

POLITECNICO DI TORINO

Corso di laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Tesi di Laurea Magistrale

**Ottimizzazione dell'uso di biopolimeri per la nanoremediation di
acquiferi contaminati**



Relatori:

Prof.ssa Tiziana Tosco

Dott. Carlo Bianco

Prof. Rajandrea Sethi

Candidato:

Luca Curti

Marzo 2018

Indice

1.	INTRODUZIONE.....	1
2.	TEORIA.....	4
2.1	Bonifica di siti contaminati.....	4
2.1.1	Bonifica in sito di idrocarburi clorurati.....	5
2.2	Il meccanismo di trasporto particellare nel mezzo poroso.....	12
2.2.1	L'interazione tra colloidi.....	14
2.2.2	Clean bed filtration theory.....	18
3.	STABILIZZANTI POLIMERICI.....	21
3.1	Metodologie di utilizzo degli stabilizzanti.....	22
3.2	Caratteristiche generali della CMC.....	22
3.3	Usi principali della CMC.....	23
3.4	Proprietà reologiche.....	24
3.5	Tissotropia.....	28
3.6	Proprietà reologiche della CMC in presenza di sali.....	29
3.7	Proprietà elettrocinetiche della CMC in presenza di Sali.....	32
3.8	Il meccanismo di stabilizzazione del ZVI.....	34
4.	MATERIALI E METODI.....	35
4.1	Materiali.....	35
4.1.1	Sabbia silicea.....	35
4.1.2	Preparazione della soluzione di CMC.....	38
4.1.3	Ferro micrometrico utilizzato.....	39
4.2	Set-up sperimentale delle prove di trasporto e tracciamento.....	39
4.2.1	Pompe per l'iniezione in colonna.....	41
4.2.2	Descrizione della colonna.....	43
4.2.3	Procedura di impaccamento della colonna.....	44
4.3	Set-up sperimentale delle prove reologiche.....	45
4.4	Set-up sperimentale delle prove di sedimentazione.....	46
4.5	Protocollo prove di trasporto con soluzioni di CMC.....	46
4.5.1	Definizione intervalli di campionamento.....	49
4.5.2	Protocollo prova di tracciamento.....	54
4.5.3	Misura della pressione.....	54

4.5.4	Elaborazione della curva di breakthrough.....	55
4.6	Protocollo prove di trasporto CMC + μFe	58
5.	RISULTATI.....	61
5.1	Prova di tracciamento.....	61
5.2	Comportamento reologico della CMC.....	62
5.3	Risultati delle prove di trasporto (CMC 30 GA)	64
5.3.1	Prove a diversa concentrazione di CMC	65
5.3.2	Prove a differenti valori di portata.....	67
5.3.3	Osservazioni generali.....	69
5.3.4	Discussione dei risultati.....	71
5.4	Risultati delle prove di trasporto a gradini.....	75
5.4.1	Prova a gradini con CMC 30	75
5.4.2	Prova a gradini con CMC 2000	76
5.4.3	Prova a gradini con CMC 10000.....	77
5.5	Interpretazione delle prove a gradini di portata	78
5.6	Prove di sedimentazione con Micro Iron.....	83
5.7	Correlazione viscosità e tempo di dimezzamento	85
5.8	Risultati delle prove di trasporto CMC + μFe	86
5.8.1	Prova a portata inferiore	86
5.8.2	Prova a portata intermedia.....	88
5.8.3	Prova a portata superiore	89
5.8.4	Discussione dei risultati.....	90
5.8.5	Osservazioni sulle prove eseguite	92
5.8.6	Profili di concentrazione	95
5.8.7	Bilanci di massa	96
6.	CONCLUSIONI	99
	APPENDICE	101
	BIBLIOGRAFIA	108

Ringraziamenti

Giunto al termine di un percorso universitario ricco di stimoli, opportunità e soddisfazioni, desidero ricordare tutti coloro che hanno fatto parte di questo importante capitolo della mia vita, supportandomi nei momenti di difficoltà e condividendo i più gioiosi.

Ringrazio anzitutto la Prof.ssa Tiziana Tosco, relatrice della mia tesi, e il Dott. Carlo Bianco, co-relatore, per il loro prezioso aiuto, la disponibilità e la serietà che hanno mostrato durante questi mesi di lavoro. Grazie anche ai miei compagni di laboratorio, brillanti e scrupolosi ricercatori, per l'appoggio e i consigli che hanno saputo darmi.

Un sentito ringraziamento va alla mia famiglia: Papà, che rappresenta per me un essenziale e necessario punto di riferimento; Mamma, che mi sostiene e mi incoraggia ogni giorno; mia sorella Silvia, con cui mi confido e mi confronto sempre apertamente. Con questo lavoro spero di poter ripagare almeno in parte tutti i sacrifici che hanno fatto per permettermi di arrivare a questo traguardo.

Rivolgo inoltre un grazie speciale alla mia “famiglia allargata”: Mimmo, Cristiana, nonna Lucia e Agata. Grazie a Elia, con il quale condivido uno splendido legame di fiducia e fraternità.

Ringrazio i miei amici di lunga data: Giacomo, Simone e Elia, con i quali ho condiviso studi e interessi comuni durante gli anni universitari e prima ancora. Grazie ai miei compagni di classe: Edoardo, Emmanuele, Annalisa, Mattia, Hervè, Lorenzo, e Carola; insieme a loro conservo splendidi ricordi delle serate a Torino, delle risate, dei lavori di gruppo e delle attese pre-esami.

Infine voglio ringraziare Ramona: l'amore, la premura e la forza, che mi dona quotidianamente, sono per me indispensabili e riempiono di gioia ogni giorno. A te dedico la mia tesi.

1. INTRODUZIONE

La contaminazione da solventi clorurati è tra le più diffuse e ubiquitarie forme di inquinamento della falda acquifera (Kao, et al., 2003). L'applicazione di tecniche, come l'iniezione di micro e nanoparticelle di ferro zerovalente (ZVI) nel mezzo poroso, ha portato a risultati soddisfacenti, permettendo di intervenire direttamente sulla sorgente di contaminazione, rimuovere rapidamente le sostanze indesiderate ed abbattere i costi di monitoraggio. Tale metodo di bonifica ha tuttavia riscontrato, al tempo stesso, diverse problematiche, relative alla tendenza delle particelle di ZVI all'aggregazione e successiva sedimentazione. Di conseguenza, diversi studi scientifici hanno provato ad implementare la riduzione chimica in sito adottando opportune soluzioni stabilizzanti che garantissero una maggiore sospensione del ferro in acquifero.

Il presente lavoro di tesi si pone come obiettivo lo studio del comportamento di una di queste sostanze stabilizzanti, particolarmente efficace e conveniente: la carbossimetilcellulosa (CMC), un biopolimero derivante dalla cellulosa in cui i gruppi ossidrilici sono sostituiti da gruppi carbossimetili ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$). Attraverso prove sperimentali in colonna, si sono indagati i meccanismi di trasporto di soluzioni realizzate con tre differenti tipologie di CMC, caratterizzate da diverse viscosità (30, 2000, 10000) variando, per ciascuna di esse, la concentrazione e la portata d'iniezione.

Ogni prova si articola in tre distinte fasi:

- conditioning con acqua deionizzata;
- injection della soluzione polimerica;
- flushing finale con acqua deionizzata.

Durante questi step, sono stati acquisiti i valori di pressione in ingresso e in uscita dalla colonna ed è stato inoltre campionato ad intervalli regolari il fluido uscente, per ottenere, in fase di elaborazione dati, l'andamento della concentrazione con il tempo.

Il conditioning permette di conoscere le "condizioni di partenza" (in termini di conducibilità idraulica) del mezzo poroso, registrando la pressione ottenuta iniettando acqua deionizzata ad una specifica portata. Durante l'injection è previsto che si raggiunga un valore costante di pressione, che varia al variare della CMC iniettata e della portata erogata dalle pompe. Nota la differenza di pressione tra queste due fasi è possibile verificare quanto si modifichi la permeabilità ed evidenziare gli effetti che la viscosità della soluzione produce sul trasporto particellare. Il flushing finale con acqua deionizzata viene eseguito allo scopo di rimuovere il polimero iniettato all'interno della colonna e verificare la tendenza della CMC ad essere spiazzata da un fluido meno viscoso.

L'andamento della pressione è di particolare importanza, poiché permette di monitorare il

comportamento della CMC all'interno del mezzo poroso: un aumento durante il primo stadio d'iniezione della soluzione è sintomo dell'elevata viscosità del fluido iniettato, ma un ulteriore incremento nelle fasi successive (a colonna ormai riempita di CMC) potrebbe significare ad esempio un intasamento o un'ostruzione delle cavità porose.

La curva di breakthrough contiene invece importanti informazioni riguardo la tendenza della carbossimetilcellulosa a fluire attraverso il mezzo poroso e la presenza di possibili fenomeni di interazione tra il polimero stesso e i grani solidi di sabbia che compongono il mezzo.

Una volta caratterizzato il trasporto della carbossimetilcellulosa in colonna, sono state condotte alcune prove di sedimentazione, eseguite su diverse soluzioni di CMC e ferro, le quali hanno permesso di individuare la tipologia e la concentrazione di polimero ideali per garantire la sospensione delle microparticelle per un determinato intervallo di tempo (indicativamente pari a 1.5 ore).

Scelta la CMC più indicata alla stabilizzazione del ferro, si procede con le prove di trasporto di soluzioni CMC+Fe. Anche in questo caso, sono stati acquisiti i valori di pressione e di suscettività, in ingresso e in uscita, attraverso i quali sono state costruite rispettivamente le curve di pressione e breakthrough. Le indicazioni, ottenibili dalle curve di pressione, permettono di verificare se l'aggiunta di microparticelle di ferro alla soluzione di CMC eserciti una variazione sulla pressione o provochi un'eventuale ostruzione, a causa della sedimentazione nel mezzo poroso.

Di seguito viene riportato un breve riassunto dei capitoli che si affronteranno nelle pagine successive:

- Capitolo **Teoria**: contiene un rapido inquadramento relativo alle diverse modalità di bonifica condotte in sito, analizzando nello specifico: la tecnica di riduzione chimica con particelle di ferro zerovalente, le sostanze contaminanti possibilmente rimovibili e i limiti di applicabilità di tale trattamento.

Viene presentato successivamente il fenomeno del trasporto particellare, approfondendo in particolare la teoria del DLVO, il modello del doppio strato e le diverse interazioni tra particelle e mezzo poroso.

- Capitolo **Stabilizzanti Polimerici**: presenta la caratterizzazione della carbossimetilcellulosa, studiata nel presente lavoro di tesi. Vengono fornite, a tal proposito, informazioni circa il comportamento reologico e tissotropico, come esso vari aggiungendo diversi sali alla soluzione polimerica ed il meccanismo di stabilizzazione del ferro operato dalla CMC.
- Capitolo **Materiali e Metodi**: include informazioni relative alla strumentazione adottata per eseguire le prove, i materiali a disposizione e le modalità di preparazione messe in pratica preliminarmente. Si è fatto riferimento, in particolare, al set up utilizzato per le prove di trasporto: la colonna, gli elementi di collegamento, la calibrazione delle pompe preposte all'iniezione del fluido e la procedura di impaccamento eseguita prima di ogni prova.

Si sono presentati inoltre i protocolli seguiti per ciascuna prova, contenenti informazioni circa l'approccio di campionamento, la misurazione della pressione e l'elaborazione delle curve di breakthrough.

- Capitolo **Risultati**: fornisce i risultati (curve di pressione e curve di breakthrough) ottenuti dalle seguenti prove:
 - prove di trasporto con CMC 30 variando concentrazione e portata d'iniezione;
 - prove di trasporto a gradini di portata con CMC 30, 2000, 10000;
 - prove di trasporto con CMC+Fe.

Ad esse si aggiungono i risultati ottenuti da test complementari, ma di pari importanza, quali:

- prova di tracciamento, per il calcolo della porosità efficace e della permeabilità del mezzo poroso;
- prove reologiche, per l'ottenimento di curve reologiche riferite a diverse soluzioni di CMC;
- prove di sedimentazione, per l'individuazione della CMC più efficace nella stabilizzazione del ferro.

In seguito a ciascuna prova si sono espresse alcune osservazioni in merito ai risultati ottenuti.

- Capitolo **Conclusioni**: facendo riferimento a quanto ottenuto sperimentalmente dalle prove condotte in laboratorio, si sono evidenziati i risultati principali del lavoro e si è discusso delle possibili implicazioni tecniche.

2. TEORIA

2.1 Bonifica di siti contaminati

L'inquinamento di suolo e acque sotterranee costituisce un serio pericolo per la salute umana. Tra le principali sostanze inquinanti si annoverano composti organici, volatili e metalli pesanti, che, in concentrazioni superiori a quelle accettabili, rappresentano un rischio per l'ecosistema acquatico e terrestre. Occorre dunque intervenire, al fine di ridurre i potenziali effetti negativi di tali sostanze su uomo ed ambiente, adottando le migliori tecnologie di bonifica a disposizione, finalizzate a contenere oppure eliminare la sorgente di contaminazione.

In base all'ubicazione e alla modalità del trattamento (Figura 1), gli interventi di bonifica si distinguono in (Di Molfetta & Sethi, 2012):

- *in situ*, quando la matrice inquinata viene trattata direttamente sul posto, senza essere asportata;
- *ex situ*:
 - *on site*, se la matrice inquinata viene estratta e trattata in un impianto mobile installato in loco, per essere poi, al termine del trattamento, riposizionata in situ;
 - *off site*, se il materiale contaminato viene rimosso e trasportato ad un impianto di trattamento fisso, localizzato lontano dal sito.

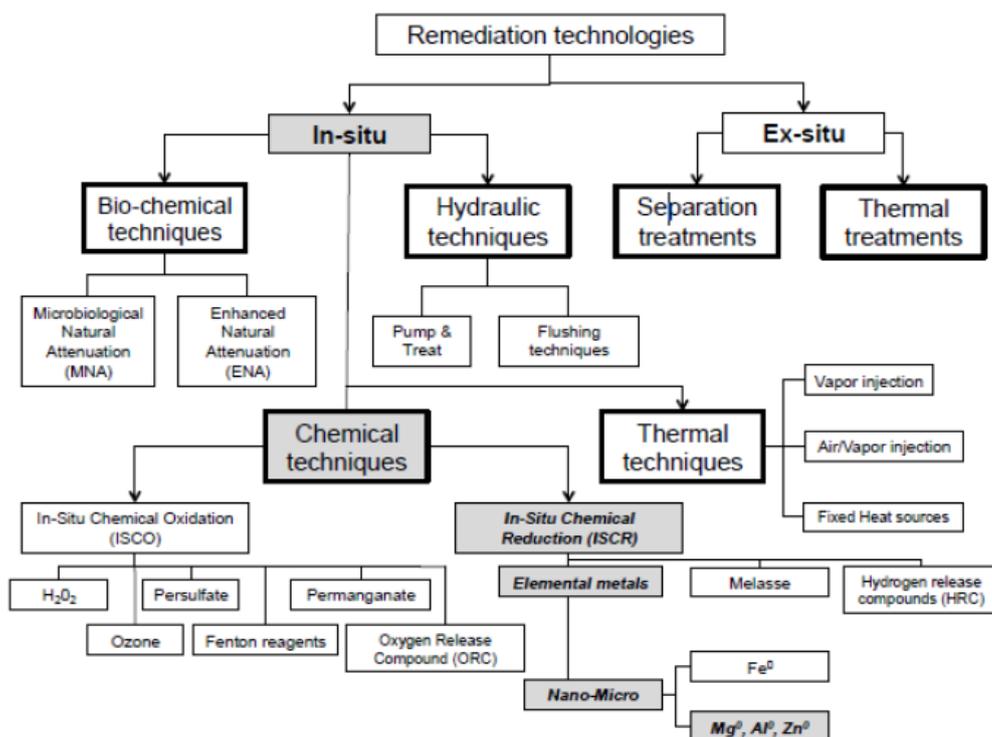


Figura 1. Tecniche di bonifica per contaminazione di acquiferi (Klass, 2014).

I trattamenti *ex situ* richiedono poco tempo per raggiungere un'adeguata pulizia del sito contaminato e sono generalmente semplici da monitorare. Tuttavia, i costi da affrontare per mettere in pratica queste specifiche tecniche risultano piuttosto alti, se confrontati con quelli da sostenere nel caso di trattamenti *in situ*. Questi vengono di norma preferiti, in quanto riducono notevolmente l'impatto ambientale e permettono di adottare tecniche differenti a seconda delle esigenze e delle caratteristiche dell'acquifero contaminato.

Le tecniche utilizzate più frequentemente per il trattamento in sito degli inquinanti si distinguono in:

- Tecniche biochimiche, che stimolano l'attività microbica attraverso l'iniezione di microrganismi, quali sostanze nutrienti, accettori e donatori di elettroni, idonei alla degradazione di contaminanti organici.
- Tecniche idrauliche, utilizzate per la bonifica di contaminanti in fase disciolta o *Dense Non Aqueous Phase Liquids* (DNAPLs). Tra le più utilizzate, il *Pump and Treat* permette l'estrazione, mettendo in pompaggio pozzi idonei, dell'acqua di falda contaminata, che viene convogliata in sistemi di trattamento o contenitori per il deposito. Questa tecnica non è tuttavia destinata alla rimozione completa della contaminazione dal sito e incontra difficoltà nella bonifica di suoli aventi minore permeabilità, come limo o argilla. L'eccessiva durata del trattamento (oltre dieci anni circa) e l'onerosità dell'operazione hanno indotto a preferire altre tecniche più efficaci ed economiche.
- Tecniche termiche, che consistono nel riscaldare il suolo, adottando metodi differenti (*Electrical Resistance Heating, Steam Injection, Electrical Conductive Heating*), in modo da aumentare la temperatura e provocare nel contaminante il passaggio dalla fase solida o disciolta alla fase aeriforme. I vapori che si generano vengono estratti mediante *Soil Vapor Extraction (SVE)* e vengono destinati ad apposito trattamento (Koschitzky & Trötschler, 2014).
- Tecniche chimiche, impiegate per la bonifica sia della falda sia della zona vadosa. I processi chimici di ossidazione sono basati sulle proprietà ossidanti del reagente iniettato in acquifero. Tra i più utilizzati vi sono: permanganato di potassio (KMnO₄), ozono (O₃) e perossido di idrogeno (H₂O₂). I processi di riduzione o immobilizzazione prevedono la riduzione chimica dei contaminanti, iniettando in acquifero apposite sostanze riducenti, come nanoparticelle metalliche, o stimolando l'attività microbica, per ottenere condizioni idonee al trattamento (Tratnyek, et al., 2012).

2.1.1 Bonifica in sito di idrocarburi clorurati

Buona parte dei fenomeni di contaminazione che interessano le risorse idriche sotterranee è originato da sostanze organiche e ciò è dovuto al gran consumo di idrocarburi e dei prodotti loro derivati che oggi si fa nel mondo (Di Molfetta & Sethi, 2012). Per composto organico si intende ogni composto nella cui

molecola sia presente almeno un atomo di carbonio di origine organica, in grado di formare 4 legami covalenti e capace di legarsi ad altri atomi anche formando legami doppi o tripli (Di Molfetta & Sethi, 2012).

In particolare, gli idrocarburi alifatici clorurati (comunemente noti come solventi clorurati) rappresentano una delle principali forme di inquinamento delle acque sotterranee a causa della loro ampia diffusione, in quanto largamente utilizzati come sgrassanti di parti meccaniche ed elettroniche, per la pulizia dei metalli e dei vestiti (lavanderie), oppure come solventi e materie prime nell'industria farmaceutica (farmaci, vernici, coprenti ed adesivi) e chimica (Vanzetti, et al., 2016). Tali sostanze si formano per sostituzione di atomi di idrogeno (da 1 a 4) con altrettanti atomi di cloro. In Figura 2 vengono riportate le formule di struttura dei principali solventi clorurati, derivanti da etene, etano e metano.

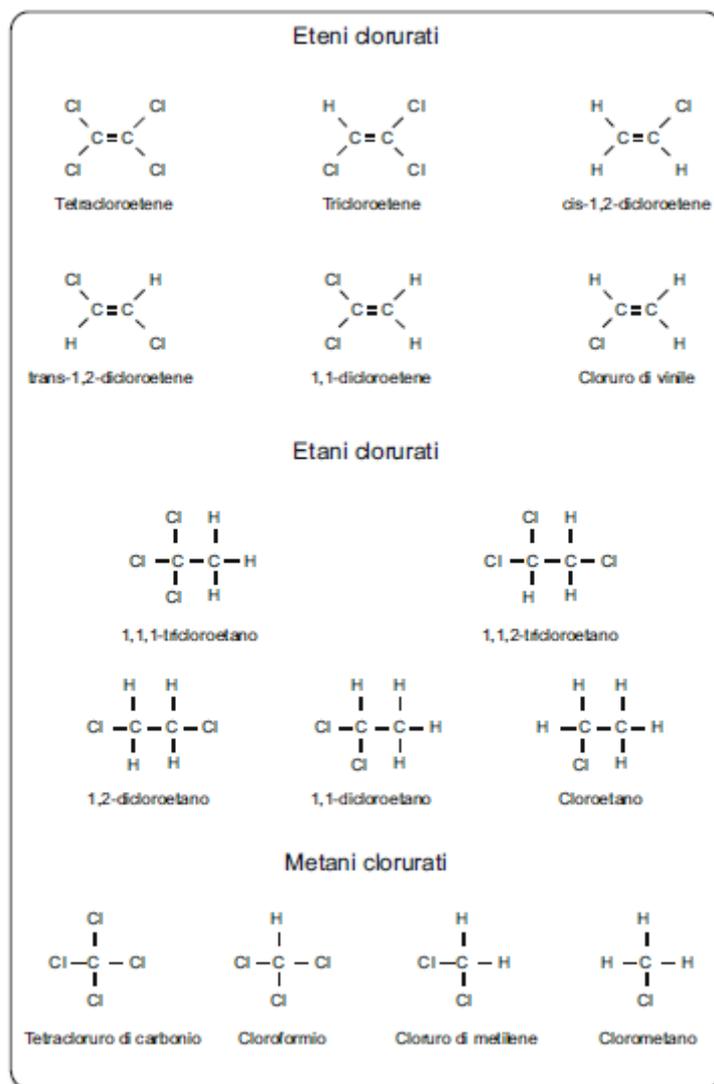
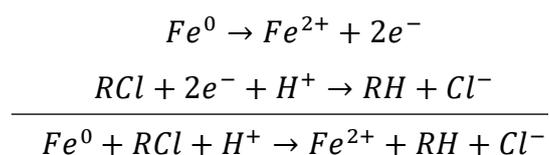


Figura 2. Struttura molecolare dei principali idrocarburi alifatici clorurati (Di Molfetta & Sethi, 2012).

Si tratta di composti poco solubili in acqua, persistenti, tossici ed in alcuni casi cancerogeni e mutageni (Vanzetti, et al., 2016). Le più gravi fonti di inquinamento sono sicuramente i pozzi perdenti, che

inseriranno direttamente in falda i contaminanti; un'altra fonte pericolosa sono le cisterne interrato a cattiva tenuta che, anche se non presentano enormi perdite, a causa dell'elevata persistenza e scarsa degradazione dei solventi clorurati, possono dar luogo nel tempo ad accumuli di prodotto, creando gravissime criticità sotto il profilo ambientale (Vanzetti, et al., 2016). Le maggiori problematiche, riscontrate adottando le tecnologie convenzionali di bonifica, riguardano principalmente il meccanismo di migrazione di questi composti nel sottosuolo: la scarsa solubilità e la densità (più alta di quella dell'acqua) favoriscono una rapida discesa del solvente nel mezzo insaturo e saturo. La loro presenza nel sottosuolo è molto più consistente rispetto a quella registrata in corpi idrici superficiali, in quanto riescono a raggiungere agevolmente la falda attraversando velocemente il terreno insaturo (anche in presenza di livelli litologici più fini), fino ad accumularsi nelle zone più depresse dell'acquifero caratterizzate da livelli di minore permeabilità (Vanzetti, et al., 2016). I prodotti più solubili, contraddistinti da una densità leggermente superiore rispetto a quella dell'acqua, riescono invece a scendere più lentamente e possono migrare secondo la direzione di deflusso della falda fino ad interessare superfici di qualche km² (Vanzetti, et al., 2016).

Uno dei processi più efficaci per la decontaminazione da solventi clorurati, come il tetracloroetilene (PCE) o il tricloroetilene (TCE), consiste nella riduzione chimica in sito attraverso l'applicazione di particelle di ferro zerovalente (ZVI). Quest'ultimo è in grado di degradare varie tipologie di contaminanti organici presenti nel sottosuolo attraverso la reazione di dealogenazione riduttiva, nella quale i composti clorurati vengono rimossi dall'acqua di falda per mezzo di un processo di ossidoriduzione nel corso del quale il Fe^0 si ossida a Fe^{2+} , riducendo le sostanze alogenate a idrocarburi con l'eliminazione degli ioni cloruro (Di Molfetta & Sethi, 2012):



Dalla reazione complessiva che avviene, per ogni atomo di cloro presente nella molecola, vengono scambiati 2 elettroni, messi a disposizione da un atomo di ferro, e viene addizionato alla molecola uno ione idrogeno presente nell'acqua di falda. In linea teorica il processo dovrebbe essere costituito da una serie di reazioni a catena che portano alla progressiva dealogenazione della sostanza clorurata fino alla formazione di alcani ed alcheni (Di Molfetta & Sethi, 2012).

In particolare, nella degradazione del tetracloroetilene (PCE) e del tricloroetilene (TCE) sono stati rilevati alcuni composti intermedi, come l'acetilene, i quali dimostrano l'esistenza di due principali meccanismi di reazione (Di Molfetta & Sethi, 2012; Arnold & Roberts, 2000):

- *idrogenolisi sequenziale*: due elettroni e uno ione idrogeno reagiscono con la molecola di solvente

provocando l'eliminazione di uno ione cloruro e la formazione di un prodotto a minor grado di saturazione (Di Molfetta & Sethi, 2012);

- *β-eliminazione riduttiva*: due elettroni vengono trasferiti dal ferro all'etene clorurato, provocando l'eliminazione di due ioni cloruro e la formazione di un triplo legame; il prodotto intermedio che si forma (cloroetilene e acetilene) viene velocemente trasformato per idrogenolisi ed infine idrogenato (Di Molfetta & Sethi, 2012).

In Figura 3 sono mostrati i percorsi principali di degradazione del TCE.

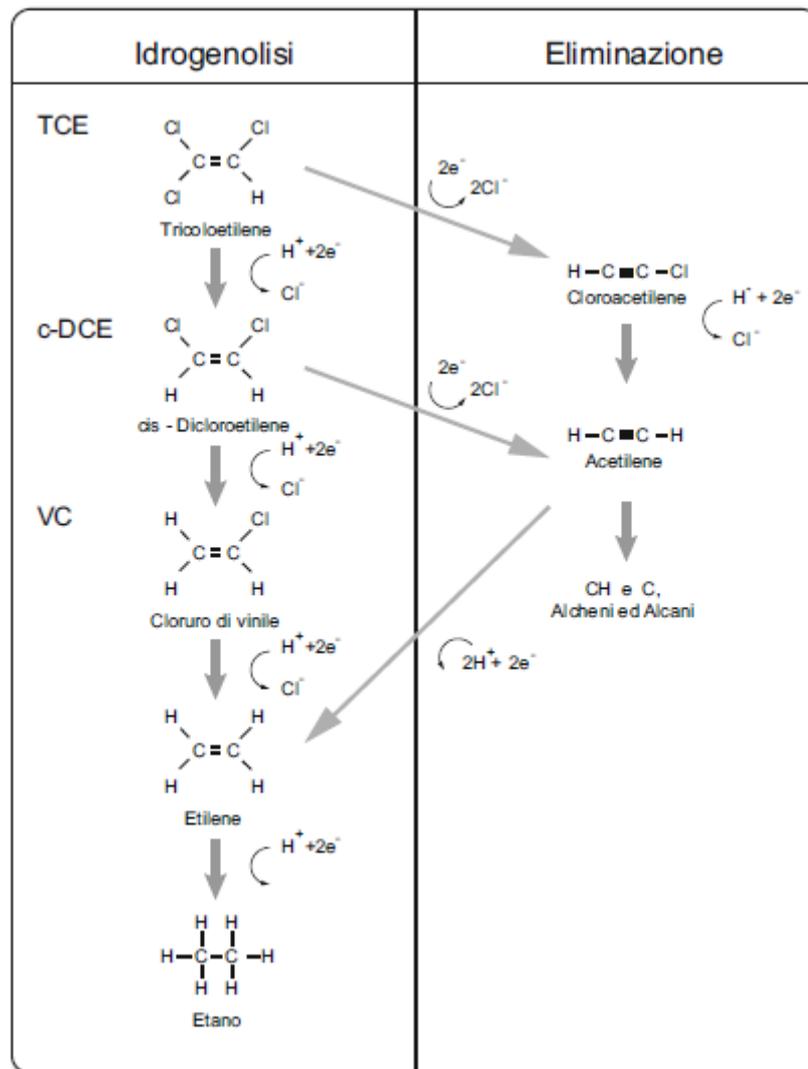


Figura 3. Reazioni di degradazione del TCE in presenza di ZVI (Di Molfetta & Sethi, 2012).

2.1.1.1 Barriere reattive permeabili (PRB)

Una delle metodologie maggiormente diffuse prevede di utilizzare il ferro zerovalente come materiale di riempimento di barriere reattive permeabili (PRB), che costituiscono un sistema di trattamento in sito, di tipo passivo, nel quale il materiale reattivo viene posto in modo da essere attraversato dall'acqua contaminata che si muove per effetto del gradiente naturale (Di Molfetta & Sethi, 2012). Le prime

applicazioni di ferro zerovalente all'interno di barriere reattive permeabili (Figura 4) sono state studiate all'inizio degli anni '90 (Gillham & O'Hannessin, 1994).

Le possibili configurazioni di una barriera reattiva (Figura 5) sono costituite da (Di Molfetta & Sethi, 2012):

- trincee continue che si estendono su tutto o su una porzione dello spessore saturo;
- sistemi Funnel and Gate, costituiti da una barriera a bassa permeabilità a forma di imbuto (funnel) utilizzata per indirizzare il flusso di acqua, dalla regione contaminata, ad una zona di trattamento permeabile (gate).

È opportuno, affinché si eviti l'aggiramento della barriera da parte dei composti contaminati, che la permeabilità del materiale reattivo di riempimento non sia inferiore alla permeabilità dell'acquifero (Di Molfetta & Sethi, 2012).

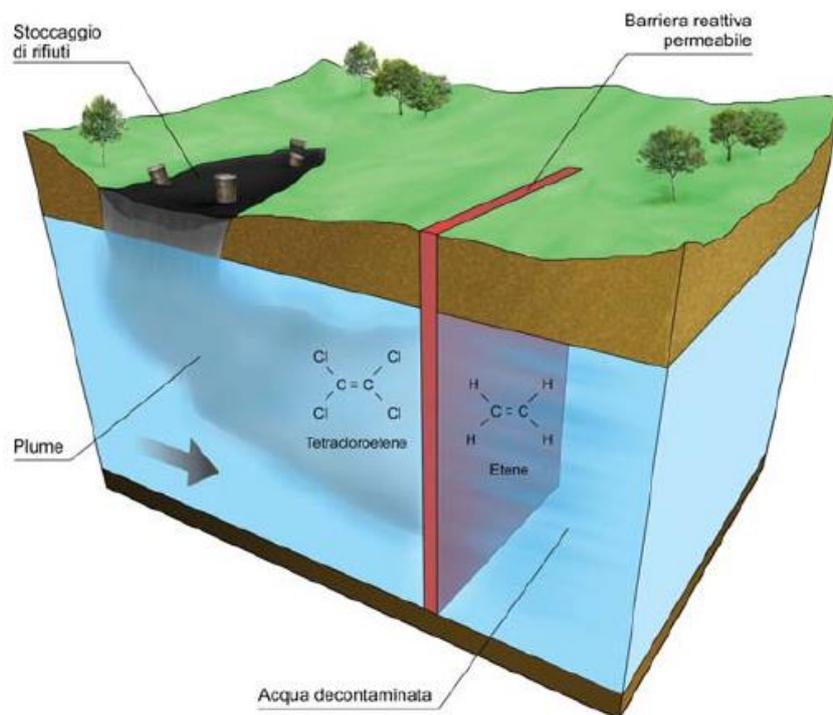


Figura 4. Barriera reattiva permeabile di tipo continuo (Di Molfetta & Sethi, 2012).

Nonostante la richiesta, per garantire un corretto funzionamento, di un'elevata quantità di reagente, l'impossibilità di riutilizzo di quest'ultimo e la passività del funzionamento (Liu, et al., 2005), le barriere reattive costituiscono un vantaggioso metodo di bonifica, per via della longevità delle particelle di ferro zerovalente. Le PRB possono infatti rimanere operative per anni con costi di gestione estremamente limitati (Di Molfetta & Sethi, 2012).

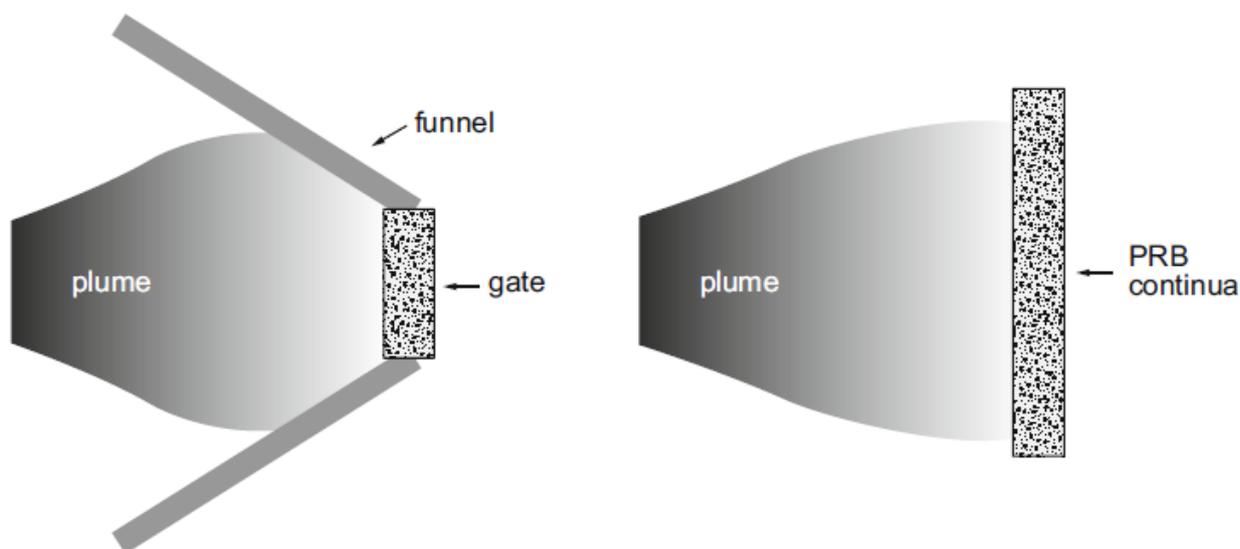


Figura 5. Configurazioni di barriere reattive permeabili: a sinistra Funnel and Gate, a destra trincea continua (Di Molfetta & Sethi, 2012)

I principali contaminanti trattabili mediante ferro zerovalente sono indicati in Tabella 1:

<i>Composti organici</i>		<i>Composti inorganici</i>	
Metani	Tetraclorometano	Metalli in traccia	Nickel
	Triclorometano		Piombo
Etani	Esacoloroetano		Uranio
	1,1,1-tricloroetano		Tecnezio
	1,1,2-tricloroetano		Ferro
	1,1-dicloroetano		Manganese
Eteni	Tetracloroetene		Selenio
	Tricloroetene		Rame
	Cis-1,2-dicloroetene		Cobalto
	Trans-1,2-dicloroetene		Cadmio
	1,1-dicloroetene		Zinco
	Cloruro di vinile		
	1,3-dicloropropene		
Propani	1,2,3-tricloropropano	Contaminanti anionici	Solfati
	1,2-dicloropropano		Nitrati
Altri	Esacolorobutadiene		Fosfati
	1,2-dibromoetano		Arsenico
	freon 113		
	N-nitrosodimetilammina		

Tabella 1. Contaminanti riducibili per mezzo di Fe⁰ (Di Molfetta & Sethi, 2012).

Tali tecniche hanno comunque riscontrato diverse problematiche nel corso degli anni, tra cui gli elevati costi di escavazione, i limiti tecnici nel raggiungere grosse profondità (profondità massima pari a 30-40 m) e la possibilità di degradare esclusivamente i contaminanti disciolti in fase acquosa che attraversano la

barriera reattiva (Di Molfetta & Sethi, 2006).

2.1.1.2 Ferro zerovalente nanoscopico e micrometrico (nZVI e mZVI)

Al fine di superare le limitazioni delle barriere reattive permeabili, per oltre un decennio, si sono eseguiti test finalizzati ad ottimizzare una strategia di bonifica *in situ*, che prevedesse l'iniezione diretta di particelle di ZVI nella sorgente di contaminazione. Una delle tecniche più promettenti consiste nell'adozione di ferro zerovalente alla scala nanoscopica, nZVI, o microscopica, mZVI (Matheson & Tratnyek, 1994; Cundy, et al., 2008). Grazie alle ridotte dimensioni di queste particelle, sospensioni acquose a base di ferro zerovalente possono essere facilmente iniettate direttamente nei pressi della sorgente di contaminazione, attraverso tecniche *direct push* (Mueller, et al., 2012; Varadhi, et al., 2005), o mediante appositi pozzi. Inoltre, adottando particelle di piccola dimensione, si accresce notevolmente la velocità di reazione (ordini di grandezza superiori rispetto al ferro millimetrico usato nelle barriere) e si può utilizzare, di conseguenza, una minore quantità di reagente (Tiraferri & Sethi, 2009). Questo tipo di intervento, in confronto a tecnologie come la PRB o il "*Funnel and Gate*", offre vantaggi unici, tra cui:

- l'applicabilità a sorgenti di contaminazione ubicate in acquiferi profondi o a zone occupate in superficie e non raggiungibili altrimenti;
- un tempo di bonifica molto più breve e costi ridotti.

Tuttavia, perché questa tecnica sia realizzabile, occorre che le particelle di ferro zerovalente in sospensione acquosa siano sufficientemente stabili e mobili da raggiungere le zone obiettivo di bonifica.

Per le prove in laboratorio, è stato scelto di adottare il mZVI in quanto rappresenta un giusto compromesso tra la polvere di ferro di dimensioni nanometriche, le quali garantiscono una efficiente reattività, ma al tempo stesso inducono una maggiore tendenza all'aggregazione, e il ferro di dimensioni millimetriche, molto più stabile, ma meno reattivo. Il micro Iron, inoltre, viene commercializzato ad un costo (per unità di reattività) accessibile e vantaggioso.

Le principali problematiche di cui occuparsi riguardano dunque la forte tendenza di tali particelle all'aggregazione (per particelle nanoscopiche) e alla sedimentazione (per particelle micrometriche); fenomeni che modificano inevitabilmente la loro mobilità nel mezzo poroso (Tosco, et al., 2012). Le interazioni magnetiche attrattive e le forze di Van der Waals, che si instaurano tra le particelle disperse in acqua, provocano l'aggregazione particellare, la quale a sua volta riduce la superficie specifica e incrementa la massa particellare. Di conseguenza, la reattività diminuisce e i pori dell'acquifero risultano ostruiti, limitando o impedendo l'iniettabilità ed il trasporto delle particelle in acquifero (He & Zhao, 2005; He, et al., 2007). Quest'ultimo può essere inoltre ostacolato anche dalla particolare affinità tra le particelle di ferro e i grani del suolo, che porta ad una deposizione delle stesse sulla matrice solida.

Queste limitazioni influenzano notevolmente l'efficacia ed i costi dell'intervento e, di conseguenza, la

ricerca sta tentando di trovare delle soluzioni tecnologiche che permettano di migliorare la resa.

La difficoltà principale consiste dunque nel controllo delle dimensioni e nel risolvere la tendenza alla sedimentazione. Per prevenire questo meccanismo di aggregazione, è stata valutata la possibilità di stabilizzare le nano o microparticelle metalliche inserendo in soluzione una sostanza stabilizzante (quale ad esempio un biopolimero solubile in acqua) che svolga una doppia funzione:

- aumentare la viscosità della sospensione contrastando la sedimentazione delle particelle per effetto della gravità (Comba & Sethi, 2009);
- indurre stabilizzazione elettrosterica delle particelle (Fritz, et al., 2002; Cushing, et al., 2004): le catene polimeriche vengono adsorbite sulla superficie delle particelle di ferro, aumentando l'effetto di ingombri sterici e delle forze elettrostatiche repulsive tra colloidali, che sono in grado di superare le forze attrattive magnetiche e di Van der Waals.

Tra i polimeri maggiormente utilizzati vi sono la xanthan gum (Comba & Sethi, 2009; Dalla Vecchia, et al., 2009), la guar gum (Tirafferri, et al., 2008; Tirafferri & Sethi, 2009), l'acido poliacrilico (Schrick, et al., 2004), l'amido (He & Zhao, 2005) e la carbossimetilcellulosa (He & Zhao, 2005; He, et al., 2007).

2.2 Il meccanismo di trasporto particellare nel mezzo poroso

Per ottenere un'efficace bonifica da solventi clorurati, come PCE o TCE, è opportuno che vengano soddisfatte le ottimali condizioni di iniettabilità, producendo la migrazione delle particelle di ferro verso la zona contaminata e mantenendo un opportuno raggio di influenza. La mobilità delle particelle risulta quindi un parametro di fondamentale importanza e viene generalmente influenzato dalle interazioni chimico-fisiche che si instaurano tra particella e particella e tra particella e mezzo poroso (Figura 6).

Esistono diversi approcci che propongono lo studio del trasporto di particelle in un mezzo poroso. Tuttavia, i risultati ottenuti finora non possono essere considerati esaustivi in quanto, riproducendo il fenomeno in laboratorio, fanno riferimento a scale e condizioni differenti da quelle reali.

Dai primi modelli, costruiti per osservare i meccanismi di trasporto, è stato dedotto che il meccanismo di deposizione colloidale si distingue in due fasi differenti (O'Melia & Stumm, 1967):

- trasporto: fase tipicamente influenzata da fattori fisici e quantificato dal parametro η_0 , nella quale le particelle si separano dal fluido che le trasporta ed impattano sul collettore per effetto di vari meccanismi (diffusione, intercettazione e gravità);
- adesione (*attachment*): quantificato dal parametro α , ovvero la frazione di collisioni tra le particelle sospese e i grani del collettore che producono adesione.

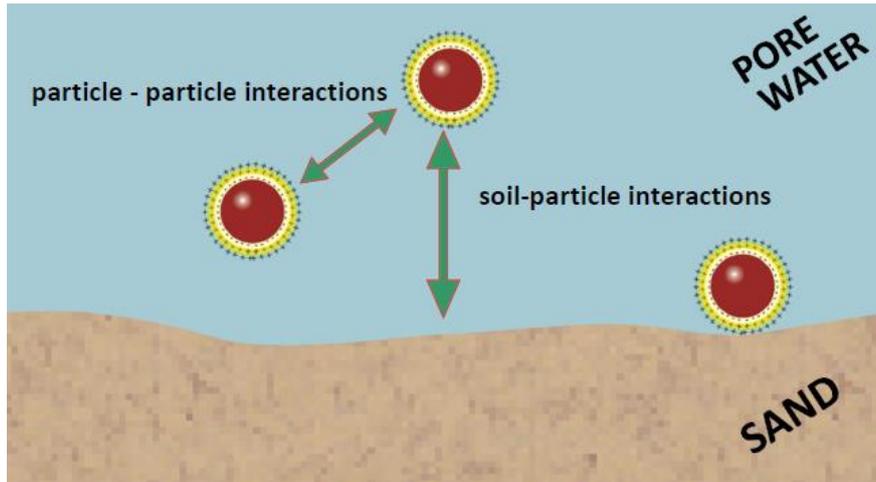


Figura 6. Interazioni particella-particella e particella-mezzo poroso (Tosco, 2010).

Il trasporto di colloidali nel mezzo poroso è governato principalmente dai seguenti meccanismi (Yao, et al., 1971), raffigurati in Figura 7:

- diffusione browniana (η_D), che caratterizza il movimento delle particelle più piccole:

$$\eta_D = 4.04 * Pe^{-\frac{2}{3}} \quad (1)$$

dove: Pe è il numero di Peclet;

- intercettazione (η_I), dovuta al contatto tra la particella e il collettore in virtù della dimensione della particella stessa:

$$\eta_I = \frac{3 a_p^2}{2 a_c^2} \quad (2)$$

dove: a_p è il raggio della particella e a_c il raggio del collettore;

- sedimentazione gravitazionale (η_G), dove il contatto tra la particella e il collettore avviene a causa della sua elevata densità rispetto al fluido circostante:

$$\eta_G = \frac{2 (\rho_p - \rho_f) \bar{g} a_p^2}{9 U \mu_f} \quad (3)$$

dove: a_p è il raggio della particella, μ_f la viscosità dinamica del fluido, ρ_p e ρ_f rispettivamente la densità della particella e del fluido.

I tre diversi meccanismi di trasporto, come riportano le formule precedenti, sono espressi ciascuno da un termine di efficienza, che quantifica il numero di particelle che colpiscono un collettore (grano di sabbia), per effetto dello specifico meccanismo, rispetto al totale delle particelle che entrano nel dominio. I tre termini risultano inoltre additivi e possono essere espressi adottando un unico parametro di efficienza:

$$\eta_0 = \eta_D + \eta_I + \eta_G \quad (4)$$

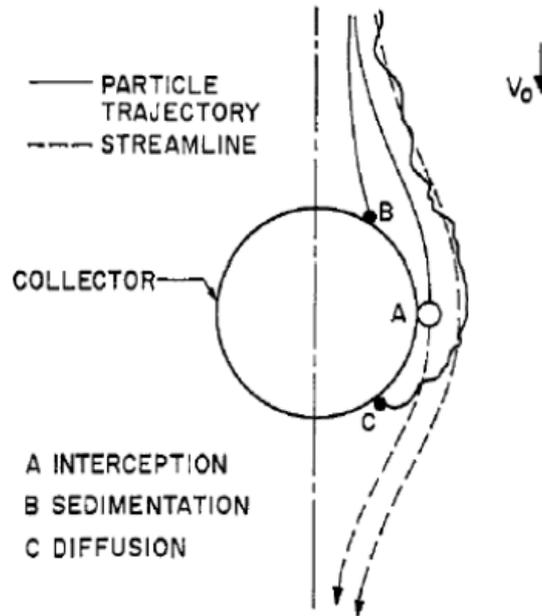


Figura 7. Meccanismo di trasporto dei colloid (Yao, et al., 1971).

Il fenomeno di adesione (*attachment*), che si origina dalle forze di interazione superficiali, non viene considerato nella definizione dell'efficienza η_0 , ma viene invece incluso nella formulazione dell'efficienza di rimozione del singolo collettore η (Elimelech, et al., 1995), espresso nella forma seguente:

$$\eta = \alpha * \eta_0 \quad (5)$$

dove α è il fattore di efficienza dell'adesione, a cui si è fatto riferimento precedentemente.

Generalmente, la stima di tale fattore è ottenuta tramite prove in colonna eseguite in specifiche condizioni fisico-chimiche (Tufenkji & Elimelech, 2004), al termine delle quali si fa riferimento alla seguente equazione:

$$\alpha = -\frac{2}{3} \cdot \frac{d_c}{(1-n)L\eta_0} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (6)$$

in cui L è la lunghezza del mezzo poroso impaccato all'interno di una colonna e C/C_0 è la concentrazione normalizzata di particelle misurata in uscita della colonna (Yao, et al., 1971; Elimelech, et al., 1995).

2.2.1 L'interazione tra colloid

Le particelle colloidali, a seconda delle forze che agiscono tra di esse, possono aggregarsi o rimanere libere in sospensione. Proprietà come la dimensione effettiva di particelle o la tendenza alla sedimentazione sono profondamente influenzate da questa duplice attitudine: massimizzando le forze di repulsione tra colloid, si previene la formazione di aggregati e si mantiene ciascuna particella libera; l'incremento delle

forze attrattive genera invece degli agglomerati di particelle, aventi dimensioni tali da poter essere separati dal liquido nel quale si trovavano in sospensione.

2.2.1.1 Il doppio strato

Il modello del doppio strato (Figura 8) descrive come si originano le forze elettrostatiche che si instaurano tra la particella colloidale e gli ioni che lo circondano.

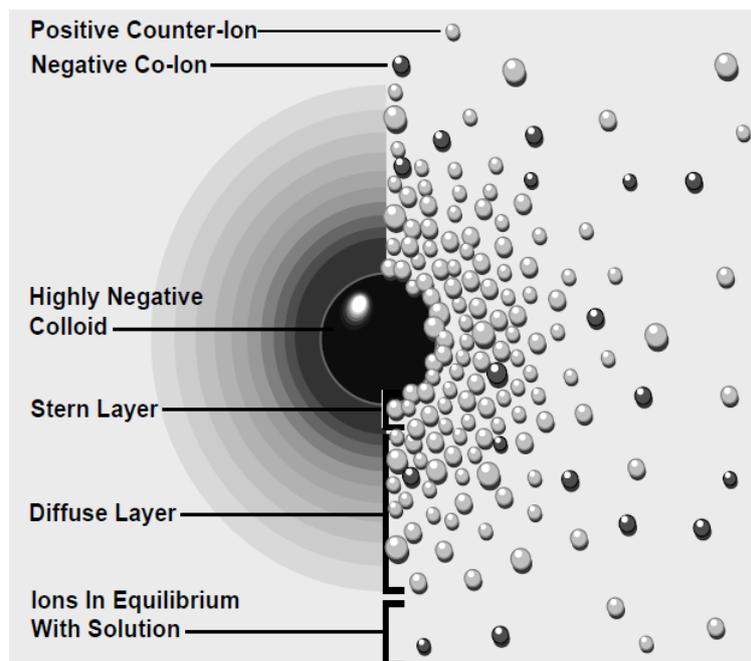


Figura 8. Il doppio strato di una particella colloidale (Malvern, 2012).

La carica negativa del colloide attrae intorno alla sua superficie degli ioni positivi, che compongono un sottile strato denominato *Stern layer*. L'attrazione elettrostatica, che lega gli ioni alla superficie del colloide, diminuisce all'aumentare della distanza da quest'ultima. Inoltre, la presenza dello strato di Stern costituisce uno schermo che respinge ulteriori ioni positivi e comporta la formazione di un secondo layer, lo strato diffuso, all'interno del quale la concentrazione di ioni positivi tende a decrescere. Il layer diffuso si può intendere come un'atmosfera caricata che circonda il colloide, in cui la densità di carica in ogni punto è calcolabile come la differenza di concentrazione tra ioni positivi e negativi. Essa diminuisce all'aumentare della distanza dal colloide fino a diventare nulla.

Lo strato di Stern e il layer diffuso costituiscono il cosiddetto doppio strato, il cui spessore dipende dal tipo e dalla concentrazione di ioni in soluzione.

2.2.1.2 Il potenziale zeta

Il doppio strato produce una differenza di potenziale tra la superficie del colloide e un punto generico posto nel fluido in cui la particella si trova immersa. Questa differenza di potenziale viene denominata potenziale di superficie e, all'aumentare della distanza dalla superficie stessa del colloide, tende a diminuire

in maniera lineare lungo lo strato di Stern ed esponenzialmente lungo lo strato diffuso (Figura 9). In particolare, il valore che assume il potenziale in corrispondenza del punto di contatto tra i due layer, chiamato *slipping plane*, prende il nome di potenziale zeta.

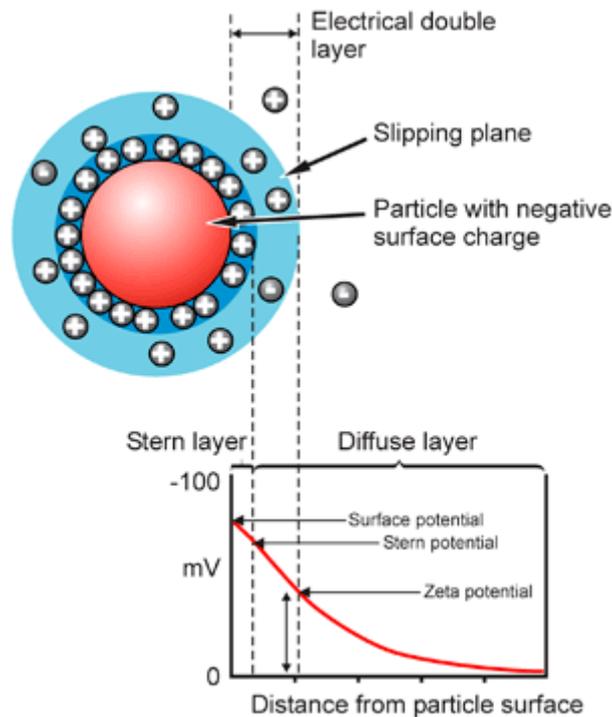


Figura 9. Definizione del potenziale zeta (Malvern, 2012).

Ad un valore maggiormente negativo di potenziale zeta corrisponde una elevata stabilità del sistema colloidale, in quanto si originano repulsioni elettrostatiche che impediscono l'aggregazione delle particelle disperse. Al contrario, quando il potenziale aumenta fino ad essere positivo, prevalgono le forze attrattive su quelle repulsive e risulta quindi più frequente il verificarsi di processi quali la coagulazione e la flocculazione. Una sospensione colloidale è considerata stabile per valori del potenziale zeta maggiori di $|30|$ mV.

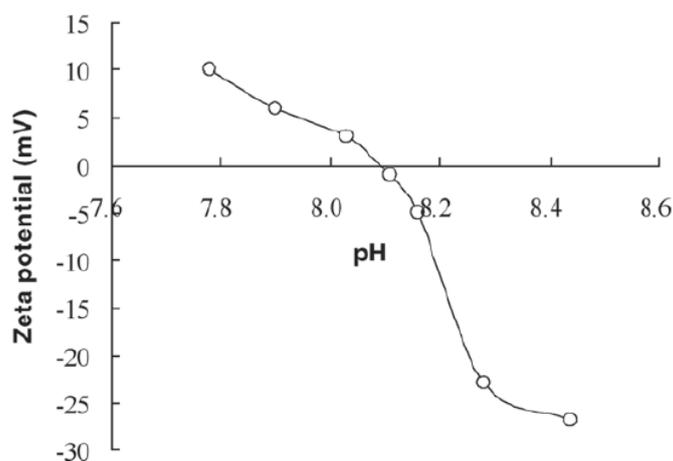


Figura 10. Correlazione esistente tra il potenziale zeta e il pH (Malvern, 2012).

Il potenziale zeta è principalmente influenzato dal pH di un sistema colloidale (Figura 10). Una soluzione avente pH elevato contiene ioni ossidrilici OH^- , che conferiscono una carica negativa al sistema complessivo e, di conseguenza, anche il potenziale zeta assume valore negativo. Per pH bassi invece, il potenziale zeta risulta positivo.

2.2.1.3 La teoria DLVO

Secondo la teoria DLVO (dalle iniziali degli studiosi che la formularono: Derjaudin, Landau, Verwey, Overbeek), la stabilità di un sistema colloidale in sospensione dipende dalla sua energia potenziale. Le interazioni tra le particelle colloidali sono il risultato dell'equilibrio instaurato tra due forze opposte: la forza elettrostatica repulsiva e l'attrazione di Van der Waals (Horinek, 2014). La risultante di queste due forze costituisce dunque la risposta al perché alcuni sistemi colloidali tendano ad aggregarsi a differenza di altri.

La forza elettrostatica si origina quando due colloidi si avvicinano tra loro e i rispettivi doppi strati interferiscono l'uno con l'altro. L'intensità di tale forza repulsiva è massima quando le due particelle entrano in contatto, mentre tende a diminuire all'aumentare della distanza fino a raggiungere valori prossimi allo zero quando non esiste interferenza del doppio strato.

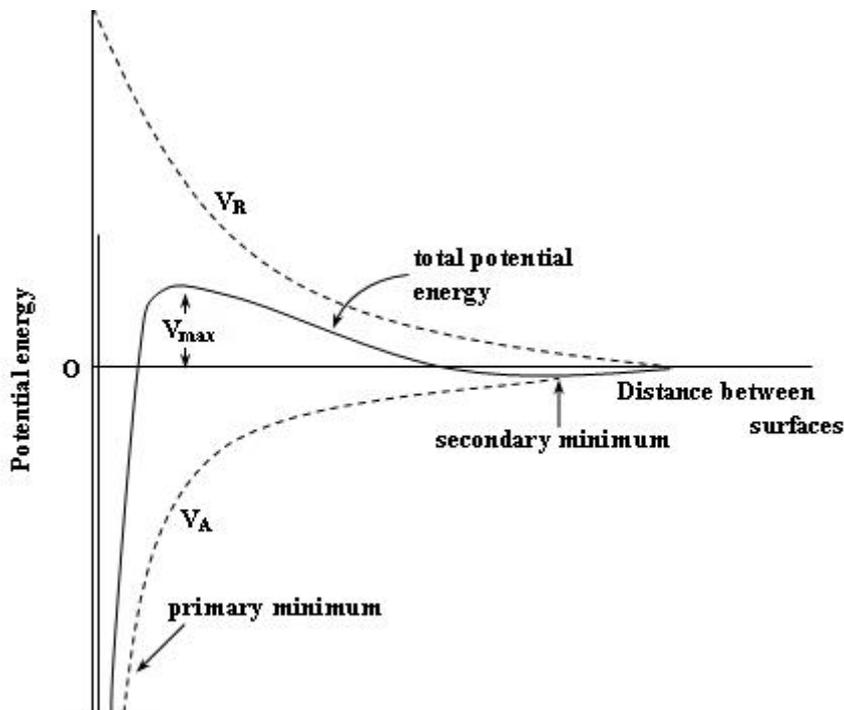


Figura 11. Curva di energia potenziale totale (*"Emulsions, suspensions and related colloidal systems"*, Basicmedical Key)

Le forze di Van der Waals si sviluppano tra le singole molecole che compongono ogni colloide. Sono forze che dipendono dalle fluttuazioni di carica nelle molecole e vengono definite forze attrattive a lungo raggio e repulsive a corto raggio.

La teoria DLVO combina le due tipologie di forza, attrattiva e repulsiva, ottenendo una curva attraverso la quale è possibile dimostrare la tendenza all'agglomerazione che contraddistingue i colloidi. Come viene presentato in Figura 11, l'energia potenziale totale è espressa come la risultante delle forze attrattive di Van der Waals (V_A) e le forze elettrostatiche repulsive (V_R).

V_{MAX} costituisce il punto di massima repulsione, mentre i due punti di minimo della curva definiscono le condizioni in cui le forze attrattive tendono a prevalere e provocare l'aggregazione tra colloidi.

Le forze elettrostatiche repulsive, generate dal doppio strato di un colloide, possono essere limitate dalla forza ionica, esercitata dagli ioni contenuti nel mezzo in cui si trova immerso il colloide.

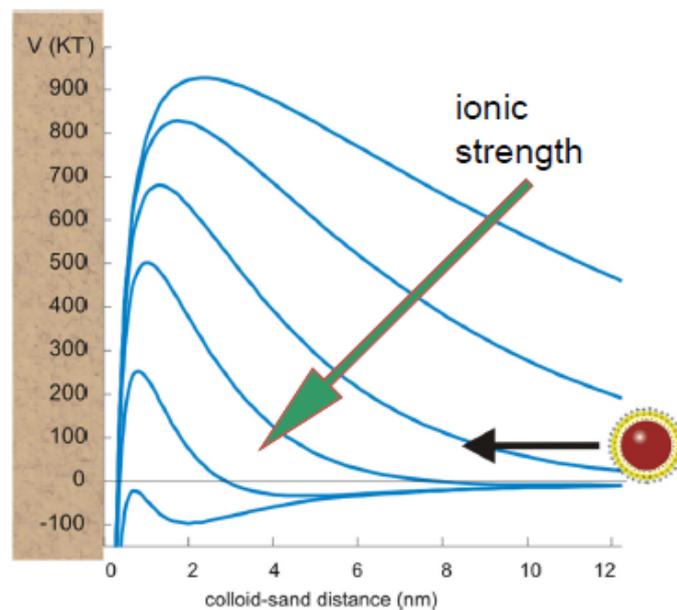


Figura 12. Influenza della forza ionica (Tosco, 2010).

Come risulta dalla Figura 12, all'aumentare della forza ionica diminuisce il punto di massima repulsione.

2.2.2 Clean bed filtration theory

La *clean bed filtration theory* (Figura 13) permette di descrivere il fenomeno del trasporto di micro e nanoparticelle. Secondo l'ipotesi alla base, le particelle che si depositano sulle pareti dei grani, che compongono il mezzo poroso, non influenzano la deposizione dei colloidi successivi.

Secondo la *clean bed filtration*, la variazione di concentrazione dei colloidi nello spazio, in domini monodimensionali, è descritta dalla seguente equazione differenziale:

$$\frac{\delta c}{\delta x} = -\frac{3(1-n)}{2d_{50}} \alpha \eta_0 c \quad (7)$$

Da cui si ottiene che la concentrazione di particelle varia nello spazio secondo una legge esponenziale decrescente:

$$c(x) = c_0 e^{-\frac{3(1-n)}{2} \frac{\alpha \eta_0 x}{d_{50}}} \quad (8)$$

dove:

- η_0 quantifica la probabilità di collisione tra il colloide e il collettore;
- α è l'efficienza di adesione, riferita alla probabilità che un colloide, una volta a contatto con il collettore, vi rimanga attaccato;
- n è la porosità del mezzo poroso;
- d_{50} è il diametro dei grani che costituiscono il mezzo poroso.

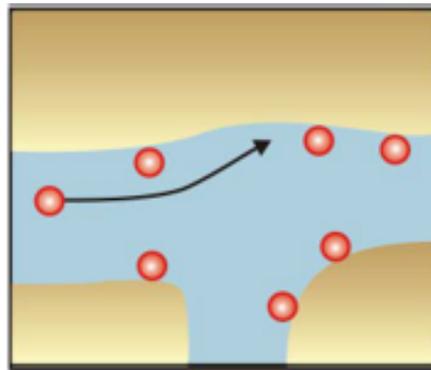


Figura 13. Teoria di filtrazione *clean bed* (Tosco, et al., 2014).

Tuttavia tale teoria risulta spesso di difficile applicazione a causa delle interazioni tra particelle, che si instaurano per via delle attrazioni magnetiche o delle forze elettrostatiche repulsive. Secondo quest'ottica, in presenza di sistemi colloidali più complessi è possibile considerare tre diversi meccanismi di deposizione che si instaurano tra il colloide e il mezzo poroso in funzione della tipologia di interazione particella-particella:

- *Linear reversible attachment* (Figura 14): l'interazione tra particelle e tra particella e collettore presentano le medesime caratteristiche (condizione equivalente alla *clean bed filtration*);

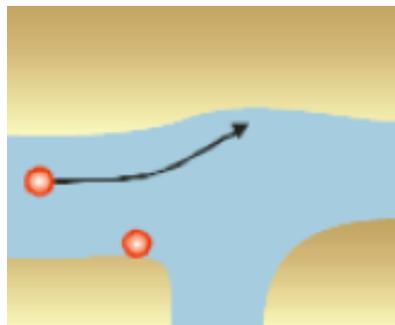


Figura 14. *Linear reversible attachment* (Tosco, et al., 2014).

- *Blocking phenomenon* (Figura 15): le particelle, che si sono depositate lungo le pareti del mezzo poroso durante le prime fasi del trasporto, respingono le particelle successive, impedendo

l'ulteriore deposizione (fenomeno saturativo);

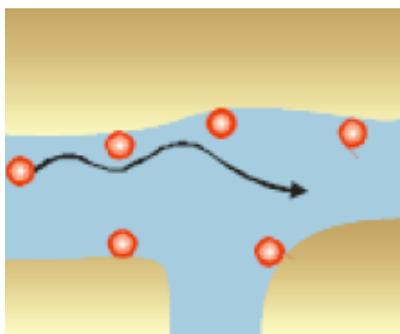


Figura 15. *Blocking phenomenon* (Tosco, et al., 2014).

- *Ripening phenomenon* (Figura 16): le interazioni che si instaurano tra particelle presentano carattere attrattivo e, di conseguenza, le particelle che si depositano nelle fasi primarie di trasporto tendono ad attrarre le particelle che giungono successivamente, incrementando il numero di colloidi adesi al punto da occludere il passaggio;

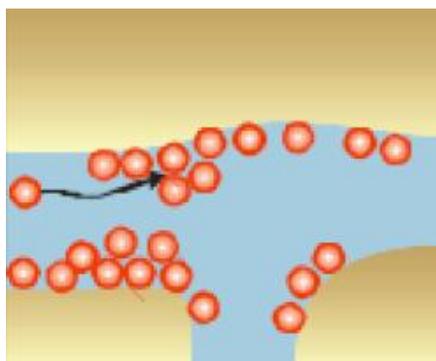


Figura 16. *Ripening phenomenon* (Tosco, et al., 2014).

Occorre inoltre evidenziare che molteplici parametri influenzano fortemente questo tipo di interazioni, tra cui:

- la velocità del flusso, la quale decresce iperbolicamente all'aumentare della distanza dal punto d'iniezione;
- la forza ionica, che, come menzionato precedentemente, influenza le interazioni tra particelle e tra particella e mezzo poroso (Tosco, et al., 2009);
- la viscosità del fluido, che varia con l'aggiunta di polimero utilizzato per migliorare la stabilità della soluzione;
- il *clogging*, fenomeno che determina una riduzione della permeabilità e della porosità.

Per quest'ultimo è stata proposta (Tosco & Sethi, 2010) una formulazione specifica della legge di Darcy che tenga conto dell'aumento di pressione dovuto alla deposizione particellare che causa il *clogging*.

3. STABILIZZANTI POLIMERICI

Nel paragrafo 2.1.1.2 si sono esplicitati i principali limiti relativi all'utilizzo di particelle di ferro zerovalente. Nello specifico, a causa delle ridotte dimensioni, le attrazioni magnetiche che si instaurano tra le particelle nanoscopiche inducono l'aggregazione e la conseguente sedimentazione; mentre le particelle micrometriche, essendo maggiormente pesanti, tendono a sedimentare per gravità. In virtù di questo fenomeno, l'iniezione di sospensioni di ferro in acquifero o in laboratorio ha portato a risultati che hanno rilevato una scarsa mobilità. Per risolvere tale problematica, si è prevista l'adozione di stabilizzanti polimerici, i quali disciolti in acqua mostrano un comportamento tipicamente non-Newtoniano: la viscosità di queste soluzioni non è costante come per un liquido Newtoniano (ad esempio l'acqua), ma è maggiore in condizioni statiche e decresce all'aumentare del gradiente di velocità (*shear rate*) applicato (Figura 17).

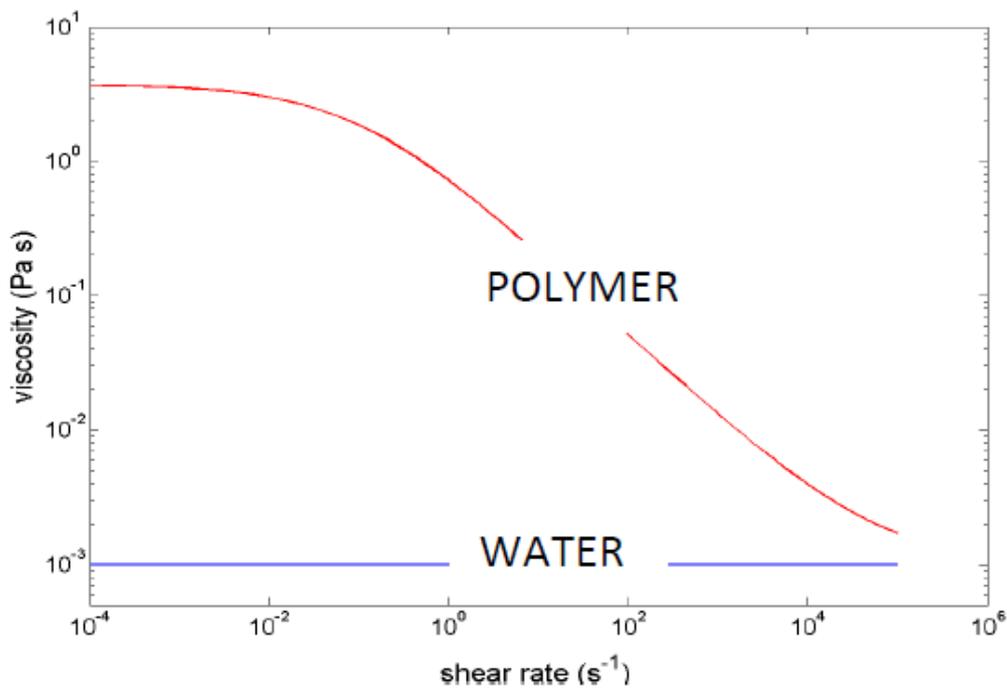


Figura 17. Confronto tra il comportamento reologico di un polimero non-Newtoniano e l'acqua (Gastone, 2014).

Come mostrato in figura, per valori bassi di *shear rate* le catene polimeriche presentano una struttura disordinata e non orientata; mentre, non appena vengono sottoposte a stress e si incrementa la deformazione, le catene tendono ad allinearsi lungo la direzione del flusso, dando origine a strutture più ordinate che inducono, su scala macroscopica, ad una minore resistenza al flusso (Gastone, 2014). Questo comportamento è importante poiché l'elevata viscosità a bassi *shear rate* impedisce l'agglomerazione delle particelle di ZVI durante la conservazione o l'immagazzinamento della sospensione; e la minore viscosità ad alti *shear rate* facilita invece il trasporto particellare durante la preparazione e l'iniezione.

3.1 Metodologie di utilizzo degli stabilizzanti

Al fine di stabilizzare le particelle di ZVI, gli agenti stabilizzanti possono essere dosati: (He & Zhao, 2007):

- in fase di sintesi delle particelle a partire da soluzioni acquose di sali metallici, al fine di prevenire la formazione di aggregati;
- su particelle già in sospensione, in seguito alla rottura di eventuali agglomerati per via meccanica.

Per garantire la formazione di piccole particelle e diminuire le possibilità di aggregazione, è opportuno utilizzare polimeri aventi un alto peso molecolare e un elevato rapporto tra polimero e microparticelle da stabilizzare. Infatti, si è dimostrato che entrambi i fattori possono influenzare marcatamente la dimensione delle particelle (Shimmin, et al., 2003).

Tra le varie sostanze utilizzate sperimentalmente per la stabilizzazione del ferro zerovalente, la carbossimetilcellulosa, denominata anche CMC, è uno degli stabilizzanti polimerici che ha prodotto i risultati migliori e più soddisfacenti, specialmente se applicata in fase di pre-agglomerazione; tale procedura permette di controllare la dimensione delle particelle intervenendo su alcuni parametri particolarmente influenti, come temperatura e pH.

Considerando che sia la mobilità nel suolo, sia la reattività delle microparticelle di ZVI sono profondamente influenzate dalle dimensioni delle particelle stesse; la regolazione di tale proprietà risulta conveniente per un dimensionamento efficace di bonifiche in situ (He & Zhao, 2007).

3.2 Caratteristiche generali della CMC

La carbossimetilcellulosa è un biopolimero derivato dalla cellulosa in cui alcuni gruppi ossidrilici (-OH) sono sostituiti da gruppi carbossimetili (-CH₂-COOH).

La cellulosa è un carboidrato consistente in una serie di molecole di glucosio unite tra loro da un legame β(1→4) glicosidico, in grado di formare una molecola avente una struttura a catena lineare, dove l'ossigeno funge da collegamento tra le diverse unità che compongono la sostanza (Figura 18).

È riscontrabile una particolare solubilità in acqua nel suo sale sodico, ovvero la carbossimetilcellulosa sodica. Quest'ultima è ottenibile in seguito a reazioni con alcali e acidi cloroacetati e si presenta come una polvere fibrosa o granulare dal colore bianco, non tossica, inodore e con proprietà stabilizzanti. Nello studio delle caratteristiche reologiche, è però di fondamentale importanza specificare il peso molecolare del polimero investigato. Esiste, a questo proposito, una correlazione tra la struttura molecolare della CMC e le sue proprietà reologiche (Kulicke, et al., 1996).

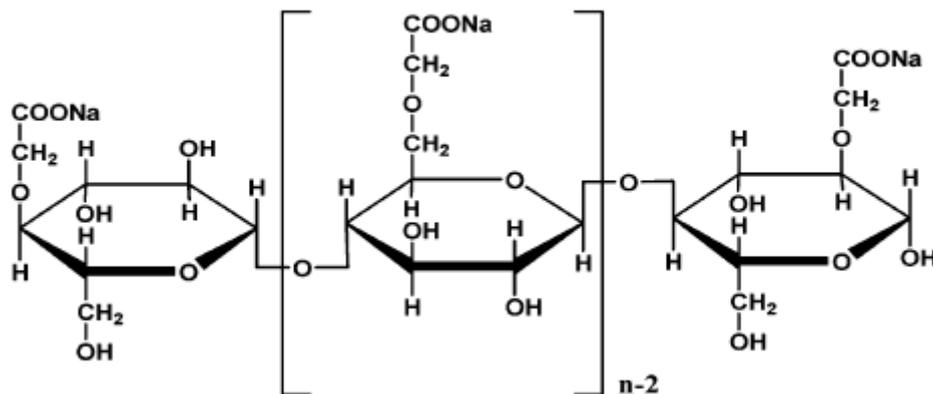


Figura 18. Formula di struttura della molecola di carbossimetilcellulosa sodica (He, et al., 2007).

La presenza di gruppi carbossimetili polari rendono la cellulosa solubile, chimicamente reattiva e fortemente idrofila (Khaled & Abdelbaki, 2012). Le soluzioni acquose di CMC sono solitamente stabili per pH tra 2 e 10, precipitano per pH inferiori a 2, mentre per pH superiori a 10 la viscosità tende rapidamente a decrescere. Generalmente, si sono registrate una buona stabilità e la massima viscosità a livelli di pH compresi tra 7 e 9 (Rowe, et al., 2006).

3.3 Usi principali della CMC

La CMC è particolarmente appropriata per incrementare la viscosità e influenzare le proprietà principali della bentonite, alla quale viene spesso aggiunta per mantenere temperature alte e regolare salinità e pressione. Nei liquidi di perforazione è principalmente utilizzata per stabilizzare e inumidire le sospensioni di argilla, incrementando allo stesso tempo la viscosità. Nelle applicazioni cosmetiche e farmaceutiche vengono sfruttate le proprietà leganti, ispessenti e stabilizzanti della CMC in diversi prodotti: creme, lozioni, dentifrici (Benchabane & Bekkour, 2008).

La CMC è inoltre adottata ampiamente come agente di rivestimento nell'industria tessile, come additivo nelle vernici e negli inchiostri. Diffusi sono gli utilizzi in campo alimentare e nelle industrie di carta e ceramica.

In campo ambientale, essendo un polimero non tossico, biodegradabile, compatibile con altri materiali (Khaled & Abdelbaki, 2012), economicamente conveniente e disponibile commercialmente, viene adottato per stabilizzare la dispersione di ferro zerovalente, impedendo l'aggregazione e la sedimentazione e favorendo la mobilità in acquifero. Sebbene siano disponibili sostanze con analoghe proprietà, la CMC viene normalmente preferita in quanto presenta un rapporto costi-benefici favorevole, è molto solubile ed è facilmente applicabile su grandi scale.

3.4 Proprietà reologiche

È opportuno innanzitutto porre particolare attenzione riguardo le proprietà reologiche della sostanza, in quanto forniscono informazioni utili a comprenderne il funzionamento e, soprattutto, a caratterizzarne la viscosità.

La reologia determina la correlazione esistente tra le proprietà macroscopiche del flusso (come la viscosità) e le dinamiche della struttura molecolare. La dipendenza tra lo sforzo di taglio (*shear stress*, τ), applicato ad un fluido, e il gradiente di velocità (*shear rate*, $\dot{\gamma}$) è descritta dalla legge di Newton:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (9)$$

dove la viscosità μ è il fattore di proporzionalità.

Per i fluidi Newtoniani la viscosità rimane costante al variare di *shear rate* e *shear stress* e dipende solo da pressione e temperatura. Al contrario, i fluidi non-Newtoniani sono caratterizzati da una viscosità dipendente dal gradiente di velocità e la formula (9) si modifica nella seguente forma:

$$\tau(\dot{\gamma}) = \mu(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (10)$$

I fluidi non-Newtoniani si distinguono in tre tipologie a seconda della natura della funzione (10):

- fluidi pseudoplastici (*shear thinning*): la cui viscosità diminuisce all'aumentare del gradiente di velocità, passando da un valore μ_0 , riferito a bassi *shear rate*, ad un valore μ_∞ , per alti *shear rate*;
- fluidi dilatanti (*shear thickening*): il cui comportamento si osserva principalmente in sospensioni molto concentrate, la cui viscosità cresce all'aumentare del gradiente di velocità;
- fluidi Bingham: che iniziano a scorrere (comportandosi come un fluido Newtoniano) solamente in seguito al superamento di uno sforzo di taglio τ_0 , definito come limite di scorrimento.

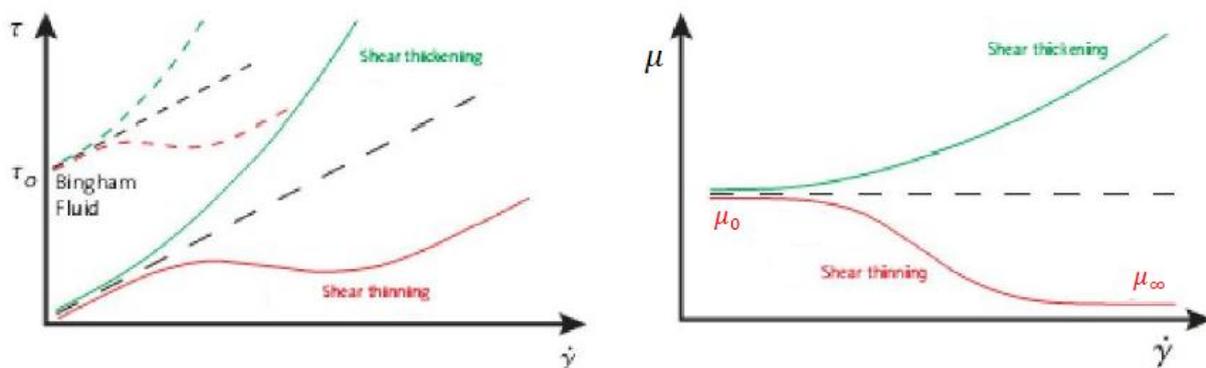


Figura 19. Curve reologiche riferite a fluidi: Newtoniani, pseudoplastici, dilatanti e Bingham (Gastone, 2014).

In Figura 19 vengono mostrate le curve reologiche caratterizzanti le tipologie di fluido Newtoniano e non-Newtoniano.

Diversi studi si sono condotti negli anni per indagare il comportamento di una soluzione di CMC in differenti condizioni. Tra i primi risultati ottenuti in tale ambito, è stato dimostrato che il comportamento pseudoplastico delle soluzioni di CMC viene opportunamente caratterizzato dalla legge Ostwald-de Waele o legge di potenza:

$$\tau = K \left(\frac{\delta u}{\delta y} \right)^n \quad (11)$$

dove:

- τ è lo sforzo di taglio applicato (Pa);
- K è l'indice di consistenza (Pa·s);
- $\delta u / \delta y$ è il gradiente di velocità (s^{-1});
- n è l'indice di flusso (adimensionale).

Questa equazione risulta particolarmente utile per la sua semplicità, ma descrive solo approssimativamente il comportamento di un fluido non newtoniano. A seconda del valore assunto dall'indice di flusso n , il fluido assume i tre diversi comportamenti definiti in precedenza: fluido pseudoplastico per $n < 1$; fluido newtoniano per $n = 1$; fluido dilatante per $n > 1$.

Ghannam ed Esmail, adottando concentrazioni comprese tra 1% e 5% in peso, hanno evidenziato un comportamento tipicamente newtoniano per basse concentrazioni e pseudoplastico e tissotropico per concentrazioni superiori (Ghannam & Esmail, 1997). Lo stesso comportamento pseudoplastico ad alte concentrazioni è stato riscontrato anche da altri studi successivi (Edali, et al., 2001).

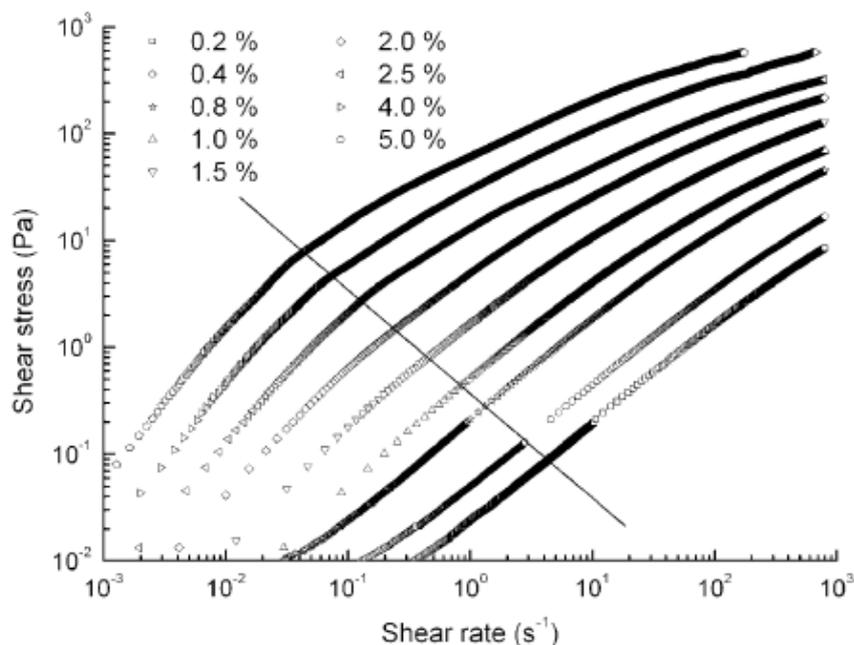


Figura 20. Curve di flusso per differenti valori di concentrazione della CMC (Benchabane & Bekkour, 2008).

Gli studi condotti da Benchabane e Bekkour hanno messo in evidenza nuove osservazioni in ambito reologico. In Figura 20 vengono mostrate le curve di flusso di soluzioni a diverse concentrazioni di CMC, costruite su scala bi-logaritmica. Si nota che, per valori iniziali di gradiente di velocità (*shear rate*), i dati sperimentali sono interpolabili da linee approssimativamente rette, le quali indicano un comportamento Newtoniano. La linea obliqua in figura costituisce la soglia al di là della quale si passa ad un comportamento non Newtoniano, dove lo sforzo di taglio (*shear stress*) diventa funzione non lineare del gradiente di velocità (Benchabane & Bekkour, 2008).

Con l'aumentare della concentrazione di CMC in soluzione, si passa inizialmente da curve lineari a curve non lineari per le quali l'adozione della legge di Ostwald-de Waele rappresenta una forzata approssimazione dei dati sperimentali.

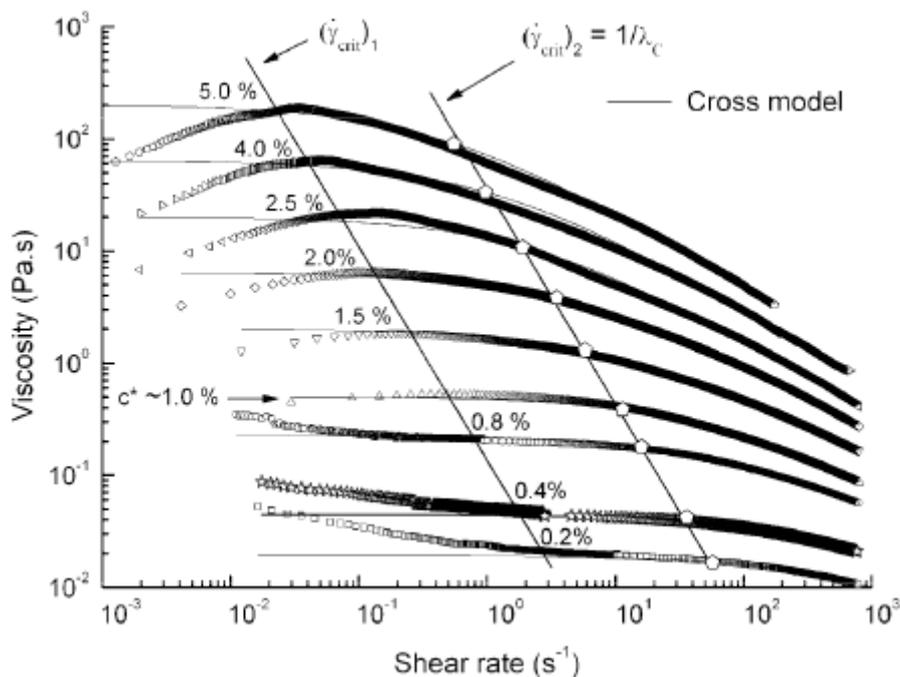


Figura 21. La variazione della viscosità in funzione della *shear rate* (Benchabane & Bekkour, 2008).

In Figura 21 viene invece rappresentato l'andamento della viscosità in funzione del gradiente di velocità. Si può chiaramente notare che la viscosità apparente aumenta all'aumentare delle concentrazioni, a causa dell'incremento delle interazioni intermolecolari tra le molecole di CMC. I dati sperimentali (i punti) si allineano inoltre con curve (linea continua) ottenute dal modello di Cross (Cross, 1965):

$$\mu = \mu_{\infty} + \frac{\mu_0 - \mu_{\infty}}{1 + [\lambda\dot{\gamma}]^{\chi}} \quad (12)$$

dove μ_0 e μ_{∞} sono i valori asintotici della viscosità introdotti prima, λ e χ sono due parametri, il primo con le dimensioni di un tempo e l'altro adimensionale.

Dal grafico si evidenziano tre differenti comportamenti di flusso in funzione del gradiente di velocità:

L'area mediana mostra un andamento della viscosità pressoché costante; nell'area a destra all'aumentare del gradiente di velocità la viscosità diminuisce; nell'area a sinistra sono presenti invece due differenti andamenti in funzione della concentrazione (viene registrato un aumento della viscosità per concentrazioni di CMC superiori a 1% e una diminuzione della stessa per concentrazioni pari a 0.2%, 0.4%, 0.8%).

Dalla forma delle curve di flusso raffigurate in Figura 21, si evince che la concentrazione di CMC pari all'1% risulti il punto critico in corrispondenza del quale si evidenzia il cambiamento nell'andamento delle curve (la cosiddetta concentrazione *overlap*) e segna più precisamente il limite tra il regime diluito e quello semi-diluito. Per concentrazioni al di sotto dell'1% si osservano due andamenti tipici di fluidi pseudoplastici, in cui la viscosità diminuisce all'aumentare del gradiente di velocità, separati dal plateau Newtoniano. Per concentrazioni superiori si evidenzia inizialmente un comportamento dilatante, in cui la viscosità aumenta all'aumentare del gradiente di velocità, seguito da un comportamento pseudoplastico. L'andamento tipico di un fluido dilatante che si osserva a concentrazioni più alte è stato a lungo dibattuto: si è ipotizzato potesse essere un meccanismo originato dalla formazione di aggregazioni macromolecolari (Liu, et al., 2007) oppure dovuto all'incremento delle interazioni intermolecolari, occorso con l'aumento del gradiente di velocità (Benchabane & Bekkour, 2008).

Generalmente, si può affermare che la viscosità tenda a diminuire all'aumentare del gradiente di velocità, in quanto si sviluppa minore resistenza, a causa di un maggiore orientamento dei polimeri nella direzione del flusso.

Nel grafico in figura, il valore di $\dot{\gamma}_{crit,1}$, che diminuisce all'aumentare della concentrazione di CMC in soluzione, rappresenta il gradiente di velocità critico dopo il quale si osserva un comportamento di flusso tipicamente newtoniano. I dati sperimentali di viscosità, ottenuti imponendo gradienti di velocità pari a tale valore critico, seguono la seguente legge (Benchabane & Bekkour, 2008):

$$\frac{\mu - \mu_{\infty}}{\mu_0 - \mu_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\lambda_c * \dot{\gamma})^n} \quad (13)$$

dove μ rappresenta la viscosità riferita ad uno specifico gradiente di velocità $\dot{\gamma}$, μ_0 e μ_{∞} sono le viscosità calcolate per gradienti di velocità rispettivamente pari a 0 e $+\infty$, λ_c è una costante temporale (misurata in secondi) e n è un parametro adimensionale che definisce il grado di dipendenza della viscosità dal gradiente di velocità. Un valore di n pari a 0 indica un comportamento Newtoniano, mentre valori tendenti all'unità corrispondono ad un comportamento pseudoplastico.

Il reciproco della costante temporale λ_c corrisponde ad un gradiente di velocità critico $\dot{\gamma}_{crit,2}$, in corrispondenza del quale si registra il passaggio di comportamento, da Newtoniano a pseudoplastico. I valori di viscosità corrispondenti a tale valore critico sono calcolabili applicando la seguente relazione

(Benchabane & Bekkour, 2008):

$$\mu = 33.5 * (\dot{\gamma}_{crit,2})^{-1.9} \quad (14)$$

3.5 Tissotropia

Le soluzioni di CMC presentano caratteristiche fortemente dipendenti dal tempo. Anche la viscosità dimostra questa dipendenza; ragion per cui tale sostanza è considerata un fluido tissotropico.

Il comportamento tempo-dipendente della viscosità è dovuto a cambiamenti occorsi nella struttura interna del fluido, a causa di interazioni particellari come le forze di Van der Waals, responsabili della formazione di fiocchi e aggregati.

L'analisi delle proprietà tissotropiche è realizzata tramite apposite procedure sperimentali, tra cui la più usata consiste nell'applicazione di un ciclo di isteresi in cui si adottano successivamente incrementi e decrementi dello sforzo di taglio. Un tipico protocollo sperimentale si divide in tre fasi: inizialmente si incrementa lo sforzo di taglio dal valore nullo ad un valore massimo prefissato (curva *upward*), seguita da un plateau nel quale si mantiene massimo lo sforzo e, infine, si diminuisce lo stress per circa una decina di minuti (curva *downward*) (Benchabane & Bekkour, 2008).

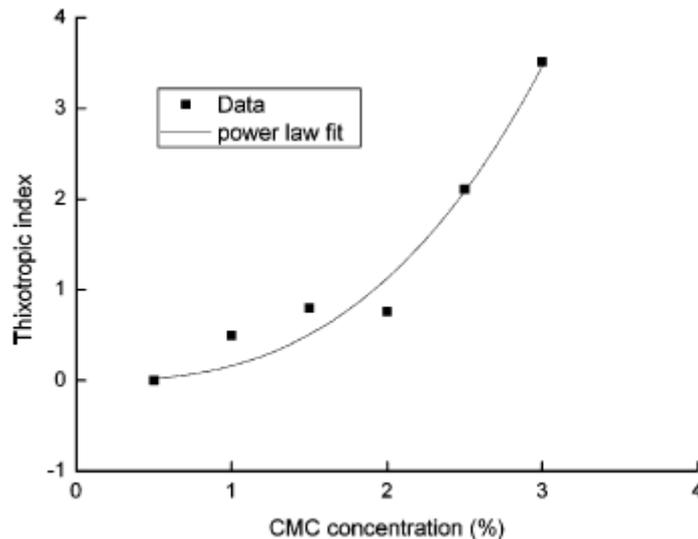


Figura 22. Evoluzione dell'indice tissotropico al variare della concentrazione di CMC

(Benchabane & Bekkour, 2008).

Secondo tale approccio, la determinazione dell'area inclusa tra le due curve permette di stimare il grado di tissotropia (è generalmente ammesso che maggiore è l'area di isteresi, più marcate sono le proprietà tissotropiche). È altrettanto possibile quantificare il grado di tissotropia della CMC, adottando un metodo differente, che consiste nel definire un indice adimensionale tissotropico α , il quale dipende dall'area

sottesa alle due curve (*upward* U e *downward* D):

$$\alpha = 100 * [(U - D)/U] \quad (15)$$

In Figura 22, dove viene mostrata come varia l'indice in funzione della concentrazione di CMC, si evidenzia che all'aumentare di quest'ultima aumenta il comportamento tissotropico tempo-dipendente.

3.6 Proprietà reologiche della CMC in presenza di sali

Le proprietà reologiche, presentate nei paragrafi precedenti, possono essere influenzate dalla presenza di particolari sali. Khaled e Abdelbaki hanno condotto una serie di test reologici con soluzioni di CMC in presenza di tre sali differenti: NaCl, KCl e CaCl₂. Le concentrazioni di sale sono state fatte variare tra 0.05% e 6%, mentre la concentrazione di CMC è stata fissata a 0.50% in peso, al di sotto della concentrazione critica individuata da Benchabane e Bekkour. A questo valore di concentrazione, le catene polimeriche si trovano le une isolate dalle altre e prevalgono le interazioni instaurate tra polimero e solvente (Khaled & Abdelbaki, 2012).

La variazione di *shear stress* in funzione dello *shear rate* nei tre casi, in cui la CMC viene addizionata al sale, è mostrata in Figura 23, 24, 25.

Per ciascun campione si mantiene il comportamento pseudoplastico, come già era stato evidenziato dagli studi precedenti. Facendo riferimento, in particolare, alla curva ottenuta senza aggiungere sale, si evidenzia l'assenza di un limite di scorrimento, che non si manifesta anche aggiungendo il sale all'interno della soluzione polimerica.

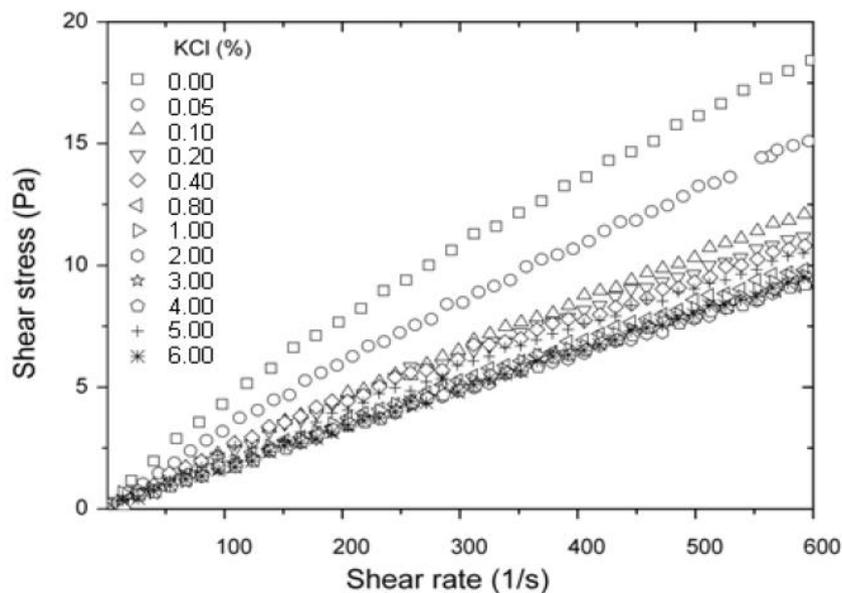


Figura 23. Curva di flusso CMC+KCl (Khaled & Abdelbaki, 2012).

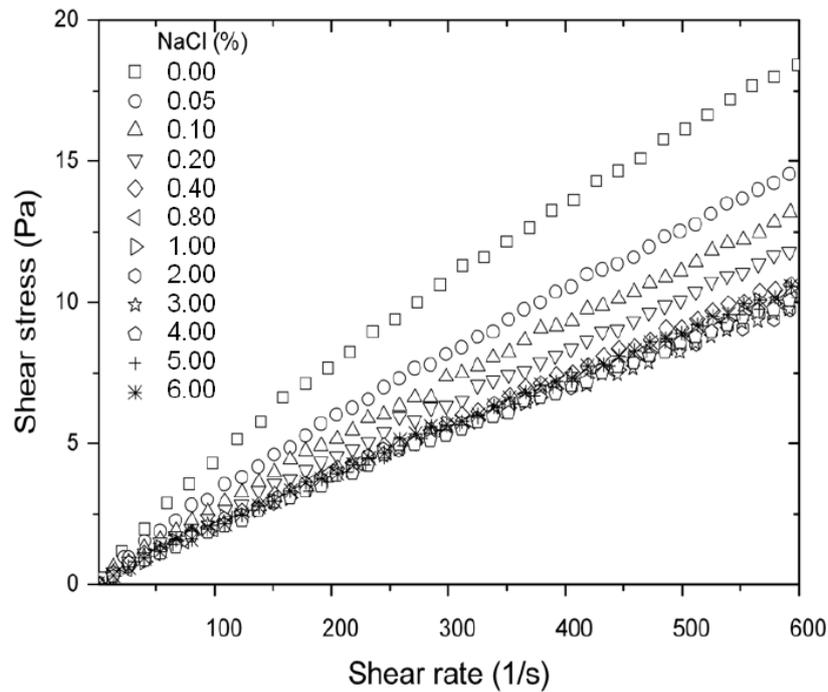


Figura 24. Curva di flusso CMC+NaCl (Khaled & Abdelbaki, 2012).

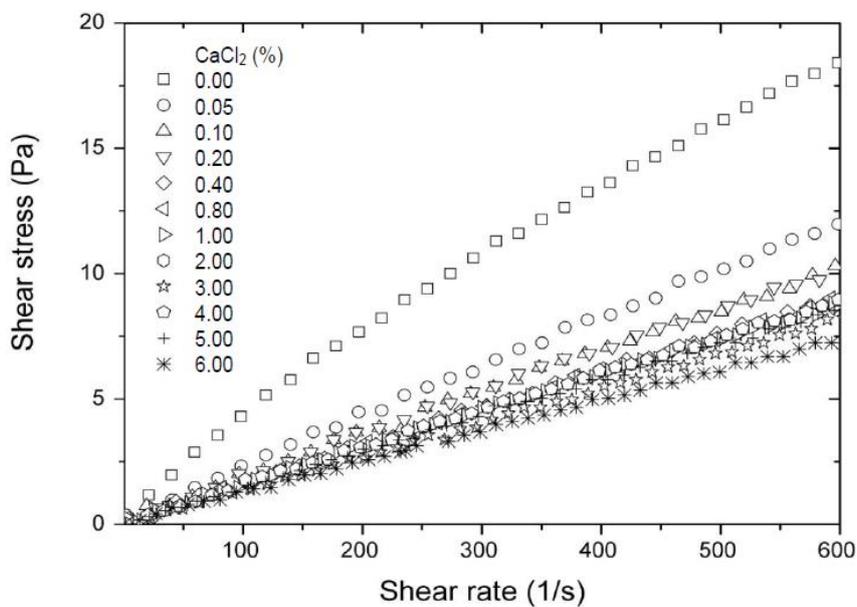


Figura 25. Curva di flusso CMC+CaCl₂ (Khaled & Abdelbaki, 2012).

Si nota che le curve di flusso, ottenute con concentrazione crescente di sale, si dispongono al di sotto della curva a concentrazione nulla; perciò la viscosità apparente risulta inferiore. Inoltre, a parità di *shear rate*, il valore di *shear stress* tende a diminuire all'aumentare della concentrazione di sale (Khaled & Abdelbaki, 2012). Dal momento che le curve seguono un andamento non lineare e non vi è presenza di alcun limite di scorrimento, a partire dalla legge di Ostwald-de Waele, è possibile dimostrare il cambiamento delle proprietà reologiche della CMC in presenza di elettroliti, stimando i due parametri reologici che compaiono nell'equazione: n e K .

Attraverso un'analisi della regressione è stato possibile stimare l'indice di consistenza K , il cui andamento in funzione della concentrazione di sale è mostrato in Figura 26. Per ciascun sale, si osserva che l'indice di consistenza diminuisce rapidamente con l'aumentare della concentrazione fino a raggiungere un valore costante, condizione nella quale la presenza di elettroliti (Na^+ , K^+ , Ca^{++}) promuove l'aggregazione di CMC.

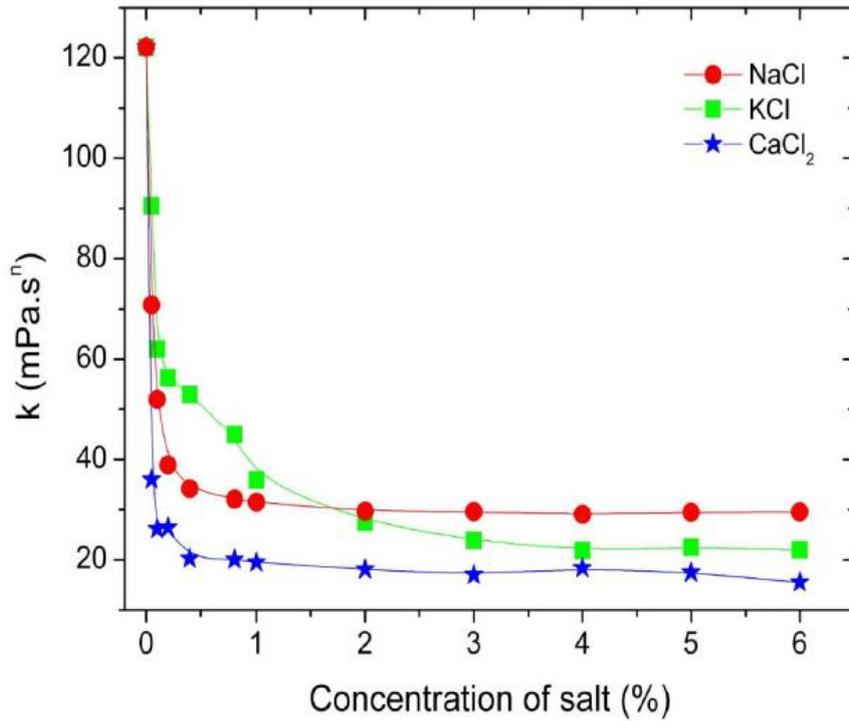


Figura 26. Variazione di K in funzione della concentrazione di sale (Khaled & Abdelbaki, 2012).

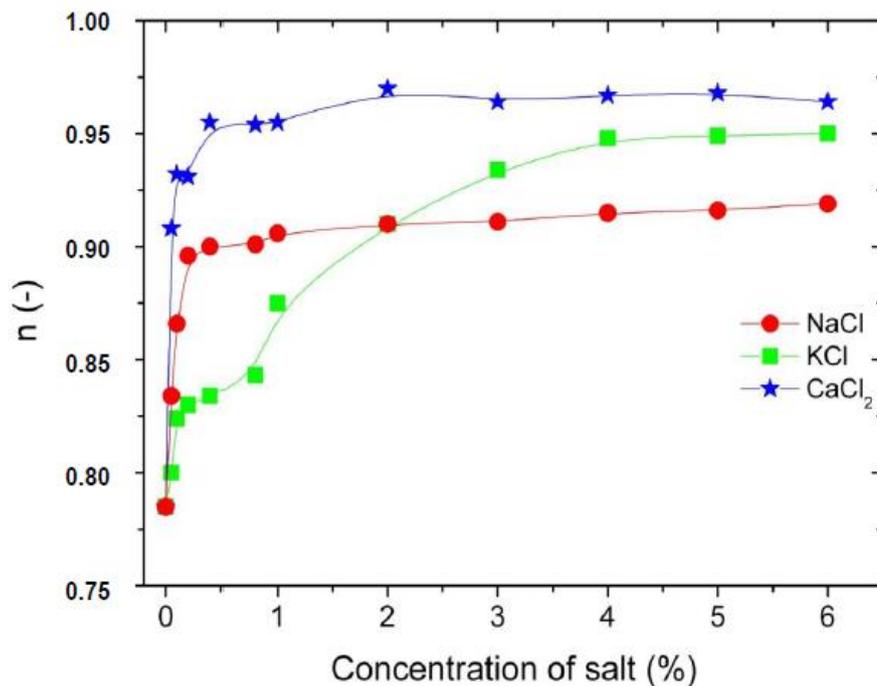


Figura 27. Variazione di n in funzione della concentrazione di sale (Khaled & Abdelbaki, 2012).

Il valore di concentrazione dei sali NaCl, KCl e CaCl₂, in corrispondenza del quale l'indice di consistenza si mantiene stabile, è pari rispettivamente a 1%, 3% e 1% (Benchabane & Bekkour, 2008).

Lo stesso procedimento è stato eseguito per l'indice di flusso n . Dalla Figura 27 si osserva che tale indice aumenta all'aumentare della concentrazione di sale, fino a raggiungere un valore che si mantiene costante, similmente a quanto considerato per l'indice di consistenza.

Con l'incremento della concentrazione, l'indice di flusso tende al valore unitario, ovvero il comportamento pseudoplastico della soluzione risulta meno pronunciato.

È dunque possibile ammettere che, a elevate concentrazioni di sale, le catene polimeriche di CMC perdano la loro flessibilità e si aggregino tra loro, come evidenziato dalla Figura 28. Quest'indicazione è importante se si considera l'utilizzo del polimero per l'iniezione in falda, dal momento che l'acquifero contiene in soluzione diversi sali, che presenti in elevate concentrazioni possono determinare un'aggregazione tra le molecole del polimero e diminuire notevolmente l'efficienza nella stabilizzazione di ferro.

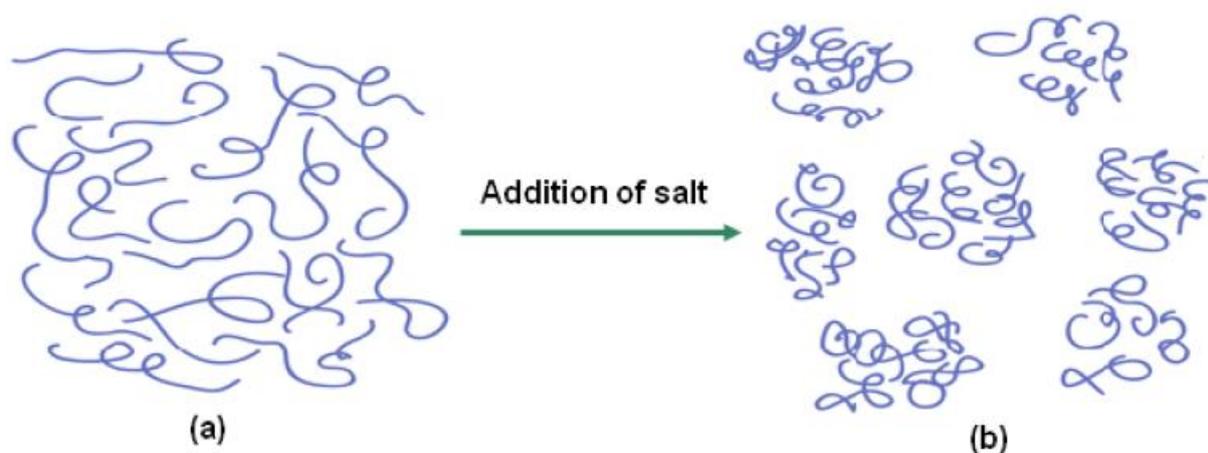


Figura 28. Aggregazione delle catene polimeriche per addizione di sale (Khaled & Abdelbaki, 2012).

Le concentrazioni dei sali presenti in acqua di falda risultano tuttavia minori rispetto a quelle prese in considerazione nei grafici precedenti. Dunque, l'aggregazione delle catene polimeriche di CMC, indotta dalla presenza di sale, è alquanto improbabile.

3.7 Proprietà elettrocinetiche della CMC in presenza di Sali

La carica negativa che assume la CMC è conseguenza della dissociazione di ioni Na⁺ da gruppi carbossilici (Khaled & Abdelbaki, 2012). Le soluzioni di CMC presentano, in generale, un elevato potenziale zeta (intorno a -80 mV) quando si trovano in assenza di elettroliti; mentre le dispersioni aventi un potenziale zeta compreso tra -30 e -40 mV sono considerate molto stabili (Riddick, 1968).

In Figura 29 è mostrata la relazione esistente tra il potenziale zeta e la concentrazione dei sali NaCl, KCl, CaCl₂ dispersi nella soluzione di CMC.

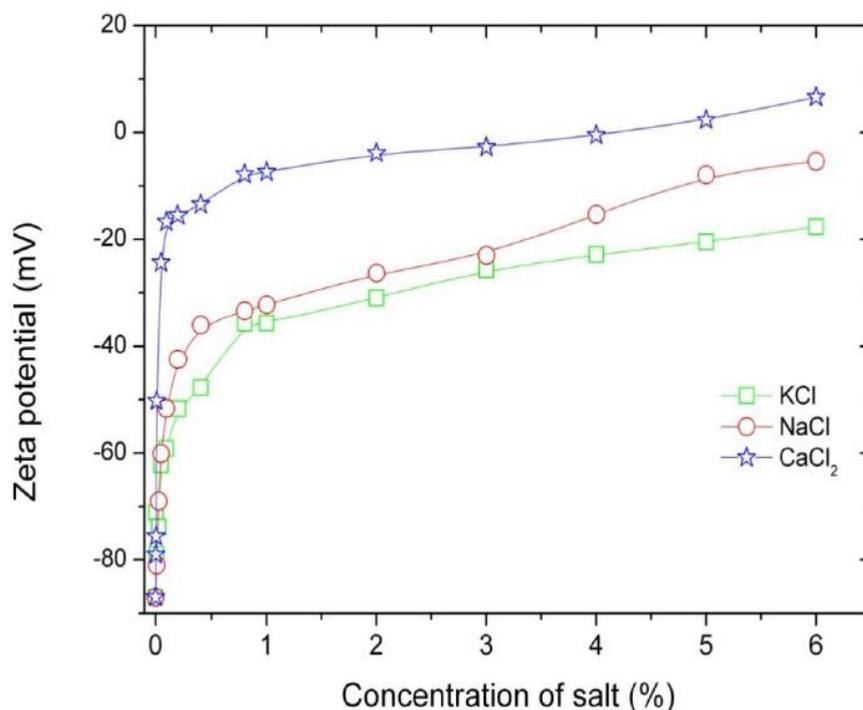


Figura 29. Dipendenza del potenziale zeta dalla concentrazione di sale (Khaled & Abdelbaki, 2012).

Si osserva che, all'aumentare della concentrazione di sale, il potenziale zeta tende ad aumentare. In particolare, le soluzioni di CMC/NaCl e CMC/KCl presentano un potenziale zeta negativo per concentrazioni comprese tra 0% e 6%; mentre il potenziale zeta della soluzione CMC/CaCl₂ varia tra -80 e 0 mV per concentrazioni inferiori a 4% e assume valori positivi oltre questa soglia. Tale comportamento può derivare dal fatto che i gruppi COO⁻ presentano una maggiore affinità con gli ioni Ca²⁺, piuttosto che con gli ioni Na⁺ e K⁺ (Khaled & Abdelbaki, 2012).

Gli ioni liberati dai sali schermano la carica negativa, posseduta dalle catene polimeriche, causando una diminuzione delle interazioni elettrostatiche tra di esse e provocando un decremento del potenziale zeta.

Dalla Figura 29 si evince dunque che le soluzioni di CMC e sale presentano la maggiore stabilità per concentrazioni <1%, per NaCl e KCl, e <0.03% per CaCl₂. Per concentrazioni più elevate invece, dal momento che il potenziale zeta aumenta fino ad assumere valori positivi, si evidenzia un incremento dell'instabilità.

Questa informazione è correlabile con quanto osservato dai risultati riguardanti la variazione delle proprietà reologiche in presenza dei sali: all'aumentare della loro concentrazione, la viscosità diminuisce considerevolmente.

3.8 Il meccanismo di stabilizzazione del ZVI

Il meccanismo di stabilizzazione del ferro, applicato in laboratorio, prevede l'aggiunta di microparticelle di ZVI alla soluzione di carbossimetilcellulosa ad una concentrazione opportunamente scelta. Si tratta dunque di un procedimento di stabilizzazione post-agglomerazione. In questo caso infatti, le microparticelle di ferro, fornite in appositi contenitori, sono già state sottoposte a trattamenti meccanici per la rottura di possibili aggregati. Il ZVI si trova quindi in forma di polverina, che viene opportunamente dosata prima di essere aggiunta alla soluzione di CMC per ottenere la concentrazione desiderata.

Il meccanismo di stabilizzazione delle particelle di ZVI è prodotto introducendo in soluzione forze repulsive a lungo raggio, in grado di superare le forze attrattive interparticellari, e impedendo o limitando il grado di sedimentazione. Questi meccanismi di stabilizzazione (Figura 30) sono realizzabili tramite due fenomeni specifici (Gastone, 2014):

- Stabilizzazione elettrostatica, dove gruppi ionici circoscrivono la superficie particellare, formando un layer caricato elettricamente. L'obiettivo principale consiste nel neutralizzare la carica particellare, aggiungendo un numero adeguato di ioni aventi carica opposta. Di conseguenza, la repulsione ottenibile dai doppio strati delle diverse particelle colloidali produce la stabilizzazione ricercata. La stabilizzazione elettrostatica è però fortemente influenzata dalla forza ionica, al cui aumento corrisponde normalmente una riduzione nello spessore del doppio strato.
- Stabilizzazione sterica, realizzabile mediante l'adesione di macromolecole stabilizzanti sulla superficie delle particelle. Si instaurano, in tal caso, repulsioni di tipo elastico ed osmotico che impediscono l'aggregazione particellare. L'effetto del seguente fenomeno è maggiormente esteso a lungo raggio all'aumentare anche del peso molecolare del polimero.

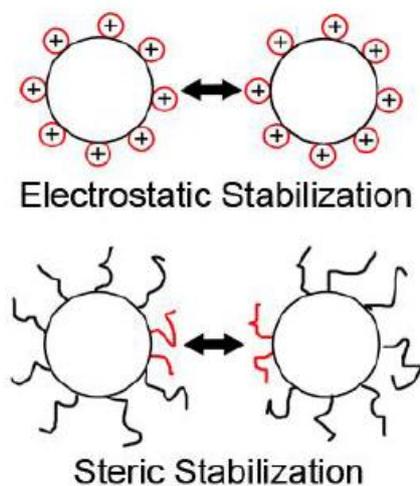


Figura 30. Rappresentazione della stabilizzazione elettrostatica e sterica (Gastone, 2014).

4. MATERIALI E METODI

La soluzione di CMC a diverse concentrazioni e il suo comportamento a contatto con il ferro zerovalente all'interno di un mezzo poroso saturo vengono studiati eseguendo prove in colonna sperimentali, che simulino il trasporto e che permettano di misurare i parametri principali che lo caratterizzano.

Le prove sperimentali, eseguite nel presente lavoro di tesi, permettono lo studio dei parametri di trasporto in geometria unidimensionale. La colonna, riempita di materiale poroso e permeabile, può essere infatti sottoposta ad un'immissione continua di diverse soluzioni. Nello specifico, si sono condotte inizialmente prove di trasporto, iniettando solamente la soluzione di CMC, per studiarne il comportamento all'interno del mezzo poroso. In conclusione, sono state eseguite alcune prove miscelando la CMC, ad una concentrazione opportunamente scelta, con il ferro zerovalente.

4.1 Materiali

L'esecuzione delle prove in colonna richiede l'utilizzo di diversi materiali, a partire dalla sabbia che costituisce il mezzo poroso, fino ai fluidi e alle soluzioni iniettate al suo interno. Nei paragrafi successivi viene presentata nel dettaglio l'intera strumentazione adottata e si trovano elencati tutti i materiali necessari e le procedure di preparazione per eseguire una prova in colonna.

4.1.1 Sabbia silicea

La matrice solida utilizzata per il riempimento della colonna è sabbia commercializzata dalla Gebrüder Dorfner GmbH & Co. (Hirschau, D).

Sono state utilizzate due tipologie differenti di sabbia per eseguire le prove:

- Dorfner Dorsilit nr. 8: avente diametro compreso tra 0.3 e 0.8 mm e composta principalmente da grani più grossolani di colore grigio chiaro e altri bianchi più fini;
- Dorfner Dorsilit nr. 7: più grossolana della seconda, avente diametro compreso tra 0.6 mm e 1.2 mm.

In Tabella 2 e 3 sono riportate le schede tecniche fornite dal produttore. Si può notare dai valori inseriti che entrambe le tipologie di sabbia sono caratterizzate da un alto contenuto siliceo e, in generale, gli elementi presenti in maggior quantità risultano O, Si, Al e K. La concentrazione elevata degli ultimi due, in particolare, è ascrivibile alla presenza di ossidi di alluminio e dei grani bianchi più fini, poiché sono costituiti da microclino (Buffa, 2011).

In Figura 31 sono riportate le due curve granulometriche ottenute a partire dai valori riferiti nelle schede tecniche.

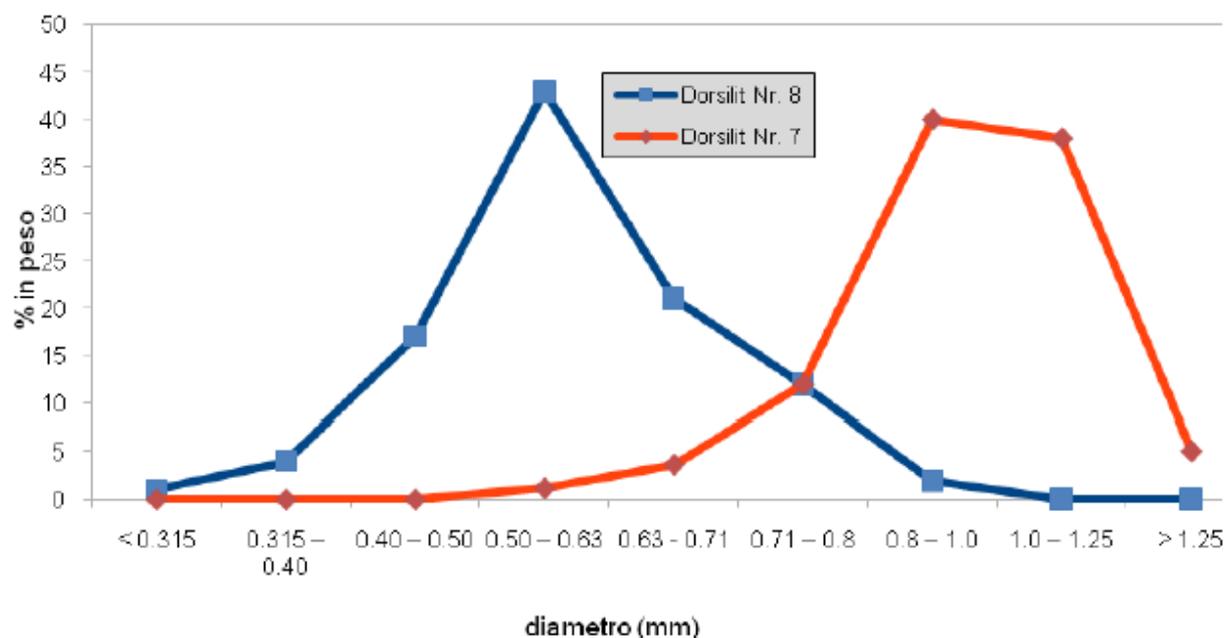


Figura 31. Distribuzioni granulometriche (Buffa, 2011).

DORSILIT Nr. 8	
Proprietà chimiche	
crystallo	% in peso
SiO ₂	98.9
FeO ₃	0.01
AlO ₃	0.55
TiO ₂	0.04
Distribuzione granulometrica	
Diametro (mm)	% in peso
> 0.8	2
0.71 – 0.8	12
0.63 – 0.71	21
0.50 – 0.63	43
0.40 – 0.50	17
0.315 – 0.40	4
< 0.315	1
Proprietà fisiche	
Densità di bulk (g/mL)	1.4 – 1.5
Taglia dei grani	0.3 – 0.8
Densità della roccia (g/cm ³)	2.65

Tabella 2. Scheda tecnica sabbia Dorsilit nr.8 (Buffa, 2011).

DORSILIT Nr. 7	
Proprietà chimiche	
crystallo	% in peso
SiO ₂	99
FeO ₃	0.01
AlO ₃	0.45
TiO ₂	0.04
Distribuzione granulometrica	
Diametro (mm)	% in peso
>1.2	5.1
1.0 – 1.25	38
0.8 – 1.0	40
0.71 – 0.8	12
0.63 – 0.71	3.7
< 0.63	1.2
Proprietà fisiche	
Densità di bulk (g/mL)	1.4 – 1.5
Taglia dei grani	0.6 – 1.2
Densità della roccia (g/cm ³)	2.65

Tabella 3. Scheda tecnica sabbia Dorsilit nr.7 (Buffa, 2011).

Da misurazioni eseguite precedentemente in laboratorio (Buffa, 2011), la densità della sabbia è risultata pari ad un valore di 2638 g/cm³, molto simile a quello indicato dai produttori (2650 g/cm³).

Il valore di densità riportato sopra è stato utilizzato per calcolare in seguito la porosità della colonna.

4.1.1.1 Lavaggio della sabbia

Prima dell'utilizzo della sabbia per le prove di trasporto in colonna, occorre innanzitutto provvedere al lavaggio della sabbia, in modo tale da poter rimuovere le impurità presenti sulla superficie dei grani ed eventuali colloidali adsorbiti.

Si sottopone innanzitutto la sabbia ad un lavaggio con NaOH 10 mM. Con l'ausilio di un cucchiaio, si mescola la sabbia all'interno di un beaker, riempito con la soluzione di NaOH, per una durata di 5 minuti, al termine dei quali si svuota il recipiente e lo si riempie nuovamente con NaOH, lasciando trascorrere una notte. Il giorno successivo, dopo aver svuotato opportunamente il recipiente, si attende che la sabbia si asciughi leggermente per procedere con la fase di lavaggio successiva: sonicazione, utilizzando inizialmente acqua di rubinetto per circa due ore e infine acqua ultrapura per un'ora. In entrambe le fasi di sonicazione si è provveduto a cambiare l'acqua torbida con acqua pulita ogni 15 minuti.

4.1.2 Preparazione della soluzione di CMC

Il metodo di dissoluzione della CMC e le modalità di agitazione sono fattori che influenzano la viscosità finale della soluzione; mentre il tipo di solvente e la composizione della CMC condizionano l'idratazione delle molecole polimeriche.

In laboratorio, la soluzione acquosa di CMC è stata preparata disciogliendo la quantità idonea di polimero in acqua ultrapura deionizzata a temperatura ambiente. La dissoluzione è stata possibile agitando la soluzione con un apposito disperser (Ika Ultraturrax), aggiungendo progressivamente in piccole quantità la CMC all'acqua ultrapura (Figura 32). Questa modalità di miscelazione crea all'interno della soluzione diverse bolle, che verranno rimosse prima dell'iniezione in colonna mediante un'apposita degassazione con pompa a vuoto.



Figura 32. Dissoluzione della CMC (Cellulose CMC book).

Sciolta tutta la CMC, si lascia la soluzione in frigo per una durata tale da permettere un'adeguata idratazione: per concentrazioni elevate si attende circa due giorni, per concentrazioni minori è sufficiente un solo giorno.

Le prove in colonna sono state realizzate nello specifico con tre tipologie di CMC:

- CMC Walocel 30 GA;
- CMC Walocel 2000 GA;
- CMC Walocel 10000 GA.

Ciascuno di questi polimeri, prodotti da WalocelTM CRT, è caratterizzato da un differente valore di viscosità, in virtù della diversa lunghezza della catena polimerica e, quindi, del peso molecolare. Nello specifico, la viscosità di ciascuna CMC, in riferimento ad uno specifico valore di *shear rate*, assume valore

rispettivamente pari a: 30, 2000 e 10000 mPa·s.

I risultati, ottenuti dalle prove condotte con le tre diverse CMC, permettono di tracciare eventuali confronti circa il differente comportamento in colonna.

4.1.3 Ferro micrometrico utilizzato

Per i test di sedimentazione e le prove di trasporto è stato utilizzato il ferro micrometrico in polvere fornito da Sagwell.

Nelle Tabelle 4 e 5 sono riportate rispettivamente le informazioni ottenute dall'analisi chimica e le proprietà fisiche.

Chemical Analysis	(%)
Fe	≥98.55
C	≤0.03
N	≤0.01
O	≤0.80
Al ₂ O ₃ , MgO, MnO, CaO, NaO, SiO ₂ ≤0.61	

Tabella 4. Proprietà chimiche Fe.

Physical Properties		
	D10	1.10
Particle Size Distribution (μm)	D50	2.55
	D90	4.21
	<hr/>	
Apparent Density (g/cm ³)	0.9	
<hr/>		
Tap Density (g/cm ³)	2.16	

Tabella 5. Proprietà fisiche Fe.

4.2 Set-up sperimentale delle prove di trasporto e tracciamento

Il set-up sperimentale utilizzato per le prove in colonna, come risulta dallo schema semplificato in Figura 33, è costituito da due pompe a vite (MD 0005-24 Seepex, Germany, Figura 34a), a loro volta alimentate da due pompe peristaltiche, con lo scopo di iniettare l'acqua da una parte e la soluzione di CMC dall'altra (1, 2). I tubi in uscita dalle due pompe a vite sono collegati ad una valvola differenziale che, a seconda di come è orientata, permette il passaggio del fluido che si intende iniettare (3). Il liquido passa quindi attraverso una tubazione, collegata ad un sensore che misurerà la pressione esercitata in ingresso (4). Dopodiché prosegue all'interno della colonna (6), un tubo in plexiglass della lunghezza di 50 cm e avente diametro di 24 mm, fino all'uscita dove viene misurata la pressione con un secondo sensore (5) e il fluido viene raccolto all'interno di un apposito recipiente (8). Entrambi i sensori di pressione trasmettono la misura al *pressure data logger* (7, Figura 34b), che permette la registrazione del dato acquisito sul pc a cui è collegato. Tutti i tubi che mettono in contatto gli elementi facenti parte del set-up hanno un diametro di 8 mm. Il tubo (compreso tra 3 e 4), in comunicazione con la valvola che permette di intercambiare il flusso, è a sua volta connesso con un'altra valvola (non visibile nello schema in Figura 33) che sfocia da una parte ad un tubo confluyente in un recipiente per lo scarto e dall'altra al tubo che permette l'iniezione

in colonna.

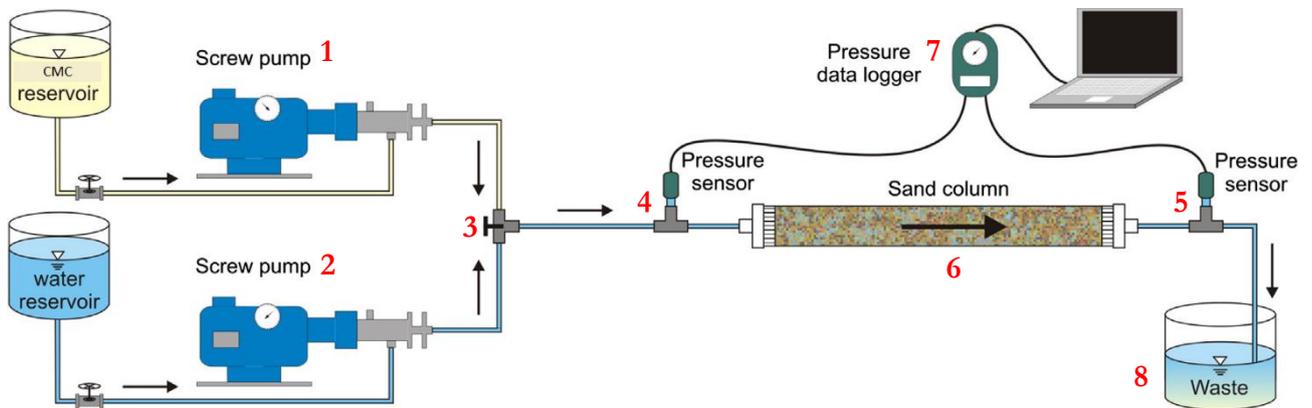


Figura 33. Set up sperimentale per le prove di trasporto (Gastone, et al., 2014).

È stata adottata questa configurazione per evitare che possibili bolle d'aria, che si formano quando si aziona la pompa a vite o quando si scambia il flusso, possano entrare in colonna e compromettere la prova. Inizialmente, si gira la valvola verso il recipiente di scarto in modo da direzionare le bolle d'aria all'esterno; infine, una volta accertati che i tubi siano completamente saturi, si gira la valvola verso la colonna per procedere con l'iniezione.

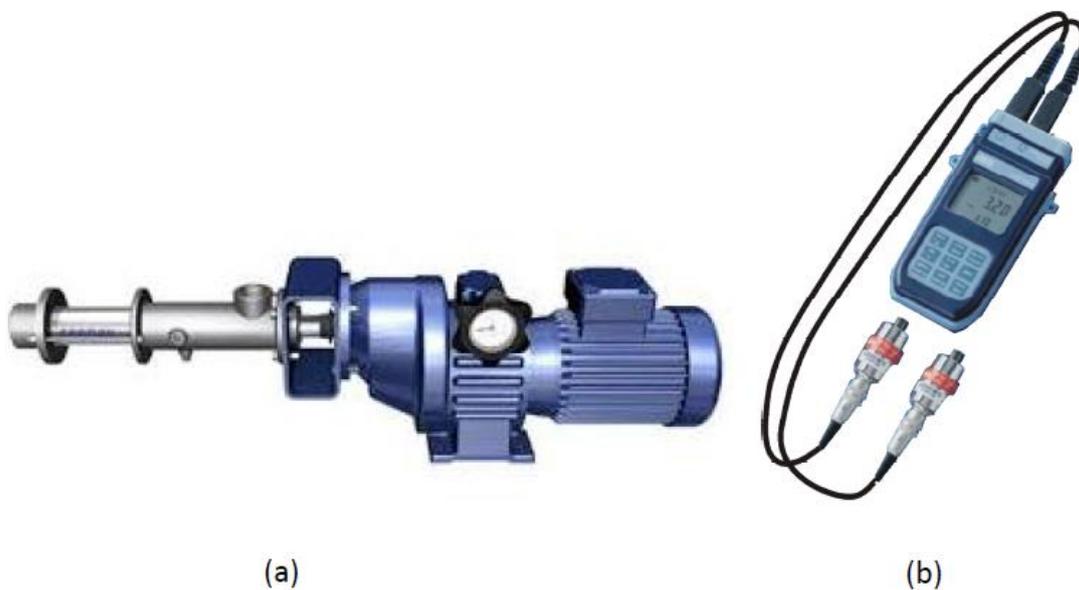


Figura 34. Pompa a vite e *pressure data logger* (Gastone, et al., 2014).

È importante garantire inoltre la continua alimentazione delle pompe a vite, che presentano al loro interno una cavità con una capacità di circa 200 ml, da parte delle pompe peristaltiche. La portata erogata dalle seconde dovrà essere sempre maggiore di quella garantita dalle prime in modo tale da impedire lo svuotamento della cavità.

4.2.1 Pompe per l'iniezione in colonna

Come anticipato nel paragrafo precedente, le prove in colonna vengono condotte utilizzando due differenti pompe peristaltiche, collegate a loro volta a due pompe a vite. In Figura 35 viene mostrata la disposizione utilizzata per le prove: la pompa peristaltica estrae il fluido dal contenitore e lo indirizza verso la pompa a vite; una volta che la cavità all'interno risulta riempita, il fluido viene fatto ricircolare all'interno del contenitore di partenza. Questa procedura viene eseguita per entrambe le pompe a vite, preposte ciascuna all'iniezione di due differenti fluidi: la soluzione di CMC (o soluzione di CMC+Fe) e l'acqua, utilizzata per il conditioning iniziale e il flushing finale.

L'iniezione per mezzo delle pompe a vite garantisce, da una parte, di ottenere un flusso più regolare e omogeneo e, dall'altra, permette di fluire all'interno della colonna fluidi particolarmente viscosi come soluzioni ad elevata concentrazione di CMC. L'iniezione attraverso le sole pompe peristaltiche avrebbe potuto comportare diverse problematiche, dovute alla formazione di possibili bolle create dalla rotazione dei rulli che generano la pulsazione. Inoltre, la pompa peristaltica induce un movimento periodico del fluido e, di conseguenza, si sarebbe percepita questa periodicità anche nella misura della pressione. Un flussaggio più regolare, come quello garantito dalla pompa a vite, evita che la pressione misurata presenti delle oscillazioni.

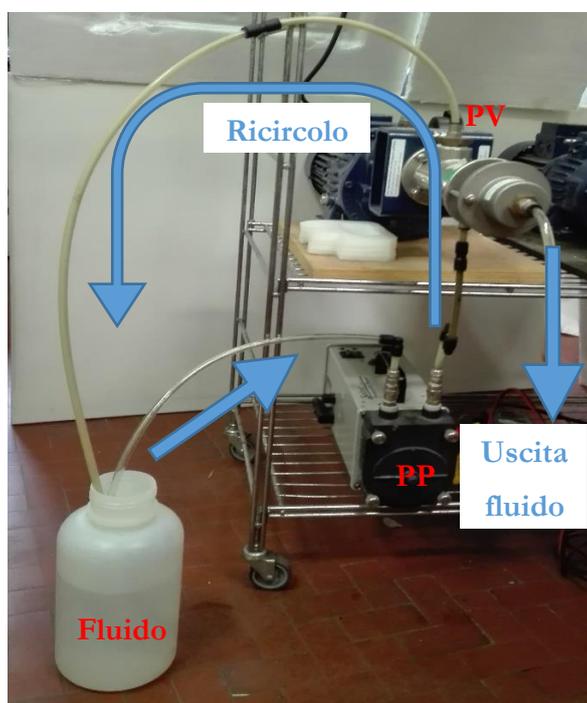


Figura 35. Collegamento tra la pompa peristaltica (PP) e la pompa a vite (PV).

Dal momento che le due pompe a vite presentano un metodo di regolazione della portata differente, è stata effettuata una taratura delle stesse, alla quale si è fatto riferimento per poter eseguire la prova iniettando l'acqua e la soluzione di CMC ad un medesimo valore di portata.

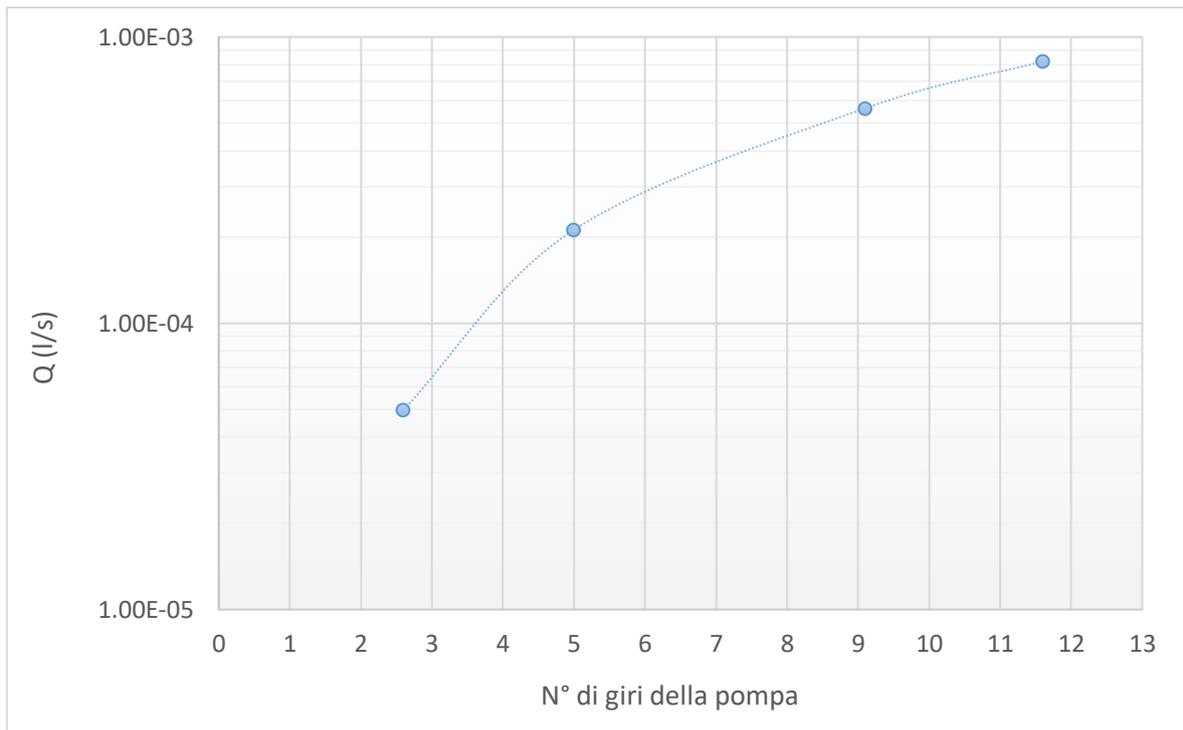


Figura 36. Pompa a vite per l'iniezione di acqua.

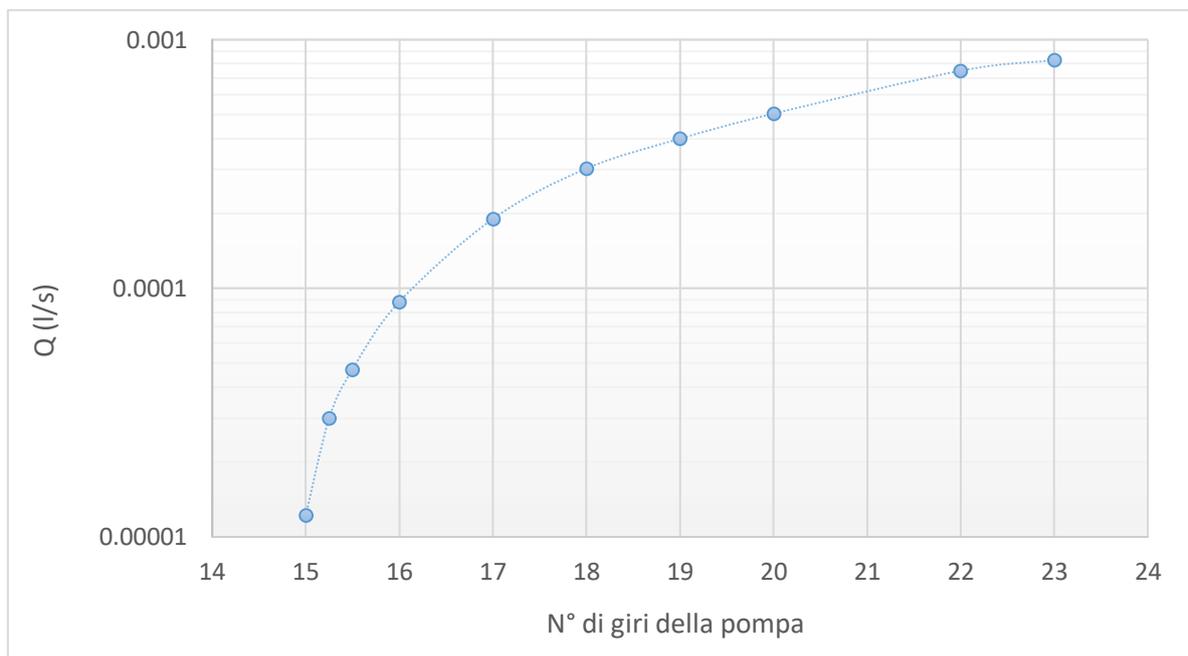


Figura 37. Pompa a vite per l'iniezione della soluzione di CMC/CMC+Fe.

In Figura 36 e 37 sono rappresentate le curve ottenute misurando la portata corrispondente a un determinato n° di giri della pompa utilizzata per l'iniezione.

È importante, durante la prova, assicurarsi che entrambe le pompe erogino la stessa portata, al fine di calcolare, in fase di elaborazione dei dati, i parametri del trasporto.

4.2.2 Descrizione della colonna

In corrispondenza delle sezioni di ingresso e di uscita della colonna sono inseriti due dischi in plexiglass forati (Figura 38), i quali fungono da filtro atto a impedire il passaggio della sabbia costituente il mezzo poroso durante la fase di impaccamento o durante le prove.



Figura 38. Filtri in plexiglass.

Poiché il diametro dei fori è superiore alla dimensione dei grani di sabbia che compongono il mezzo poroso, è necessario predisporre uno strato di sabbia grossolana (Dorfner Dorsilit n.7) che costituisce il prefiltra di spessore pari a circa 2 cm. Il mezzo poroso, che riempie per 40 cm la colonna, è costituito invece da sabbia Dorfner Dorsilit n.8.

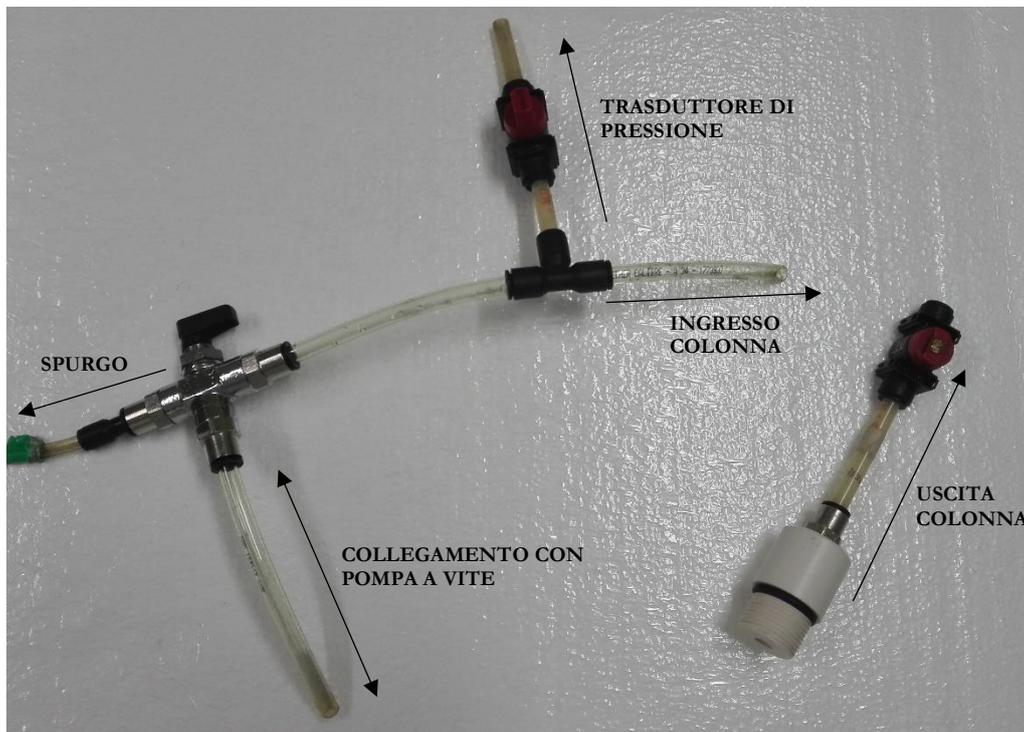


Figura 39. Da sinistra a destra: il rubinetto all'ingresso ed il tappo a valle della colonna.

A monte della colonna è posizionata la valvola che permette il flusso lungo la direzione desiderata e, collegata ad essa, un inserto a T, messo in comunicazione, ad un capo, con il trasduttore, per la misura della pressione in ingresso (Figura 39 a sinistra).

La colonna al fondo presenta una filettatura in cui viene avvitato il tappo di chiusura, provvisto di una valvola on/off (Figura 39 a destra). Al tappo viene collegato un ultimo tubo che, tramite un inserto a T, è messo in comunicazione con il sensore di pressione in uscita e con il contenitore locato per raccogliere il flusso uscente.

4.2.3 Procedura di impaccamento della colonna

Per eseguire un corretto impaccamento, occorre innanzitutto posizionare la colonna verticalmente, sorretta da una base verticale che mantenga stabile il tubo e che ne impedisca i movimenti. La colonna è collegata a monte con il rubinetto d'ingresso, il quale è a sua volta connesso, mediante apposita tubazione, ad una pompa peristaltica, che assolve il compito di pompare regolarmente acqua, che raccoglie da un contenitore, all'interno della colonna (Figura 40).

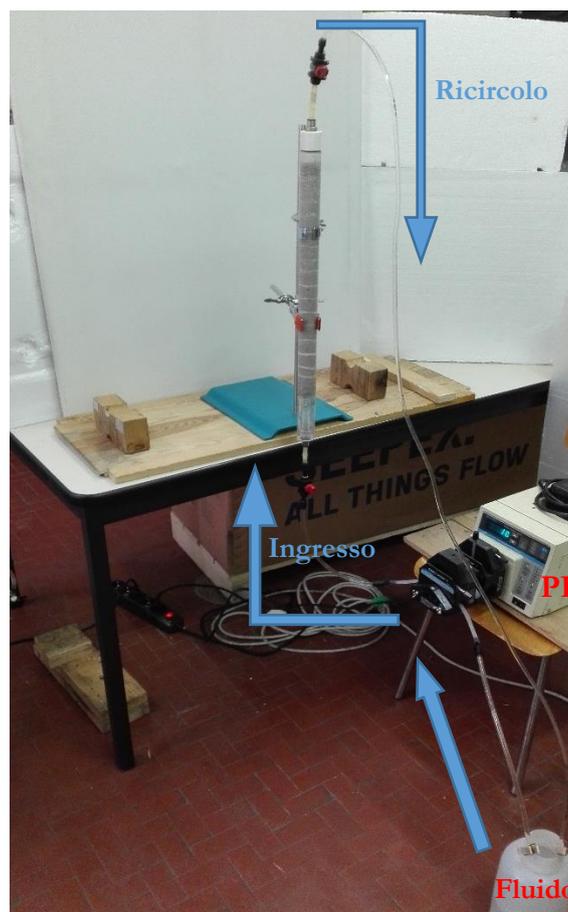


Figura 40. Impaccamento della colonna.

Dopo aver verificato che ciascun elemento sia correttamente collegato dalle tubazioni e che le valvole siano orientate secondo la direzione voluta, si aziona la pompa peristaltica ad un adeguato numero di giri

al minuto, in modo tale da riempire gradualmente la colonna di acqua. È fondamentale, in questa prima fase, assicurarsi che non si formino bolle d'aria che possano inserirsi all'interno della colonna; in quanto deve essere costantemente garantita la saturazione. Per questo motivo, è consigliabile impostare inizialmente una portata più elevata in modo da mobilizzare eventuali bolle rimaste all'interno della colonna e, una volta rimosse, diminuirla gradualmente.

Mantenendo quindi costantemente azionata la pompa, si inserisce inizialmente il filtro in plexiglass e successivamente, con l'ausilio di un imbuto, il prefiltro di sabbia Dorsilit n.7. La compattazione della sabbia è ottenuta mettendo in vibrazione la colonna e assicurando così l'assestamento dei grani. Una volta realizzato il prefiltro, si procede con l'introduzione all'interno della colonna di sabbia Dorsilit n.8, che costituisce il mezzo poroso vero e proprio per una lunghezza di 40 cm. Come nella fase precedente, la sabbia viene introdotta adottando un apposito imbuto e una pipetta, con la quale è possibile estrarre l'acqua, che continua ad essere iniettata dalla pompa all'interno della colonna, in modo da diminuire il battente ed evitare fuoriuscite di liquido.

L'impaccamento viene concluso inserendo un nuovo prefiltro, il filtro in plexiglass e chiudendo la colonna con il tappo d'uscita a valvola aperta. Mantenendo la pompa in azione, ci si accerta infine che non ci siano perdite dal tappo di uscita o dalle valvole e che l'aria non entri all'interno della colonna.

La colonna viene lasciata in verticale per qualche minuto e, successivamente, viene spostata in posizione orizzontale, tenendo sempre accesa la pompa peristaltica. Generalmente, è preferibile eseguire l'impaccamento il giorno prima della prova e mantenere il flussaggio dell'acqua all'interno della colonna per tutto il corso della notte. Per questioni di tempo, non è sempre stato possibile seguire questa procedura: in certi casi l'impaccamento è stato eseguito la mattina e la prova direttamente nel pomeriggio.

4.3 Set-up sperimentale delle prove reologiche

Il comportamento reologico delle soluzioni di CMC è influenzato da diversi fattori, come la concentrazione e la modalità di preparazione. La variazione della viscosità in funzione dello *shear rate* è indagabile per mezzo di prove eseguite con il reometro.

Il reometro (Figura 41) utilizzato presenta un sistema di misura a cilindri concentrici distanti 0.133 mm l'uno dall'altro. Questo sistema permette di limitare gli effetti dovuti all'evaporazione dell'acqua presente nel campione, in quanto la superficie di misura è completamente immersa all'interno della sospensione (Buffa, 2011).

Durante la prova, la temperatura viene mantenuta costante a 20 °C tramite un sistema Pelier coadiuvato da un bagno termostatico, collegato con la geometria di misura (Buffa, 2011).



Figura 41. Reometro (Buffa, 2011).

4.4 Set-up sperimentale delle prove di sedimentazione

Le prove di sedimentazione permettono di monitorare il fenomeno di sedimentazione delle microparticelle di ferro in soluzione. Il meccanismo di misura si basa sulla registrazione del valore di suscettività, acquisito da un apposito suscettivometro, che assume inizialmente valori elevati poiché il ferro si trova in sospensione e diminuisce gradualmente a causa della lenta e progressiva sedimentazione.

Prima di eseguire la misura, si definisce inizialmente l'intervallo di misurazione, imposto pari a 1 s, e successivamente si misura il segnale di reference che andrà sottratto alla misura di suscettività vera e propria. La reference, in questo caso, si ottiene inserendo acqua deionizzata all'interno di un tubo di plastica trasparente, lungo circa 20 cm e avente un diametro di 5 mm, posizionato verticalmente all'interno del suscettivometro. Dopodiché si procede con la misura, introducendo 6 ml della soluzione preparata all'interno del tubo e acquisendo ogni secondo la misura di suscettività. Occorre prestare particolare attenzione alla quantità di soluzione inserita nel tubo, in quanto la suscettività magnetica è una grandezza direttamente proporzionale alla concentrazione (Dalla Vecchia, et al., 2009).

4.5 Protocollo prove di trasporto con soluzioni di CMC

Le prove di trasporto, previste per l'iniezione di soluzioni a diversa concentrazione di CMC, si distinguono in tre diverse fasi:

- conditioning, fase durante la quale si fluisce acqua deionizzata e opportunamente degassata all'interno della colonna;
- injection, ovvero iniezione della soluzione di CMC (anch'essa degassata);
- flushing, lavaggio finale con acqua.

Tutte le prove in colonna sono state condotte erogando per ciascuna fase la stessa portata. In particolare, si è fatto riferimento a tre diversi valori:

- portata inferiore: $Q = 6.25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$;
- portata intermedia: $Q = 1.89 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$;
- portata superiore: $Q = 6.25 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Si sono scelti i seguenti valori in quanto rispecchiano ipoteticamente tre diverse portate, erogabili a tre progressive distanze dal pozzo d'iniezione: la portata superiore si registra nel punto d'iniezione, la portata intermedia è ottenibile ad una certa distanza dal pozzo in cui si sta iniettando e, infine, la portata inferiore è paragonabile a quella in acquifero nel punto in cui si vuole ottenere la bonifica (Figura 42).

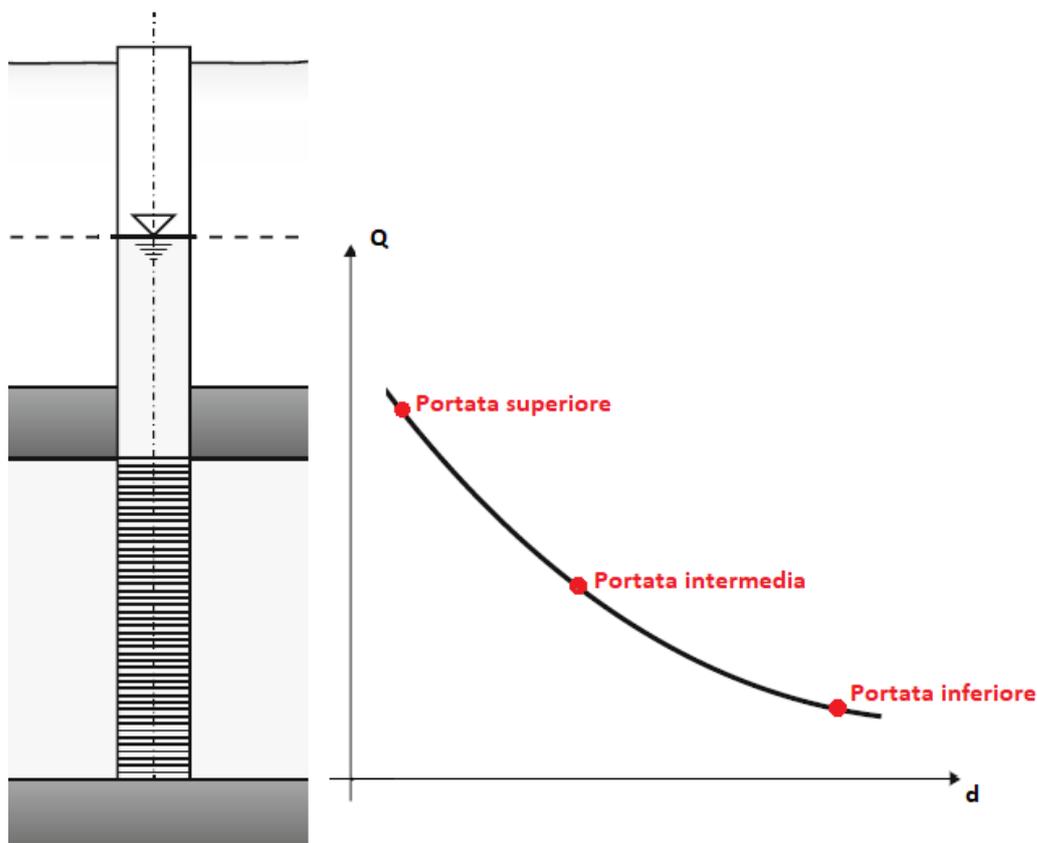


Figura 42. Variazione della portata in funzione della distanza dal pozzo d'iniezione (Di Molfetta & Sethi, 2012).

Inizialmente, sono state condotte prove in laboratorio adottando la stessa portata (intermedia) e utilizzando quattro differenti concentrazioni di CMC Walocel 30 GA: 4 g/l; 10 g/l; 15 g/l; 40 g/l. Successivamente, per una specifica concentrazione, pari a 10 g/l, sono state eseguite tre prove con i tre

valori di portata definiti in precedenza.

Prove a differenti valori di concentrazione				
Concentrazione CMC (Walocel 30 GA)	Portata (m ³ /s)	Pore Volume iniettati		
		Conditioning	Injection	Flushing
4 g/l	Intermedia 1.89·10 ⁻⁷	1	5	5
10 g/l		1	5	5
15 g/l		1	5	5
40 g/l		1	5	5

Tabella 6. Protocollo prove a diversa concentrazione.

Prove a differenti valori di portata				
Concentrazione CMC (Walocel 30 GA)	Portata (m ³ /s)	Pore Volume iniettati		
		Conditioning	Injection	Flushing
10 g/l	Inferiore: 6.25·10 ⁻⁸	1	5	5
	Intermedia: 1.89·10 ⁻⁷	1	5	5
	Superiore: 6.25·10 ⁻⁷	2	7	7

Tabella 7. Protocollo prove a diversa portata.

Nelle Tabelle 6 e 7 si trovano elencate le prove di laboratorio e i corrispondenti volumi di fluido, espressi in *pore volume*, iniettati all'interno della colonna. Con il termine *pore volume* (PV) si indica il volume totale dei vuoti all'interno del mezzo poroso e si calcola moltiplicando il volume totale per la porosità efficace n_e .

Altre tre prove di trasporto in laboratorio sono state eseguite utilizzando le tre differenti tipologie di CMC: Walocel 30 GA, Walocel 2000 GA, Walocel 10000 GA. Tutte e tre costituiscono prove a gradini di portata: è stata fatta variare la portata durante l'iniezione di CMC, passando dal valore inferiore a quello intermedio e, infine, a quello superiore. In questo modo, incrementando progressivamente la portata, si modifica anche la pressione ed è possibile, noti questi valori di partenza, risalire ai parametri di trasporto e alle caratteristiche reologiche delle soluzioni di CMC iniettate (viscosità, *shear rate*, permeabilità della colonna). In Tabella 8 viene presentato un riepilogo delle tre prove a gradini, compresi i *pore volume* flussati all'interno della colonna.

Prove a gradini di portata						
Concentrazione CMC		Pore Volume iniettati				
		Conditioning	Injection		Flushing	
		Portata inferiore: 6.25·10 ⁻⁸ m ³ /s	Portata inferiore: 6.25·10 ⁻⁸ m ³ /s	Portata intermedia: 1.89·10 ⁻⁷ m ³ /s	Portata superiore: 6.25·10 ⁻⁷ m ³ /s	Portata superiore: 6.25·10 ⁻⁷ m ³ /s
Walocel 30 GA	10 g/l	1	3	3	3	10
Walocel 2000 GA	10 g/l	1	3	3	3	10
Walocel 10000 GA	5 g/l	1	3	3	3	10

Tabella 8. Protocollo prove a gradini di portata.

In uscita dalla colonna, a intervalli regolari, viene campionato il fluido uscente all'interno di Falcon appositamente etichettati (Figura 43).



Figura 43. Campionamento del fluido in uscita all'interno di appositi Falcon.

4.5.1 Definizione intervalli di campionamento

Cambiando la portata erogata, varia il tempo necessario per fluire un intero *pore volume*. Per questo motivo si dovrà adottare, a seconda della portata, un diverso intervallo di campionamento, garantendo per ciascun *pore volume* la raccolta di sei campioni, in modo tale da permettere la costruzione della curva di breakthrough.

4.5.1.1 Portata intermedia

Le prove a portata intermedia pari a $1.89 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ permettono il passaggio di un *pore volume* all'interno della colonna in $\sim 354 \text{ s}$, ovvero 5 minuti e 54 secondi. Nelle Tabelle 9, 10 e 11 vengono presentati i diversi intervalli di campionamento cui si è fatto riferimento per la raccolta di campioni, considerando che per ogni campione si sono raccolti 6 ml di fluido all'interno del Falcon.

Fase di conditioning (DI water)			
SW1	0 min	Campionamento ogni min	1 PV
SW2	1 min		
SW3	2 min		
SW4	3 min		
SW5	4 min		
SW6	5 min		

Tabella 9.

Fase di injection (CMC solution)			
SC1	0 min	Campionamento ogni min	1 PV
SC2	1 min		
SC3	2 min		
SC4	3 min		
SC5	4 min		
SC6	5 min		
SC7	6 min	Campionamento ogni min	2 PV
SC8	7 min		
SC9	8 min		
SC10	9 min		
SC11	10 min		
SC12	11 min	Campionamento ogni min	3 PV
SC13	12 min		
SC14	13 min		
SC15	14 min		
SC16	15 min		
SC17	16 min		
SC18	17 min		
SC19	18 min	Campionamento ogni min	4 PV
SC20	19 min		
SC21	20 min		
SC22	21 min		
SC23	22 min		
SC24	23 min		
SC25	24 min	Campionamento ogni min	5 PV
SC26	25 min		
SC27	26 min		
SC28	27 min		
SC29	28 min		
SC30	29 min		

Tabella 11.

Fase di flushing (DI water)			
SW7	0 min	Campionamento ogni min	1 PV
SW8	1 min		
SW9	2 min		
SW10	3 min		
SW11	4 min		
SW12	5 min		
SW13	6 min	all'inizio del PV	2 PV
SW14	8.5 min	a metà PV	
SW15	11 min	alla fine del PV	
SW16	12 min	Campionamento ogni min	3 PV
SW17	13 min		
SW18	14 min		
SW19	15 min		
SW20	16 min		
SW21	17 min		
SW22	18 min	Campionamento ogni min	4 PV
SW23	19 min		
SW24	20 min		
SW25	21 min		
SW26	22 min		
SW27	23 min	Campionamento ogni min	5 PV
SW28	24 min		
SW29	25 min		
SW30	26 min		
SW31	27 min		
SW32	28 min		

Tabella 10.

4.5.1.2 Portata inferiore

Nelle Tabelle 12, 13 e 14 sono invece riportati gli intervalli di campionamento adottati per la prova a portata inferiore, considerando che, con una portata pari a $6.25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, il tempo per il passaggio di un *pore volume* equivale a circa 1071 s (~18 min).

Fase di conditioning (DI water)			
SW1	0 min	Campionamento ogni 3 min	1 PV
SW2	3 min		
SW3	6 min		
SW4	9 min		
SW5	12 min		
SW6	15 min		

Tabella 13.

Fase di injection (CMC solution)			
SC1	0 min	Campionamento ogni 3 min	1 PV
SC2	3 min		
SC3	6 min		
SC4	9 min		
SC5	12 min		
SC6	15 min		
SC7	18 min	Campionamento ogni 3 min	2 PV
SC8	21 min		
SC9	24 min		
SC10	27 min		
SC11	30 min		
SC12	33 min		
SC13	36 min	Campionamento ogni 3 min	3 PV
SC14	39 min		
SC15	42 min		
SC16	45 min		
SC17	48 min		
SC18	51 min		
SC19	54 min	Campionamento ogni 3 min	4 PV
SC20	57 min		
SC21	60 min		
SC22	63 min		
SC23	66 min		
SC24	69 min		
SC25	72 min	Campionamento ogni 3 min	5 PV
SC26	75 min		
SC27	78 min		
SC28	81 min		
SC29	84 min		
SC30	87 min		

Tabella 14.

Fase di flushing (DI water)			
SW7	0 min	Campionamento ogni 3 min	1 PV
SW8	3 min		
SW9	6 min		
SW10	9 min		
SW11	12 min		
SW12	15 min		
SW13	18 min	Campionamento ogni 3 min	2 PV
SW14	21 min		
SW15	24 min		
SW16	27 min		
SW17	30 min		
SW18	33 min		
SW19	36 min	Campionamento ogni 3 min	3 PV
SW20	39 min		
SW21	42 min		
SW22	45 min		
SW23	48 min		
SW24	51 min		
SW25	54 min	Campionamento ogni 3 min	4 PV
SW26	57 min		
SW27	60 min		
SW28	63 min		
SW29	66 min		
SW30	69 min		
SW31	72 min	all'inizio del PV	5 PV
SW32	87 min	alla fine del PV	

Tabella 12.

4.5.1.3 Portata superiore

Nelle Tabelle 15, 16 e 17 sono riportati gli intervalli di campionamento adottati per la prova a portata superiore. La portata, in questo caso, equivale a $6.25 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, a cui corrisponde un tempo di *pore volume* circa uguale a 107 s, ovvero 1 minuto e 47 secondi.

Fase di conditioning (DI water)			
SW1	0 s	Ogni 36 sec	1 PV
SW2	36 s		
SW3	1 min 12 s		2 PV
SW4	1 min 48 s		
SW5	2 min 24 s		
SW6	3 min		

Tabella 15.

Fase di injection (CMC solution)			
SC1	0 s	Campionamento ogni 18 sec	1 PV
SC2	18 s		
SC3	36 s		
SC4	54 s		
SC5	1 min 12 s		
SC6	1 min 30 s		
SC7	1 min 48 s	Campionamento ogni 18 sec	2 PV
SC8	2 min 6 s		
SC9	2 min 24 s		
SC10	2 min 42 s		
SC11	3 min		
SC12	3 min 18 s	Campionamento ogni 18 sec	3 PV
SC13	3 min 36 s		
SC14	3 min 54 s		
SC15	4 min 12 s		
SC16	4 min 30 s		
SC17	4 min 48 s		
SC18	5 min 6 s		
SC19	5 min 24 s	Ogni 36 sec	4 rimanenti PV
SC20	6 min		
SC21	6 min 36 s		
SC22	7 min 12 s		
SC23	7 min 48 s		
SC24	8 min 24 s		
SC25	9 min		
SC26	9 min 36 s		
SC27	10 min 12 s		
SC28	10 min 48 s		
SC29	11 min 24 s		
SC30	12 min		

Tabella 16.

Fase di flushing (DI water)			
SW7	0 s	Campionamento ogni 18 sec	1 PV
SW8	18 s		
SW9	36 s		
SW10	54 s		
SW11	1 min 12 s		
SW12	1 min 30 s	Campionamento ogni 18 sec	2 PV
SW13	1 min 48 s		
SW14	2 min 6 s		
SW15	2 min 24 s		
SW16	2 min 42 s		
SW17	3 min		
SW18	3 min 18 s	Campionamento ogni 18 sec	3 PV
SW19	3 min 36 s		
SW20	3 min 54 s		
SW21	4 min 12 s		
SW22	4 min 30 s		
SW23	4 min 48 s		
SW24	5 min 6 s		
SW25	5 min 24 s	Ogni 36 ec	4 PV
SW26	6 min		
SW27	6 min 36 s	Ogni 36 ec	5 PV
SW28	7 min 12 s		
SW29	7 min 48 s		
SW30	8 min 24 s		
SW31	9 min		
SW32	9 min 36 s	Ogni 36 ec	6 PV
SW33	10 min 12 s		
SW34	12 min	alla fine del PV	7 PV

Tabella 17.

4.5.1.4 Prova a gradini di portata

Infine, nelle Tabelle 18, 19 e 20 sono riportati gli intervalli di campionamento osservati per le prove a gradini di portata. Le portate erogate sono le stesse utilizzate per le tre precedenti prove, di conseguenza anche i tempi di *pore volume* sono gli stessi.

Fase di conditioning (DI water)			
SW1	0 min	Campionamento ogni 3 min	1 PV
SW2	3 min		
SW3	6 min		
SW4	9 min		
SW5	12 min		
SW6	15 min		

Tabella 18.

Fase di injection (CMC solution)			
SC1	0 min	Campionamento ogni 3 min	1 PV
SC2	3 min		
SC3	6 min		
SC4	9 min		
SC5	12 min		
SC6	15 min	Campionamento ogni 3 min	2 PV
SC7	18 min		
SC8	21 min		
SC9	24 min		
SC10	27 min		
SC11	30 min	Campionamento ogni 3 min	3 PV
SC12	33 min		
SC13	36 min		
SC14	39 min		
SC15	42 min		
SC16	45 min	Campionamento ogni 2 min	4 PV
SC17	48 min		
SC18	51 min		
SC19	54 min		
SC20	56 min		
SC21	58 min	Campionamento ogni 2 min	5 PV
SC22	60 min		
SC23	62 min		
SC24	64 min		
SC25	66 min		
SC26	68 min	Campionamento ogni 2 min	6 PV
SC27	70 min		
SC28	72 min		
SC28b	73 min		
SC29	74 min		
SC29b	75 min	Campionamento ogni min	7 PV
SC30	76 min		
SC30b	77 min		

Tabella 20.

Fase di flushing (DI water)			
SW7	0 s	Campionamento ogni 18 sec	1 PV
SW8	18 s		
SW9	36 s		
SW10	54 s		
SW11	1 min 12 s		
SW12	1 min 30 s	Campionamento ogni 18 sec	2 PV
SW13	1 min 48 s		
SW14	2 min 6 s		
SW15	2 min 24 s		
SW16	2 min 42 s		
SW17	3 min	Campionamento ogni 18 sec	3 PV
SW18	3 min 18 s		
SW19	3 min 36 s		
SW20	3 min 54 s		
SW21	4 min 12 s		
SW22	4 min 30 s	ogni 36 sec	4 PV
SW23	4 min 48 s		
SW24	5 min 6 s		
SW25	5 min 24 s		
SW26	6 min		
SW27	6 min 36 s	ogni 36 sec	5 PV
SW28	7 min 12 s		
SW29	7 min 48 s		
SW30	8 min 24 s		
SW31	9 min		
SW32	10 min 48 s	all'inizio di ogni PV	6 PV
SW33	12 min 36 s		7 PV
SW34	14 min 24 s		8 PV
			9 PV
SW35	16 min 12 s		10 PV

Tabella 19.

4.5.2 Protocollo prova di tracciamento

La prova di tracciamento viene utilizzata per stimare i valori di porosità e dispersività indispensabili per elaborare i dati relativi al trasporto in colonna. Essa si articola nelle tre fasi precedentemente descritte, inserendo, però, in fase di injection una soluzione 10 mM di NaCl come tracciante (invece della soluzione di CMC). La portata utilizzata corrisponde al valore intermedio.

Durante la prova di tracciamento non è essenziale misurare la pressione in ingresso e in uscita dalla colonna, in quanto si sta iniettando una soluzione con viscosità simile a quella dell'acqua. È opportuno invece campionare a intervalli regolari il fluido uscente, in modo tale da costruire successivamente la curva di breakthrough, per il calcolo dei principali parametri di trasporto.

Per il campionamento sono stati usati indicativamente gli intervalli definiti al paragrafo 4.5.1.1.

4.5.3 Misura della pressione

Durante le prove di trasporto è di fondamentale importanza misurare i valori di pressione all'ingresso e all'uscita della colonna. Tali acquisizioni permettono, in fase di elaborazione dei dati, di ottenere la differenza di pressione ΔP , necessaria per calcolare i valori di viscosità delle tre diverse CMC iniettate in colonna.

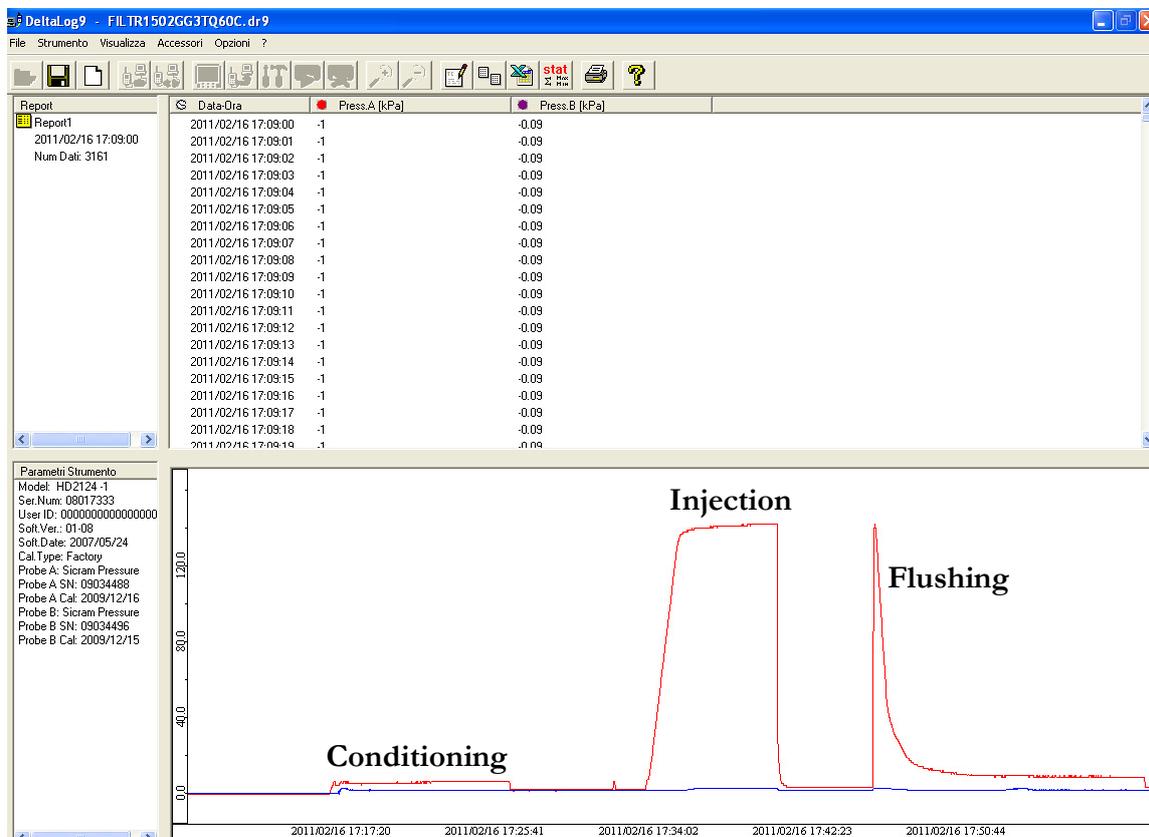


Figura 44. Acquisizione della pressione con il software Deltalog 9 (Buffa, 2011).

La pressione è stata acquisita durante la prova mediante appositi sensori collegati al trasduttore di pressione. I valori misurati vengono registrati sul computer, collegato al trasduttore, con l'ausilio del software Datalog 9, rilasciato da Delta Ohm (Padova, Italia). In Figura 44 viene riportato un esempio di acquisizione del dato di pressione.

4.5.4 Elaborazione della curva di breakthrough

La curva di breakthrough evidenzia l'andamento del rapporto C/C_0 in funzione del tempo, dove la concentrazione C viene misurata sui campioni raccolti nelle fasi di conditioning, injection e flushing; mentre C_0 corrisponde alla concentrazione di CMC preparata per essere iniettata in colonna.

Al fine di ottenere tali curve sono stati infatti raccolti, ad intervalli stabiliti nei paragrafi precedenti, dei campioni di fluido destinati successivamente a misure di assorbanza con lo spettrofotometro.

4.5.4.1 Spettrofotometria

La spettrofotometria è un metodo di misura che permette di individuare l'intensità della radiazione elettromagnetica che attraversa un campione di soluzione (Mondino, 2017).

Ciascuna sostanza è in grado di assorbire, trasmettere o riflettere una frazione di radiazione elettromagnetica incidente. Lo spettrofotometro, in particolare, misura la quantità di energia assorbita in un preciso intervallo di lunghezze d'onda (che comprende lo spettro del visibile e dell'ultravioletto).



Figura 45. Disposizione dei campioni nello spettrofotometro.

Lo strumento, quando viene fatta partire la misura, acquisisce inizialmente lo spettro di assorbanza del bianco, ovvero dell'acqua deionizzata contenuta all'interno di una cuvetta di quarzo in posizione 1 (come rappresentato in Figura 45). Tale misura funge da segnale di riferimento e viene successivamente sottratta dalla misura di assorbanza del fluido, che si intende esaminare, posizionato all'interno di una seconda cuvetta in posizione 2.

Il valore di assorbanza viene calcolato applicando la seguente legge:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{1}{T} \quad (16)$$

Nota, infatti, la quantità di fotoni emessi dallo strumento stesso (I_0), lo spettrofotometro acquisisce la radiazione I_t trasmessa dal fluido di cui si intende calcolare l'assorbanza (dove T indica la trasmittanza).

Ottenuto il valore di assorbanza è quindi possibile calcolare la concentrazione di un qualsiasi campione applicando la legge di Beer-Lambert:

$$A = c * l * C \quad (17)$$

dove c ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) indica il coefficiente di assorbimento molare, ossia quella proprietà intrinseca di ciascuna sostanza che indica quanto questa è in grado di attenuare la radiazione luminosa; l (cm) indica il tratto attraversato dalla radiazione elettromagnetica, che nel caso dello strumento utilizzato coincide con la larghezza della cuvetta in quarzo e infine C ($mol \cdot L^{-1}$) è la concentrazione della soluzione in esame (Mondino, 2017).

I calcoli definiti in precedenza sono però possibili solamente se eseguiti in seguito ad una calibrazione con lo scopo di ottenere una correlazione lineare tra assorbanza e concentrazione di CMC.

4.5.4.2 Calibrazione della CMC

La calibrazione della CMC è il procedimento necessario per individuare una o più lunghezze d'onda, per le quali si registri una correlazione lineare tra concentrazione e assorbanza.

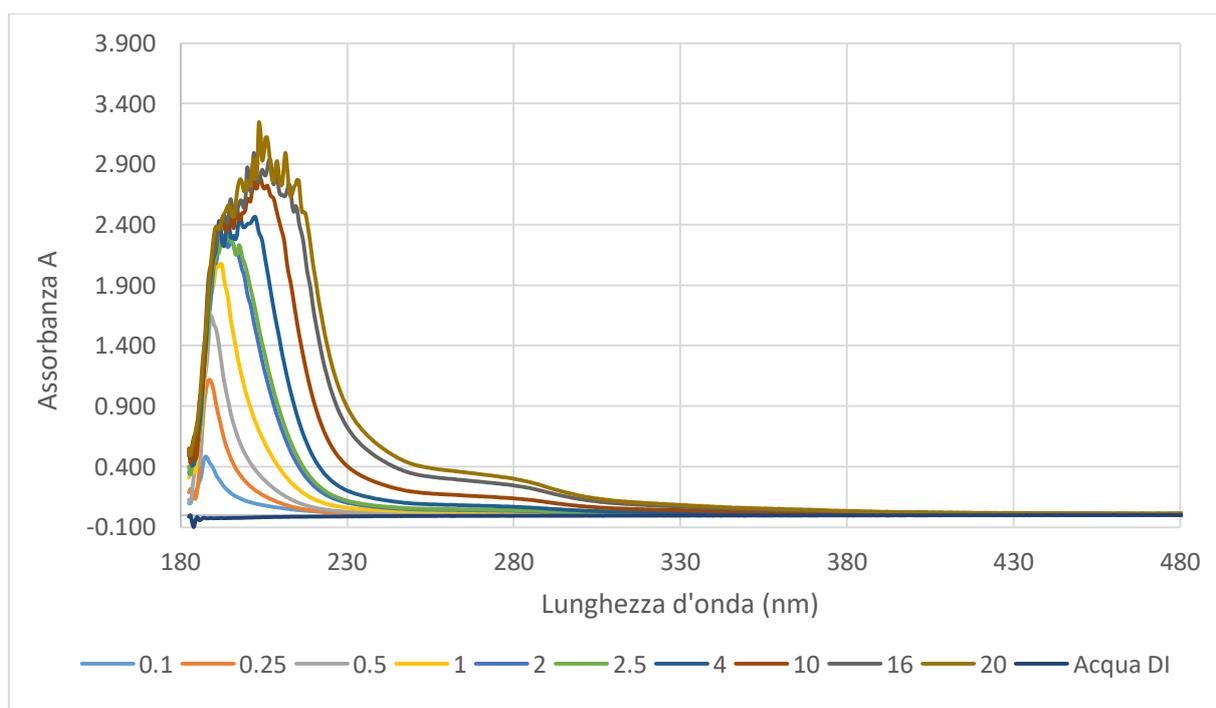


Figura 46. Curve di assorbanza ottenute per la calibrazione della CMC.

Solamente per tali lunghezze d'onda si possono far valere le formule del paragrafo precedente. Per eseguire la calibrazione, si sono preparate diverse soluzioni di CMC aventi concentrazioni diverse: 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 2.5, 4, 10, 16, 20 g/l.

Per ciascuna concentrazione è stata acquisita l'assorbanza sull'intero spettro (visibile + ultravioletto). In Figura 46 si trovano rappresentati tutti i segnali acquisiti per la calibrazione.

Si osserva che, all'aumentare della concentrazione di CMC, aumenta la curva di assorbanza e i relativi picchi. Sono state quindi individuate alcune lunghezze d'onda, in corrispondenza di tali picchi, per le quali si è valutata l'eventuale presenza di una correlazione lineare tra concentrazione e assorbanza.

Al termine di questo processo, si sono individuate due lunghezze d'onda in particolare, corrispondenti a due differenti picchi e per le quali esiste una correlazione lineare:

- $\lambda = 251 \text{ nm}$ (Figura 47);
- $\lambda = 285 \text{ nm}$ (Figura 48).

Si osserva che i dati di assorbanza si allineano secondo una retta lineare passante per l'origine.

Nelle curve di breakthrough, a cui si farà riferimento nei paragrafi successivi, sono stati considerati i valori di assorbanza riferiti ad una lunghezza d'onda di 251 nm, dal momento che le curve ottenute tenendo conto di entrambe le lunghezze d'onda non presentano differenze sostanziali e la λ di 251 nm presenta una correlazione R^2 maggiore.

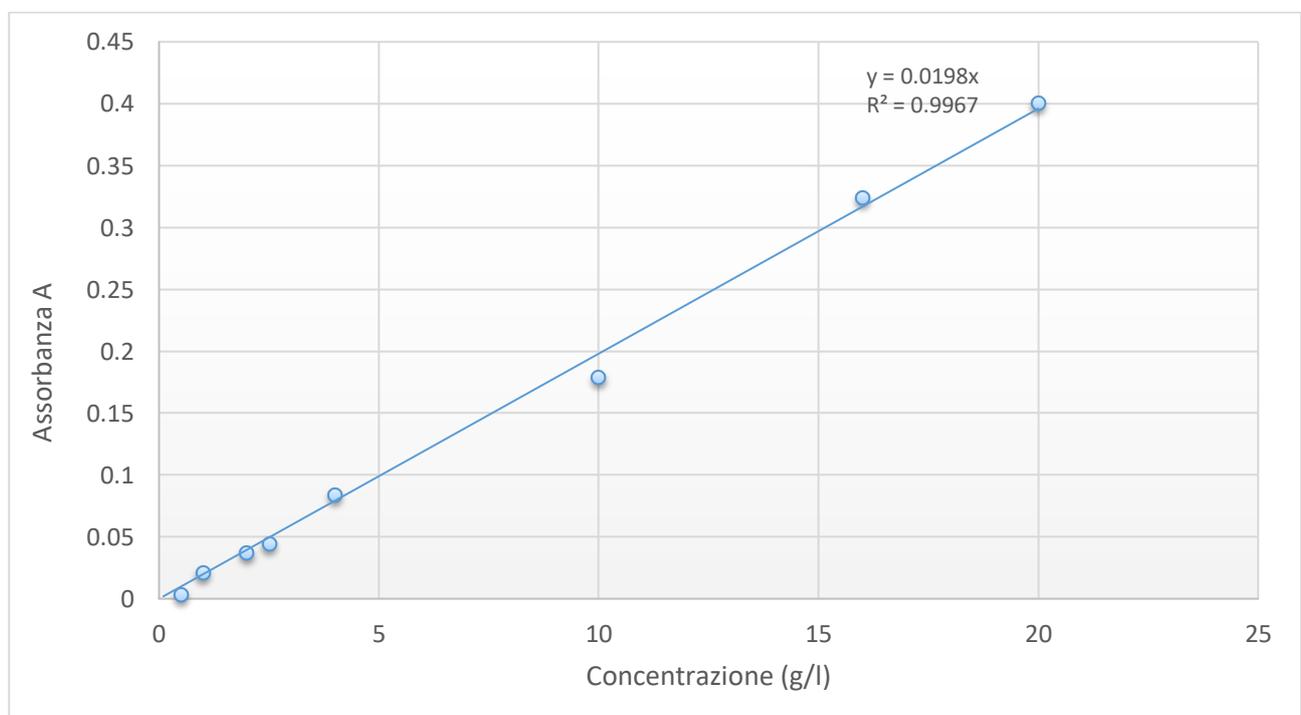


Figura 47. Retta di correlazione per $\lambda=251 \text{ nm}$.

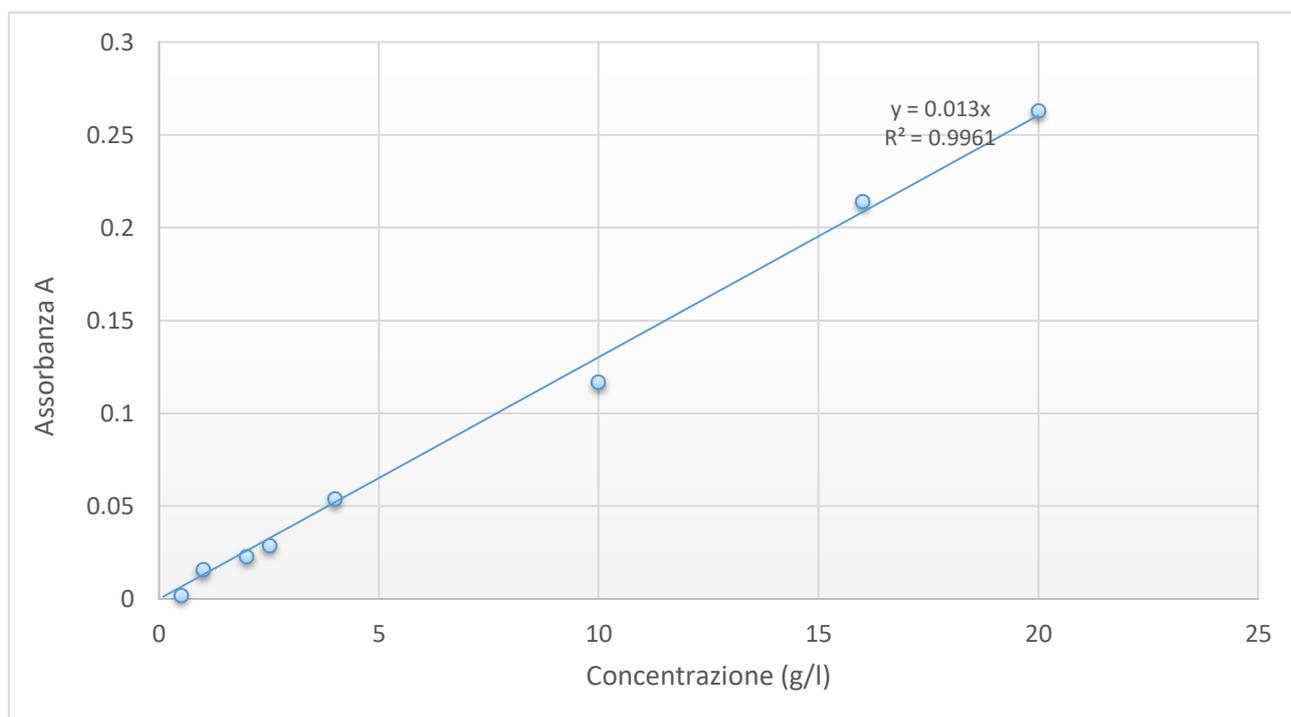


Figura 48. Retta di correlazione per $\lambda=285$ nm.

4.6 Protocollo prove di trasporto CMC + μFe

Il protocollo, seguito per condurre le prove di trasporto in colonna con soluzioni a differente concentrazione di CMC, è stato adottato anche per eseguire le prove di iniezione di microparticelle di ferro addizionate alla CMC.

	Conditioning	Injection	Flushing
Portata inferiore $6.26 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$	1 PV (18 min)	10 PV (176 min 39 sec)	7 PV (125 min 59 sec)
Portata intermedia $1.95 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	1 PV (5 min 43 sec)	10 PV (57 min 24 sec)	13 PV (74 min 31 sec)
Portata superiore $6.26 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	2 PV (3 min 32 sec)	10 PV (17 min 51 sec)	20 PV (35 min 39 sec)

Tabella 21. Protocollo seguito per le prove di trasporto CMC+Fe.

Queste ultime prevedono una fase primaria di iniezione d'acqua (conditioning), l'iniezione della soluzione di CMC e ferro (injection) e il lavaggio finale con acqua (flushing). Tra quelle eseguite in laboratorio, sono state selezionate in totale tre prove eseguite a portata diversa. In Tabella 21 sono indicati, oltre ai tre differenti valori di portata considerati (per i quali è stato cercato di mantenere gli stessi valori utilizzati

per le prove di trasporto precedenti), i *pore volume* e i relativi tempi previsti per ciascuna fase.

A differenza delle prove di trasporto con la soluzione di CMC, durante le quali si sono raccolti a intervalli regolari dei campioni da utilizzare per le misure di concentrazione attraverso lo spettrofotometro; per queste specifiche prove, la misura indiretta di concentrazione è stata misurata in continuo per mezzo di due suscettivimetri (1, 2), collocati in ingresso e in uscita della colonna (Figura 49). Il valore di suscettività magnetica, fornito dalla soluzione di Fe+CMC durante la fase di injection, viene quindi registrato prima che attraversi il mezzo poroso (e costituisce la concentrazione iniziale C_0) e dopo l'attraversamento (ovvero la concentrazione in uscita C_{out}).

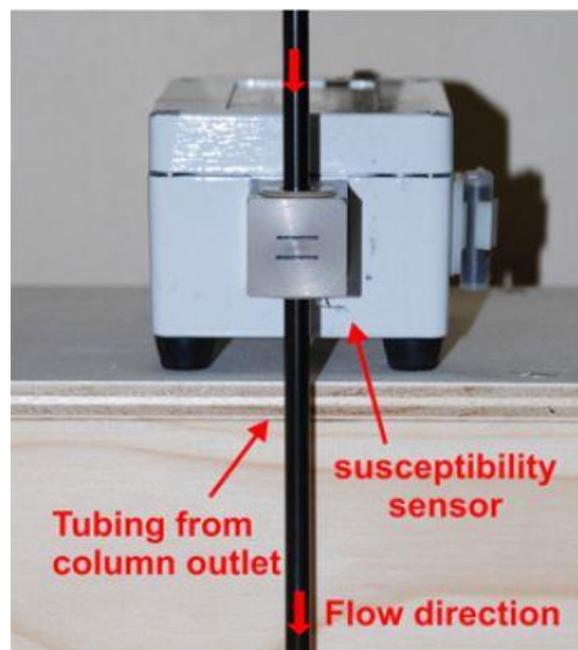


Figura 49. Misura della suscettività (Tosco, et al., 2014).

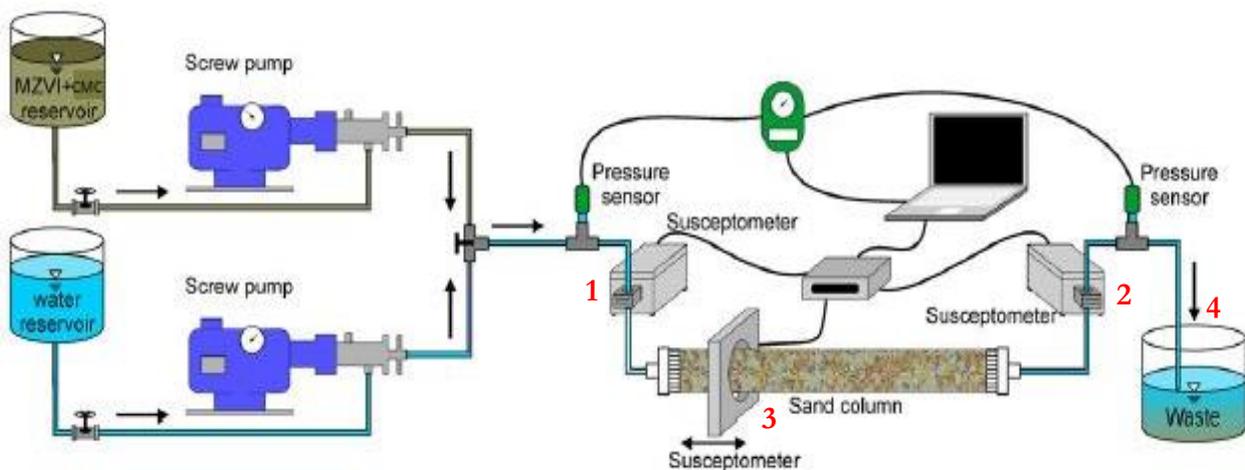


Figura 50 Set up sperimentale per le prove di trasporto CMC+Fe (Tosco, et al., 2014).

Il set-up sperimentale, al di là dell'installazione dei suscettivimetri, rimane il medesimo utilizzato durante

le prove con la CMC (Figura 50).

La pressione viene registrata in continuo con l'ausilio dei trasduttori di pressione. Le due pompe a vite permettono l'iniezione l'una di acqua e l'altra di Fe+CMC. Infine, il fluido in uscita dalla colonna viene raccolto all'interno di un apposito contenitore. A tal proposito, è importante assicurarsi che il punto di uscita del fluido (4) sia il più alto dell'intero set-up, in modo da garantire l'acquisizione di una pressione positiva sia in ingresso sia in uscita.

Il ferro viene miscelato con la soluzione di CMC immediatamente prima della sua iniezione, in modo da mantenere la sospensione delle particelle per un tempo sufficiente a permettere l'iniezione senza che si verifichi sedimentazione. Entrambi i fluidi iniettati (acqua deionizzata e soluzione di $\mu\text{Fe}+\text{CMC}$) sono stati opportunamente degassati prima di essere flussati all'interno della colonna.

In aggiunta alle misure in continuo fornite dai due suscettivimetri, sono state eseguite due ulteriori misurazioni (durante il conditioning e concluso il flushing) con un terzo suscettivmetro (3), con il quale è stato possibile misurare la variazione di suscettività magnetica all'interno della colonna. In ogni misurazione si sono previste delle misure puntuali ogni 2 cm. Da queste due misurazioni, prima e dopo aver iniettato il ferro, è possibile ottenere un profilo di suscettività, dal quale trarre eventuali osservazioni circa la quantità di microparticelle rimaste in colonna dopo il flushing e sedimentate sul fondo.

5. RISULTATI

5.1 Prova di tracciamento

Per conoscere i valori di porosità e dispersività, essenziali per l'elaborazione dei dati ottenuti dalle prove di trasporto in colonna, è stata condotta una prova di tracciamento, utilizzando come tracciante una soluzione 10 mM di NaCl. La prova è stata condotta a portata intermedia ($Q \approx 1.89 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) e per il campionamento si è fatto riferimento al protocollo definito al paragrafo 4.5.1.1.

Dalla prova di tracciamento è stato possibile ottenere la corrispondente curva di breakthrough (Figura 51), da cui si è potuto stimare il tempo in corrispondenza del quale si è giunti ad un valore di concentrazione normalizzato (C/C_0) pari a 0.5.

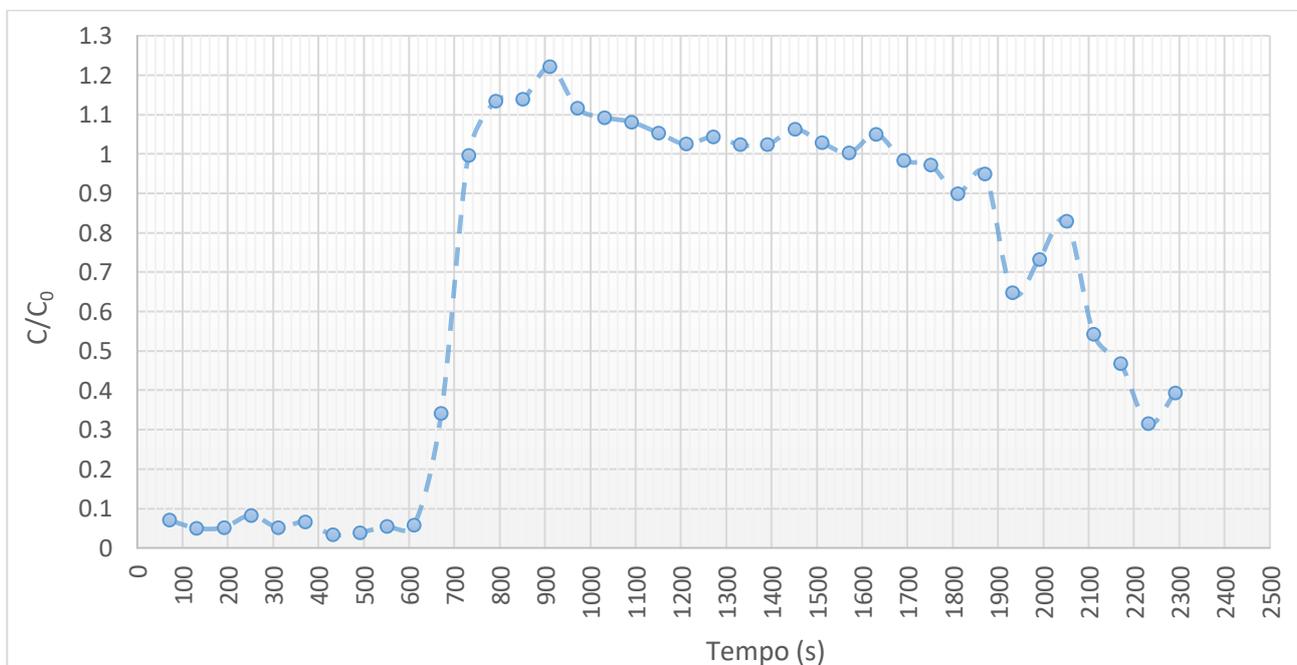


Figura 51. Curva di breakthrough ottenuta dalla prova di tracciamento.

Il tempo (ottenuto a partire dal momento in cui si è iniziata l'iniezione di tracciante) al quale si registra una concentrazione pari alla metà di quella iniettata risulta circa pari a 330 secondi. Nota la lunghezza della colonna (40 cm), è possibile risalire alla velocità effettiva applicando la seguente equazione, valida nel caso di coincidenza tra punto di osservazione e fronte advettivo:

$$v_e = \frac{x}{t} \quad (18)$$

In corrispondenza del fronte advettivo, la concentrazione si mantiene uguale alla metà del valore iniettato e si sposta con la velocità effettiva. Quest'ultima, di conseguenza, è facilmente calcolabile imponendo la distanza x pari alla lunghezza della colonna e il tempo t uguale a 330 s.

Dalla velocità effettiva si passa successivamente al calcolo della porosità efficace:

$$n_e = \frac{v}{v_e} = \frac{Q}{Av_e} = 0.37 \quad (19)$$

dove la velocità v , ottenuta impostando una specifica portata sulla pompa a vite per l'iniezione del tracciante, è nota ed è uguale a $4.44 \cdot 10^{-4}$ m/s.

5.2 Comportamento reologico della CMC

Sono state condotte diverse prove reologiche utilizzando prima la CMC 30 a diverse concentrazioni e successivamente le CMC aventi maggiori viscosità: 2000 e 10000.

In Figura 52 sono riportate quattro curve reologiche di viscosità in funzione dello *shear rate*, ottenute con la CMC 30 alla concentrazione di 10 g/l. Sono stati realizzati 4 cicli di misura consecutivi sullo stesso campione, al fine di verificare la ripetibilità della misura e l'eventuale comportamento tissotropico del polimero.

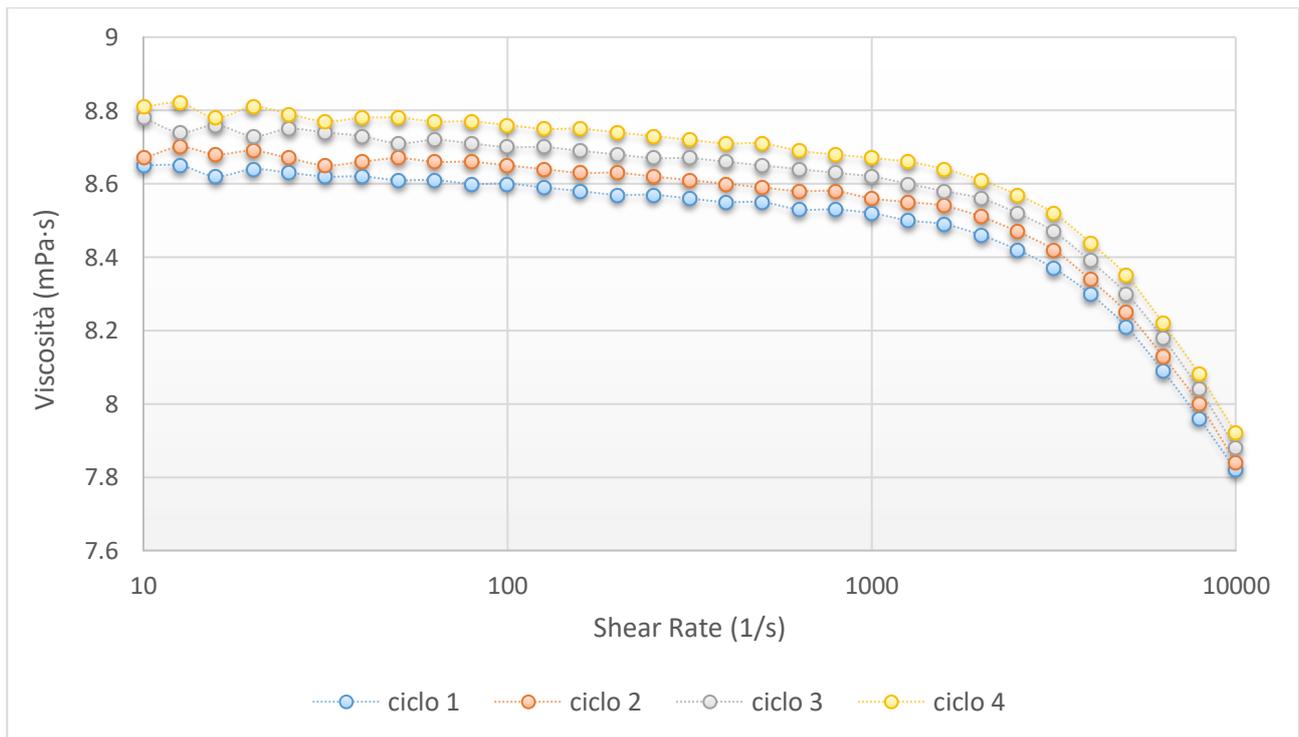


Figura 52. Curve reologiche con CMC 30 a concentrazione di 10 g/l.

In Figura 53 e 54 sono presentate invece le curve reologiche ottenute con CMC 2000 e 10000 ad una concentrazione rispettivamente di 2 g/l e 5 g/l. Tali concentrazioni sono state investigate per poter effettuare in seguito un confronto e fornire una relazione con i risultati ottenuti dalle prove di sedimentazione effettuate nelle medesime condizioni.

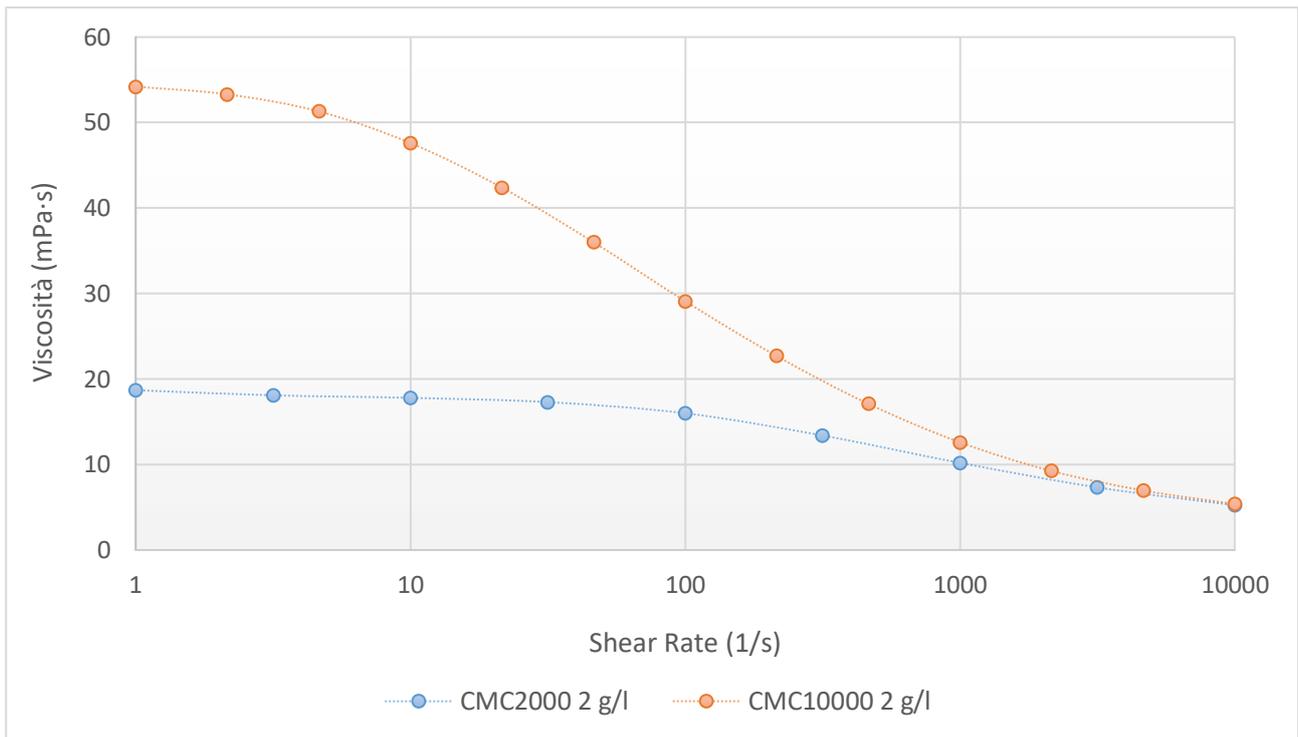


Figura 53. Curve reologiche con CMC2000 e CMC10000 a concentrazione di 2 g/l.

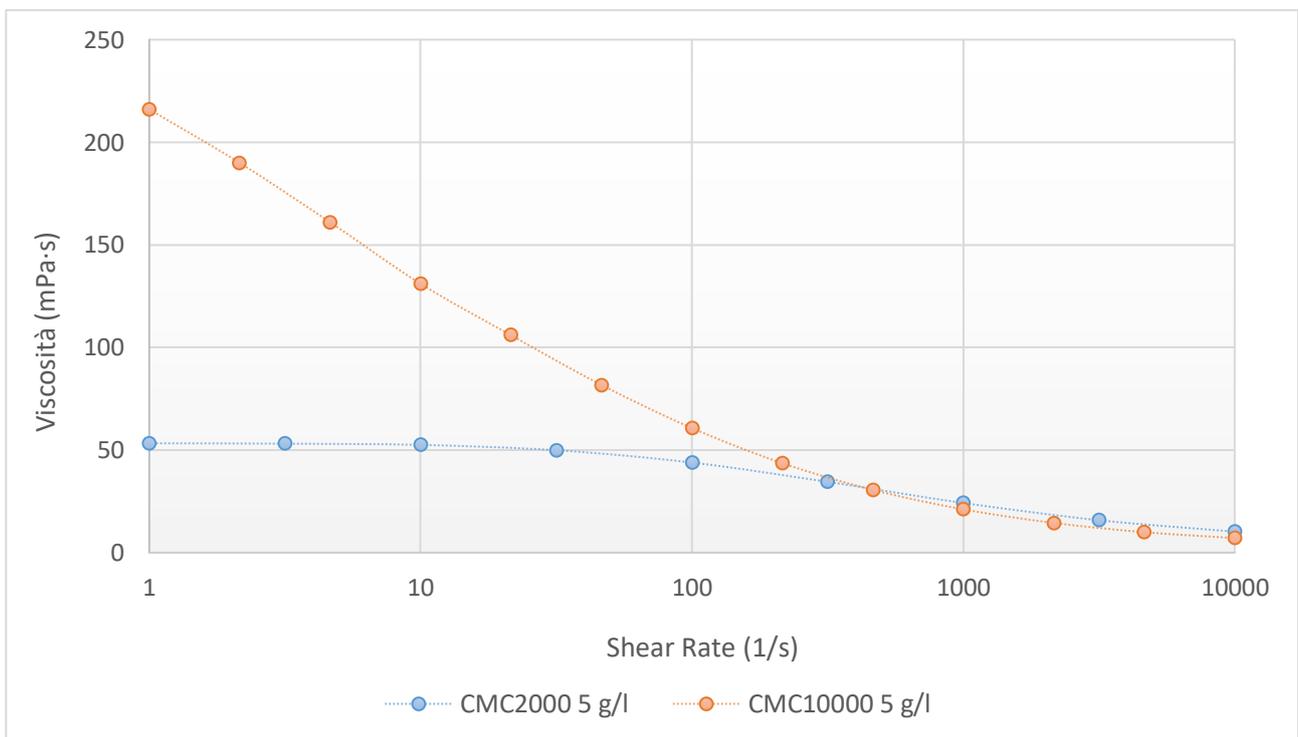


Figura 54. Curve reologiche con CMC2000 e CMC10000 a concentrazione di 5 g/l.

Dalle curve reologiche rappresentate in figura si denota il comportamento pseudoplastico evidenziato anche dai risultati sperimentali reperiti dalla bibliografia: la viscosità tende infatti a diminuire all'aumentare dello *shear rate*. Tale comportamento, come descritto brevemente nei paragrafi precedenti, costituisce un innegabile vantaggio, dal momento che durante l'iniezione in falda il gradiente di velocità aumenta

considerevolmente e parallelamente diminuisce la viscosità, facilitando ulteriormente il trasporto della soluzione di ferro e CMC

Inoltre, è osservabile come la viscosità tenda ad aumentare con l'incremento della concentrazione e cresca in funzione della catena polimerica. Infatti, i valori di viscosità più elevati si registrano nel caso della CMC 10000.

L'importanza di tali curve è dovuta principalmente alla possibilità di conoscere i valori che assume la viscosità per bassi valori di *shear rate*, paragonabili a quelli che si registrano durante la sedimentazione delle particelle. Il fine principale dell'utilizzo di sostanze stabilizzanti come la CMC risiede infatti nell'influenza sulla viscosità finale della soluzione:

- in condizioni statiche (come stoccaggio o immagazzinamento della sospensione che presentano normalmente bassi *shear rate*) la CMC conferisce alla soluzione un'elevata viscosità in grado di impedire o limitare la sedimentazione delle microparticelle ferrose;
- durante l'iniezione in falda (corrispondente ad alti *shear rate*) la viscosità diminuisce e l'allineamento delle catene polimeriche lungo la direzione del flusso permette di limitare le pressioni di iniezione.

5.3 Risultati delle prove di trasporto (CMC 30 GA)

Nel seguente paragrafo sono presentate le curve di pressione e di breakthrough ottenute dalle prove di trasporto con soluzioni di CMC 30. Ciascuna di esse è stata eseguita due volte per permettere un confronto tra i risultati e osservare eventuali discrepanze.

La necessità di rieseguire le prove è giustificata anche in virtù delle problematiche sorte in fase di elaborazione dei dati. Gli spettri ottenuti per alcuni campioni (in particolare, quelli raccolti durante il primo *pore volume* di iniezione di CMC e quelli raccolti dopo il primo *pore volume* del flushing) sono risultati più torbidi e non è stato possibile utilizzare lo spettro di assorbanza, misurato dallo spettrofotometro, per la costruzione della curva di breakthrough. Per questo motivo, esclusivamente per le prove ripetute, è stato deciso di adottare appositi filtri che diminuissero la torbidità dei campioni, dovuta ad eventuali colloidali rimasti adsorbiti sulla sabbia nonostante il lavaggio preliminare, ma che lasciassero comunque passare la CMC. Tale accorgimento ha permesso, in fase di misurazione dello spettro e successiva elaborazione dei dati, di ottenere due curve di breakthrough: una relativa ai campioni filtrati e l'altra ai campioni non filtrati.

Nei paragrafi seguenti verrà fatto riferimento esclusivamente alle curve di breakthrough ottenute in seguito alle prove ripetute. In tale circostanza, sono state eseguite le misure di assorbanza per tutti i campioni filtrati, mentre dei non filtrati è stato acquisito solamente lo spettro di assorbanza dei campioni

più significativi (alcuni campioni del conditioning, i campioni ottenuti dai primi *pore volume* di iniezione della CMC e i campioni più indicativi del flushing). Anche per la curva di pressione si è fatto riferimento esclusivamente ai risultati delle prove ripetute.

In appendice sono invece riportati i risultati grezzi (le cui misurazioni si sono effettuate senza l'ausilio dei filtri) ottenuti dalle prime prove.

5.3.1 Prove a diversa concentrazione di CMC

Le prove a diversa concentrazione di CMC sono state condotte mantenendo la portata ad un valore costante: $1.89 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. In Tabella 6 sono riassunte tutte le informazioni relative a queste prove.

In Figura 55 sono rappresentati l'andamento della pressione e la curva di breakthrough, ottenute utilizzando una concentrazione di CMC uguale a 4 g/l.

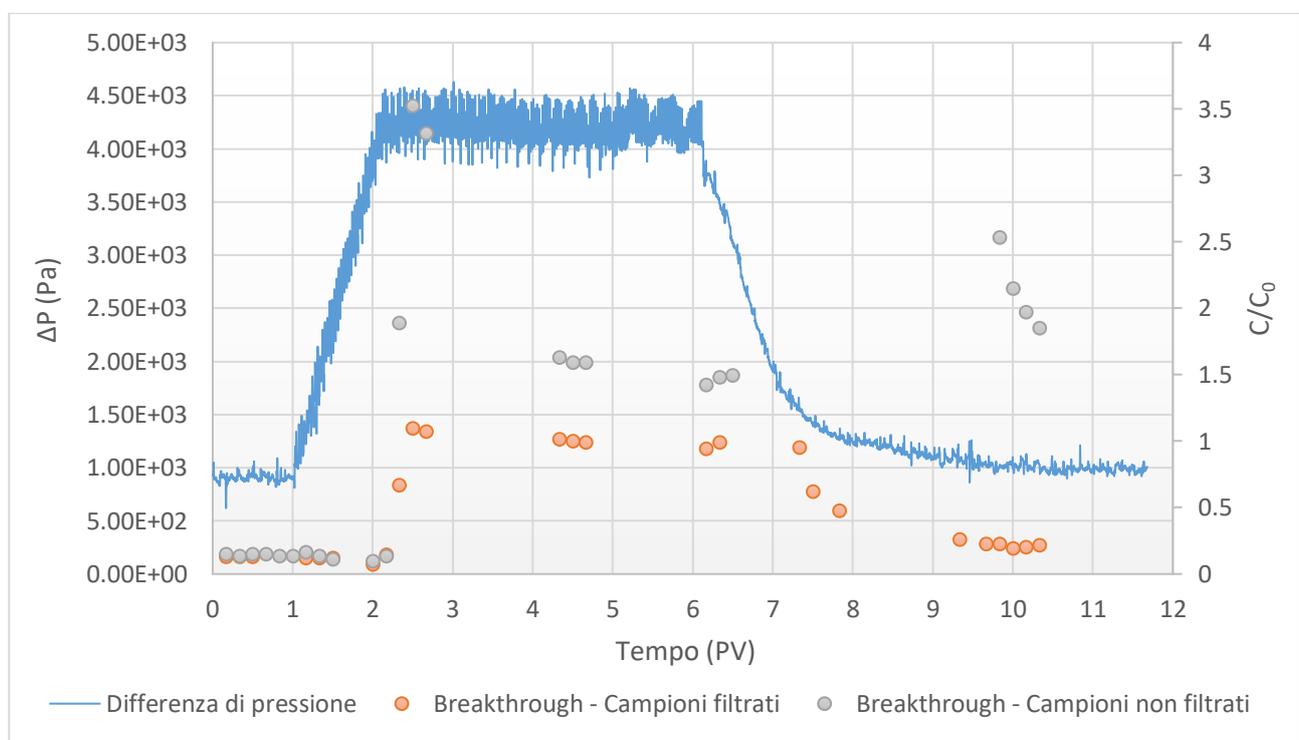


Figura 55. Curve di pressione e breakthrough– prova a 4 g/l.

Si può notare che le due curve di breakthrough in figura, ottenute dai campioni filtrati e non, corrispondono a due diversi andamenti. I primi campioni ottenuti con il conditioning e con l'iniezione del primo PV di soluzione polimerica non manifestano differenze evidenti, diversamente dai successivi che risultano, al contrario, influenzati dalla mobilizzazione colloidale.

Si osserva dunque come l'utilizzo dei filtri, prima della misura con lo spettrofotometro, garantisca un abbassamento dei valori di assorbanza, rimuovendo la componente dovuta alla presenza di colloidali.

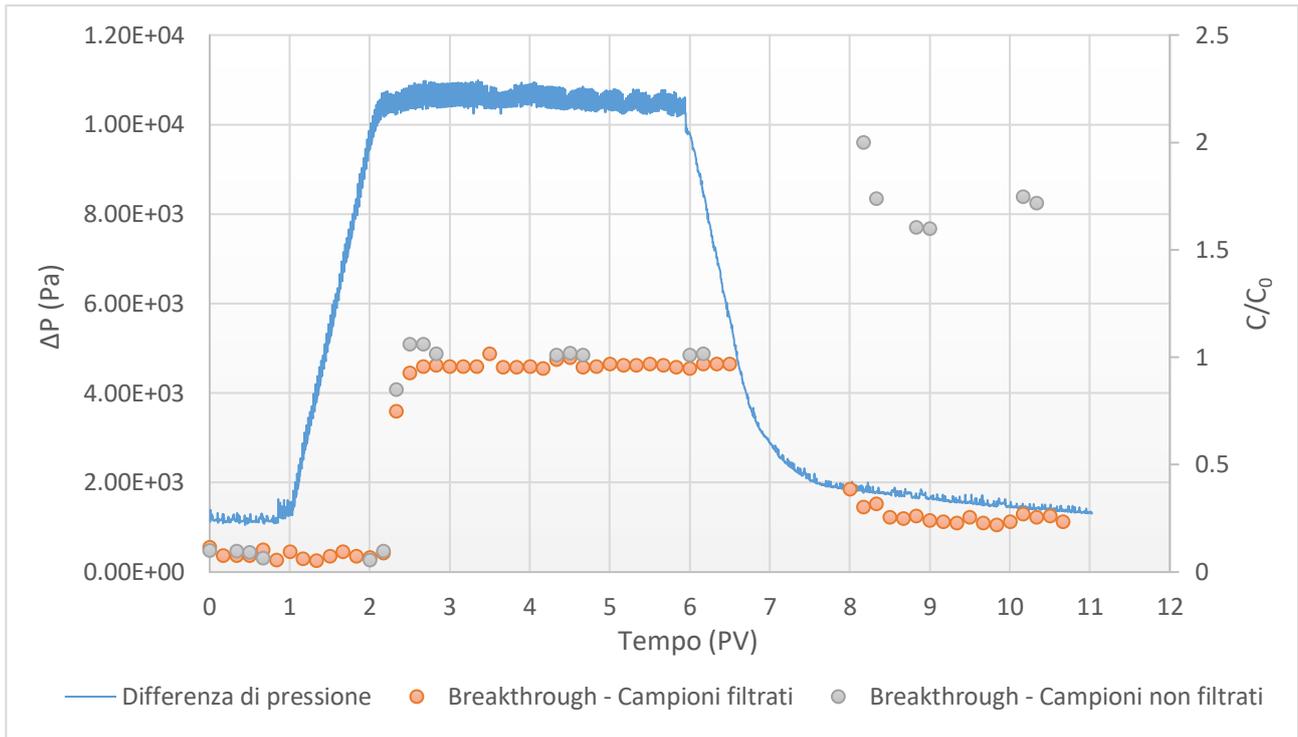


Figura 56. Curve di pressione e breakthrough – prova a 10 g/l.

In Figura 56 sono presentate le curve di pressione e breakthrough della prova eseguita utilizzando una concentrazione di CMC pari a 10 g/l. Dalla seconda si può apprezzare la sostanziale differenza tra campioni filtrati e non filtrati, specialmente durante il flushing.

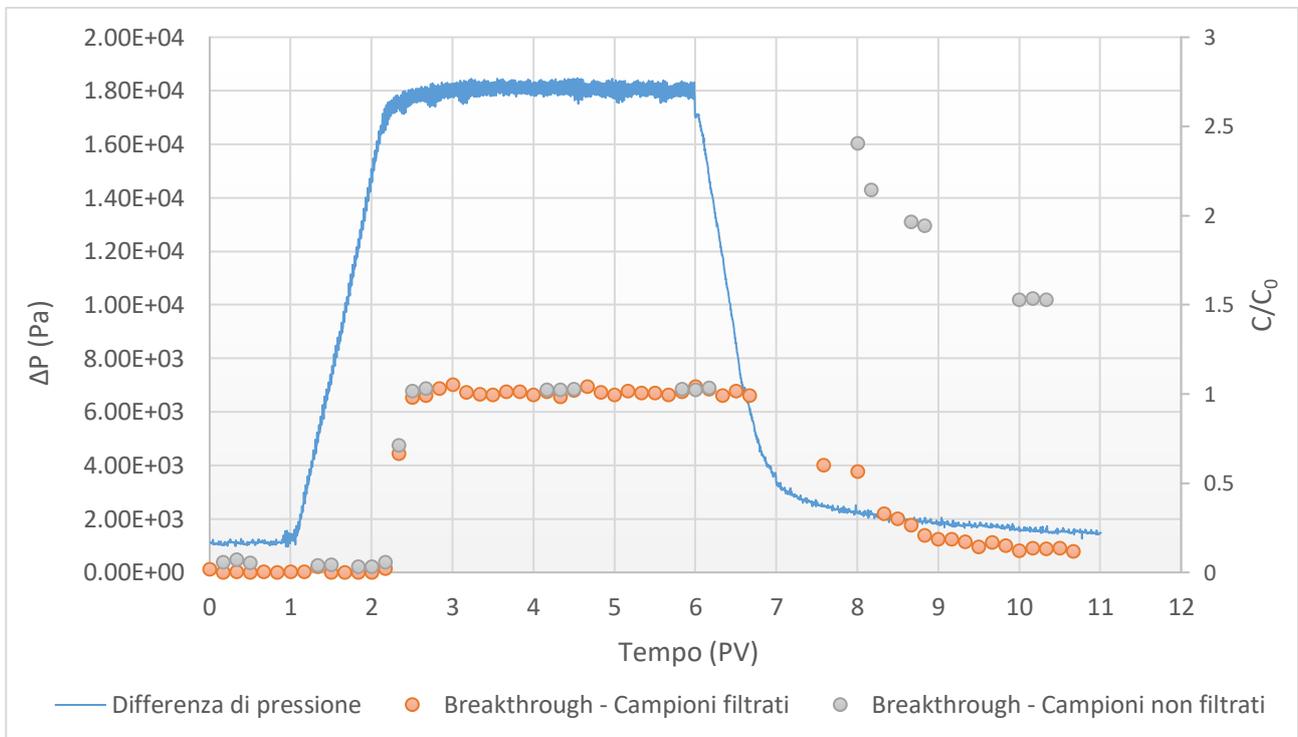


Figura 57. Curve di pressione e breakthrough – prova a 15 g/l.

In Figura 57 sono rappresentate le curve di pressione e breakthrough, riferite alla prova di trasporto con

CMC ad una concentrazione di 15 g/l.

In Figura 58 sono infine contenute le curve di pressione e breakthrough della prova a concentrazione più alta: 40 g/l.

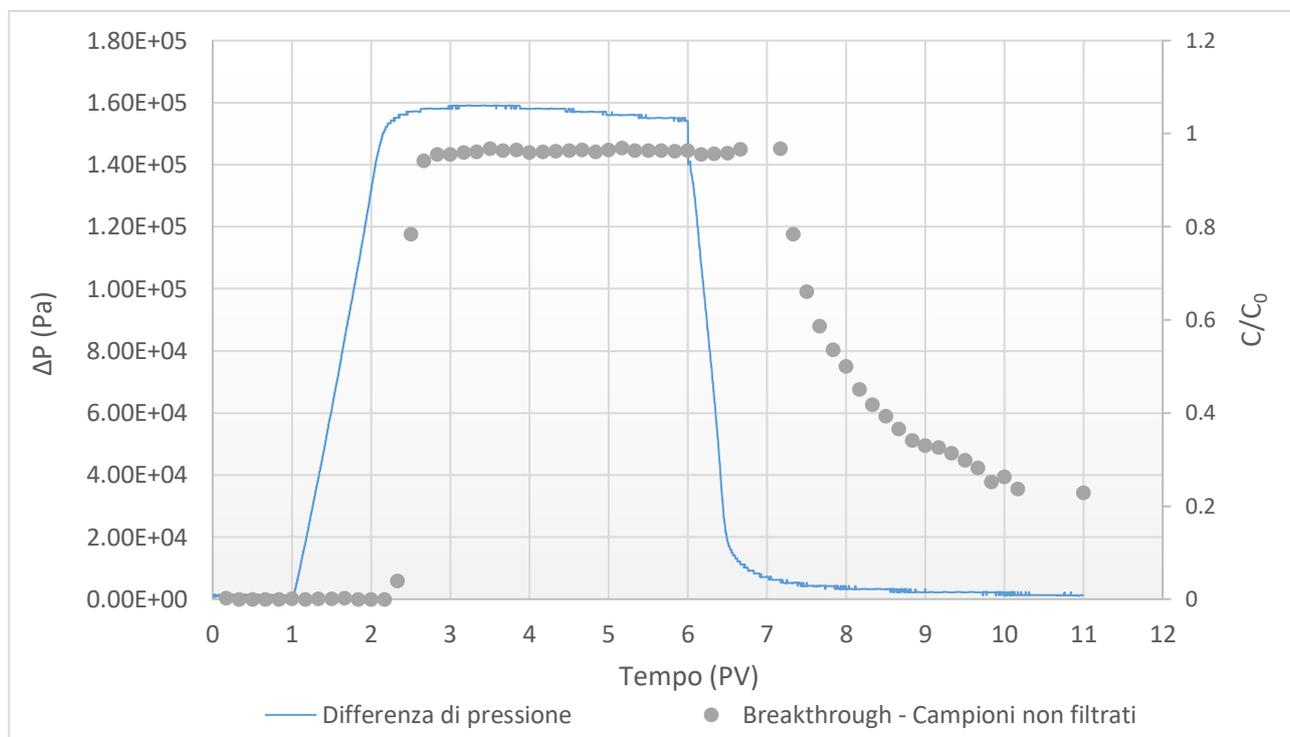


Figura 58. Curve di pressione e breakthrough– prova a 40 g/l.

Si può notare che la curva di breakthrough riporta solamente i risultati ottenuti dalla misurazione di assorbanza dei campioni non filtrati. Per quest'ultima prova a concentrazione di 40 g/l, non è stato infatti possibile utilizzare i filtri, dal momento che si è dimostrato, preliminarmente alle misurazioni con lo spettrofotometro, che i filtri trattenevano una piccola percentuale di CMC. Inoltre il filtraggio dei campioni di CMC (ovvero quelli raccolti durante l'iniezione) provocano l'intasamento istantaneo del filtro e sarebbe stato dunque uno spreco utilizzare un solo filtro per ogni campione. Nonostante tutto, la curva di breakthrough ottenuta dai campioni non filtrati è plausibile in quanto l'assorbanza della CMC a 40 g/l assume valori elevati ed è in grado di nascondere gli effetti dovuti all'assorbanza dei colloidi.

5.3.2 Prove a differenti valori di portata

Mantenendo invariata la concentrazione di CMC in soluzione ad un valore pari a 10 g/l, si sono eseguite tre prove a differente portata: portata inferiore: $6.25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, portata intermedia: $1.89 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, portata superiore: $6.25 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Tali portate sono state scelte in modo tale che il valore inferiore fosse circa 1/3 della portata intermedia e il valore superiore circa il triplo. Per quanto riguarda i risultati relativi alla prova a portata intermedia si farà riferimento a quanto ottenuto dalla prova precedente (paragrafo 5.3.1). Di seguito si riportano i risultati ottenuti dalle altre due prove a diversa portata.

5.3.2.1 Prova a portata inferiore

Curva di pressione e breakthrough sono contenute in Figura 59.

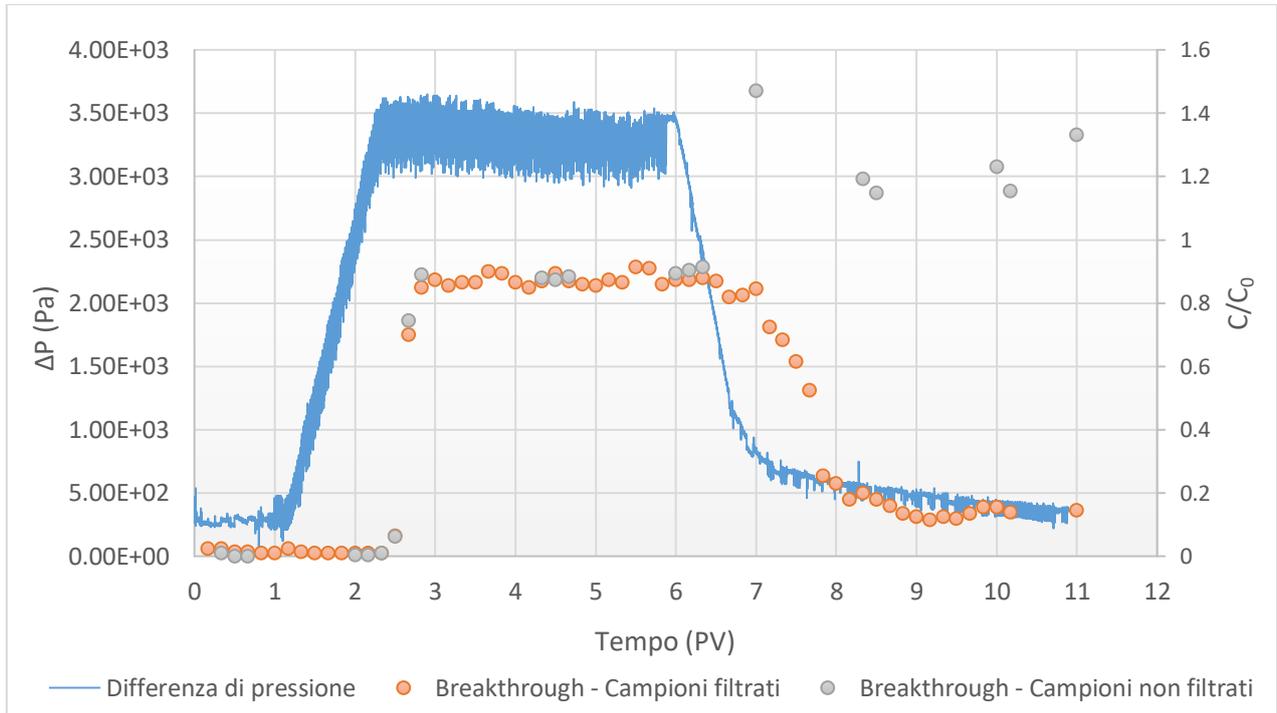


Figura 59. Curve di pressione e breakthrough – prova a portata inferiore.

5.3.2.2 Prova a portata superiore

Curva di pressione e breakthrough sono contenute in Figura 60.

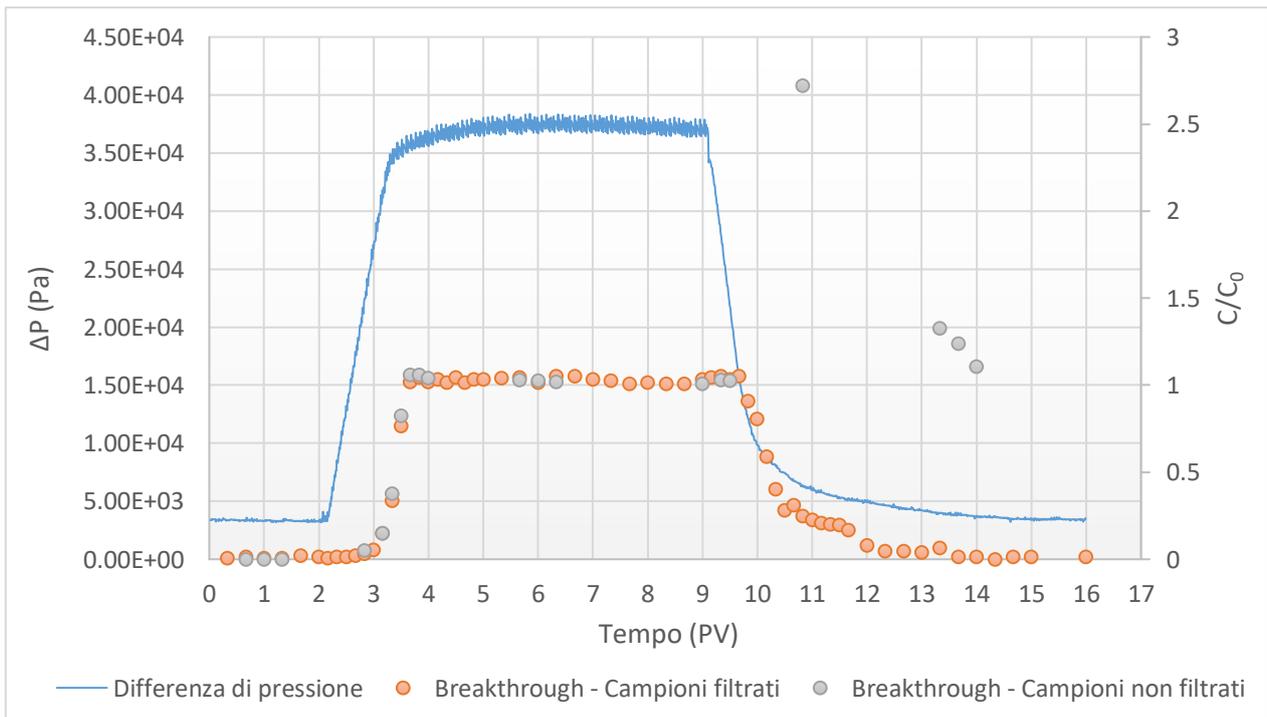


Figura 60. Curve di pressione e breakthrough – prova a portata superiore.

5.3.3 Osservazioni generali

Come già anticipato brevemente nei paragrafi precedenti, specialmente durante il flushing è stato osservato un comportamento che si è ripetuto per tutte le prove di trasporto eseguite con la CMC a diverse concentrazioni e a diverse portate d'iniezione. In seguito al primo *pore volume*, dove viene spiazzata la CMC contenuta all'interno della colonna, si raccolgono in uscita da essa dei campioni di acqua torbida. Ciò è dovuto principalmente all'azione della CMC che, una volta mobilizzata dall'acqua del flushing, trasporta con sé i colloidali residui.

Osservando le curve di breakthrough di ciascuna prova, si evidenzia la notevole differenza tra campioni filtrati e non filtrati. Quest'ultima è maggiormente accentuata per concentrazioni basse ed è meno influente all'aumentare della concentrazione.

Per ottenere le misure sui campioni filtrati, si sono utilizzati filtri da 0.45 μm (Figura 62) che permettessero il passaggio di acqua e CMC e che filtrassero invece eventuali colloidali, mobilizzati dal fluido iniettato e responsabili della torbidità osservata sui campioni. Una volta filtrato, il fluido è stato inserito all'interno dell'apposita cuvetta per la misura con lo spettrofotometro (Figura 61). Per accertarsi che i filtri lasciassero passare completamente la CMC in soluzione, sono state eseguite con lo spettrofotometro delle prove preliminari sui campioni di C_0 , in cui si è osservato che lo spettro di assorbanza ottenuto dal campione filtrato e quello non filtrato sono praticamente gli stessi.



Figura 62. Filtri da 0.45 nm.



Figura 61. Utilizzo del filtro per le misurazioni allo spettrofotometro.

Il valore di C/C_0 ottenuto dai campioni filtrati e non filtrati, raccolti durante il conditioning e l'iniezione, è circa lo stesso ed esiste quindi una sovrapposibilità tra le due curve.

Il flushing invece comporta una mobilizzazione maggiore dei colloidali rimasti adsorbiti sui grani di sabbia, i quali aumentano lo spettro di assorbanza del campione raccolto in tale fase. Il risultato è visibile dalle curve: se si fa riferimento esclusivamente alla curva relativa ai campioni non filtrati, non è possibile esprimere delle osservazioni su come la curva di breakthrough tende a scendere.

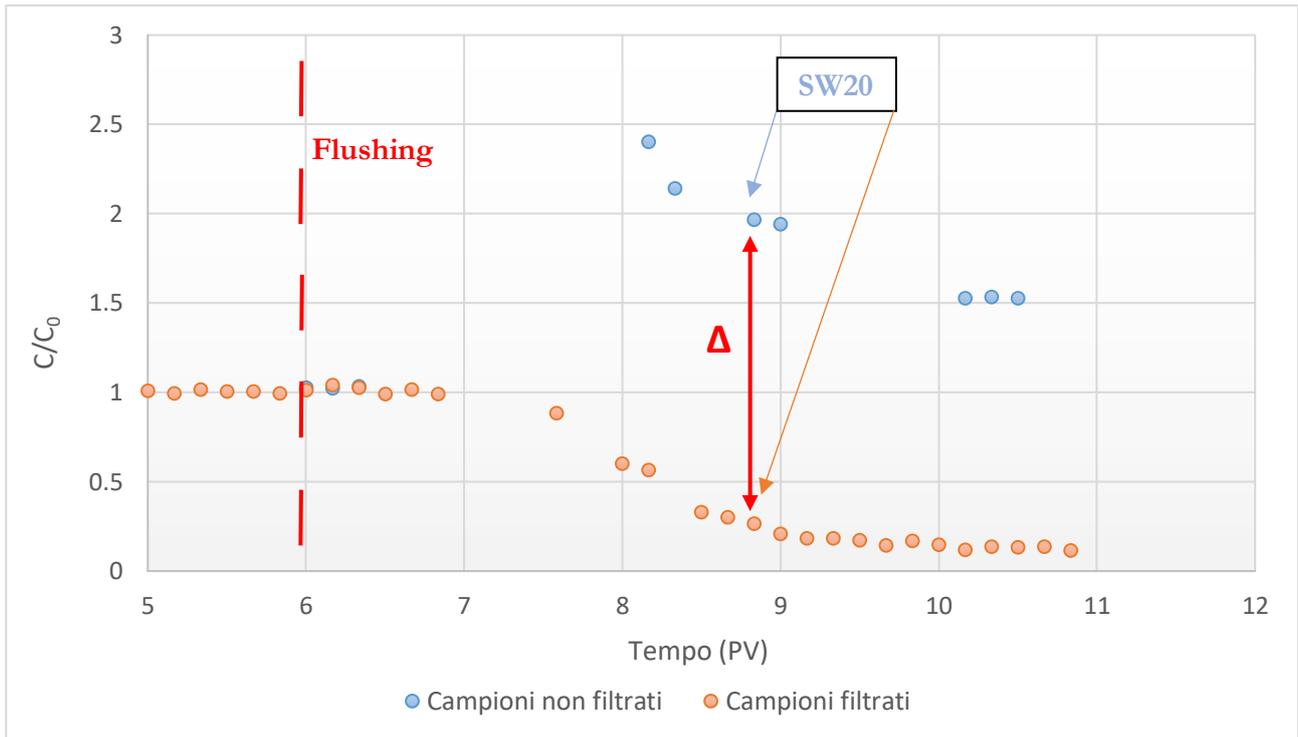


Figura 63. Esempio della differenza di assorbanza tra campioni filtrati e non filtrati.

Considerando nello specifico un singolo campione raccolto durante il flushing, è possibile fare un confronto tra lo spettro di assorbanza del campione filtrato e quello non filtrato per dimostrare la differenza di valori registrata sulla curva di breakthrough. In Figura 63 si è preso come esempio significativo il campione SW20 raccolto dalla prova a portata intermedia e concentrazione 15 g/l.

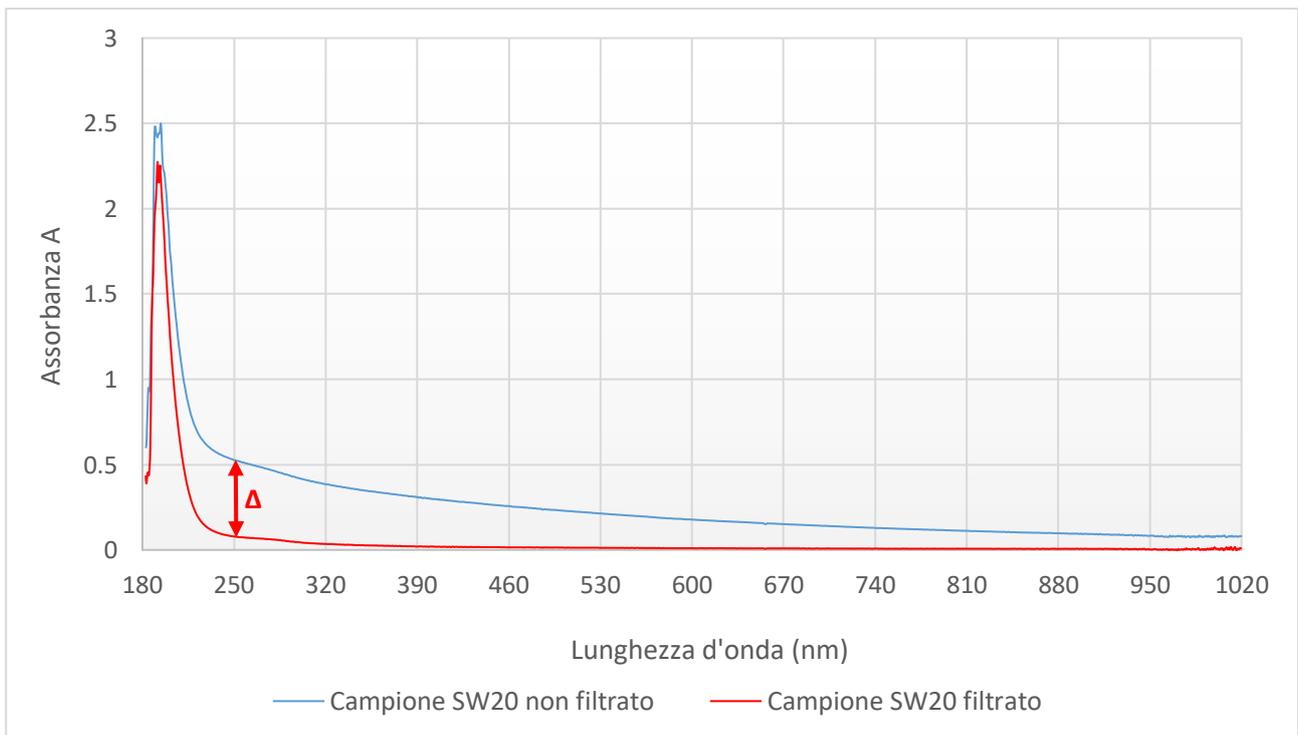


Figura 64. Differenza nello spettro di assorbanza dei due campioni.

La differenza evidenziata in rosso è riscontrabile anche dal confronto tra gli spettri completi di assorbanza misurati per lo stesso campione con e senza filtrazione (Figura 64).

5.3.4 Discussione dei risultati

Nelle Figura 65 e 66 vengono presentati i confronti tra le curve di breakthrough ottenute rispettivamente da prove a medesima concentrazione, variando quindi la portata, e prove con uguale portata e diversa concentrazione.

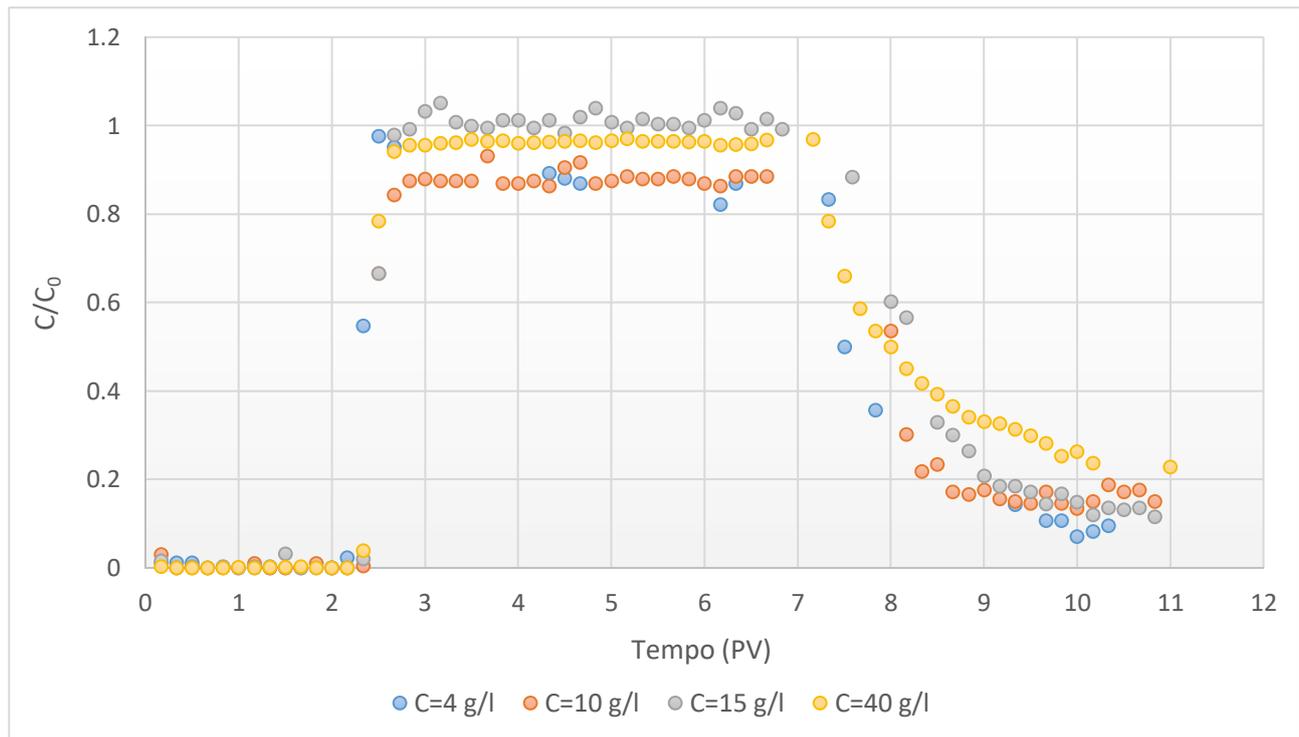


Figura 65. Confronto tra le curve di breakthrough ottenute variando la concentrazione di CMC.

Dal confronto in Figura 65, si osserva che per ciascun caso la curva di breakthrough aumenta dopo il secondo PV (il primo corrisponde al conditioning iniziale con acqua, mentre durante il secondo viene spazzata l'acqua all'interno della colonna). L'aumento stesso della concentrazione risulta il medesimo e tende approssimativamente al valore unitario.

Anche per quanto riguarda il flushing, si può ammettere una certa sovrapposibilità tra i risultati ottenuti dalle quattro prove. Ciascuna curva decresce leggermente fino a raggiungere un valore di C/C_0 circa uguale a 0.2, con l'unica differenza costituita dalla prova a 40 g/l, in cui si raggiunge un valore di poco superiore. Occorre però ricordare, a tal proposito, che la curva ottenuta a concentrazione più alta fa riferimento a campioni non filtrati, diversamente dalle altre tre in cui si è fatto uso del filtro da 0.45 μm .

Osservando dunque l'andamento simile delle curve di breakthrough, è possibile affermare che la CMC, anche se iniettata a diverse concentrazioni nel mezzo poroso, presenta lo stesso comportamento e pur con l'aumento di viscosità, passando a concentrazioni più elevate, non avviene alcun intasamento della

colonna.

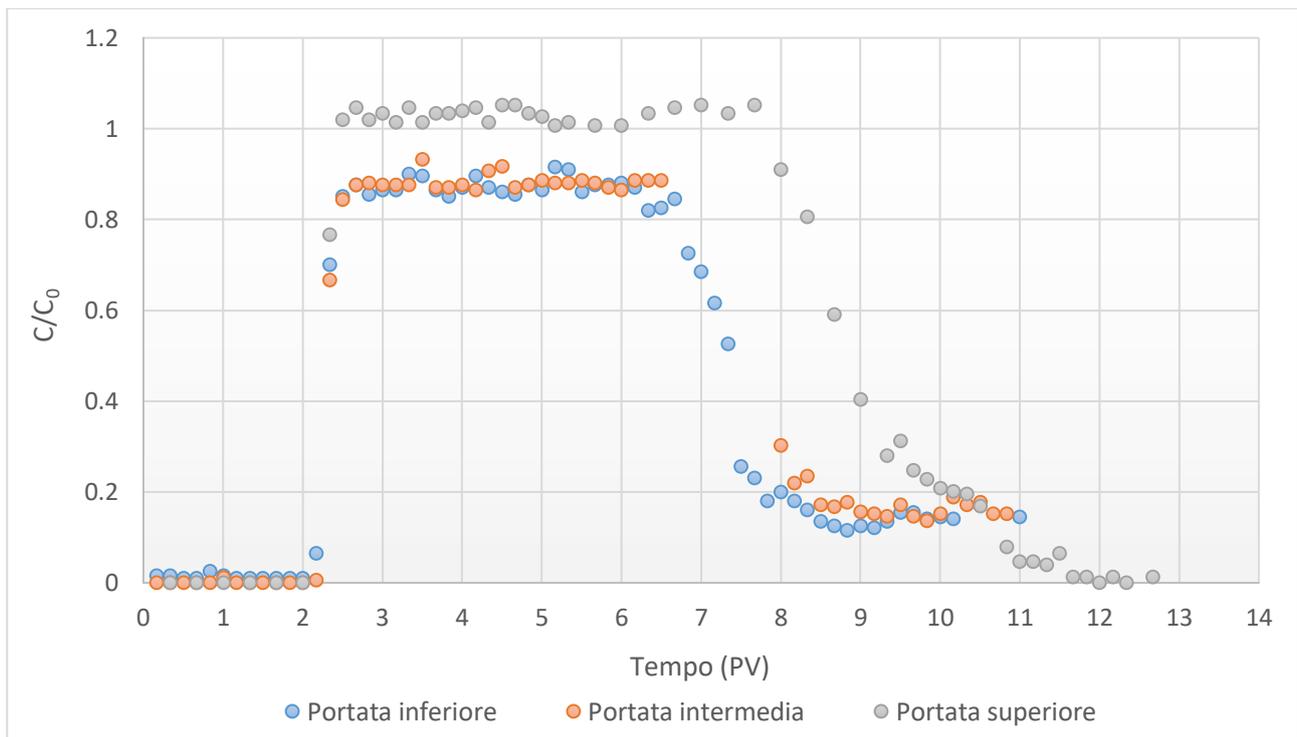


Figura 66. Confronto tra le curve di breakthrough ottenute variando la concentrazione di CMC.

Così come nel caso precedente, anche dal confronto tra prove a differente portata (Figura 66), le curve di breakthrough si innalzano in corrispondenza dello stesso istante: il riempimento della colonna si verifica in egual misura indifferentemente dalla portata con la quale si sta iniettando la soluzione di CMC. Anche il plateau di massima C/C_0 si assesta sullo stesso valore (leggermente superiore a 0.8), considerando le prove a portata media e inferiore.

La concentrazione massima raggiunta durante la prova a portata superiore è invece più elevata. Questa diversità può essere dovuta ad una maggiore mobilitazione colloidale, ottenibile a portate alte, che innalza lo spettro di assorbanza dei campioni raccolti e, conseguentemente, anche la curva di breakthrough. Anche in fase di flushing finale, si può denotare un discostamento della curva a portata superiore rispetto alle altre due, poiché agendo a portate e pressioni maggiori si ottiene una rimozione quasi completa della CMC dalla colonna. I valori di C/C_0 ottenuti dagli ultimi campioni sono paragonabili a quelli ottenuti durante il conditioning.

Altre importanti indicazioni circa il trasporto di CMC nel mezzo poroso sono ottenibili dal confronto delle pressioni. La legge di Darcy applicata ad un fluido che attraversa il mezzo poroso assume la seguente forma:

$$Q = \frac{kA}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (20)$$

dove:

- Q è la portata del fluido (m^3/s);
- k è la permeabilità del mezzo poroso (m^2);
- A è la sezione attraverso cui passa il fluido (m^2);
- μ è il coefficiente di viscosità del fluido ($\text{Pa}\cdot\text{s}$);
- ΔP è la differenza di pressione in due sezioni del mezzo poroso poste a distanza L (Pa).

Come si può notare dalla formula, a parità di portata e di permeabilità del mezzo poroso, la differenza di pressione è funzione della viscosità. Di conseguenza, il comportamento della pressione è parallelo a quello osservato durante le prove reologiche, in cui la viscosità aumenta all'aumentare della concentrazione di polimero.

In Figura 67 sono raggruppate le curve di pressione ottenute dalle quattro prove a diversa concentrazione di CMC, dalle quali si evidenzia che all'aumentare della concentrazione di polimero, e quindi della viscosità della soluzione iniettata, aumenta anche la pressione (come ci si aspettava dalla legge di Darcy).

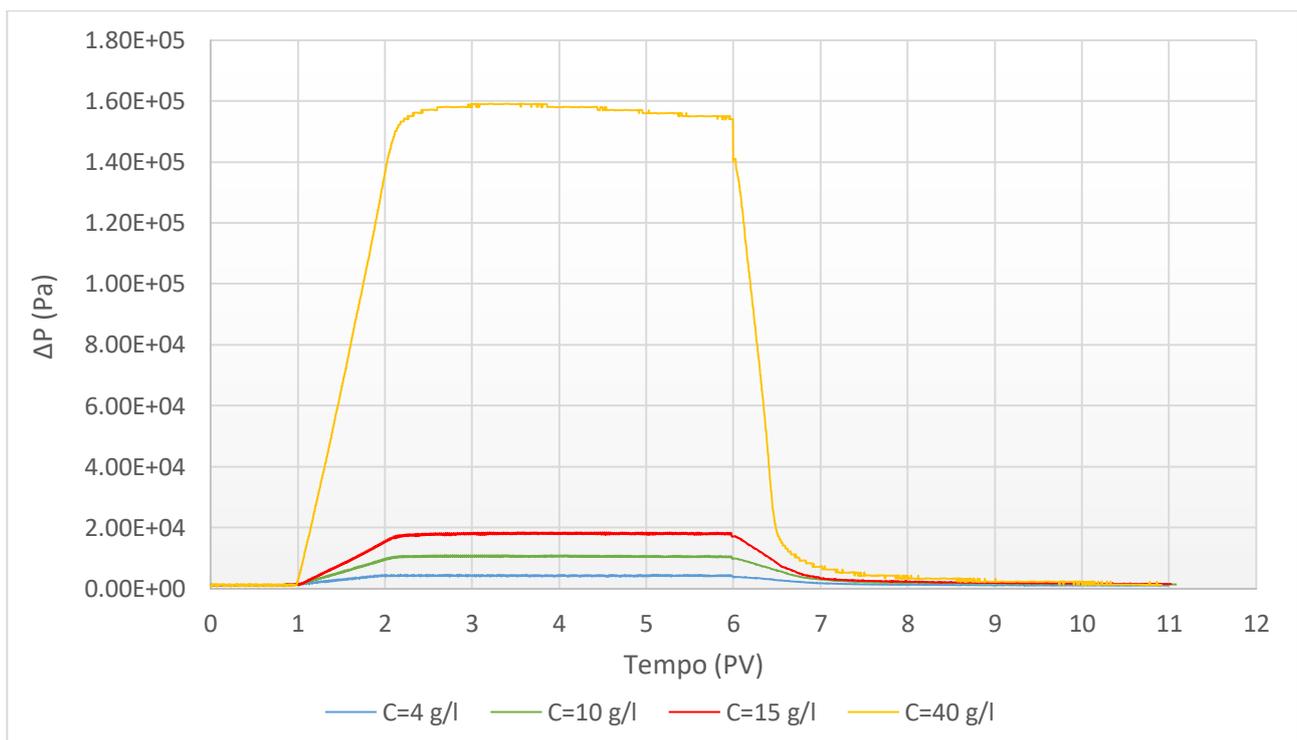


Figura 67. Confronto tra le curve di pressione ottenute a diversa concentrazione.

Si osserva un aumento sostanziale della differenza di pressione nel passaggio da 15 g/l a 40 g/l; mentre a concentrazioni più basse la pressione tende ad aumentare in maniera meno marcata. Questo comportamento sottolinea la non linearità della dipendenza tra concentrazione e pressione. Ciascuna curva inizia a salire in corrispondenza del primo *pore volume* di iniezione, durante il quale l'acqua presente all'interno della colonna viene progressivamente spiazzata dalla soluzione di CMC entrante. La pressione

si stabilizza dopo il primo *pore volume* di injection, ovvero quando la colonna si trova interamente riempita di CMC. Giunta al plateau, la pressione mantiene un valore costante fino al termine dell'injection. Tuttavia, esclusivamente per la prova a 40 g/l, è stato registrato un abbassamento della pressione dopo i primi tre *pore volume* di injection: un andamento anomalo, se si considera la forma che assume la curva di pressione dalle altre tre prove a diversa concentrazione.

Il flushing viene eseguito dopo aver flussato per 5 *pore volume* la soluzione di CMC. Nel momento stesso in cui si inizia ad iniettare acqua, si registra l'abbassamento della pressione. La pendenza di tale discesa risulta simile a quella registrata durante l'aumento della pressione con l'iniezione, ma, a circa metà del primo *pore volume* di flushing, la curva tende ad appiattirsi e diminuire meno velocemente. Questo appiattimento si manifesta nello stesso istante in cui si iniziano a raccogliere campioni torbidi in uscita dalla colonna. Perciò, si può pensare che l'eventuale mobilizzazione di colloidi dovuta al flushing vada ad incidere sul valore di pressione misurato dai sensori.

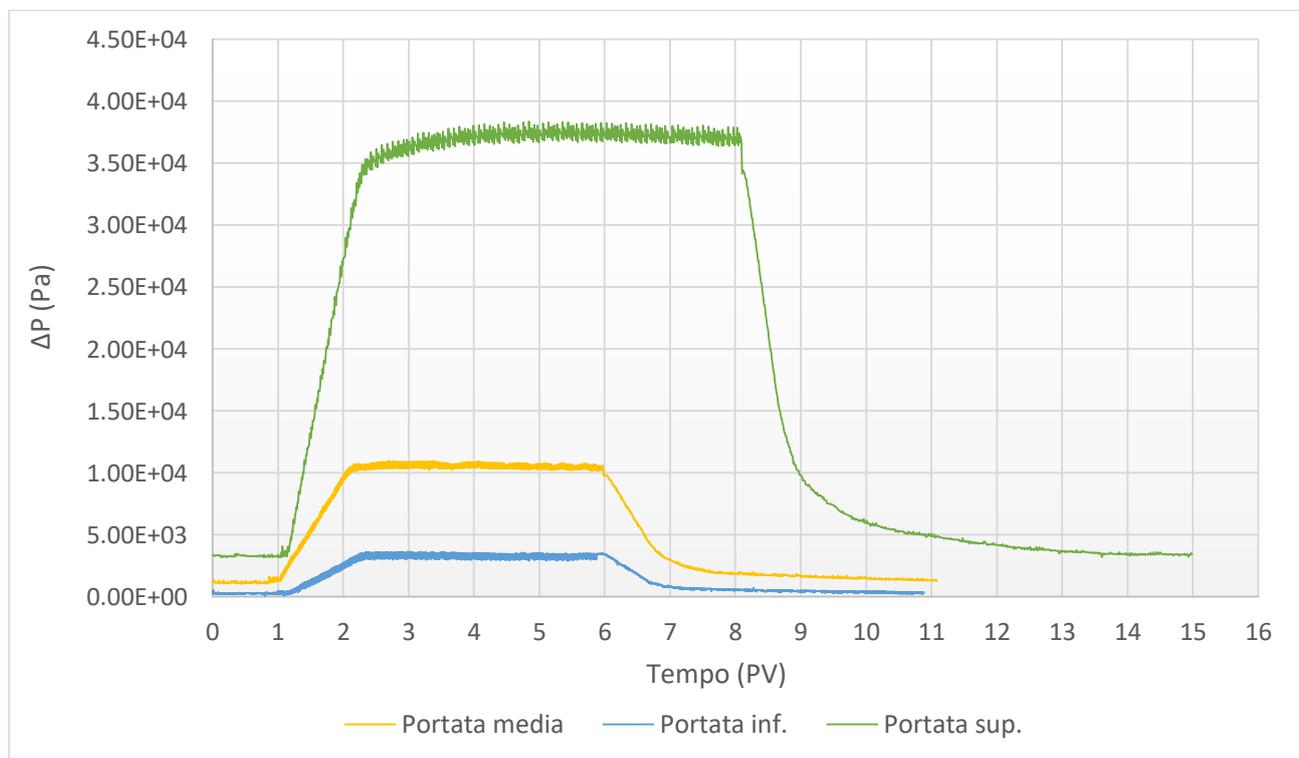


Figura 68. Confronto tra le curve di pressione ottenute a diversa portata.

In Figura 68 sono invece messe a confronto le curve di pressione ottenute dalle tre prove a diversa portata, durante le quali si è mantenuta invariata la concentrazione di polimero. Si osserva dal grafico che all'aumentare della portata, aumenta quasi linearmente la pressione. Viene rispettata quindi anche in questo caso la legge di Darcy, dalla quale si ottiene una dipendenza lineare tra pressione e portata, mantenendo costante la viscosità della soluzione (ovvero, in questo caso, la concentrazione di CMC). Osservando ancora le curve di breakthrough relative ai campioni filtrati, si nota che la C/C_0 al termine della prova tende ad annullarsi. Il flushing, specialmente se eseguito a portate elevate, risulta efficiente

nella rimozione completa della CMC, iniettata durante la fase precedente. Si può assumere quindi, in maniera approssimativa, che rimanga pochissima CMC all'interno del mezzo poroso. Questa assunzione è giustificata anche dall'andamento della pressione, i cui valori durante il flushing si assestano circa sui medesimi registrati durante il conditioning.

5.4 Risultati delle prove di trasporto a gradini

In aggiunta alle prove eseguite con la CMC 30 GA, facendo variare prima la concentrazione e, successivamente, la portata di iniezione; sono state condotte altre tre prove a gradini, ovvero aumentando, in fase di injection, la portata dal valore inferiore a quello intermedio e, infine, a quello superiore (mantenendo però gli stessi valori di portata utilizzati nelle altre prove). In Tabella 8 sono contenute le informazioni relative a ciascuna delle tre prove.

5.4.1 Prova a gradini con CMC 30

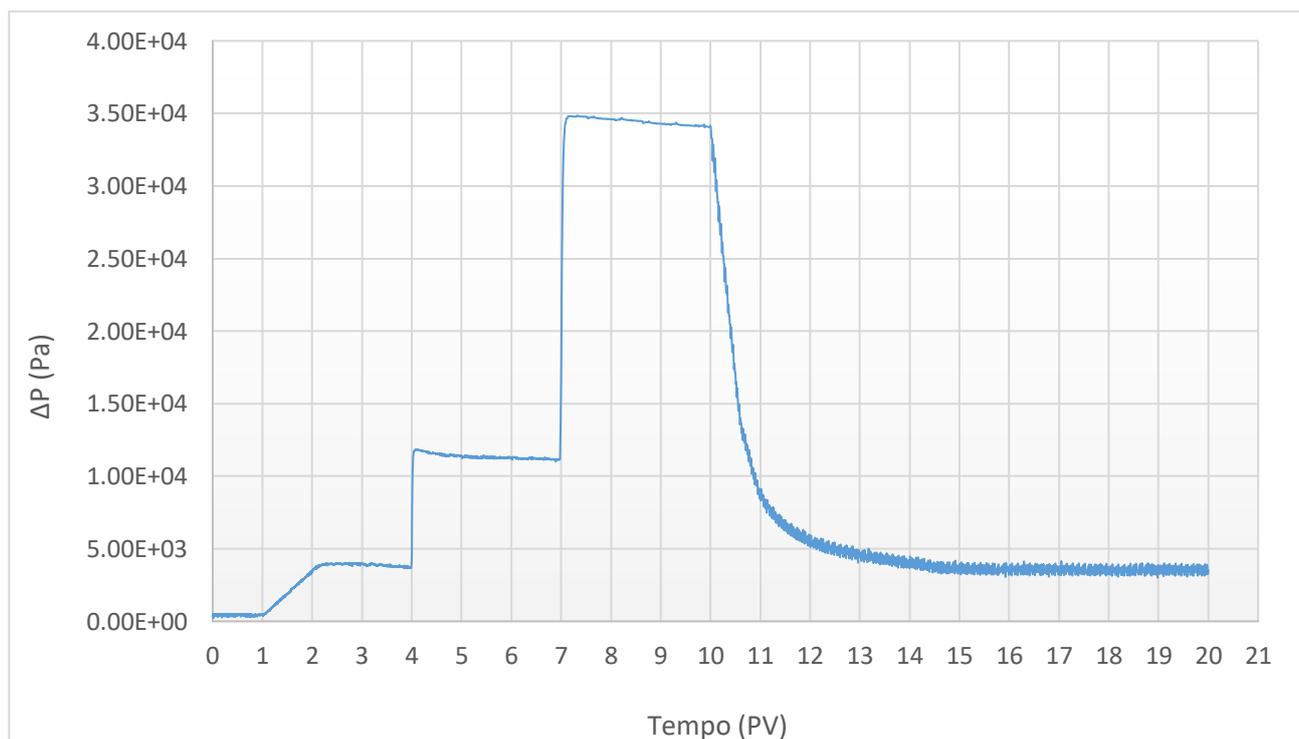


Figura 69. Curva di pressione – prova a gradini CMC 30.

La prima a prova a gradini è stata condotta con la CMC 30 GA, utilizzata nelle precedenti prove di trasporto, ad un a concentrazione di 10 g/l. In Figura 69 e 70 sono contenute rispettivamente la curva di pressione e di breakthrough. Anche per questo tipo di prova, sono state condotte le misurazioni di assorbanza su campioni filtrati e non. I plateau di pressione, registrati durante le tre fasi di iniezione a diversa portata, coincidono con quelli ottenuti dalle singole prove dei paragrafi precedenti. Si osserva inoltre un andamento anomalo della pressione in corrispondenza dell'aumento istantaneo di portata: la

pressione, in questo frangente, aumenta fino a toccare un picco e tende in seguito a diminuire leggermente fino a stabilizzarsi.

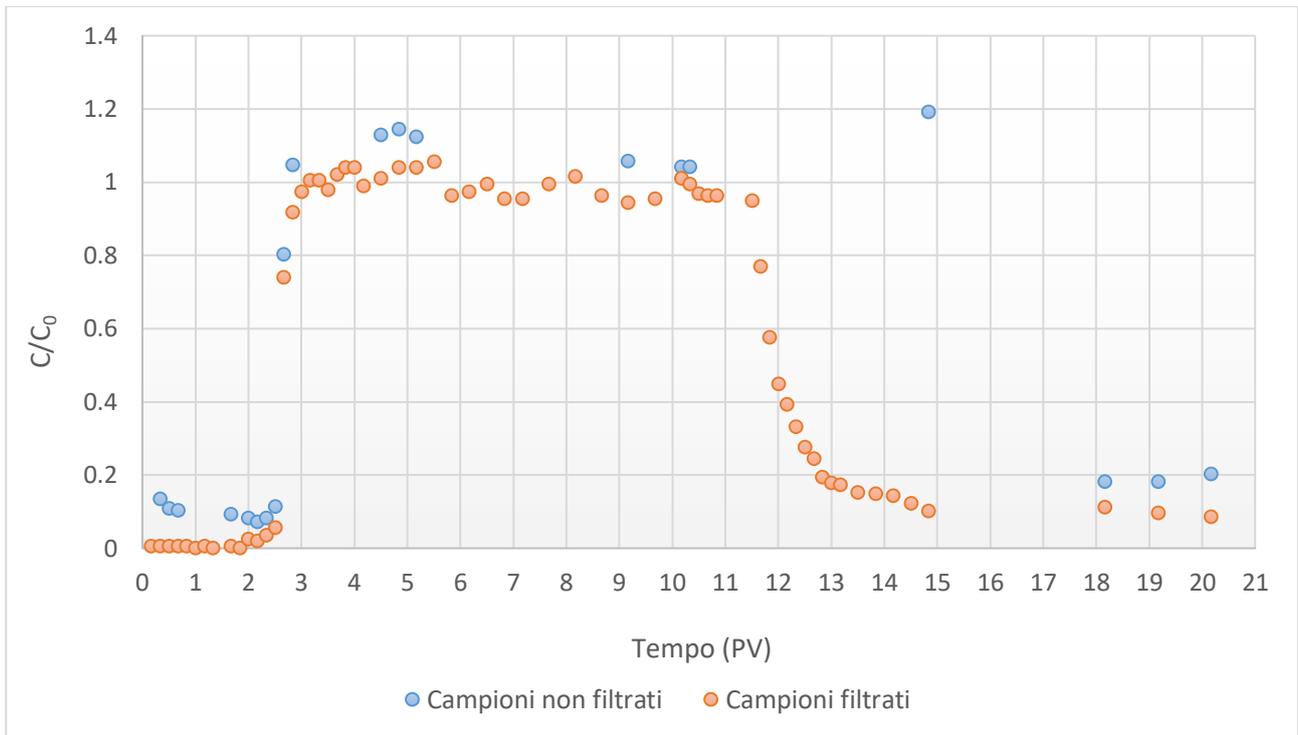


Figura 70. Curva di breakthrough – prova a gradini CMC 30.

5.4.2 Prova a gradini con CMC 2000

Per la prova a gradini con CMC 2000, è stata adottata una concentrazione di 10 g/l, uguale a quella considerata per la prima prova a gradini.

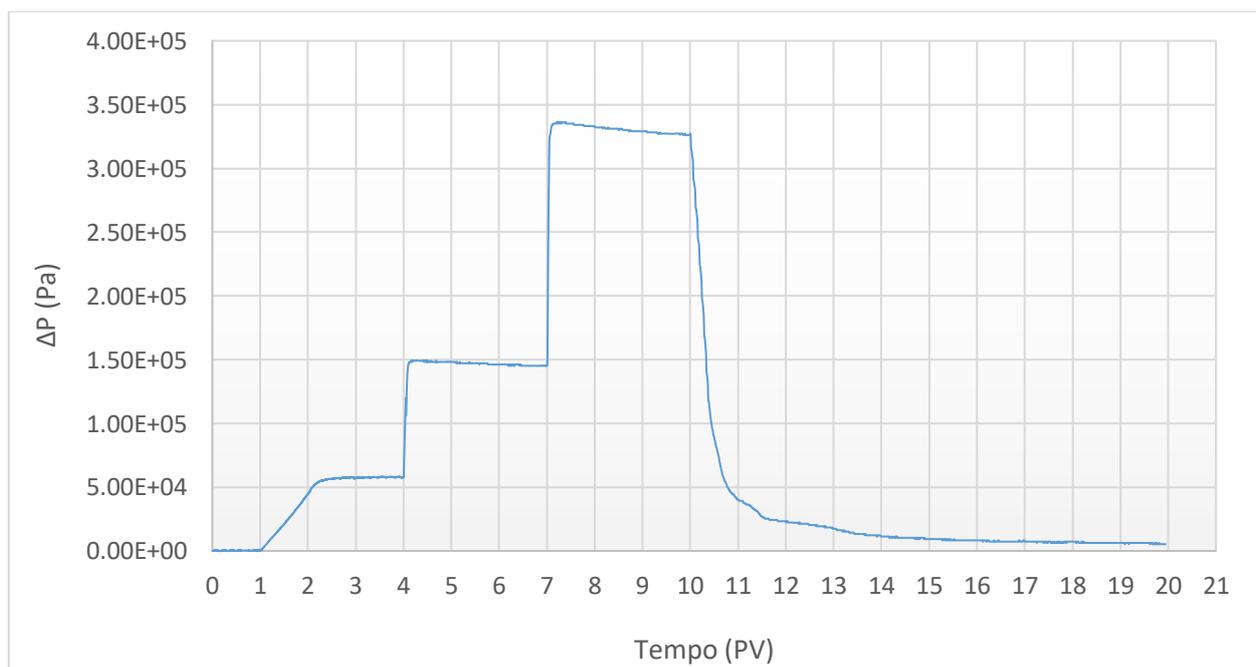


Figura 71. Curva di pressione – prova a gradini CMC 2000.

Tuttavia, la CMC utilizzata presenta un peso molecolare maggiore della CMC 30. Perciò, sia la viscosità sia la pressione esercitata dalla soluzione risultano maggiori a parità di portata, come si evince dalla stessa curva di pressione in Figura 71.

Anche in questo caso, si nota la tendenza della pressione a diminuire dopo un picco iniziale registrato in corrispondenza dell'aumento di portata.

In Figura 72 viene invece rappresentata la curva di breakthrough.

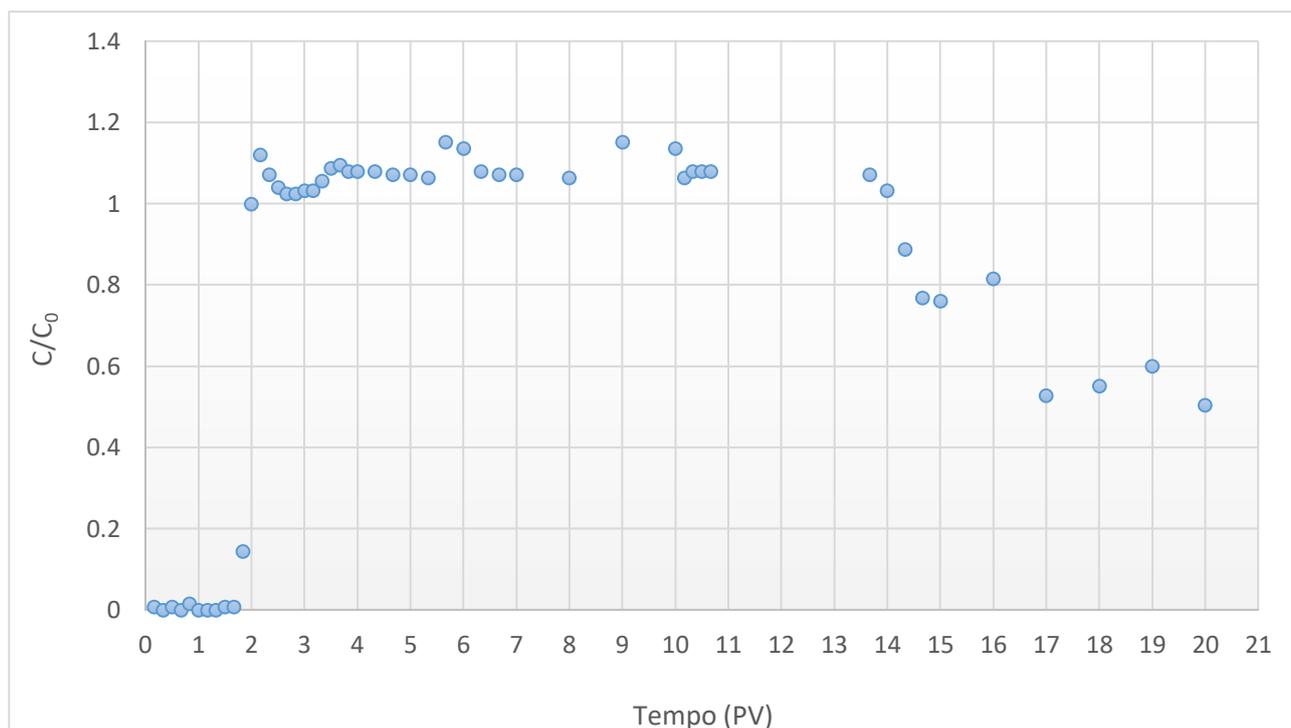


Figura 72. Curva di breakthrough – prova a gradini CMC 2000.

5.4.3 Prova a gradini con CMC 10000

Per l'ultima prova a gradini, si è previsto l'utilizzo della CMC 10000 ad una concentrazione di 5 g/l. In Figura 73 e 74 sono presentate rispettivamente curva di pressione e breakthrough.

Le curve di breakthrough, in Figura 72 e 74, sono state entrambe tracciate a partire dai valori di assorbanza misurati sui campioni non filtrati, essendo le due soluzioni iniettate troppo viscosi per poter essere filtrate (vale infatti il medesimo ragionamento espresso per la CMC 30 a 40 g/l).

La forma di entrambe le breakthrough rivela una minore capacità del flushing a rimuovere la CMC iniettata in colonna. È possibile che la CMC, avente una catena polimerica più lunga e, quindi, un peso molecolare maggiore, sia più difficile da rimuovere e tenda a rimanere maggiormente all'interno del mezzo poroso. La C/C_0 raggiunta in entrambi i casi risulta circa pari a 0.5.

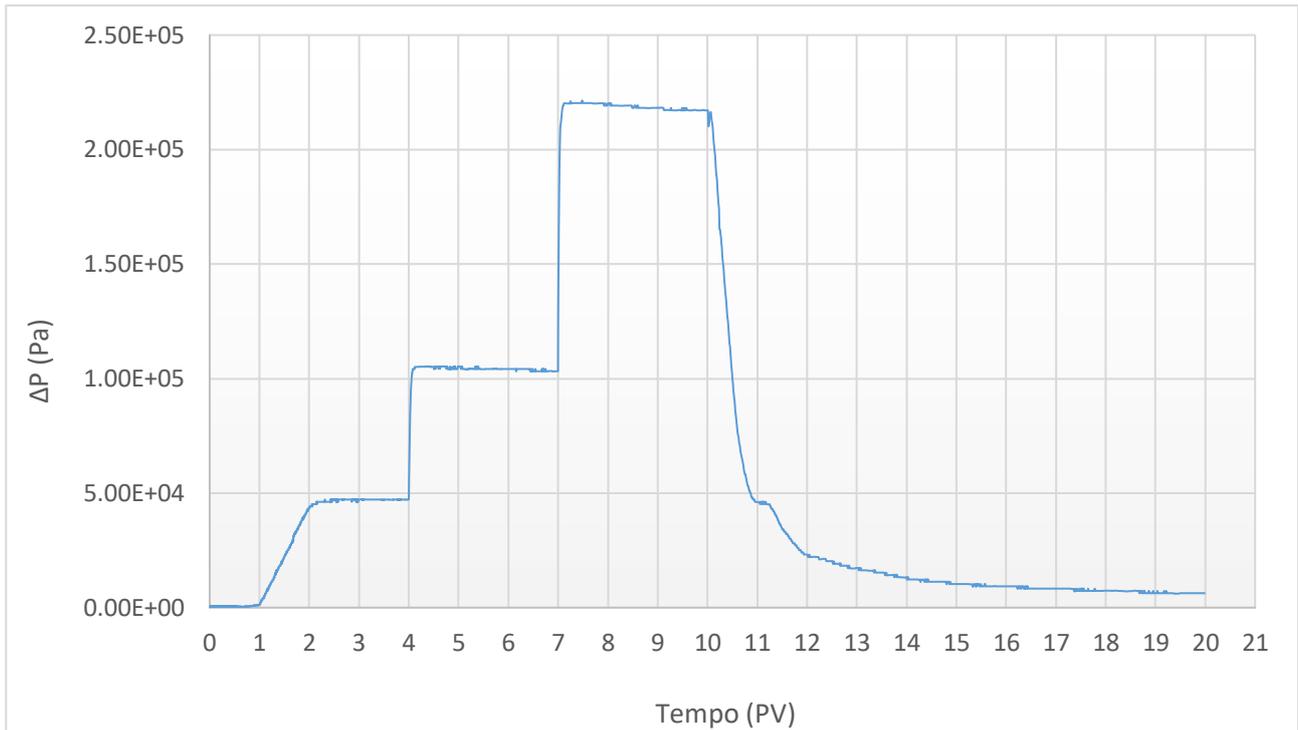


Figura 73. Curva di pressione – prova a gradini CMC 10000.

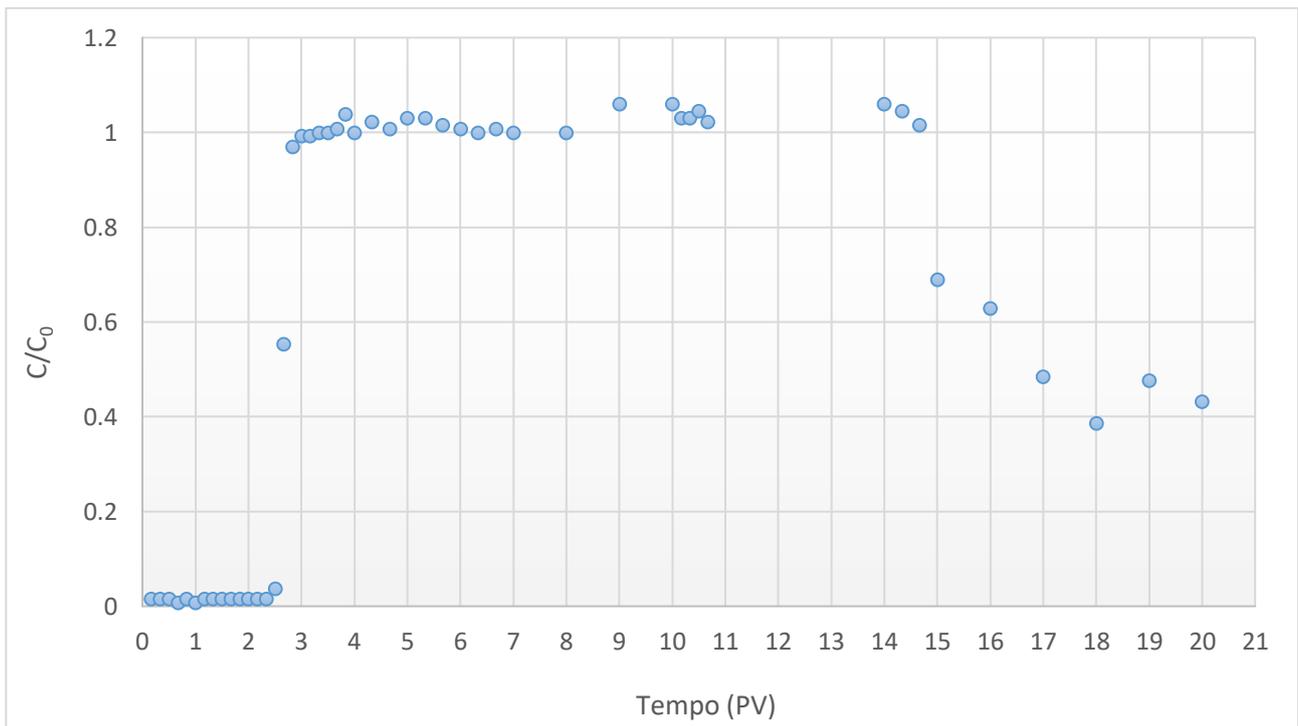


Figura 74. Curva di breakthrough – prova a gradini CMC 10000.

5.5 Interpretazione delle prove a gradini di portata

Dalle curve di breakthrough si nota che, pur variando la tipologia di CMC, il valore di C/C_0 raggiunge sempre un valore unitario. La mobilità quindi è efficace indipendentemente dalla CMC iniettata.

In Figura 75 è rappresentato il confronto tra le curve di pressione ottenute dalle tre prove a gradini di portata.

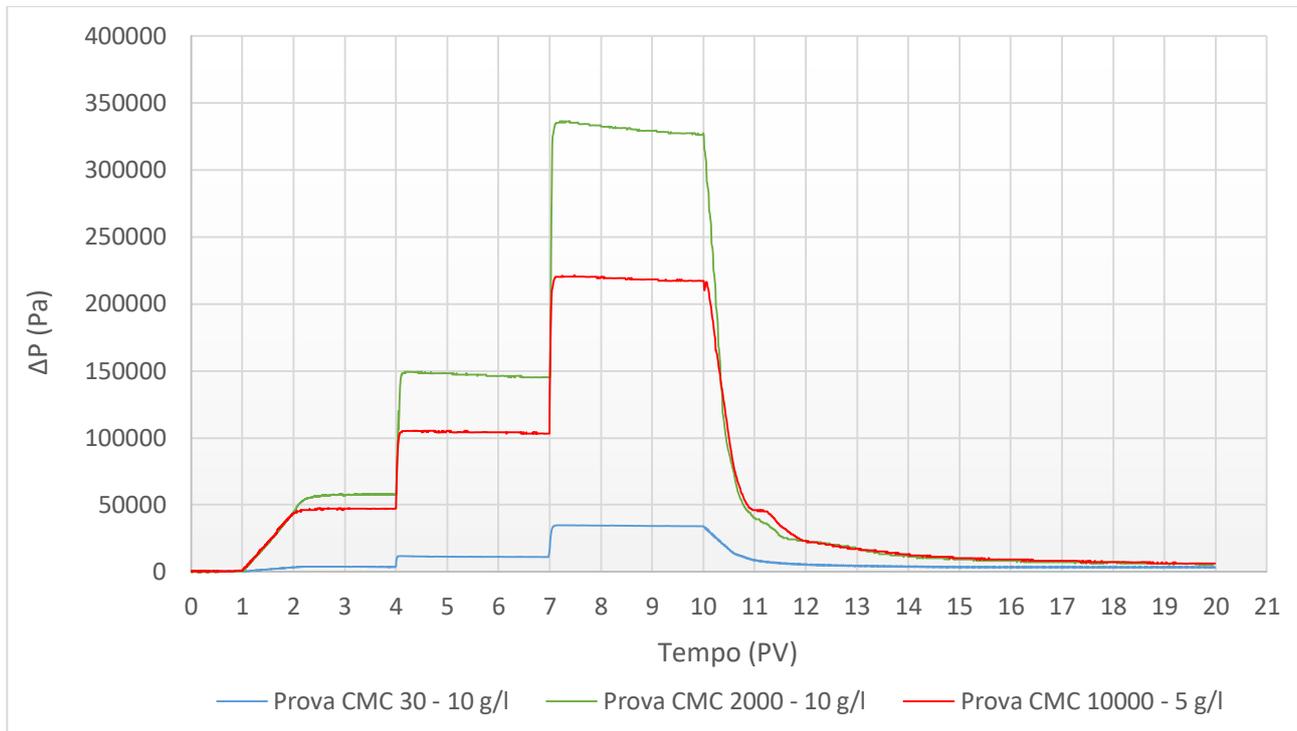


Figura 75. Confronto tra le curve di pressione ottenute dalle prove a gradini di portata.

Da tale confronto è possibile apprezzare la differenza di pressione e, quindi, di viscosità tra le tre sospensioni. Rispetto alla CMC 30, le altre due presentano una viscosità più elevata; si registra in particolare una pressione maggiore nel caso della CMC 2000, dal momento che la concentrazione utilizzata è superiore (10 g/l). Dalle prove a gradini di portata è possibile determinare la permeabilità assoluta del mezzo poroso e la viscosità apparente del fluido non Newtoniano iniettato, in corrispondenza di ciascun gradino di portata. Questo calcolo viene eseguito in quanto non ci si può solamente basare sui risultati ottenuti dalle prove reologiche in merito alla viscosità del polimero. Infatti, la viscosità nel mezzo poroso potrebbe essere differente da quella determinata dalle prove reologiche eseguite in condizioni batch. Di conseguenza, parallelamente alle curve reologiche ottenute in precedenza, si calcolano i valori di viscosità e *shear rate* facendo riferimento alla legge di Darcy, modificata per fluidi non-Newtoniani, che assume la seguente forma:

$$\frac{\delta p}{\delta x} = \frac{\mu_m(\dot{\gamma}_m)}{K} * q \quad (21)$$

dove:

- la viscosità del mezzo poroso μ_m è espressa come funzione dello shear rate $\dot{\gamma}_m$, relativo anch'esso al mezzo poroso e definito come la media di *shear rate* che il fluido acquisisce flussando attraverso i pori (Bird, et al., 2002; Taylor & Nasr-El-Din, 1998);

- K è la permeabilità, parametro che permette di descrivere gli effetti macroscopici dovuti alla configurazione microscopica dei vuoti del mezzo poroso (Bear, 1988);
- q è la portata.

Il valore dello *shear rate* $\dot{\gamma}_m$ può essere ottenuto dividendo il valore assoluto della portata d'iniezione per la lunghezza caratteristica del mezzo poroso ($\sqrt{K\varepsilon}$, dove ε è il parametro presente nell'equazione di Ergun) attraverso la seguente relazione (Perrin, et al., 2006; Sorbie, 1991):

$$\dot{\gamma}_m = \alpha \frac{|q|}{\sqrt{K\varepsilon}} \quad (22)$$

Da test specifici (Tosco, et al., 2013) è stato dimostrato che i dati sperimentali ottenuti dall'iniezione unidimensionale nel mezzo poroso si allineano lungo una curva shiftata di un coefficiente α rispetto alle curve reologiche ottenute con il reometro. Da un punto di vista fisico, tale shift factor contiene informazioni riguardo gli effetti della geometria porosa del mezzo sulla velocità del fluido, sul gradiente della velocità e , conseguentemente, sulla viscosità apparente (Tosco, et al., 2013). In letteratura sono generalmente riportati valori tipici di α compresi tra 1 e 15 (Lopez, et al., 2003). Gli esperimenti condotti in mezzo poroso omogeneo hanno evidenziato shift factor tendenti all'unità; mentre da test in cui si sono incrementati complessità e disomogeneità del mezzo poroso si sono ottenuti α maggiori (Sorbie, et al., 1989).

In relazione alla legge di potenza dei fluidi, è stato dimostrato (Sorbie, et al., 1989) che lo shift factor è affetto anche dalle proprietà reologiche del fluido che si intende iniettare all'interno di un mezzo capillare. Risultati simili sono stati raggiunti da simulazioni di flusso in modelli a rete (Pearson & Tardy, 2002), dalle quali si è evidenziata la dipendenza da α nelle leggi di potenza. Di conseguenza, diversamente dalla permeabilità K , lo shift factor α non è una proprietà intrinseca del mezzo poroso, ma deve essere determinata per ciascun fluido attraverso prove di trasporto come quelle eseguite nel presente lavoro di tesi. Partendo dal conditioning con acqua deionizzata, si calcola la permeabilità assoluta tramite la seguente formula:

$$k_a = \frac{\mu * v_a}{\left(\frac{\Delta P}{L}\right)} \quad (23)$$

dove:

- μ è la viscosità dinamica dell'acqua, uguale a 10^{-3} Pa·s;
- v_a è la velocità effettiva dell'acqua iniettata per il conditioning (m/s);
- ΔP è la differenza di pressione ai capi della colonna (Pa);
- L è la lunghezza della colonna (m).

Una volta calcolata la permeabilità k_a , si procede con il calcolo della viscosità apparente della soluzione di CMC, iniettata in seguito al conditioning, e dello *shear rate* apparente adottando rispettivamente le seguenti formule (24, 25):

$$\mu_{app} = \frac{k_b * \Delta P|_{1PV}}{L * v_b} \quad (24)$$

dove:

- k_b è imposta, a livello teorico, pari alla permeabilità k_a precedentemente calcolata;
- $\Delta P|_{1PV}$ è il valore della differenza di pressione misurata ai capi della colonna dopo il primo *pore volume* di fluido iniettato durante l'iniezione di CMC;
- v_b è la velocità effettiva erogata dalla pompa per l'iniezione della soluzione di CMC.

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{v_b}{\sqrt{k_b * n_e}} \quad (25)$$

dove n_e è la porosità effettiva del mezzo poroso, calcolata attraverso la prova di tracciamento.

Questo procedimento di calcolo viene ripetuto ad ogni gradino, ovvero ogni volta che si aumenta la velocità di iniezione della CMC, sostituendo nel calcolo della permeabilità (23) la velocità v_a con la velocità d'iniezione v_b e utilizzando invece, nelle formule 24 e 25, la velocità v_c con la quale si è eseguito lo step di iniezione successivo. In Figura 76 viene presentata nel dettaglio l'elaborazione di calcolo seguita.

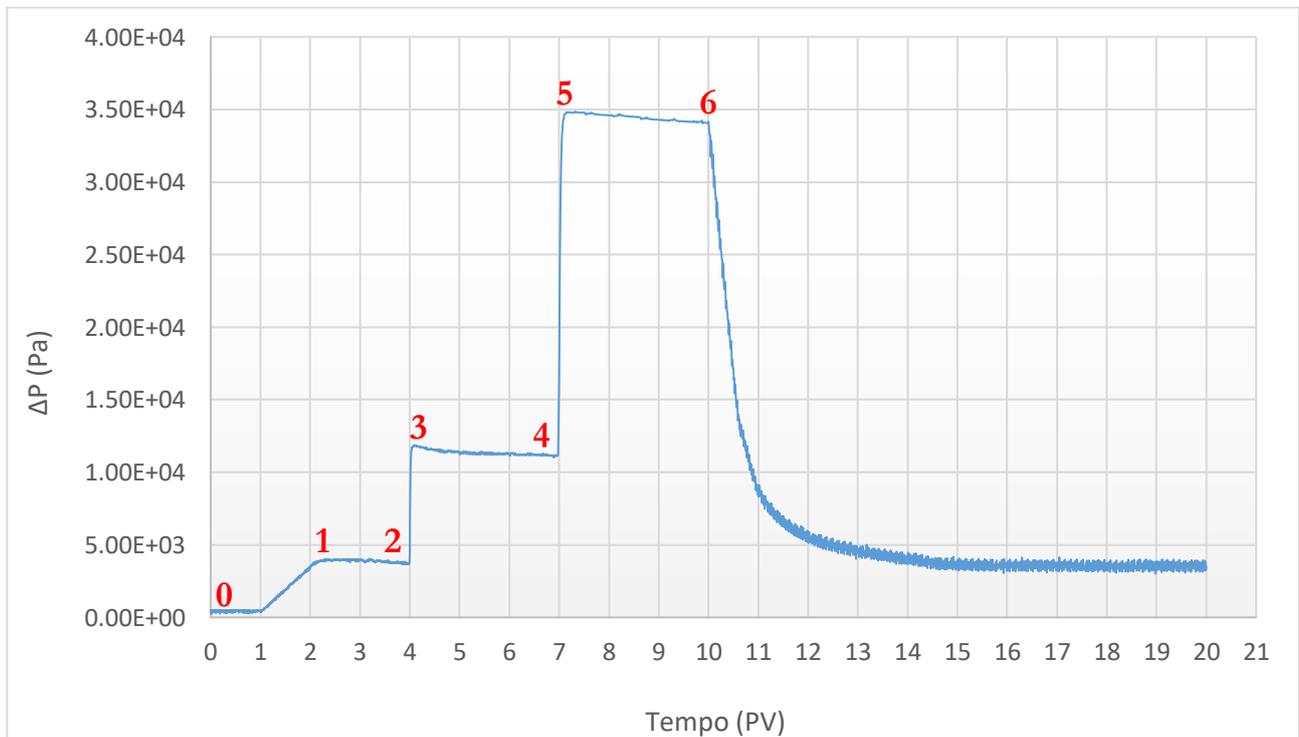


Figura 76. Procedimento di calcolo per le prove a gradini.

Tenendo conto delle etichette numeriche in rosso, si procede eseguendo i calcoli seguenti:

0. Nota la ΔP_0 e la viscosità dell'acqua, si calcola la permeabilità k_0 (23) riferita alla fase primaria di conditioning con acqua;
1. Nota la ΔP_1 e imponendo la permeabilità k_1 uguale alla k_0 , si ottiene la viscosità μ_1 (24), riferita alla soluzione di CMC iniettata a portata inferiore, e lo *shear rate* $\dot{\gamma}_1$ (25);
2. Nota la ΔP_2 e imponendo la viscosità μ_2 uguale alla μ_1 calcolata precedentemente, si calcola la permeabilità k_2 (23);
3. Da qui in avanti si esegue lo stesso procedimento descritto nei punti precedenti, calcolando il valore di viscosità μ_3 riferito alla portata intermedia di iniezione, e lo *shear rate* $\dot{\gamma}_3$ corrispondente, la permeabilità k_4 (4), la viscosità μ_5 e lo *shear rate* $\dot{\gamma}_5$, riferiti all'ultimo step di iniezione a portata superiore (5), e infine il valore di permeabilità k_6 (6).

In Tabella 22 sono riassunti i valori di viscosità apparente e *shear rate* ottenuti in seguito alle tre prove a gradini di portata.

Shear Rate (1/s)	Viscosità (mPa*s)	Tipologia di CMC
$\dot{\gamma}_1=19.874$	$\mu_1=8.812$	CMC 30 (C = 10 g/l)
$\dot{\gamma}_3=58.445$	$\mu_3=8.789$	
$\dot{\gamma}_5=192.996$	$\mu_5=8.294$	
$\dot{\gamma}_1=15.949$	$\mu_1=184.354$	CMC 2000 (C = 10 g/l)
$\dot{\gamma}_3=54.722$	$\mu_3=143.319$	
$\dot{\gamma}_5=169.072$	$\mu_5=105.677$	
$\dot{\gamma}_1=19.697$	$\mu_1=112.485$	CMC 10000 (C = 5 g/l)
$\dot{\gamma}_3=60.624$	$\mu_3=82.256$	
$\dot{\gamma}_5=190.875$	$\mu_5=55.214$	

Tabella 22. Valori di *shear rate* e viscosità calcolati dalle prove a gradini.

Per gradienti di velocità più elevati, che corrispondono a portate d'iniezione maggiori, si ottengono viscosità minori. I risultati ottenuti dalle prove a gradini di portata rappresentano quindi un'ulteriore indicazione del comportamento pseudoplastico della soluzione di CMC, in virtù del quale con l'aumentare dello *shear rate*, le catene polimeriche si allineano lungo la direzione del flusso e la viscosità diminuisce.

Successivamente, si sono inseriti i valori in tabella all'interno del grafico di viscosità in funzione dello *shear rate*, sovrapponendo ad essi le curve reologiche, ottenute sperimentalmente per mezzo del reometro (paragrafo 5.2) e con la stessa CMC preparata nelle medesime condizioni (Figura 77).

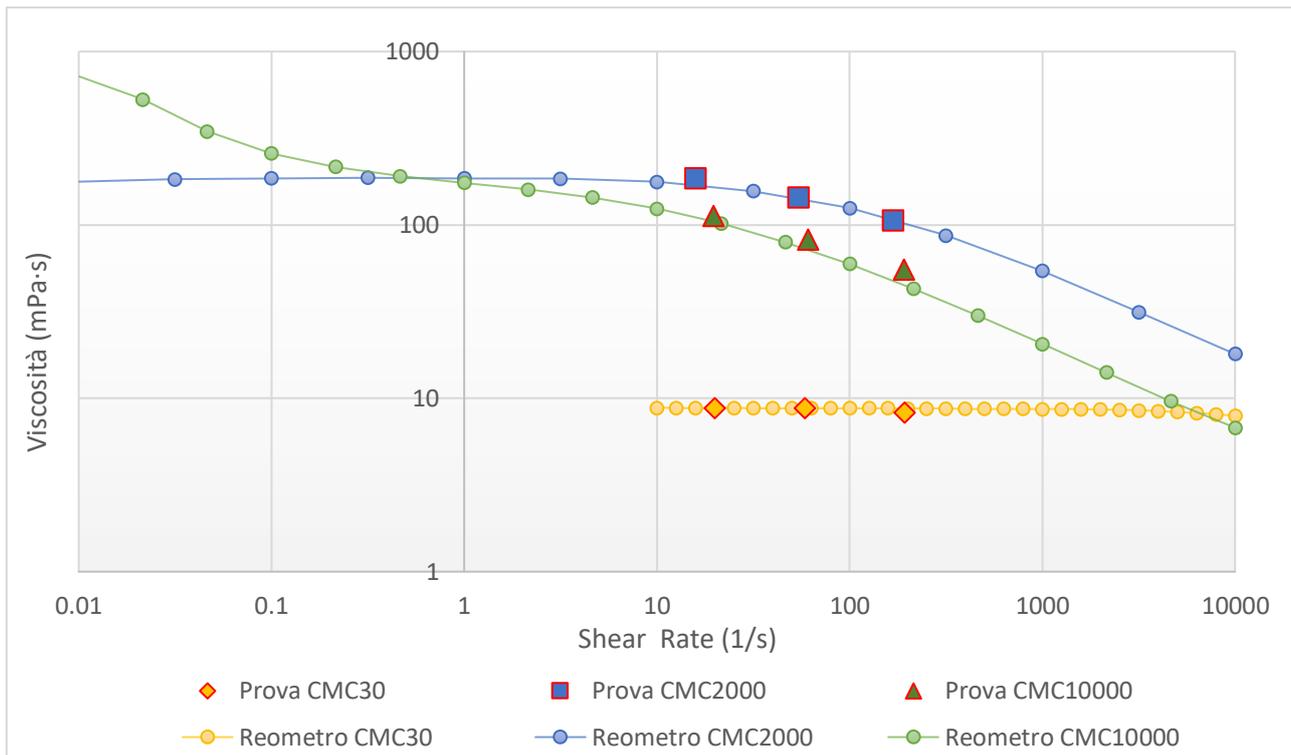


Figura 77. Confronto tra curve reologiche e dati sperimentali di viscosità.

Dalla Figura 77 si può notare che esiste una evidente coincidenza tra i dati ottenuti dalle prove a gradini di portata e le curve reologiche. È importante evidenziare tale ripetibilità di risultato in virtù delle differenti condizioni in cui si sono svolte le due misurazioni: i test reologici sono stati condotti in batch, diversamente dalle prove in colonna, durante le quali è stata iniettata la soluzione di CMC all'interno del mezzo poroso.

Dimostrata dunque la sovrapposibilità tra le curve reologiche e i valori puntuali riferiti alle prove di trasporto, si può affermare che lo shift factor assuma un valore approssimativamente pari a 1. Il comportamento della carbosimetilcellulosa non varia a seconda che si inietti la soluzione in colonna o la si prepari in condizioni batch.

5.6 Prove di sedimentazione con Micro Iron

Le prove di sedimentazione hanno permesso di monitorare, miscelandolo alla CMC, la stabilità del ferro, avente una concentrazione pari a 20 g/l, e di indagare anche la capacità del polimero stesso nella stabilizzazione. A tale scopo, sono state eseguite prove con le tre diverse CMC a disposizione, modificando per ciascuna anche la concentrazione.

Il fine principale delle prove di sedimentazione consiste nel determinare la tipologia e conseguentemente la minore concentrazione di CMC che permetta di ottenere un t_{50} (ovvero il tempo di dimezzamento della concentrazione iniziale) di almeno 1 ora e 30 minuti; tempo durante il quale si stima che venga preparata

un'iniezione in campo.

In Figura 78 e 79 si trovano rappresentate le curve di stabilità ottenute in seguito alle prove di sedimentazione.

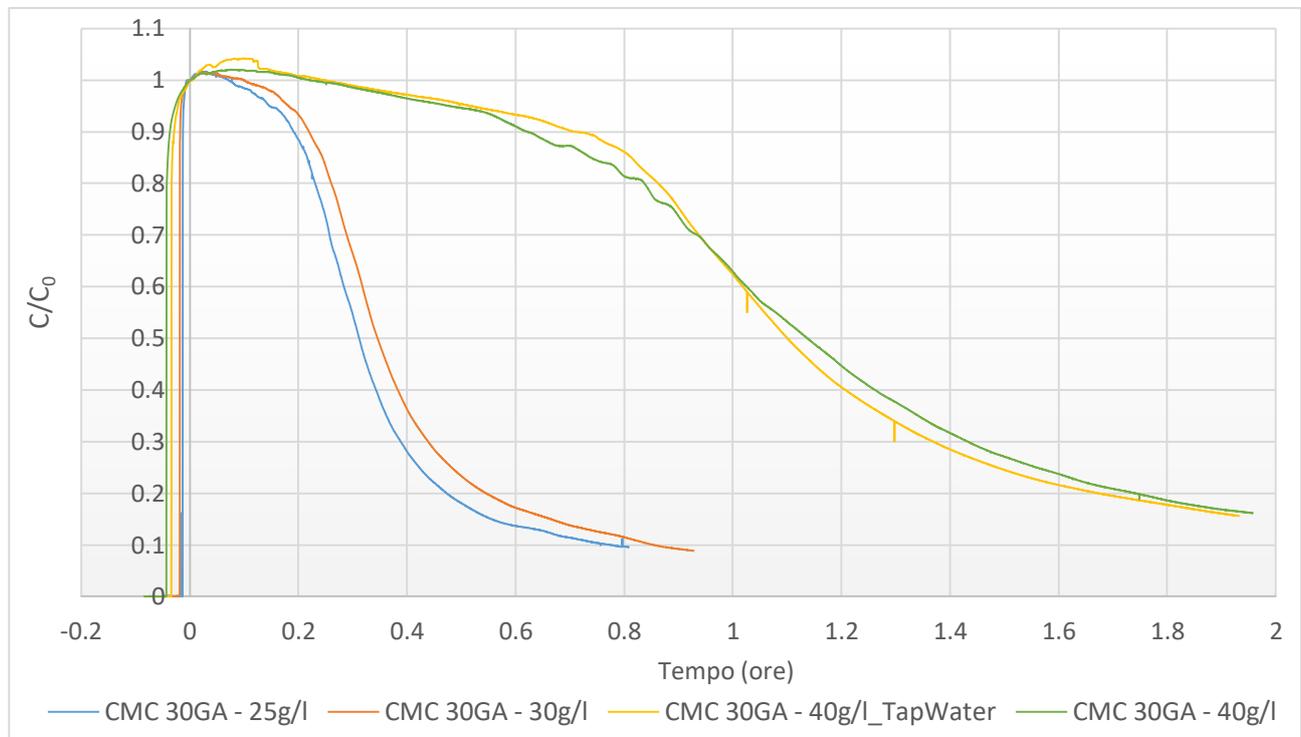


Figura 78. Curve di sedimentazione del μFe con CMC 30.

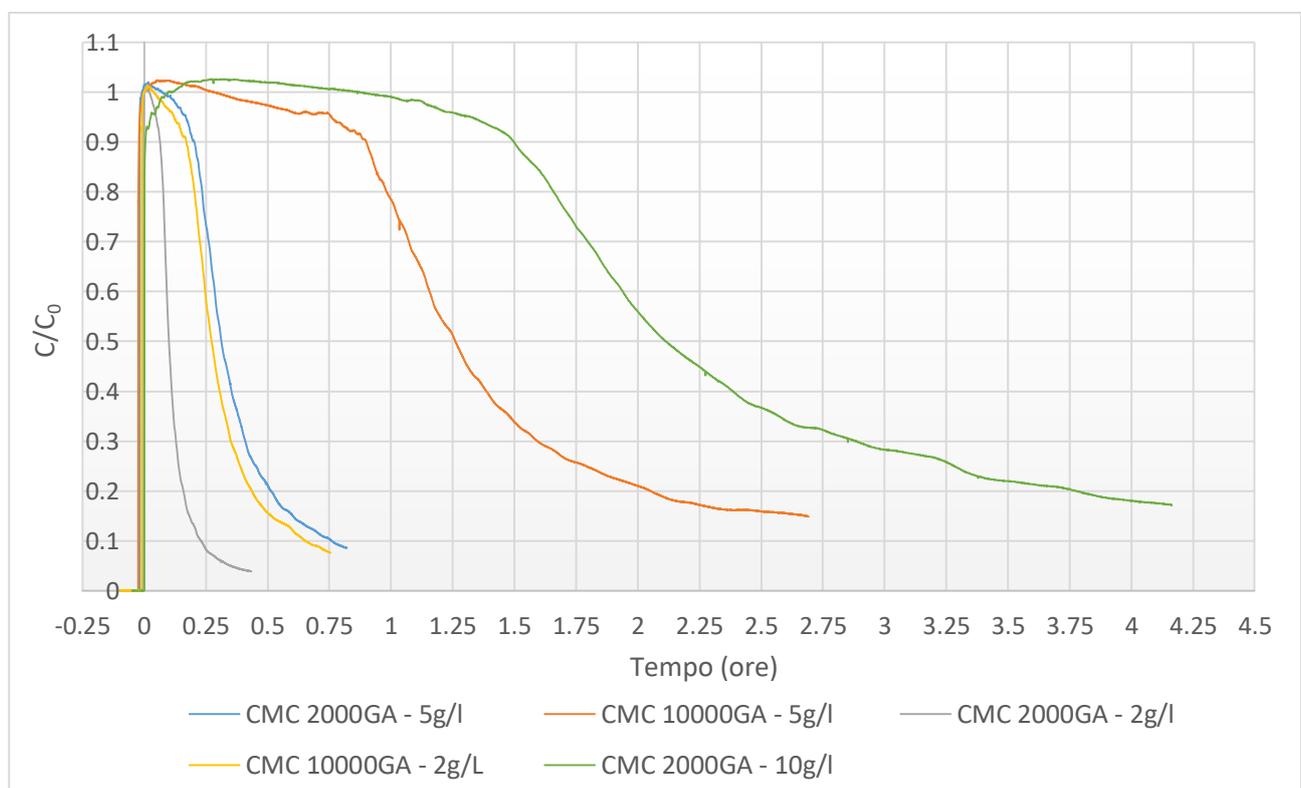


Figura 79. Curve di sedimentazione del μFe con CMC 2000 e 10000.

Dalle curve di stabilità si evince che la CMC 10000 ad una concentrazione di 5 g/l risulta la migliore, in virtù sia della stabilità che è in grado di garantire (il tempo di dimezzamento della concentrazione iniziale coincide con il target dell'ora e mezza) sia in termini economici; dal momento che la CMC 10000 è la meno costosa sul mercato, come si osserva dalle Tabelle 23, 24 e 25, nelle quali vengono riportati i prezzi per le tre tipologie in esame. Questo risultato si allinea con quanto ottenuto precedentemente dalle prove reologiche e dai test di trasporto, i quali hanno messo in luce una viscosità superiore e quindi maggiori efficienze. Adottando la CMC 10000, verrebbe dunque usata in campo ad una concentrazione tale da ridurre al minimo le quantità. Per quest'ultimo motivo, si è deciso di evitare l'utilizzo della CMC 30 e 2000, in quanto sarebbero previste maggiori quantità di polimero da utilizzare per raggiungere una concentrazione rispettivamente pari a 40 e 10 g/l.

Product:

Product description:	Walocel CRT 30 GA – 25kg bag
Minimum order quantity (Units):	1
Price EUR/kg:	14.61
Price EUR/unit:	365.25

Tabella 23. Costi CMC 30.

Product:

Product description:	Walocel CRT 2000 GA – 25kg bag
Minimum order quantity (Units):	1
Price EUR/kg:	12.44
Price EUR/unit:	311.00

Tabella 24. Costi CMC 2000.

Product:

Product description:	Walocel CRT 10000 GA – 25kg bag
Minimum order quantity (Units):	1
Price EUR/kg:	10.26
Price EUR/unit:	256.50

Tabella 25. Costi CMC 10000.

Durante le prove in colonna è stata quindi utilizzata la CMC 10000, avente concentrazione pari a 5 g/l, e micro Iron a 20 g/l.

5.7 Correlazione viscosità e tempo di dimezzamento

A partire dai risultati ottenuti in seguito alle prove reologiche, facendo riferimento ad una specifica soluzione di CMC e ferro, si è messa in correlazione la viscosità equivalente del fluido attorno ad una

singola particella (relazionata ad uno *shear rate* calcolato alla velocità di sedimentazione della particella stessa) con il tempo di dimezzamento ottenuto dai test di sedimentazione (Figura 80). Si traggono dal grafico le medesime osservazioni fatte precedentemente: all'aumentare della concentrazione di CMC e del suo peso molecolare aumenta la viscosità e, in maniera proporzionale, anche il tempo di dimezzamento. La viscosità risulta quindi la variabile a cui fare maggiormente riferimento, piuttosto che la tipologia di CMC o la sua concentrazione. La curva in figura può essere considerata inoltre come strumento di dimensionamento: permette, in tal senso, di ipotizzare una precisa viscosità da ottenere per garantire il tempo di dimezzamento ricercato, oppure, al contrario, conoscere il tempo di dimezzamento ottenibile da un dato valore di viscosità.

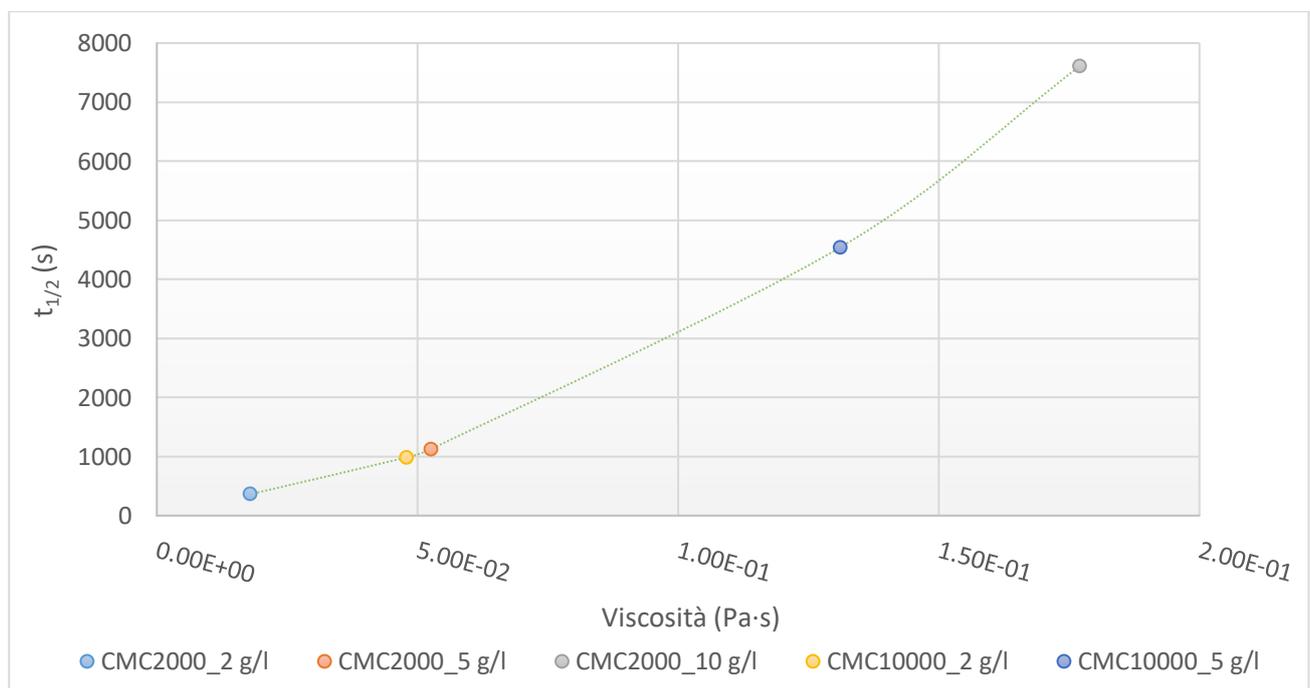


Figura 80. Grafico di correlazione tra tempo di dimezzamento e viscosità.

5.8 Risultati delle prove di trasporto CMC + μFe

Nei seguenti paragrafi vengono riportati i risultati ottenuti dalle prove di trasporto con microparticelle di ferro. Come anticipato, si è scelta una concentrazione di ferro pari a 20 g/l, aggiungendo alla soluzione la CMC 10000 a 5 g/l. Sono state in totale condotte tre prove a differente portata: inferiore, intermedia e superiore (si è cercato di calibrare le pompe di iniezione sulle stesse portate utilizzate per le precedenti prove di trasporto con sola CMC).

5.8.1 Prova a portata inferiore

Durante la prova a portata inferiore ($Q = 6.26 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$), si è previsto di flussare 1 *pore volume* per il conditioning, 10 per l'iniezione e 7 per il flushing finale. In Figura 81 sono presentati gli andamenti della

suscettività iniziale k_0 e in uscita dalla colonna k_{out} misurati durante la prova, in funzione del tempo espresso in PV.

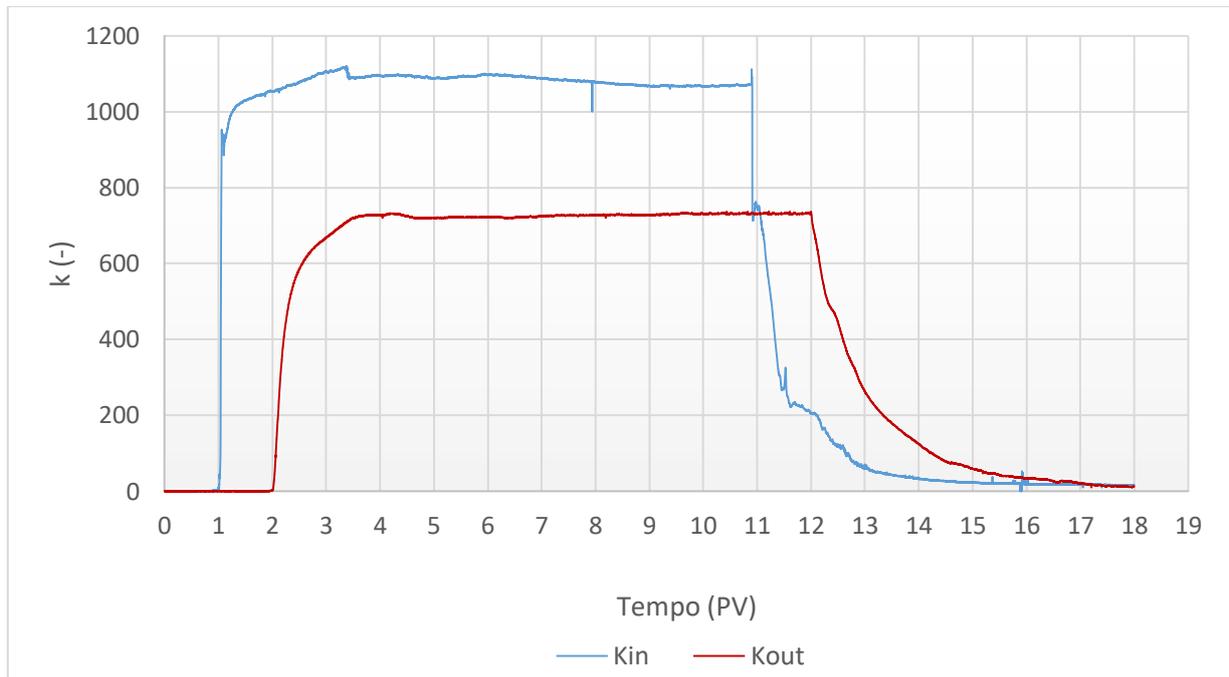


Figura 81. Suscettività in ingresso e in uscita – prova a portata inferiore.

Dal grafico relativo alla k_0 è stato ricavato un valore medio, sulla base dell'andamento costante dei valori misurati durante l'iniezione, il quale è stato utilizzato successivamente per ricavare il valore e l'andamento della curva C/C_0 .

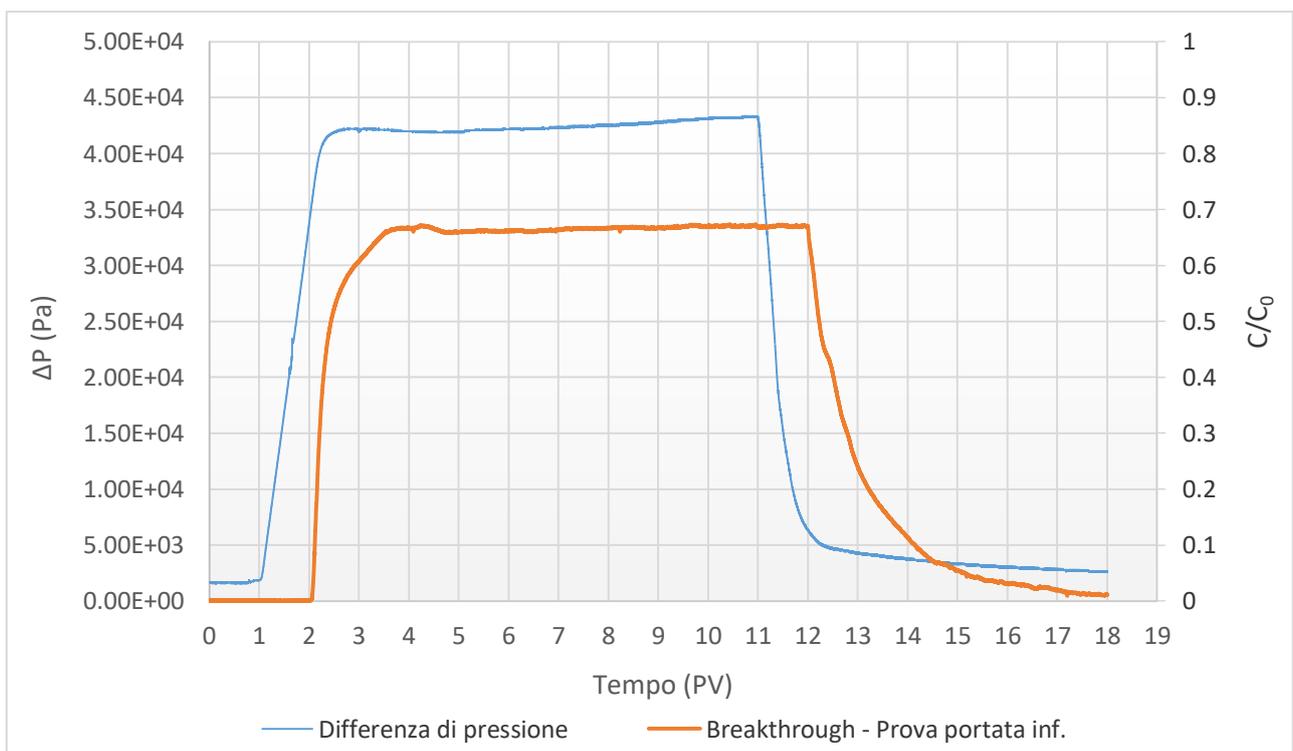


Figura 82. Curve di pressione e breakthrough – prova a portata inferiore.

In Figura 82 sono tracciati gli andamenti della curva di pressione e della curva di breakthrough. La curva di pressione raggiunge un valore massimo simile a quello ottenuto con sola CMC iniettata alla stessa velocità durante la prova a gradini di portata. Si registra però un leggero aumento dovuto probabilmente al fenomeno di *clogging* all'interno del mezzo poroso: l'intasamento provocato dalla deposizione delle microparticelle di ferro produce una riduzione della permeabilità ed il conseguente aumento delle pressioni. La curva di breakthrough raggiunge un valore massimo circa pari a 0.65. Già a partire da questa prima prova, si denota un'inclinazione differente nella diminuzione della concentrazione durante il flushing rispetto a quella relativa all'aumento dovuto all'iniezione (come si osserverà anche dalle prove di trasporto successive). Tale comportamento può essere in parte dovuto alla sedimentazione del ferro all'interno dei tubi di collegamento in ingresso e in uscita della colonna. Le microparticelle rimaste sulle pareti generano infatti un segnale di suscettività residuo, registrato dai suscettivimetri, che si traduce nello scodamento della curva di breakthrough. È possibile validare quest'ultima supposizione eseguendo, in fase elaborazione di dati, un opportuno bilancio di massa.

5.8.2 Prova a portata intermedia

Durante la prova a portata intermedia ($Q = 1.95 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), si è previsto di fluxare 1 *pore volume* per il conditioning, 10 per l'iniezione e 13 per il flushing finale. In Figura 83 sono presentati gli andamenti della k_0 e della k_{out} misurati durante la prova. In Figura 84 vengono rappresentate invece la curva di pressione e di breakthrough.

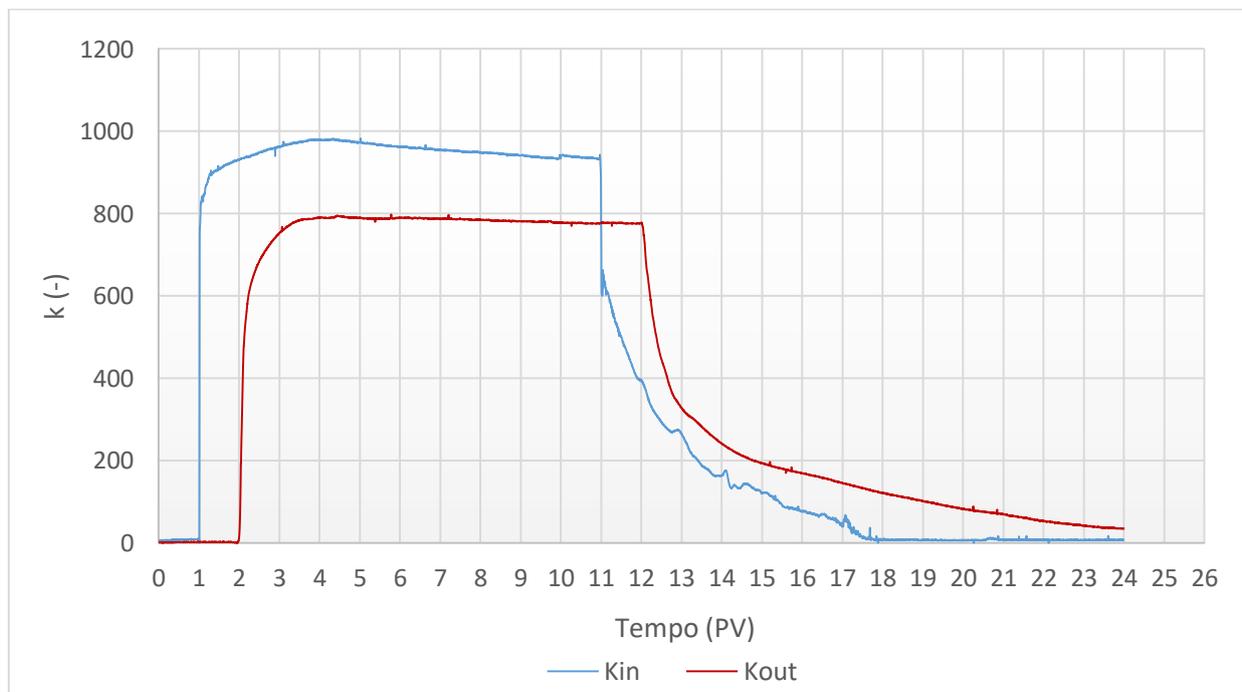


Figura 83. Suscettività in ingresso e in uscita – prova a portata intermedia.

La curva di breakthrough presenta un andamento pressoché costante durante l'intera durata di iniezione,

assumendo un valore di C/C_0 circa pari a 0.8. La pressione, una volta saturata la colonna con il ferro, si stabilizza su valori costanti, anche se è percettibile un aumento minimo.

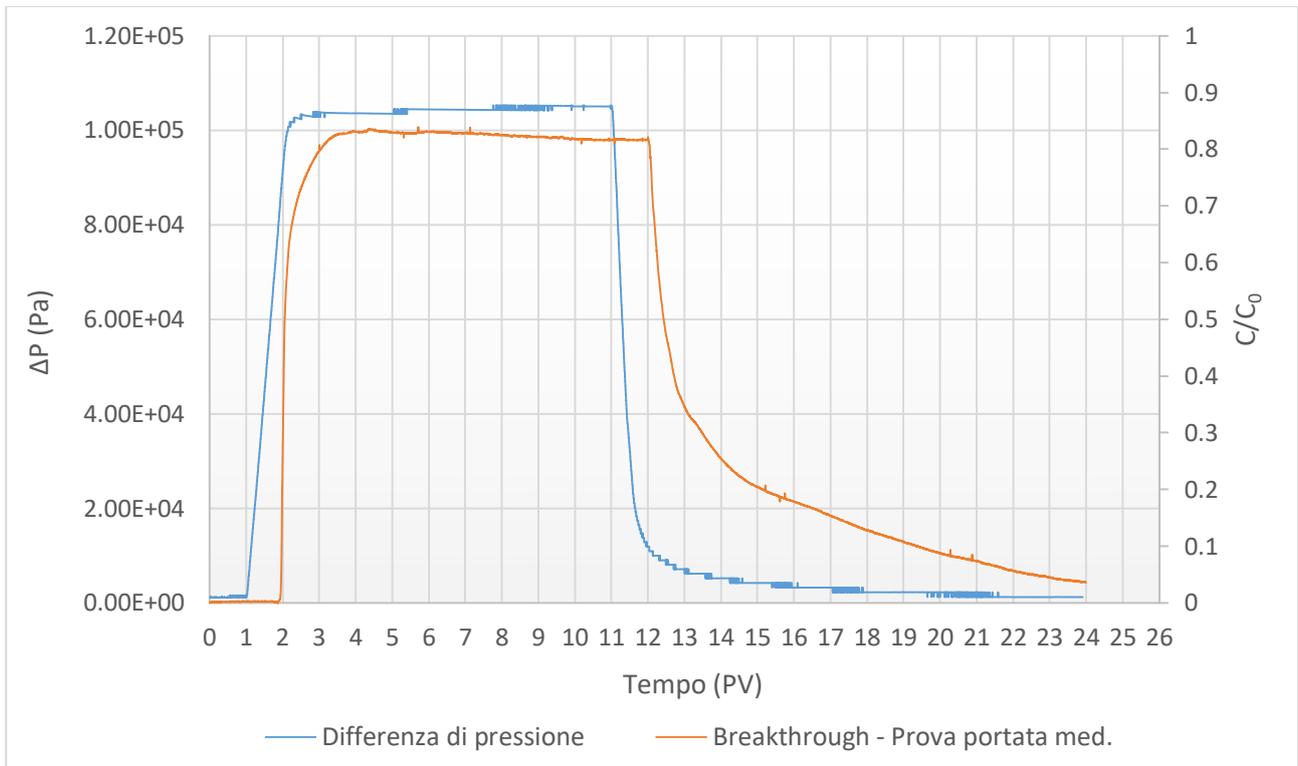


Figura 84. Curve di pressione e breakthrough – prova a portata intermedia.

5.8.3 Prova a portata superiore

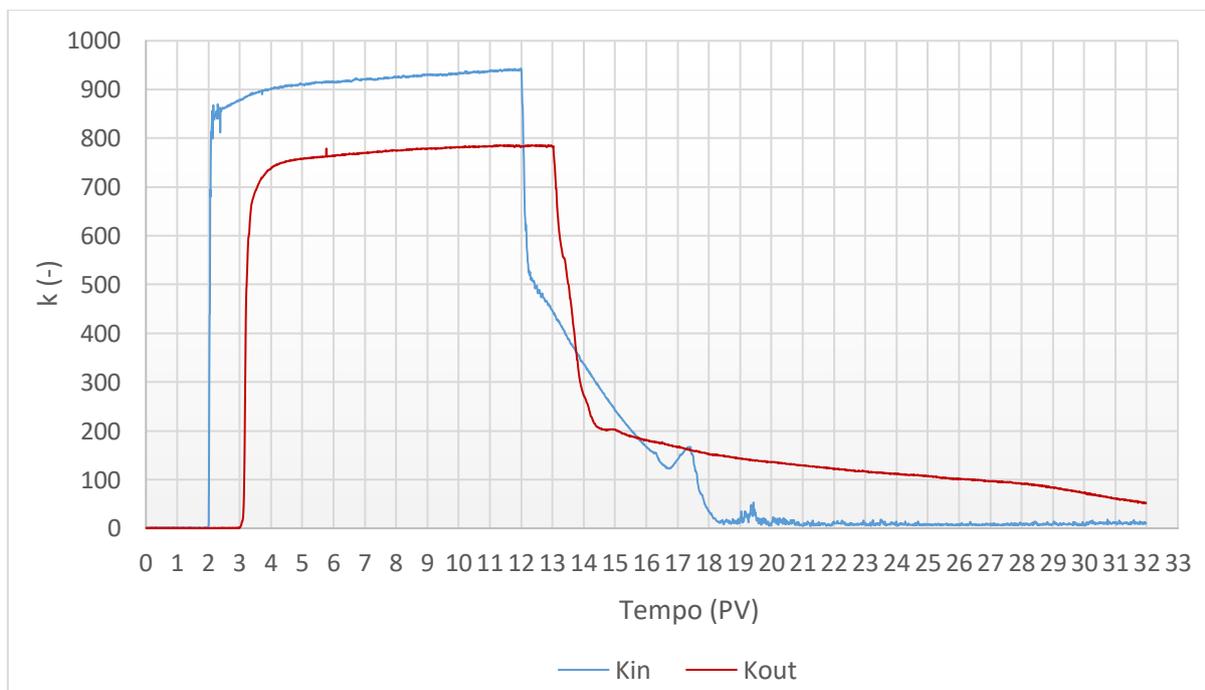


Figura 85. Suscettività in ingresso e in uscita – prova a portata superiore.

Durante la prova a portata superiore ($Q = 6.26 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), sono stati fatti fluire 2 *pore volume* per il conditioning, 10 per l'iniezione e 20 per il flushing finale. In Figura 85 sono presentati gli andamenti della k_0 e della k_{out} misurati durante la prova. Calcolato il valore medio di k_0 , è stato possibile tracciare la curva di breakthrough e, dall'acquisizione dei valori di pressione, la corrispondente curva (Figura 86).

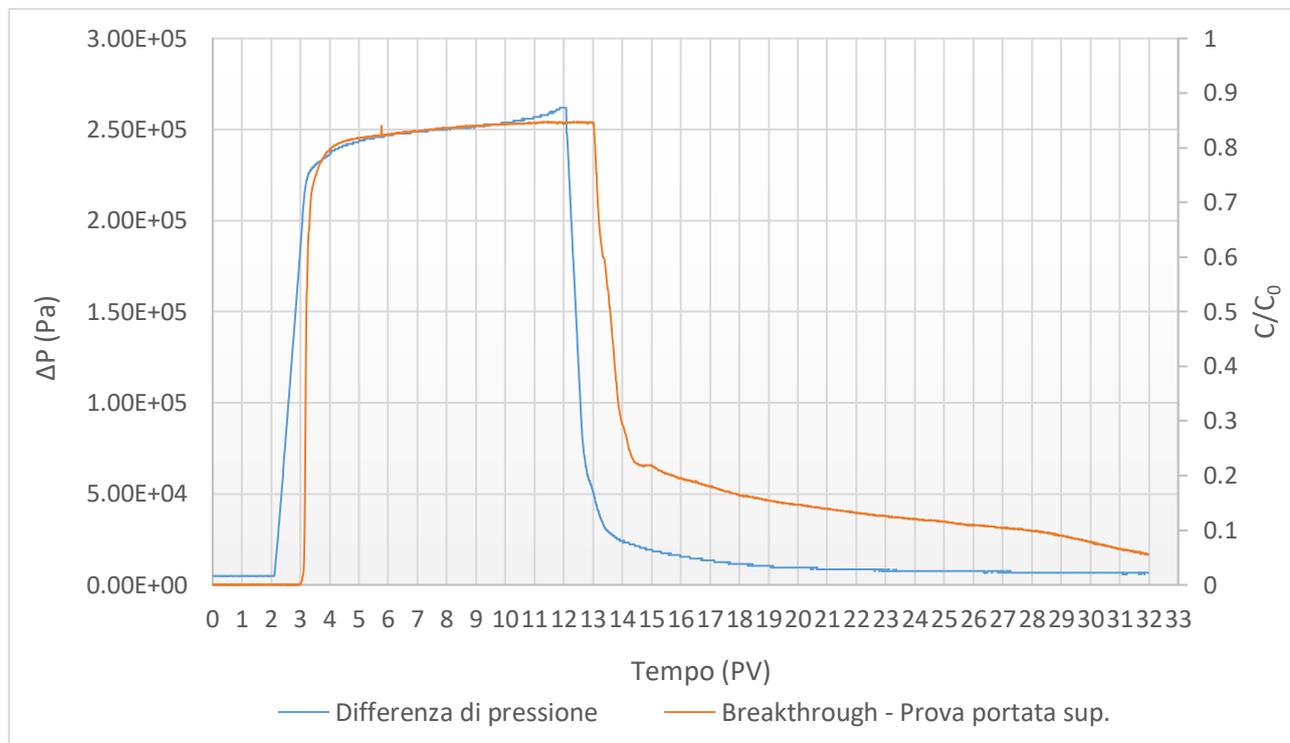


Figura 86. Curva di pressione e breakthrough – prova a portata superiore.

In Figura 86 si percepisce, durante l'iniezione di ferro, un leggero aumento della pressione, dovuto al *clogging* che si verifica all'interno della colonna. Anche in questo caso dunque si verifica un leggero intasamento della colonna, a causa della sedimentazione.

Per quanto riguarda l'andamento della concentrazione, anche in quest'ultimo caso (a portata superiore) si registra una C/C_0 uguale a 0.8 in corrispondenza del plateau.

5.8.4 Discussione dei risultati

In Figura 87 è raffigurato un confronto tra le curve di breakthrough ottenute con le tre diverse portate d'iniezione. Si nota un evidente discostamento delle curve relative a portata intermedia e superiore nei confronti della breakthrough ottenuta a portata inferiore. Utilizzare dunque una portata più elevata permette di mobilitare maggiormente la CMC e il micro Iron all'interno del mezzo poroso: la pressione è tale da impedire quindi che le microparticelle iniettate si depositino e ostruiscano le cavità porose. Diversamente da quanto osservato invece per la prova a portata inferiore, in corrispondenza della quale si raggiunge un valore massimo di C/C_0 inferiore a 0.7. L'iniezione a basse portate non facilita quindi il trasporto particellare in colonna e, anzi, produce un lieve deposito delle microparticelle.

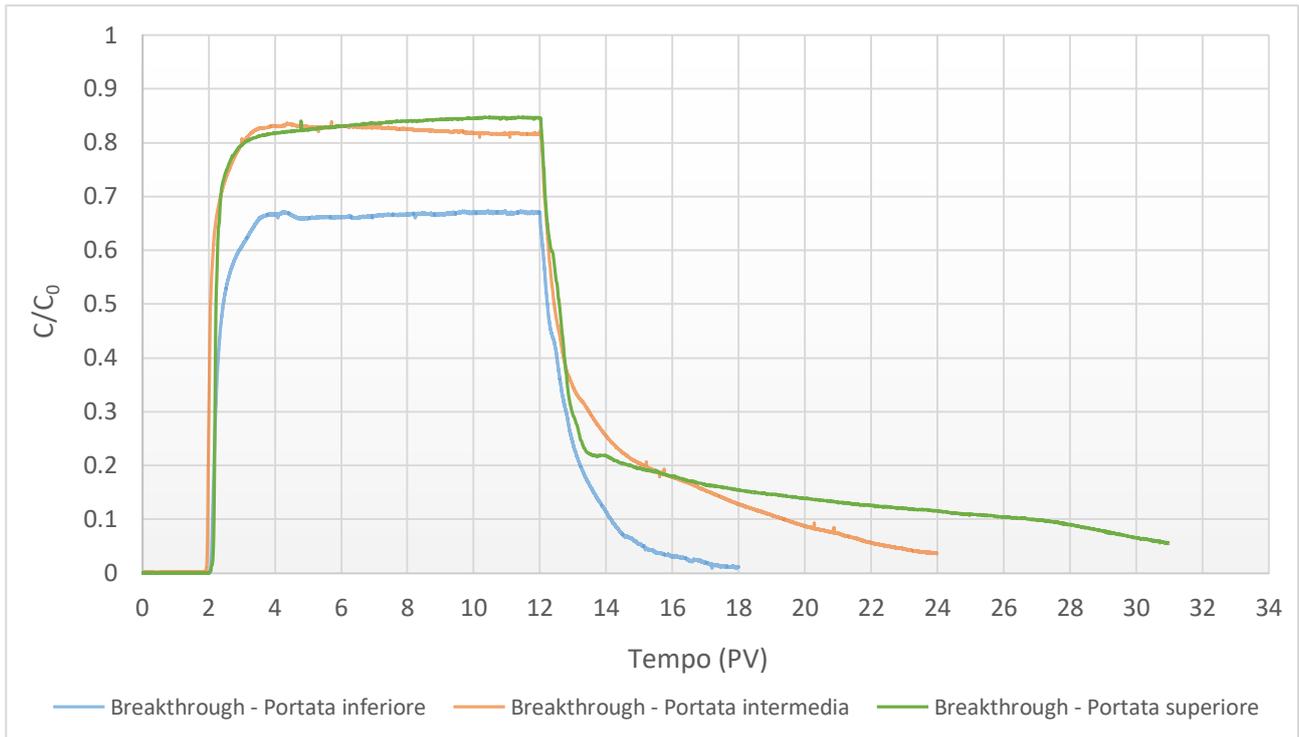


Figura 87. Confronto tra curve di breakthrough ottenute dalle prove di trasporto con Fe.

Nonostante ciò, da tutte le prove si ottengono concentrazioni normalizzate elevate e tale risultato rispecchia dunque la capacità di un polimero come la CMC di garantire la sospensione delle microparticelle di ferro e conferire una buona mobilità.

In Figura 88 è contenuto infine il confronto tra le differenze di pressione acquisite durante le tre prove.

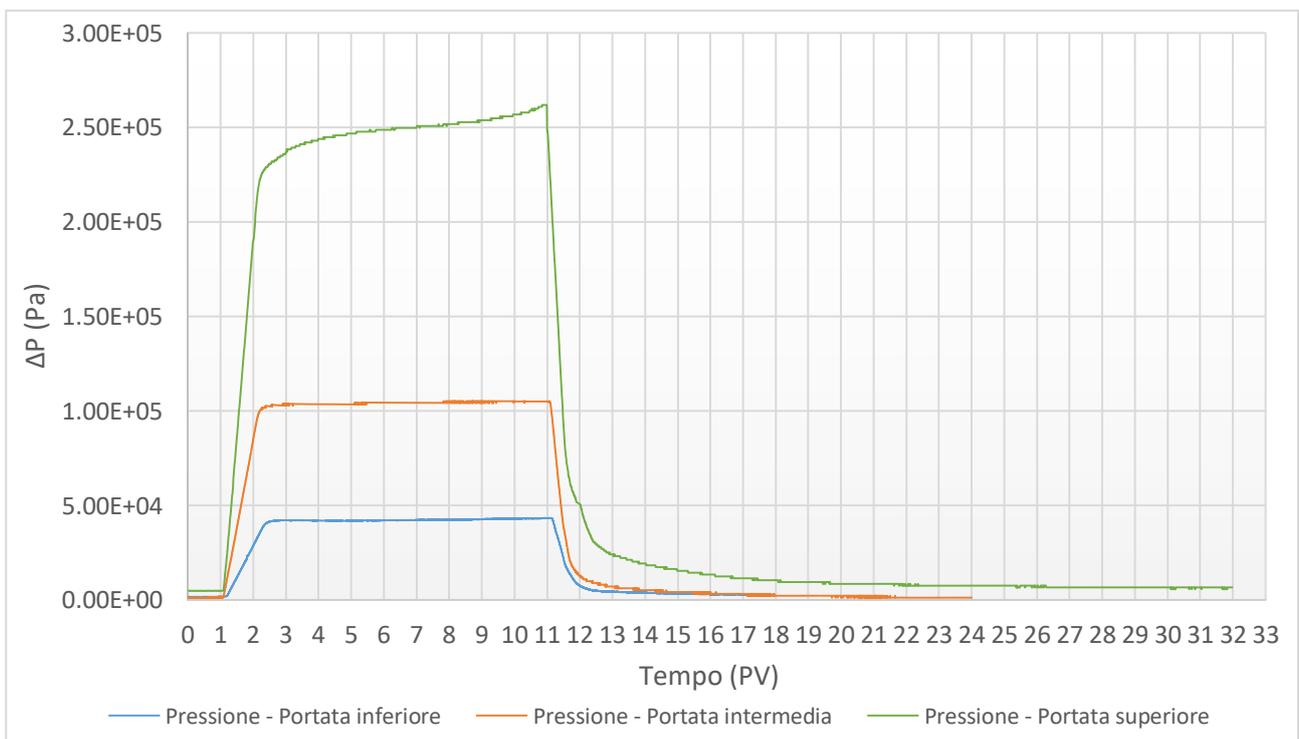


Figura 88. Confronto tra curve di pressione ottenute dalle prove di trasporto con Fe.

Dalle curve in figura si nota che la portata superiore ha prodotto un *clogging* più marcato rispetto alle altre due. Probabilmente, nonostante l'ostruzione leggera dei pori dovuta a sedimentazione delle microparticelle avvenga in tutti e tre e i casi, l'aumento della pressione è maggiormente percepibile dalla prova a portata superiore, poiché le pressioni stesse sono di gran lunga più elevate e accentuano il fenomeno.

I valori di pressione, relativi al plateau ottenuto in fase di iniezione di ferro e CMC, sono confrontabili con quelli ottenuti durante la prova a gradini di portata con la medesima CMC, in quanto le portate erogate sono circa le stesse. Osservando i dati di pressione, si nota che i picchi raggiunti nelle tre diverse fasi di injection oscillano sugli stessi valori ottenuti dalle prove di trasporto con ferro. Si evince quindi che la presenza del ferro non influisce sulla pressione e non risulta di conseguenza nemmeno incidente sulla viscosità della soluzione iniettata.

5.8.5 Osservazioni sulle prove eseguite

A differenza della sola prova eseguita a portata inferiore, durante le altre due prove di trasporto non si sono riscontrati problemi relativi ad una possibile sedimentazione del ferro all'interno del recipiente di pescaggio.

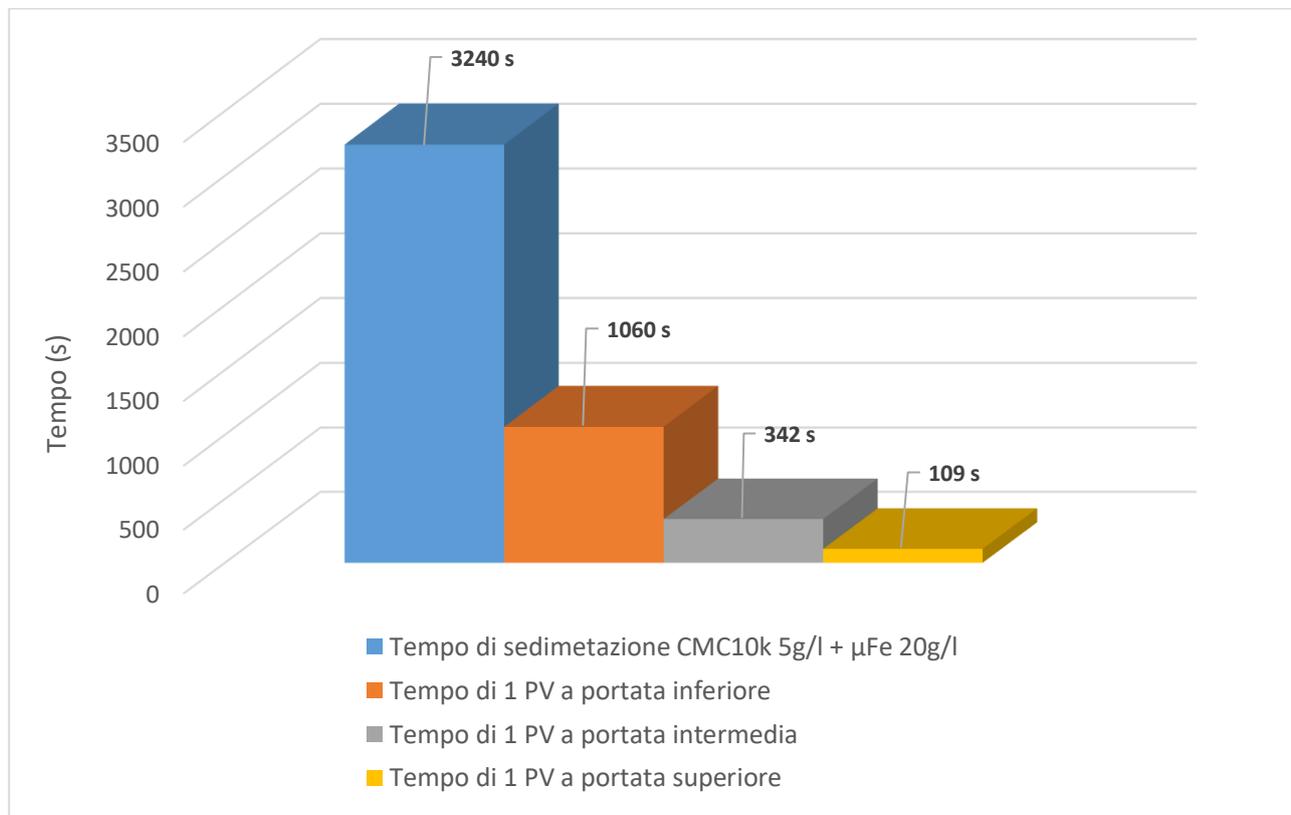


Figura 89. Confronto tra tempo di sedimentazione e tempo di PV per ciascuna prova.

In Figura 89 è presentato un istogramma che permette un confronto tra il tempo di sedimentazione, relativo alla soluzione di $\mu\text{Fe} + \text{CMC } 10000 \text{ 5 g/l}$ utilizzata per le prove di trasporto, e i tempi per

L'iniezione di un *pore volume* riferiti a ciascuna portata.

Come si nota dal grafico, non avviene sedimentazione né durante la prova a portata superiore, né durante quella a portata intermedia: moltiplicando infatti il tempo di PV per 10 (ovvero i *pore volume* di soluzione flussati durante l'iniezione) si ottiene:

- $T(PV_{Qsup}) * 10 = 1090 s < 3240 s$;
- $T(PV_{Qmed}) * 10 = 3420 s \cong 3240 s$.

L'unico caso in cui la sedimentazione avviene nel corso dell'iniezione corrisponde quindi alla prova a portata inferiore. I valori registrati da una prima prova di questo tipo sono risultati viziati dalla sedimentazione delle microparticelle di ferro occorsa durante la loro iniezione.

Per questo motivo, si è dovuto ripetere la prova una seconda volta: i risultati del secondo tentativo sono riportati nel paragrafo precedente (5.8.1), mentre quelli ottenuti dal primo vengono riportati di seguito, al fine di sottolineare la forte influenza della sedimentazione sull'andamento delle curve di pressione e di breakthrough, riportate insieme in Figura 90.

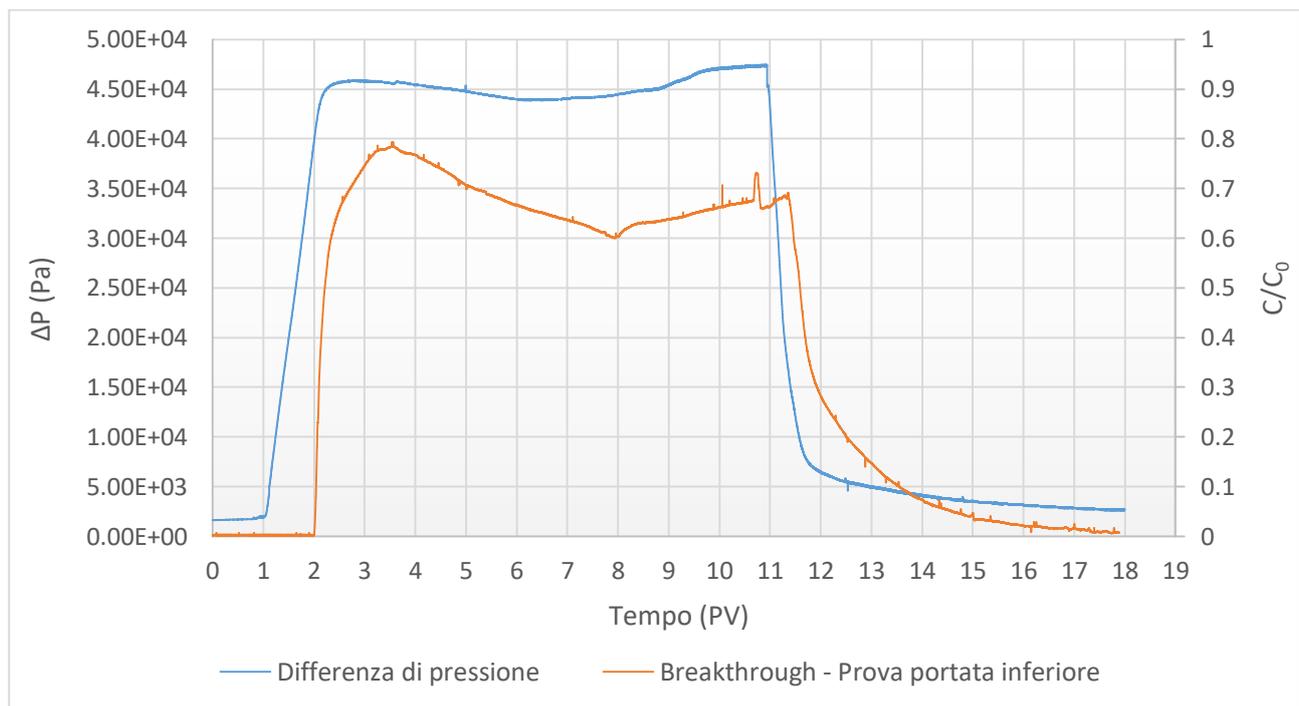


Figura 90. Curva di pressione e breakthrough ottenute dalla prima prova a portata inferiore.

Avendo notato questo andamento anomalo nel corso della prova, si è deciso di rimescolare maggiormente la sospensione di ferro e CMC aumentando la velocità della pompa peristaltica (Figura 91), utilizzata per il riempimento della pompa a vite. In coincidenza con l'aumento della velocità di ricircolo, l'andamento della concentrazione e della pressione tende ad aumentare leggermente per poi diminuire nuovamente in corrispondenza del flushing.

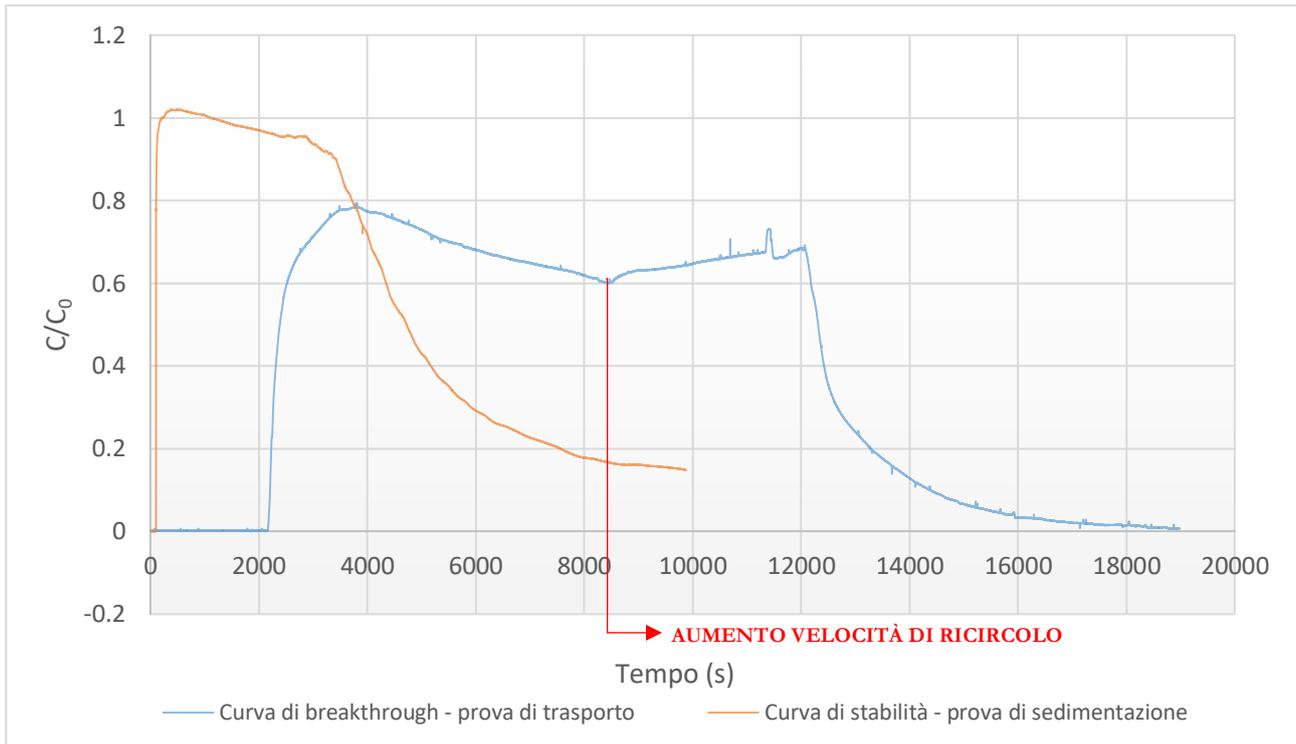


Figura 91. Correlazione curva di breakthrough e curva di sedimentazione.

Durante il flushing con acqua deionizzata, in ciascuna prova è stato osservato un incompleto spiazzamento della sospensione di ferro all'interno della colonna. Infatti al termine del flushing, solamente la metà sovrastante viene "pulita"; la metà sottostante invece rimane saturata di ferro, che durante la prova si è sedimentato sul fondo (Figura 92). Lo stesso fenomeno si verifica anche all'interno dei tubi di connessione a monte e a valle della colonna. Il flushing con acqua non permette una rimozione completa del ferro e, di conseguenza, alcune particelle rimangono attaccate alle pareti.



Figura 92. Sedimentazione del ferro all'interno della colonna a prova conclusa.

Quest'ultimo costituisce anche uno dei principali motivi per cui la curva di breakthrough non raggiunge valori nulli al termine del flushing: il suscettivimetro in uscita dalla colonna misura un valore di suscettività,

seppur piccolo, dovuto alla presenza di qualche particella residua.

5.8.6 Profili di concentrazione

Per ciascuna prova sono state condotte delle misurazioni puntuali di suscettività attraverso un apposito misuratore, che è stato fatto spostare lungo la colonna e con il quale sono state acquisite delle misure ogni due centimetri (Figura 93).

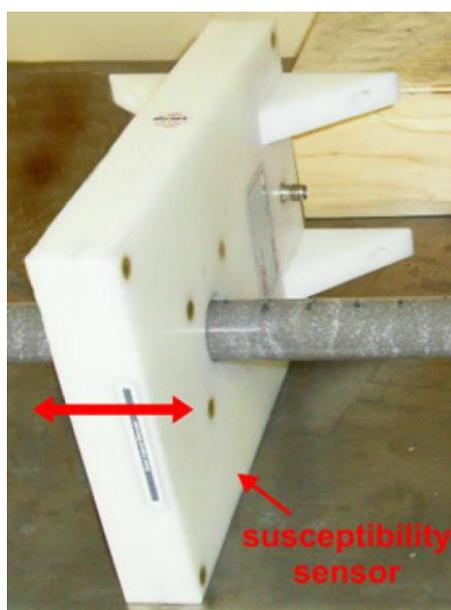


Figura 93. Suscettivometro utilizzato per le misure puntuali (Tosco, et al., 2014).

Questa tipologia di misura della suscettività è stata condotta durante il conditioning (a colonna satura di acqua deionizzata) e al termine del flushing. In particolare, quest'ultima misura di suscettività permette di ottenere una stima della quantità di ferro rimasta all'interno della colonna e che non è stato quindi possibile rimuovere.

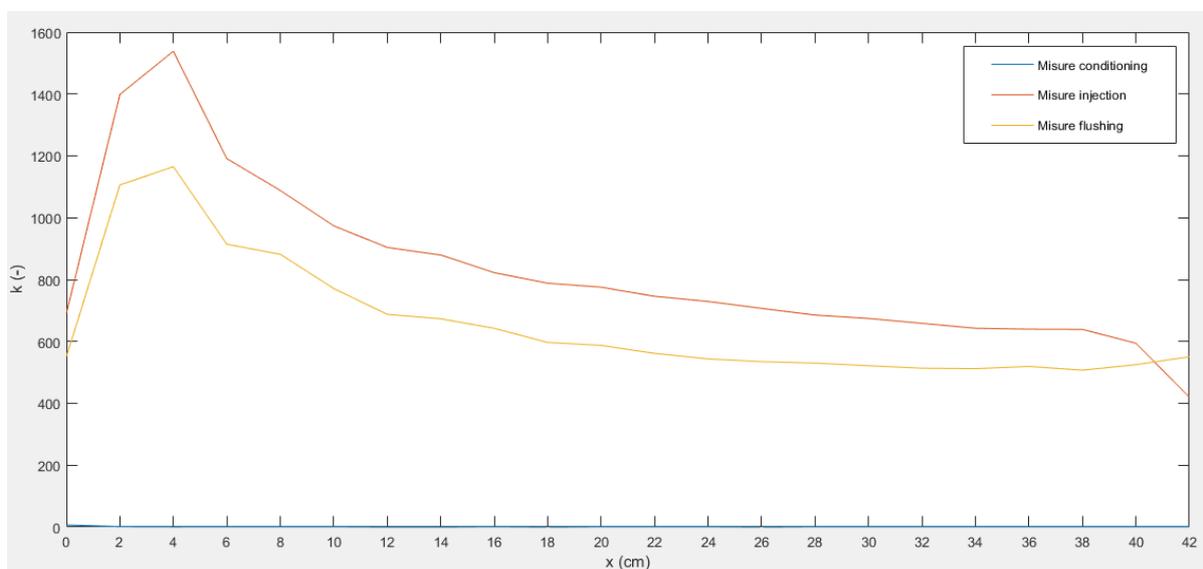


Figura 94. Profili di suscettività – prova a portata inferiore.

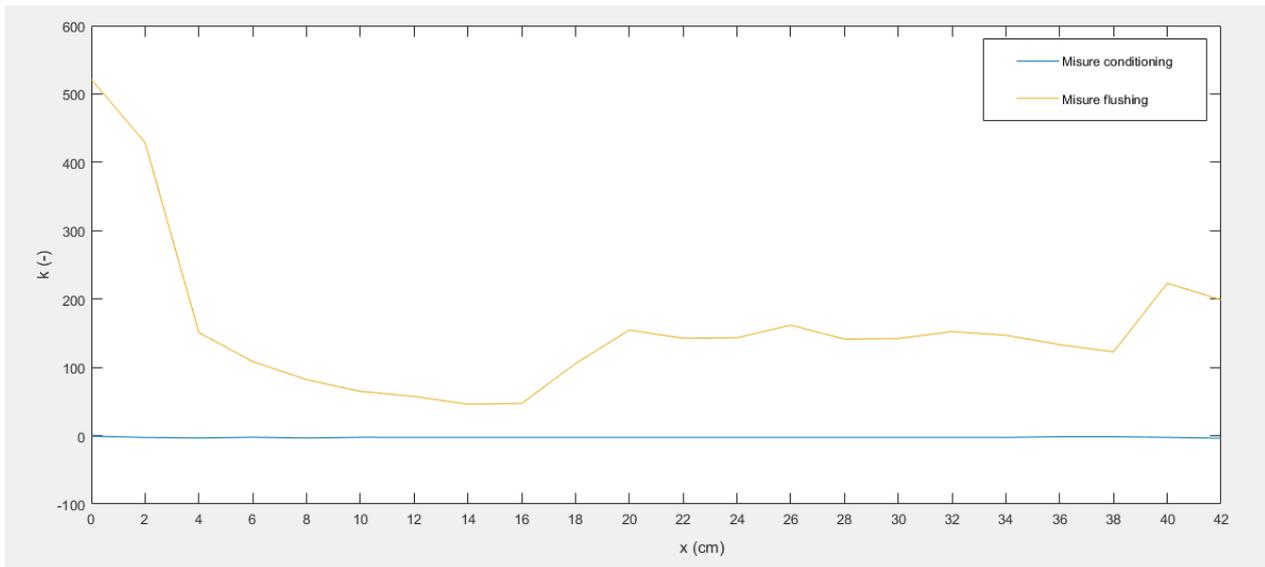


Figura 95. Profili di suscettività – prova a portata superiore.

In Figura 94 e 95 sono presentati i risultati ottenuti durante rispettivamente la prova a portata inferiore e quella a portata superiore.

L'andamento della suscettività misurata dopo aver concluso il flushing è diversa per le due prove. I valori più alti si misurano in entrambi i casi in corrispondenza dell'ingresso della colonna, dove sono presenti il filtro in plexiglass e il prefiltra in sabbia grossolana e dove il ferro tende maggiormente a sedimentare. Lungo i primi cm di colonna in seguito al flushing, si registra, per la prova a portata inferiore, una suscettività doppia rispetto a quella acquisita dalla prova a portata superiore; portate più basse inducono quindi una maggiore deposizione delle particelle. La suscettività successivamente tende a diminuire avanzando lungo la colonna. Nel profilo a portata inferiore, la suscettività raggiunge un valore costante a circa metà lunghezza; mentre nel profilo a portata superiore, la suscettività, dopo una rapida diminuzione, aumenta nuovamente a metà della colonna stabilizzandosi su valori costanti fino all'uscita.

Se si considera il flushing come un fenomeno di filtrazione avente cinetica di tipo lineare, la forma assunta dal profilo di suscettività per portata inferiore è giustificato: la suscettività decresce esponenzialmente. Nel caso a portata superiore, il profilo presenta un andamento differente e lo scalino registrato a metà della colonna è probabilmente il risultato del trascinarsi e della rimobilizzazione delle particelle.

I valori di suscettività misurati durante la prova a portata superiore risultano minori di quelli ottenuti a portata inferiore. La maggiore velocità esercitata dalla pompa, in fase di flushing, permette quindi un maggiore spiazzamento delle particelle di ferro.

5.8.7 Bilanci di massa

Il bilancio di massa, eseguito sulla base delle misure di suscettività, permette di ottenere importanti indicazioni circa la quantità di ferro accumulato all'interno della colonna, che non è stato quindi possibile

rimuovere con il flushing.

$$M_{in} = M_{out} + M_{acc} \quad (26)$$

dove:

- M_{in} è la massa di ferro in ingresso, calcolabile attraverso il seguente integrale:

$$M_{in} = \int_{t_0}^{t_1} q \cdot C_{in} \cdot dt \quad (27)$$

in cui q è la portata erogata dalla pompa per l'iniezione, t_0 è l'istante iniziale di iniezione, t_1 il tempo in cui viene terminata l'iniezione e C_{in} è la concentrazione in ferro della sospensione in ingresso alla colonna. Quest'ultima assume un valore costante durante la prova (20 g/l), così come invariato è il valore della portata iniettata; di conseguenza, l'integrale si riduce a:

$$M_{in} = q \cdot C_{in} \cdot (t_1 - t_0) \quad (28)$$

- M_{out} è la massa di ferro in uscita ed è anch'essa ottenibile tramite l'integrale:

$$M_{out} = \int_{t_0}^{t_2} q \cdot C_{out}(t) \cdot dt \quad (29)$$

dove t_2 è l'istante in cui termina il flushing della colonna, C_{out} è la concentrazione di ferro in uscita, ottenibile a partire dalla curva di breakthrough moltiplicando ciascun valore per la concentrazione iniziale.

- M_{acc} è la massa accumulata all'interno della colonna.

In Tabella 26 sono riportati i risultati del bilancio di massa calcolato per le tre prove a differente portata.

Prove a diversa portata	M_{in} (g)	M_{out} (g)	M_{acc} (g)
Portata inferiore $Q = 6.35 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$	13.39	9.11	4.28
Portata intermedia $Q = 1.96 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	13.39	11.26	2.13
Portata superiore $Q = 6.13 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	13.39	11.47	1.92

Tabella 26. Risultati del bilancio di massa.

Come risulta dal calcolo della massa accumulata, si evince che, all'aumentare della portata erogata dalla pompa per iniezione e flushing, diminuisce la quantità di ferro rimasta all'interno della colonna. Le portate maggiori, erogabili da appositi pozzi d'iniezione, permettono dunque un'avanzata mobilità del ferro, consentendo di iniettare direttamente la sospensione di ferro nella zona da bonificare. Le portate inferiori che si avvicinano invece alle portate tipiche del flusso naturale dell'acquifero, comportano una minore mobilità ed anche questo risulta un vantaggio, in quanto permette al ferro di fermarsi nella sorgente di contaminazione e portare a compimento l'opera di bonifica.

Ciò significa dunque che si possono ottenere soddisfacenti raggi d'influenza durante l'iniezione e si può verificare, una volta terminata, una conseguente deposizione delle particelle.

6. CONCLUSIONI

Il set up utilizzato per le prove di trasporto è risultato particolarmente efficace per caratterizzare il comportamento della carbossimetilcellulosa durante l'iniezione in un mezzo poroso. I primi test, condotti utilizzando la stessa tipologia di polimero (CMC 30), hanno evidenziato una tendenza della pressione ad aumentare con l'aumento della concentrazione polimerica (che produce un aumento della viscosità) e con l'incremento della portata (che è stata fatta variare, utilizzando tre valori specifici: $Q_{inf}=6.25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, $Q_{med}=1.89 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, $Q_{sup}=6.25 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).

Da quanto emerso dai risultati, si è esclusa la possibilità di intasamento all'interno della colonna, in quanto la pressione raggiunge, durante l'iniezione di polimero, un valore costante e non tende dunque ad aumentare. Le curve di breakthrough hanno permesso di osservare l'andamento della concentrazione di CMC con il tempo e, dal momento che dopo il primo PV di iniezione si raggiunge un valore approssimativamente unitario di C/C_0 , è possibile affermare che non avvengano fenomeni tali per cui rimanga in colonna una percentuale di polimero iniettato.

A partire già da queste prime prove di trasporto, si è evidenziata una maggiore mobilità ottenibile con portate superiori, le quali permettono in fase di flushing una rimozione completa della CMC dal mezzo poroso.

Le successive prove di trasporto a gradini di portata, durante le quali si sono utilizzate tre CMC aventi differenti valori di viscosità (CMC 30, CMC 2000, CMC 10000), hanno permesso di analizzare il comportamento pseudoplastico delle soluzioni e tracciare un confronto con le misure acquisite dal reometro. Non essendo stata osservata alcuna differenza tra i valori di viscosità e *shear rate*, ottenuti dalle prove in colonna, e le curve realizzate a partire dalle misure reologiche, si afferma che il comportamento della CMC risulta il medesimo, indipendentemente dal fatto che venga preparata la soluzione in batch o che venga iniettata nel mezzo poroso. La CMC risulta quindi particolarmente efficace nell'incrementare la viscosità ed impedire la sedimentazione del ferro durante l'immagazzinamento e lo stoccaggio (che presentano bassi *shear rate*) che precedono l'iniezione in falda. Quest'ultima, caratterizzata da valori elevati di *shear rate*, induce al contrario una diminuzione della viscosità, permettendo una migliore mobilità della soluzione di CMC e mZVI in acquifero.

La seconda parte del lavoro di tesi contiene un lavoro maggiormente applicativo, poiché si è studiato il trasporto della CMC addizionata a microparticelle di ferro zerovalente e l'efficienza del polimero stesso nella stabilizzazione. A questo scopo, da prove preliminari di sedimentazione, si è individuata la tipologia e la concentrazione di CMC maggiormente conveniente, analizzando costi e funzionalità: la CMC 10000 ad una concentrazione di 5 g/l permette infatti di mantenere in sospensione il ferro per circa 1.5 ore (la durata media di una tipica bonifica di falda tramite iniezione di ZVI) e viene commercializzato ad un

costo inferiore rispetto alle altre due CMC studiate.

Dalle successive prove di trasporto si è potuto evidenziare che l'aggiunta di micro Iron non ha portato ad un cambiamento della pressione: i valori registrati in corrispondenza del plateau d'iniezione, adottando le medesime portate considerate per le prove di trasporto con sola CMC, si sono rivelati approssimativamente uguali. Il leggero aumento della pressione durante l'iniezione di ferro (maggiormente percepibile a portate elevate) è dovuto principalmente al fenomeno di *clogging*: le particelle di ferro, sedimentandosi sul fondo della colonna, tendono ad ostruire le cavità porose, provocando un aumento progressivo della pressione. Le curve di breakthrough hanno evidenziato un valore massimo di C/C_0 di circa 0.8, in quanto avviene all'interno della colonna un fenomeno di sedimentazione, visibile anche ad occhio nudo.

Dai bilanci di massa è stato comunque dimostrato che portate maggiori permettono una buona mobilità del mZVI in acquifero, ottenendo soddisfacenti raggi d'influenza e garantendo il raggiungimento della zona da bonificare; mentre portate minori, di ordine di grandezza circa pari alle portate dell'acquifero, diminuiscono la mobilità, inducendo la deposizione delle particelle utile per consentire alla soluzione ferrosa di ridurre i contaminanti.

Appendice

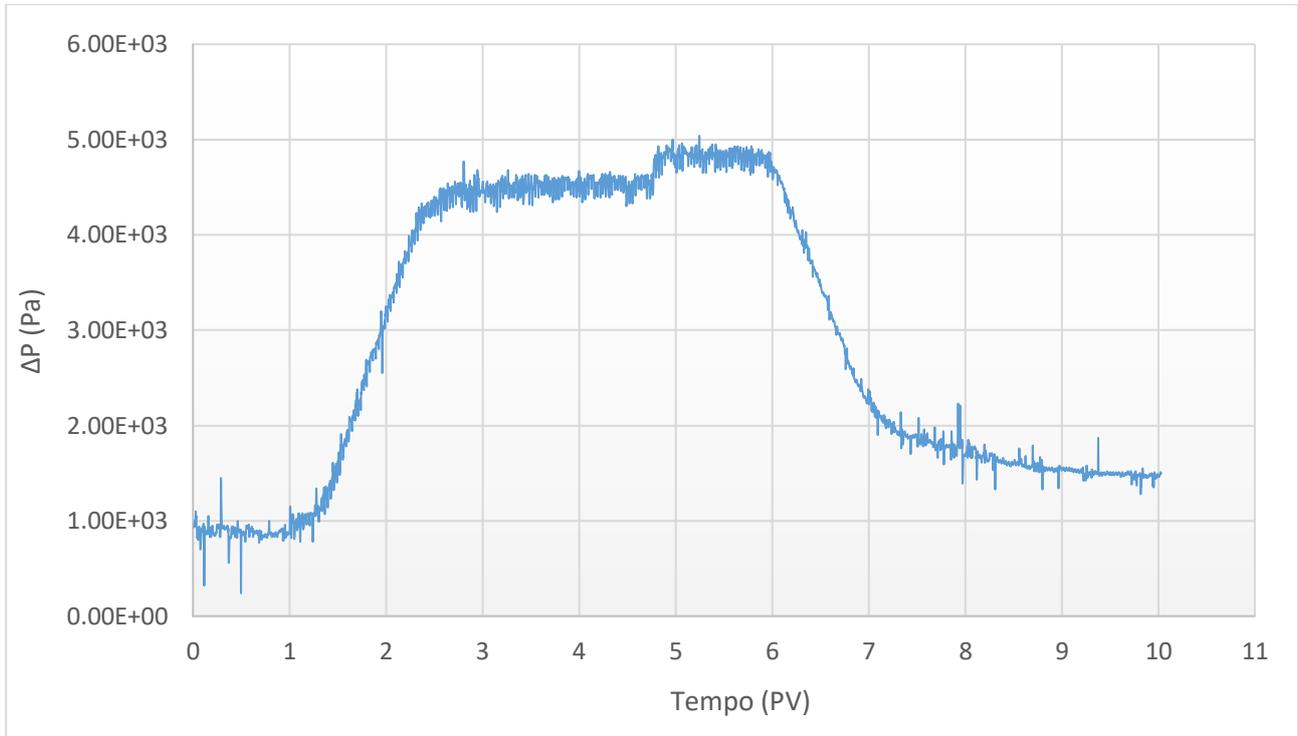


Figura A1. Curva di pressione – prova $Q_{int} C_{CMC30}=4$ g/l.

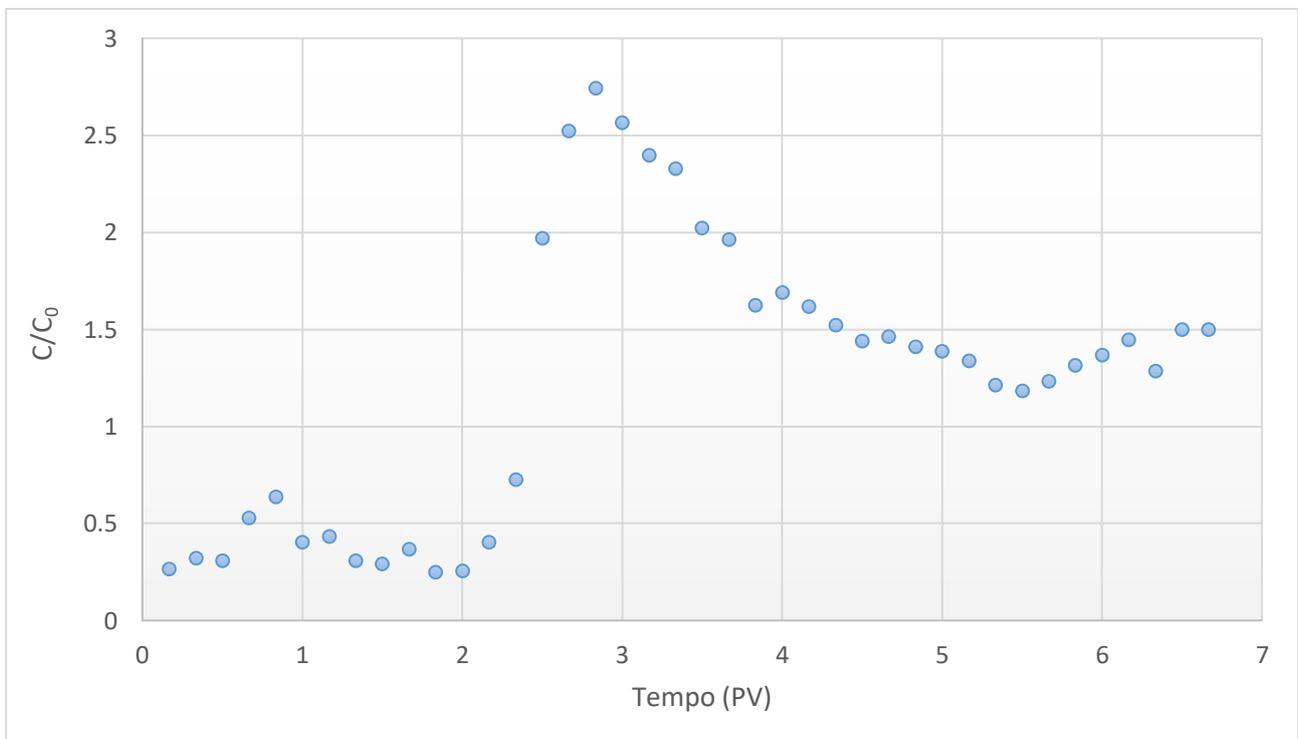


Figura A2. Curva di breakthrough – prova $Q_{int} C_{CMC30}=4$ g/l.

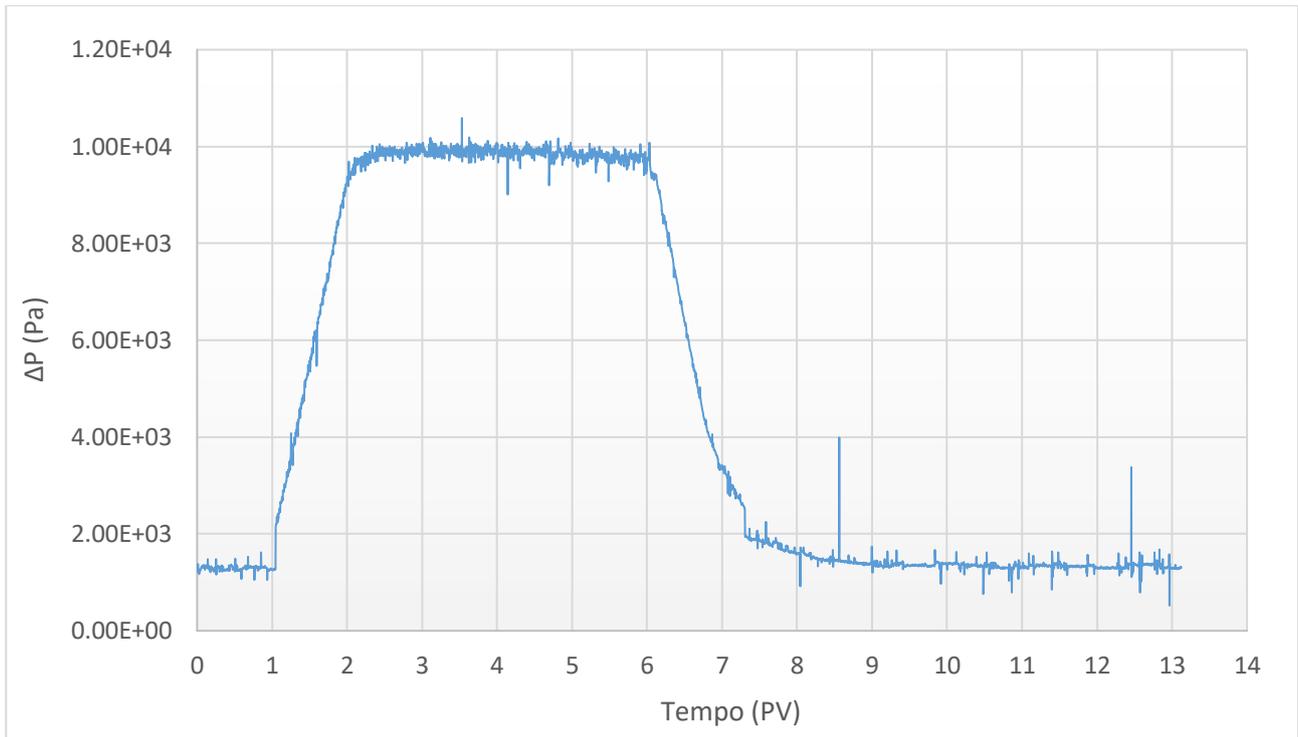


Figura A3. Curva di pressione – prova $Q_{int} C_{CMC30}=10$ g/l.

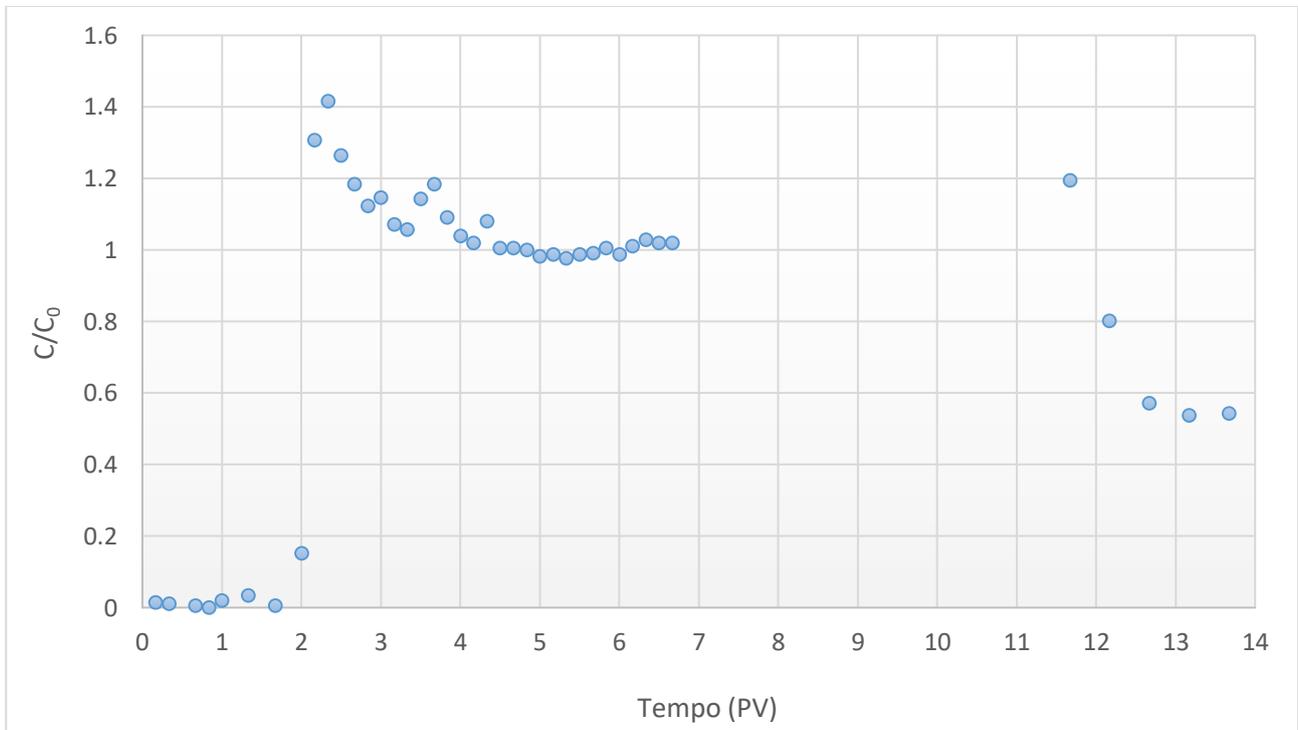


Figura A4. Curva di breakthrough – prova $Q_{int} C_{CMC30}=10$ g/l.

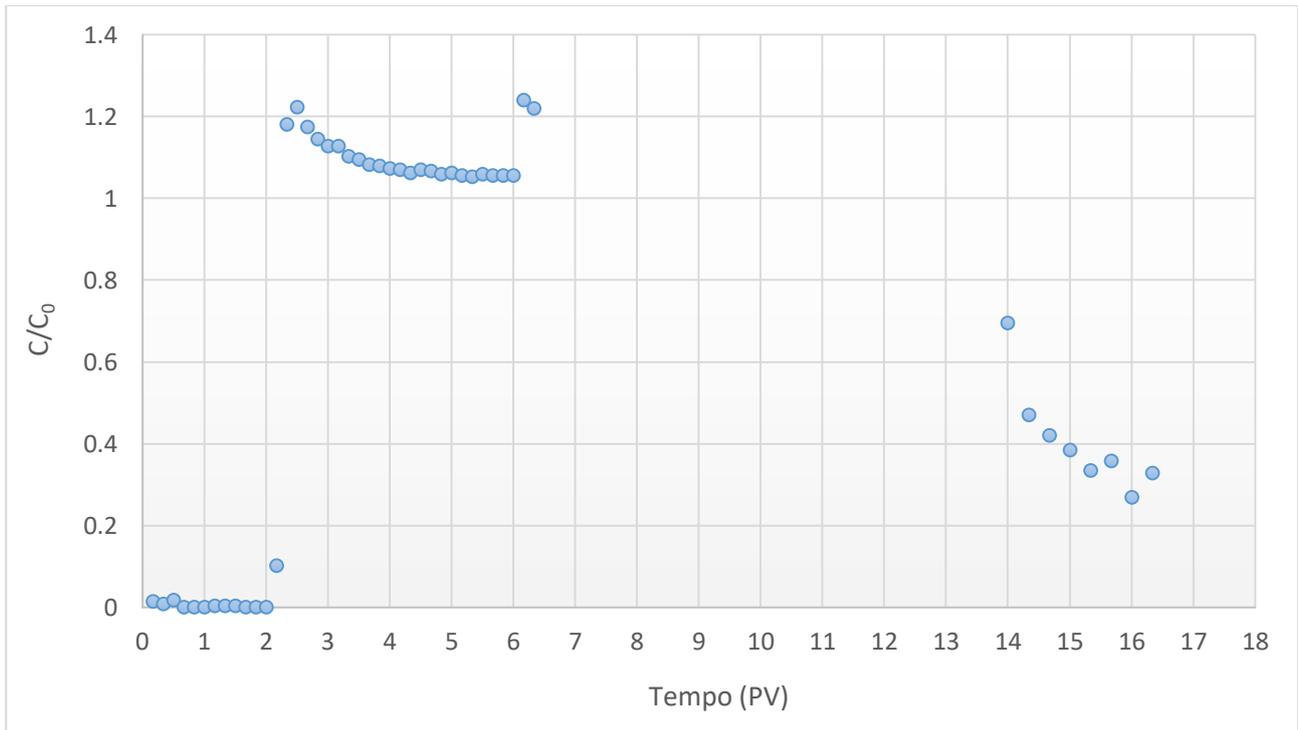


Figura A5. Curva di breakthrough – prova $Q_{int} C_{CMC30}=15$ g/l.

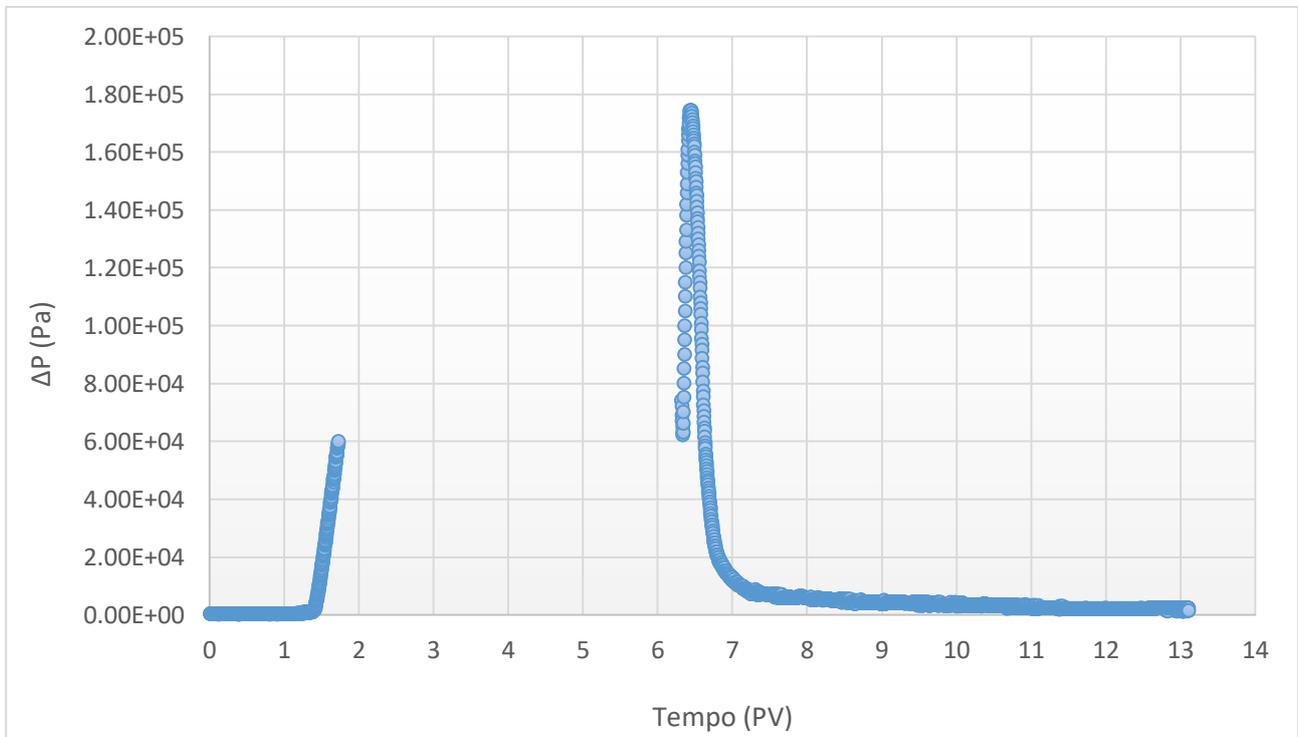


Figura A6. Curva di pressione – prova $Q_{int} C_{CMC30}=50$ g/l.

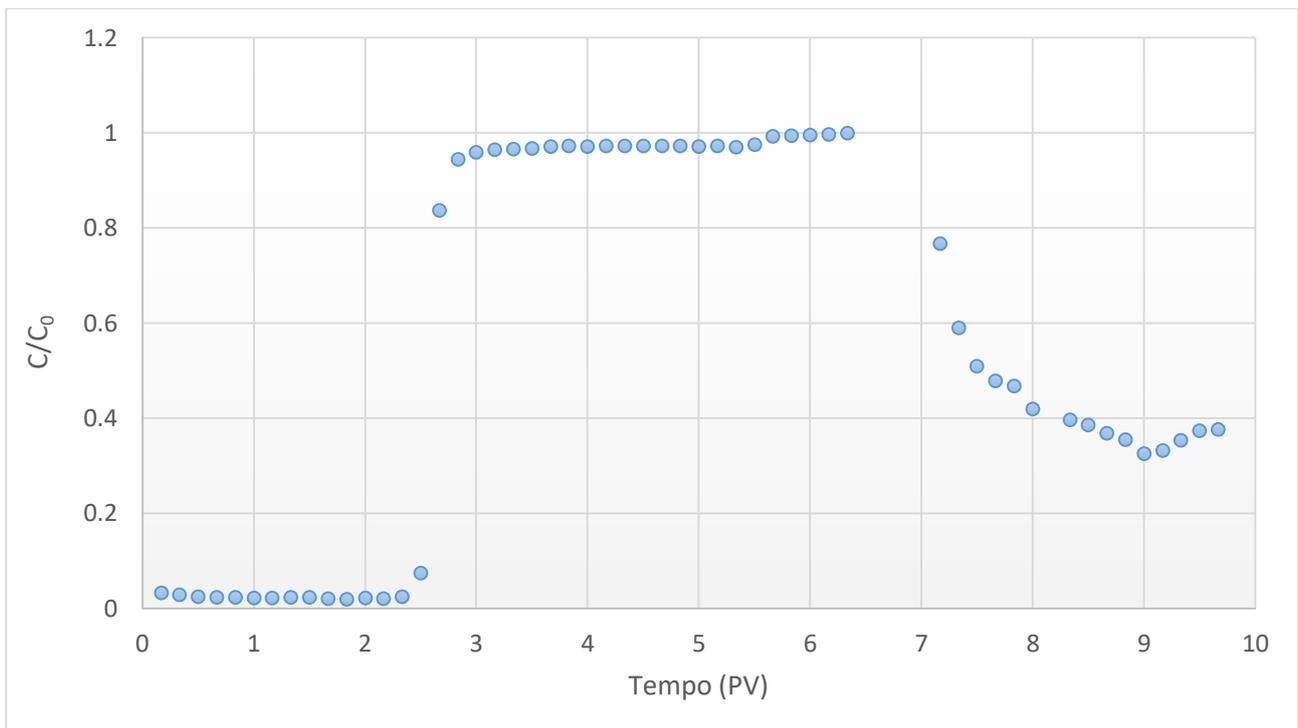


Figura A7. Curva di breakthrough – prova $Q_{int} C_{CMC30} = 50 \text{ g/l}$.

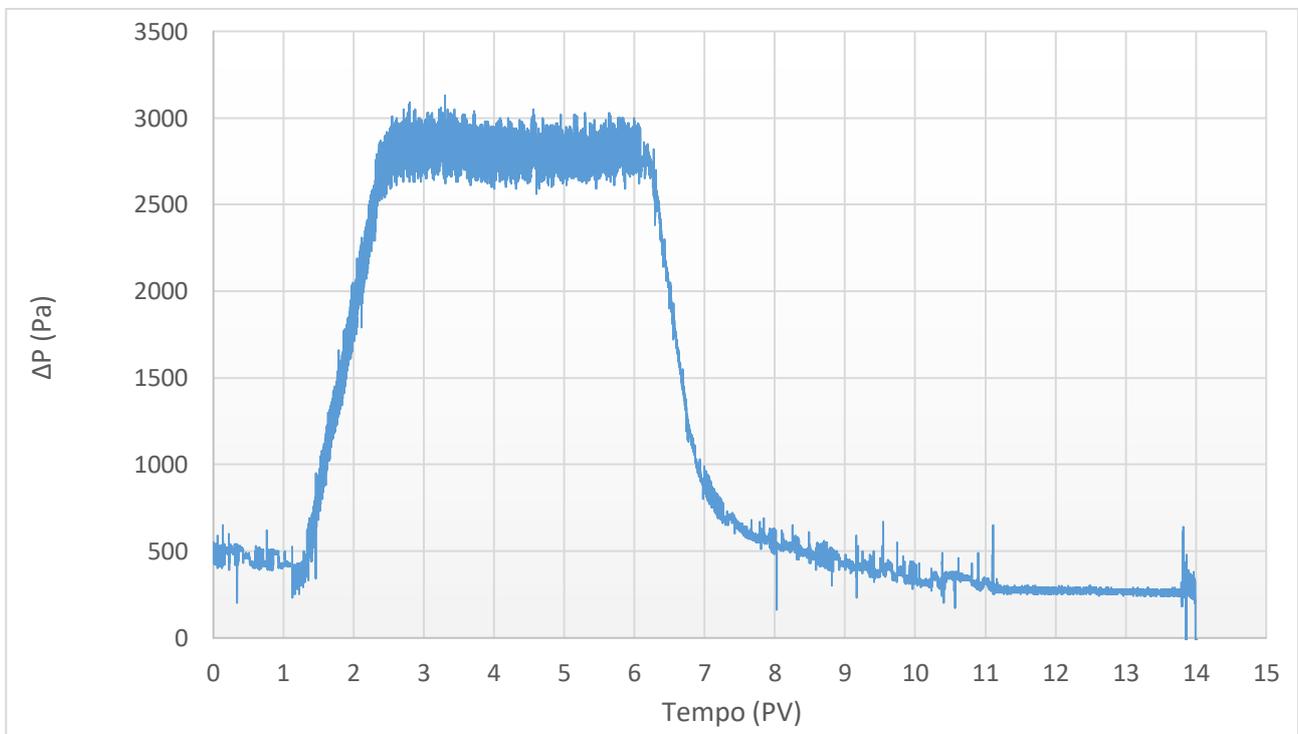


Figura A8. Curva di pressione – prova $Q_{low} C_{CMC30} = 10 \text{ g/l}$.

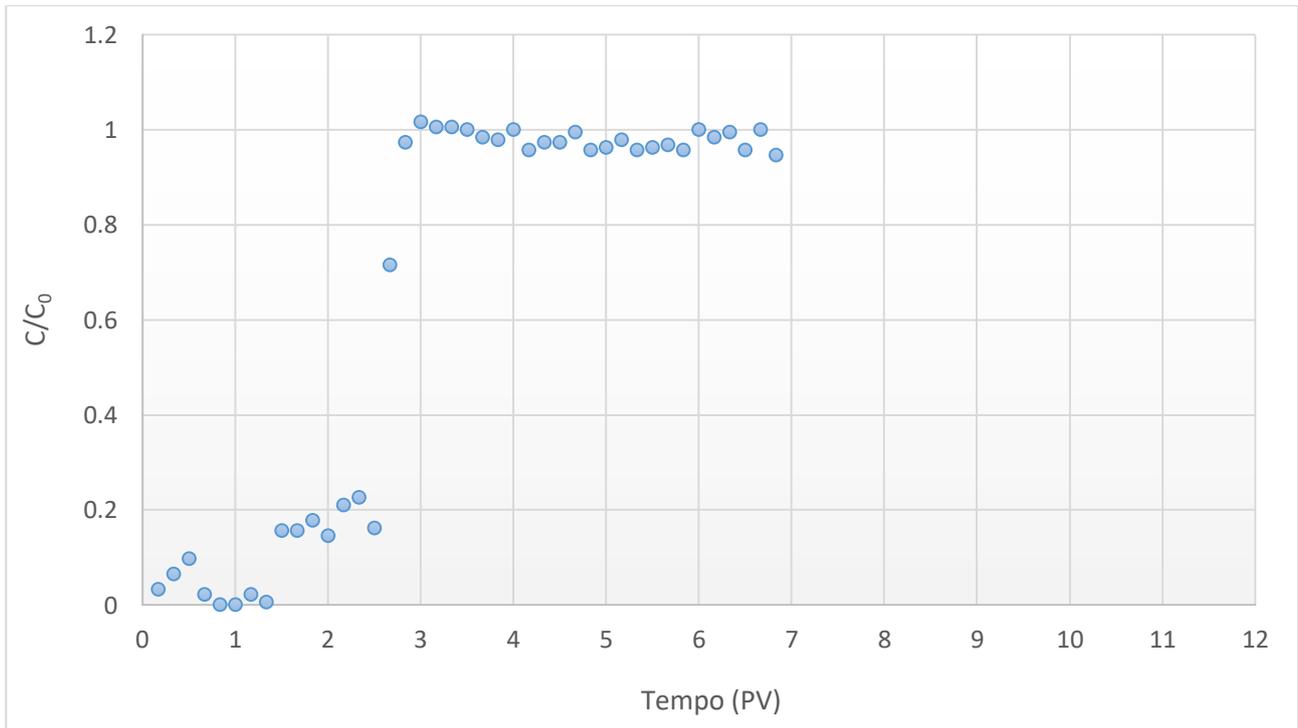


Figura A9. Curva di breakthrough – prova Q_{low} $C_{CMC30}=10$ g/l.

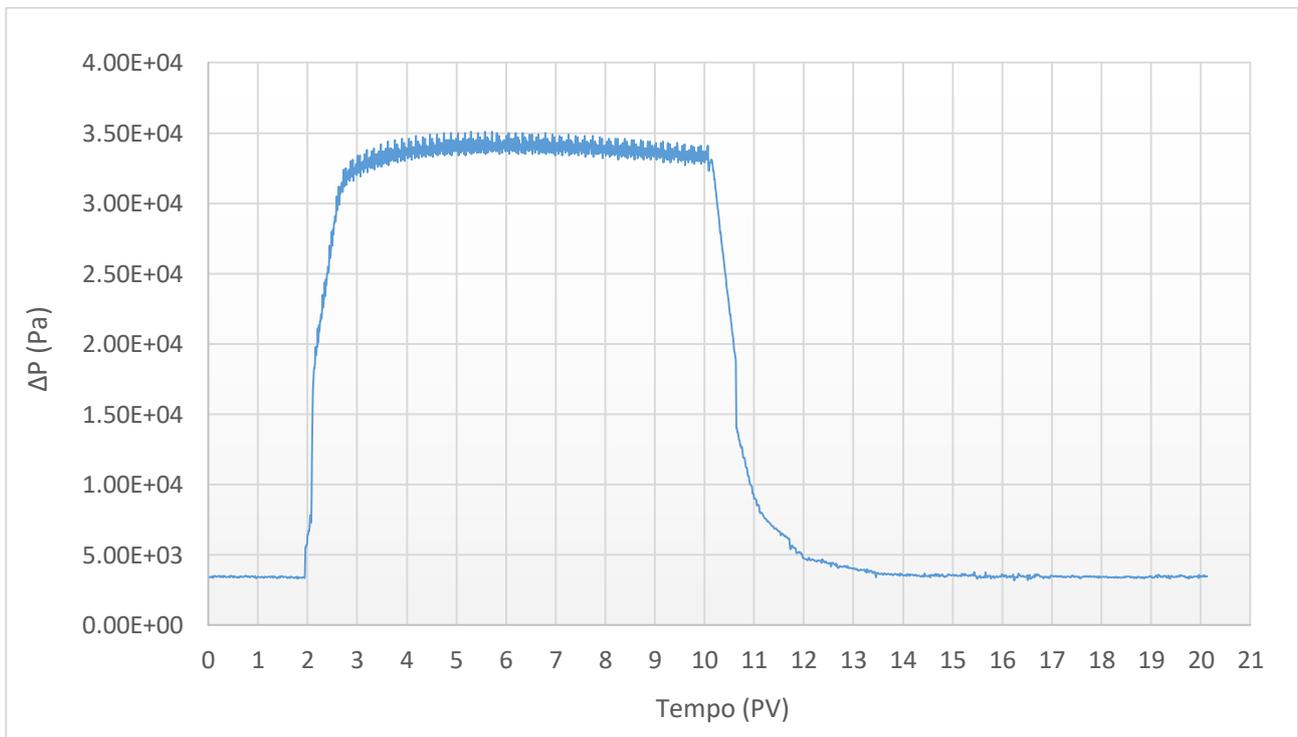


Figura A10. Curva di pressione – prova Q_{high} $C_{CMC30}=10$ g/l.

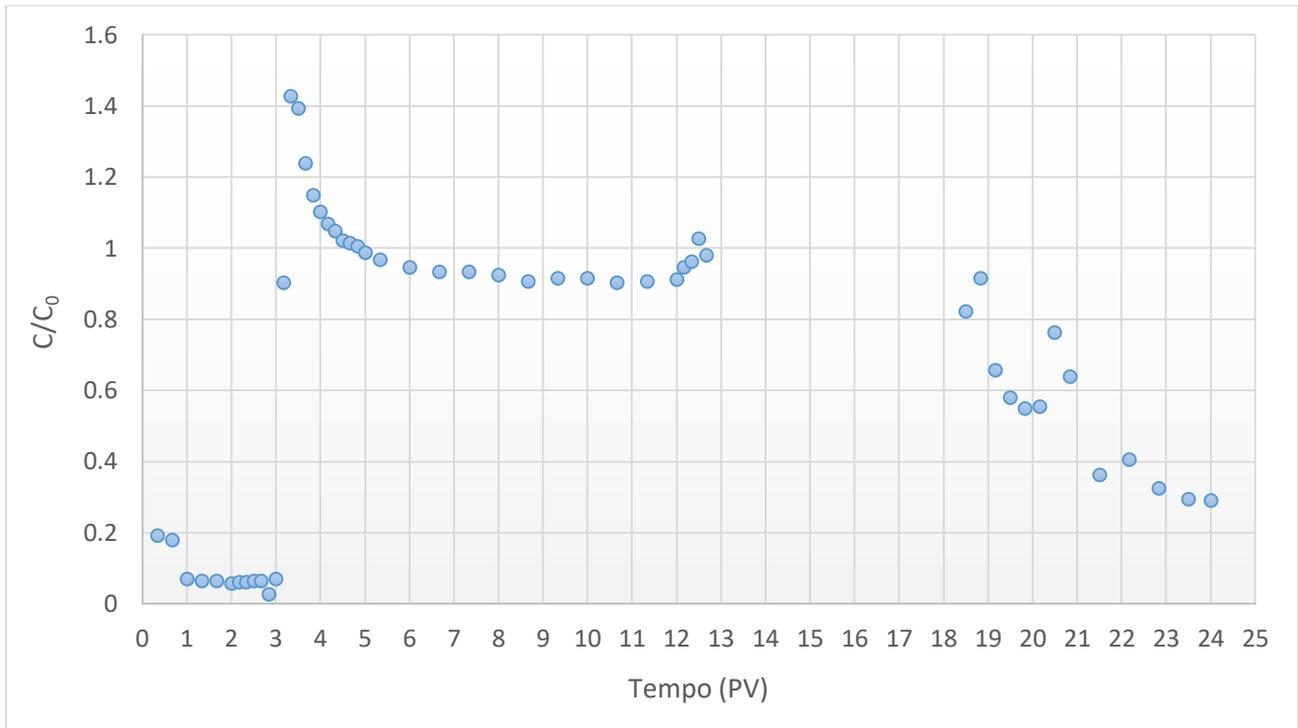


Figura A11. Curva di breakthrough – prova Q_{high} $C_{CMC30}=10$ g/l.

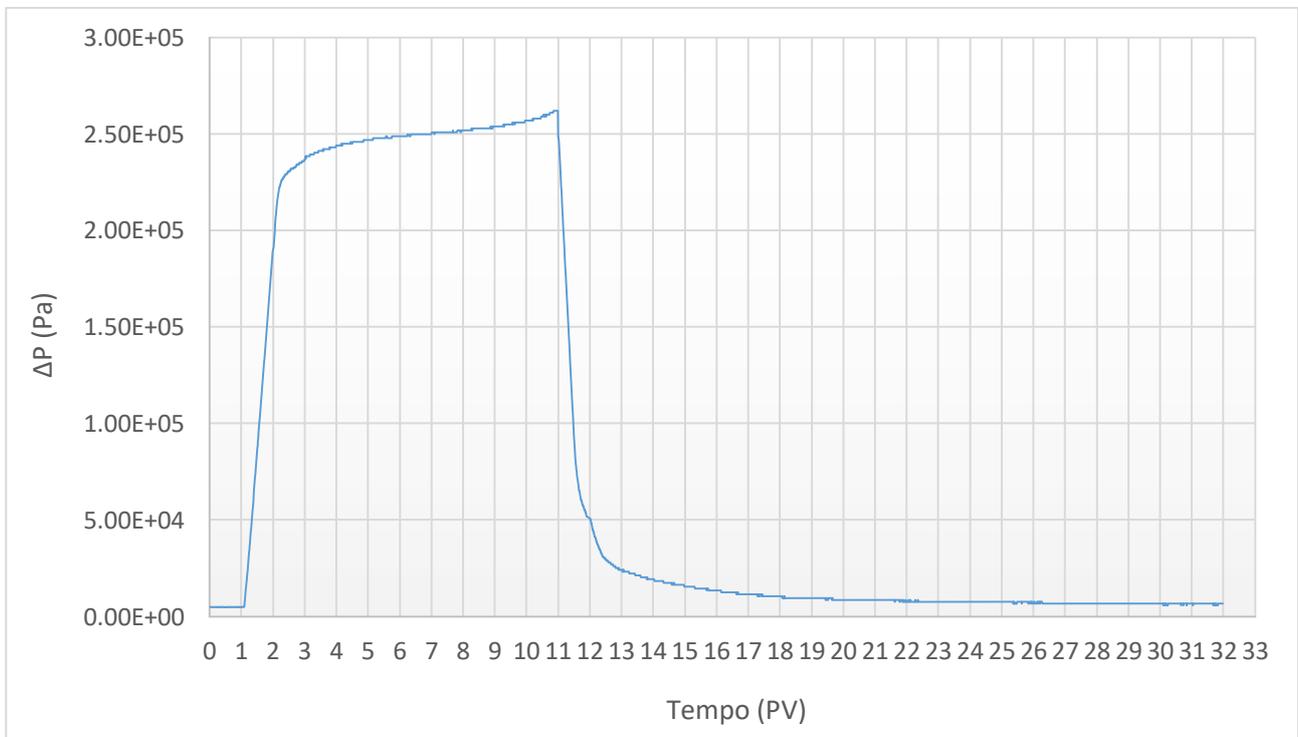


Figura A12. Curva di pressione – prova Q_{high} CMC+Fe.

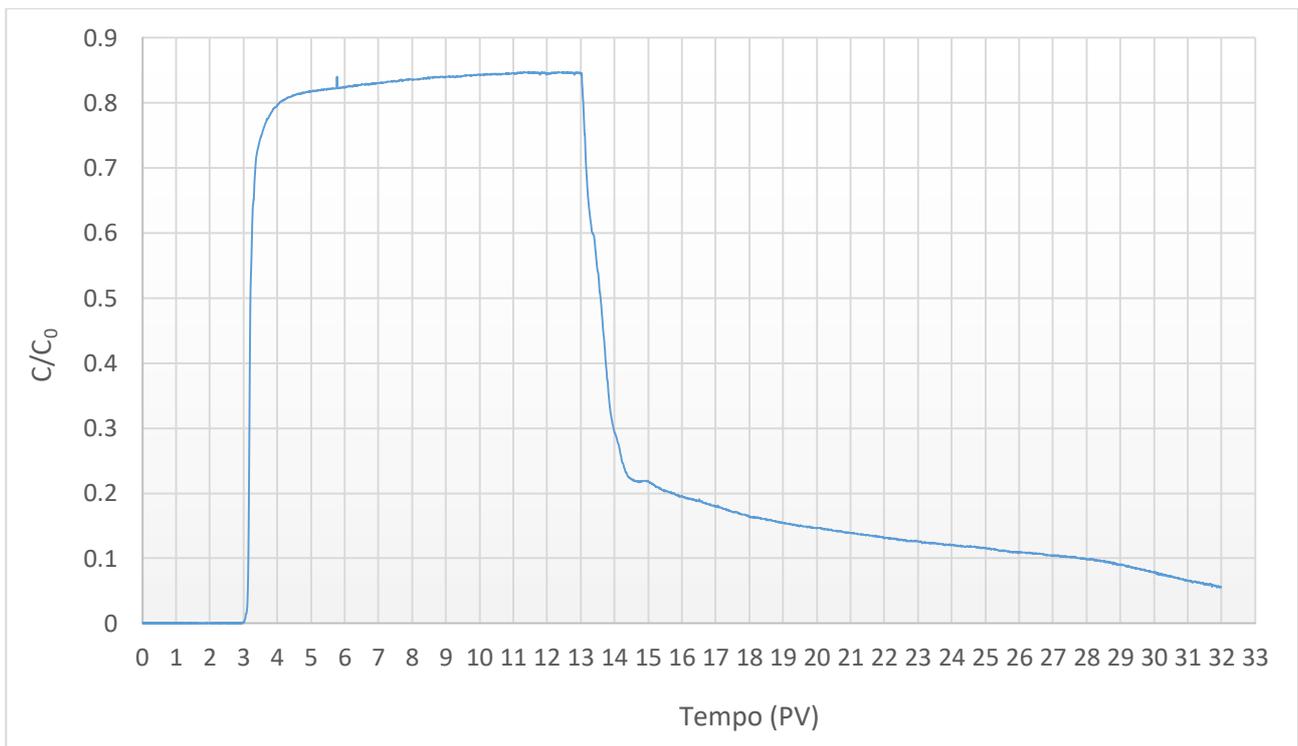


Figura A13. Curva di breakthrough – prova Q_{high} CMC+Fe.

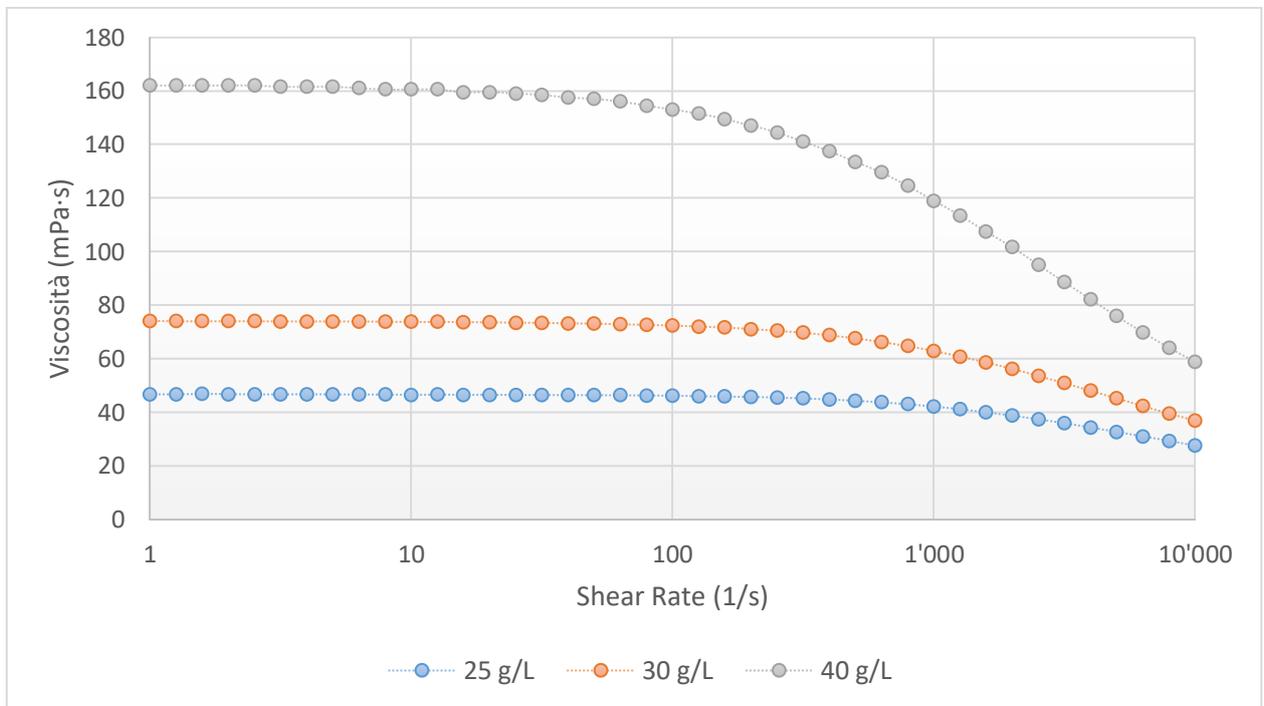


Figura A14. Curve reologiche CMC 30 a $C=25, 30, 40$ g/l.

Bibliografia

- Arnold, W. A. & Roberts, A. L., 2000. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. *Environmental Science & Technology*, Issue 34, pp. 1794-1805.
- Bear, J., 1988. Dynamics of Fluids in Porous Media.. In: *DoverBooks on Physics and Chemistry*.. Dover, New York: s.n.
- Benchabane, A. & Bekkour, K., 2008. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid Polym Sci*, Issue 286, pp. 1173-1180.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N., 2002. Transport Phenomena. *2nd edn. Wiley*.
- Buffa, S. B., 2011. *Prove di trasporto di microparticelle di ferro zerovalente in mezzi porosi saturi*. s.l.:Politecnico di Torino.
- Comba, S. & Sethi, R., 2009. Stabilization of Highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum.. *Water Research*, Issue 43, pp. 3717-3726.
- Cross, M. M., 1965. Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems.. *J. Colloid Sci.*, Issue 20, pp. 417-437.
- Cundy, A., Hopkinson, L. & Whitby, R., 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Science of the Total Environment*, Issue 400, pp. 42-51.
- Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. & O'Connor, C. J., 2004. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *American Chemical Society*, Issue 104, pp. 3893-3946.
- Dalla Vecchia, E., Luna, M. & Sethi, R., 2009. Transport in Porous Media of Highly Concentrated Iron Micro- and Nanoparticles in the Presence of Xanthan Gum. *Environmental Science & Technology*, Issue 43, pp. 8942-8947.
- Di Molfetta, A. & Sethi, R., 2006. Clamshell excavation of a permeable reactive barrier. *Environmental Geology*.
- Di Molfetta, A. & Sethi, R., 2012. *Ingegneria degli acquiferi*. s.l.:Springer-Verlag.
- Edali, M., Esmail, N. & Vatistas, G. H., 2001. Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, Issue 79, pp. 1787-1801.
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. & Williams, R. A., 1995. Particle deposition and aggregation: measurements, modeling and simulation. *Buuterworth-Heineman*.
- Fritz, G., Schaedler, V., Willenbacher, N. & Wagner, N. J., 2002. Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions.. *Langmuir*, Issue 18, pp. 6381-6390.
- Gastone, F., 2014. *Guar gum improves the stability and the mobility of iron microparticles for groundwater remediation*. Torino: Dottorato in Ing. per l'Ambiente Naturale e Costruito.
- Gastone, F., Tosco, T. & Sethi, R., 2014. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 1): Porous medium rheology and guar gum-induced clogging. *Journal of Contaminant Hydrology*.
- Ghannam, M. T. & Esmail, M. N., 1997. Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *Journal of applied polymer science*, pp. 289-301.
- Gillham, R. W. & O'Hannessin, S. F., 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water*, Issue 32, pp. 958-967.

- He, F. & Zhao, D., 2005. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science & Technology*, Issue 39, pp. 3314-3320.
- He, F. & Zhao, D., 2007. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environmental Science & Technology*, Issue 41, pp. 6216-6221.
- He, F., Zhao, D., Liu, J. & Roberts, C. B., 2007. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *American Chemical Society*, Issue 46, pp. 29-34.
- Horinek, D., 2014. DLVO Theory. In: *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. s.l.:Springer New York, pp. 343-346.
- Kao, C. M. et al., 2003. Remediation of PCE-contaminated aquifer by an in situ two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies.. *Water Research*, Issue 37, pp. 27-38.
- Khaled, B. & Abdelbaki, B., 2012. Rheological and electrokinetic properties of carboxymethylcellulose-water dispersions in the presence of salts. *International Journal of Physical Sciences*, 7(11), pp. 1790-1798.
- Klass, N., 2014. Chemical Remediation Methods. Lecture: Contaminated site remediation and investigation technologies (RemTech): in-situ thermal remediation technologies.
- Koschitzky, H. P. & Trötschler, O., 2014. *Introduction and overview: in-situ thermal remediation technologies. Lacture: Contaminated sites remediation and investigation technologies (RemTech): in-situ thermal remediation technologies*. s.l.:VEGAS, University of Stuttgart.
- Kulicke, W. M. et al., 1996. Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. *Polymer*, pp. 2723-2731.
- Liu, W.-H., Yu, T. L. & Lin, H.-L., 2007. Shear thickening behavior of dilute poly (diallyl dimethyl ammonium chloride) aqueous solutions. *Polymer*, Issue 14, pp. 4152-4165.
- Liu, Y. et al., 2005. TCE dechlorination rates, pathway and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environmental Science & Technology*, Issue 39, pp. 1138-1145.
- Lopez, X., Valvatne, P. H. & Blunt, M. J., 2003. Predictive network modeling of single-phase non-Newtonian flow in porous media.. *J. Colloid Interface Sci.*, Issue 264, pp. 256-265.
- Malvern, 2012. Malvern Instruments. *Mastersizer Manual 2000*.
- Matheson, L. J. & Tratnyek, P. G., 1994. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, Issue 28, pp. 2045-2053.
- Mondino, F., 2017. *Analisi di rischio di nanoparticelle in falda*. s.l.:s.n.
- Mueller, N. et al., 2012. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Issue 19, pp. 550-558.
- O'Melia, C. R. & Stumm, W., 1967. Theory of water filtration. *Journal of the America Water Works Association*, Issue 59, pp. 1397-1412.
- Pearson, J. R. A. & Tardy, P. M. J., 2002. Models for flow of non-Newtonian and complex fluids through porous media.. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, Issue 102, pp. 447-473.
- Perrin, C. L., Tardy, P. M. J., Sorbie, K. S. & Crawshaw, J. C., 2006. Experimental and modeling study of Newtonian and non-Newtonian fluid flow in pore network micromodels.. *J. Colloid Interface Sci.*, Issue 295, pp. 542-550.
- Riddick, T. M., 1968. Control of colloid stability through zeta potential. *Zeta Meter, Inc.*, p. 372.

- Rowe, R. C., Sheskey, P. J. & Owen, S. C., 2006. Handbook of pharmaceutical excipients. *Pharmaceutical Press*, p. 918.
- Schrick, B., Hydutsky, B. W., Blough, J. L. & Mallouk, T. E., 2004. Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater.. *Chem. Mater.*, Issue 16, pp. 2187-2193.
- Shimmin, R. G., Schoch, A. B. & Braun, P. V., 2003. Polymer size and concentration effects on the size of gold nanoparticles capped by polymeric thiols. *American Chemical Society*, Issue 20, pp. 5613-5620.
- Sorbie, K. S., 1991. Polymer-Improved Oil Recovery. Blackie. *CRC Press, Glasgow*.
- Sorbie, K. S., Clifford, P. J. & Jones, E. R. W., 1989. The rheology of pseudoplastic fluids in porous media using network modeling. *J. Colloid Interface Sci.*, Issue 130, pp. 508-534.
- Taylor, K. C. & Nasr-El-Din, H. A., 1998. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: a literature review. *J. Pet. Sci. Eng.*, Issue 19, pp. 265-280.
- Tiriferri, A., Chen, K. L., Sethi, R. & Elimelech, M., 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of Guar gum.. *Journal of Colloid and Interfacial Science*, Issue 324, pp. 71-79.
- Tiriferri, A. & Sethi, R., 2009. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by Guar gum. *Journal of Nanoparticle Research*, Issue 11, pp. 635-645.
- Tosco, T., 2010. *Modelling the transport of iron-based colloids in saturated porous media*. Torino: Politecnico di Torino.
- Tosco, T., Coisson, M., Xue, D. & Sethi, R., 2012. Zerovalent iron nanoparticles for groundwater remediation: surface and magnetic properties, colloidal stability, and perspectives for field application. In: *Chiolerio, A., A.P. (Eds.), Nanoparticles Featuring Electromagnetic Properties: From Science to Engineering. Research Signpost, Kerala*, pp. 201-203.
- Tosco, T., Gastone, F. & Sethi, R., 2014. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 2): Iron transport tests and modeling in radial geometry. *Journal of Contaminant Hydrology*, Issue 166, pp. 34-51.
- Tosco, T., Marchisio, D. L., Lince, F. & Sethi, R., 2013. Extension of the Darcy–Forchheimer Law for Shear-Thinning Fluids and Validation via Pore-Scale Flow Simulations. *Transp Porous Med.*, Issue 96, pp. 1-20.
- Tosco, T., Papini, M. P., Viggì, C. C. & Sethi, R., 2014. Nanoscale iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*, Issue 77, pp. 10-21.
- Tosco, T. & Sethi, R., 2010. Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media. A modeling approach. *Environmental Science & Technology.*, Issue 44, pp. 9062-9068.
- Tosco, T., Tiriferri, A. & Sethi, R., 2009. Ionic Strength Dependent Transport of Microparticles in Saturated Porous media: Modeling Mobilization and Immobilization Phenomena under Transient Chemical Conditions.. *Environmental Science & Technology.*, Issue 43, pp. 4425-4431.
- Tratnyek, P., Johnson, R. & Brown, R., 2012. *In situ chemical reduction for source remediation*. s.l.:s.n.
- Tufenkji, N. & Elimelech, M., 2004. Correlation equation for predicting single collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environmental Sci. Technol.*, Issue 38, pp. 529-536.
- Vanzetti, C., Gianoglio, N. & Sesia, E., 2016. *Studio sulla contaminazione diffusa da solventi clorurati nelle acque sotterranee*, Torino: Arpa - Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale.

- Varadhi, S. N. et al., 2005. Full-scale nanoiron injection for treatment of groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons. *Proceedings of GTI Natural Gas Technologies 2005: What's New and What's Next*.
- Wang, C.-B. & Zhang, W.-x., 1997. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*, Issue 31, pp. 2154-2156.
- Yao, K., Habibian, M. T. & O'Melia, C. R., 1971. Water and waste water filtration: concepts and applications. *Environmental Scientific Technology*, Issue 5, pp. 1105-1112.
- Zhou, Y. et al., 2005. Synthesis of novel stable nanometer-sized metal (M=Pd, Au, Pt) colloids protected by a π -conjugated polymer. *Langmuir*, Issue 40, pp. 277-283.