

POLITECNICO DI TORINO

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

Tesi di Laurea Magistrale

Modellazione 3D del trasporto di particelle colloidalì per la nanoremediation di acquiferi contaminati



Relatore

Prof. Rajandrea Sethi

Correlatori

Dott. Carlo Bianco

Prof.ssa Tiziana Tosco

Candidata

Natalia Ferrantello

Luglio 2018

*A Vito, Cettina, Elena
e Giuseppe.*

“Da qualche parte, qualcosa di incredibile è in attesa di essere scoperto.”
Carl Sagan

INDICE

Introduzione	- 10 -
1. I fenomeni di trasporto	- 14 -
1.1. La teoria DLVO	- 14 -
1.1.1. Gli effetti della forza ionica	- 17 -
1.2. Single collector removal efficiency	- 18 -
1.3. La stabilizzazione delle sospensioni colloidali	- 20 -
1.3.1. La stabilizzazione sterica o elettrosterica.....	- 20 -
1.3.2. La stabilizzazione cinetica.....	- 21 -
1.4. Il trasporto nei mezzi porosi	- 22 -
1.4.1. L'intasamento del mezzo poroso	- 25 -
2. La modellazione del trasporto nei mezzi porosi.....	- 27 -
2.1. Il modello di trasporto	- 27 -
1.2. Forza ionica variabile	- 30 -
3. I software nella modellazione 1D e 3D	- 33 -
3.1. I codici numerici MNMs 2018 e MNM3D	- 34 -
3.2. L'implementazione delle equazioni di trasporto su Feflow	- 38 -
4. Le prove in colonna	- 43 -
4.1. Il modello numerico.....	- 43 -
4.2. Le simulazioni con forza ionica costante	- 46 -
4.3. La simulazione della cinetica di blocking	- 48 -
4.4. Il confronto tra le curve di Breakthrough	- 50 -
4.5. Le simulazioni con forza ionica variabile	- 52 -
5. Il Large Scale Container	- 56 -
5.1. Le caratteristiche del container	- 57 -
5.2. L'implementazione del dominio in Feflow	- 58 -
5.3. Il Whole tracer test	- 62 -
5.4. L'Injection test	- 67 -
5.4.1. La derivazione dei parametri cinetici	- 68 -
5.4.2. L'implementazione del trasporto.....	- 71 -
Conclusioni	- 80 -
Bibliografia	- 82 -
Allegato I	- 86 -
Allegato II	- 91 -

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1 – Approssimazione geometrica per il calcolo delle interazioni particella-particella e particella-mezzo poroso secondo la teoria DLVO (C. Bianco 2017).....	- 15 -
Figura 1.2 – Profilo del potenziale di interazione colloide-grano sabbioso: profilo completamente repulsivo (a), profilo con i minimi primario e secondario (b), profilo completamente attrattivo (c).....	- 16 -
Figura 1.3 – Andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza dalla particella (Guidotti 2007).	- 17 -
Figura 1.4 – Effetti della forza ionica sul profilo di energia potenziale.....	- 18 -
Figura 1.5 – I tre meccanismi di deposizione delle particelle (Messina, Marchisio e Sethi 2015).....	- 19 -
Figura 1.6 – Effetti della stabilizzazione sterica sul profilo di energia potenziale (T. Tosco 2010).....	- 21 -
Figura 1.7 – Struttura chimica della Gomma di Guar (a sinistra) e della Gomma di Xantano (a destra)	- 21 -
Figura 1.8 – Curva reologica sulla viscosità μ in funzione dello sforzo di taglio γ	- 22 -
Figura 1.9 – Meccanismi che caratterizzano il trasporto colloidale: filtrazione meccanica (a), straining (b), blocking (c), ripening (d) (T. Tosco 2010).	- 24 -
Figura 1.10 – Rappresentazione qualitativa del clogging del mezzo poroso: porosità iniziale $\epsilon_f + \epsilon_c$ e dalla frazione in volume ϵ_s relativa alle particelle in fase solida (b) (T. Tosco 2010).....	- 26 -
Figura 2.1 – Andamenti in scala logaritmica del coefficiente di attachment ka (a sinistra), di detachment kd (al centro) e $smax$ (a destra) in funzione della forza ionica (Tiraferri, Tosco e Sethi 2011).	- 32 -
Figura 3.1 – Screenshot del calcolo dei profili DLVO in MNMs (Bianco, Tosco e Sethi 2018)..	- 35 -
Figura 3.2 – Screenshot del calcolo del single collector efficiency in MNMs (Bianco, Tosco e Sethi 2018).....	- 36 -
Figura 3.3 – Dominio in coordinate radiali per l'iniezione di micro-nanoparticelle da un pozzo singolo: la velocità di Darcy decresce all'aumentare della distanza radiale dal pozzo (Bianco, Tosco e Sethi 2018).	- 37 -
Figura 3.4 – Schema dei tools presenti in MNMs.	- 37 -
Figura 3.5 – Screenshot del tool che permette di aggiungere le chemical species in Feflow...	- 40 -
Figura 3.6 – Screenshot del reaction kinetics editor in Feflow.	- 40 -
Figura 3.7 – Screenshot esemplificativo dei termini considerati da Feflow nell'implementazione dell'equazione della degradazione.....	- 41 -
Figura 4.1 – Vista in pianta dell'andamento del carico idraulico nella colonna.....	- 44 -
Figura 4.2 – Rappresentazione tridimensionale dell'andamento del carico idraulico nella colonna.	- 45 -
Figura 4.3 – Sviluppo nel tempo del profilo di concentrazione in un dominio monodimensionale durante un processo di filtrazione meccanica.	- 45 -

Figura 4.4 – Rappresentazione esemplificativa del profilo di concentrazione nella colonna durante un processo di filtrazione meccanica.	- 46 -
Figura 4.5 – Serie temporale della concentrazione di micro-nanoparticelle in ingresso alla colonna.	- 47 -
Figura 4.6 – Curva di Breakthrough ricavata dalla simulazione della cinetica di blocking in condizioni di forza ionica costante.	- 48 -
Figura 4.7 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica di blocking in condizioni di forza ionica costante in MNMs e in Feflow.	- 49 -
Figura 4.8 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica di blocking in condizioni di forza ionica costante secondo Feflow.	- 50 -
Figura 4.9 – Confronto tra le curve di Breakthrough di tutte le simulazioni effettuate in Feflow sul trasporto colloidale attraverso la colonna in condizioni di forza ionica costante.	- 51 -
Figura 4.10 – Serie temporale della concentrazione del sale immesso nella colonna nella simulazione in condizioni di forza ionica variabile nel tempo.	- 52 -
Figura 4.11 – Serie temporale della concentrazione delle micro-nanoparticelle immesse nella colonna nella simulazione in condizioni di forza ionica variabile nel tempo.	- 53 -
Figura 4.12 – Curva di Breakthrough nella simulazione della cinetica lineare reversibile in condizioni di forza ionica variabile nel tempo secondo Feflow.	- 54 -
Figura 4.13 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare reversibile in condizioni di forza ionica variabile nel tempo secondo Feflow.	- 55 -
Figura 5.1 – Large Scale Container (nell'angolo in basso a sinistra) e la stazione di controllo nel centro di ricerca VEGAS a Stuttgart, in Germania (Miyajima 2013).	- 56 -
Figura 5.2 – Distribuzione granulometrica delle due tipologie di sabbie nei tre layers del Large Scale Container (Holzner 2015).	- 57 -
Figura 5.3 – Rappresentazione tridimensionale del dominio del Large Scale Container. I cerchi in nero rappresentano la posizione dei punti di osservazione (Miyajima 2013). ..	- 58 -
Figura 5.4 – Rappresentazione in 3D del modello di acquifero realizzato in Feflow.	- 59 -
Figura 5.5 – Vista in pianta dei pozzi di iniezione nel LSC.	- 59 -
Figura 5.6 – Vista in pianta dell'andamento del carico idraulico in condizioni stazionarie in un acquifero omogeneo costituito da sola sabbia media.	- 60 -
Figura 5.7 – Vista in pianta dell'andamento del carico idraulico in condizioni stazionarie nel Large Scale Container. In giallo è evidenziata la sabbia media.	- 60 -
Figura 5.8 – Vista in pianta della velocità di Darcy in condizioni stazionarie nel LSC.	- 61 -
Figura 5.9 – Rappresentazione in 3D dell'andamento del carico idraulico in condizioni stazionarie nel Large Scale Container. In giallo è evidenziata la sabbia media.	- 61 -
Figura 5.10 – Serie temporale della concentrazione delle micro-nanoparticelle immesse nel LSC dai 12 pozzi di iniezione.	- 62 -
Figura 5.11 – Vista in pianta dei punti di osservazione collocati nel livello 2 del LSC. In rosso sono mostrati i pozzi di iniezione dell'Uranina durante il Whole tracer test.	- 63 -
Figura 5.12 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione di Uranina al termine dell'iniezione.	- 63 -
Figura 5.13 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione di Uranina a 65 ore dall'iniezione.	- 64 -

Figura 5.14 – Vista in sezione delle linee di iso-concentrazione di Uranina a 65 ore dall'iniezione.....	- 64 -
Figura 5.15 – Confronto tra le misure di concentrazione di Uranina e le curve ricavate dalla simulazione del Whole tracer test in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 2bA.....	- 65 -
Figura 5.16 – Confronto tra le misure di concentrazione di Uranina e le curve ricavate dalla simulazione del Whole tracer test in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 4eC.....	- 65 -
Figura 5.17 – Confronto tra le misure di concentrazione di Uranina e le curve ricavate dalla simulazione del Whole tracer test in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 4eE.....	- 65 -
Figura 5.18 – Confronto tra le misure di concentrazione di Uranina e le curve ricavate dalla simulazione del Whole tracer test in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 5eC.....	- 66 -
Figura 5.19 – A sinistra la serie temporale della concentrazione di Goethite immessa nel LSC dai 12 pozzi di iniezione. A destra è raffigurato in nero il pozzo di iniezione nei tre layers del container.	- 67 -
Figura 5.20 – Vista in pianta della velocità di Darcy al termine dell'iniezione di Goethite (8.5 ore).....	- 68 -
Figura 5.21 – Vista in pianta dei punti di osservazione collocati nel livello 2 del LSC. In rosso i pozzi di iniezione della Goethite durante l'Injection test.	- 68 -
Figura 5.22 – Procedimento per la derivazione dei parametri cinetici da impiegare per la simulazione dell'Injection test in Feflow.....	- 69 -
Figura 5.23 – Interpolazione della curva di Breakthrough sperimentale della prova SXIII.....	- 69 -
Figura 5.24 – Interpolazione della curva di Breakthrough sperimentale della prova SXV.	- 70 -
Figura 5.25 – Bilancio di massa fornito da MNMs a valle dell'interpretazione delle prove SXIII (a sinistra) e SXV (a destra). In rosso la percentuale di micro-nanoparticelle in uscita dalla colonna.	- 70 -
Figura 5.26 – Vista in pianta della velocità di Darcy durante l'iniezione di Goethite nel LSC (0.5 ore).	- 72 -
Figura 5.27 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra) e del sale (sotto) al termine dell'iniezione (8.5 ore). In giallo è evidenziata la sabbia media.....	- 72 -
Figura 5.28 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra) e del sale (sotto) a circa 65 ore dall'iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.....	- 73 -
Figura 5.29 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra) e del sale (sotto) a circa 200 ore dall'iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.....	- 73 -
Figura 5.30 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase solida al termine dell'iniezione (8.5 ore). In giallo è evidenziata la sabbia media.	- 74 -
Figura 5.31 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase solida a circa 65 ore dall'iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.	- 74 -

Figura 5.32 – Vista in sezione delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra), della Goethite in fase solida (al centro) e del sale (sotto) al termine dell'iniezione (8.5 ore). In giallo è evidenziata la sabbia media.....	- 75 -
Figura 5.33 – Vista in sezione delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra), della Goethite in fase solida (al centro) e del sale (sotto) a circa 65 ore dall'iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.	- 76 -
Figura 5.34 – Confronto, in corrispondenza dei punti di osservazione 2bA (sopra), 3eD (al centro) e 3eE (sotto), tra i dati sperimentali di concentrazione della Goethite e le curve di concentrazione del soluto conservativo e della Goethite ricavate dalla simulazione dell'Injection test in Feflow. A destra di ciascun grafico è mostrato uno zoom a 48 ore.	- 77 -
Figura 5.35 – Confronto tra la concentrazione di Goethite in fase solida e in fase liquida simulate in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 2dC.....	- 79 -
Figura I.1 – Curva di Breakthrough nella simulazione della cinetica lineare irreversibile. -	86 -
Figura I.2 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare irreversibile su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.....	- 86 -
Figura I.3 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare irreversibile in Feflow. Forza ionica costante.	- 86 -
Figura I.4 – Curva di Breakthrough nella simulazione della cinetica lineare reversibile. Forza ionica costante.	- 7 -
Figura I.5 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare reversibile su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.	- 7 -
Figura I.6 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare reversibile in Feflow. Forza ionica costante.	- 7 -
Figura I.7 – Curva di Breakthrough nella simulazione dei due siti lineari reversibili. Forza ionica costante.	- 7 -
Figura I.8 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nei due siti lineari reversibili su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.....	- 7 -
Figura I.9 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nei due siti lineari reversibili in Feflow. Forza ionica costante.	- 7 -
Figura I.10 – Curva di Breakthrough nella simulazione dei due siti con cinetiche di blocking e lineare reversibile. Forza ionica costante.....	- 7 -
Figura I.11 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nei due siti con cinetiche di blocking e lineare reversibile su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.....	- 7 -
Figura I.12 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nei due siti con cinetiche di blocking e lineare reversibile in Feflow. Forza ionica costante. . -	7 -
Figura I.13 – Curva di Breakthrough nella simulazione della cinetica di ripening. Forza ionica costante.....	- 7 -
Figura I.14 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica di ripening su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.....	- 7 -
Figura I.15 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica di ripening in Feflow. Forza ionica costante.	- 7 -
Figura II.1 – Vista in pianta della distribuzione granulometrica delle due sabbie nei tre layers del Large Scale Container. I blocchi in bianco rappresentano la sabbia grossolana,	

quelli in linea tratteggiata la sabbia media. Le linee in rosso identificano la griglia di campionamento. - 91 -
Figura II.2 - Vista nella sezione longitudinale A-A della distribuzione granulometrica delle due sabbie nel Large Scale Container. I blocchi in bianco rappresentano la sabbia grossolana, quelli in linea tratteggiata la sabbia media. Le linee in rosso identificano la griglia di campionamento..... - 7 -
Figura II.3 – Caratteristiche del pozzo di iniezione della Goethite nell'Injection test. - 7 -

INTRODUZIONE

Un colloide è un sistema eterogeneo costituito da una fase finemente dispersa all'interno di una prevalente, detta disperdente. Se la fase dispersa è costituita da particelle di dimensioni micro- o nanometriche allo stato solido e la fase disperdente è allo stato liquido, il sistema viene detto sospensione colloidale (L'Industria agroalimentare 2015).

Le sospensioni colloidali sono ampiamente diffuse in natura e contengono colloidali come argille, ossidi metallici, sostanze umiche, microorganismi e precipitati minerali. Possono far parte degli esseri animali e vegetali in qualità di liquidi organici naturali come il sangue, il siero delle piante, il latte, ecc.

Negli ultimi anni, lo sviluppo delle nanotecnologie ha condotto all'impiego delle micro- e nanoparticelle nei processi industriali per scopi personali, sanitari, commerciali, militari e alimentari. Esempi di alcuni prodotti sono il burro, la maionese, la colla, l'asfalto, le vernici, i cosmetici e così via. L'applicazione industriale delle sospensioni colloidali, tuttavia, ha come limite la generazione di materiali di scarto di dimensioni micro-nanometriche che possono entrare a contatto con l'ambiente. Basti pensare ad esempio ai sottoprodotti di combustione o alle sostanze reattive che a causa delle perdite di processo o alle disattenzioni da parte dell'uomo finiscono per contaminare il sottosuolo e raggiungere le acque sotterranee (T. Tosco 2010). Queste sostanze non solo possono presentare delle caratteristiche di tossicità come nel caso dei microorganismi e dei virus, ma possiedono anche la capacità di veicolare gli agenti contaminanti costituendo una fonte di pericolo per la salute umana (Bekhit e Hassan 2007). Alcuni studi dimostrano infatti che i contaminanti organici e inorganici tendono a depositarsi sulla superficie dei colloidali a causa della loro elevata superficie specifica e della carica superficiale che li circonda. In letteratura scientifica questo fenomeno prende il nome di *colloids- facilitated contaminant transport* (Ryan e Elimelech 1996).

Se da un lato i processi industriali originano colloidali pericolosi che rappresentano un rischio per l'ambiente e per la salute, recentemente sono stati condotti degli studi che coinvolgono la sintesi di micro- e nanoparticelle ingegnerizzate (*engineered nanoparticles* o NPs) volti a trovare una soluzione al problema della contaminazione dei sistemi acquiferi (Tiraferri e Sethi 2009, Zhang 1993). La peculiarità di questi materiali è legata alle dimensioni nanometriche e all'elevata superficie specifica per unità di massa che risultano essenziali nel campo della bonifica dei siti contaminati (Cook 2009). Nello specifico, le ricerche si sono focalizzate sulla produzione di colloidali altamente reattivi composti da ferro zerovalente (*micro- and nano-zero-valent iron* o M-NZVI) disperso all'interno di sospensioni colloidali utili nella degradazione di alcuni contaminanti e nella rimozione di una ingente quantità di solventi clorurati. In linea generale, quando il ferro è a contatto con composti organici quali metani, etani o eteni clorurati, genera delle reazioni di ossidoriduzione in cui le sostanze alogenate vengono ridotte a semplici idrocarburi grazie all'eliminazione degli ioni cloruro. Nei confronti dei composti inorganici, invece, il ferro

zerovalente presenta ottime caratteristiche di immobilizzazione tramite il processo di adsorbimento (Di Molfetta e Sethi 2012).

I sistemi colloidali di ferro zerovalente possiedono dei vantaggi consistenti rispetto al ferro granulare tipicamente usato nelle barriere reattive permeabili PRBs (Di Molfetta e Sethi 2006): la sospensione può essere direttamente iniettata in corrispondenza della sorgente localizzata di contaminazione, a differenza delle PRBs dove l'intervento avviene esclusivamente sul plume contaminante che la attraversa. Inoltre, le NPs possiedono una maggiore capacità di degradazione legata all'elevata superficie specifica che garantisce una maggiore reattività (Cook 2009). Evidenze sperimentali dimostrano infatti che le nanoparticelle di ferro sono in grado di degradare mediante dealogenazione una quantità superiore di sostanze clorate rispetto al ferro granulare (USEPA-Nanotechnology-White-Paper 2007). Infine, le tecnologie che ricorrono alle sospensioni di ferro zerovalente risultano più vantaggiose anche in termini di fattibilità tecnico-economica (Cook 2009). A differenza delle PRBs, dove gli scavi lunghi e sottili che contengono la barriera possono creare problemi di stabilità oltre che difficoltà in campo tecnico, le sospensioni di NPs richiedono la realizzazione di un pozzo di iniezione la cui profondità dipende dalla posizione della sorgente contaminante. Dal punto di vista economico, invece, il costo dell'iniezione delle nanoparticelle in campo si limita ai costi di realizzazione dell'applicazione, mentre la barriera permeabile prevede a lungo termine un intervento di manutenzione affinché questa non perda le sue capacità reattive a causa di fenomeni di precipitazione, sedimentazione ed intasamento.

Nonostante le ricerche svolte fin ora evidenzino le potenzialità delle NPs sotto diversi aspetti, l'applicazione di un intervento di bonifica a scala reale ha due limitazioni. La prima è legata alle caratteristiche di instabilità di una sospensione colloidale che ostacolano la mobilità delle particelle inficiando il trattamento di bonifica oltre che la progettazione dell'intervento stesso (Tiraferri e Sethi 2009). Il trasporto colloidale attraverso un mezzo poroso viene infatti condizionato dalle dimensioni delle particelle e dalla loro superficie specifica. In funzione di questi due parametri i colloidi possono caricare elettrostaticamente la loro superficie adsorbendo gli ioni presenti in fase liquida e generare così la nascita di energie di interazione con il mezzo poroso (chiamato anche collettore) o tra le particelle stesse. Le interazioni particella-matrice solida e particella-particella originano meccanismi fisico-chimici di interazione che producono fenomeni di *attachment* e *detachment* (deposizione e rilascio) dei colloidi nei confronti dei grani dell'acquifero e fenomeni di aggregazione tra i colloidi stessi che causano la loro precipitazione (T. Tosco 2010). L'aggregazione e la sedimentazione delle particelle influenzano la mobilità della sospensione e la sua stabilità. In quest'ambito, alcuni studi hanno provato che le cinetiche di scambio di massa tra le particelle ed il mezzo poroso dipendono fortemente dai parametri geochimici dell'acqua, specialmente in termini di forza ionica (Tiraferri, Tosco e Sethi 2011, Tosco, Tiraferri e Sethi 2009). In più, i colloidi possono essere soggetti ai fenomeni fisici che dipendono dal rapporto tra le dimensioni

dei grani dell'acquifero e della particella stessa. Il meccanismo fisico prevalente è la filtrazione meccanica.

Il secondo problema, connesso al primo, si riferisce ai costi da affrontare nel caso in cui si voglia condurre una iniezione in campo allo scopo di studiare il trasporto colloidale in un acquifero. I costi di una applicazione di questo tipo sono ingenti e devono essere associati alle lunghe tempistiche di esecuzione della prova ed elaborazione dei risultati. Per ovviare a questo problema, gli autori hanno indirizzato le loro ricerche verso lo sviluppo di tools analitici e numerici volti alla modellazione del comportamento delle micro- e nanoparticelle nei mezzi porosi (Simunek, et al. 2005, Tosco e Sethi 2009). A causa dell'elevata complessità dei fenomeni in gioco, i primi modelli sviluppati per la simulazione del trasporto colloidale si limitano all'applicazione a scale ridotte e geometrie semplici. Tali condizioni semplificate vengono create in laboratorio nei cosiddetti test in colonna. Nonostante le prove in colonna siano essenziali per la comprensione dei meccanismi che sorgono durante il trasporto delle particelle, esse risultano insufficienti per le applicazioni a scale più ampie. Per questo motivo, gli studi più recenti sono indirizzati verso lo sviluppo di modelli tridimensionali che consentano di riscalare i risultati delle prove di laboratorio a domini complessi.

La modellazione 3D è particolarmente vantaggiosa poiché, specialmente nella fase di progettazione dell'intervento di bonifica, permette di determinare il raggio di influenza della sospensione colloidale, individuare le portate di iniezione che ottimizzano il trattamento, prevedere il comportamento di colloidali naturali in falda, la loro distribuzione nel sottosuolo e altri importanti parametri di progetto. Consente inoltre di testare ipotesi e definire possibili scenari di applicazione della *nanoremediation* alla scala reale, riducendo il numero di test pilota richiesti in fase di progettazione e permettendo di ridurre le tempistiche e i costi globali associati alla bonifica del sito.

L'obiettivo di questa tesi, sviluppata nell'ambito del progetto NANOREM EU FP7 e REGROUND H2020, consiste nell'implementazione delle equazioni di trasporto delle micro-nanoparticelle in geometrie tridimensionali e domini complessi allo scopo di supportare la progettazione di interventi di *nanoremediation* alla scala reale. A tale scopo, nel presente lavoro di tesi, le equazioni che governano il trasporto di colloidali in mezzi porosi 1D e 3D sono implementate nell'interfaccia grafica del software Feflow. Vengono quindi riprodotti alcuni esperimenti in modo da validare il software nella simulazione del trasporto colloidale superando le limitazioni imposte dai codici generalmente impiegati MNMs e MNM3D.

MNMs 2018 (*Micro- and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model suite*) è un codice numerico recentemente sviluppato dal Politecnico di Torino per la simulazione del trasporto di micro e nanoparticelle in mezzi porosi 1D e per la simulazione di iniezioni pilota di particelle da pozzi singoli in presenza di condizioni al contorno semplificate (Bianco, Tosco e Sethi 2018). Esso è stato ampiamente validato con dati sperimentali ricavati da test di laboratorio. L'estensione di MNMs 2018 a geometrie tridimensionali è

MNM3D, un modello numerico che può essere utilizzato per simulare il trasporto di micro e nanoparticelle in domini complessi (Bianco, Tosco e Sethi 2016).

Feflow (*Finite Element subsurface FLOW system*) appartiene ai più avanzati codici numerici impiegati per la simulazione dei processi di flusso e trasporto in geometrie tridimensionali e domini complessi, in condizioni sature o a saturazione variabile (MIKE by DHI Software Product flyer).

La parte iniziale della tesi espone la trattazione teorica inerente al trasporto delle micro- e nanoparticelle in un acquifero, approfondendo i concetti di energia di interazione e gli effetti che la forza ionica produce, di stabilità della sospensione colloidale ed esaminando i meccanismi di interazione che possono verificarsi.

Il secondo capitolo analizza le formulazioni matematiche proposte dagli autori per modellizzare i fenomeni fisici e fisico-chimici che caratterizzano la mobilità delle particelle. In questa fase, viene presa in considerazione l'influenza della chimica della fase disperdente facendo distinzione tra forza ionica costante e i transitori di forza ionica.

Nel terzo capitolo sono introdotti i software MNMs/MNM3D e Feflow, dei quali si delineano le potenzialità. Questa parte della tesi tratta la modellazione del trasporto colloidale nei due codici sopracitati, facendo un confronto tra le equazioni che i software richiedono per l'implementazione del trasporto delle particelle.

Il quarto capitolo discute la validazione di Feflow nell'implementazione delle equazioni di trasporto in geometria 1D tramite il confronto dei risultati con quelli forniti da MNMs. A tale scopo, in entrambi i software sono effettuate alcune simulazioni che riproducono il trasporto di micro-nanoparticelle attraverso una colonna di terreno avente caratteristiche simili a quelle tipicamente utilizzate nei test di laboratorio. Le simulazioni avvengono considerando cinetiche di deposizione differenti ed in presenza condizioni geochimiche della sospensione diverse (forza ionica costante e variabile nel tempo). Infine i risultati vengono confrontati con MNMs in termini di curve di concentrazione in uscita dalla colonna nel tempo e di profilo di concentrazione nello spazio.

L'ultimo capitolo costituisce l'obiettivo finale di questo lavoro, ossia quello di validare Feflow nella simulazione del trasporto di micro- e nanoparticelle in geometrie tridimensionali. La validazione del software è effettuata simulando una iniezione pilota condotta dall'Università di Vienna nell'ambito del progetto di ricerca NANOREM FP7. L'esperimento consiste nell'iniezione di Goethite all'interno di un container di grosse dimensioni chiamato Large Scale Container (LSC) avente lo scopo di riprodurre un acquifero eterogeneo non confinato.

Dopo l'implementazione del dominio su Feflow, vengono svolte le simulazioni del flusso e del trasporto di Goethite attraverso il mezzo poroso. Infine, viene validato il modello numerico mediante il confronto delle concentrazioni calcolate in specifici punti di monitoraggio con le misure sperimentali prese nel corso della prova.

1. I FENOMENI DI TRASPORTO

In questo capitolo viene discussa la trattazione teorica inerente ai principali fenomeni che influenzano la mobilità delle micro- e nanoparticelle in fase di iniezione e di trasporto nei mezzi porosi.

In primo luogo, vengono analizzate le energie di interazione colloide-collettore e colloide-colloide da cui trarre, per mezzo dei profili di energia, informazioni sui fenomeni di scambio di massa e sulla loro reversibilità. Viene inoltre valutata la dipendenza di questi meccanismi dalle proprietà geochimiche della sospensione colloidale (pH, salinità, ecc.) (T. Tosco 2010, Tufenkji e Elimelech 2005).

Procedendo, si ha una breve definizione del concetto di *single collector removal efficiency*, il quale quantifica il numero di collisioni colloide-grani dell'acquifero che formalmente si traducono in *attachment* rispetto alla totalità di collisioni avvenute (Petosa, et al. 2010).

Nella terza parte del capitolo è introdotto il concetto di instabilità colloidale e le soluzioni proposte dagli autori per incrementare la mobilità delle particelle ed evitare la loro aggregazione e sedimentazione.

Infine, nell'ultima parte del capitolo vengono esposti i principali fenomeni di interazione che condizionano il trasporto colloidale negli acquiferi.

1.1. LA TEORIA DLVO

Le sospensioni colloidali costituite da particelle di ferro zerovalente in scala micrometrica o nanometrica presentano delle caratteristiche di instabilità riconducibili a molteplici fattori, specialmente quando queste si trovano ad elevate concentrazioni.

Nel caso di ferro micrometrico l'effetto di instabilità è dovuto principalmente all'azione della forza di gravità, artefice del meccanismo di sedimentazione.

In presenza di ferro nanometrico, invece, si osserva una prevalenza delle interazioni chimico-fisiche tra le particelle che generano la loro aggregazione e la loro successiva precipitazione (Luna 2013, Phenrat, Saleh, et al. 2007).

In quest'ambito, il modello Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) consente dal punto di vista matematico lo studio delle condizioni di stabilità della sospensione analizzando l'interazione che sorge tra due particelle immerse in un liquido oppure tra una particella ed il mezzo poroso. Nello specifico, il grado di stabilità della sospensione viene quantificato attraverso il calcolo del potenziale di interazione tra due superfici elettrostaticamente cariche immerse in un fluido. Convenzionalmente, quando il potenziale è positivo si riscontra una repulsione tra le due superfici. Viceversa, quando il potenziale assume valore negativo, prevalgono le forze di interazione attrattive.

Affinché il calcolo sia possibile, le particelle colloidali vengono identificate con sfere di diametro uniforme, di dimensioni ridotte rispetto a quelle del collettore (ad esempio un grano di sabbia). Di conseguenza, le interazioni colloide-colloide e colloide-mezzo poroso vengono rispettivamente approssimate dalle geometrie sfera-sfera e sfera-piano (Figura 1.1), dove quest'ultime mostrano valori del potenziale di interazione pari al doppio delle precedenti (approssimazione di Derjaguin) (Elimelech, Jia e Williams 1995, T. Tosco 2010).

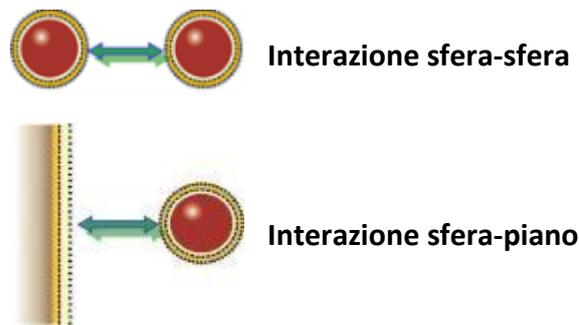


Figura 1.1 – Approssimazione geometrica per il calcolo delle interazioni particella-particella e particella-mezzo poroso secondo la teoria DLVO (C. Bianco 2017).

La teoria classica DLVO definisce il potenziale di interazione tra due superfici caricate elettrostaticamente come somma del contributo delle forze attrattive di Van der Waals e quelle repulsive di tipo elettrostatico connesse al doppio strato elettrico o *electrical double layer* (Elimelech, Jia e Williams 1995, Hunter 2001, T. Tosco 2010):

$$V_{tot} = V_{vdw} + V_{dse} \quad (1.1)$$

dove V rappresenta l'energia potenziale espressa in Joule.

Rappresentando in un grafico il potenziale risultante V_{tot} in funzione della distanza tra le due superfici cariche (ad esempio nel caso colloide-grano sabbioso), è possibile ottenere tre diverse tipologie di profili:

- un profilo completamente repulsivo (Figura 1.2(a)). Si ha una predominanza delle forze repulsive che si verifica tipicamente quando il collettore e i colloidi sono circondati da cariche dello stesso segno. A piccole distanze di separazione le forze attrattive prevalgono su quelle repulsive causando una riduzione del potenziale di interazione che dà luogo al cosiddetto minimo primario o *primary minimum* (individuato in ogni profilo). Si crea quindi una barriera di energia che le particelle devono oltrepassare affinché si depositino sul mezzo poroso. Se questo avviene, risulta poco probabile che i colloidi vengano rilasciati, si parla quindi di *attachment* irreversibile (T. Tosco 2010) ;
- completamente attrattivo (Figura 1.2(c)). Le forze di Van der Waals e le interazioni annesse al doppio strato diffuso sono entrambe attrattive quando la matrice porosa e le particelle di ferro possiedono cariche opposte. Si hanno le condizioni favorevoli alla deposizione poiché non esiste alcuna barriera energetica che ostacola l'*attachment*. Di conseguenza, tutte le particelle tendono a depositarsi sui

grani dell'acquifero in maniera pressoché irreversibile (Tufenkji, Redman e Elimelech 2003);

- una curva dotata di un minimo primario e di uno secondario (*primary e secondary minima*), ossia il caso intermedio mostrato in Figura 1.2(b).

Si verifica quando le forze attrattive e repulsive sono confrontabili. A monte della barriera energetica è presente un minimo secondario, più debole del primo, in cui le particelle possono depositarsi sotto l'azione di forze attrattive deboli. I colloidi depositati possono essere infatti rilasciati in seguito a variazioni delle condizioni geochimiche della sospensione quali ad esempio il pH e la salinità. L'*attachment* viene pertanto definito reversibile (T. Tosco 2010).

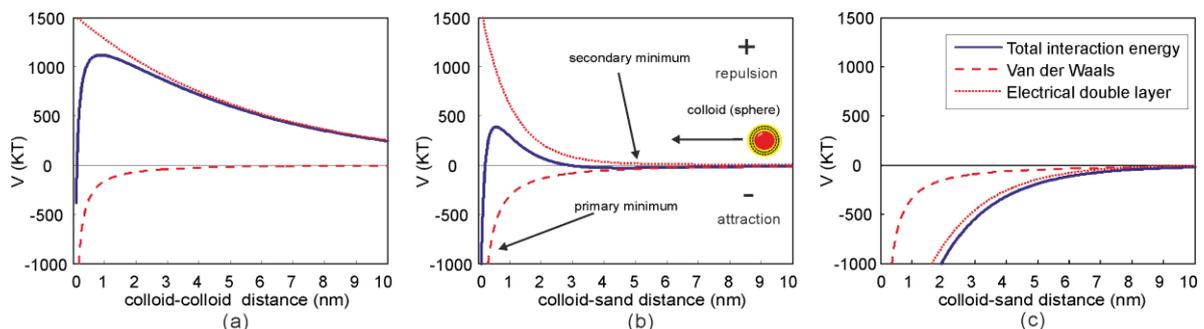


Figura 1.2 – Profilo del potenziale di interazione colloide-grano sabbioso: profilo completamente repulsivo (a), profilo con i minimi primario e secondario (b), profilo completamente attrattivo (c) (T. Tosco 2010).

La teoria classica DLVO subisce un'estensione qualora vengano presi in considerazione ulteriori meccanismi che inficiano sul profilo di energia potenziale, evolvendosi nella teoria estesa DLVO. Essa ingloba il contributo delle interazioni steriche, dell'attrazione magnetica e della repulsione di Born giungendo all'espressione:

$$V_{tot} = V_{vdw} + V_{dse} + V_{st} + V_m + V_b \quad (1.2)$$

Le interazioni steriche V_{st} sono interazioni tipo repulsivo che sorgono quando si impiegano polimeri in sospensione che modificano le proprietà superficiali delle particelle. Assumono quindi particolare importanza nel campo della stabilizzazione delle sospensioni colloidali, per questo motivo saranno approfondite nel Paragrafo 1.3.

L'attrazione magnetica si verifica quando due superfici sono caratterizzate da una saturazione magnetica residua non trascurabile, cioè la capacità di generare un campo magnetico anche in assenza di campi esterni (Della Vecchia, et al. 2009a). Consistono dunque in forze attrattive di natura magnetica molto forti che possiedono ordini di grandezza maggiori rispetto alle altre interazioni e che per questo motivo prevalgono causando fenomeni di aggregazione e di sedimentazione dei colloidi. È il caso del ferro nanometrico.

Infine, la repulsione di Born viene generata dall'interpenetrazione delle nubi elettroniche quando le due superfici giacciono a distanze molto ridotte. Essa diventa trascurabile quando la presenza di polimeri che circondano la particella prevengono un incontro così ravvicinato tra i colloidi (Elimelech, Jia e Williams 1995).

Ciascun contributo della teoria estesa DLVO è accompagnato da una formulazione matematica, sia nella geometria sfera-sfera che sfera-piano, reperibile nella letteratura scientifica (Bianco, Tosco e Sethi 2018, Luna 2013).

1.1.1. GLI EFFETTI DELLA FORZA IONICA

La prevalenza di una tipologia di interazione piuttosto che di un'altra dipende da diversi parametri, tra cui il pH della soluzione, la densità della carica superficiale del solido e la forza ionica (T. Tosco 2010, Tufenkji e Elimelech 2005). Quest'ultima è definita come la misura della concentrazione di ioni presenti in una soluzione e gioca un ruolo molto importante nel campo delle interazioni repulsive di tipo elettrostatico.

Nel modello del doppio strato la superficie del solido si carica elettricamente a causa dell'adsorbimento di cariche generalmente negative, le quali attraggono ioni di segno opposto. Nasce quindi la sovrapposizione di due strati: il primo caratterizzato da cationi adagiati sulla superficie del colloide, noto come strato di Stern, il secondo da cariche di segno variabile che aumentano la loro dispersione man mano che si prosegue verso la fase liquida (Figura 1.3).

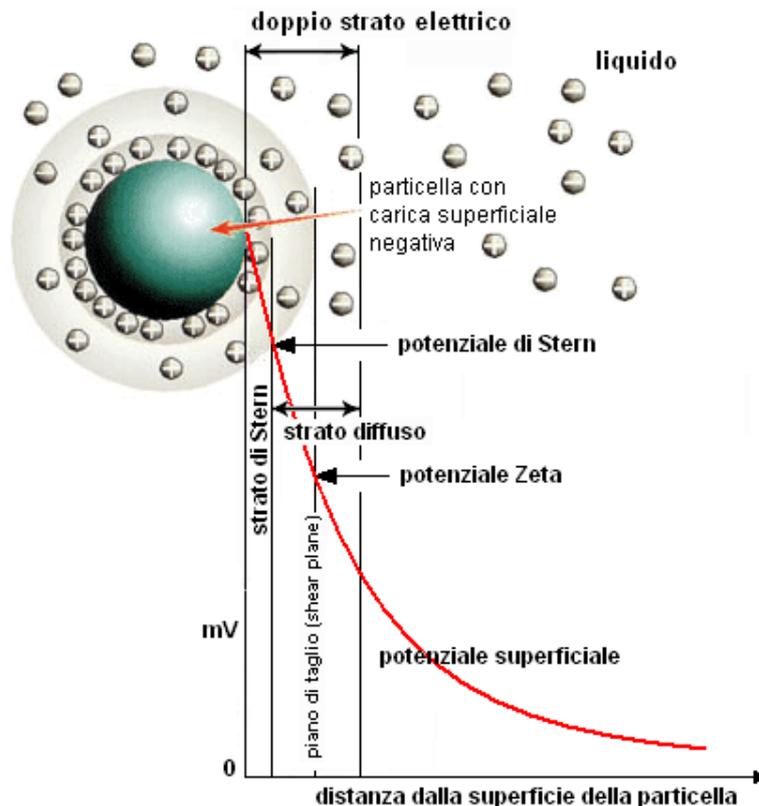


Figura 1.3 – Andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza dalla particella (Guidotti 2007).

L'incremento della forza ionica comporta una compressione dello strato diffuso a causa dell'aumento dei controioni in soluzione, con la crescita della densità di carica positiva che circonda la superficie del colloide ed una maggiore tendenza all'aggregazione. Il profilo del

potenziale V trasla quindi verso il basso perché si riduce la repulsione elettrostatica (Figura 1.4).

Viceversa, con la riduzione della forza ionica si assiste un innalzamento del profilo di energia potenziale ed in particolare del *secondary minimum* con il conseguente rilascio delle particelle depositate (Tosco, Tiraferri e Sethi 2009). È il caso del cosiddetto *flushing*, ossia il lavaggio dell'acquifero con acqua a basso contenuto di sali tipico degli ambienti soggetti a forti gradienti di salinità come acquiferi costieri o flussi contaminati da percolato proveniente dalle discariche.

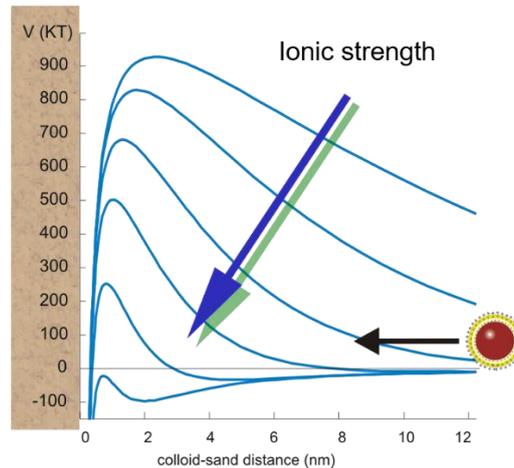


Figura 1.4 – Effetti della forza ionica sul profilo di energia potenziale.

1.2. SINGLE COLLECTOR REMOVAL EFFICIENCY

Il fenomeno di deposizione dei colloidi sui grani dell'acquifero può essere scomposto in due processi differenti (Gregory 1970):

- 1) il trasporto delle particelle dal fluido fino alla superficie del collettore;
- 2) l'*attachment* propriamente detto, dovuto alle interazioni tra le particelle ed il mezzo poroso previste dalla teoria DLVO.

Il primo processo viene descritto attraverso il cosiddetto *single collector contact efficiency* η_0 : considerato un singolo collettore in un campo di moto uniforme (Figura 1.5), η_0 quantifica la frazione di colloidi in grado di raggiungere potenzialmente la superficie del collettore rispetto alla totalità dei colloidi in ingresso attraverso un'area di dimensioni pari alla proiezione della sezione del collettore.

Considerando una particella in moto lungo una linea di flusso, essa può essere trasportata verso il collettore ed entrare in contatto con la superficie dello stesso a causa di almeno uno dei seguenti meccanismi (Messina, Marchisio e Sethi 2015, Tufenkji e Elimelech 2004) (Figura 1.5):

- sedimentazione per effetto della gravità, quando la densità delle particelle è superiore a quella dell'acqua;

- intercettamento, quando il colloide aggira il collettore muovendosi lungo una linea di flusso, deformata dalla presenza del collettore stesso, ed entra in contatto con esso a causa delle sue dimensioni finite;
- diffusione Browniana, poiché in funzione della temperatura e della dimensione del colloide l'energia cinetica delle particelle produce moti casuali che le allontanano dalla linea di flusso originaria.

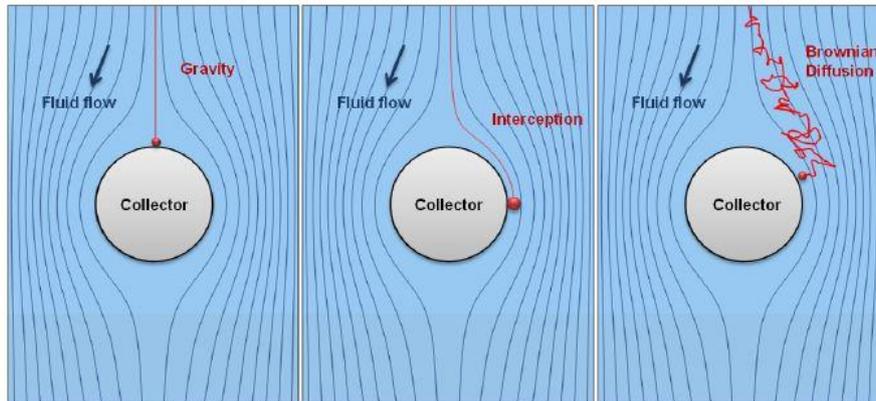


Figura 1.5 – I tre meccanismi di deposizione delle particelle (Messina, Marchisio e Sethi 2015).

All'aumentare delle dimensioni dei colloidi si osserva un maggiore contributo da parte della gravità e dell'intercettazione. Viceversa, ridotte dimensioni delle particelle inducono la prevalenza del meccanismo di diffusione (Elimelech, Jia e Williams 1995).

Il processo di *attachment* vero e proprio, che è determinato dalle forze di interazione tra i colloidi ed il mezzo poroso e quindi strettamente legato alla forma del profilo DLVO, è descritto dal *attachment efficiency* α . Questo coefficiente esprime il numero di collisioni particelle-collettore (quantificato da η_0) che effettivamente si traducono in *attachment* delle particelle sulla superficie del grano.

α può assumere un valore compreso tra 0 e 1. Quando è pari a 1 si parla di condizioni favorevoli alla deposizione, ad esempio quando le interazioni di tipo attrattivo prevalgono su quelle di tipo repulsivo (il profilo DLVO è quello in Figura 1.2(c)). Se α è inferiore all'unità si parla invece di condizioni sfavorevoli all'*attachment*, ossia quando il potenziale di interazione DLVO presenta una barriera di energia che limita il numero di collisioni che si concludono in effettiva deposizione delle particelle (Elimelech, Jia e Williams 1995).

Per tenere conto di entrambi i processi è possibile eseguire il prodotto tra il numero totale di collisioni η_0 e quelle che formalmente si traducono in *attachment* α , dando luogo al *single collector removal efficiency* η (Elimelech, Jia e Williams 1995, Petosa, et al. 2010):

$$\eta = \alpha \eta_0 \quad (1.3)$$

η viene in genere determinato sperimentalmente da prove di trasporto in una colonna di terreno, mentre η_0 è calcolato mediante numerose formule proposte in letteratura scientifica (Bianco, Tosco e Sethi 2018, Tufenkji e Elimelech 2004). La relazione (1.3) permette quindi di derivare il valore dell'*attachment efficiency* α .

1.3. LA STABILIZZAZIONE DELLE SOSPENSIONI COLLOIDALI

Ai fini di una efficace bonifica dei siti contaminati, è fondamentale che le sospensioni colloidali presentino il più possibile caratteristiche di stabilità e mobilità in modo che le micro-nanoparticelle di ferro raggiungano un'ampia area d'azione per la degradazione degli agenti contaminanti. In particolare, la stabilità dei colloidi assume un ruolo importante nelle fasi di preparazione, stoccaggio e iniezione delle particelle poiché in questo modo vengono impediti i fenomeni di aggregazione e/o sedimentazione all'interno dei container di stoccaggio o nel pozzo di immissione. La mobilità, invece, condiziona principalmente il raggio di influenza dell'iniezione e la capacità delle particelle di migrare verso valle senza generare fenomeni di intasamento del mezzo poroso.

Entrambi i fattori dipendono fortemente dalle proprietà superficiali dei colloidi che, come si è già visto, influenzano il profilo di energia di interazione: in presenza del ferro zerovalente nanometrico le forze attrattive di natura magnetica prevalgono causando l'aggregazione e la sedimentazione. Nel caso del ferro micrometrico invece, l'effetto di instabilità è dovuto principalmente alle dimensioni e alla densità delle particelle che causano la loro sedimentazione.

Alla luce di quanto detto, la condizione più vantaggiosa per un efficiente intervento di *nanoremediation* sorge nel momento in cui le forze repulsive predominano su quelle attrattive. Questa condizione può essere ricercata chimicamente mediante l'impiego di polimeri naturali che incrementano il grado di stabilità della sospensione secondo un processo che prende il nome di stabilizzazione delle sospensioni colloidali.

1.3.1. LA STABILIZZAZIONE STERICA O ELETTROSTERICA

Al fine di stabilizzare la sospensione colloidale è possibile adoperare degli stabilizzanti naturali come i biopolimeri, da utilizzare prima dell'iniezione delle nanoparticelle di ferro all'interno dell'acquifero o durante il loro processo di sintesi. Questi, una volta a contatto con i colloidi, vengono adsorbiti sulla loro superficie formando uno strato elastico chiamato *brush layer*, costituito da liquido e catene polimeriche in grado di modificare le proprietà superficiali della particella (Luna 2013).

La teoria estesa DLVO prende in considerazione questo fenomeno introducendo il concetto di interazione sterica o elettrosterica come un contributo a favore delle forze repulsive e quindi della stabilità della sospensione (Figura 1.6).

In particolare, l'interazione sterica sorge dall'effetto combinato delle azioni di (Phenrat, Kim, et al. 2009a):

- repulsione osmotica V_{osm} , dovuta alla pressione osmotica generata dalla compressione del *brush layer* che circonda il colloide;
- repulsione elastica, legata alla presenza delle catene polimeriche sulla superficie della particella.

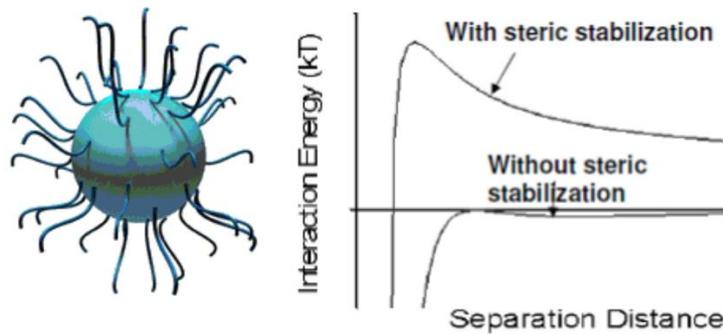


Figura 1.6 – Effetti della stabilizzazione sterica sul profilo di energia potenziale (T. Tosco 2010).

È bene notare, tuttavia, che questo tipo di procedura possiede un soddisfacente grado di efficacia soltanto in caso di sospensioni di ferro a bassa concentrazione e costituite, tra l'altro, da particelle di piccole dimensioni. Per questo motivo, in presenza di elevate concentrazioni specialmente di ferro micrometrico, si preferisce ricorrere ad un ulteriore tipo di stabilizzazione che prende il nome di stabilizzazione cinetica (Luna 2013).

1.3.2. LA STABILIZZAZIONE CINETICA

La stabilizzazione cinetica consiste in una metodologia atta a migliorare l'efficacia del processo di stabilizzazione incrementando la viscosità del fluido e riducendo così i fenomeni di sedimentazione e aggregazione delle particelle.

A tale scopo, si utilizzano comunemente degli stabilizzanti polimerici ecocompatibili detti biopolimeri "verdi" come la Gomma di Guar e la Gomma di Xantano. Le rispettive strutture chimiche sono riportate in Figura 1.7.

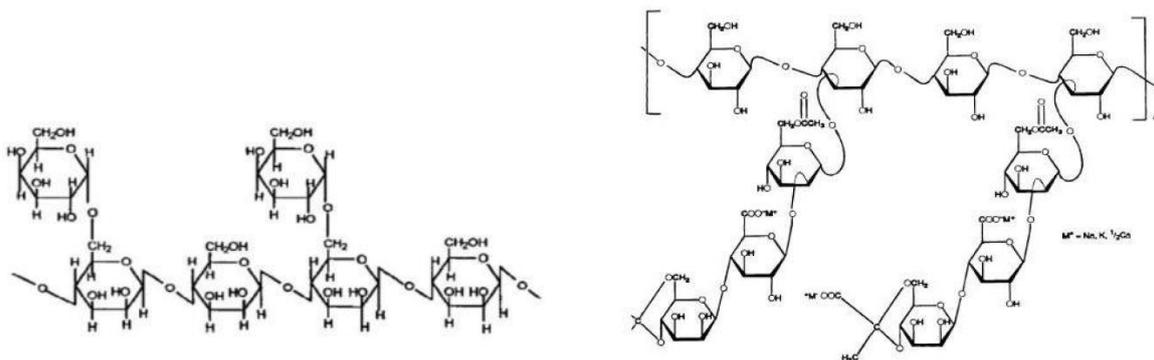


Figura 1.7 – Struttura chimica della Gomma di Guar (a sinistra) e della Gomma di Xantano (a destra) (Luna 2013).

Se dosati in elevate concentrazioni, questi polimeri conferiscono alla soluzione un comportamento non-newtoniano. In particolare si generano dei fluidi *shear-thinning*, caratterizzati da elevate viscosità in condizioni statiche, che però si riducono notevolmente all'aumentare dello sforzo di taglio (Figura 1.8). Questo aspetto è vantaggioso durante lo stoccaggio delle particelle ma anche nelle applicazioni in campo, sia in fase di iniezione della sospensione colloidale che in quella di trasporto.

Nel primo caso, ossia in condizioni dinamiche, la viscosità ridotta garantisce basse pressioni di iniezione che facilitano l'immissione delle particelle all'interno dell'acquifero. Nella seconda fase, invece, la velocità della sospensione iniettata in falda diminuisce rispetto al caso precedente riportandosi ai valori tipici degli acquiferi. In queste condizioni, considerate statiche, l'aumento della viscosità evita la sedimentazione delle particelle favorendo il trasporto verso valle.

L'utilizzo di biopolimeri *shear-thinning* prevede la dispersione dei colloidi all'interno della soluzione in modo da:

- incrementare la viscosità della sospensione;
- migliorare l'efficacia della stabilizzazione sterica fornendo lunghe catene polimeriche.

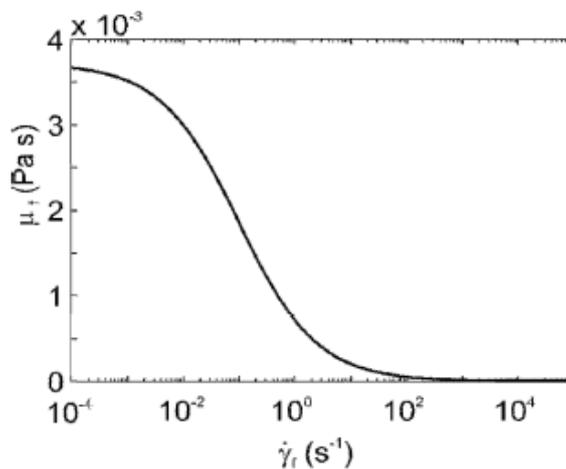


Figura 1.8 – Curva reologica sulla viscosità μ in funzione dello sforzo di taglio γ .

1.4. IL TRASPORTO NEI MEZZI POROSI

In linea generale, il trasporto di soluti all'interno di un acquifero è governato dai seguenti meccanismi (Di Molfetta e Sethi 2012):

- Advezione, ossia il processo in base al quale il soluto viene trasportato dall'acqua di falda lungo la direzione del flusso con una velocità pari a quella media effettiva v_e ;
 - Dispersione idro-dinamica, composta a sua volta da:
 - Dispersione cinematica, legata alla presenza di un profilo di velocità in ogni canale del mezzo poroso. Se si considera la tortuosità dei percorsi e la deviazione delle linee di flusso intorno ai grani costituenti l'acquifero, si deduce che esistono delle componenti di velocità trasversali alla direzione del flusso, diretto anche in questo caso da zone a concentrazione maggiore a zone a concentrazione inferiore;
- Diffusione molecolare, un meccanismo basato sull'agitazione termica delle molecole presenti nella massa d'acqua. La temperatura, infatti, genera una serie di urti che danno luogo ad un flusso da zone a concentrazione

maggiore a zone a concentrazione minore. Per le velocità tipicamente riscontrabili negli acquiferi, la diffusione molecolare viene spesso trascurata rispetto alla dispersione cinematica.

- Decadimento del primo ordine. Esso è impiegato per modellare diversi processi chimici in cui la concentrazione del soluto si riduce con una cinetica proporzionale alla sua concentrazione in fase liquida. I più rilevanti sono il decadimento degli isotopi radioattivi, i quali attraverso una serie di reazioni chimiche effettuano una trasformazione che consente loro di passare da una condizione di instabilità ad una di stabilità, e dal processo di biodegradazione, legato all'azione batterica dei microorganismi presenti nel suolo. Questi ultimi degradano le sostanze organiche per mezzo di reazioni di ossido-riduzione, trasformandole in prodotti innocui, quali ad esempio anidride carbonica, acqua, cloro e metano;
- Adsorbimento. È un processo reversibile che si basa sullo scambio di massa tra la fase liquida e la fase solida: il soluto viene intrappolato all'interno dei meati dell'acquifero aumentando la sua concentrazione in fase solida e riducendo quella in fase liquida. Viene solitamente descritto assumendo l'ipotesi di equilibrio tra le due fasi, ossia di fronte ad una diminuzione della concentrazione in acqua il sistema ripristina l'equilibrio rilasciando il soluto adsorbito in fase disciolta.

A differenza dei normali soluti, il trasporto delle nanoparticelle nei mezzi porosi può essere assimilato a quello dei colloidali in cui, ai fenomeni di advezione, dispersione idrodinamica e adsorbimento, vengono aggiunti nuovi meccanismi di scambio di massa tra la fase liquida e la fase solida che sono funzione dei fenomeni di interazione tra colloidali e matrice porosa (C. Bianco 2013). In particolare, questi meccanismi di scambio di massa sono comunemente descritti da cinetiche di deposizione e rilascio dovute alle interazioni fisico-chimiche particella-particella o particella-matrice porosa di cui si è parlato nei precedenti paragrafi (T. Tosco 2010) e che possono evolvere in base allo stadio di deposizione. A seconda della natura dell'interazione lo scambio di massa avviene quindi tramite fenomeni fisici e fenomeni fisico-chimici.

Fenomeni fisici. Questa tipologia di fenomeni è caratterizzata dal meccanismo fisico della filtrazione, generalmente irreversibile, e dal cosiddetto *straining* (Luna 2013).

Il primo avviene quando le particelle hanno dimensioni superiori rispetto a quelle dei pori, per cui il colloidale rimane intrappolato (Figura 1.9(a)). Questo è tipico delle sospensioni composte da particelle relativamente grandi come quelle in micro-scala oppure sistemi instabili in cui i colloidali tendono all'aggregazione (C. Bianco 2017).

Lo *straining* è un processo reversibile in cui le particelle, sebbene più piccole dei pori, vengono filtrate dai punti di contatto intergranulari (Figura 1.9(b)).

Fenomeni fisico-chimici. Comprendono complessi meccanismi di carattere transitorio in cui la cinetica di deposizione varia in funzione del tempo (Elimelech, et al. 2000, T. Tosco 2010). I modelli che li descrivono sono (C. Bianco 2013):

- *Attachment* lineare reversibile. Le energie di interazione particella-particella e particella-collettore sono simili, per cui la deposizione non è affetta dal numero di colloidi depositati. Inoltre, le particelle depositate nel *secondary minimum* possono essere rilasciate per i motivi discussi nel Paragrafo 1.1.;
- *Blocking* (Figura 1.9(c)). L'energia di interazione tra le particelle è di tipo repulsivo, di conseguenza le particelle depositate ostacolano l'*attachment* di quelle disperse in prossimità della superficie fino al raggiungimento della concentrazione massima di colloidi in fase solida. In quest'ultimo caso si parla di saturazione del mezzo poroso;
- *Ripening* (Figura 1.9(d)). L'energia di interazione tra le particelle è di tipo attrattivo, per cui le particelle adese invitano quelle disperse a depositarsi, fino al possibile intasamento del mezzo poroso. Quest'ultimo è anche noto come *clogging* dell'acquifero.

I fenomeni di *blocking* e *ripening* si manifestano nella fase tardiva della deposizione, quando l'incremento del numero di particelle adese alla matrice solida influenza l'energia di interazione tra i colloidi ed il mezzo poroso. Quest'ultima può essere ulteriormente affetta da altri fattori quali l'eterogeneità di carica superficiale dei colloidi (Li, Scheibe e Johnson 2004) o della matrice solida (Johnson e Elimelech 1995), la presenza di tensioattivi o di polielettroliti in soluzione (T. Tosco 2010) e la chimica della soluzione (pH, forza ionica, ecc.).

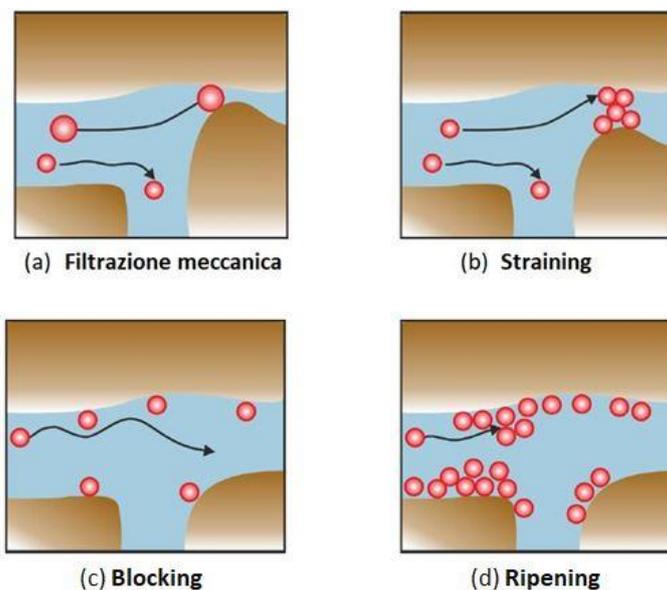


Figura 1.9 – Meccanismi che caratterizzano il trasporto colloidale: filtrazione meccanica (a), straining (b), blocking (c), ripening (d) (T. Tosco 2010).

1.4.1. L'INTASAMENTO DEL MEZZO POROSO

Al fine di una corretta analisi del trasporto colloidale nel mezzo poroso, è bene considerare che le particelle presenti in sospensione e soprattutto quelle depositate sul mezzo poroso influenzano più o meno pesantemente le proprietà dell'acquifero a seconda della loro concentrazione e del meccanismo-fisico chimico in azione.

L'assunzione di un flusso imperturbato, infatti, può essere ritenuta valida quando la quantità di particelle adese al mezzo poroso risulta trascurabile, così come accade nella maggior parte dei problemi annessi al trasporto di colloidali naturali o sospensioni diluite di nano-microparticelle di ferro. Un'alternativa si ha quando il meccanismo di interazione tra i colloidali è di *blocking*. In questo caso, il raggiungimento della concentrazione massima dei colloidali sulla superficie solida ostacola la deposizione di nuove particelle e di conseguenza l'intasamento del mezzo poroso.

Viceversa, quando si ha a che fare con sospensioni colloidali altamente concentrate come nel caso della bonifica di acquiferi contaminati, si ha una maggiore probabilità che il numero di particelle depositate sulla matrice solida, specialmente in presenza del *ripening*, sia tale da causare il *clogging* (C. Bianco 2017). Quest'ultimo comporta inevitabilmente una variazione delle proprietà dell'acquifero specialmente in termini di porosità, conducibilità idraulica e superficie specifica dei grani solidi che a sua volta influisce sul flusso che lo attraversa (Luna 2013).

Al fine di chiarire cosa accade al livello dei singoli pori, si assume di analizzare un mezzo poroso di volume totale V_{tot} di cui è possibile identificare due fasi (Bianco, Tosco e Sethi 2018) (Figura 1.10(a)):

- i vuoti, riempiti da uno o più fluidi, a cui è associata la porosità $\varepsilon = \frac{V_{vuoti}}{V_{tot}}$;
- i grani del mezzo poroso, i quali costituiscono la fase immobile che occupa un volume $V_{tot} - V_{vuoti}$ corrispondente ad una frazione solida in volume $1 - \varepsilon$.

Nel caso in cui siano presenti particelle sospese o attaccate alla matrice solida, i vuoti possono essere a loro volta caratterizzati da (Figura 1.10(b)):

- le particelle depositate nella fase solida aventi volume V_s e frazione ε_s . Esse identificano la fase immobile ma possono essere rilasciate nuovamente dalla matrice solida;
- la fase mobile costituita dalle particelle sospese corrispondenti ad un volume V_c e frazione ε_c e il fluido contenuto nei pori, con un volume V_f e frazione ε_f .

A questo punto, la somma delle frazioni in volume segue l'espressione:

$$(1 - \varepsilon) + \varepsilon_f + \varepsilon_c + \varepsilon_s = 1 \quad (1.4)$$

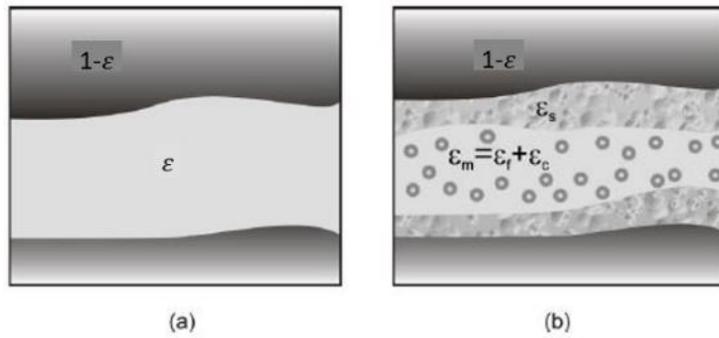


Figura 1.10 – Rappresentazione qualitativa del clogging del mezzo poroso: porosità iniziale ε dell'acquifero (a), mezzo poroso caratterizzato dalla frazione in volume della fase mobile $\varepsilon_f + \varepsilon_c$ e dalla frazione in volume ε_s relativa alle particelle in fase solida (b) (T. Tosco 2010).

Come si può intuire dalla Figura 1.10, una forte deposizione delle particelle può indurre una diminuzione della porosità dovuta al volume occupato dai colloidali nella fase immobile, oltre che una riduzione della conducibilità idraulica e l'aumento della superficie specifica dei grani.

2. LA MODELLAZIONE DEL TRASPORTO NEI MEZZI POROSI

L'elevata complessità dei meccanismi che caratterizzano la mobilità delle particelle in un sistema acquifero richiede uno studio approfondito che trova spesso riscontro in una applicazione in campo dell'iniezione della sospensione. Nonostante una applicazione di questo tipo consenta di vedere in maniera diretta gli effetti dell'instabilità dei colloidali sulla loro mobilità, essa porta con sé due problematiche non indifferenti: i costi dell'esperimento sono ingenti e comprendono principalmente i costi legati alla realizzazione del pozzo di iniezione e dei pozzi di osservazione con annessi sistemi di monitoraggio, i costi dei materiali da impiegare durante la prova e le spese di post-elaborazione dei risultati. Inoltre, l'esecuzione della prova e le analisi dei risultati possono coinvolgere tempi molto lunghi.

Per ovviare a ciò, gli studiosi hanno indirizzato le loro ricerche verso la modellazione del comportamento delle micro- e nanoparticelle nei mezzi porosi allo scopo di approfondire le problematiche legate alla stabilità della sospensione colloidale senza incorrere ai lunghi tempi di attesa e agli oneri economici richiesti da una applicazione in campo.

In questo capitolo viene definito il modello di trasporto che gli autori hanno proposto per riprodurre il moto delle particelle nei mezzi porosi, all'interno del quale sono incluse le formulazioni matematiche delle cinetiche di deposizione e rilascio introdotte nei paragrafi precedenti. Infine, vengono altresì inglobati gli effetti dei transitori di forza ionica (Tosco e Sethi 2009).

2.1. IL MODELLO DI TRASPORTO

La modellazione del trasporto colloidale all'interno dell'acquifero ha alla base importanti semplificazioni che sorgono a causa dell'elevato numero di fenomeni che possono verificarsi (C. Bianco 2013).

L'assunzione principale afferma che il trasporto dei colloidali, caratterizzato da continui meccanismi di *attachment* e *detachment*, non influenza il flusso dell'acquifero. Come si è visto, tale ipotesi può essere considerata valida solo nel caso in cui la sospensione colloidale non assuma elevate concentrazioni. Viceversa, qualora la sospensione sia altamente concentrata (nell'ordine di decine di grammi litro) e soggetta a meccanismi di interazione di tipo attrattivo, è possibile assistere al fenomeno dell'intasamento progressivo del mezzo poroso (T. Tosco 2010).

Sotto l'ipotesi che il volume delle particelle sia trascurabile rispetto alle dimensioni dei pori, si modella il trasporto in un mezzo poroso saturo mediante l'equazione di advezione-dispersione usata per il trasporto dei soluti, opportunamente modificata per tenere conto dei meccanismi di deposizione e rilascio dei colloidali.

Applicando il bilancio di massa ad un volume rappresentativo elementare (REV), l'equazione modificata di advezione-dispersione (Tosco, Tiraferri e Sethi 2009) assume secondo la notazione di Einstein la forma:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b s)}{\partial t} + \frac{\partial(q_i c)}{\partial x_i} - \frac{\partial^2(\varepsilon D_{ij} c)}{\partial x_i^2} = 0 \\ \frac{\partial(\rho_b s)}{\partial t} = f(c, s) \end{cases} \quad (2.1)$$

essendo:

- ε la porosità del mezzo [-];
- ρ_b la densità di bulk della matrice solida [ML^{-3}], data dal rapporto tra la massa di solido e il volume totale;
- q_i la velocità di Darcy [LT^{-1}];
- c la concentrazione di colloidi in fase liquida [ML^{-3}];
- s la concentrazione di colloidi in fase solida [-];
- D_{ij} il coefficiente di dispersione idrodinamica [L^2T^{-1}], pari al prodotto tra la dispersività α e la velocità effettiva del flusso v_e .

In particolare, la prima equazione prende in considerazione il trasporto delle particelle in fase liquida dove:

- 1) $\frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t}$ rappresenta la variazione nel tempo della concentrazione di colloidi in fase liquida;
- 2) $\frac{\partial(\rho_b s)}{\partial t}$ identifica il trasferimento di massa dalla fase liquida a quella solida;
- 3) $\frac{\partial(q_i c)}{\partial x_i}$ è il termine advettivo;
- 4) $\frac{\partial^2(\varepsilon D_{ij} c)}{\partial x_i^2}$ è il termine dispersivo.

La seconda equazione descrive gli scambi di particelle tra il fluido ed il mezzo poroso tramite una relazione di non-equilibrio che assume differenti forme in funzione del tipo di fenomeno considerato (*blocking, ripening*, lineare, ecc.).

Nel caso in cui la matrice solida sia costituita da un'eterogeneità di litotipi con diverse affinità nei confronti delle particelle, bisogna tenere conto di più meccanismi che possono verificarsi contemporaneamente. In quest'ambito, evidenze sperimentali dimostrano che un modello a due siti approssima in maniera soddisfacente quello reale, motivo per cui si preferisce concentrare lo studio su un dominio *dual-site* cercando di evitare l'introduzione di ulteriori parametri nell'equazione che incrementerebbero l'instabilità del modello.

I fenomeni ritenuti più probabili sono mostrati in Tabella 2.1 (Bianco, Tosco e Sethi 2018).

Tabella 2.1 – Combinazioni più probabili dei fenomeni fisico-chimici in un mezzo poroso dual-site (Bianco, Tosco e Sethi 2018).

		SITO 1			
		Lineare	Blocking	Ripening	Straining
SITO 2	Lineare				
	Straining				

Sulla base di quanto detto, la prima espressione dell'equazione modificata di advezione-dispersione vede la somma di più termini dove ciascuno rappresenta l'interazione con il sito i -esimo (Tosco e Sethi 2009). Nel caso di un mezzo poroso omogeneo isotropo (porosità, densità di bulk e coefficiente di dispersione costanti) composto da due siti, la relazione diventa quindi:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial s_1}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial s_2}{\partial t} + q_i \frac{\partial c}{\partial x_i} - \varepsilon D_{ij} \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} = 0 \\ \rho_b \frac{\partial s_1}{\partial t} = f(c, s_1) \\ \rho_b \frac{\partial s_2}{\partial t} = f(c, s_2) \end{cases} \quad (2.2)$$

In linea generale, il termine $\rho_b \frac{\partial s}{\partial t}$ relativo allo scambio di massa tra la fase solida e la fase liquida può essere modellizzato tramite un modello di equilibrio oppure cinetico. Se la deposizione dei colloidi sul mezzo poroso è sufficientemente rapida rispetto alla velocità del flusso, è possibile assumere che le particelle in fase solida raggiungano l'equilibrio con la fase liquida. In questo caso il valore di s dipende unicamente dalla concentrazione c e può essere ricavato da una curva isoterma. Se il meccanismo di deposizione dei colloidi è lento, l'ipotesi di equilibrio locale non può essere ritenuta valida. Si ricorre quindi ad un modello cinetico di non equilibrio (Di Molfetta e Sethi 2012).

Per quanto riguarda il trasporto colloidale, i fenomeni che caratterizzano la mobilità delle particelle nel sottosuolo vengono descritti dai modelli cinetici lineare, *blocking* e *ripening*. Lo *straining* non verrà trattato nell'ambito di questo lavoro.

Ciascuna di queste cinetiche può essere distinta in reversibile o irreversibile a seconda del meccanismo di *attachment*. Come si è già visto nel Paragrafo 1.1., nel fenomeno di *attachment* reversibile si ha la deposizione delle particelle nel minimo secondario del profilo di energia potenziale e il successivo rilascio in funzione delle condizioni geochimiche della sospensione colloidale. L'*attachment* irreversibile si verifica invece quando le particelle sono depositate in corrispondenza del minimo primario, per cui le interazioni di tipo attrattivo sono così forti da non consentire il rilascio dei colloidi in fase liquida.

Cinetica lineare. La cinetica lineare irreversibile può essere assimilata ad un processo di filtrazione meccanica descritto dalla relazione:

$$\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a c \quad (2.3)$$

In presenza di una cinetica lineare reversibile, è sufficiente aggiungere un secondo termine che tenga conto del trasferimento di massa dalla fase solida alla fase liquida ottenendo:

$$\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a c - \rho_b k_d s \quad (2.4)$$

dove k_a e k_d sono definiti rispettivamente coefficiente di *attachment* e *detachment* [T^{-1}] e identificano le velocità con cui le particelle vengono a depositarsi e a distaccarsi.

Blocking. Il fenomeno di *blocking* prevede un parametro importante dato dalla concentrazione massima raggiungibile in fase solida s_{max} [-] (Deshpande e Shonnard 1999), da inglobare nell'equazione che lo descrive:

$$\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a \left(1 - \frac{s}{s_{max}}\right) c - \rho_b k_d s \quad (2.5)$$

L'equazione mostra una proporzionalità inversa tra il numero di particelle che si depositano nel tempo e quelle già adese alla superficie solida. La cinetica di deposizione decresce quindi con l'aumento del numero delle particelle depositate, così come previsto dal meccanismo del *blocking*.

Ripening. Il fenomeno del *ripening* è descritto da un'espressione simile alla formulazione del *blocking*, dove questa volta si osserva una proporzionalità diretta tra le particelle che si depositano nel tempo e quelle già adese alla matrice solida (Tosco e Sethi 2010):

$$\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a (1 + A s^\beta) c - \rho_b k_d s \quad (2.6)$$

essendo A e β due coefficienti adimensionali positivi utili a definire le dinamiche di interazione.

A differenza del *blocking*, il modello del *ripening* evidenzia dunque una crescita della cinetica di deposizione all'aumentare del numero di particelle depositate.

Nella modellazione del trasporto colloidale è possibile fare ricorso all'espressione analitica del *ripening* per descrivere in maniera più generale tutte le cinetiche precedentemente citate variando semplicemente i valori dei due coefficienti A e β . Per $A = 0$ si ricava una cinetica di tipo lineare, per $A = -\frac{1}{s_{max}}$ e $\beta = 1$ si ha il modello di *blocking* (Tosco e Sethi 2010).

1.2. FORZA IONICA VARIABILE

Nei precedenti paragrafi si è discusso sulla capacità dei parametri geochimici dell'acqua, principalmente pH e forza ionica, di influenzare pesantemente i meccanismi di deposizione e rilascio delle particelle. Si è visto in particolare che la riduzione della forza ionica induce un abbassamento del profilo di energia potenziale instauratosi tra due

particelle o tra la particella ed il mezzo poroso, incrementando le interazioni di tipo repulsivo e causando il rilascio delle particelle precedentemente depositate sulla superficie solida.

La dipendenza dei coefficienti di *attachment* e di *detachment* dalla chimica del fluido è stata analizzata più volte nel corso degli anni (Tirafferri, Tosco e Sethi 2011, Tosco, Bosch, et al. 2011, Tosco, Tirafferri e Sethi 2009) al fine di individuare un modello che si avvicini il più possibile alla realtà. Questo aspetto è rilevante quando si vuole iniettare la sospensione avente un certo valore di forza ionica all'interno di un acquifero dotato di un diverso grado di salinità, o ancora quando si vuole valutare l'effetto di un possibile lavaggio delle particelle depositate ad opera di una corrente fluida a salinità inferiore.

I metodi impiegati per la determinazione delle espressioni analitiche constano di test in laboratorio, chiamati test di trasporto in colonna poiché utilizzano colonne di terreno saturo attraverso il quale le particelle fluiscono in presenza di condizioni geochimiche definite. In questa tipologia di test, la colonna è dotata di un diametro trascurabile rispetto alla sua lunghezza in modo da garantire un dominio monodimensionale ed è riempita dal mezzo poroso generalmente costituito da grani sabbiosi. La sospensione di nano-microparticelle di ferro è costretta ad attraversare la colonna da monte verso valle, mentre i trasduttori di pressione e i sensori di suscettività magnetica misurano rispettivamente la differenza di pressione e la curva di *Breakthrough*, ossia l'andamento della concentrazione in uscita dalla colonna nel tempo.

Per ogni valore di forza ionica la risoluzione inversa dell'equazione modificata di advezione-dispersione consente di ricavare i coefficienti di *attachment* e di *detachment* dalle curve di *Breakthrough* sperimentali. Tali coefficienti possono essere diagrammati in funzione della concentrazione del sale c_T che simboleggia il valore della forza ionica per il quale è stato condotto il singolo test, ottenendo le curve riportate in Figura 2.1. Questi grafici possono essere utilizzati per derivare la relazione matematica che descrive la variazione dei parametri cinetici in funzione della forza ionica.

Considerando un ampio range di salinità della soluzione, sono state proposte delle espressioni semi-empiriche che descrivono la variazione di k_a e k_d in funzione di c_T (Kocur, O'Carroll e Sleep 2013, Tirafferri, Tosco e Sethi 2011, Tosco, Tirafferri e Sethi 2009):

$$k_{a,i}(c_T) = \frac{k_{a\infty,i}}{1 + \left(\frac{CDC_i}{c_T}\right)^{\beta_{a,i}}}$$

$$k_{d,i}(c_T) = \frac{k_{d0,i}}{1 + \left(\frac{c_T}{CRC_i}\right)^{\beta_{d,i}}} \quad (2.7)$$

$$S_{max}(c_T) = \gamma_{s,1} c_T^{\beta_{s,1}}$$

dove:

- Il pedice i si riferisce al sito i -esimo con specifica affinità di interazione con le particelle;
- I pedici a e d riguardano rispettivamente l'*attachment* ed il *detachment*;
- c_T è la concentrazione del sale;
- I termini $k_{a\infty,i}$, CDC_i , $\beta_{a,i}$, $k_{d0,i}$, CRC_i , $\beta_{d,i}$, $\gamma_{s,1}$ e $\beta_{s,1}$ sono coefficienti empirici ottenuti tramite interpolazione dei dati sperimentali nei grafici $(\log c_T, k_a)$, $(\log c_T, k_d)$ e $(\log c_T, s_{max})$, laddove sia presente il *blocking* (Figura 2.1).

In particolare, gli autori hanno introdotto la concentrazione critica di deposizione CDC_i e quella critica di rilascio CRC_i come due soglie di c_T che delimitano le aree in cui i meccanismi di deposizione e rilascio avvengono in condizioni favorevoli o sfavorevoli (Tosco, Tiraferri e Sethi 2009):

- Per valori di forza ionica superiori a CDC_i le forze repulsive tendono a scomparire garantendo le condizioni favorevoli alla deposizione, dove la concentrazione del sale non influisce più sul k_a che tende al valore asintotico $k_{a\infty}$.

Per valori di forza ionica inferiori le condizioni di attacco sono sfavorevoli per cui si osserva una maggiore mobilità delle particelle (Kretzschmar, et al. 1999).

- Simmetricamente, CRC_i definisce il limite tra condizioni favorevoli e sfavorevoli di rilascio. Nel primo caso, cioè per bassi valori di forza ionica, il k_d non è affetto da c_T e può raggiungere il valore massimo di k_{d0} .

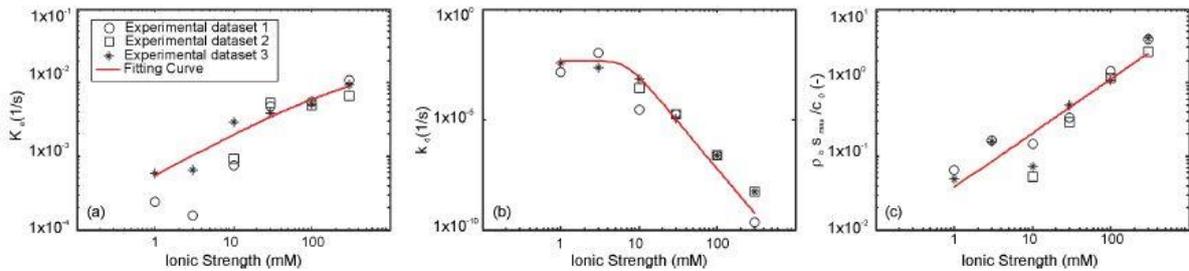


Figura 2.1 – Andamenti in scala logaritmica del coefficiente di attachment k_a (a sinistra), di detachment k_d (al centro) e s_{max} (a destra) in funzione della forza ionica (Tiraferri, Tosco e Sethi 2011).

Al fine di considerare la variazione della forza ionica, è necessario aggiungere all'equazione modificata di advezione-dispersione una nuova equazione che descriva le condizioni di salinità della soluzione nello spazio e nel tempo (Tosco e Sethi 2009, Tosco, Tiraferri e Sethi 2009).

Si fa ricorso quindi all'espressione utilizzata per modellare il trasporto dei soluti conservativi:

$$\varepsilon \frac{\partial c_T}{\partial t} + q_i \frac{\partial c_T}{\partial x_i} - \varepsilon D_{ij} \frac{\partial^2 c_T}{\partial x_i^2} = 0 \quad (2.8)$$

3. I SOFTWARE NELLA MODELLAZIONE 1D E 3D

Negli ultimi anni, la modellazione del trasporto dei colloidi quali micro-nanoparticelle di ferro per la bonifica dei siti contaminati ha assunto un ruolo sempre più importante.

Fin dall'inizio, l'elevata complessità dei meccanismi in gioco ha condotto allo sviluppo di tools analitici e numerici aventi lo scopo di aiutare gli autori ad individuare e descrivere, a partire da geometrie molto semplici, il comportamento delle particelle all'interno del terreno (C. Bianco 2013).

Dal punto di vista matematico, un modello analitico risolve analiticamente le equazioni di interesse partendo da grosse semplificazioni o approssimazioni della realtà, come ad esempio l'ipotesi di un mezzo poroso omogeneo ed isotropo. Viceversa, il modello numerico propone una discretizzazione del dominio in modo da applicare a ciascun elemento il sistema di equazioni del modello matematico tenendo conto delle eterogeneità di cui il dominio è costituito. La soluzione viene quindi approssimata solo in alcuni punti, motivo per cui si parla di metodo approssimato.

I metodi di risoluzione in un modello numerico possono essere classificati come alle differenze finite (FDM) oppure agli elementi finiti (FEM). In particolare, nel primo metodo la discretizzazione prevede una griglia di celle quadrate o rettangolari all'interno delle quali le proprietà sono considerate omogenee ed attribuite al nodo centrale. Il secondo metodo assegna le proprietà ai nodi di elementi 2D o 3D (come ad esempio cubi o prismi a base triangolare) in cui esse possono variare a seconda della funzione di interpolazione. È un metodo che, rispetto al precedente, si adatta meglio a domini di forme irregolari.

La scelta del metodo di risoluzione migliore dipende dunque dal tipo di analisi e di dominio in esame. Nel caso degli acquiferi, ad esempio, le eterogeneità geologiche, morfologiche o idrogeologiche sono piuttosto frequenti, conviene perciò ricorrere ad un metodo che sia in grado di prevederle. In più, nell'ambito del trasporto delle micro-nanoparticelle di ferro, quest'aspetto diviene ancora più importante perché le specificità granulometriche e mineralogiche della matrice porosa influenzano i meccanismi fisici e fisico-chimici della sospensione colloidale.

I primi modelli sviluppati per la simulazione del trasporto di particelle colloidali in mezzi porosi si limitano all'applicazione a scale ridotte e geometrie semplici. Ad esempio, il software MNMs 2018 è stato recentemente sviluppato al Politecnico di Torino per la simulazione del trasporto di micro e nanoparticelle in mezzi porosi 1D e per la simulazione di iniezioni pilota di particelle da pozzi singoli in presenza di condizioni al contorno semplificate. Il software è stato ampiamente validato con dati sperimentali ricavati da test di laboratorio e ad oggi è utilizzato da numerose università e centri di ricerca come software di riferimento per l'interpretazione di test di trasporto in colonna con particelle colloidali.

Tuttavia, nonostante i test a scala di laboratorio continuino ad essere essenziali per la comprensione dei meccanismi che sorgono durante il trasporto delle particelle, essi

risultano insufficienti per le applicazioni a scale più ampie. In quel caso, infatti, le geometrie e le condizioni al contorno sono più complesse di un semplice dominio 1D per cui si risente delle necessità di sviluppare modelli numerici 3D che tengano conto degli aspetti che caratterizzano la realtà tridimensionale. Questi codici, oltre a costituire una importante soluzione per lo studio della mobilità delle particelle in domini complessi, rappresentano uno strumento utile da adoperare in fase di progettazione dell'intervento di bonifica per valutare il raggio di influenza dell'iniezione dei colloidi e la loro successiva distribuzione nel dominio tridimensionale (C. Bianco 2013).

A tale scopo, il Politecnico di Torino ha sviluppato il codice numerico MNM3D, un modello alle differenze finite per la simulazione del trasporto di colloidi in geometria tridimensionale. MNM3D è un'estensione di MNMs 2018 a geometrie 3D che può essere utilizzato per simulare il trasporto di micro e nanoparticelle in domini complessi. Nonostante ciò, MNM3D mantiene tutte le limitazioni dei codici alle differenze finite e non permette l'implementazione di fenomeni complessi quali il *clogging* dell'acquifero ed il trasporto di fluidi non Newtoniani che richiedono la risoluzione accoppiata delle equazioni di flusso e trasporto.

L'obiettivo di questo lavoro consiste quindi nell'implementazione delle equazioni di trasporto delle micro-nanoparticelle in geometrie tridimensionali e domini complessi, allo scopo di supportare la progettazione di interventi di *nanoremediation* alla scala reale superando le limitazioni imposte dai codici MNMs e MNM3D. A tale scopo, le equazioni che governano il trasporto di colloidi in mezzi porosi sono state implementate nell'interfaccia grafica del software Feflow. Feflow (*Finite Element subsurface FLOW system*) appartiene ai più avanzati codici numerici impiegati per la simulazione del flusso e del trasporto nei mezzi porosi, in condizioni sature o a saturazione variabile (MIKE by DHI Software Product flyer). Esso è realizzato dal WASY GmbH (*Institute for Water Resources Planning and System Research*) di Berlino e differisce da MNM3D poiché utilizza il metodo di risoluzione agli elementi finiti.

Di seguito verranno descritte dapprima le caratteristiche principali dei software MNMs e MNM3D e successivamente il processo di implementazione delle equazioni di trasporto colloidale all'interno dell'interfaccia Feflow.

3.1. I CODICI NUMERICI MNMS 2018 E MNM3D

MNMs (*Micro- and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model suite*), evoluzione di MNM1D, è un codice numerico che simula il trasporto colloidale nei mezzi porosi monodimensionali in condizioni geochimiche costanti o variabili.

Viene impiegato per l'interpretazione dei test di laboratorio grazie alla sua capacità di modellizzare i fenomeni di deposizione e rilascio per mezzo delle cinetiche lineare, di *blocking*, *ripening* e *straining* anche in presenza di transitori di forza ionica. Specialmente in caso di *ripening*, il software è in grado di implementare il *clogging* dell'acquifero

associando alle equazioni di trasporto le relazioni che rendono la porosità e la conducibilità idraulica strettamente dipendenti dalla concentrazione di particelle depositate in fase solida (Bianco, Tosco e Sethi 2018).

Il modello considera inoltre la possibilità di simulare il trasporto colloidale in presenza di fluidi non Newtoniani che incrementano la stabilità della sospensione, ossia quando la viscosità, dipendente dalla velocità del flusso oltre che dalla concentrazione dei colloidi e dei polimeri in sospensione, influenza i coefficienti di *attachment* e *detachment*.

Per quanto riguarda le eterogeneità del terreno, possibilmente dovute alle impurità del litotipo acquistato per le prove in laboratorio, il programma riesce ad effettuare una semplificazione matematica che immagina un dominio costituito da più siti, ciascuno dei quali identifica una tipologia di grani distribuita omogeneamente al suo interno.

Al fine di prevedere il comportamento dei colloidi dal punto di vista della loro aggregazione e mobilità, MNMs permette il calcolo dei profili di energia potenziale che descrivono le interazioni particella-particella e particella-collettore secondo la teoria DLVO (Figura 3.1).

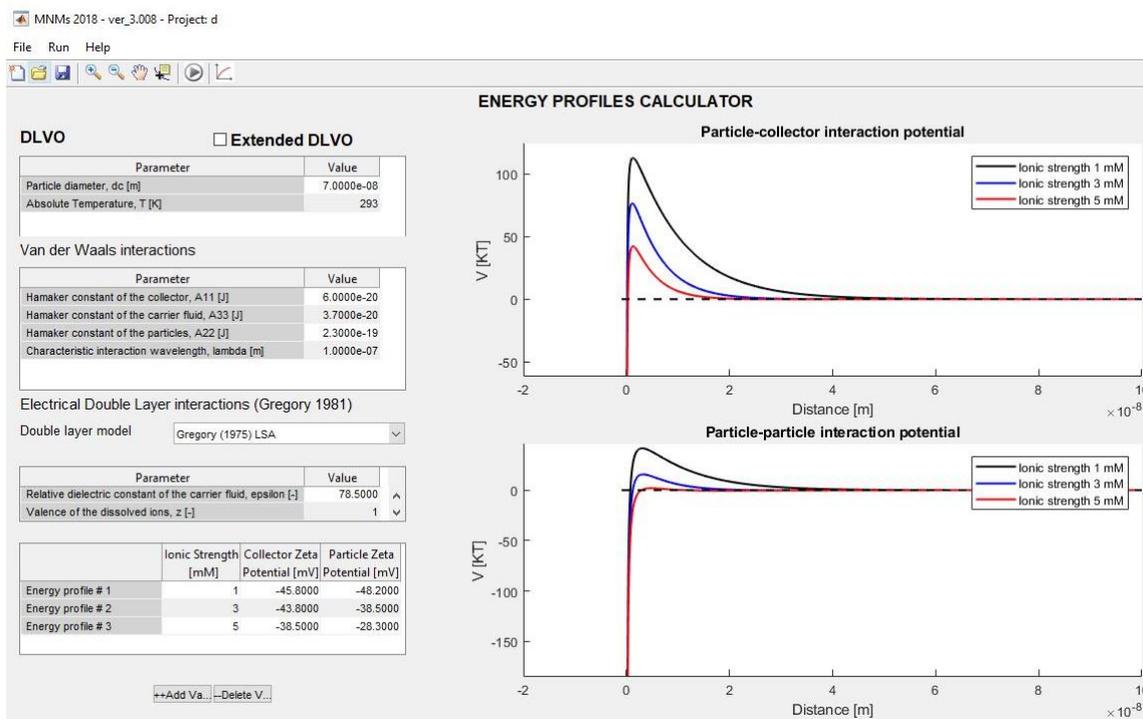


Figura 3.1 – Screenshot del calcolo dei profili DLVO in MNMs (Bianco, Tosco e Sethi 2018).

Il software fornisce inoltre sette differenti formulazioni proposte in letteratura scientifica per la determinazione dell'andamento del *single collector efficiency* in funzione del diametro delle particelle (Figura 3.2). In questo modo l'utente ha la possibilità di confrontare le curve ottenute da ciascuna relazione per avere un'idea più chiara sul comportamento dei colloidi nel mezzo poroso.

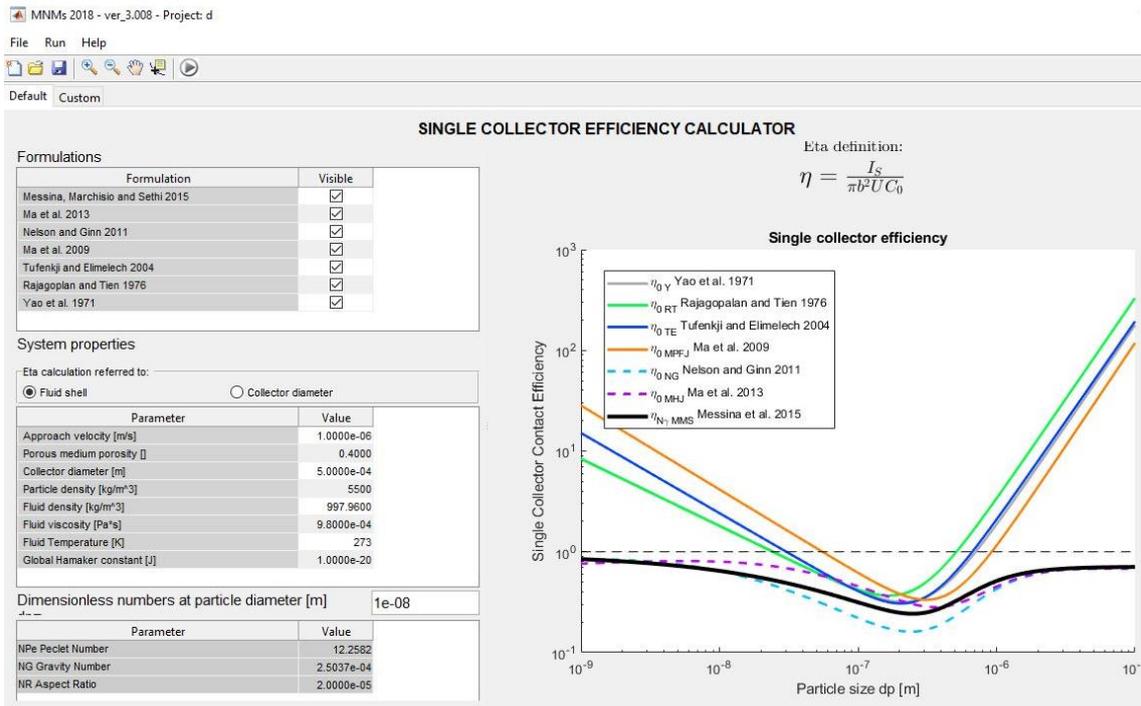


Figura 3.2 – Screenshot del calcolo del single collector efficiency in MNMs (Bianco, Tosco e Sethi 2018).

Nel campo dei soluti, il software simula il trasporto di specie disciolte in fase liquida fornendo soluzioni analitiche e numeriche per soluti sia conservativi (soggetti a fenomeni di advezione e dispersione) che reattivi (sottoposti a advezione, adsorbimento e degradazione del primo ordine).

L'ultima versione di MNMs (MNMs2018), infine, risolve le equazioni di flusso e di trasporto della sospensione colloidale in coordinate radiali per simulare le iniezioni da pozzi singoli sulla base di condizioni al contorno semplificate (Tosco, Gastone e Sethi 2014). In questo caso, i coefficienti di *attachment* e *detachment* dipendono da una velocità del flusso che diminuisce allontanandosi dal punto di iniezione e, in presenza di fluidi non Newtoniani *shear-thinning*, dalla viscosità (Bianco, Tosco e Sethi 2016) (Figura 3.3). In più, il codice considera l'intasamento del mezzo poroso dovuto non solo alla deposizione delle particelle ma anche quella di eventuali polimeri non disciolti.

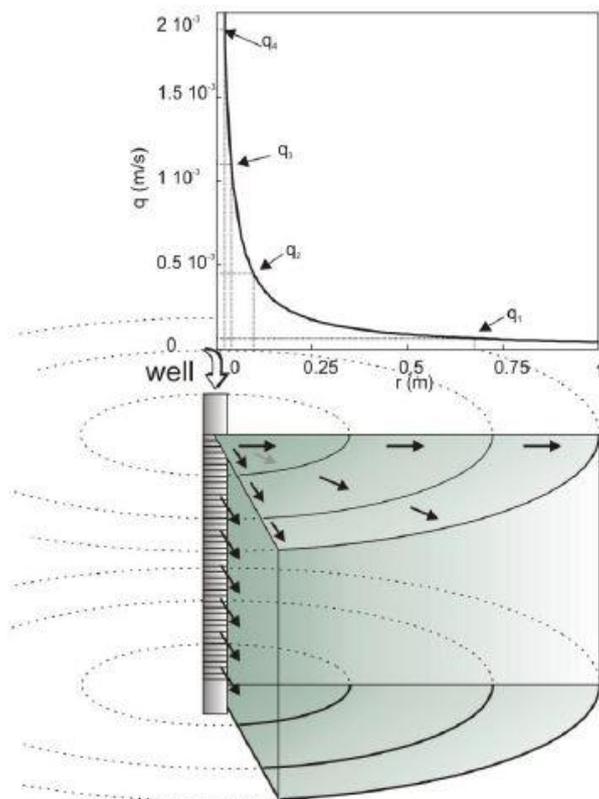


Figura 3.3 – Dominio in coordinate radiali per l'iniziazione di micro-nanoparticelle da un pozzo singolo: la velocità di Darcy decresce all'aumentare della distanza radiale dal pozzo (Bianco, Tosco e Sethi 2018).

Uno schema che riassume le potenzialità di MNMs è riportato in Figura 3.4.

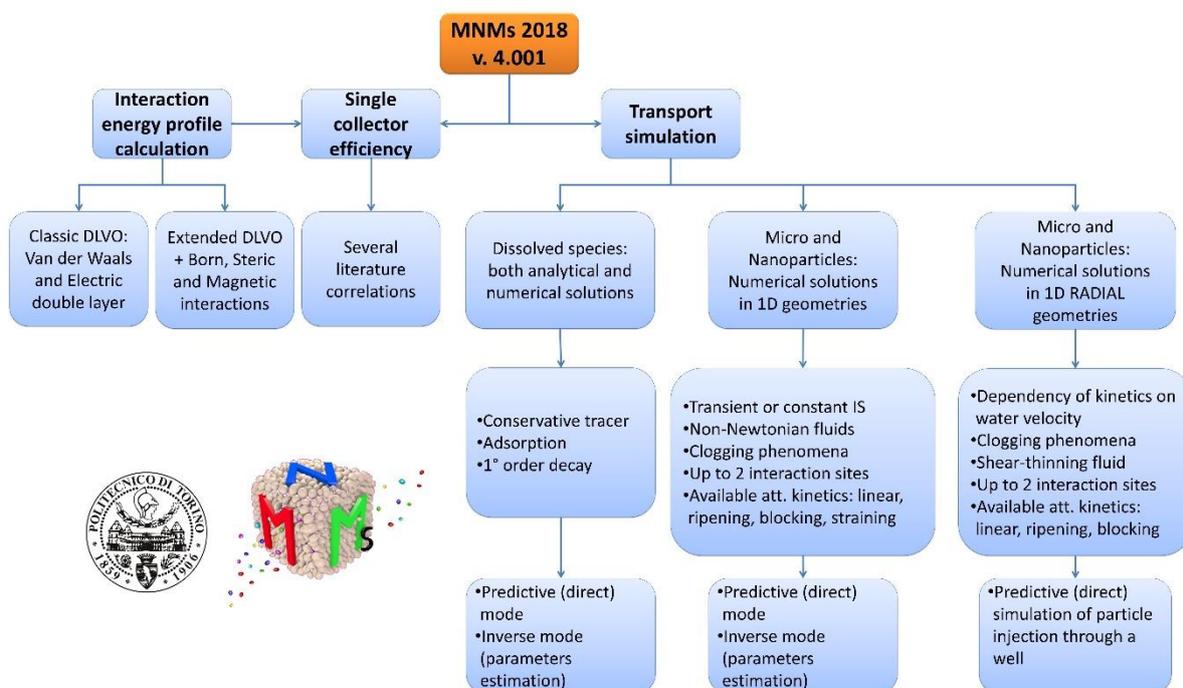


Figura 3.4 – Schema dei tools presenti in MNMs.

Dal punto di vista della risoluzione numerica, MNMs discretizza il dominio in n elementi in modo da risolvere le equazioni differenziali nel discreto e non più nel continuo. A questo punto, una volta imposte le condizioni iniziali e quelle al contorno, il software propone il

metodo di Eulero implicito per le derivate nel tempo e la possibilità di scelta tra gli schemi *upwind* e *central in space* per le derivate nello spazio (Bianco, Tosco e Sethi 2018).

La risoluzione dell'equazione (2.1) può avvenire secondo procedura diretta o inversa. La prima si ha quando il modello richiede di inserire un numero di parametri che dipende dallo scenario che si intende simulare (numero di siti attivi, forza ionica costante o variabile, *blocking*, *ripening*, ecc.), restituendo come output il profilo di concentrazione di particelle lungo la colonna e la curva di *Breakthrough*.

Nella procedura inversa, tipica delle interpretazioni 1D, il software fornisce i parametri cinetici del modello-fisico chimico che approssima il fenomeno mediante l'interpolazione delle curve di *Breakthrough* ottenute sperimentalmente (C. Bianco 2013).

MNM3D (*Micro and Nanoparticle transport Model in 3D geometries*) è un codice numerico sviluppato per la simulazione del trasporto di micro- e nanoparticelle in scenari complessi tridimensionali (Bianco, Tosco e Sethi 2016). Il software è il risultato della combinazione di MNMs con il modello RT3D (Clement 2002), un codice numerico che risolve il trasporto di specie disciolte in acquiferi saturi.

MNM3D considera la dipendenza dei coefficienti di *attachment* e *detachment* dalla variazione della forza ionica e dalla velocità, tenendo conto che le eterogeneità dell'acquifero possono variare localmente nello spazio. Nello specifico, il programma si compone di quattro *packages* che possono essere selezionati in funzione del fenomeno che si vuole simulare: trasporto secondo una cinetica di *attachment* reversibile, trasporto dipendente dalla forza ionica, trasporto dipendente dalla velocità e trasporto dipendente dalla forza ionica e dalla velocità. Presenta tuttavia alcune limitazioni, quali l'impossibilità di simulare il flusso di fluidi non Newtoniani e il *clogging* dell'acquifero.

3.2. L'IMPLEMENTAZIONE DELLE EQUAZIONI DI TRASPORTO SU FEFLOW

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di implementare le equazioni che governano il trasporto di colloidali in mezzi porosi 1D e 3D all'interno dell'interfaccia grafica del software Feflow e di validare il modello numerico nella simulazione del trasporto colloidale superando le limitazioni imposte dai codici MNMs e MNM3D.

La modellazione del trasporto delle micro-nanoparticelle su Feflow pone le sue basi sulla conoscenza delle cosiddette *basic equations* che il programma risolve implicitamente durante i processi di flusso e di trasporto, catalogabili nelle equazioni di conservazione della massa e dell'energia applicate ad un volume rappresentativo elementare (Diersch 2005).

In linea generale, il software esprime l'equazione di conservazione della massa di una specie chimica k in una generica fase α attraverso la formulazione (DHI-WASY GmbH 2009):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{\alpha} c_k^{\alpha}) - \nabla \cdot (\varepsilon_{\alpha} D_k^{\alpha} \cdot \nabla c_k^{\alpha}) + \nabla \cdot (q^{\alpha} c_k^{\alpha}) - \varepsilon_{\alpha} Q_k^{\alpha} = R_k \quad (3.1)$$

essendo:

- ε_α la frazione in volume della fase α ;
- c_k^α la concentrazione della specie k nella fase α ;
- D_k^α la dispersione idrodinamica relativa alla specie k nella fase α , nulla se α coincide con la fase solida;
- q^α la velocità di Darcy della fase α , anch'essa nulla in fase solida;
- Q_k^α un termine sorgente della specie k nella fase α , chiamato *zero-order nonreactive production term*;
- R_k un termine reattivo che descrive la reazioni chimiche a cui è sottoposta la specie k , definito *bulk rate of chemical reaction*.

Se si considera un sistema costituito da un liquido posto all'interno di un mezzo poroso insaturo, è possibile introdurre le due fasi fluida f e solida s scrivendo:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_f c_k^f) - \nabla \cdot (\varepsilon_f D_k^f \cdot \nabla c_k^f) + \nabla \cdot (q^f c_k^f) - s_f \bar{Q}_k^f = R_k \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s c_k^s) - \bar{Q}_k^s = R_k \end{cases} \quad (3.2)$$

dove:

- s_f rappresenta la saturazione del mezzo poroso, ossia il rapporto tra il volume d'acqua e quello dei pori. Assume un valore compreso tra 0 e 1;
- ε_f individua la frazione in volume occupata dall'acqua, pari al prodotto $s_f \varepsilon$ dove ε è la porosità del mezzo;
- \bar{Q}_k^f è il *bulk zero-order non reactive production term* della fase fluida e della specie k in fase fluida, pari a εQ_k^f ;
- \bar{Q}_k^s è il *bulk zero-order non reactive production term* della fase solida e della specie k in fase solida, pari a εQ_k^s .

Supponendo che il termine sorgente sia nullo, l'equazione del trasporto in un mezzo poroso saturo ($s_f=1$, $\varepsilon_f=\varepsilon$) può essere espressa secondo la notazione di Einstein come (DHI-WASY GmbH 2009):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} + \frac{\partial(q_i c)}{\partial x_i} - \frac{\partial^2(\varepsilon D_{ij} c)}{\partial x_i^2} = R \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s s) = R \end{cases} \quad (3.3)$$

in cui c è la concentrazione in fase liquida, s è la concentrazione in fase solida.

Ai fini della modellazione del trasporto colloidale, diviene necessario modificare la *basic equation* sopradescritta per inglobare le cinetiche di *attachment* e *detachment* mediante l'impiego delle *user-defined equations*. Esse consentono l'implementazione dell'equazione

modificata di advezione-dispersione scrivendo R in funzione del meccanismo di deposizione delle particelle e quindi in funzione di c e s come si è visto nel Paragrafo 2.1.

L'introduzione delle *user-defined kinetics* nel software avviene per mezzo di una potente interfaccia grafica (o *reaction kinetics editor*) chiamato FEMATHED.

Prima di tutto, si aggiunge la specie chimica di cui si intende simulare il trasporto e si definisce se questa si trova in fase liquida od in fase solida (Figura 3.5).

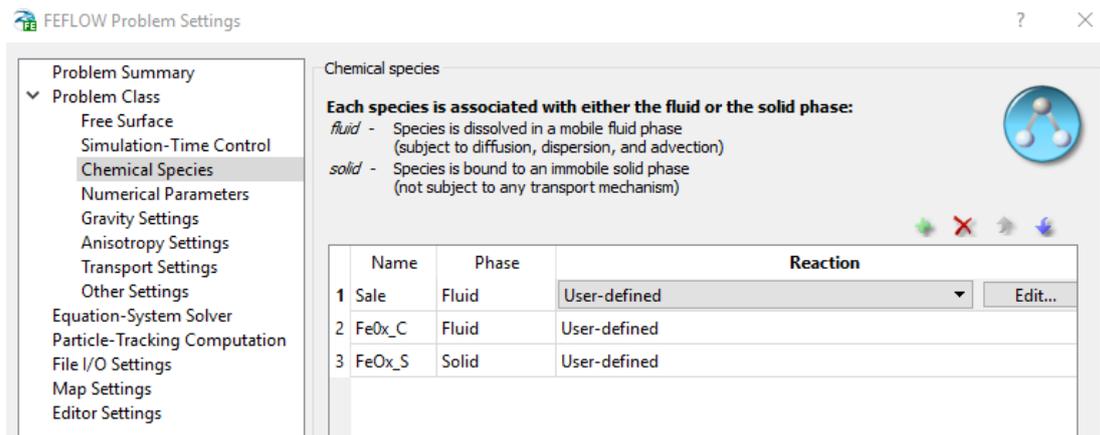


Figura 3.5 – Screenshot del tool che permette di aggiungere le chemical species in Feflow.

Successivamente, l'utente può imporre la tipologia di reazione a cui la specie è soggetta durante la simulazione (nessuna reazione, degradazione del primo ordine, equazione definita dall'utente, ecc.). Nel caso in cui si scelga di implementare la *user-defined equation*, l'utente può scrivere all'interno dell'interfaccia grafica l'espressione matematica del termine reattivo R che si vuole attribuire alla specie chimica (Figura 3.6).

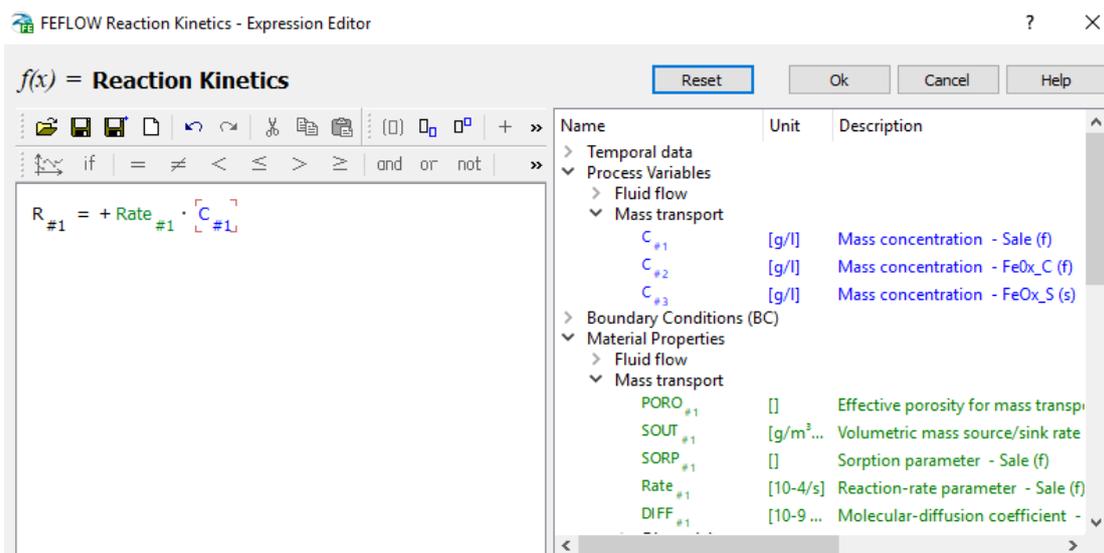


Figura 3.6 – Screenshot del reaction kinetics editor in Feflow.

In particolare, il *reaction kinetics editor* associa a ciascun termine dell'equazione una colorazione differente a seconda della sua natura: le variabili (carico idraulico, concentrazione, ecc.) sono espresse in blu, le proprietà caratteristiche del flusso o del

mezzo poroso (porosità, conducibilità idraulica, ecc.) in verde, i coefficienti e gli esponenti in nero, gli indici in rosso (Figura 3.7).

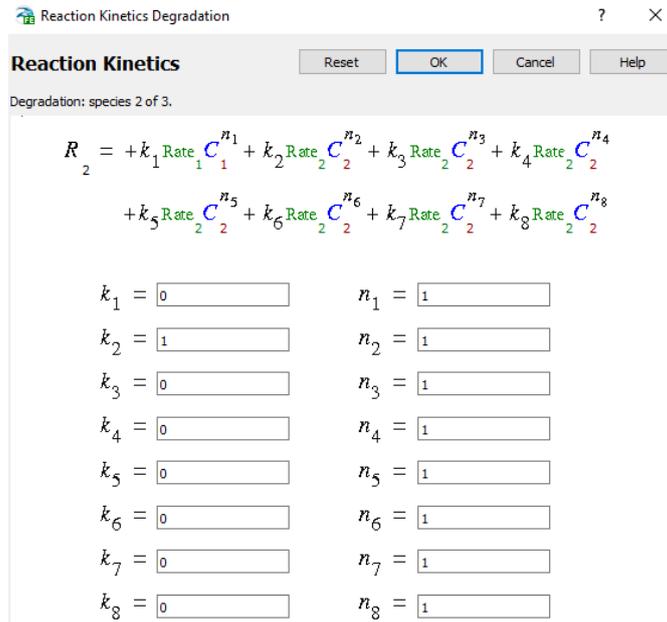


Figura 3.7 – Screenshot esemplificativo dei termini considerati da Feflow nell'implementazione dell'equazione della degradazione.

In Tabella 3.1 è mostrato un confronto tra le equazioni di trasporto dei colloidi implementate nei software MNMs/MNM3D e Feflow in presenza di un mezzo poroso 1D.

Tabella 3.1 – Confronto delle equazioni per la modellazione del trasporto colloidale in un mezzo poroso omogeneo ed isotropo da implementare in MNMs/MNM3D e Feflow.

MNMs/MNM3D	Feflow
$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial s}{\partial t} + q_i \frac{\partial c}{\partial x_i} - \varepsilon D_{ij} \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} = 0 \\ \rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = f(c, s) \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \varepsilon_s \frac{\partial s}{\partial t} + q_i \frac{\partial c}{\partial x_i} - \varepsilon D_{ij} \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} = 0 \\ \varepsilon_s \frac{\partial s}{\partial t} = f(c, s) \end{cases}$
<p>Lineare reversibile</p> $\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a c - \rho_b k_d s$	<p>Lineare reversibile</p> $\varepsilon_s \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a c - \varepsilon_s k_d s$
<p>Blocking</p> $\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a \left(1 - \frac{s}{s_{max}}\right) c - \rho_b k_d s$	<p>Blocking</p> $\varepsilon_s \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a \left(1 - \frac{s}{s_{max}}\right) c - \varepsilon_s k_d s$
<p>Ripening</p> $\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a (1 + A s^\beta) c - \rho_b k_d s$	<p>Ripening</p> $\varepsilon_s \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_a \left(1 + A \left(\frac{s}{\rho}\right)^\beta\right) c - \varepsilon_s k_d s$

Il prodotto $\rho_b \frac{\partial s}{\partial t}$ in MNMs, viene sostituito su Feflow da $\varepsilon_s \frac{\partial s}{\partial t}$, essendo ε_s pari al rapporto tra il volume della matrice solida e il volume totale.

A differenza di MNMs o MNM3D, in cui la concentrazione s è pari rapporto tra la massa delle particelle e quella della matrice solida [-], Feflow considera s come il rapporto tra la massa delle particelle e il volume di solido [ML^{-3}]. La formulazione analitica delle cinetiche di deposizione e rilascio delle particelle devono di conseguenza tenere conto di questo accorgimento scrivendo:

- nel *blocking* una s_{max} sotto forma di $\frac{M_{particelle}}{V_{solido}}$;
- nel *ripening* $\frac{s}{\rho}$ dove ρ è la densità dei grani del mezzo poroso, data dal rapporto tra la massa dei grani dell'acquifero e il loro volume.

4. LE PROVE IN COLONNA

Nei precedenti capitoli sono stati definiti i principali meccanismi che condizionano la mobilità delle particelle nei mezzi porosi e sono state introdotte le equazioni a cui fare riferimento per la modellazione del trasporto colloidale.

In questo capitolo viene discussa la validazione di Feflow nell'implementazione delle equazioni di trasporto in geometria 1D tramite il confronto dei risultati con quelli forniti da MNMs. A tale scopo, in entrambi i software sono state effettuate alcune simulazioni che riproducono il trasporto di micro-nanoparticelle attraverso una colonna avente caratteristiche simili a quelle tipicamente utilizzate nei test di laboratorio. Le simulazioni sono state eseguite considerando cinetiche di deposizione differenti ed in presenza condizioni geochimiche della sospensione diverse (forza ionica costante e variabile nel tempo). I risultati sono stati poi confrontati sia in termini di curve di *Breakthrough* che di profilo di concentrazione in fase liquida.

Di seguito viene descritto il modello numerico realizzato nel software, seguito dalle simulazioni con forza ionica costante e variabile.

4.1. IL MODELLO NUMERICO

La colonna impiegata per le simulazioni è costituita interamente da materiale sabbioso con granulometria omogenea e possiede le caratteristiche mostrate in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 – Caratteristiche della colonna nelle simulazioni 1D.

Impostazione della colonna		
Lunghezza	[L]	0.113 m
Diametro	[L]	0.016 m
Porosità effettiva	[-]	0.477
Conducibilità idraulica	[LT ⁻¹]	2·10 ⁻⁴ m/s
Dispersività longitudinale	[L]	0.0012 m
Velocità di Darcy	[LT ⁻¹]	7.76·10 ⁻⁵ m/s
Densità di bulk	[ML ⁻³]	1490 kg/m ³
Densità delle particelle	[ML ⁻³]	2650 kg/m ³
Differenza di carico idraulico	[L]	0.438 m

Una volta delimitato il dominio all'interno del software, la monodimensionalità è garantita mediante la generazione di un flusso stazionario che la attraversa longitudinalmente: il carico idraulico assume lo stesso valore in tutta la sezione trasversale e rimane costante nel tempo mentre varia nello spazio. Le linee isopiezometriche sono quindi parallele tra di loro, motivo per cui in questa tipologia di simulazione il diametro della colonna risulta ininfluenza (Figura 4.1).

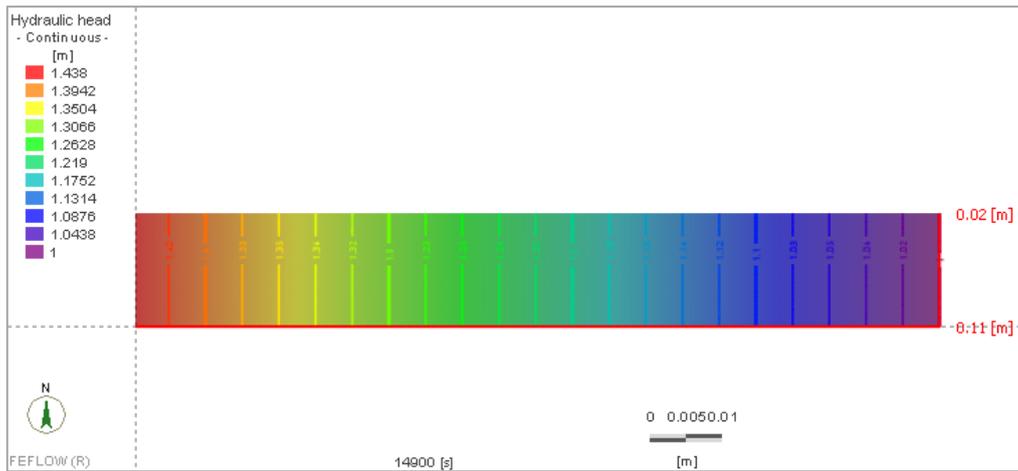


Figura 4.1 – Vista in pianta dell'andamento del carico idraulico nella colonna.

Il dominio è uniformemente discretizzato in uno strato di 2204 elementi prismatici di base triangolare per un totale di 2394 nodi. I triangoli sono resi il più possibile equilateri e hanno dimensioni millimetriche Δx comparabili con la dispersività longitudinale α , che in campo 1D è assunta la medesima in tutte le direzioni. Tale confronto è necessario in quanto eventuali discordanze negli ordini di grandezza tra α e Δx potrebbero influenzare la stabilità numerica durante la risoluzione dell'equazione differenziale, sia nel metodo FEM che nel FDM.

In particolare, al fine di evitare oscillazioni artificiali che allontanino la soluzione approssimata da quella esatta, l'analisi numerica viene applicata in presenza di un modello di trasporto in cui il contributo diffusivo sia preponderante rispetto a quello advettivo. Un indice che identifica l'importanza relativa dei due contributi legando le due grandezze sopracitate è il numero di Peclet [-] (Di Molfetta e Sethi 2012):

$$Pe = \frac{v_e \Delta x}{D} \cong \frac{v \Delta x}{\alpha v_e} \cong \frac{\Delta x}{\alpha} \quad (4.1)$$

dove D è il coefficiente di dispersione idrodinamica, assunto pari a quello di dispersione cinematica αv_e in quanto le velocità solitamente riscontrabili negli acquiferi rendono la diffusione molecolare trascurabile rispetto ad essa.

La soluzione approssimata diventa oscillante per numeri di Peclet superiori all'unità, per cui si ricerca la condizione $Pe < 1$ che si ha quando gli elementi hanno dimensioni inferiori al valore di dispersività.

Nel caso in esame il numero di Peclet per ciascun elemento è prossimo all'unità ($\Delta x \cong 0.0012$ m), mentre i risultati ricavati dalla simulazione sembrano essere numericamente stabili.

Discretizzato il dominio, il flusso d'acqua è implementato facendo ricorso alla condizione al contorno di Dirichlet, ossia imponendo nei nodi di monte e di valle un carico idraulico H rispettivamente di 1.438 m e 1 m, al fine di garantire un ΔH di 0.438 m come previsto dalla Tabella 4.1 (Figura 4.2).

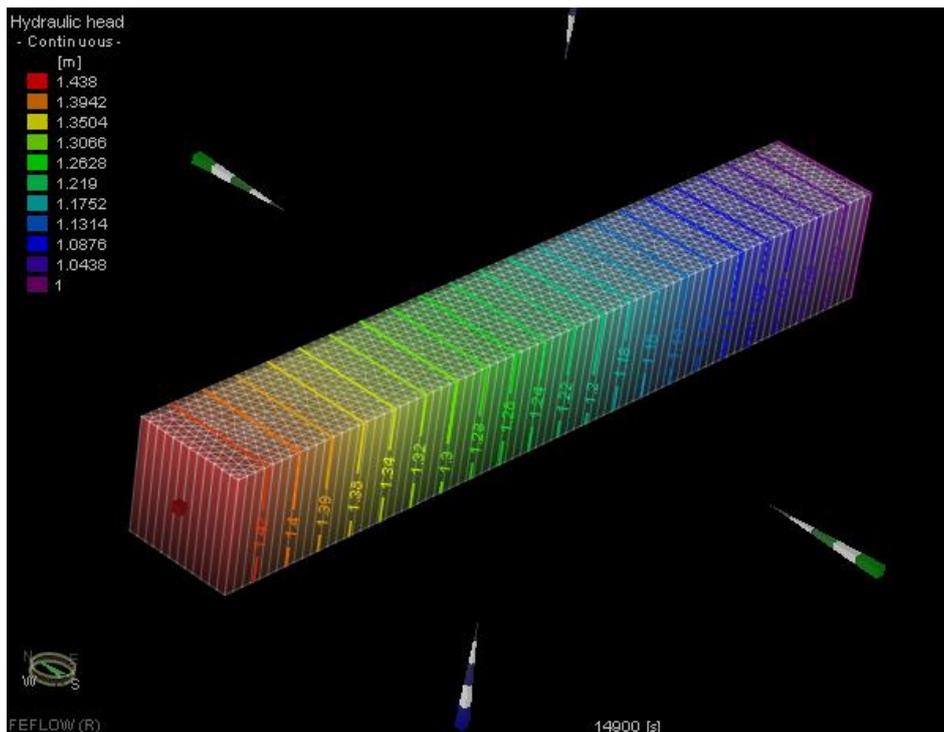


Figura 4.2 – Rappresentazione tridimensionale dell’andamento del carico idraulico nella colonna.

Nello specifico, le simulazioni sono suddivise in simulazioni in cui la forza ionica viene mantenuta costante e quelle in cui questa è variabile nel tempo. Il trasporto dei colloidi viene assicurato imponendo le specifiche condizioni iniziali e al contorno che dipendono dalla tipologia di simulazione.

Una volta che questa viene avviata, i meccanismi di deposizione e di rilascio tipici dei colloidi causano il rallentamento del fronte advettivo che di conseguenza avanza verso valle con una velocità inferiore rispetto a quella di un soluto conservativo. Supponendo ad esempio l’ipotesi di una cinetica lineare irreversibile e di una sorgente di immissione continua delle particelle, il fenomeno può essere paragonato ad un processo di degradazione secondo cui la concentrazione dei colloidi assume nello spazio l’andamento mostrato in Figura 4.3.

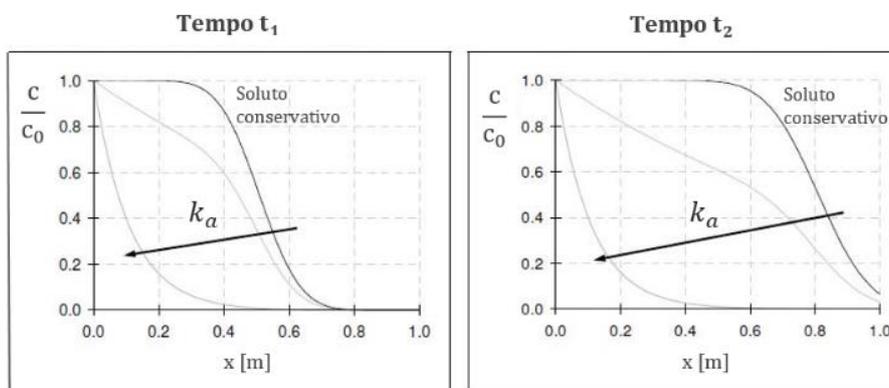


Figura 4.3 – Sviluppo nel tempo del profilo di concentrazione in un dominio monodimensionale durante un processo di filtrazione meccanica.

All'aumentare del k_a , la concentrazione tende sempre più ad un profilo esponenziale che identifica un accumulo delle particelle nella parte iniziale della colonna tipico del fenomeno di filtrazione meccanica.

A titolo esemplificativo, la rappresentazione in sezione dell'andamento illustrato sopra e quindi delle linee di iso-concentrazione durante l'avanzamento del fronte, è riportata in Figura 4.4.

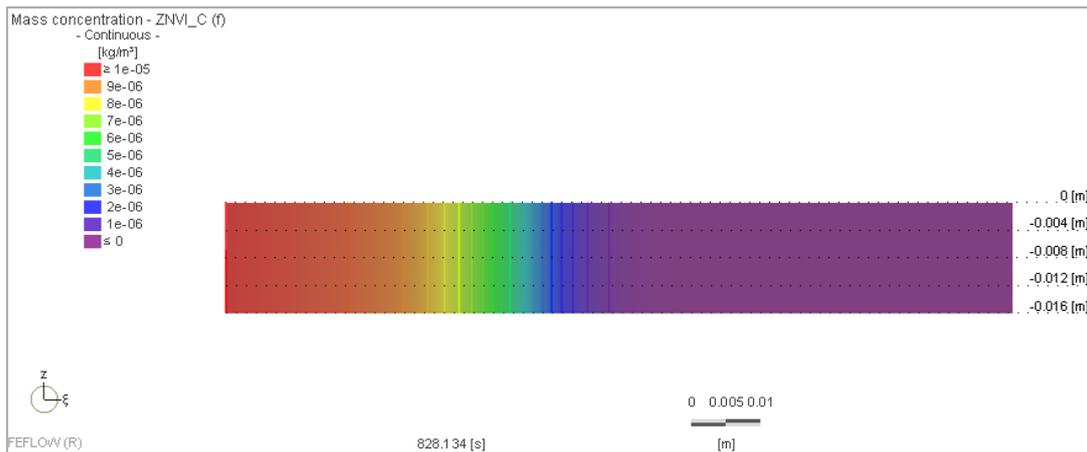


Figura 4.4 – Rappresentazione esemplificativa del profilo di concentrazione nella colonna durante un processo di filtrazione meccanica.

Al termine di ciascuna simulazione, gli output ricavati consistono nella curva di *Breakthrough*, nell'andamento della concentrazione solida s nel tempo e nel profilo di s lungo la colonna. Questi vengono confrontati con quelli forniti da MNMs nelle medesime condizioni di impostazione della prova.

4.2. LE SIMULAZIONI CON FORZA IONICA COSTANTE

Le simulazioni condotte con forza ionica costante prevedono l'introduzione a monte di una concentrazione di nanoparticelle c_0 e del sale c_T entrambi di $0.01 \frac{mg}{l}$ per una durata di 3600 secondi così come indicato dalla *time-series* in Figura 4.5. Prima e dopo l'iniezione delle particelle si considera il lavaggio della colonna con acqua priva di sali e di particelle.

Le condizioni iniziali e le condizioni contorno imposte in Feflow per il trasporto dei colloidi sono quindi:

$$\begin{aligned}
 c_T(0, t) &= \text{time series} \quad t \geq 0 \\
 c(0, t) &= \text{time series} \quad t \geq 0 \\
 c(x, 0) &= 0 \quad x \geq 0
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

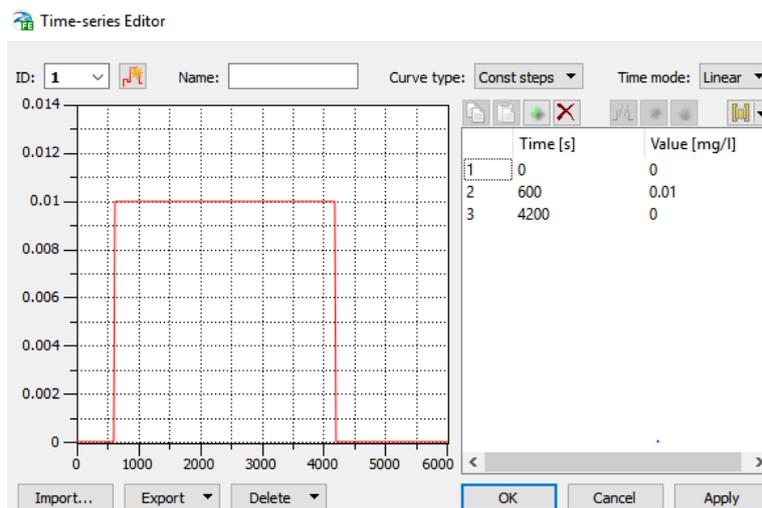


Figura 4.5 – Serie temporale della concentrazione di micro-nanoparticelle in ingresso alla colonna.

I meccanismi fisico-chimici che si è scelto di riprodurre coinvolgono:

- 1) un sito con cinetica lineare irreversibile;
- 2) un sito con cinetica lineare reversibile;
- 3) un sito con fenomeno di *blocking*. In questo caso sono effettuate tre simulazioni con tre differenti s_{max} ;
- 4) un sito con fenomeno di *ripening*;
- 5) due siti entrambi lineari reversibili;
- 6) due siti, di cui il primo con cinetica di *blocking*, il secondo lineare reversibile.

Nonostante l'implementazione di cinetiche diverse, tutte le simulazioni possiedono gli stessi valori dei coefficienti di *attachment* e di *detachment* indicati con k_{a_1} , k_{d_1} e k_{a_2} , k_{d_2} rispettivamente per il primo ed il secondo sito. s_{max_1} , s_{max_2} e s_{max_3} rappresentano i tre valori di concentrazione massima raggiungibile in caso di *blocking* mentre A e β identificano i coefficienti relativi al *ripening* (Tabella 4.2).

Tabella 4.2 – Parametri cinetici impiegati per le simulazioni del trasporto colloidale nella colonna.

Parametri cinetici		
k_{a_1}	$[T^{-1}]$	$4.94 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$
k_{d_1}	$[T^{-1}]$	$4.48 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$
k_{a_2}	$[T^{-1}]$	$5.21 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$
k_{d_2}	$[T^{-1}]$	$4.63 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$
s_{max_1}	$[-]$	$3.00 \cdot 10^{-9}$
s_{max_2}	$[-]$	$9.00 \cdot 10^{-9}$
s_{max_3}	$[-]$	$2.00 \cdot 10^{-8}$
A	$[-]$	8000
β	$[-]$	0.5

Si espongono nei prossimi paragrafi i risultati relativi ad un sito con fenomeno di *blocking* e successivamente un confronto tra le curve di *Breakthrough* di tutte cinetiche simulate con Feflow.

Gli output delle restanti configurazioni sono mostrati nell'Allegato I.

4.3. LA SIMULAZIONE DELLA CINETICA DI BLOCKING

Una volta riprodotto il flusso d'acqua che attraversa la colonna (Figura 4.2), la cinetica di *blocking* in un dominio ad un solo sito viene implementata nel software scrivendo le equazioni:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial c_T}{\partial t} + q \frac{\partial c_T}{\partial x} - \varepsilon D \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2} = 0 \\ \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \varepsilon_S \frac{\partial s}{\partial t} + q \frac{\partial c}{\partial x_i} - \varepsilon D \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} = 0 \\ \varepsilon_S \frac{\partial s}{\partial t} = \varepsilon k_{a_1} \left(1 - \frac{s}{s_{max}}\right) c - \varepsilon_S k_{d_1} s \end{cases} \quad (4.3)$$

La curva di *Breakthrough* per ciascuna s_{max} e il profilo di concentrazione in fase solida sono illustrati rispettivamente in Figura 4.6 e in Figura 4.7, dove gli output di MNMs sono indicati in linea tratteggiata, quelli di Feflow in linea continua. In Figura 4.6 è inoltre riportata la concentrazione del tracciante c_T al fine di evidenziare le differenze tra le micro-nanoparticelle ed il soluto conservativo.

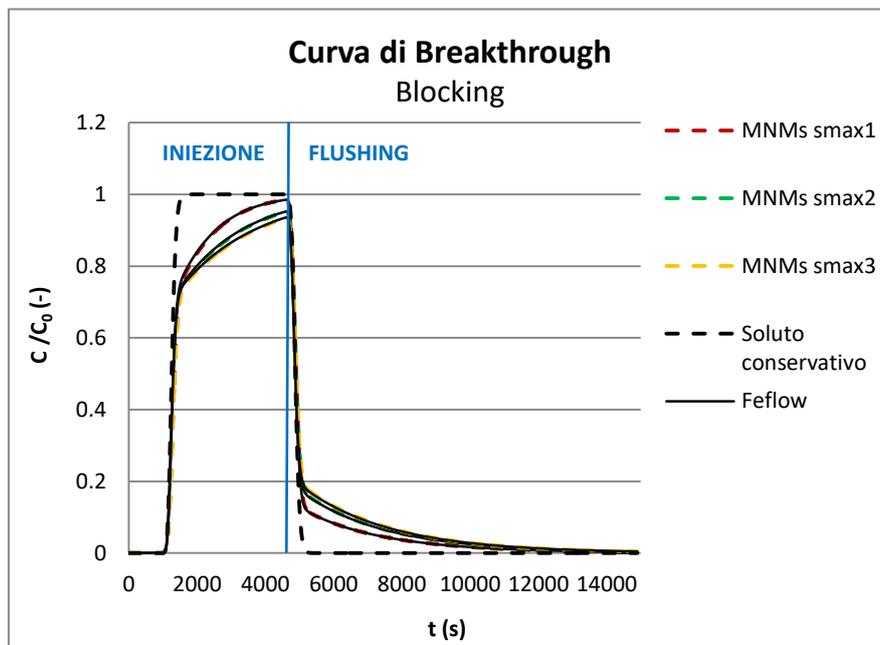


Figura 4.6 – Curva di Breakthrough ricavata dalla simulazione della cinetica di blocking in condizioni di forza ionica costante.

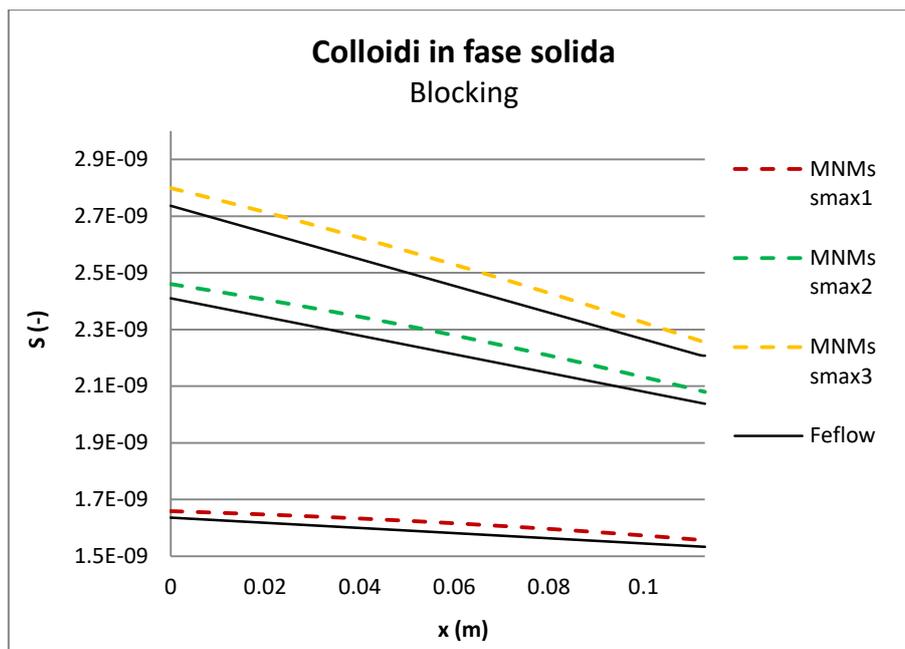


Figura 4.7 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica di blocking in condizioni di forza ionica costante in MNMs e in Feflow.

In Figura 4.6 è possibile individuare la presenza di due regioni comprese tra la concentrazione del tracciante e quella dei colloidi in fase liquida.

La prima, delimitata superiormente dal sale e inferiormente dalle particelle, identifica la quantità di colloidi attaccati al mezzo poroso rispetto al soluto conservativo ed è funzione di k_{a1} . Un elevato coefficiente d'attacco, infatti, comporta un numero maggiore di particelle depositate, inducendo quindi un abbassamento della curva di *Breakthrough*. Viceversa, in corrispondenza di un valore di k_{a1} inferiore, le dimensioni dell'area si riducono tendendo sempre di più alla sovrapposizione con il soluto conservativo.

La seconda regione, delimitata superiormente dalla concentrazione di ferro ed inferiormente da quella del sale, simboleggia il numero di particelle rilasciate dal mezzo poroso durante il *flushing* ed è funzione del k_{d1} . Ad un elevato valore del coefficiente di rilascio corrisponde infatti un innalzamento della concentrazione dei colloidi.

In Figura 4.6 sono inoltre illustrati i tre andamenti ottenuti con differenti valori di s_{max} . A parità di k_{a1} , l'aumento della concentrazione massima raggiungibile in fase solida produce una riduzione della concentrazione di colloidi in fase liquida, con un conseguente abbassamento della curva di *Breakthrough*.

Infine, i grafici soprariportati evidenziano una buona sovrapposizione tra le curve di Feflow e quelle di MNMs, a meno di differenze trascurabili legate alle diverse modalità di risoluzione dell'equazione differenziale da parte dei due codici. Dal momento che MNMs è un modello già validato per la simulazione delle prove in colonna, se ne deduce che il software Feflow è in grado di riprodurre i meccanismi di trasporto che governano il trasporto di particelle colloidali nei mezzi porosi.

L'andamento della concentrazione s nello spazio è mostrato in Figura 4.8.

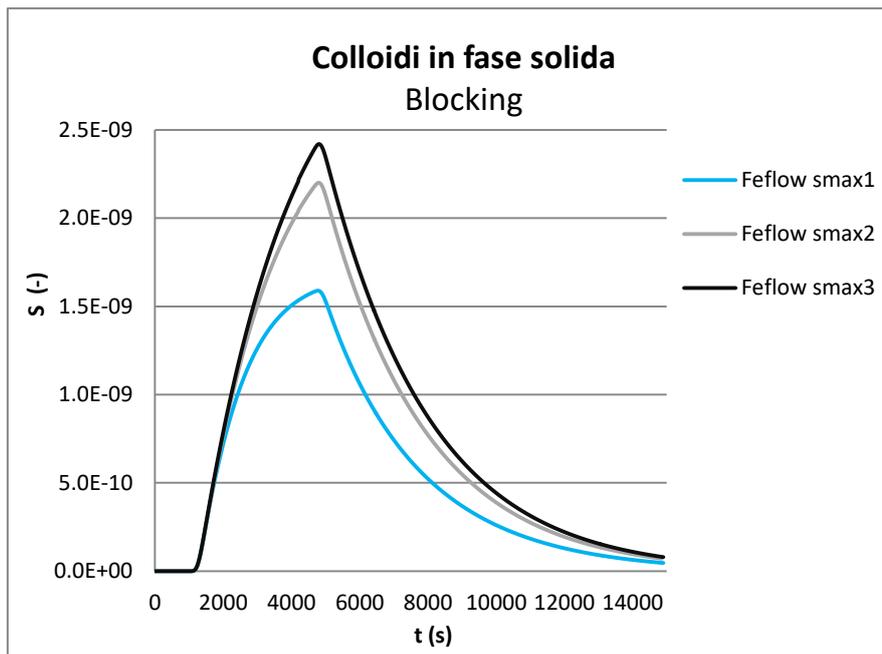


Figura 4.8 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica di blocking in condizioni di forza ionica costante secondo Feflow.

Il grafico mostra una concentrazione crescente nel tempo fino a circa 4780 s, oltre il quale essa si riduce a causa del *flushing*. Come è possibile intuire dall'equazione (2.5), infatti, la diminuzione della concentrazione in fase liquida dovuta al passaggio di acqua pulita evita l'attacco di nuove particelle mentre i colloidi in fase solida continuano ad essere rilasciati per via del k_{d1} .

Si osserva inoltre che al diminuire di s_{max} il profilo di concentrazione diventa più basso e con una maggiore curvatura, indice della progressiva saturazione del mezzo poroso.

4.4. IL CONFRONTO TRA LE CURVE DI BREAKTHROUGH

Il confronto tra le curve di *Breakthrough* fornisce un'idea complessiva della diversità degli andamenti di concentrazione attesi a seconda del meccanismo di interazione in gioco ed è utile per una maggiore comprensione del trasporto dei colloidi dal punto di vista fisico.

Le curve di *Breakthrough* sono riportate in Figura 4.9.

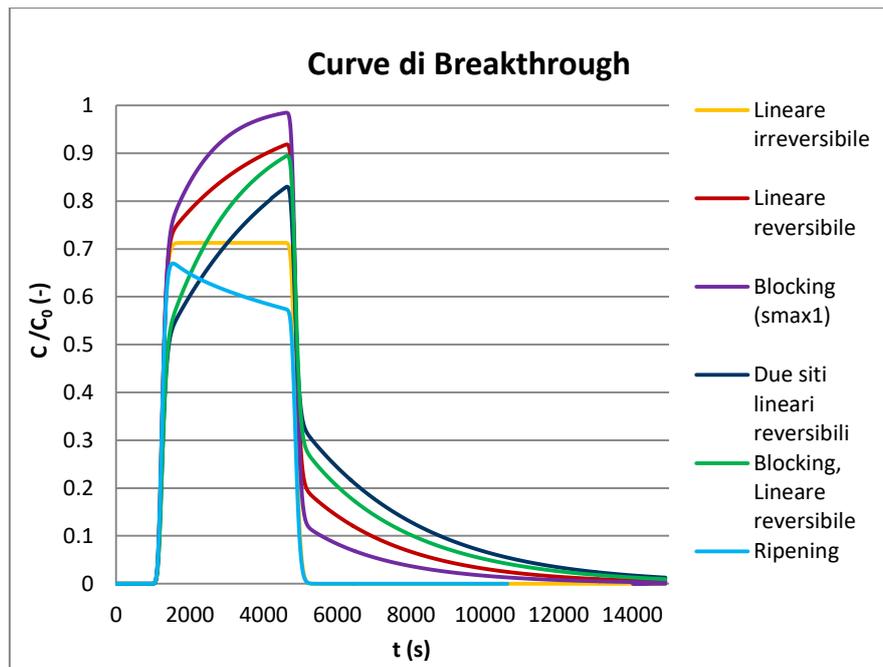


Figura 4.9 – Confronto tra le curve di Breakthrough di tutte le simulazioni effettuate in Feflow sul trasporto colloidale attraverso la colonna in condizioni di forza ionica costante.

Il grafico soprastante permette di trarre le seguenti considerazioni:

- 1) La cinetica lineare irreversibile è caratterizzata dal medesimo andamento di un soluto conservativo, dove questa volta la stazionarietà è raggiunta in corrispondenza di concentrazioni inferiori, pari a poco più di 0.7 anziché 1. Le due curve infatti hanno altezze differenti a causa della quantità di particelle depositate per effetto del k_a ;
- 2) la cinetica lineare reversibile differisce da quella irreversibile poiché il coefficiente di distacco k_d induce il rilascio delle particelle dalla matrice solida facendo sì che la concentrazione sia più elevata. In particolare, durante l'avanzamento del fronte advettivo, il distacco dei colloidi genera una curva che cresce con pendenza positiva in funzione di k_d . In fase di *flushing*, invece, c rimane maggiore della cinetica irreversibile ma si riduce nel tempo a causa del lavaggio della colonna con acqua con concentrazione nulla;
- 3) il *blocking* possiede un andamento simile alla cinetica lineare reversibile ma, a parità di k_a , le interazioni repulsive tra le particelle e la concentrazione s_{max} rappresentano un limite all'*attachment* dei colloidi che produce un innalzamento della curva di *Breakthrough*. In fase di iniezione, inoltre, l'andamento curvilineo risulta essere più pronunciato della cinetica lineare reversibile in quanto si assiste ad una progressiva saturazione del mezzo poroso. In fase di *flushing*, invece, il distacco osservato è minore;
- 4) I due siti lineari reversibili e i due siti con *blocking* associato alla cinetica lineare reversibile possiedono curve di *Breakthrough* che derivano dalla concorrenza dei due fenomeni, ciascuno caratterizzato da valori differenti di k_a e k_d . Nel primo caso il meccanismo può essere associato ad una cinetica lineare reversibile in un unico sito avente $k_a = k_{a_1} + k_{a_2}$ e $k_d = k_{d_1} + k_{d_2}$. Per

questo motivo, in fase di iniezione, la curva mostra concentrazioni più basse ma una pendenza maggiore della cinetica lineare reversibile espressa nel punto 2;

- 5) A differenza degli altri casi, il *ripening* presenta fin dall'arrivo del fronte advettivo una riduzione della concentrazione nel tempo. Questo comportamento è dovuto alle forze attrattive tra le particelle che invitano nuovi colloidali a depositarsi sul mezzo poroso generando accumuli localizzati al suo interno. In fase di *flushing* il grafico non evidenzia il rilascio delle particelle poiché le interazioni di tipo attrattivo tra esse rendono questo fenomeno quasi irreversibile.

4.5. LE SIMULAZIONI CON FORZA IONICA VARIABILE

In questa tipologia di simulazione la concentrazione del sale immessa all'interno della colonna parte dal valore di $100 \text{ Mm} \equiv 5840 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$. Immaginando l'applicazione di due *flushing* successivi, questa si riduce in corrispondenza del passaggio di acqua priva di sali e di particelle come mostrato in Figura 4.10 (*time-series 1*).

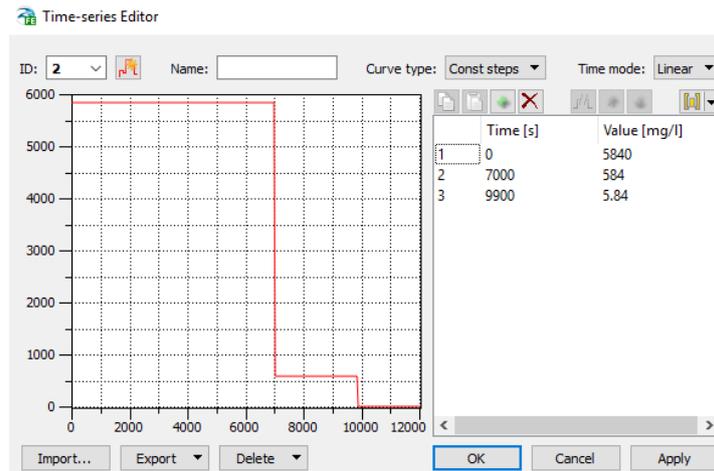


Figura 4.10 – Serie temporale della concentrazione del sale immesso nella colonna nella simulazione in condizioni di forza ionica variabile nel tempo.

La fase di iniezione dei colloidali avviene in condizioni di forza ionica costante. La loro concentrazione segue infatti la serie temporale in Figura 4.11 (*time-series 2*).

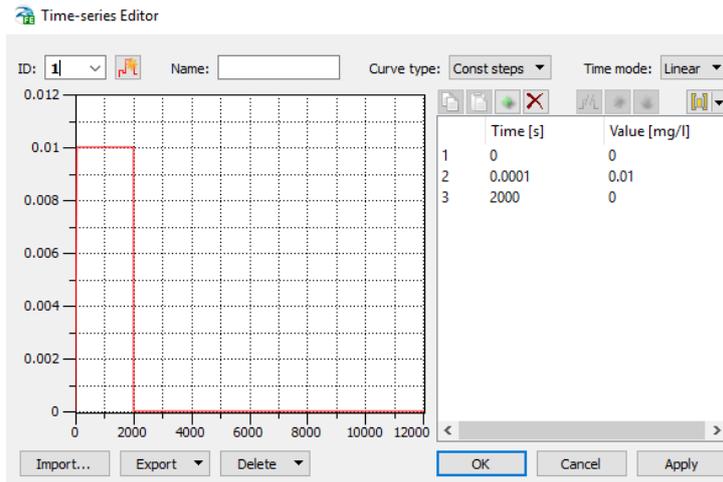


Figura 4.11 – Serie temporale della concentrazione delle micro-nanoparticelle immesse nella colonna nella simulazione in condizioni di forza ionica variabile nel tempo.

Le condizioni iniziali e al contorno imposte sono quindi:

$$\begin{aligned}
 c_T(0, t) &= \text{time series 1} \quad t \geq 0 \\
 c(0, t) &= \text{time series 2} \quad t \geq 0 \\
 c(x, 0) &= 0 \quad x \geq 0
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

L'obiettivo della simulazione è quello di verificare se, in presenza di una cinetica lineare reversibile, il software risulta in grado di riprodurre scenari in cui le cinetiche di deposizione e di rilascio dei colloidi vengono influenzate da variazioni della forza ionica. Le equazioni implementate di conseguenza sono:

$$\left\{ \begin{aligned}
 \varepsilon \frac{\partial c_T}{\partial t} + q \frac{\partial c_T}{\partial x} - \varepsilon D \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2} &= 0 \\
 \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \varepsilon_S \frac{\partial s}{\partial t} + q \frac{\partial c}{\partial x_i} - \varepsilon D \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} &= 0 \\
 \varepsilon_S \frac{\partial s}{\partial t} &= \varepsilon \cdot k_a(c_T) \cdot \left(1 - \frac{s}{s_{max}}\right) \cdot c - \varepsilon_S \cdot k_d(c_T) \cdot s \\
 k_a(c_T) &= \frac{k_{a\infty}}{1 + \left(\frac{CDC}{c_T}\right)^{\beta_a}} \\
 k_d(c_T) &= \frac{k_{d0,i}}{1 + \left(\frac{c_T}{CRC}\right)^{\beta_d}}
 \end{aligned} \right.
 \tag{4.5}$$

dove i coefficienti $k_{a\infty}$, CDC , β_a , $k_{d0,i}$, CRC , β_d sono indicati in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 - Coefficienti impiegati per la simulazione del trasporto colloidale attraverso la colonna in condizioni di forza ionica variabile nel tempo.

Coefficienti impiegati		
$k_{a\infty}$	[T ⁻¹]	$9.10 \cdot 10^{-4}$ 1/s
CDC	[ML ⁻³]	380.5 mM \equiv 22221.71 mg/l
β_a	[-]	0.23
k_{d0}	[T ⁻¹]	$4.50 \cdot 10^{-3}$ 1/s
CRC	[ML ⁻³]	3.11 mM \equiv 181.78 mg/l
β_d	[-]	3.53

Si riporta in Figura 4.12 l'andamento della forza ionica e quello delle micro-nanoparticelle di ferro confrontando gli output di Feflow con quelli MNMs. In Figura 4.13 viene inoltre illustrata la concentrazione dei colloidali in fase solida.

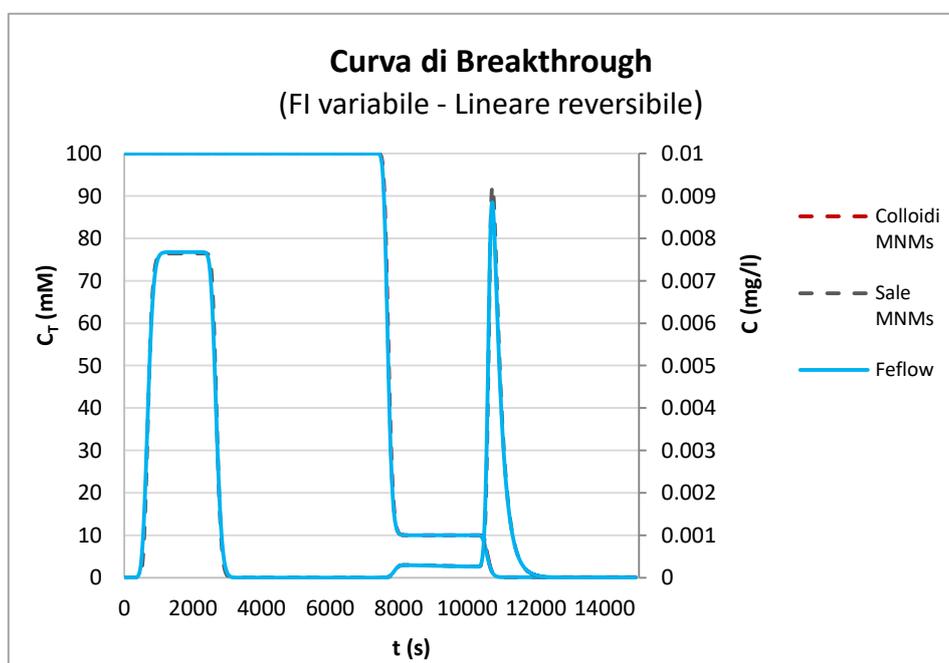


Figura 4.12 – Curva di Breakthrough nella simulazione della cinetica lineare reversibile in condizioni di forza ionica variabile nel tempo secondo Feflow.

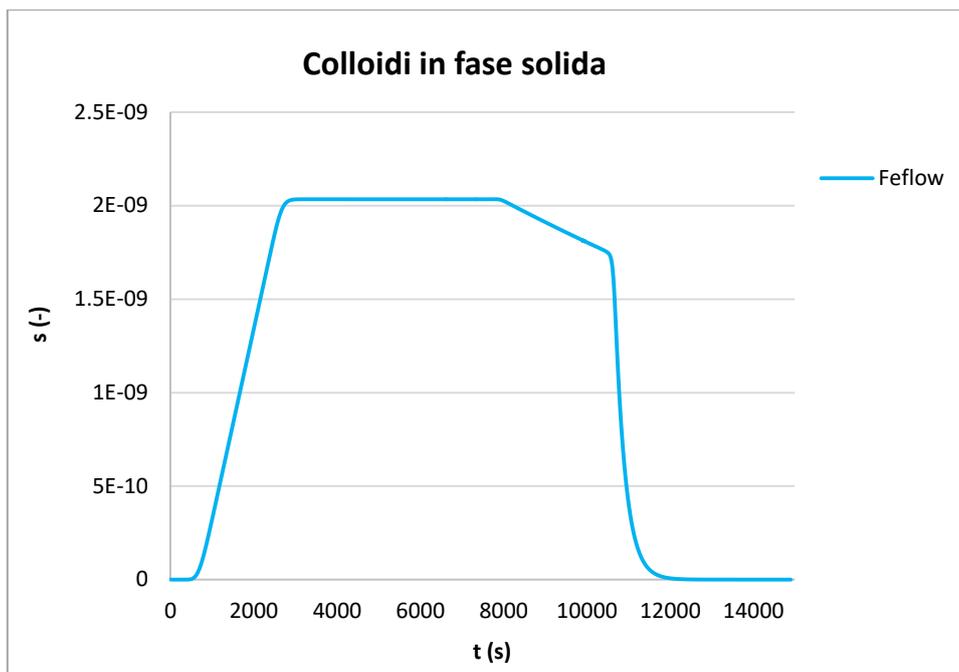


Figura 4.13 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare reversibile in condizioni di forza ionica variabile nel tempo secondo Feflow.

Dal confronto tra le due curve in Figura 4.12 è possibile notare che la concentrazione di particelle in fase liquida segue inizialmente l'andamento visto nelle simulazioni con forza ionica costante, in quanto il sale mantiene la sua concentrazione di 100 Mm fino a circa 7500 s. Procedendo con la simulazione, ad ogni riduzione della concentrazione del tracciante si riscontra un aumento della quantità di particelle in fase liquida causato dal rilascio indotto dalla variazione della forza ionica, con un picco in corrispondenza di 10730 s dovuto al passaggio da 10 Mm a 0.1 Mm (oppure da $5.840 \frac{mg}{l}$ a $0.584 \frac{mg}{l}$).

Nella fase iniziale, la concentrazione di particelle in fase solida cresce per effetto del sale disciolto che favorisce la deposizione dei colloidi. In seguito, questa tende progressivamente ad annullarsi in ragione del rilascio completo delle particelle generato dalla diminuzione della forza ionica e del *flushing*.

Complessivamente, le curve fornite da Feflow e MNMs mostrano una buona sovrapposizione per tutta la durata della simulazione, per cui il software è idoneo a riprodurre il trasporto delle micro-nanoparticelle con forza ionica variabile nel tempo.

5. IL LARGE SCALE CONTAINER

L'obiettivo finale di questo lavoro, dopo l'implementazione in Feflow del trasporto colloidale in domini monodimensionali, è quello di validare il software nella simulazione del trasporto di micro- e nanoparticelle in geometrie tridimensionali.

In questo capitolo, suddiviso in quattro sezioni principali, la validazione di Feflow viene effettuata simulando una iniezione pilota condotta dall'Università di Vienna nell'ambito del progetto di ricerca NANOREM FP7.

L'esperimento riguarda l'iniezione di Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) all'interno di un container di grosse dimensioni noto come *Large Scale Container* (LSC), il quale ha lo scopo di riprodurre un acquifero eterogeneo non confinato (Figura 5.1). Il container è ubicato presso il centro di ricerca VEGAS a Stuttgart, in Germania.

Nello specifico, l'iniezione dell'ossido di ferro è preceduta da un test di tracciamento effettuato per caratterizzare i parametri idrodinamici del container, chiamato *Whole tracer test*. Al termine della caratterizzazione, la prova sul trasporto di Goethite prende il nome di *Injection test*.



Figura 5.1 – Large Scale Container (nell'angolo in basso a sinistra) e la stazione di controllo nel centro di ricerca VEGAS a Stuttgart, in Germania (Miyajima 2013).

Nella prima parte del capitolo vengono illustrate le caratteristiche del container, le proprietà dei materiali che lo compongono e la portata d'acqua immessa.

Nella seconda parte viene descritta l'implementazione del dominio su Feflow e l'imposizione delle condizioni al contorno che garantiscono il flusso attraverso il mezzo poroso. In questa fase sono svolte due simulazioni che forniscono l'andamento del carico idraulico rispettivamente in un acquifero omogeneo e in un acquifero dotato delle eterogeneità del *Large Scale Container*.

Nella terza parte viene effettuata la simulazione del *Whole tracer test*, seguita dal confronto dei risultati con i dati sperimentali.

L'*Injection test* è infine trattato nell'ultima parte del capitolo, suddivisa in due sezioni. La prima fa ricorso a due prove di laboratorio condotte dall'Università di Vienna da cui ricavare, a partire dalle curve di *Breakthrough* sperimentali, i parametri cinetici da implementare nel software per il trasporto colloidale nel LSC. La seconda parte è legata all'implementazione dell'*Injection test* in Feflow e al confronto delle curve ottenute con le concentrazioni misurate nel corso dell'esperimento.

5.1. LE CARATTERISTICHE DEL CONTAINER

Il container possiede una lunghezza L di 9 m, una larghezza b di 6 m ed una altezza h di 4.5 m per un volume complessivo di 243 m^3 ed è riempito da due tipologie di sabbie con differente granulometria: sabbia media e sabbia grossolana. Queste sono distribuite all'interno del LSC sotto forma di blocchi omogenei di terreno disposti in tre *layers*. Ogni *layer* è composto da 7×4 cubi ($L \times b$) distribuiti secondo una logica casuale arrivando così ad un totale di 84 blocchi (Figura 5.2). I dettagli sulla loro disposizione in sezione longitudinale, trasversale ed in pianta sono riportati nell'Allegato II.

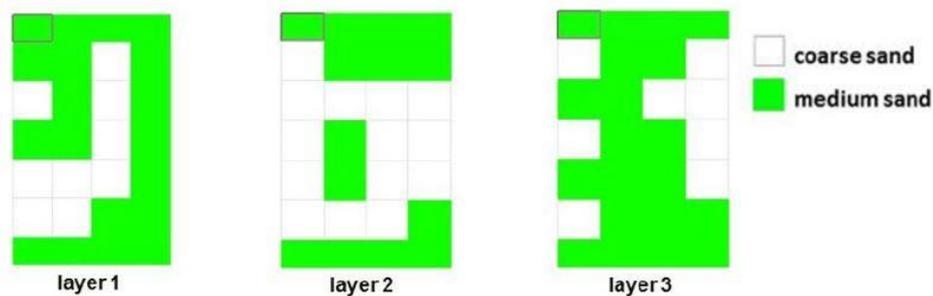


Figura 5.2 – Distribuzione granulometrica delle due tipologie di sabbie nei tre layers del Large Scale Container (Holzner 2015).

In Tabella 5.1 sono definite le caratteristiche idrogeologiche delle due sabbie fornite dall'Università di Vienna. Tali proprietà, costanti all'interno di ciascun blocco, sono ricavate a partire da test precedenti come test con permeametro a carico costante e prove di tracciamento.

Tabella 5.1 – Parametri idrodinamici delle due sabbie del LSC impiegati in Feflow.

Caratteristiche della sabbia			
		Sabbia media	Sabbia grossolana
Conducibilità idraulica	[LT ⁻¹]	$4 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$	$3.5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$
Porosità	[-]	0.35	0.4
Densità di bulk	[ML ⁻³]	1720 kg/m^3	1590 kg/m^3
Densità delle particelle	[ML ⁻³]	2650 kg/m^3	2650 kg/m^3
Dimensione dei grani	[L]	0.2 - 4 mm	0.2 - 8 mm
Dispersività longitudinale	[L]	0.02 m	0.04 m
Dispersività trasversale	[L]	0.002 m	0.004 m

La condizione di acquifero non confinato è garantita privando il container della copertura superiore, mentre il bottom e i lati sono circondati da muri impermeabili che impediscono il flusso verso l'esterno. Quest'ultimo è parallelo al lato più lungo del LSC.

L'acqua viene introdotta da 12 pozzi installati a monte che iniettano una portata totale di $7.2 \frac{m^3}{d}$, fenestrati per tutta l'altezza del container e del diametro di 5 cm. A valle è posto invece uno stramazzo assicura un carico idraulico di 3.7 m.

La presenza della sabbia media in corrispondenza dei 12 pozzi di immissione evita la generazione di percorsi preferenziali durante l'iniezione dell'acqua facendo sì che la velocità sia rivolta unicamente verso la direzione del flusso.

Il trasporto di Goethite viene monitorato posizionando all'interno del container 378 punti di osservazione distribuiti omogeneamente in 6 livelli d'altezza. Ciascuno di essi contiene una matrice di 9 righe (a-i) e 7 colonne (A-G) come mostrato in Figura 5.3.

Le coordinate dei punti di monitoraggio lungo la direzione longitudinale x , trasversale y e verticale z sono specificate nell'Allegato II.

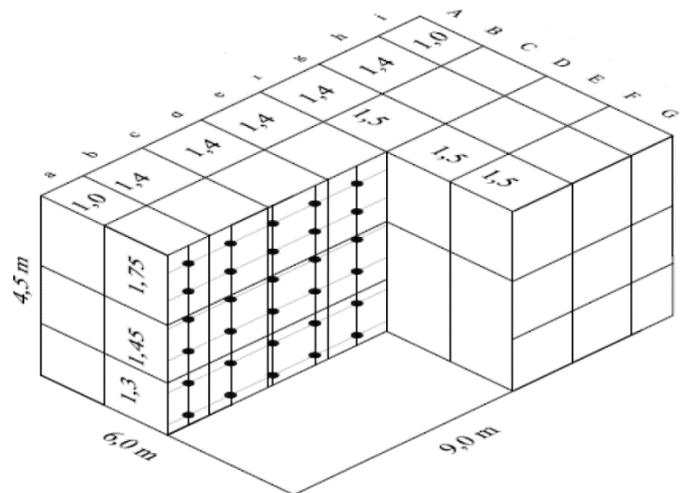


Figura 5.3 – Rappresentazione tridimensionale del dominio del Large Scale Container. I cerchi in nero rappresentano la posizione dei punti di osservazione (Miyajima 2013).

5.2. L'IMPLEMENTAZIONE DEL DOMINIO IN FEFLOW

All'interno del software, l'implementazione del container parte dalla delimitazione del dominio tridimensionale e dalla sua discretizzazione in un numero di elementi tale per cui la dimensione delle celle sia compatibile con il valore di dispersività, come già espresso nel Paragrafo 4.1. È bene tuttavia tenere conto che la qualità della discretizzazione influenza i tempi impiegati dal programma nella risoluzione dell'equazione differenziale. Occorre pertanto individuare la quantità di elementi adatta a soddisfare i concetti di stabilità numerica e di tempistica computazionale.

Al fine di trovare un compromesso tra i due criteri, si decide di discretizzare il dominio in 624600 elementi che corrispondono ad un totale di 332031 nodi. Ogni cella, costituita da un prisma triangolare, ha un lato del triangolo della lunghezza media di 10 cm. La

discretizzazione migliora avvicinandosi al punto di iniezione di Goethite, in modo da ottimizzare i risultati della simulazione nell'intorno del pozzo.

A monte e a valle del container è aggiunto uno spessore inattivo di 20 cm che riproduce il muro impermeabile, dove gli elementi non partecipano al flusso e al trasporto.

Una rappresentazione del dominio in Feflow è mostrata in Figura 5.4.

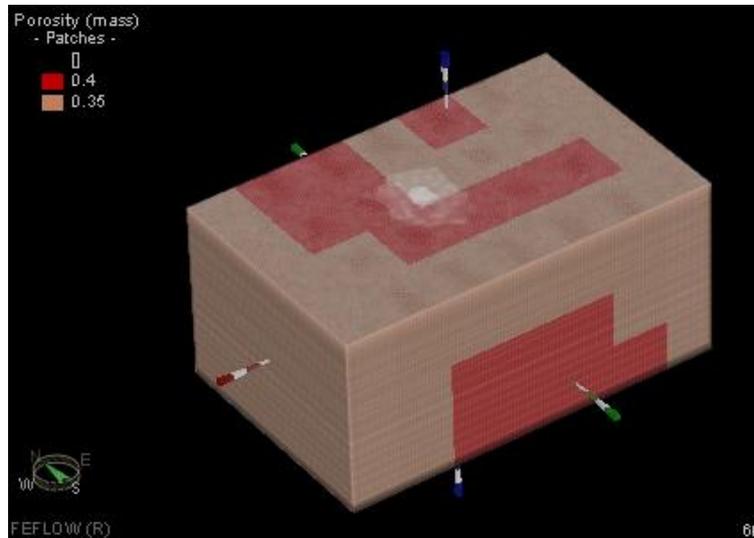


Figura 5.4 – Rappresentazione in 3D del modello di acquifero realizzato in Feflow.

Il flusso è implementato mediante 12 *multilayer wells* che riproducono i pozzi di monte (Figura 5.5). Ciascuno di essi inietta la portata di $0.6 \frac{m^3}{d}$ per assicurare quella totale di $7.2 \frac{m^3}{d}$. Le coordinate dei pozzi di iniezione sono riportate nell'Allegato II. A valle è invece imposta la condizione al contorno di Dirichlet con il carico idraulico pari a 3.7 m.

Le linee tratteggiate in Figura 5.5 indicano il sistema di riferimento del container. Le coordinate x e y sono poste nella porzione attiva dell'acquifero mentre il bottom coincide con il livello $z = 0$.

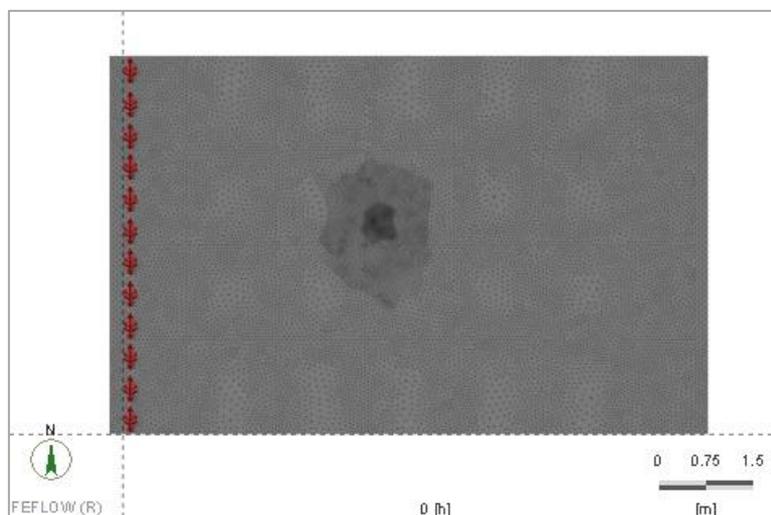


Figura 5.5 – Vista in pianta dei pozzi di iniezione nel LSC.

In un primo momento, si preferisce eseguire due simulazioni che consentano il confronto tra l'andamento del carico idraulico in un acquifero costituito da sola sabbia media (acquifero omogeneo) e quello ottenuto dopo avere inserito le caratteristiche delle due sabbie (acquifero eterogeneo). Lo scopo è infatti quello di valutare gli effetti indotti dalle eterogeneità idrodinamiche del container sul flusso d'acqua per prevedere come queste siano in grado di influenzare il trasporto dei colloidi.

La Figura 5.6 e la Figura 5.7 riportano quindi una vista in pianta del primo *layer* nei due casi sopracitati. In Figura 5.7 la sabbia media è evidenziata in giallo.

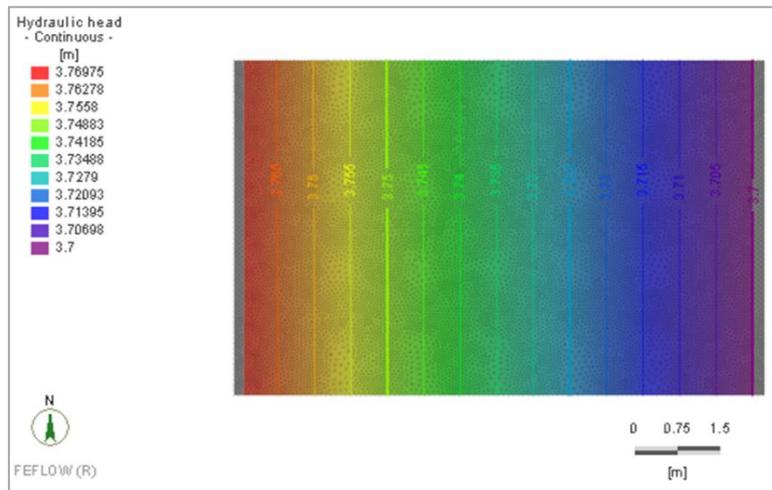


Figura 5.6 – Vista in pianta dell'andamento del carico idraulico in condizioni stazionarie in un acquifero omogeneo costituito da sola sabbia media.

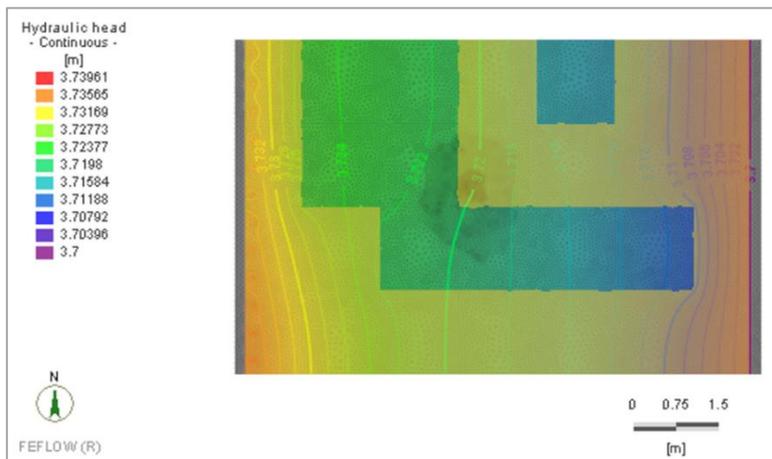


Figura 5.7 – Vista in pianta dell'andamento del carico idraulico in condizioni stazionarie nel Large Scale Container. In giallo è evidenziata la sabbia media.

In presenza di un acquifero omogeneo costituito da sabbia media, il carico idraulico H varia linearmente verso valle. Le linee isopiezometriche sono equidistanti e perpendicolari alla direzione longitudinale del container.

La differenza ΔH tra monte e valle è pari a circa 7 cm, mentre la velocità di Darcy può essere calcolata come $v = \frac{Q}{A} = \frac{7.2 \text{ m}^3/d}{6 \cdot 3.7 \text{ m}^2} = 0.32 \frac{\text{m}}{d}$. Ad essa corrisponde una velocità effettiva di quasi $0.93 \frac{\text{m}}{d}$.

La situazione appare diversa qualora vengano inserite le eterogeneità delle due sabbie. L'andamento del carico idraulico risulta infatti irregolare a causa dalla variazione della conducibilità idraulica tra la sabbia media e quella grossolana.

La differenza ΔH tra monte e valle, di circa 4 cm, è ragionevolmente più bassa del caso precedente grazie alla presenza della sabbia grossolana attraverso la quale l'acqua fluisce più velocemente. In prossimità di quest'ultima quindi ci si aspetta che le particelle di ferro vengano trasportate con una velocità maggiore rispetto alla sabbia media.

Un'idea più chiara si ha guardando la Figura 5.8, dove è rappresentata la velocità di Darcy nel primo *layer*. È possibile notare qualitativamente che la media tra le velocità presenti nel container fornisce un valore comparabile a quello di $0.32 \frac{m}{d}$ visto per l'acquifero omogeneo.

In Figura 5.9 si riporta una rappresentazione tridimensionale dell'andamento del carico idraulico nell'acquifero eterogeneo. La sabbia media è evidenziata in giallo.

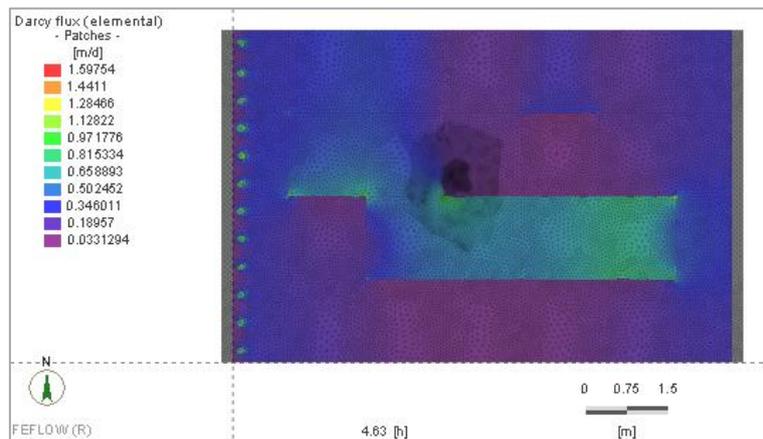


Figura 5.8 – Vista in pianta della velocità di Darcy in condizioni stazionarie nel LSC.

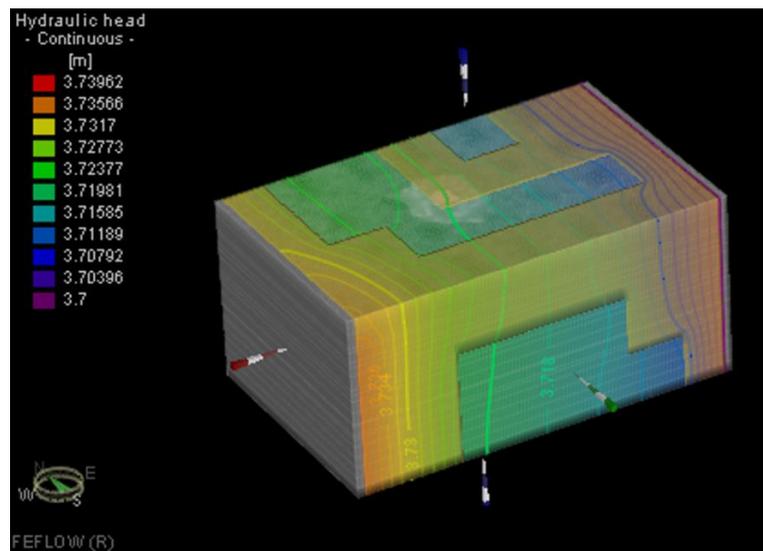


Figura 5.9 – Rappresentazione in 3D dell'andamento del carico idraulico in condizioni stazionarie nel Large Scale Container. In giallo è evidenziata la sabbia media.

5.3. IL WHOLE TRACER TEST

Prima di procedere con l'iniezione di Goethite all'interno del LSC, l'Università di Vienna ha condotto una prova di tracciamento per capire come le caratteristiche idrodinamiche del container influenzano il trasporto di una specie chimica disciolta in acqua. Gli aspetti su cui i ricercatori hanno concentrato l'attenzione consistono nell'andamento della concentrazione del tracciante e i tempi di arrivo del fronte advettivo in diversi punti di osservazione, nonché nei parametri di dispersività α e di porosità ε .

La prova prende il nome di *Whole tracer test* e viene riprodotta nel software allo scopo di verificare se il modello di acquifero, caratterizzato dai parametri esposti nei precedenti paragrafi, è in grado di approssimare in maniera soddisfacente il campo di moto realmente riscontrato durante l'esperimento.

Il test consiste nell'iniezione di Uranina ($C_{20}H_{12}O_5$) alla concentrazione c_0 di $0.03 \frac{g}{l}$ per una durata di 4.43 ore dai 12 pozzi posti a monte del container. La portata di ciascun pozzo è pari a quella precedentemente definita di $0.6 \frac{m^3}{d}$, corrispondente a quella totale di $7.2 \frac{m^3}{d}$. L'iniezione avviene in condizioni del flusso stazionarie, ossia quando il flusso rimane costante nel tempo. La concentrazione nei punti di monitoraggio viene misurata mediante misure di torbidità per mezzo di un torbidimetro.

All'interno del software, si ipotizza che il soluto conservativo venga introdotto nel container al tempo 0 e che la concentrazione c_0 segua la serie temporale illustrata in Figura 5.10.

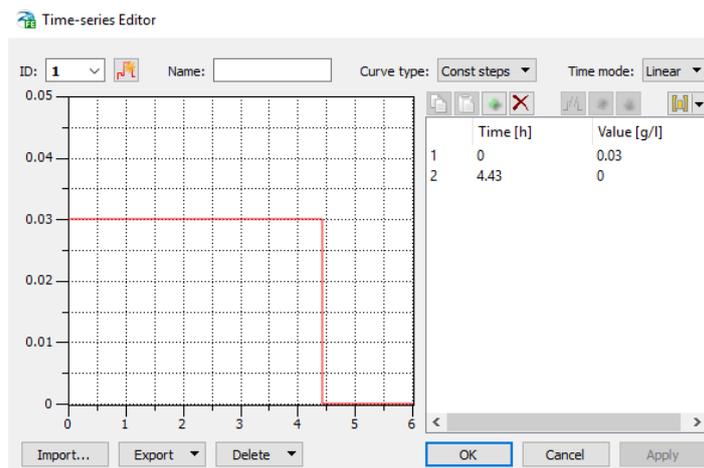


Figura 5.10 – Serie temporale della concentrazione delle micro-nanoparticelle immesse nel LSC dai 12 pozzi di iniezione.

Le condizioni iniziali e le condizioni contorno imposte su Feflow prevedono rispettivamente:

- 1) l'andamento del carico idraulico in condizioni di flusso stazionario visto in Figura 5.9;
- 2) la serie temporale di concentrazione c_0 nei 12 pozzi di monte.

La velocità di Darcy è quindi quella precedentemente illustrata in Figura 5.8.

Tra i 378 punti di osservazione distribuiti nel container, quelli presi in considerazione per il monitoraggio della concentrazione appartengono ai livelli 2, 4 e 5 e sono:

- 2bA, 2bC, 2bE, 2bG, 2eA, 2eC, 2eE, 2eG (Figura 5.11);
- 4bA, 4bC, 4bE, 4bG, 4eA, 4eC, 4eE, 4eG;
- 5bA, 5bC, 5bE, 5bG, 5eA, 5eC, 5eE, 5eG.

Le rispettive coordinate sono definite nell'Allegato II.

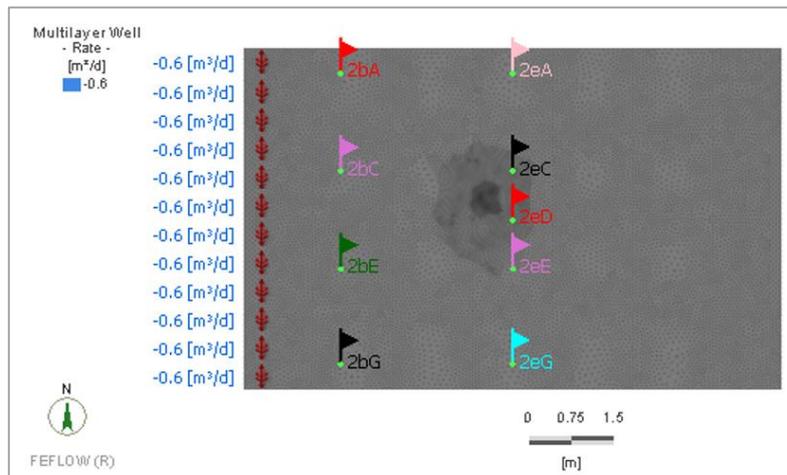


Figura 5.11 – Vista in pianta dei punti di osservazione collocati nel livello 2 del LSC. In rosso sono mostrati i pozzi di iniezione dell'Uranina durante il Whole tracer test.

Una volta avviata la simulazione, si riportano in Figura 5.12 e in Figura 5.13 le linee di iso-concentrazione di Uranina viste in pianta relativamente al primo layer appena al termine dell'iniezione e a 65 ore dall'iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.

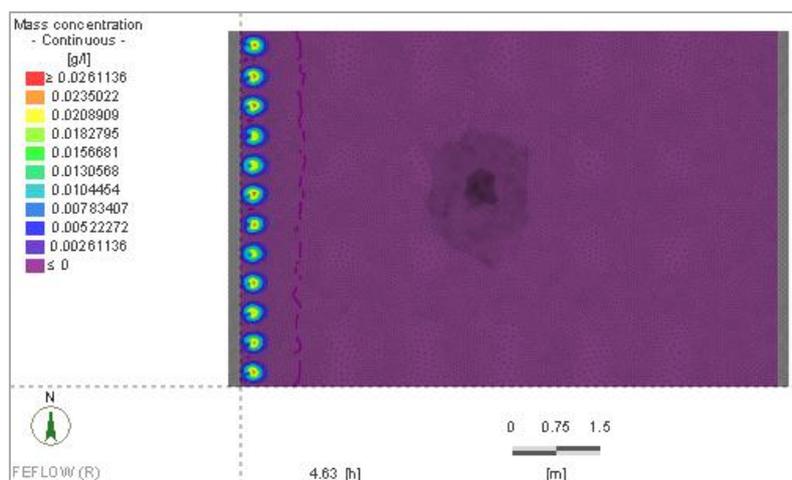


Figura 5.12 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione di Uranina al termine dell'iniezione (4.5 ore).

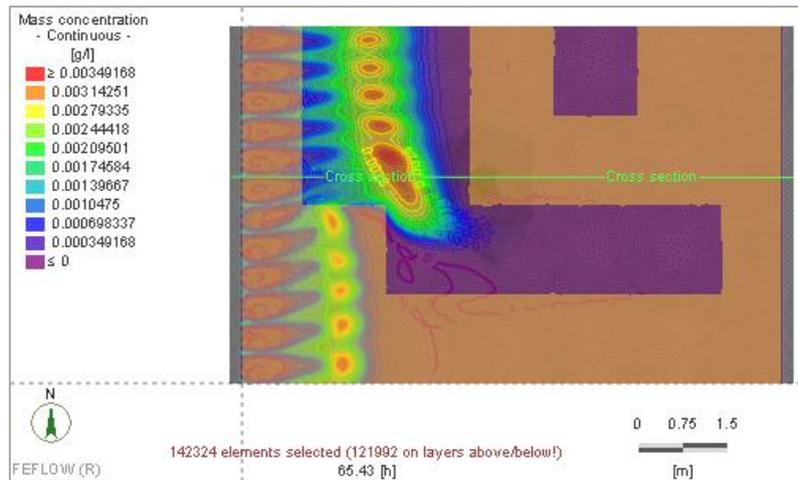


Figura 5.13 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione di Uranina a 65 ore dall’iniezione.

Come è possibile osservare dalla Figura 5.13 la concentrazione del tracciante trasla lentamente verso valle in funzione delle caratteristiche idrodinamiche delle due sabbie. In corrispondenza della sabbia grossolana, infatti, il fronte advettivo raggiunge distanze superiori rispetto alla sabbia media (in 65 ore il tracciante è giunto a circa 2.5 m nella sabbia grossolana e a circa 1.5 m nella sabbia media).

La Figura 5.13 mostra inoltre la traccia di una sezione longitudinale grazie alla quale osservare le linee di iso-concentrazione lungo la profondità del container (Figura 5.14).

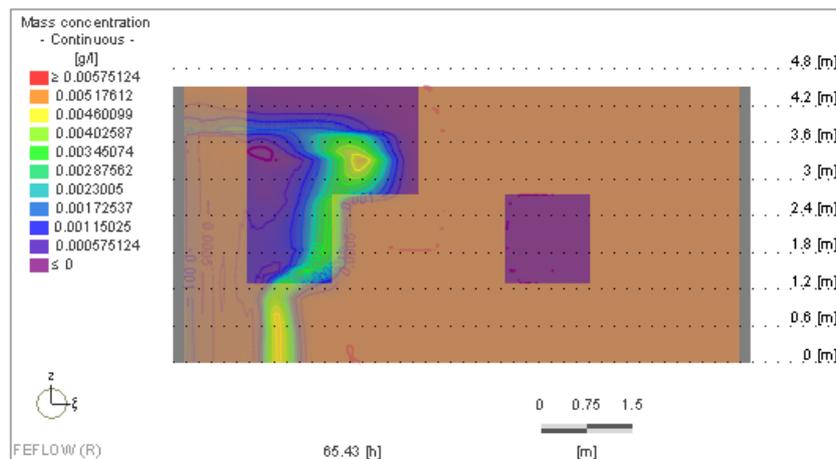


Figura 5.14 – Vista in sezione delle linee di iso-concentrazione di Uranina a 65 ore dall’iniezione.

A questo punto, al fine di verificare che le ipotesi sulla porosità ϵ e la dispersività α siano corrette, si effettua il confronto tra le misure di concentrazione e le curve ricavate dalla simulazione in alcuni punti di osservazione tra quelli sopracitati (Figura 5.15, Figura 5.16 e Figura 5.17).

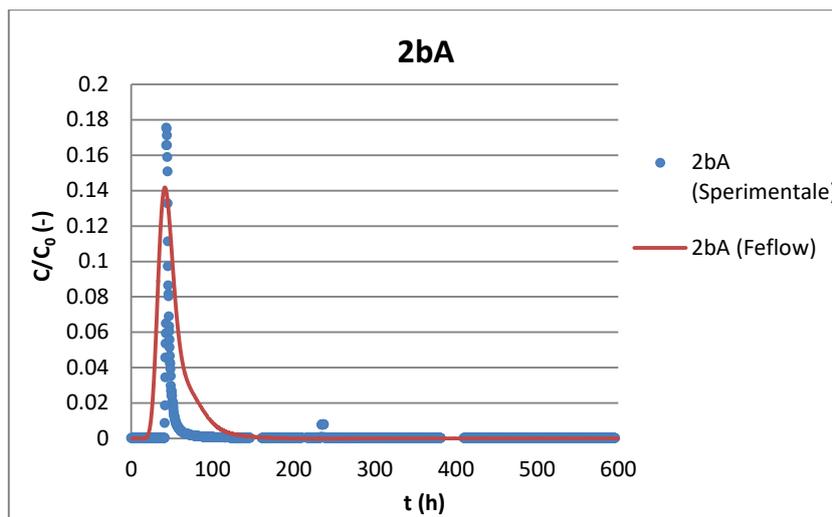


Figura 5.15 – Confronto tra le misure di concentrazione di Uranina e le curve ricavate dalla simulazione del Whole tracer test in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 2bA.

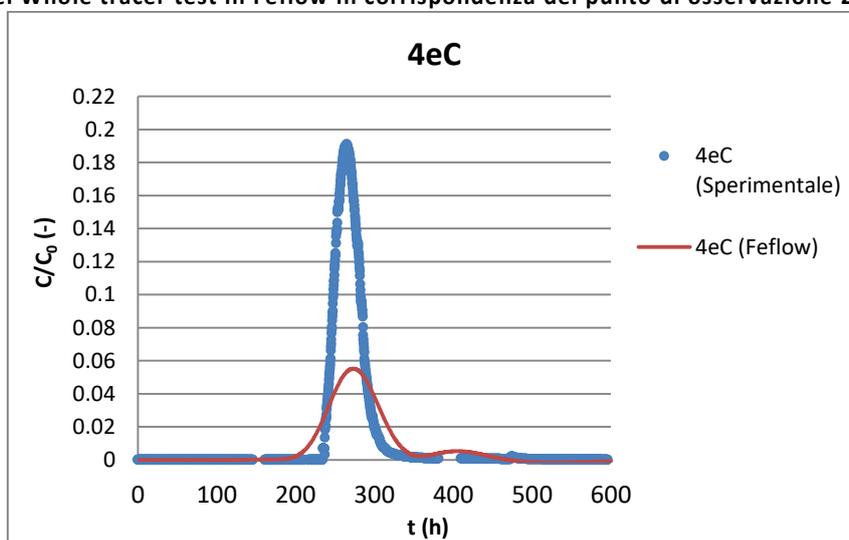


Figura 5.16 – Confronto tra le misure di concentrazione di Uranina e le curve ricavate dalla simulazione del Whole tracer test in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 4eC.

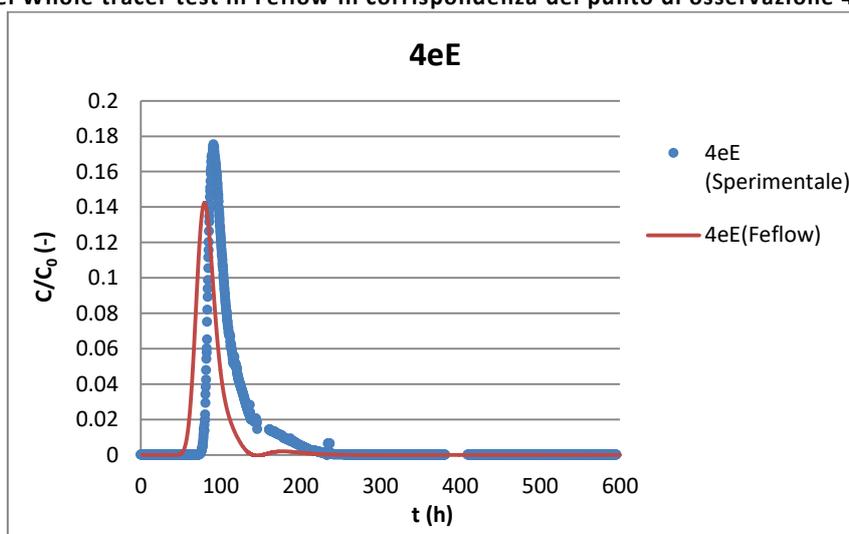


Figura 5.17 – Confronto tra le misure di concentrazione di Uranina e le curve ricavate dalla simulazione del Whole tracer test in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 4eE.

Nella maggior parte dei punti di monitoraggio il confronto tra le curve sembra essere soddisfacente: il sincronismo tra i tempi di arrivo del fronte advettivo dimostra che le porosità assunte nel modello sono simili a quelle di cui è effettivamente dotato l'acquifero. Un ragionamento analogo può essere seguito nell'ambito della dispersività, legata alla dispersione delle curve attorno al loro valore medio nonché all'apertura delle due code. L'altezza dei due picchi comunque non è sempre confrontabile (ad esempio nel 4eC). Questo può essere associato alle deviazioni dall'idealità in fase di misura della concentrazione.

Esiste tuttavia una minoranza di punti di osservazione in cui le curve differiscono in modo evidente (Figura 5.18). Tali differenze possono essere imputabili alle deviazioni della prova dalle condizioni ideali riprodotte dal programma, da eventuali difficoltà di misura della concentrazione, dalle caratteristiche della strumentazione in termini di sensibilità, taratura e così via. Il grado di incertezza, in particolare, aumenta procedendo verso valle, dove si risente maggiormente degli effetti dell'eterogeneità dell'acquifero.

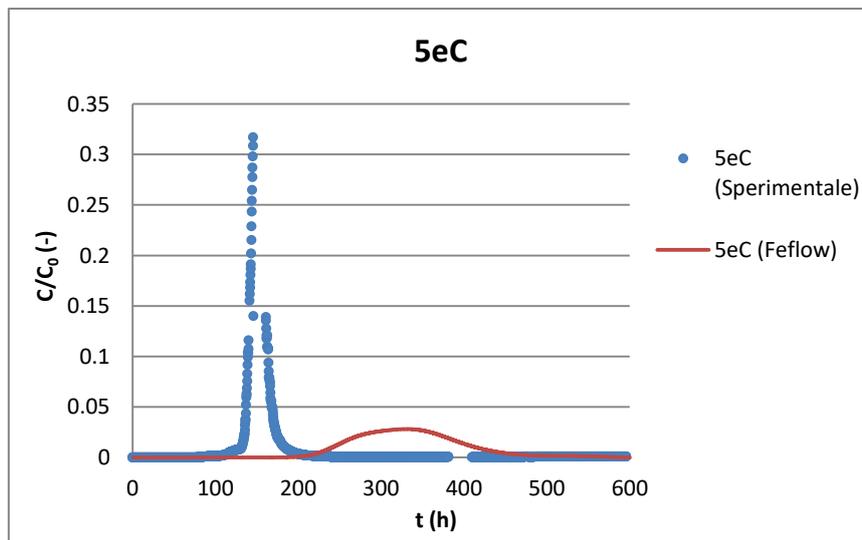


Figura 5.18 – Confronto tra le misure di concentrazione di Uranina e le curve ricavate dalla simulazione del Whole tracer test in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 5eC.

Trascurando le differenze legate alle condizioni di realizzazione della prova, la simulazione del *Whole tracer test* consente di affermare che Feflow è in grado di approssimare in maniera soddisfacente il campo di moto reale all'interno del Large Scale Container e più in generale il trasporto di un soluto conservativo nei mezzi porosi tridimensionali.

5.4. L'INJECTION TEST

Una volta condotta la prova di tracciamento, l'Università di Vienna ha finalmente proceduto con l'iniezione delle nanoparticelle di ferro nel container secondo il cosiddetto *Injection test*.

La prova consiste nell'iniezione di Goethite alla concentrazione di $10 \frac{g}{l}$ con una portata di $0.7 \frac{m^3}{h}$ per la durata di 8.5 ore da un pozzo avente coordinate $x = 3.48$ m e $y = 3.90$ m (Figura 5.19). Il pozzo ha un diametro di 10 cm e presenta una fenestratura da 1.5 m a 3.7 m, ovvero circa l'altezza della tavola d'acqua. Una rappresentazione del pozzo di iniezione è illustrata nell'Allegato II.

La portata di *background* è pari a $3 \frac{m^3}{d}$ ed è iniettata dai pozzi 12 di monte, ciascuno dei quali possiede un valore di $0.25 \frac{m^3}{d}$.

Analogamente al *Whole tracer test*, la concentrazione dell'ossido di ferro nei punti di monitoraggio viene misurata mediante misure di torbidità per mezzo di un torbidimetro.

In Feflow, si suppone che le nanoparticelle di ferro vengano introdotte nel container dopo 1 ora dall'iniezione di acqua in modo che il flusso di base raggiunga le condizioni stazionarie. La concentrazione c_0 vede quindi la serie temporale illustrata in Figura 5.19.

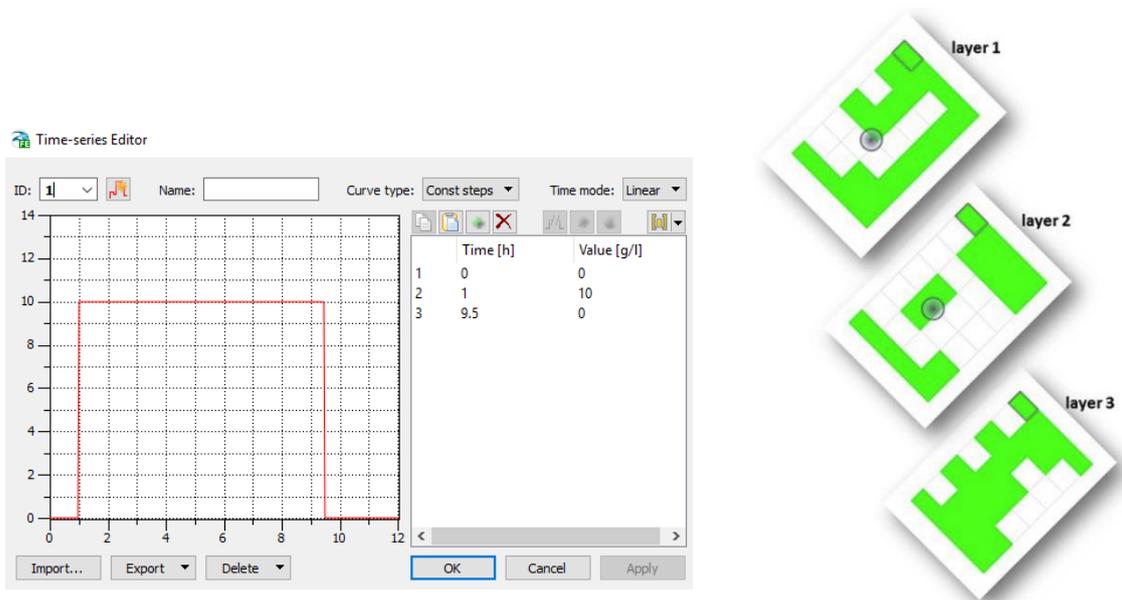


Figura 5.19 – A sinistra la serie temporale della concentrazione di Goethite immessa nel LSC dai 12 pozzi di iniezione. A destra è raffigurato in nero il pozzo di iniezione nei tre layers del container.

Le condizioni iniziali e le condizioni contorno imposte nel software prevedono rispettivamente:

- 1) la portata di $0.6 \frac{m^3}{d}$ nei 12 pozzi di monte al fine di garantire il flusso di base;
- 2) la concentrazione c_0 nel pozzo di iniezione delle particelle.

La velocità di Darcy al termine dell'iniezione è mostrata in Figura 5.20.

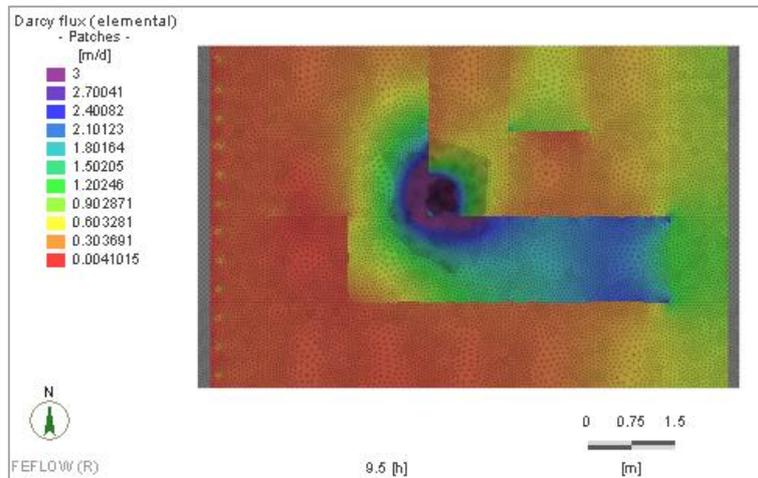


Figura 5.20 – Vista in pianta della velocità di Darcy al termine dell’iniezione di Goethite (8.5 ore).

I punti di osservazione presi in considerazione per il monitoraggio della concentrazione sono:

- 2dC, 2dD, 2eC, 2eD, 2eE (Figura 5.21);
- 3dC, 3dD, 3eC, 3eD, 3eE.

Le rispettive coordinate sono specificate nell’Allegato II.

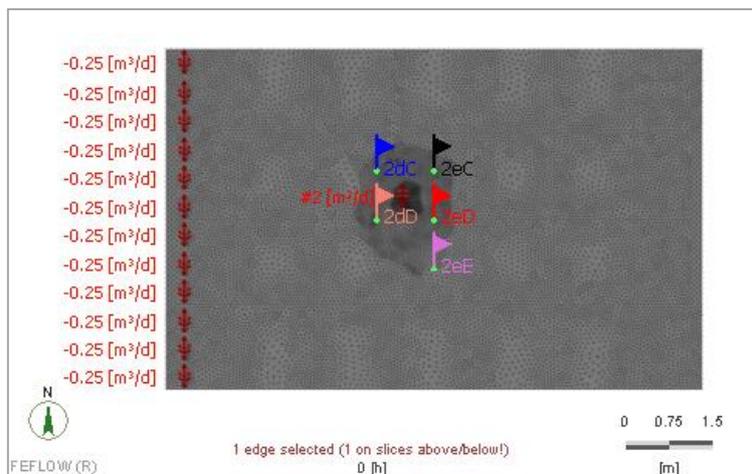


Figura 5.21 – Vista in pianta dei punti di osservazione collocati nel livello 2 del LSC. In rosso i pozzi di iniezione della Goethite durante l’Injection test.

5.4.1. LA DERIVAZIONE DEI PARAMETRI CINETICI

L’implementazione dell’iniezione di Goethite su Feflow richiede di inserire l’equazione di trasporto in cui la cinetica di deposizione delle particelle sia quella occorsa durante l’esperienza. Diviene pertanto necessario individuare il corretto meccanismo fisico-chimico da introdurre nel software (*blocking, ripening, ecc.*).

In quest’ambito, l’Università di Vienna ha condotto dei test di laboratorio relativi all’iniezione di Goethite nella colonna di terreno impiegata per i mezzi porosi 1D. Essi sono utili in quanto la loro interpretazione consente di capire quale cinetica di deposizione aspettarsi durante il trasporto delle particelle attraverso una matrice sabbiosa e quindi nel *Large Scale Container*. Si vogliono quindi interpolare le curve di *Breakthrough* sperimentali

in modo da ricavare, mediante risoluzione inversa dell'equazione modificata di advezione-dispersione, i parametri cinetici che caratterizzano il meccanismo di interazione colloidi-grani sabbiosi.

Il procedimento da seguire è quindi quello schematizzato in Figura 5.22.

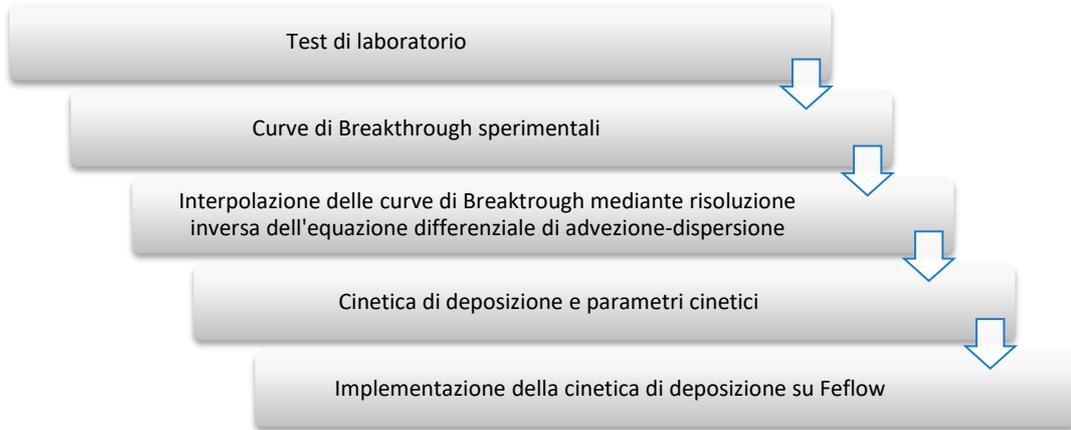


Figura 5.22 – Procedimento per la derivazione dei parametri cinetici da impiegare per la simulazione dell'Injection test in Feflow.

Le curve di *Breakthrough* fornite dall'Università di Vienna riguardano i test SXIII e SXV, dove l'ossido di ferro è iniettato alla concentrazione di $10 \frac{g}{l}$ con una velocità effettiva del flusso rispettivamente di $100 \frac{m}{d}$ e $10 \frac{m}{d}$. La colonna utilizzata durante le prove ha un diametro di 25 mm, una lunghezza di 220 mm ed un riempimento costituito da una sabbia a granulometria media. Non sono disponibili test di laboratorio in sabbia grossolana.

L'interpretazione dei test SXIII e SXV viene svolta su MNMs. L'interpolazione delle curve di *Breakthrough*, visibile in Figura 5.23 e in Figura 5.24, fornisce una cinetica lineare irreversibile che è indice di un meccanismo di filtrazione meccanica. I coefficienti di *attachment* ricavati $k_{a,SXIII}$ e $k_{a,SXV}$ sono rispettivamente $3.75 \cdot 10^{-5} \frac{1}{s}$ e $2.63 \cdot 10^{-5} \frac{1}{s}$.

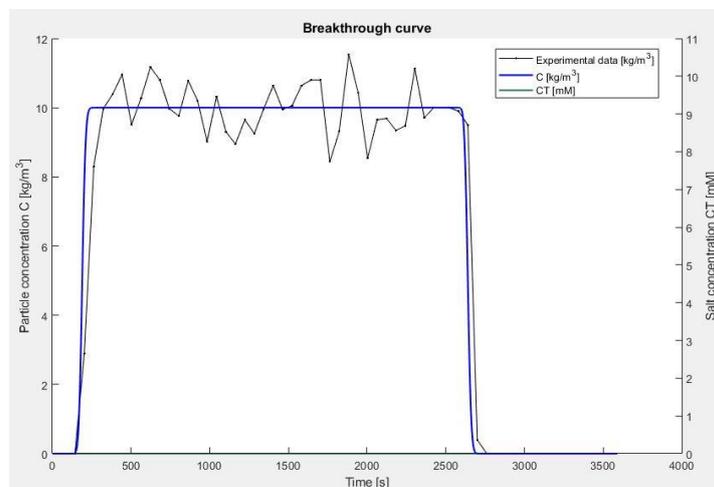


Figura 5.23 – Interpolazione della curva di Breakthrough sperimentale della prova SXIII.

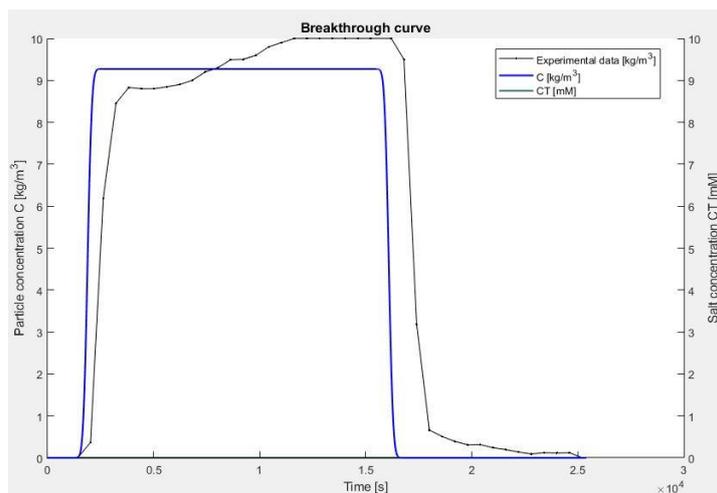


Figura 5.24 – Interpolazione della curva di Breakthrough sperimentale della prova SXV.

Come si può osservare dalle figure soprariportate, la quantità di particelle depositate risulta quasi irrisoria, specialmente alla velocità di $100 \frac{m}{d}$ per la quale le forze di taglio inducono il rilascio della maggior parte dei colloidi attaccati ai grani di sabbia. Analisi condotte dall'università di Vienna dimostrano infatti che i valori sperimentali del *Recovery rate*, nonché il rapporto tra il ferro totale in uscita dalla colonna e quello in entrata, sono prossimi al 100 % (Tabella 5.2). I valori sono inoltre coerenti con il bilancio di massa che MNMs fornisce al termine dell'interpretazione delle due prove. In particolare, mentre il *Recovery rate* è pari $100 \pm 5 \%$ per la prova SXIII e $92 \pm 5 \%$ per la prova SXV, il software evidenzia percentuali delle particelle di ferro in uscita rispettivamente del 99.29 % e 94.28%, comprese nel range di incertezza sperimentale (Figura 5.25).

Tabella 5.2 – Valori sperimentali del Recovery rate per le prove SXIII e SXV.

	Recovery rate sperimentale [-]
SXIII	1.00 ± 0.05
SXV	0.92 ± 0.05

Mass balance	
Total injected mass:	0.004264 kg/m ³
Recovered mass from experimental BT:	0.0042554 kg/m ³ (99.8%)
... Time #2 = 3590 s	
M_out (kg)	... 0.0042337 (99.29%)
Accumulation (Solid phase) (kg)	... 3.0455e-05 (0.71%)
Accumulation (Liquid phase) (kg)	... 0 (0%)

Total mass (simulation)	... 0.0042642 (100.01%)

Mass balance	
Total injected mass:	0.0025086 kg/m ³
Recovered mass from experimental BT:	0.002513 kg/m ³ (100.18%)
... Time #2 = 25400 s	
M_out (kg)	... 0.00236 (94.08%)
Accumulation (Solid phase) (kg)	... 0.0001488 (5.93%)
Accumulation (Liquid phase) (kg)	... 0 (0%)

Total mass (simulation)	... 0.0025088 (100.01%)

Figura 5.25 – Bilancio di massa fornito da MNMs a valle dell'interpretazione delle prove SXIII (a sinistra) e SXV (a destra). In rosso la percentuale di micro-nanoparticelle in uscita dalla colonna.

5.4.2. L'IMPLEMENTAZIONE DEL TRASPORTO

Individuata la cinetica di deposizione delle particelle e i rispettivi parametri, si preferisce eseguire una simulazione dell'*Injection test* in cui il ferro sia accompagnato dall'iniezione di un soluto conservativo alla medesima concentrazione e portata.

L'obiettivo della simulazione è quello di confrontare le misure sperimentali di Goethite, la curva di concentrazione del tracciante e quella dell'ossido di ferro simulata in Feflow cercando di trarre delle considerazioni sulla quantità di particelle che si deposita sulla matrice solida.

All'interno del software si impongono le condizioni iniziali e quelle al contorno definite nel Paragrafo 5.4 e si inserisce l'equazione della cinetica lineare irreversibile da applicare per il trasporto dell'ossido di ferro. Dal momento che i test di laboratorio a disposizione riguardano solamente due prove e che i coefficienti di *attachment* ricavati non variano in maniera evidente con la velocità del flusso, si decide di non determinare delle correlazioni specifiche in cui k_a sia funzione della velocità ma di assumere come coefficiente di *attachment* una media tra i due k_a determinati dalla interpretazione dei test SXIII e SXV in sabbia media, pari a $3.19 \cdot 10^{-5} \frac{1}{s}$.

In mancanza di dati sulla sabbia grossolana, si ipotizza di applicare tale k_a a tutto il dominio, assumendo quindi che la filtrazione sia la medesima per entrambe le sabbie. Dal punto di vista fisico, questa approssimazione si traduce in una parziale omogeneizzazione del container dovuta alla leggera perdita di permeabilità della sabbia grossolana rispetto alle condizioni originarie.

Si assume infine che l'iniezione di Goethite nel container non influenzi la viscosità del fluido e che la deposizione delle particelle non sia tale da causare il *clogging dell'acquifero*.

Avviata la simulazione, l'andamento del carico idraulico che Feflow fornisce durante l'iniezione della concentrazione c_0 è mostrato in Figura 5.26.

Si riporta inoltre in Figura 5.27, in Figura 5.28 e in Figura 5.29 la concentrazione in pianta della Goethite e del sale rispettivamente al termine dell'iniezione, a circa 65 ore e a circa 200 ore dall'iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.

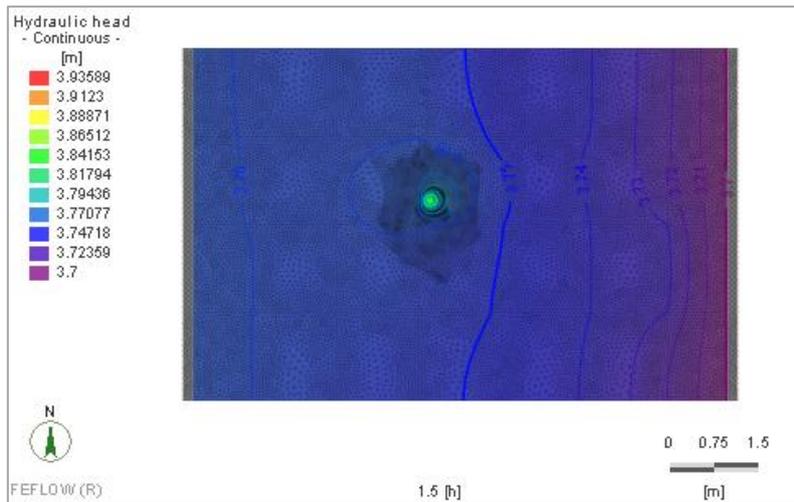


Figura 5.26 – Vista in pianta della velocità di Darcy durante l’iniezione di Goethite nel LSC (0.5 ore).

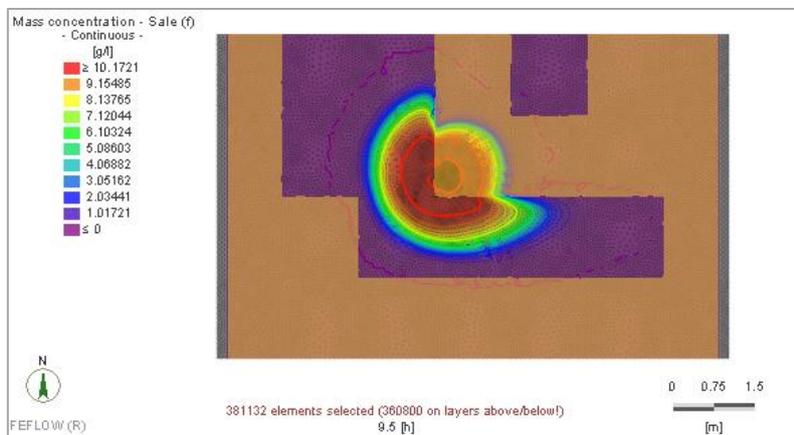
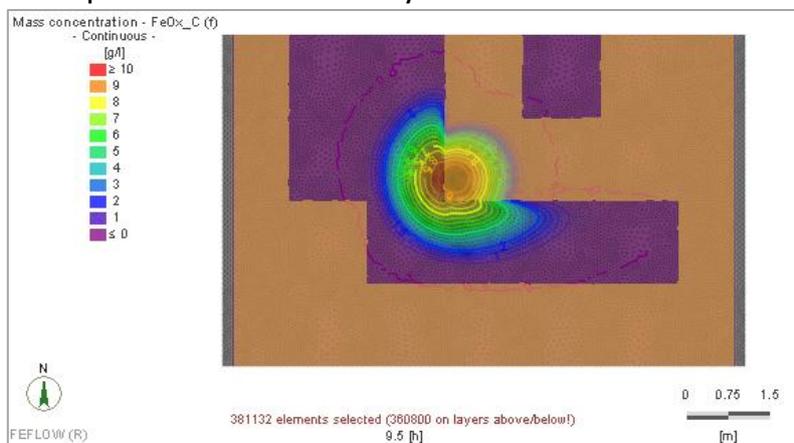


Figura 5.27 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra) e del sale (sotto) al termine dell’iniezione (8.5 ore). In giallo è evidenziata la sabbia media.

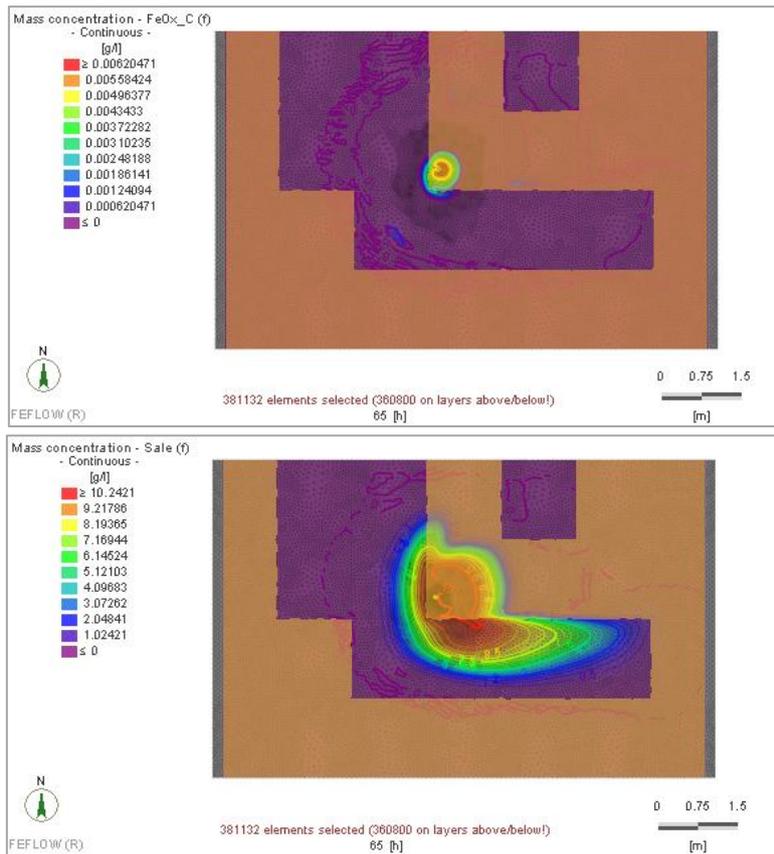


Figura 5.28 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra) e del sale (sotto) a circa 65 ore dall’iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.

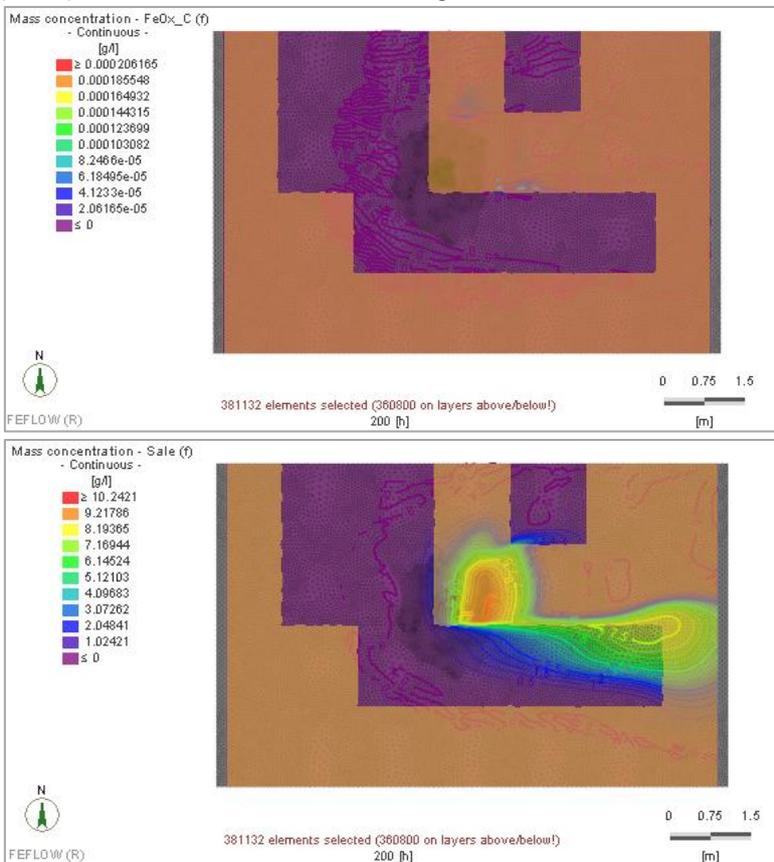


Figura 5.29 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra) e del sale (sotto) a circa 200 ore dall’iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.

Appena al termine dell'iniezione, la Goethite e il tracciante generano entrambi una nuvola di concentrazione centrata sul pozzo le cui dimensioni dipendono dalla distribuzione granulometrica della sabbia. Il soluto conservativo, a parità di concentrazione, raggiunge distanze maggiori rispetto all'ossido di ferro grazie all'assenza di reazioni con il mezzo poroso.

Dopo circa 65 ore dall'iniezione, la concentrazione di Goethite si riduce drasticamente a causa dell'*attachment* delle particelle sulla matrice solida dovuto sostanzialmente alla filtrazione meccanica. Il soluto conservativo viene invece trasportato verso valle dal flusso di *background*.

A circa 200 ore dall'iniezione, la concentrazione dell'ossido di ferro è nulla perché tutte le particelle sospese in fase liquida sono state trasferite alla fase solida. Il tracciante continua a traslare verso valle in funzione delle caratteristiche idrodinamiche delle due sabbie. In particolare, a causa della velocità del flusso in gioco, solo una piccola parte raggiunge lo stramazzo mentre la restante fluisce ancora nel container.

Si riporta in Figura 5.30 e in Figura 5.31 l'evoluzione della concentrazione di particelle di ferro in fase solida (rispettivamente a 8.5 ore e a circa 65 ore), la quale aumenta al diminuire della concentrazione in fase liquida.

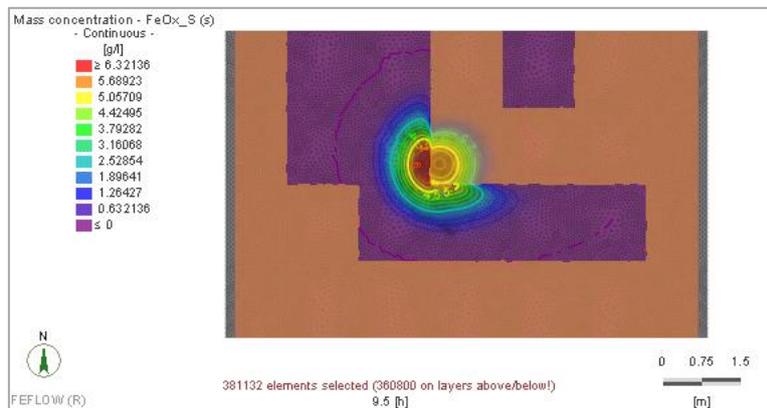


Figura 5.30 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase solida al termine dell'iniezione (8.5 ore). In giallo è evidenziata la sabbia media.

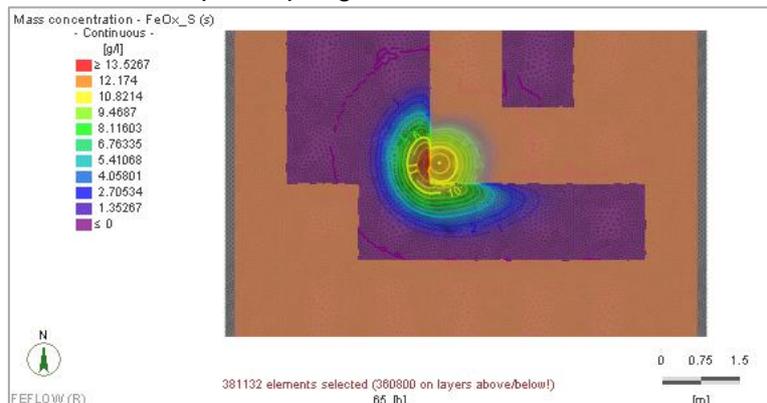


Figura 5.31 – Vista in pianta delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase solida a circa 65 ore dall'iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.

In Figura 5.32 e in Figura 5.33 si riporta la visuale in sezione della concentrazione della Goethite in fase liquida, confrontata con quella in fase solida e con quella del sale al termine dell'iniezione e a 65 ore dalla loro immissione nel container.

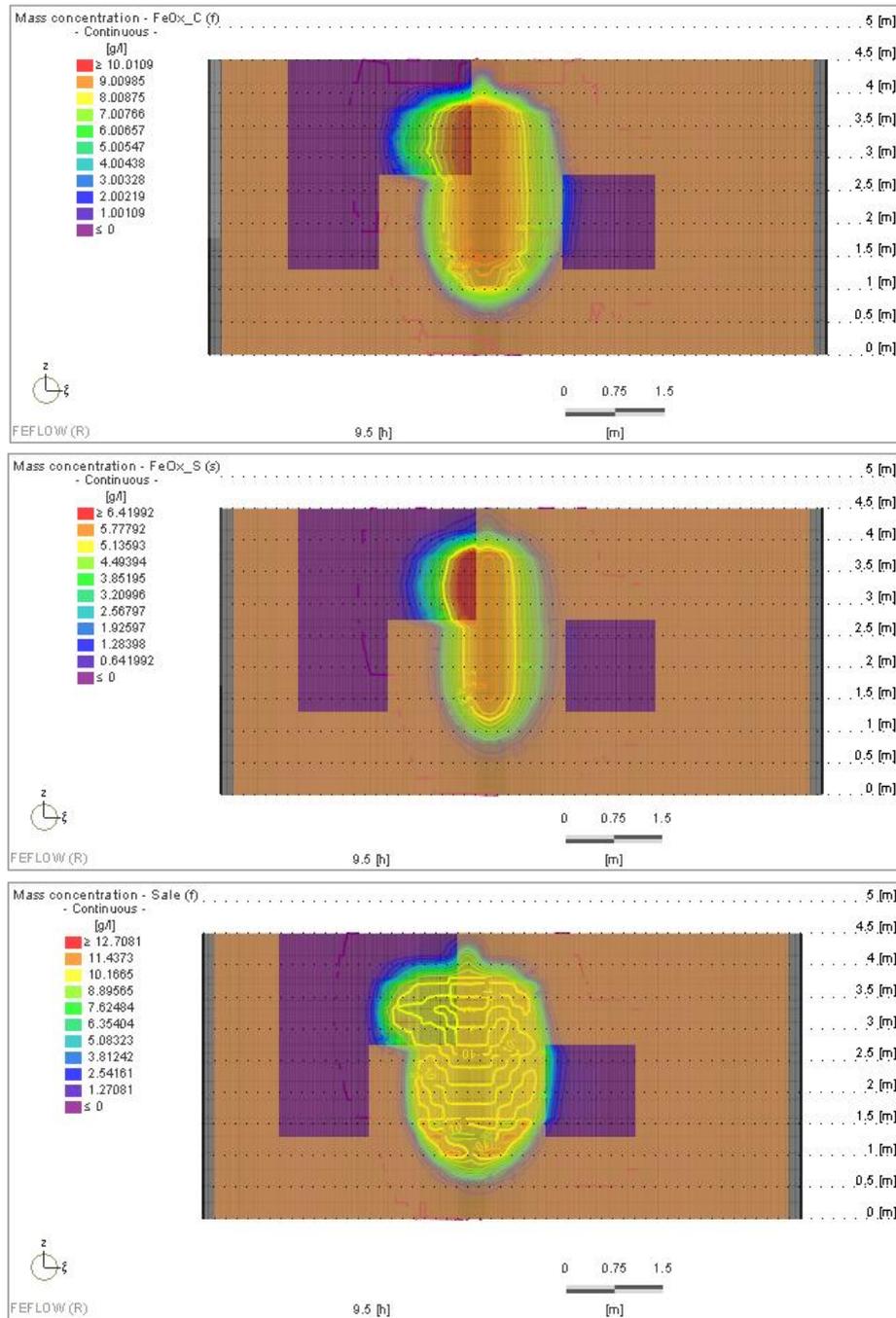


Figura 5.32 – Vista in sezione delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra), della Goethite in fase solida (al centro) e del sale (sotto) al termine dell'iniezione (8.5 ore). In giallo è evidenziata la sabbia media.

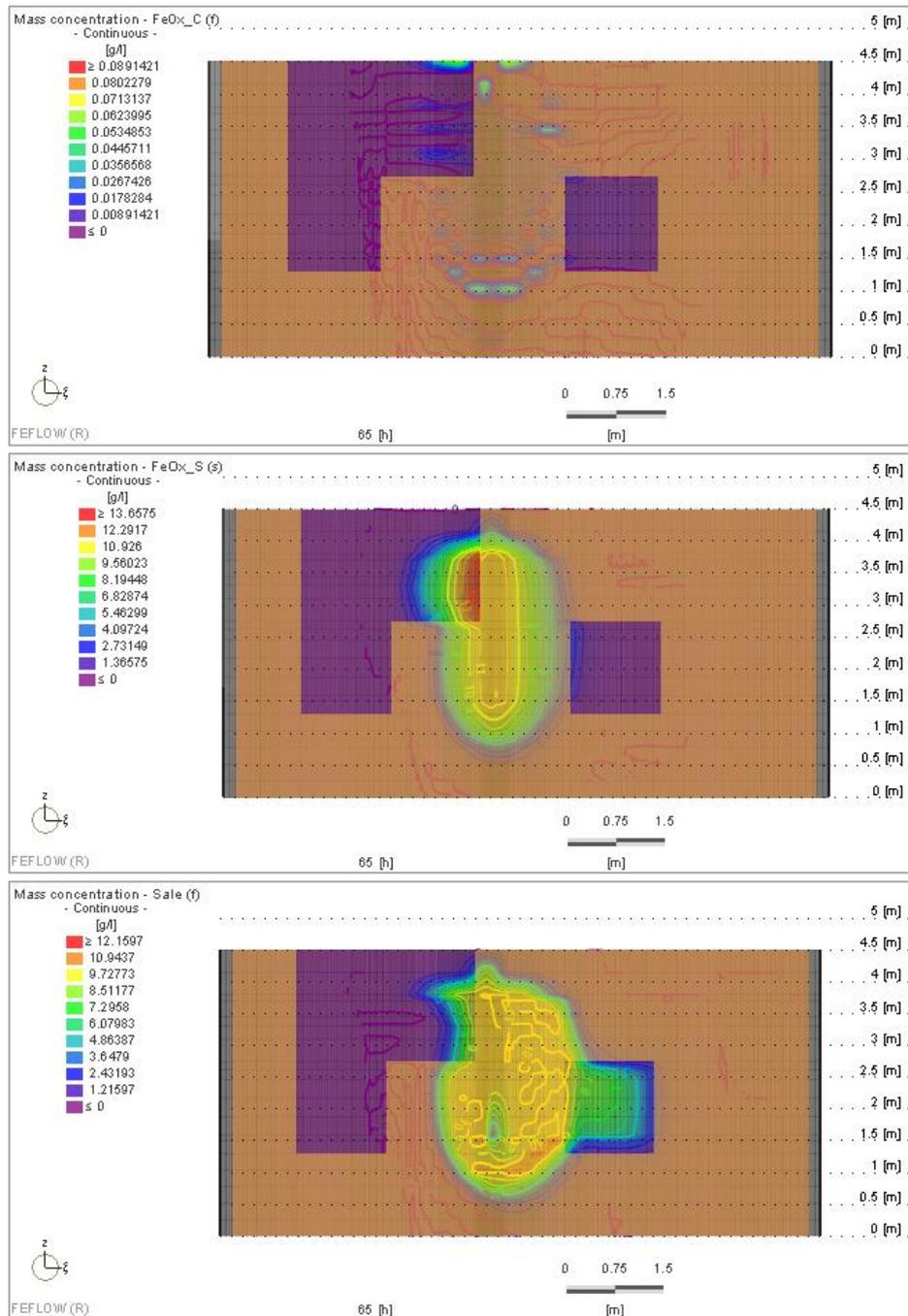


Figura 5.33 – Vista in sezione delle linee di iso-concentrazione della Goethite in fase liquida (sopra), della Goethite in fase solida (al centro) e del sale (sotto) a circa 65 ore dall’iniezione. In giallo è evidenziata la sabbia media.

A questo punto, si effettua il confronto tra le curve di concentrazione in fase liquida fornite da Feflow relativamente al tracciante e alla Goethite e i valori sperimentali misurati nel container.

In Figura 5.34 il confronto è riportato in corrispondenza dei punti 2dC, 3eD e 3Ee, essendo il 2dC e il 3eE collocati in sabbia grossolana e il 3eD all’interfaccia tra le due sabbie.

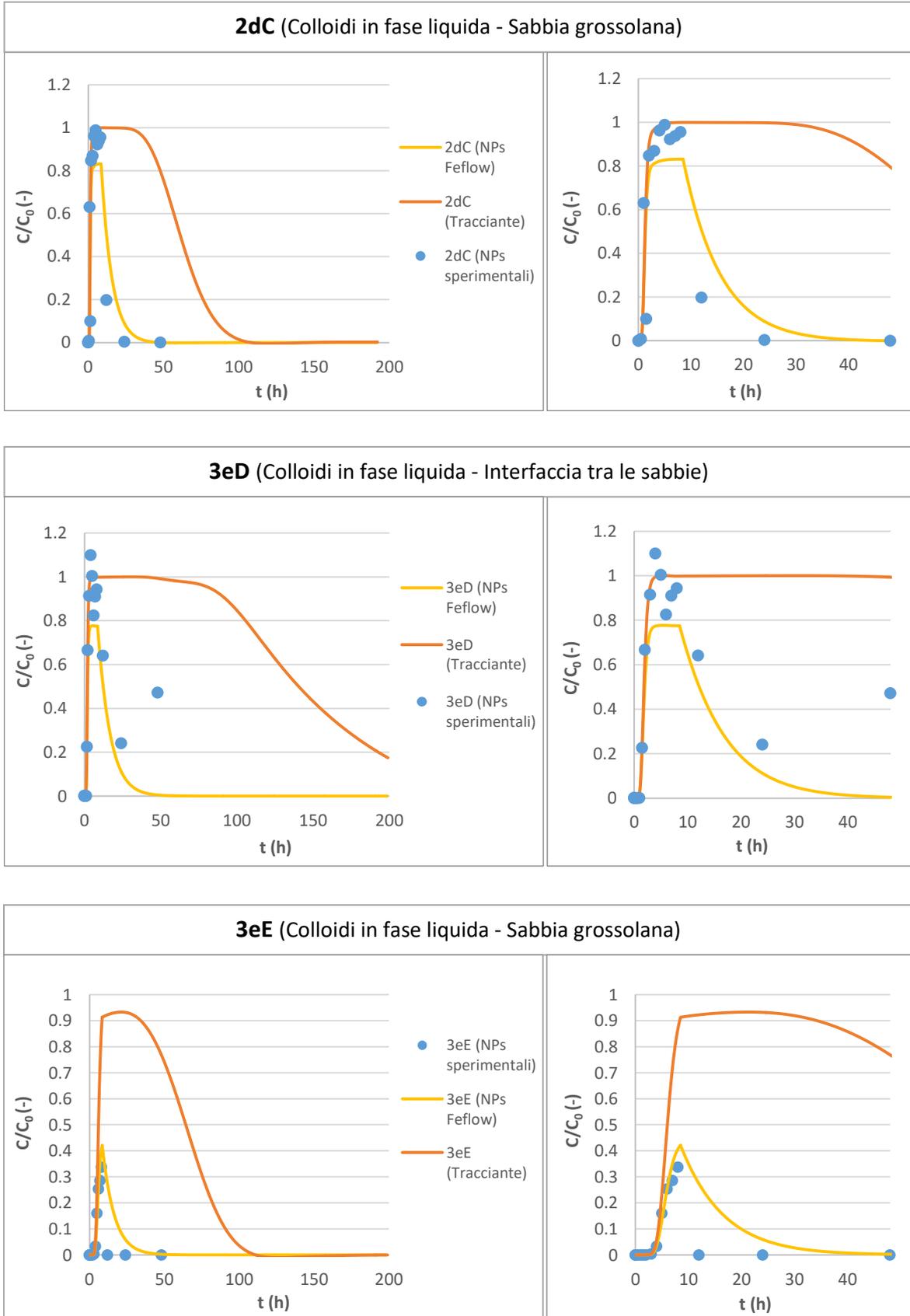


Figura 5.34 – Confronto, in corrispondenza dei punti di osservazione 2bA (sopra), 3eD (al centro) e 3eE (sotto), tra i dati sperimentali di concentrazione della Goethite e le curve di concentrazione del soluto conservativo e della Goethite ricavate dalla simulazione dell’Injection test in Feflow. A destra di ciascun grafico è mostrato uno zoom a 48 ore.

Nei grafici soprariportati i tempi di arrivo del fronte advettivo relativi alle tre curve di concentrazione coincidono a meno di differenze che possono essere ritenute trascurabili se si pensa al contesto dentro al quale la simulazione è stata effettuata:

- il software Feflow simula la realtà riproducendo le condizioni ideali di realizzazione dell'esperimento, il quale tuttavia può essere soggetto a fenomeni di deviazione dal comportamento ideale di cui si è detto nel Paragrafo 5.3. nell'ambito del *Whole tracer test*. La prova evidente è che in alcuni punti di osservazione la concentrazione sperimentale normalizzata di Goethite risulta superiore all'unità;
- i due test a scala di laboratorio SXIII e SXV forniscono un coefficiente di *attachment* valido unicamente per il trasporto della Goethite in sabbia media. Assumere che tale coefficiente sia uguale in tutto il dominio del LSC implica una sovrastima della quantità di particelle depositate in corrispondenza della sabbia grossolana. Nonostante ciò, nelle Figure 2dC E 3eE si osserva che le curve di concentrazione vengono quasi a sovrapporsi. Questo vuol dire che la sabbia grossolana ha subito una perdita della permeabilità rispetto alle condizioni originarie che ha favorito la filtrazione delle particelle. Tale riduzione della permeabilità può essere imputata all'età del container oppure agli esperimenti condotti al suo interno prima dell'*Injection test*.

Inoltre, è bene ricordare che il numero delle prove in colonna a disposizione risulta insufficiente per la determinazione del k_a in funzione della velocità flusso, il quale avrebbe probabilmente fornito risultati più precisi:

- non si è tenuto conto dell'incidenza della viscosità del fluido e dell'eventuale *clogging* dell'acquifero durante l'implementazione del trasporto di Goethite.

Osservando i grafici, la concentrazione del sale assume un andamento decrescente in corrispondenza di tempi molto più elevati rispetto all'ossido di ferro poiché non è soggetto ai fenomeni di deposizione delle particelle.

Nella maggior parte dei punti di osservazione il coefficiente di *attachment* implementato in Feflow tende a sovrastimare leggermente la concentrazione di particelle in fase liquida rispetto alla realtà. Per contro, le altezze dei picchi sperimentali e quelli ottenuti dalla simulazione sono veramente molto prossime. Le differenze sono infatti trascurabili e variabili a seconda del punto di monitoraggio considerato.

La sovrapposizione tra le curve di concentrazione della Goethite risulta complessivamente accettabile. Ciò consente di affermare che Feflow è in grado di riprodurre con buona approssimazione l'esperimento del LSC condotto nel centro di ricerca VEGAS, risultando di conseguenza un modello valido a simulare il trasporto delle micro-nanoparticelle in domini tridimensionali e a supportare la progettazione di interventi di *nanoremediation* alla scala reale.

Per completezza, si riporta infine in Figura 5.35 il confronto tra gli andamenti di concentrazione in fase solida e in fase liquida dell'ossido di ferro che Feflow calcola in corrispondenza del punto di osservazione 2dC.

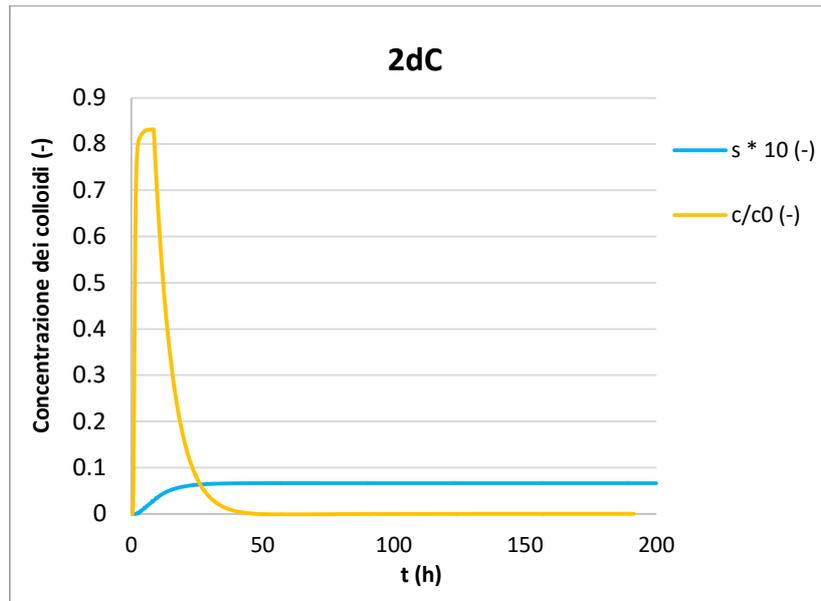


Figura 5.35 – Confronto tra la concentrazione di Goethite in fase solida e in fase liquida simulate in Feflow in corrispondenza del punto di osservazione 2dC.

La concentrazione in fase solida di Goethite assume nei primi stadi della simulazione un trend crescente che finisce per stabilizzarsi in tempi elevati. In particolare, fino al momento di arrivo del fronte advettivo nel punto di osservazione, la concentrazione s aumenta a causa della filtrazione delle particelle espressa dal punto di vista analitico dal prodotto $k_a c$ visto nell'equazione di trasporto. Quando la concentrazione in fase liquida diminuisce per via del flusso di *background*, invece, la concentrazione in fase solida rimane invariata a causa dell'irreversibilità del fenomeno legata all'implementazione della cinetica lineare irreversibile.

Tali considerazioni sono analoghe per tutti i restanti punti di monitoraggio.

CONCLUSIONI

Questo studio si è proposto di implementare le equazioni che governano il trasporto di colloidali in mezzi porosi 1D e 3D all'interno dell'interfaccia grafica del software Feflow e di validare il modello numerico nella simulazione del trasporto colloidale superando le limitazioni imposte dai codici generalmente impiegati MNMs e MNM3D.

Nella prima parte dell'applicazione, è stata effettuata l'implementazione in Feflow delle equazioni di trasporto allo scopo di simulare il moto delle particelle attraverso un dominio monodimensionale. Quest'ultimo è stato creato nel software riproducendo la colonna di terreno utilizzata tipicamente nelle prove di laboratorio per analizzare il trasporto colloidale in geometria 1D. In particolare, una volta definite le caratteristiche dimensionali e idrodinamiche della colonna, sono state ipotizzate diverse cinetiche di deposizione in modo da confrontare, per ciascuna di esse, i risultati di Feflow con quelli forniti da MNMs. Le simulazioni sono state condotte sia in condizioni geochimiche della sospensione costanti che in presenza di transitori di forza ionica. Il confronto tra i due software è avvenuto prendendo in considerazione l'andamento della concentrazione di micro-nanoparticelle in uscita dalla colonna nel tempo e il profilo di concentrazione nello spazio e si è concluso con una buona sovrapposizione tra le curve per ogni scenario simulato. Dal momento che MNMs è un modello già validato per la simulazione dei test di laboratorio, il software Feflow risulta in grado di riprodurre i meccanismi di trasporto che governano il trasporto di particelle colloidali in mezzi porosi 1D, con forza ionica sia costante che variabile.

La parte finale del lavoro è stata dedicata invece all'estensione dell'implementazione delle equazioni del trasporto colloidale a geometrie tridimensionali e domini complessi attraverso la riproduzione in Feflow dell'esperimento condotto dall'Università di Vienna sul trasporto di Goethite all'interno del Large Scale Container (LSC). In questo caso sono state prese in considerazione le concentrazioni di ossido di ferro in fase liquida presso alcuni punti di osservazione collocati nel container ed è stato svolto il confronto con le misure sperimentali.

In primo luogo, è stato implementato il trasporto di un soluto conservativo e sono stati confrontati i risultati della simulazione con un esperimento di tracciamento in modo da capire se le caratteristiche idrodinamiche implementate nel software rispecchiavano quelle del LSC. Feflow ha riprodotto con buona approssimazione il campo di moto reale garantendo l'affidabilità del modello d'acquifero.

Successivamente, è stata effettuata la simulazione del trasporto di Goethite ed è stato eseguito il confronto con i dati sperimentali. Quest'ultimo ha dimostrato che il software è in grado di simulare il trasporto di sistemi colloidali soggetti ai fenomeni di filtrazione, deposizione e rilascio attraverso un acquifero non confinato con caratteristiche granulometriche eterogenee come il LSC. A meno delle differenze trascurabili, dovute principalmente alle deviazioni dell'esperimento dal comportamento ideale riprodotto dal

programma, le curve di concentrazione in Feflow e quelle sperimentali hanno mostrato infatti una soddisfacente sovrapposizione.

In conclusione, il software Feflow è un modello valido per la simulazione del trasporto di micro- e nanoparticelle naturali o ingegnerizzate all'interno di mezzi porosi di qualsiasi geometria e in qualunque condizione geochimica della sospensione. Risulta in grado di supportare la progettazione di interventi di *nanoremediation* alla scala reale in quanto può essere impiegato per determinare il raggio di influenza della sospensione colloidale, individuare le portate di iniezione che ottimizzano l'operazione di bonifica, prevedere il comportamento di colloidali naturali in falda, ecc. Consente inoltre di testare ipotesi e definire possibili scenari di applicazione della *nanoremediation* in domini complessi, riducendo il numero di test pilota richiesti in fase di progettazione e permettendo di ridurre le tempistiche e i costi globali associati alla bonifica del sito.

Il passo successivo potrebbe essere quello di estendere l'implementazione delle equazioni di trasporto a fenomeni più complessi che considerano l'incidenza della viscosità del fluido sul trasporto delle particelle e la presenza di sospensioni altamente concentrate che implicano la possibilità di intasamento del mezzo poroso.

BIBLIOGRAFIA

- Bekhit, H.M., and A.E. Hassan. "Subsurface contaminant transport in the presence of colloids: Effect of nonlinear and nonequilibrium interactions." *Water Resources Research*, 2007: 43(8).
- Bianco, C, T. Tosco, and R. Sethi. "A 3-dimensional micro- and nanoparticle transport and filtration model (MNM3D) applied to the migration of carbon-based nanomaterials in porous media." *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016: 193, 10-20.
- Bianco, C. *Implementing colloidal and nanoparticles transport on RT3D/MODFLOW: from laboratory to pilot scale*. Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino, 2013.
- Bianco, C. *Modeling of the injection and long term fate of nanoparticles in groundwater systems*. Tesi di dottorato, Torino: Politecnico di Torino, 2017.
- Bianco, C., T. Tosco, and R. Sethi. *MNMs2018. A comprehensive tool for design and interpretation of colloidal particle transport in 1D Cartesian and 1D radial systems*. Manuale, Torino: Politecnico di Torino, 2018.
- Bradford, S.A., S.R. Yates, M. Bettahar, and J. Simunek. "Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media." *Water Resources Research*, 2002: 38(12), Doi 10.1029/2002wr001340.
- Cantrell, K.J., and D.I. Kaplan. "Zero-valent iron colloid emplacement in sand columns." *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 1997: 123(5), 499-505.
- Clement, T.P. *What's new in RT3D version 2.5 - Update Document*. Auburn, Alabama, 2002.
- Comba, S., D. Dalmazzo, E. Santagata, and R. Sethi. "Rheological characterization of NZVI suspensions for injection in porous media." *Journal of Hazardous Materials (submitted)*, 2010.
- Cook, S.M. *Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Sites*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, 2009.
- Della Vecchia, E., Coisson. M., C. Appino, F. Vinai, and R. Sethi. "Magnetic Characterization and Interaction Modeling of Zerovalent Iron Nanoparticles." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009a: 9(5), 3210-3218.
- Deshpande, P.A., and D.R. Shonnard. "Modeling the effects of systematic variation in ionic strength on the attachment kinetics of *Pseudomonas fluorescens* UPER-1 in saturated sand columns." *Water Resources Research*, 1999: 35(5), 1619-1627.
- Di Molfetta, A., and R. Sethi. "Clamshell excavation of a permeable reactive barrier." *Environmental Geology*, 2006.

- Di Molfetta, A., and R. Sethi. *Ingegneria degli Acquiferi*. Torino: Springer, 2012.
- Diersch, H.-J.G. *FEFLOW Reference Manual*. Manuale, Berlino: WASY GmbH, 2005.
- Elimelech, M., M. Nagai, C.H. Ko, and J.N. Ryan. "Relative insignificance of mineral grain zeta potential to colloid transport in geochemically heterogeneous porous media." *Environmental Science & Technology*, 2000: 34(11), 2143-2148.
- Elimelech, M.G., J., X. Jia, and R.A. Williams. *Particle Deposition and Aggregation*. Butterworth-Heinemann, 1995.
- GmbH DHI-WASY. "DHI-WASY Software FEFLOW White Papers Vol. IV." Manuale, Berlino, 2009.
- Gregory, J. "The calculation of hamaker constants." *Advances in Colloid and Interface Science*, 1970: 2(4), 396–417.
- Guidotti, M. "Il potenziale zeta ($p\zeta$)." 2007.
<http://dctf.uniroma1.it/galenotech/potzeta.htm>.
- Holzner, S. *Monitoring techniques for studying mobility of iron oxide nanoparticles during field application*. Tesi di laurea magistrale, Università di Vienna, 2015.
- Hunter, R.J. *Foundations of colloid science*. New York: Oxford University Press, 2001.
- Johnson, P.R., and M. Elimelech. "Dynamics of Colloid Deposition in Porous-Media - Blocking Based on Random Sequential Adsorption." *Langmuir*, 1995: 11(3), 801-812.
- Kocur, C.M., D.M. O'Carroll, and B.E. Sleep. "Impact of nZVI stability on mobility in porous media." *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013: 145, 17-25.
- Kretzschmar, R., M. Borkovec, D. Grolimund, and M. Elimelech. "Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport." *Advances in Agronomy, Vol 66*, 1999: 66, 121-193.
- L'Industria agroalimentare*. Franco Lucisano Editore, 2015.
- Li, X.Q., T.D. Scheibe, and W.P. Johnson. "Apparent decreases in colloid deposition rate coefficients with distance of transport under unfavorable deposition conditions: A general phenomenon." *Environmental Science & Technology*, 2004: 38(21), 5616-5625.
- Logan, B.E., D.G. Jewett, R.G. Arnold, E.J. Bower, and C.R. O'Melia. "Clarification of clean-bed filtration models." *Journal of Environmental Engineering*, 1995: 121(12), 869-873.
- Luna, M. *Injection of zerovalent iron particles: from laboratory scale to field application*. Tesi di dottorato, Torino: Politecnico di Torino, 2013.

- Messina, F., D. L. Marchisio, and R. Sethi. "An extended and total flux normalized correlation equation for predicting single-collector efficiency." *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015: 446,185–193.
- MIKE by DHI Software Product flyer. "FEFLOW II modello numerico per le acque sotterranee agli elementi finiti." *DHI Worldwide*. n.d.
- Miyajima, K. "Experimental Design Large Scale Container Experiment (LSC)." NANOREM Project internal report. WP8: Up-Scaling, Risk and Sustainability, 2013.
- Petosa, A. R., D. P. Jaisi, I. R. Quevedo, M. Elimelech, and N. Tufenkji. "Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions." *Environmental Science & Technology*, 2010: 44(17), 6532–6549.
- Phenrat, T., H.J. Kim, F. Fagerlund, T. Illangasekare, R.D. Tilton, and G.V. Lowry. "Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe0 nanoparticles in sand columns." *Environ Sci Technol*, 2009a: In press.
- Phenrat, T., N. Saleh, R.D. Tilton, and G.V. Lowry. "Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions." *Environmental Science & Technology*, 2007: 41(1), 284-290.
- Ryan, J.N., and M. Elimelech. "Colloid mobilization and transport in groundwater." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects), 1996: 107(0), 1-56.
- Simunek, J., M. Sejna, H. Saito, M. Sakai, and M.T. van Genuchten. *The Hydrus-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media*. Riverside, California: Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, 2005.
- Tirafferri, A., and R. Sethi. "Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum." *Journal of Nanoparticle Research*, 2009: 11(3), 635-645.
- Tirafferri, A., T. Tosco, and R. Sethi. "Transport and retention of microparticles in packed sand columns at low and intermediate ionic strengths: Experiments and mathematical modeling." *Environmental Earth Sciences*, 2011: 63(4), 847-859.
- Tosco, T, F. Gastone, and R., Sethi. "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*, 2014: 166, 34-51.
- Tosco, T. *Modelling the transport of iron-based colloids in saturated porous media*. Torino: Politecnico di Torino, 2010.
- Tosco, T., A. Tirafferri, and R. Sethi. "Ionic Strength Dependent Transport of Microparticles in Saturated Porous Media: Modeling Mobilization and Immobilization Phenomena

- under Transient Chemical Conditions." *Environmental Science & Technology*, 2009: 43(12), 4425-4431.
- Tosco, T., and R. Sethi. "MNM1D: a numerical code for colloid transport in porous media: implementation and validation." *American Journal of Environmental Sciences*, 2009: 5(4), 517-525.
- Tosco, T., and R. Sethi. "Transport of Non-Newtonian Suspensions of Highly Concentrated Micro- And Nanoscale Iron Particles in Porous Media: A Modelling Approach." *Environ. Sci. Technol*, 2010: 44, 9062-9068.
- Tosco, T., C. Bianco, and R. Sethi. *MNMs. A comprehensive tool for design and interpretation of colloidal particle transport in 1D Cartesian and 1D radial systems*. Tutorial, Torino: DIATI, Politecnico di Torino, 2018.
- Tosco, T., J. Bosch, R.U. Meckenstock, and R. Sethi. "Transport of ferrihydrite nanoparticles in saturated porous media: role of ionic strength and flow rate." *Submitted to Environmental Science and Technology*, 2011.
- Tufenkji, N., and M. Elimelech. "Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities." *Langmuir*, 2005: 21(3), 841-852.
- Tufenkji, N., and M. Elimelech. "Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media." *Environmental Science & Technology*, 2004: 38(2), 529–536.
- Tufenkji, N., J.A. Redman, and M. Elimelech. "Interpreting deposition patterns of microbial particles in laboratory-scale column experiments." *Environmental Science & Technology*, 2003: 37(3), 616-623.
- "USEPA-Nanotechnology-White-Paper ." *USEPA Nanotechnology White Paper: EPA 100/B-07/001*. Febbraio 2007. <http://www.epa.gov/osa>; (accessed Giugno 10, 2009).
- Zhang, W.X. "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview." *J Nanopart Res*, 2003: 5(3-4), 323-332.

ALLEGATO I

- Lineare irreversibile;

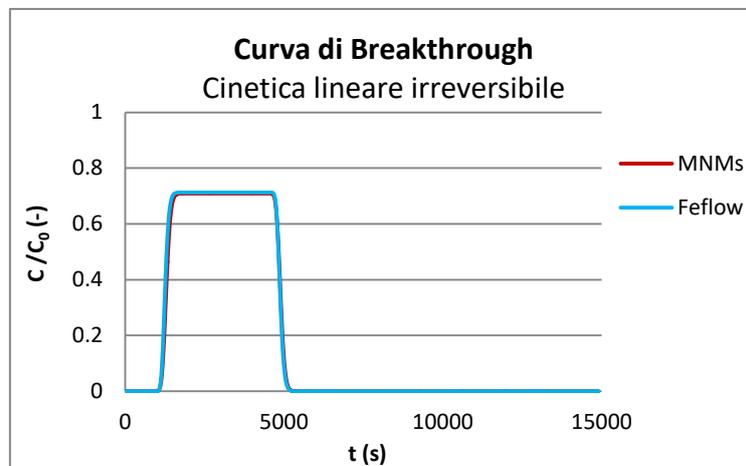


Figura I.1 – Curva di Breakthrough nella simulazione della cinetica lineare irreversibile. Forza ionica costante.

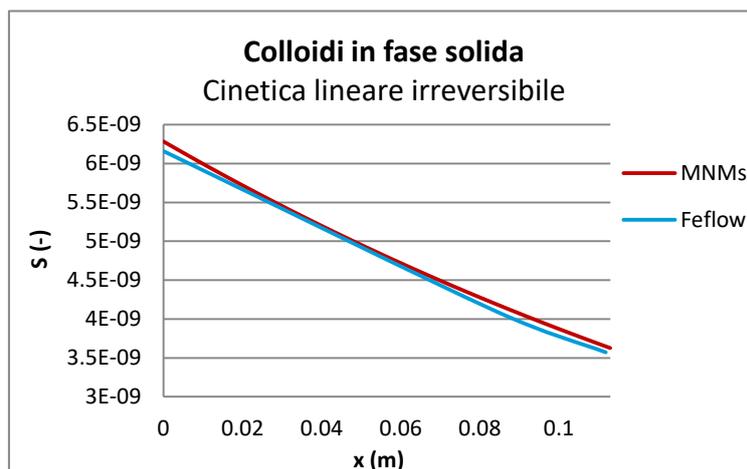


Figura I.2 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare irreversibile su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.

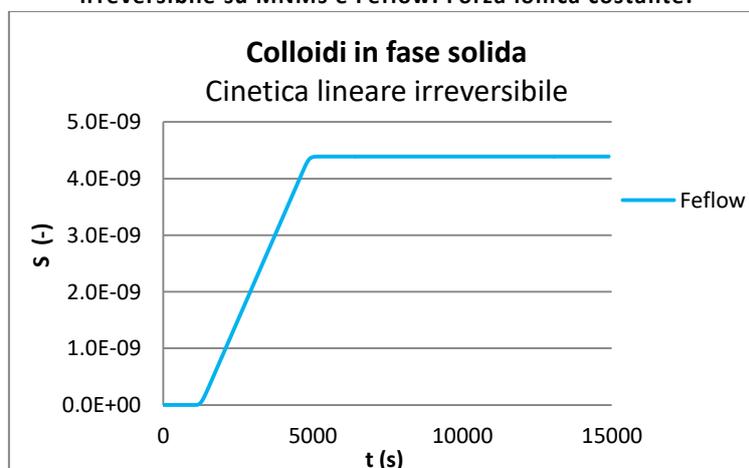


Figura I.3 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare irreversibile in Feflow. Forza ionica costante.

- Lineare reversibile;

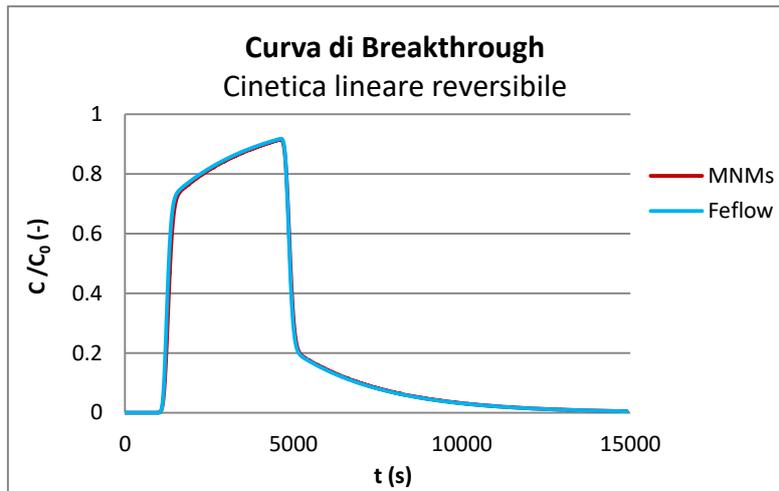


Figura I.4 – Curva di Breakthrough nella simulazione della cinetica lineare reversibile. Forza ionica costante.

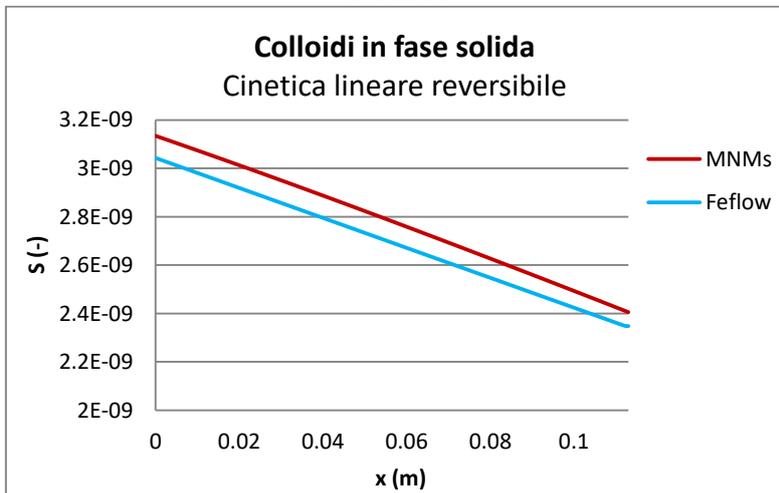


Figura I.5 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare reversibile su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.

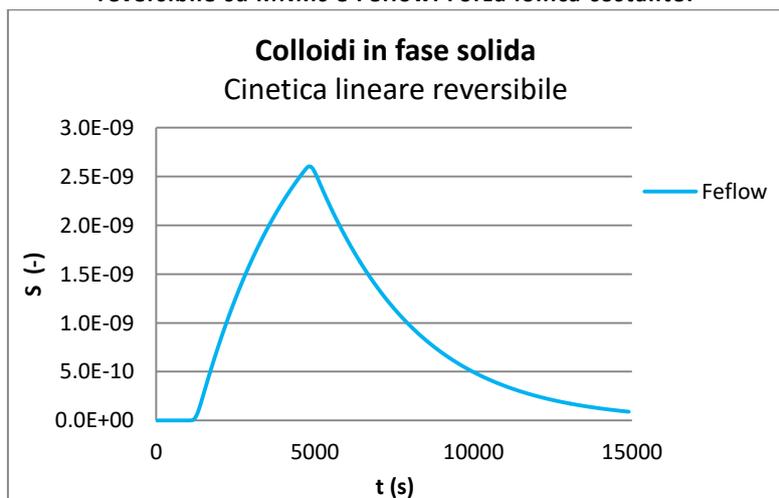


Figura I.6 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica lineare reversibile in Feflow. Forza ionica costante.

- Due siti lineari reversibili;

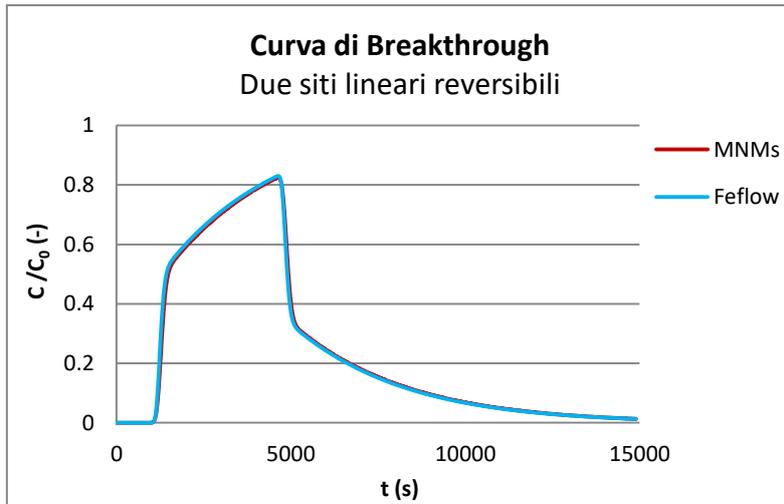


Figura I.7 – Curva di Breakthrough nella simulazione dei due siti lineari reversibili. Forza ionica costante.

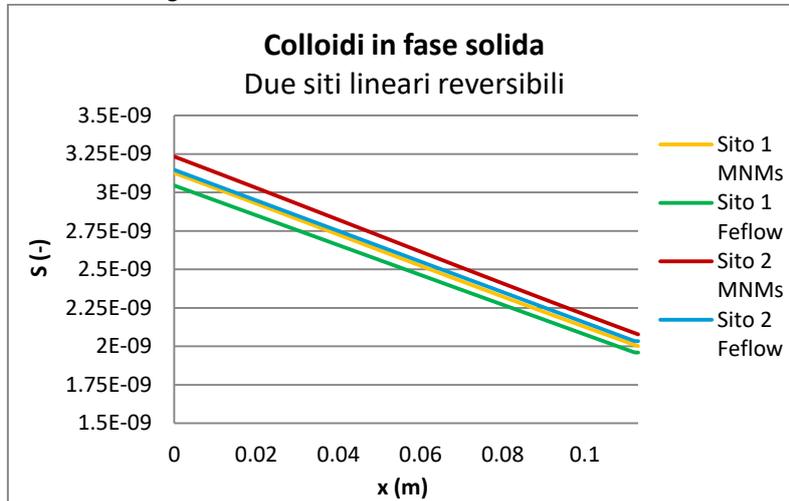


Figura I.8 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nei due siti lineari reversibili su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.

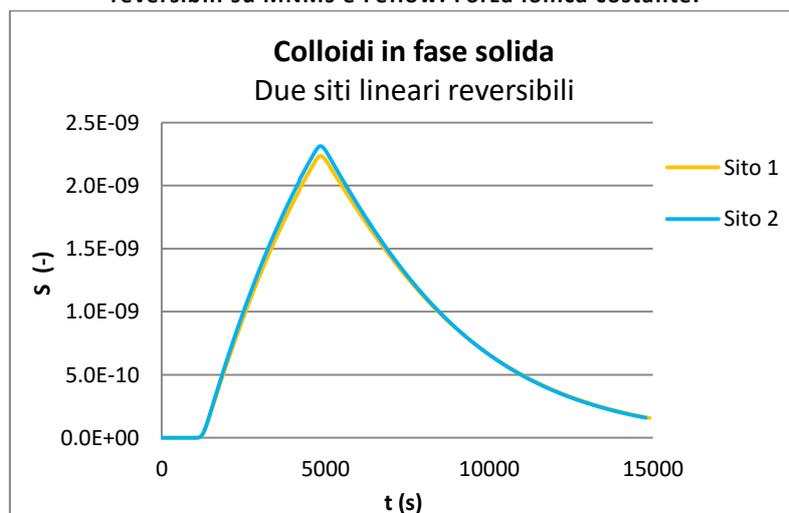


Figura I.9 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nei due siti lineari reversibili in Feflow. Forza ionica costante.

- Due siti: blocking, lineare reversibile;

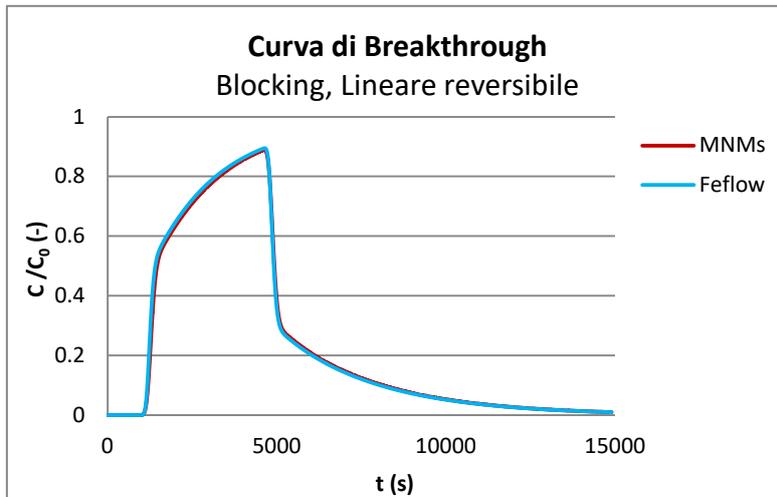


Figura I.10 – Curva di Breakthrough nella simulazione dei due siti con cinetiche di blocking e lineare reversibile. Forza ionica costante.

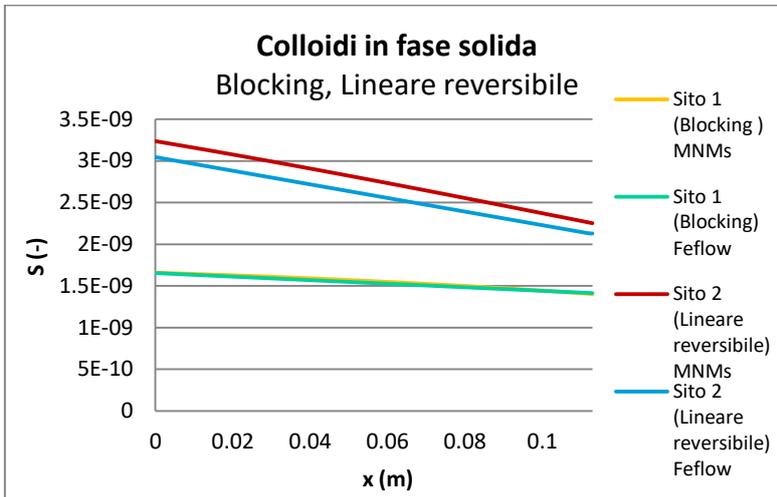


Figura I.11 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nei due siti con cinetiche di blocking e lineare reversibile su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.

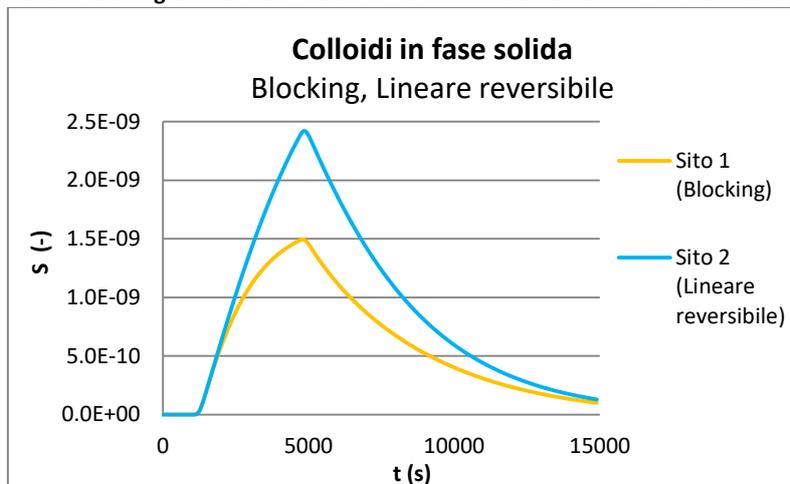


Figura I.12 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nei due siti con cinetiche di blocking e lineare reversibile in Feflow. Forza ionica costante.

- Ripening;

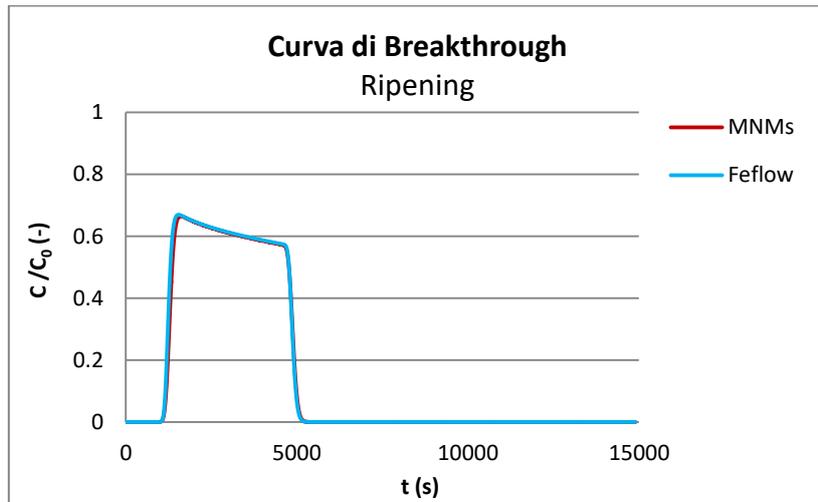


Figura I.13 – Curva di Breakthrough nella simulazione della cinetica di ripening. Forza ionica costante.

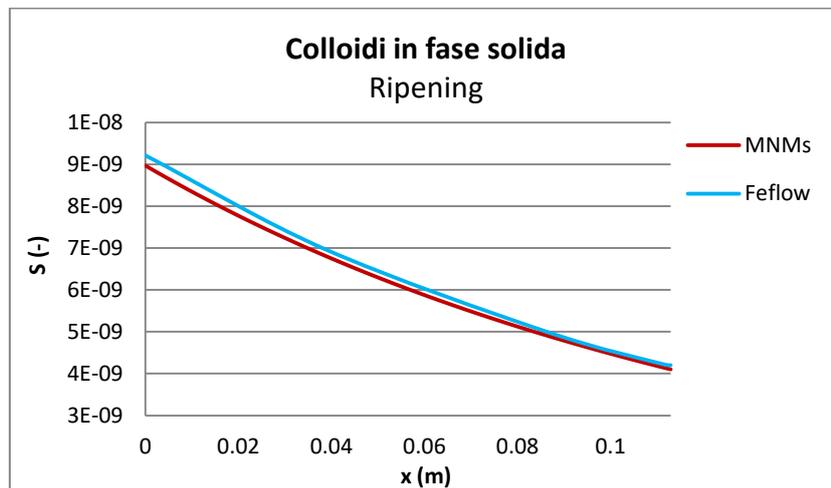


Figura I.14 – Confronto del profilo di concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica di ripening su MNMs e Feflow. Forza ionica costante.

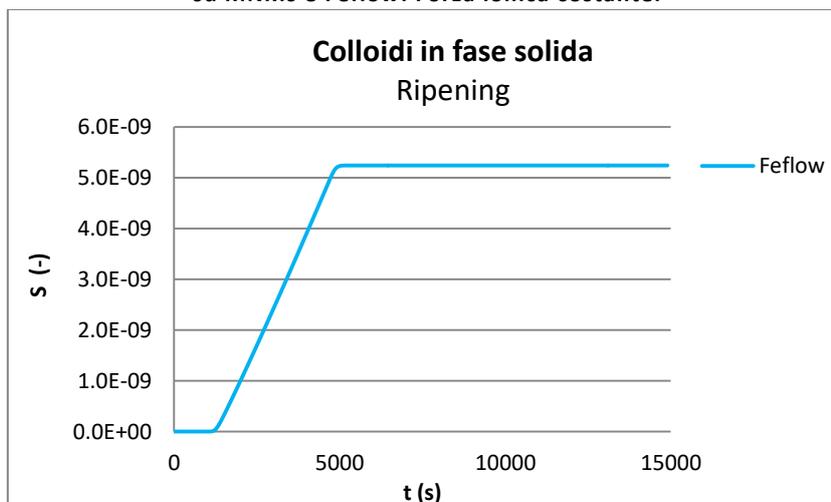


Figura I.15 – Andamento nel tempo della concentrazione delle micro-nanoparticelle nella cinetica di ripening in Feflow. Forza ionica costante.

ALLEGATO II

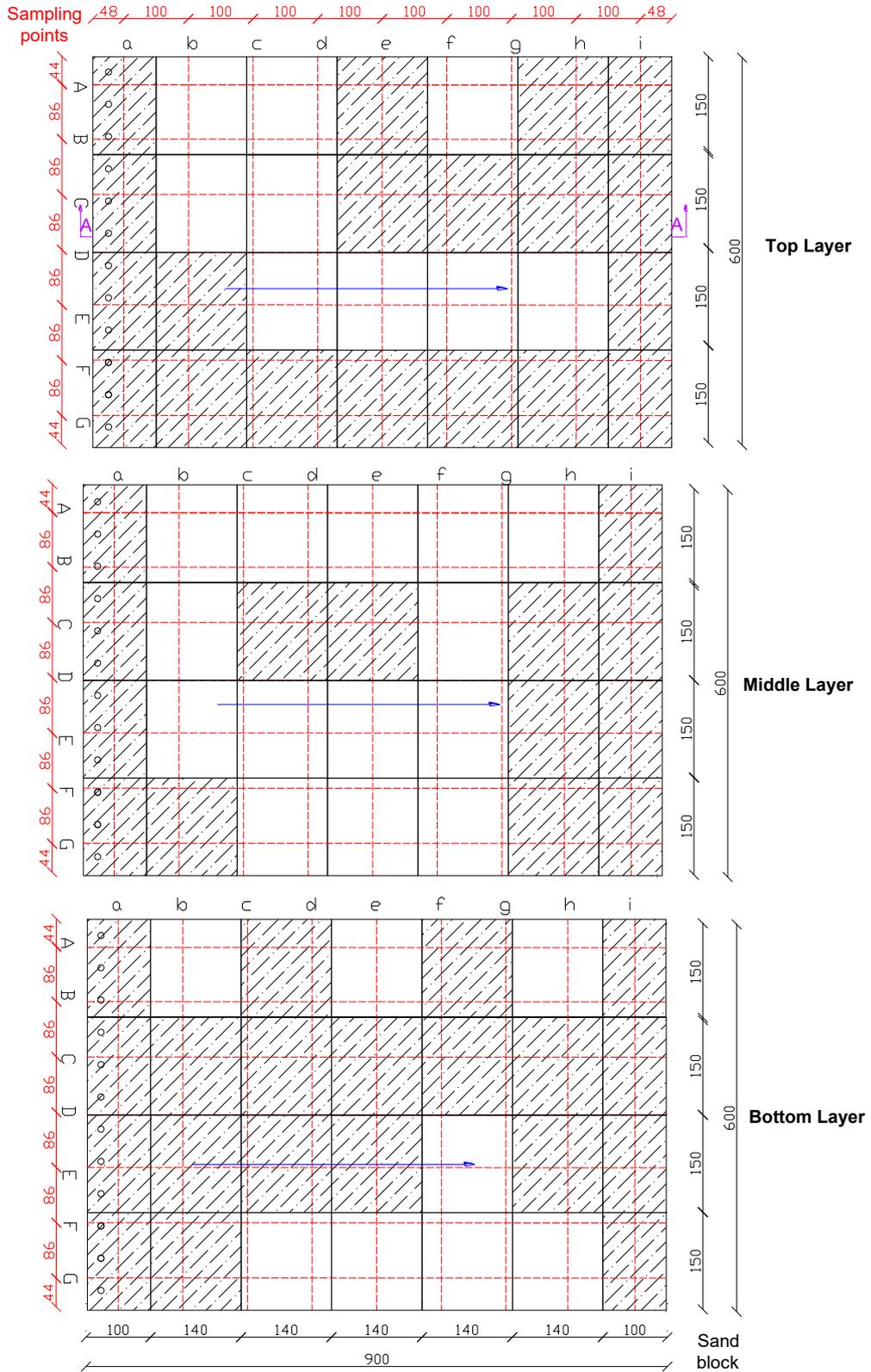


Figura II.1 – Vista in pianta della distribuzione granulometrica delle due sabbie nei tre layers del Large Scale Container. I blocchi in bianco rappresentano la sabbia grossolana, quelli in linea tratteggiata la sabbia media. Le linee in rosso identificano la griglia di campionamento.

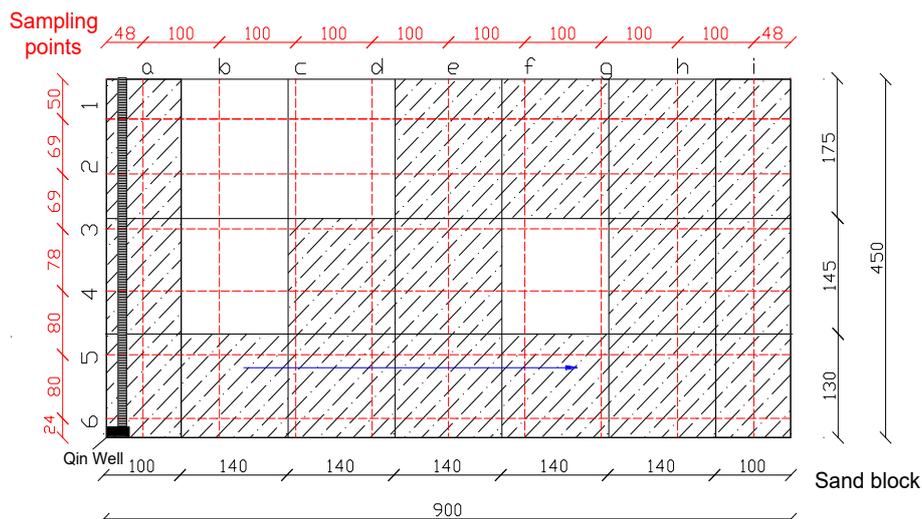


Figura II.2 - Vista nella sezione longitudinale A-A della distribuzione granulometrica delle due sabbie nel Large Scale Container. I blocchi in bianco rappresentano la sabbia grossolana, quelli in linea tratteggiata la sabbia media. Le linee in rosso identificano la griglia di campionamento.

Tabella II.1 – Coordinate dei pozzi di iniezione installati a monte.

	x (m)	y (m)
Pozzo 1	0.15	0.23
Pozzo 2	0.15	0.73
Pozzo 3	0.15	1.23
Pozzo 4	0.15	1.73
Pozzo 5	0.15	2.23
Pozzo 6	0.15	2.73
Pozzo 7	0.15	3.23
Pozzo 8	0.15	3.73
Pozzo 9	0.15	4.23
Pozzo 10	0.15	4.73
Pozzo 11	0.15	5.23
Pozzo 12	0.15	5.77

Tabella II.2 – Coordinate dei punti di osservazione presi in considerazione per la simulazione del Whole tracer test.

Livello 2 (m)		Livello 4 (m)		Livello 5 (m)			
3.31		1.84		1.04			
bA		bC		bE		bG	
x (m)	y (m)	x (m)	y (m)	x (m)	y (m)	x (m)	y (m)
1.5	5.56	1.5	3.84	1.5	2.12	1.5	0.44
eA		eC		eE		eG	
x (m)	y (m)	x (m)	y (m)	x (m)	y (m)	x (m)	y (m)
4.5	5.56	4.5	3.84	4.5	2.12	4.5	0.44

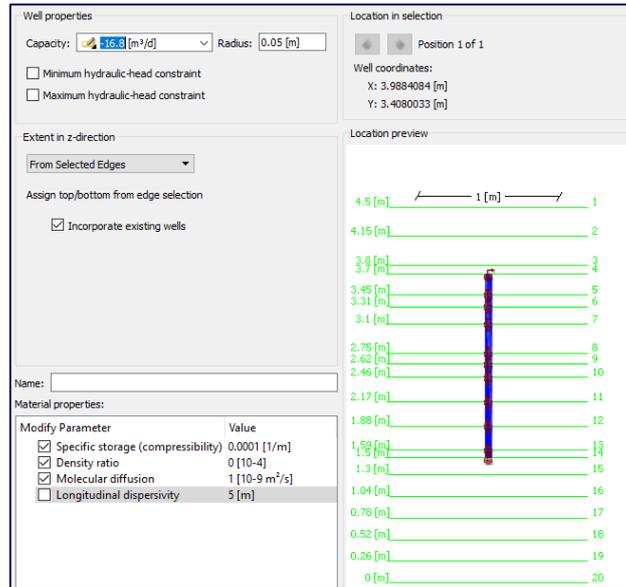


Figura II.3 – Caratteristiche del pozzo di iniezione della Goethite nell'Injection test.

Tabella II.3 – Coordinate dei punti di osservazione presi in considerazione per la simulazione dell'Injection test.

Livello 2 (m)	Livello 3(m)
3.31	2.62

dC		dD		eC		eD		eE	
x (m)	y (m)								
3.5	3.84	3.5	2.98	4.5	3.84	4.5	2.98	4.5	2.12

RINGRAZIAMENTI

Prima di tutto, desidero esprimere la mia profonda gratitudine al mio relatore, il Prof. Rajandrea Sethi, per avermi dato la possibilità di entrare a far parte di questo stimolante progetto di ricerca. È un onore per me aver potuto collaborare con un team così preparato, professionale e motivato. La ringrazio per aver creduto nelle mie capacità, per essere sempre stato sincero e per avermi donato una parte importante della sua immensa conoscenza. Senza di Lei questa tesi non avrebbe mai potuto prendere vita.

Vorrei ringraziare i miei correlatori, la Prof.ssa Tiziana Tosco e il Dott. Carlo Bianco, per il loro supporto, la loro disponibilità e perché hanno saputo infondermi la tranquillità necessaria ad affrontare le problematiche del lavoro. Vorrei ringraziare particolarmente Carlo perché è stata una guida paziente che non solo mi ha aiutata nei momenti di difficoltà, ma ha sempre trovato il modo di incitarmi, stimolarmi, fornirmi supporto tecnico e morale. Il suo sostegno è stato un dono prezioso.

Vorrei ricordare tutte le persone che mi sono state vicine durante questo percorso universitario e che hanno contribuito a rendermi la persona che sono oggi. Voglio dire grazie alle mie amiche e colleghe Anna, Chiara, Amelia, Nicoletta perché hanno sempre provato stima nei miei confronti e mi hanno sempre invogliata a dare il massimo. Voglio dire lo stesso a tutti gli altri miei colleghi che per motivi di spazio non posso citare. Ciascuno di loro mi ha trasmesso qualcosa che porterò sempre nel cuore.

Desidero ringraziare con affetto i miei amici di infanzia Federica, Laura, Pamela, Nella e molti altri perché la loro positività e la loro grinta hanno messo in risalto le mie qualità e mi hanno aiutata ad acquisire una maggiore consapevolezza delle mie potenzialità. Un ringraziamento particolare va al mio fidanzato, Peppe, perché mi ha donato la forza di affrontare qualsiasi avversità a testa alta e con determinazione.

Infine, sono infinitamente grata ai miei genitori Vito, Cettina e a mia sorella Elena per avermi permesso di intraprendere questo meraviglioso viaggio che mi ha portato ad essere una persona migliore sia dal punto di vista formativo che personale. Senza la loro pazienza, il loro supporto e la loro stima non avrei mai potuto raggiungere questo importante traguardo.