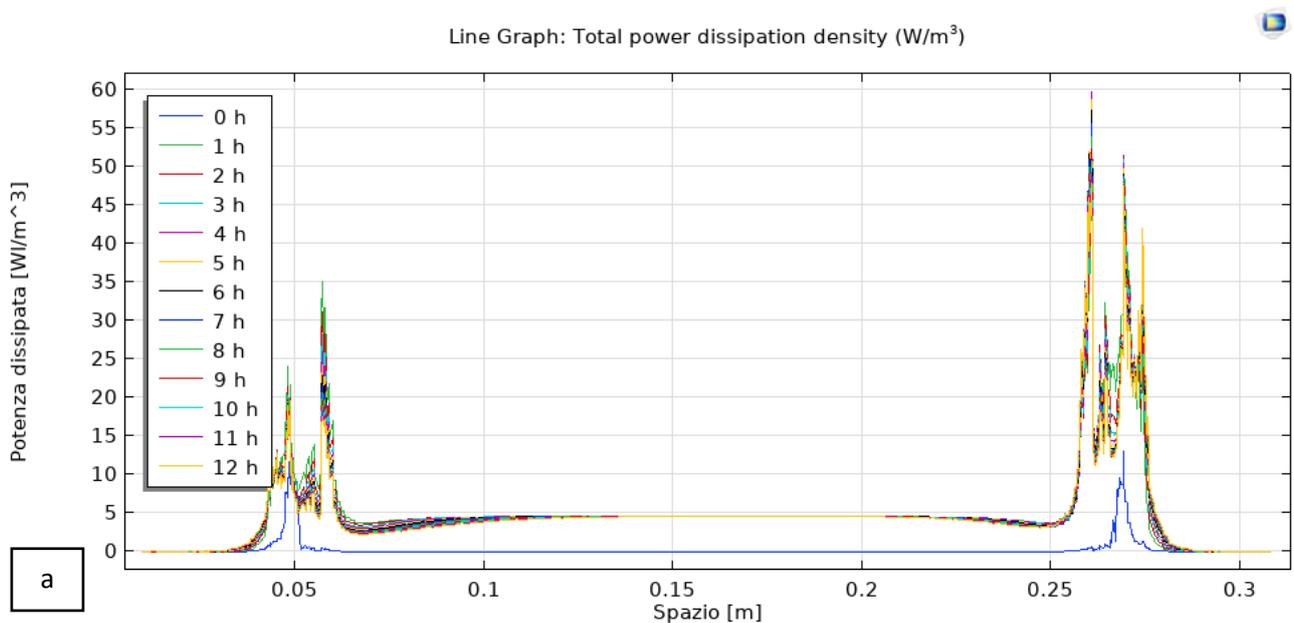
Per fare un confronto ragionevole, quindi, è necessario prendere in considerazione un altro parametro calcolato in maniera tale che la dipendenza dei risultati dalle differenze di potenziale che nei due processi si instaurano siano annullate e essi possano essere paragonati tra loro. La grandezza che viene utilizzata per tale paragone è la densità di potenza totale dissipata Q_{tot} (W/m³) che si calcola con la seguente equazione:

$$Q_{tot} = -i_{l,x}\phi_{l,x} - i_{l,y}\phi_{l,y} \quad (69)$$

dove $i_{l,x}$ (A/m²) e $i_{l,y}$ (A/m²) rappresentano la densità di corrente dell'elettrolita rispettivamente nella direzione x e y, mentre $\phi_{l,x}$ (V) e $\phi_{l,y}$ (V) sono i potenziali elettrici dell'elettrolita rispettivamente nella direzione x e y. Tale potenza deve essere calcolata nel caso a corrente costante e a tensione costante usando i rispettivi valori di densità di corrente e potenziale dell'elettrolita che il software calcola automaticamente in base all'implementazione dell'interfaccia fisica tcd.

La potenza così ottenuta, però, non può essere usata per confrontare i due processi in quanto il suo valore dipende ancora dalle differenze di potenziale tra i due elettrodi: è necessario quindi normalizzare tutti i valori di potenza dissipata di ogni passo temporale della simulazione per il valore di differenza di potenziale corrispondente allo specifico processo. Quindi la potenza dissipata nel processo a corrente costante è divisa per 1 e la potenza dissipata nel processo a potenziale costante è divisa per 10.

I risultati ottenuti per i due processi sono riportati in **Figura 4.27**.



a

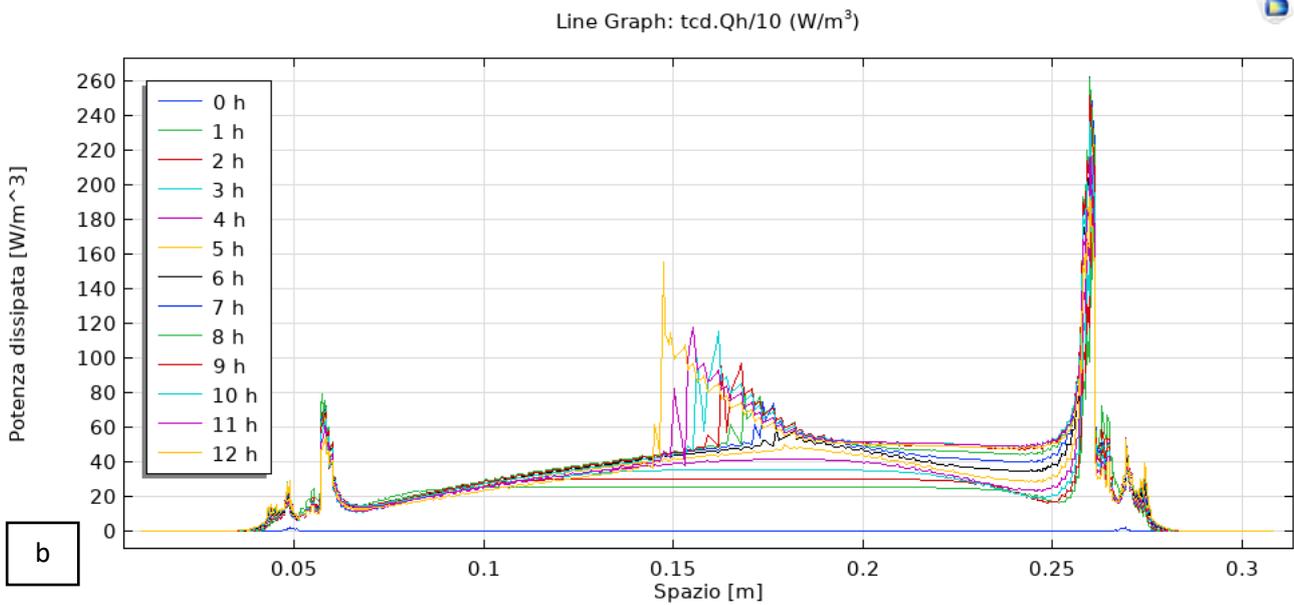


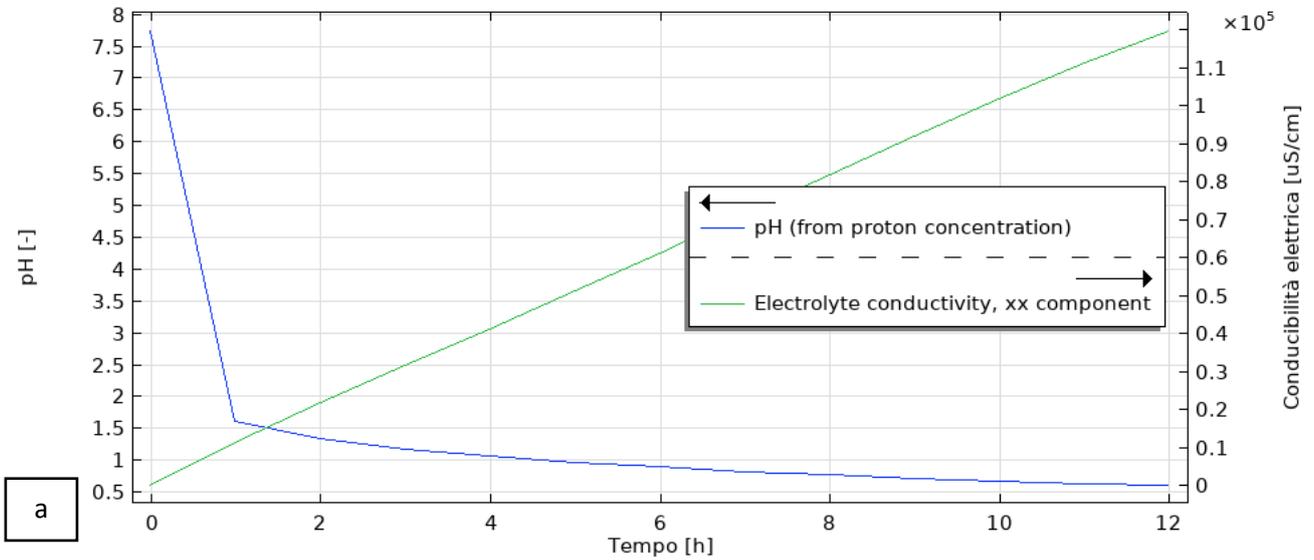
Figura 4.27. Densità di potenza dissipata totale normalizzata per la differenza di potenziale nel caso dell'elettrocinesi condotta (a) a corrente costante (10 mA) e (b) a potenziale costante (10 V) nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

Dai grafici si può notare come il processo a tensione costante dissipi molta più potenza (massimo valore raggiunto pari a 260 W/m³) rispetto al processo a corrente costante (60 W/m³); inoltre, sempre nel caso a potenziale costante, oltre alle perdite di energia localizzate in corrispondenza degli elettrodi, vi è un'ulteriore perdita all'interno del campione di suolo nella stessa posizione in cui si trova il salto del pH. I maggiori valori di potenza dissipata riscontrati in tale processo si riflettono necessariamente su costi di impianto maggiori: ciò vuol dire che il processo a corrente costante, nonostante raggiunga in tempi più lunghi gli stessi livelli di rimozione dei contaminanti del processo a potenziale costante, è auspicabile che risulti comunque più conveniente di quest'ultimo per le buone prestazioni di depurazione unite ai benefici legati ad un consistente risparmio economico.

L'ultimo confronto che viene eseguito è tra le conducibilità elettriche che si sviluppano all'interno dei comparti elettrodi calcolate automaticamente dal software e quelle, invece, che sono misurate direttamente sul campione reale durante i processi a tensione costante. Anche in questo caso vengono prese in considerazione le simulazioni con tensione di 10 V e corrente 10 mA, uguali a quelle condotte in laboratorio.

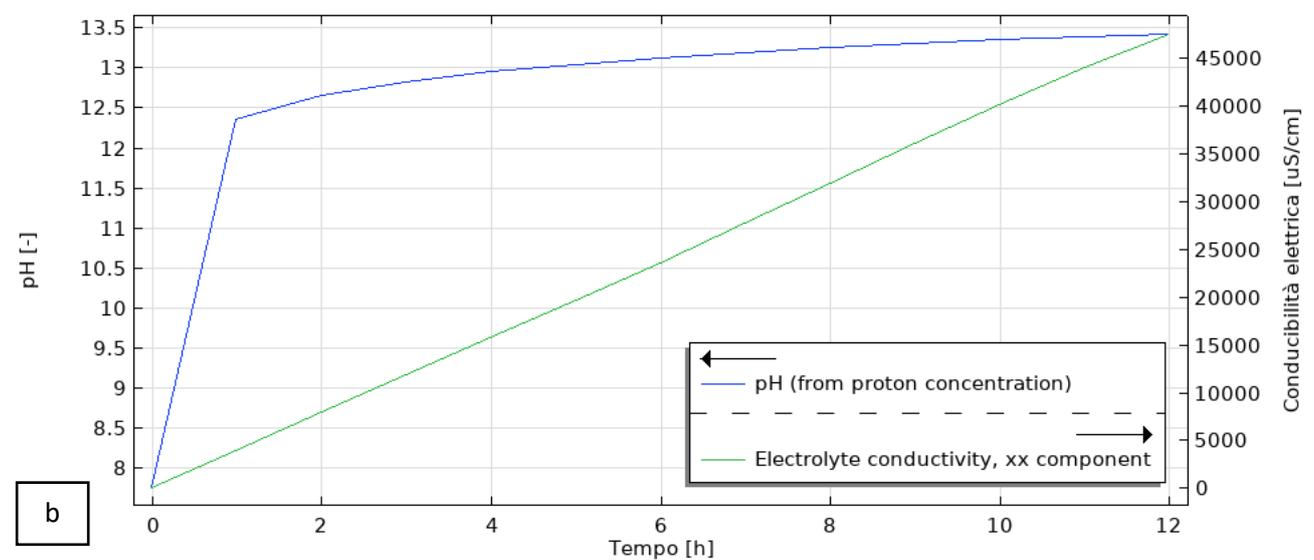
Per il processo a potenziale costante, **Figura 4.28**, vi è una notevole differenza tra i due casi sia in termini di valori di conducibilità elettrica ottenuti sia in termini di tempistiche impiegate per ottenerli. Infatti i valori che sono stati riprodotti dal software sono molto più alti (almeno di un ordine di grandezza in più sia nel comparto anodico sia nel comparto catodico) e raggiunti in molto meno tempo (il tempo di simulazione è meno di un ventesimo del tempo reale) rispetto a quello che è stato osservato nella realtà.

Point Graph: pH (from proton concentration) (1) Point Graph: Electrolyte conductivity, xx component ($\mu\text{S}/\text{cm}$)



a

Point Graph: pH (from proton concentration) (1) Point Graph: Electrolyte conductivity, xx component ($\mu\text{S}/\text{cm}$)



b

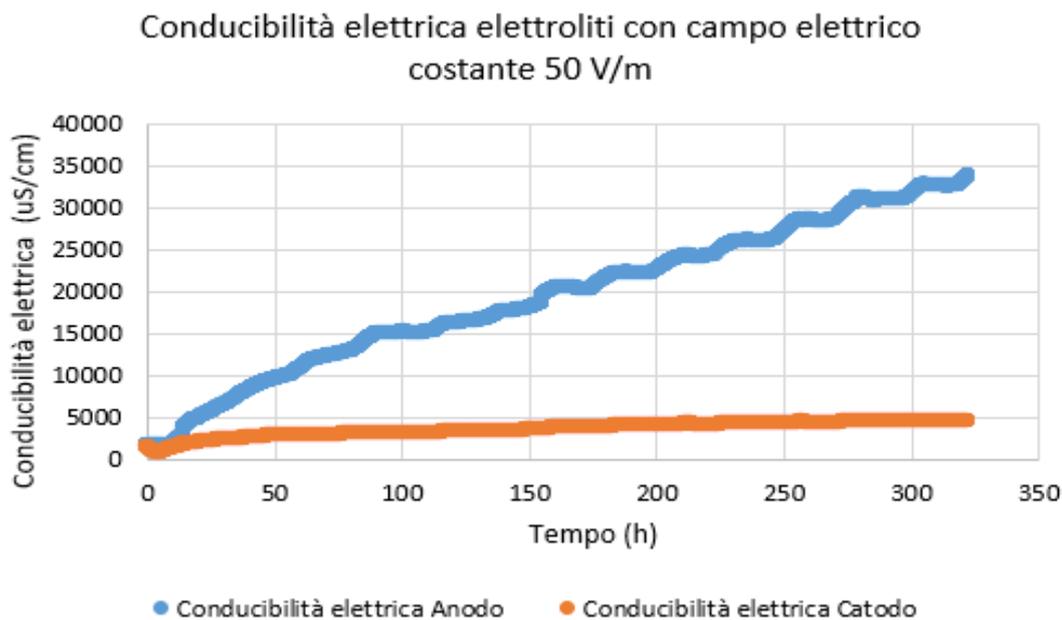


Figura 4.28. Conducibilità elettrica valutata (a) all'anodo e (b) al catodo dal software COMSOL Multiphysics con campo elettrico a 50 V/m e (c) conducibilità elettrica misurata nel campione di suolo reale con campo elettrico a 50 V/m nel campione di suolo con porosità costante di 0,4.

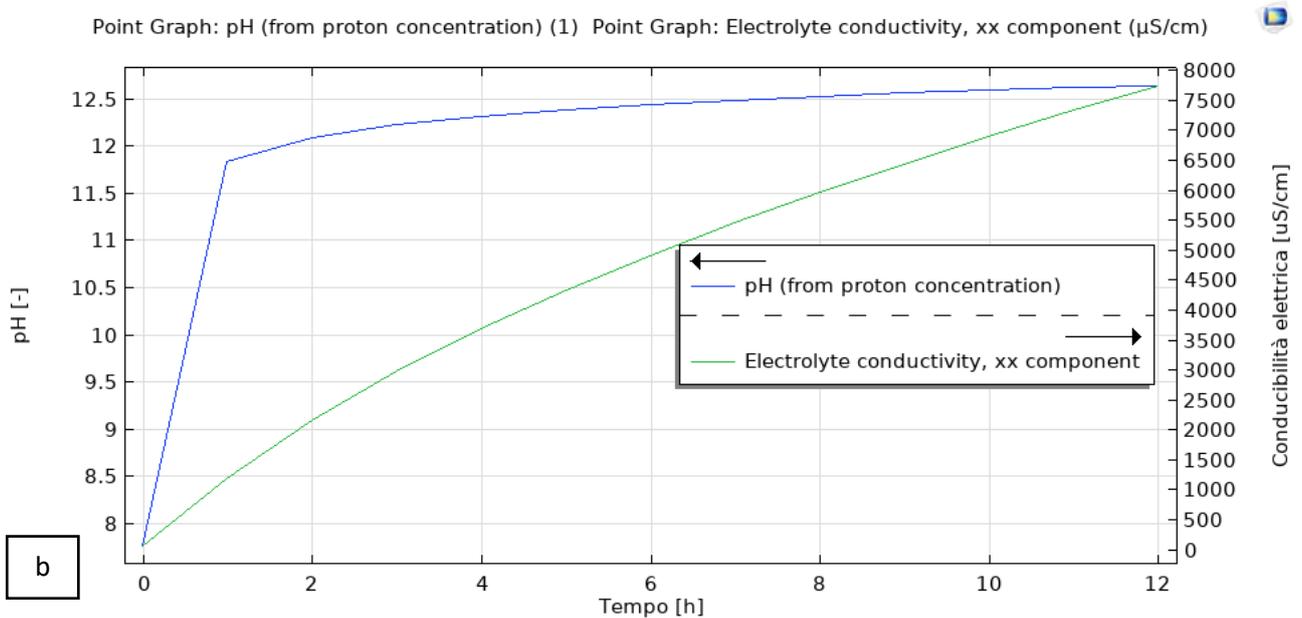
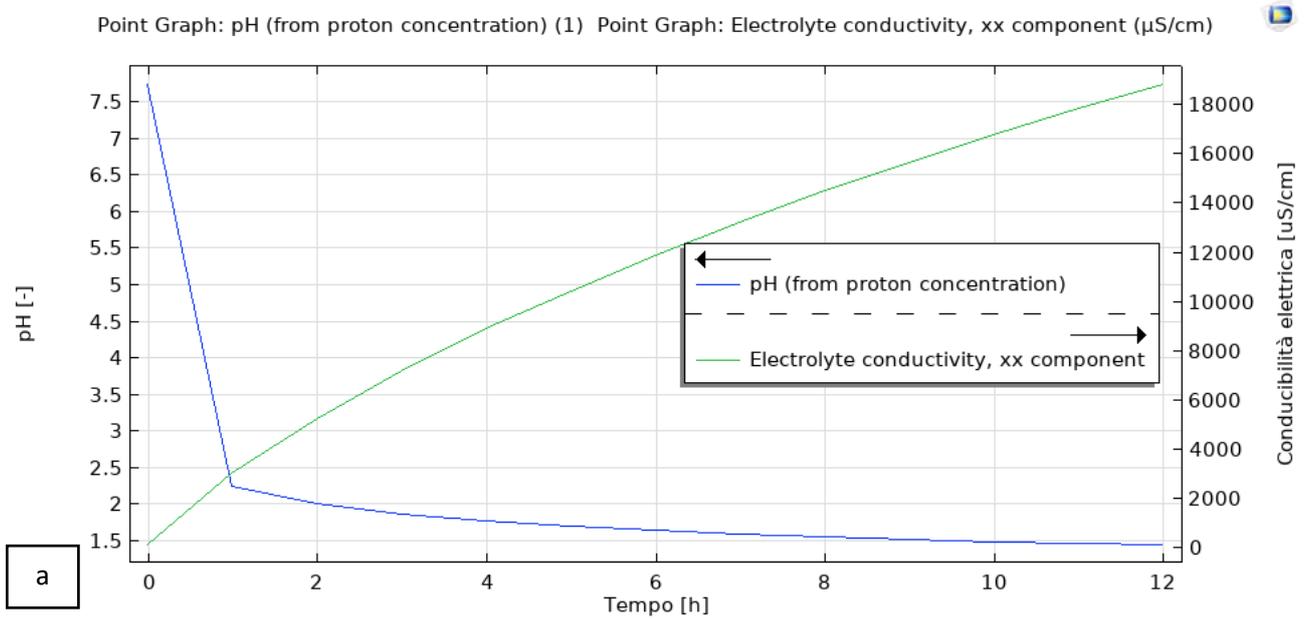
Questo comportamento apparentemente dissimile può essere spiegato col fatto che per l'implementazione del modello, come è già stato detto nel Capitolo 4.1 dedicato proprio al modello numerico, è stato necessario fare alcune approssimazioni per semplificarlo, quali:

- Trascurare qualsiasi reazione di desorbimento dalle particelle solide e reazione di precipitazione e in generale le reazioni geochimiche che avvengono nel terreno;
- Assumere che tutte le specie contaminanti siano già disciolte nell'acqua interstiziale e quindi pronte per il trasporto attraverso il terreno per mezzo dei meccanismi prodotti dall'elettrocinesi.

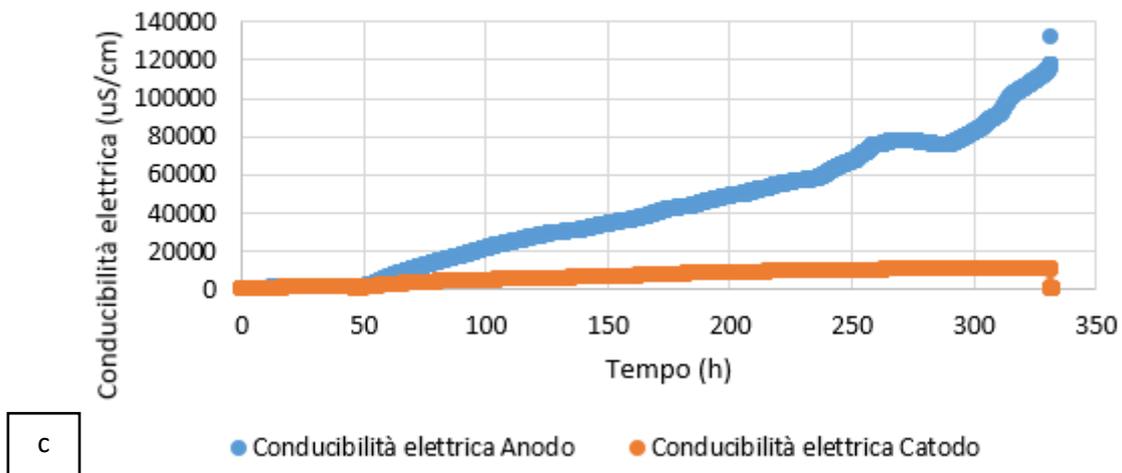
Queste due semplificazioni hanno fatto variare considerevolmente i risultati tra l'ambiente simulativo e la realtà perché il desorbimento degli ioni metallici dalle particelle solide del terreno, che nel modello non è considerato, ha bisogno di molto più tempo di quello usato come intervallo di simulazione perché avvenga e quindi ne deve trascorrere altrettanto prima che si attivi il loro trasporto e inizino ad accumularsi all'interno delle soluzioni elettrolitiche. Questo spiega perché nel caso reale e nella letteratura sono richieste delle tempistiche particolarmente elevate.

Inoltre, i valori di conducibilità elettrica misurati nelle prove condotte in laboratorio risultano inferiori a quelli calcolati dal software (**Figura 4.28 (a)** e **Figura 4.28(b)**) perché quest'ultimo non tiene conto dei fenomeni di precipitazione che presumibilmente si verificano nel sistema reale nei pressi dell'anodo (Arsenico) e del catodo (Piombo). La precipitazione di arsenico e piombo e degli altri ioni presenti in soluzione, infatti, riducono notevolmente la conducibilità elettrica misurata nelle camere degli elettrodi.

In **Figura 4.29**, infine, sono riportati i risultati di conducibilità nel processo a corrente costante ottenuti nel modello e nel campione reale.



Conducibilità elettrica elettroliti a corrente costante 10 mA



c

Figura 4.29. Conducibilità elettrica valutata (a) all'anodo e (b) al catodo dal software COMSOL Multiphysics con corrente costante a 10 mA e (c) conducibilità elettrica misurata nel campione di suolo reale con corrente costante a 10 mA nel campione di suolo con porosità costante di 0,4

In questo caso tali valori sono molto più alti nella realtà piuttosto che all'interno del modello stesso per quanto riguarda il comparto anodico, mentre sono molto simili nel comparto catodico. Le ipotesi che si possono fare a riguardo sono le seguenti:

- Il modello è caratterizzato da un intervallo di simulazione di 12 ore che, vista la bassa differenza di potenziale tra gli elettrodi, non permette all'arsenico di accumularsi nel comparto anodico rimanendo per la maggior parte all'interno del suolo. Di conseguenza all'anodo, essendoci una bassa concentrazione di arsenico accumulata, si sviluppa una conducibilità elettrica bassa;
- Nella realtà, invece, l'elevato tempo dell'esperimento (che si attesta nell'intorno delle 350 ore, come si può vedere dalla **Figura 4.29(c)**) a cui è sottoposto il campione di suolo favorisce un maggior accumulo di arsenico e di altri anioni (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^-) naturalmente presenti in un terreno reale che ne aumentano il valore di conducibilità;
- Nel catodo si ottengono, invece, valori simili perché nella realtà il piombo si desorbe molto lentamente dalle particelle di suolo e quindi raggiunge il catodo altrettanto lentamente, accumulandosi poco, e, inoltre, è soggetto a fenomeni di precipitazione con formazione di precipitati che non apportano alcun contributo alla conducibilità elettrica del sistema;
- Nel modello, infine, si ottengono bassi valori di conducibilità al catodo per lo stesso motivo dell'anodo. Infatti, visto il basso intervallo di simulazione (12 ore) e la bassa differenza di potenziale che si instaura tra gli elettrodi (circa 1 V), il piombo non riesce a concentrarsi nel catodo e quindi la conducibilità rimane bassa.

In generale comunque la ripartizione dei contaminanti, ovvero il trasferimento di fase delle specie chimiche che comprende processi desorbimento, di precipitazione e tutte quelle reazioni geochimiche attraverso cui gli ioni modificano la propria valenza (speciazione chimica) in base alla loro distanza dagli elettrodi e alla variazione delle condizioni redox nel suolo, non è tenuta in considerazione all'interno del modello e di conseguenza è normale che esistano delle discrepanze, a volte anche significative, tra ambiente di simulazione e la sperimentazione in laboratorio.

5. CONCLUSIONI E POSSIBILI SVILUPPI FUTURI

Il presente lavoro di tesi si è focalizzato sulla modellazione numerica del trattamento tramite elettrocinesi di un campione di terreno, costituito da sabbia fine e argilla, contaminato da piombo, arsenico e fenantrene. L'elettrocinesi consente di promuovere la rimozione dal suolo di contaminanti di natura inorganica, come metalli e semimetalli, e di natura organica, come IPA e idrocarburi.

Il processo di mobilizzazione e rimozione avviene tramite diversi meccanismi, generati grazie all'applicazione di un potenziale elettrico costante, o di una corrente costante, ad elettrodi infissi nel terreno. Tali meccanismi sono principalmente l'elettromigrazione, per il trasporto di specie in forma ionica verso l'elettrodo di carica opposta, e l'elettrosmosi, che comporta il movimento dell'acqua contenuta nei pori e di conseguenza delle sostanze organiche in essa disciolte.

Nonostante sia considerata tra le tecniche di risanamento del suolo più efficienti già da anni e nonostante siano ben conosciuti tutti i vantaggi che la sua applicazione comporta, l'elettrocinesi è ancora poco sfruttata per la bonifica *in situ* di suoli contaminati: è stata, infatti, testata principalmente su scala di laboratorio o pilota.

Lo scopo della presente tesi, di conseguenza, è stata simulare la mobilizzazione e il trasporto dei contaminanti in un terreno saturo sotto l'effetto dei meccanismi elettrocinetici con l'obiettivo di individuare le condizioni operative (potenziale elettrico agli elettrodi costante e/o corrente elettrica costante) che consentano di applicare efficacemente l'elettrocinesi per la bonifica di un terreno contaminato.

Sono stati considerati:

- Elettrosmosi;
- Elettromigrazione;
- Reazioni di elettrolisi dell'acqua sulla superficie degli elettrodi;
- Il gradiente di pH all'interno del campione di suolo.

È stato necessario approssimare dei fenomeni di trasporto e dei processi chimici che avvengono all'interno del suolo, per ridurre la potenza di calcolo necessaria e il tempo impiegato per la simulazione. Le principali semplificazioni che sono state fatte sono le seguenti:

- La costruzione di un sistema bidimensionale a partire dalla sezione longitudinale del sistema reale tridimensionale;
- Non è stata considerata la biodegradazione come processo di rimozione degli inquinanti organici;
- Non è stato considerato l'utilizzo di tensioattivi per favorire la solubilità delle specie organiche, ma sono state assunte già disciolte nell'acqua interstiziale;

- Non sono stati considerati fenomeni di precipitazione dei metalli, né fenomeni di adsorbimento o desorbimento dalla superficie delle particelle solide;
- Non è stato considerato il potere tampone del suolo e la sua azione sul pH della soluzione interstiziale.

I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

- La velocità del flusso elettrosmotico è inversamente proporzionale alla porosità (20% e 40%) del terreno. Tuttavia, le basse velocità (che variano da un valore massimo 10^{-11} m/s per porosità di 0,2 a un valore minimo di $4 \cdot 10^{-12}$ m/s per porosità di 0,4) da cui è caratterizzato tale meccanismo non permettono una significativa rimozione dei composti apolari come il fenantrene;
- La velocità di elettromigrazione è direttamente proporzionale alla porosità (per il piombo si passa da un valore minimo di $3 \cdot 10^{-7}$ m/s per porosità di 0,2 ad un valore massimo di 10^{-6} m/s per porosità di 0,4; per l'arsenico, invece, si passa da un valore minimo di $8 \cdot 10^{-7}$ m/s per porosità di 0,2 ad un valore massimo di $2 \cdot 10^{-6}$ m/s per porosità di 0,4). Questo avviene perché il coefficiente di mobilità ionica efficace, parametro principale da cui dipende l'elettromigrazione stessa, dipende a sua volta dal coefficiente di diffusione efficace che, per come è definito, aumenta all'aumentare della porosità. Come diretta conseguenza di questo fatto, si ottiene un maggior accumulo dei cationi al catodo all'aumentare della porosità del terreno (si passa da un valore di concentrazione minimo di 46 mol/m³ per porosità di 0,2 a un valore massimo di 71 mol/m³ per porosità di 0,4);
- Le reazioni di elettrolisi dell'acqua portano alla produzione di ioni H⁺ all'anodo e ioni OH⁻ al catodo, che a loro volta portano alla formazione di un fronte acido dall'anodo e un fronte basico dal catodo. All'interno del campione di suolo, quindi, si stabilisce un elevato gradiente di pH che varia da 2 a circa 12;
- La posizione dell'interfaccia che separa il fronte acido da quello basico, e a cui corrisponde un ripido gradiente di pH da 2 a 13, si stabilisce più o meno sempre nello stesso punto (questo avviene sia nelle simulazioni corrispondenti a 12 ore sia in quella a 672 ore), indipendentemente dalle condizioni di lavoro a cui si opera, nella porzione di terreno vicino all'anodo. L'unica differenza che si coglie lavorando a diverse porosità e a diversi potenziali è la velocità con cui l'interfaccia raggiunge la posizione di equilibrio. In generale, all'aumentare della porosità/del gradiente di potenziale applicato agli elettrodi, diminuisce il tempo impiegato dall'interfaccia per portarsi nella posizione di equilibrio;
- La rimozione del fenantrene risulta praticamente nulla (la sua concentrazione rimane sostanzialmente invariata all'interno del campione di suolo) in quanto, essendo un composto apolare, è soggetto solo al trasporto per elettrosmosi e non risente del trasporto per elettromigrazione;
- Considerando il terreno con porosità 0,4 e elettrocinesi condotta a potenziale costante di 20 V, circa il 50% del campione di suolo risulta bonificato da piombo e circa 2/3 da arsenico, nonostante il corto

intervallo di tempo considerato (12 ore), grazie al meccanismo di elettromigrazione, da cui il loro trasporto è prevalentemente dipendente (poco influenzato dall'elettrosmosi per via delle basse velocità elettrosmotiche); peraltro, un basso flusso elettrosmotico risulta vantaggioso nel caso dell'arsenico, in quanto non si oppone alla sua mobilizzazione verso l'anodo;

- All'aumentare della porosità aumenta anche l'accumulo dell'arsenico nella camera anodica (si passa da una concentrazione di 80 mol/m^3 per porosità di 0,2 ad una concentrazione di 133 mol/m^3 per porosità di 0,4) per via della maggiore intensità del fenomeno di elettromigrazione;
- All'aumentare del gradiente del potenziale elettrico imposto tra gli elettrodi (10 V, 20 V e 50 V), aumenta l'accumulo delle specie chimiche presenti (per il fenantrene si nota un aumento del suo flusso molare da un valore minimo di $6 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ per un potenziale di 10 V ad un valore massimo di $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ per un potenziale di 50 V; per il piombo, si passa da un valore minimo di concentrazione al catodo di 60 mol/m^3 per un potenziale di 10 V ad un valore massimo di 70 mol/m^3 per un potenziale di 50 V; per l'arsenico, si passa da un valore minimo di concentrazione all'anodo di 93 mol/m^3 per un potenziale di 10 V ad un valore massimo di 130 mol/m^3 per un potenziale di 50 V), in quanto i fenomeni di trasporto, sia di elettromigrazione sia di elettrosmosi, diventano più intensi perché direttamente proporzionali al gradiente di potenziale stesso. L'aumento del gradiente di potenziale va a svantaggio dei costi energetici;
- Dalle simulazioni condotte a corrente costante, si osserva una minore dissipazione di potenza (valore massimo raggiunto di 60 W/m^3) e quindi minori costi di esercizio, rispetto alle simulazioni condotte a tensione costante (valore massimo raggiunto di 260 W/m^3), a discapito però di una minore efficienza di rimozione a parità di durata del processo;
- La differenza tra i valori di conducibilità elettrica simulata dal modello e i valori misurati nelle soluzioni elettrolitiche delle prove sperimentali è dovuta alle assunzioni e semplificazioni fatte nel modello, che non tiene in considerazione i fenomeni di desorbimento e di precipitazione a cui sono sottoposte le specie chimiche.

Il modello realizzato in COMSOL Multiphysics durante il lavoro di tesi si propone come un valido strumento di simulazione per valutare in via preliminare l'efficienza della elettrocinesi per la bonifica di suoli saturi. Tra i possibili sviluppi futuri, vi sono:

- La costruzione di un modello adatto anche a terreni caratterizzati da diversi gradi di saturazione;
- La possibilità di modellare un suolo caratterizzato da un più alto livello di eterogeneità e complessità;
- Considerare all'interno del modello la ripartizione dei contaminanti tra la fase solida e liquida del terreno, che nel presente lavoro non è stata tenuta in conto, assumendo che tutte le specie fossero già disciolte in soluzione e pronte per il trasporto;

- La possibilità di sviluppare un'applicazione dedicata in COMSOL Multiphysics: la sua interfaccia grafica permetterebbe di cambiare velocemente i diversi parametri che caratterizzano un terreno e produrre rapidamente grafici e animazioni.

6. SITOGRAFIA

- Bonifiche di siti contaminati, Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, <https://www.snambiente.it/dati/siti-contaminati-o-potenzialmente-contaminati/>, 2019
- Contaminated Land, What are the trends in contaminated land and their effects on human health and the environment?, EPA (United States Environmental Protection Agency), <https://www.epa.gov/report-environment/contaminated-land>, 2017
- D. Rapti-Caputo, Il progetto pilota di Riolo Terme e le potenzialità della geotermia a bassa entalpia di Ravenna, <http://www.labelab.it/site/wp-content/uploads/sites/2/atti/W-M-Rapti-Caputo.pdf>, 2014
- D. Spano, Conduzione e flusso di calore nel suolo, https://iaassassari.files.wordpress.com/2012/07/6_flusso_calore_suolo1.pdf, 2012
- Electrical resistivity and conductivity, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_resistivity_and_conductivity, 2021
- Heat capacity ratio, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Heat_capacity_ratio, 2021
- L'acqua d Milano, La tua acqua, <https://www.milanoblu.com/la-tua-acqua/lacqua-di-milano/>, 2020
- Permittività elettrica, Wikipedia, https://it.wikipedia.org/wiki/Permittivit%C3%A0_elettrica, 2021
- Permittività relativa-Relative permittivity, qaz.wiki, https://it.qaz.wiki/wiki/Relative_permittivity#:~:text=Ad%20esempio%2C%20l%27acqua%20C%20molto%20polare%2C%20ed%20ha,campione%20e%20cromatografia%20tecniche%20in%20chimica%20analitica%20., 2021
- Proprietà fisiche del terreno, Wikipedia, https://it.wikipedia.org/wiki/Propriet%C3%A0_fisiche_del_terreno#Densit%C3%A0, 2021
- Rapporto stato ambiente, Suolo, ARPA Lombardia, <https://www.arpalombardia.it/Pages/RSA/Suolo.aspx>, 2020
- Resistività elettrica, Wikipedia, https://it.wikipedia.org/wiki/Resistivit%C3%A0_elettrica, 2020
- Table of diffusion coefficients. aqion, <https://www.aqion.de/site/194>, 2020
- Una tabella di condusibilità elettrica e resistività di materiali comuni, greelane, <https://www.greelane.com/it/scienza-tecnologia-matematica/scienza/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499/>, 2019
- Viscosità, Wikipedia, <https://it.wikipedia.org/wiki/Viscosit%C3%A0>, 2020

7. BIBLIOGRAFIA

- Alcántara, M. T., Gómez, J., Pazos, M., & Sanromán, M. A. (2010). Electrokinetic remediation of PAH mixtures from kaolin, *179*, 1156–1160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.010>
- Andrade, D. C., & dos Santos, E. V. (2020). Combination of electrokinetic remediation with permeable reactive barriers to remove organic compounds from soils. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.06.002>
- Brooks, R. H., & Corey, A. T. (1964). Hydraulic properties of porous media. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, *49*(6), 293–296.
- Bueno-montes, M., & Posada-baquero, R. (2006). Electrokinetic enhancement of phenanthrene biodegradation in creosote-polluted clay soil, *142*, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.007>
- Cameselle, C., & Gouveia, S. (2018). Electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils. *Current Opinion in Electrochemistry*, *11*, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.005>
- Cox, E., Wang, J., Singletary, M., & Wilson, A. (2018). Electrokinetic-Enhanced (EK-Enhanced) Amendment Delivery Materials.
- Dickinson, E. J. F., Ekström, H., & Fontes, E. (2014). Electrochemistry Communications Mini review COMSOL Multiphysics® : Finite element software for electrochemical analysis . A mini-review. *Electrochemistry Communications*, *40*, 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.12.020>
- Fan, G., Wang, Y., Fang, G., & Zhou, D. (2016). Environmental Science Processes & Impacts Review of chemical and electrokinetic remediation of PCBs contaminated soils and sediments, 1140–1156. <https://doi.org/10.1039/c6em00320f>
- Fardin, A. B., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K. (2021). Application of enhanced electrokinetic remediation by coupling surfactants for kerosene-contaminated soils: Effect of ionic and nonionic surfactants. *Journal of Environmental Management*, *277*(June 2020), 111422. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111422>
- Fdez-Sanromán, A., Pazos, M., Rosales, E., & Sanromán, M. Á. (2021). Prospects on integrated electrokinetic systems for the decontamination of soil polluted by organic contaminants. *Current Opinion in Electrochemistry*, 100692. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100692>
- Ferreira, M. B., Maria, A., Solano, S., Vieira, E., Mart, C. A., & Ganiyu, S. O. (2020). Coupling of Anodic Oxidation and Soil Remediation Processes : A Review, 1–24.
- Ferrucci, A., Vocciante, M., Bagatin, R., & Ferro, S. (2017). Electrokinetic remediation of soils contaminated by potentially toxic metals : Dedicated analytical tools for assessing the contamination baseline in a complex scenario, *203*.
- Gill, R. T., Thornton, S. F., Harbottle, M. J., & Smith, J. W. N. (2016). Sustainability assessment of electrokinetic

- bioremediation compared with alternative remediation options for a petroleum release site. *Journal of Environmental Management*, 184, 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.036>
- Grimberg, S. J., Miller, C. T., & Aitken, M. D. (1996). Surfactant-enhanced dissolution of phenanthrene into water for laminar flow conditions. *Environmental Science and Technology*, 30(10), 2967–2974. <https://doi.org/10.1021/es9509285>
- Hu, S., Hu, J., Sun, Y., Zhu, Q., Wu, L., Liu, B., ... Hou, H. (2020). Simultaneous heavy metal removal and sludge deep dewatering with Fe(II) assisted electrooxidation technology. *Journal of Hazardous Materials*, (September), 124072. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124072>
- Kaya, C., Hamamci, C., Baysal, A., Akba, O., Erdogan, S., & Saydut, A. (2009). Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Renewable Energy*, 34(5), 1257–1260. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.10.002>
- Kebria, D. Y., Taghizadeh, M., & Latifi, N. (2016). Remediation of PCE contaminated clay soil by coupling electrokinetics with zero-valent iron permeable reactive barrier. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5466-z>
- Kim, S., Han, H., Lee, Y., Woong, C., & Yang, J. (2010). Science of the Total Environment Effect of electrokinetic remediation on indigenous microbial activity and community within diesel contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 408(16), 3162–3168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.038>
- Kumar, A., Pramanik, S., & Mishra, M. (2016). COMSOL Multiphysics® Modeling in Darcian and Non-Darcian Porous Media.
- Li, C., Hou, H., Yang, J., Liang, S., Shi, Y., Guan, R., ... Wang, L. (2019). Comparison of Electrokinetic Remediation on Lead-Contaminated Kaolinite and Natural Soils, 1800337, 1–9. <https://doi.org/10.1002/clen.201800337>
- Lima, A. T., Hofmann, A., Reynolds, D., Ptacek, C. J., Cappellen, P. Van, Ottosen, L. M., ... Sanchez-hachair, A. (2017). Chemosphere Environmental Electrokinetics for a sustainable subsurface. *Chemosphere*, 181, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.143>
- López-vizcaíno, R., Yustres, A., León, M. J., Saez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2017a). Electrochimica Acta Multiphysics Implementation of Electrokinetic Remediation Models for Natural Soils and Porewaters, 225, 93–104.
- López-vizcaíno, R., Yustres, A., León, M. J., Saez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2017b). Electrochimica Acta Multiphysics Implementation of Electrokinetic Remediation Models for Natural Soils and Porewaters, 225, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.102>
- Mahmoud, A., & Beaugrand, J. L. (2010). Modelling of Transport Phenomena and Effect of Applied Electrical Field on Heavy Metals Recovery during Application of the Electro-remediation Process.
- Martínez-Prado, M. A., Unzueta-Medina, J., & Pérez-López, M. E. (2014). ELECTROBIOREMEDIATION AS A HYBRID TECHNOLOGY TO TREAT SOIL ON, 13(3), 113–127.

- Masi, M., Ceccarini, A., & Iannelli, R. (2017). Multispecies reactive transport modelling of electrokinetic remediation of harbour sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 326, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.032>
- Ni, M., Tian, S., Huang, Q., & Yang, Y. (2018). Electrokinetic-Fenton remediation of organochlorine pesticides from historically polluted soil, 12159–12168.
- Paz-garcía, J. M., Johannesson, B., Ottosen, L. M., Ribeiro, A. B., & Rodríguez-maroto, J. M. (2011). Modeling of electrokinetic processes by finite element integration of the Nernst – Planck – Poisson system of equations, 79, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.023>
- Pérez, A. P., & Rodríguez Eugenio, N. (2018). *Status of local soil contamination in Europe: Revision of the indicator “Progress in the management Contaminated Sites in Europe*. <https://doi.org/10.2760/093804>
- Radaelli, F. (2020). Sviluppo di un tool per la valutazione della sostenibilità delle bonifiche nei siti contaminati da solventi clorurati, 1–11.
- Revil, A. (2017). Transport of water and ions in partially water-saturated porous media. Part 1. Constitutive equations. *Advances in Water Resources*, 103, 119–138. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.02.006>
- Rosestolato, D., Bagatin, R., & Ferro, S. (2015). Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular), 264, 16–23.
- Saberi, N., Aghababaei, M., Ostovar, M., & Mehrnahad, H. (2018). Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metals from an artificial clayey soil by enhanced electrokinetic method. *Journal of Environmental Management*, 217, 897–905. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.125>
- Sandu, C., Popescu, M., Rosales, E., Pazos, M., Lazar, G., & Sanromán, M. Á. (2017). Electrokinetic oxidant soil flushing: A solution for in situ remediation of hydrocarbons polluted soils. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799(February), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.036>
- Souza, F. L., Saéz, C., Llanos, J., Lanza, M. R. V, Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2016). Electrochimica Acta Solar-powered electrokinetic remediation for the treatment of soil polluted with the herbicide 2 , 4-D. *Electrochimica Acta*, 190, 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.134>
- Sprocati, R., & Rolle, M. (2020). Charge interactions , reaction kinetics and dimensionality effects on electrokinetic remediation : A model-based analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 229(August 2019), 103567. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103567>
- Sun, Y., Gao, K., Zhang, Y., & Zou, H. (2017). Remediation of persistent organic pollutant-contaminated soil using biosurfactant-enhanced electrokinetics coupled with a zero-valent iron/activated carbon permeable reactive barrier. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(36), 28142–28151. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0371-x>
- Tanaka, M., Takahashi, Y., Yamaguchi, N., Kim, K. W., Zheng, G., & Sakamitsu, M. (2013). The difference of

diffusion coefficients in water for arsenic compounds at various pH and its dominant factors implied by molecular simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105, 360–371. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.004>

- Thanh, L. D., & Sprik, R. (2015). Zeta Potential Measurement Using Streaming Potential in Porous Media, *31*(4), 56–65.
- Trellu, C., Ganzenko, O., Papirio, S., Pechaud, Y., Oturan, N., Huguenot, D., ... Oturan, M. A. (2016). Combination of anodic oxidation and biological treatment for the removal of phenanthrene and Tween 80 from soil washing solution, *306*, 588–596. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.108>
- Wang, J., Huang, X., Kao, J. C. M., & Stabnikova, O. (2007). Simultaneous removal of organic contaminants and heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remediation process, *144*, 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.026>
- Weerts, A. H., Bouten, W., & Verstraten, J. M. (1999). Simultaneous measurement of water retention and electrical conductivity in soils: testing the Mualem-Friedman tortuosity model, *35*(6), 1781–1787.
- Wen, D., Fu, R., & Li, Q. (2021). Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 401(June 2020), 123345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123345>
- Wick, L. Y., Shi, L., & Harms, H. (2007). Electro-bioremediation of hydrophobic organic soil-contaminants : A review of fundamental interactions, *52*, 3441–3448. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.117>
- Xu, H., Cang, L., Song, Y., & Yang, J. (2020). Influence of electrode configuration on electrokinetic-enhanced persulfate oxidation remediation of PAH-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(35), 44355–44367. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10338-6>
- Xu, W., Wang, C., Liu, H., Zhang, Z., & Sun, H. (2010). A laboratory feasibility study on a new electrokinetic nutrient injection pattern and bioremediation of phenanthrene in a clayey soil, *184*, 798–804. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.111>
- Yang, J., Jae, M., Choi, J., Baek, K., & Loughlin, E. J. O. (2014). Chemosphere The transport behavior of As , Cu , Pb , and Zn during electrokinetic remediation of a contaminated soil using electrolyte conditioning, *117*, 79–86.
- Yuan, Y., Guo, S. H., Li, F. M., & Li, T. T. (2013). Effect of an electric field on n-hexadecane microbial degradation in contaminated soil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 77, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.10.012>

8. ALLEGATI

8.1 pH del in 0,01 M di CaCl_2

Vantaggi del metodo:

- Il pH non è influenzato dal rapporto suolo-soluzione usato;
- Il pH è quasi indipendente dalla concentrazione di Sali solubili per suoli non salini;
- Tale metodo è una buona approssimazione del pH per suoli usati a scopo agricolo;
- Gli errori dovuti a potenziali giunzioni di liquido sono minimizzati grazie alla flocculazione della sospensione
- Non vi sono differenza significative nella determinazione del pH per suoli umidi o secchi;

Materiali e reagenti:

- pH-metro che fornisce due punti di calibrazione;
- elettrodi combinati;
- Beakers da 30 mL dotati di una forma stretta per favorire l'immersione dell'elettrodo nel surnatante senza però introdurre la punta dell'elettrodo stesso nel suolo; ciò serve per evitare eventuali rotture;
- Agitatori;
- 0,01 M di CaCl_2 sciogliendo 2,940 g di $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con acqua in una beuta tarata di 2 L. la conducibilità elettrica della soluzione di CaCl_2 deve essere tra 2,24 e 2,40 mS/cm a 25 °C.

Procedura:

- Pesare 10 g di suolo minerale secco (<2 mm) o 2 g di suolo organico all'interno di un beaker da 30 mL e aggiungere 20 mL di 0,01 M di CaCl_2 . Annotare il rapporto suolo-soluzione usato.
- Agitare la sospensione in maniera intermittente per 30 minuti;
- Lasciar riposare per circa 1 h;
- Immergere la combinazione di elettrodi nel surnatante pulito e registrare i valori di pH una volta che la lettura diventa costante

8.2 Densità e porosità del suolo

8.2.1 Densità apparente di terreno secco

Materiali e forniture:

- Carotatore a doppio cilindro, azionato manualmente o idraulicamente;
- Cilindro pulito, in condizioni secche e uniforme con diametro interno e altezza noti;
- Coltello o spatola affilati e rigidi;
- Bilancia con sensibilità fino a 0,01 g;
- Forno di essiccazione di 150 °C, preferibilmente dotato di ventola di circolazione;
- Sacchetti di plastica e contenitori di pesatura resistenti all corrosione sufficientemente grandi da contenere il campione di suolo e il nucleo cilindrico;
- Dischi per proteggere le estremità dei nuclei;
- Nastro adesivo.

Procedura:

- Etichettare e pesare il campionatore di base cilindrico; registrato il peso come W_1 (g);
- Etichettare la parte inferiore e superiore del contenitore, pesarli insieme e registrare il peso che si ottiene come W_2 (g);
- Preparare una superficie liscia “indisturbata” verticale o orizzontale alla profondità del campionamento;
- Spingere il carotatore nel terreno a sufficienza per riempire il nucleo interno senza indurre fenomeni di compressione. Per ottenere un nucleo rappresentativo è necessario ridurre al minimo l’adesione metallo-suolo;
- Dopo aver rimosso il nucleo di terreno indisturbato, esaminare i segni di frammentazione o di compressione. Tagliare le estremità dei nuclei di terreno accettabili in corrispondenza alle estremità del cilindro. Rimuovere la materia organica in superficie prima del campionamento;
- Per nuclei che riempiono completamente i cilindri e se solo la densità deve essere determinata, spingere il contenuto del cilindro in un contenitore già pesato che viene poi chiuso e pesato nuovamente (W_3 , g);
- Mettere i campioni in un forno impostato alla temperatura di 150 °C. nuclei di circa 350 cm³ richiedono normalmente circa 72 ore di asciugatura in forni attrezzati con ventole di circolazione. Dopo l’essiccazione e il raffreddamento in un essiccatore, registrare il peso totale del terreno secco sommato alla parte inferiore e superiore del contenitore come W_5 (g).

8.2.2 Densità delle particelle solide

Materiali e forniture:

- Picnometro (o una beuta da 100 mL);
- Acqua distillata;
- Termometro;
- Terreno secco setacciato con setaccio di 2 mm;
- Bilancia con sensibilità fino a 0,001 g;
- Forno di essiccazione a 150 °C.

Procedura:

- Asciugare preventivamente campioni di suolo duplicati in un forno a 150 °C per determinare il contenuto d'acqua gravimetrico del suolo essiccato;
- Privare l'acqua distillata del gas al suo interno facendola bollire lentamente per alcuni minuti e raffreddandola alla temperatura della stanza. Registrare la temperatura dell'acqua e la sua densità in corrispondenza di quella temperatura;
- Riempire il picnometro con l'acqua priva di gas. Inserire il tappo nel picnometro. Assicurarsi che il foro capillare nel tappo sia riempito. Pulire la bottiglia del picnometro e pesare;
- Estrarre circa la metà dell'acqua dal picnometro. Sostituire il tappo, asciugare la parte esterna della bottiglia e pesarla;
- Aggiungere circa 10 g di terreno essiccato e pesare nuovamente il picnometro e il tappo. La differenza dei due pesi è il peso del terreno essiccato;
- Riempire il picnometro con acqua. Sostituire il tappo e assicurarsi nuovamente che il foro capillare sia riempito. Pesare il picnometro, l'acqua e il suolo.

8.2.3 Porosità del suolo

La tessitura e la distribuzione delle particelle solide determinano la porosità del terreno. La porosità di terreni prevalentemente sabbiosi può variare dal 35% al 50%, mentre per terreni più fini ha intervallo compreso tra 40% e 60%.

8.3 Composti organici semivolatili con cromatografia a gas/spettrometria di massa (GC/MS)

Riassunto del metodo:

- I campioni vengono preparati per le analisi mediante la cromatografia a gas/spettrometria di massa (GC/MS) utilizzando una preparazione del campione adeguata e, se necessario, delle procedure di lavaggio del campione;
- I composti semivolatili vengono introdotti nel GC/MS iniettando il campione estratto all'interno della cromatografia a gas (GC) dotata di una colonna capillare a foro stretto di silice fusa. La temperatura della colonna GC è programmata per separare gli analiti che vengono poi analizzati con lo spettrometro di massa (MS) collegato al cromatografo a gas;
- Gli analiti eluiti dalla colonna capillare sono introdotti nello spettrometro di massa attraverso un separatore a getto o una connessione diretta. L'identificazione degli analiti target è ottenuta confrontando i loro spettri di massa con gli spettri standard a impatto elettronico. La quantificazione si ottiene confrontando la risposta dello ione maggiore relativo a degli standard interni usando una curva di calibrazione appropriata per l'applicazione prevista;
- Questo metodo include specifiche fasi di calibrazione e controllo di qualità.

8.4 Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente

Riassunto del metodo:

- Prima dell'analisi, i campioni acquosi e solidi sono solubilizzati o digeriti usando dei metodi di preparazione del campione appropriati. Quando si analizzano dei campioni di acque sotterranee per costituenti disciolti, la digestione acida non è necessaria i campioni vengono filtrati e conservati per mezzo di un acido prima dell'analisi;
- Il metodo misura gli ioni prodotti da una radiofrequenza a plasma accoppiato induttivamente. Le specie di analita nel liquido vengono nebulizzate e l'aerosol che ne risulta viene trasportato dal gas argon nella torcia al plasma. Gli ioni prodotti dalle alte temperature vengono trascinati nel gas al plasma e introdotti, per mezzo di un'interfaccia, nello spettrometro di massa. Gli ioni prodotti nel plasma sono ordinati in base ai loro rapporti massa-carica (m/z) e quantificati con un moltiplicatore di elettroni a canale. Le interferenze devono essere valutate e delle valide correzioni devono essere applicate oppure bisogna contrassegnare dei dati per indicare i diversi problemi che esistono.