

STRUTTURA DEL DOPPIO STRATO E FENOMENI ELETTROKINETICI

Nunziante Squeglia
Università di Pisa – Dipartimento di Ingegneria Civile
squeglia@ing.unipi.it

Sommario

Nella presente nota sono discussi la validità ed i limiti dei modelli disponibili in letteratura riguardo i fenomeni elettrocinetici, con particolare interesse verso il fenomeno elettroosmotico. I limiti più importanti della modellazione sono relativi alla schematizzazione del doppio strato all'interfaccia terreno – soluzione interstiziale. Inizialmente sono discussi i modelli e le rispettive modellazioni dell'interfaccia, successivamente sono sviluppate alcune ipotesi che potrebbero permettere di ampliare il campo dei risultati riproducibili attraverso i modelli. In particolare ci si sofferma sulla mobilità degli ioni adsorbiti e sulla geometria dei capillari.

Introduzione

I fenomeni elettrocinetici nei terreni, come in ogni altro materiale poroso, sono essenzialmente legati alla presenza di una interfase tra mezzo poroso e fluido interstiziale. Le caratteristiche di questa interfase dipendono dalla natura dei due mezzi posti a contatto e sono quindi variabili con essi. Data la difficoltà di indagare la regione costituente l'interfase si è storicamente preferito un approccio fenomenologico, basato essenzialmente sulla termodinamica dei fenomeni irreversibili. Nell'ambito di questo approccio le relazioni tra i flussi ed i gradienti sono espresse da relazioni del tipo

$$J_i = L_{ij} \cdot X_j \quad (1)$$

in cui il coefficiente L_{ij} è una costante fenomenologica dipendente dalle caratteristiche del sistema [Mitchell, 1995]. Nel caso specifico del flusso elettroosmotico la relazione (1) diventa

$$v = k_e \cdot \nabla \phi \quad (2)$$

in cui v è la velocità di filtrazione del fluido interstiziale, $\nabla \phi$ è il campo elettrico, mentre la costante fenomenologica è indicata con il simbolo k_e ed è detta permeabilità elettroosmotica. La validità della relazione (2) per i terreni è stata verificata sperimentalmente da diversi Autori, in particolare Casagrande [1948] condusse alcune esperienze di laboratorio su vari terreni ottenendo per la costante k_e valori compresi tra $2 \cdot 10^{-5}$ e $12 \cdot 10^{-5}$ cm²/V/s. La nascita di un nuovo interesse per i fenomeni elettrocinetici nei terreni, legato essenzialmente alla loro applicabilità nell'ingegneria ambientale, come ad esempio nella rimozione dai terreni a grana fine di sostanze inquinanti, ha moltiplicato il numero di esperienze eseguite in laboratorio ed in sito. Alcune di queste esperienze [Eykholt e Daniel, 1994; Acar et al, 1996] hanno mostrato che nei trattamenti di durata non breve la linearità della relazione tra flusso e gradiente del

potenziale elettrico non è scontata. Altre esperienze hanno inoltre mostrato che esiste una dipendenza della permeabilità elettroosmotica dal potenziale elettrico applicato [Squeglia, 1998]. La mostra i risultati di due prove eseguite sullo stesso provino di terreno applicando due diversi valori del campo elettrico. Nel caso riportato è addirittura il segno della costante fenomenologica che sembra dipendere dal campo elettrico applicato, in quanto il flusso cambia direzione in dipendenza della differenza di potenziale applicata agli elettrodi.

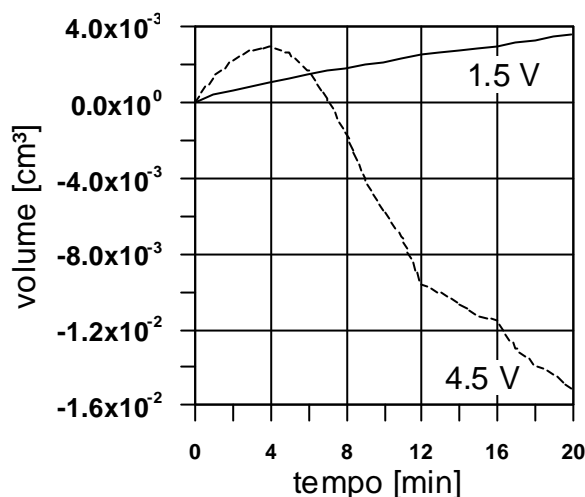


Figura 1 - Risultati di due prove di filtrazione elettroosmotica

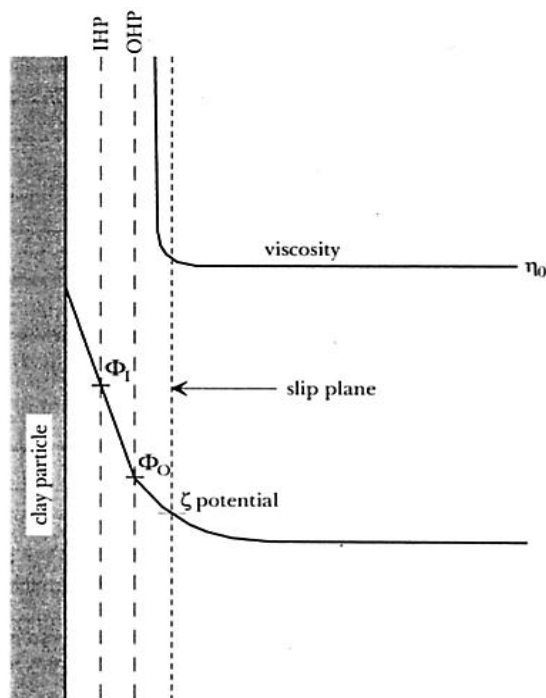


Figura 2 - Definizione del potenziale zeta

Modellazione e potenziale zeta

Visto il legame tra l'interfase ed i fenomeni elettrocinetici, i modelli che permettono di definire la dipendenza della permeabilità elettroosmotica dalle caratteristiche del sistema dipendono essenzialmente dal modo in cui è schematizzata l'interfase. I modelli di Helmholtz - Smoluchowski, del 1914, e di Schmid, del 1950, [Mitchell, 1995] costituiscono il primo tentativo di dare una spiegazione al fenomeno elettroosmotico. In entrambi i casi l'interfase era rappresentata da una netta separazione di cariche che nel primo caso era totalmente concentrata all'interfaccia

tra le due fasi, mentre, nel secondo caso, coinvolgeva l'intera fase fluida che si considerava, quindi, influenzata per intero dalla presenza dell'interfase. Nel modello di H - S, caratterizzato da una migliore aderenza ai risultati sperimentali, la costante fenomenologica k_e risulta dipendere dal cosiddetto *potenziale zeta*. Tale grandezza rappresenta la differenza di potenziale che esiste tra un punto della soluzione interstiziale sufficientemente lontano dall'interfaccia da risultarne non influenzato e un punto della regione di interfase. Tale punto è situato di un piano immaginario che divide la parte diffusa del doppio strato in due regioni, una immobile e solidale con la particella di terreno (più in generale, la fase solida) e l'altra libera di muoversi e, quindi, influenzabile da un campo elettrico applicato dall'esterno. La figura 2 fornisce una rappresentazione grafica di quanto esposto.

Il modello di H - S, tuttavia, a causa della schematizzazione molto semplificata della struttura del doppio strato non tiene conto della influenza della concentrazione delle specie ioniche nella soluzione interstiziale, simulando, di fatto, sempre il caso di concentrazioni elevate.

Un passo avanti in tal senso è stato apportato con il modello proposto da Squeglia [2001,

2003] in cui il doppio strato è stato schematizzato secondo il modello proposto da Gouy – Chapman, mentre il trasferimento del moto dagli ioni al fluido interstiziale avviene secondo la legge di Stokes. Tale modellazione del fenomeno elettroosmotico porta a definire la costante fenomenologica k_e come

$$k_e = k_e(\sigma, c_0, z_c, z_a, r_c, r_a) \quad (3)$$

in cui r_c ed r_a sono i raggi idratati rispettivamente degli ioni positivi e negativi, z_c e z_a sono le valenze rispettivamente degli ioni positivi e negativi, c_0 è la concentrazione delle specie ioniche nella soluzione libera e σ è la densità di carica superficiale della fase solida. In particolare quest'ultima grandezza consente di definire la distribuzione del potenziale elettrico all'interno della fase fluida del doppio strato ed assume, in pratica, lo stesso significato del potenziale zeta.

La struttura dell'interfaccia terreno – soluzione interstiziale

In base a quanto esposto nel paragrafo precedente, la modellazione dei fenomeni elettrocinetici è sempre collegata al concetto di potenziale zeta e, quindi, alla suddivisione della parte fluida della interfase in due regioni, una che si considera immobile ed un'altra soggetta all'influenza delle forze esterne.

Qualora si volesse tenere conto delle forze di tipo non elettrostatico e delle dimensioni finite degli ioni, la struttura del doppio strato diventa più complessa [Shang et Al., 1994]. In figura 3 è riportata la distribuzione degli ioni in vicinanza di una particella di argilla. Il doppio strato è schematizzato con una parte interna, più vicina alla particella e denominata strato di Stern, che è costituita essenzialmente di molecole d'acqua orientate nel forte campo elettrico della particella di argilla e uno strato "fisso" di ioni idratati, che come è noto individuano il piano esterno di Helmholtz (OHP). Nella stessa figura 3 è ricordata la presenza del piano di scorrimento che dà origine alla definizione del potenziale zeta. Generalmente si ipotizza che tale piano di scorrimento sia coincidente con il piano OHP [Squeglia, 2001; Dukhin et Al., 2001], pertanto il potenziale zeta viene a coincidere con il potenziale elettrico del piano OHP.

Tale schematizzazione non consente però di fornire una spiegazione ai fenomeni osservati in alcune prove di laboratorio in cui, ad esempio, la direzione del flusso dipende dal campo elettrico applicato. Pur rimanendo nell'ambito della struttura del doppio strato appena esposta, è possibile dare una spiegazione al fenomeno citato rimuovendo l'ipotesi di "immobilità" dello strato di Stern. Recenti esperienze effettuate da Lyklema et Al. [1999] hanno mostrato, attraverso misure di conducibilità, che la mobilità degli ioni monovalenti nello strato di Stern non è molto diversa da quella che si ha nella soluzione libera. Tali studi permettono quindi di affermare che la definizione di un piano di scorrimento è quanto meno semplicistica. Fenomeni come quelli riportati in figura 1 sono necessariamente legati alla diversa mobilità degli ioni nell'interfase e potrebbe essere spiegata da una differente risposta alle azioni esterne dello strato di Stern e dello strato diffuso.

E' inoltre da aggiungere che tutti i modelli disponibili in letteratura fanno riferimento a situazioni geometriche molto semplici, in particolare è sempre introdotta l'ipotesi di mono dimensionalità del campo elettrico generato dalla particella che è sempre modellata come una superficie piana dotata di carica elettrica uniforme. L'effetto delle irregolarità, così come quello della disuniformità del campo elettrico non è ancora sufficientemente studiata.

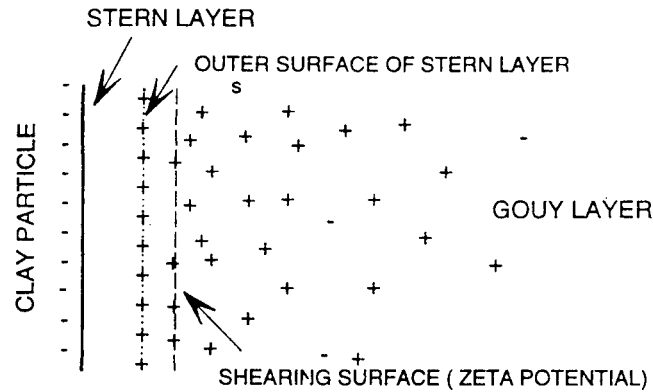


Figura 3 – Struttura del doppio strato.

Considerazioni conclusive

I fenomeni elettrocinetici nei terreni appaiono caratterizzati da una notevole complessità che, almeno allo stato attuale, ne impedisce l'applicabilità a casi di interesse ingegneristico utilizzando a pieno le potenzialità mediante un appropriato controllo del fenomeno. Sembra ancora necessario uno studio teorico e sperimentale attraverso il quale definire meglio da un lato i diversi contributi che le varie parti dell'interfase danno al flusso elettrosmotico, dall'altro i meccanismi di adsorbimento degli ioni, in quanto questi due fenomeni sono determinanti per la definizione del flusso elettrosmotico.

Bibliografia

- Acar Y.B., Alshawabkeh A., "Electrokinetic remediation. I: Pilot scale tests with lead-spiked kaolinite", ASCE, Journal of Geotechnical Engineering, 122, no. 3, (1996)
- Casagrande L., "Electroosmosis in soils", Géotechnique, 1, (1948)
- Dukhin S.S., Zimmermann R., Werner C., "A concept for the generalization of the standard electrokinetic model", Colloids and Surfaces A, 195, pp. 103 – 112, (2001)
- Eykholt, Daniel, "Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil", ASCE, Journal of Geotechnical Engineering, vol. 120, no. 5, (1994)
- Lyklema J., van Leeuwen H.P., Minor M., Adv. Colloid Interface Sci. (1999)
- Mitchell J.K., "Fundamentals of soil Behavior", John Wiley & Sons, (1995)
- Shang J.Q., Lo K.Y., Quigley R.M., "Quantitative determination of potential distribution in Stern-Gouy double layer", Canadian Geotechnical Journal, 31, 624-636, (1994)
- Squeglia N., "Influenza del pH sul flusso elettrosmotico". Atti degli Incontri Annuali dei Ricercatori di Geotecnica, Milano, (2001).
- Squeglia N., "A new model for electroosmosis.", Proc. IV Workshop "Constitutive modelling and analysis of boundary value problems in geotechnical engineering", Hevelius ed., Benevento, pp. 107 - 135, (2003)