



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"**

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN

Ingegneria Ambientale

XXI CICLO

**STUDIO DEL COMPORTAMENTO DEI DNAPLs
NEL SUOLO E NEL SOTTOSUOLO:
ANALISI SPERIMENTALE E SIMULAZIONE NUMERICA**

Antonella Luciano

Tutor: Prof. Paolo Viotti

CoTutor: Prof. Marco Petrangeli Papini

Coordinatore: Prof. Renato Gavasci

A.A. 2008/2009

Desidero innanzitutto ringraziare il Prof. Paolo Viotti, per i preziosi insegnamenti, la fiducia accordatami ed il sostegno morale, il Prof. Marco Petrangeli Papini, per gli utili consigli e per la sua simpatia e, tutte le persone che quotidianamente mi hanno accompagnato in questi tre anni: Michele per la sua disponibilità e dolcezza, Silvia, Geneve, Raffaella, Alessandra, Agostina, Luigi.

Grazie anche agli studenti che hanno contribuito all'attività di ricerca: Cristina, Fulvio, Marta, Silvia, Paolo.

Un ringraziamento particolare va ai miei genitori, per l'amore incondizionato e per il sostegno infinito, e ai miei fratelli, per la loro costante amorevole presenza.

Come non ringraziare tutti gli amici, soprattutto quelli che mi sono stati sempre accanto.



INDICE

INTRODUZIONE ED OBIETTIVI		1
Cap. 1	LA CONTAMINAZIONE DA DNAPLs : DESTINO E TRASPORTO	6
1.1	Scenario di contaminazione	6
1.2	Parametri caratteristici del fluido e del mezzo	16
1.2.1	Caratteristiche del mezzo	16
1.2.2	Caratteristiche del fluido	17
1.2.3	Caratteristiche del fluido e del mezzo	18
1.2.4	Caratteristiche che influenzano i trasferimenti di massa	29
1.3	Contaminanti classificabili come DNAPLs	31
1.3.1	Solventi clorurati	31
1.3.2	Creosoto	32
1.3.3	Catrame minerale	32
1.3.4	PCBs	33
Cap. 2	FLUSSO E TRASPORTO DEI FLUIDI IMMISCIBILI: MODELLO MATEMATICO	35
2.1	Flusso multifase	36
2.1.1	Equazione di bilancio della massa	37
2.1.2	Equazione di Darcy	38
2.1.3	Equazione per flussi immiscibili	39
2.1.4	Equazioni costitutive	39
2.1.5	Equazioni di flusso in un sistema bifase acqua-NAPL	44
2.1.6	Equazioni di flusso in un sistema trifase aria-acqua-NAPL	45
2.2	Trasferimento di massa tra le fasi	47
2.2.1	Ripartizione tra la fase acquosa e la fase gassosa	47

2.2.2	Ripartizione tra la fase separata e la fase gassosa	47
2.2.3	Dissoluzione	48
Cap. 3	FLUSSO E TRASPORTO DEI FLUIDI IMMISCIBILI: MODELLI NUMERICI	50
3.1	Rassegna dei modelli esistenti	50
3.1.1	Modelli trifase	51
3.1.2	Modelli bifase	52
3.1.3	Modelli monofase	54
Cap. 4	MATERIALI E METODOLOGIE SPERIMENTALI	56
4.1	Strumenti e tecniche di misura: stato dell'arte	57
4.1.1	Misura della pressione capillare	57
4.1.2	Misura della saturazione	58
	Misura della saturazione mediante attenuazione dei raggi gamma	59
	Misura della saturazione mediante attenuazione dei raggi x	60
	Misura della saturazione attraverso tecniche di analisi di immagine	62
4.2	Metodologia di analisi di immagine utilizzata	63
4.2.1	Acquisizione dell'immagine e selezione dell'area di interesse	63
4.2.2	Selezione d applicazione del filtro	65
4.2.3	Conversione in scala di grigi e segmentazione dell'immagine	66
4.2.4	Calcolo della saturazione	67
4.3	Validazione della procedura di analisi di immagine	69
4.3.1	Descrizione delle condizioni operative dell'esperimento	69
4.3.2	Considerazioni e risultati	71
4.4	Apparato di simulazione	74
4.5	Materiali	79
4.5.1	Il DNAPL	79
4.5.2	Scelta del colorante e del mezzo poroso	80

Cap. 5	STUDIO SPERIMENTALE SUL PROCESSO DI MIGRAZIONE DELLA FASE SEPARATA	84
5.1	Descrizione delle condizioni operative	85
5.2	Migrazione in condizioni idrostatiche	87
5.2.1	Considerazioni e risultati	88
5.3	Migrazione in presenza di gradiente idraulico	95
5.3.1	Considerazioni e risultati relativi all'esperienza con gradiente 0.04	97
5.3.2	Considerazioni e risultati relativi all'esperienza con gradiente 0.04	102
5.4	Confronto tra le simulazioni e valutazione dell'influenza del gradiente	107
Cap. 6	STUDIO SPERIMENTALE SUI PROCESSI DI TRASFERIMENTO DI MASSA E DI RIDUZIONE DELLE SORGENTI	116
6.1	Descrizione delle condizioni operative	118
6.2	Migrazione e dissoluzione in presenza di elevate velocità di filtrazione	119
6.2.1	Considerazioni e risultati	120
6.3	Migrazione e dissoluzione in condizioni di flusso idrico naturale	125
6.3.1	Considerazioni e risultati	127
Cap. 7	SIMULAZIONE NUMERICA DEI PROCESSI DI MIGRAZIONE DEI DNAPLs	133
7.1	Simulazioni preliminari	134
7.1.1	Caso 1: simulazioni in suolo saturo	135
7.1.2	Caso 2: simulazioni in suolo parzialmente saturo	138
7.1	Simulazioni relative alle prove sperimentali	139
CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE		146
BIBLIOGRAFIA		149

INTRODUZIONE ED OBIETTIVI

Nello studio e nella caratterizzazione della contaminazione dei suoli e delle falde molto spesso si riscontra la presenza di specie fluide identificabili ad un primo esame come immiscibili tra di loro e con la fase acquosa, indicati generalmente come NAPLs (Non Aqueous Phase Liquids), ed il cui comportamento si distingue da quello di qualsiasi altro inquinante presente come soluto.

Negli ultimi anni tali contaminanti sono stati ritrovati presso numerosi siti di stoccaggio di rifiuti pericolosi, o presso siti industriali. I principali processi chimici e industriali che coinvolgono i NAPL comprendono la trasformazione di oli contenenti composti policlorurati bifenili, tricloroetilene e idrocarburi clorurati, processi di massificazione del catrame minerale in impianti di massificazione, operazioni di trasformazione del coke per l'industria siderurgica, trattamento del legno e trasformazione e produzione di prodotti del petrolio.

La contaminazione del suolo e delle falde, dovuta all'utilizzo nei processi industriali e commerciali di sostanze classificabili come DNAPLs, rappresenta dunque oggi un problema ambientale con implicazioni globali. La caratterizzazione e la bonifica dei siti che presentano una contaminazione da DNAPLs è, dunque, una questione che deve essere affrontata e che risulta spesso complicata dal particolare comportamento e destino di tali contaminanti (Mercer and Cohen, 1990). Infatti, a causa della bassa solubilità in acqua, lo sversamento di tali composti si traduce nella formazione e migrazione di una fase organica separata che risulta più densa dell'acqua, chiamata con l'acronimo DNAPL. La fase separata migra nella zona insatura e nell'acquifero, percorrendo distanze anche molto elevate, in funzione delle caratteristiche specifiche quali la densità, la viscosità e la tensione interfacciale dei fluidi presenti, e delle proprietà del mezzo attraversato, interessando ampie zone dell'acquifero. Durante il processo di migrazione della fase separata, se la quantità di contaminate è tale da raggiungere la falda, la fase separata migra con direzione prevalentemente verticale a causa della forza di gravità, mentre la fase disciolta viene trasportata nel verso del flusso idrico sotterraneo, dando origine al pennacchio di contaminazione, dove i vari costituenti si troveranno in concentrazioni dipendenti dalla loro specifica solubilità in acqua. La fase separata può restare intrappolata da

forze capillari negli spazi vuoti del mezzo poroso, dopo il passaggio del corpo principale di contaminazione, originando un corpo discontinuo (fase residua), o accumularsi su strati a minore permeabilità originando degli accumuli continui (pooled dnaps) (Illangasekare et al., 1995a; Illangasekare et al., 1995b). La fase residua e gli accumuli continui si comportano come sorgenti di contaminazione per la falda a lento e persistente rilascio e vengono spesso indicate come sorgenti secondarie di contaminazione. Uno dei maggiori problemi incontrati nella fase di caratterizzazione di siti contaminati da DNAPL risulta la localizzazione delle sorgenti secondarie di contaminazione. Per individuare la migliore tecnologia di bonifica e valutare i tempi necessari al raggiungimento degli obiettivi degli interventi stessi, è fondamentale la localizzazione delle sorgenti e la stima dei quantitativi presenti in fase separata e disciolti in falda.

Considerata la difficoltà intrinseca nella caratterizzazione sperimentale diretta in campo di sorgenti sotto forma di DNAPL, una maggiore comprensione del fenomeno di migrazione può derivare dai risultati di attività sperimentali a scala di laboratorio, dalla valutazione delle leggi e dei parametri che regolano il flusso multifase.

L'obiettivo dell'attività di ricerca è stato, quindi, quello di approfondire le conoscenze sul comportamento dei DNAPLs nei mezzi porosi attraverso le seguenti fasi:

1. Approfondimento degli aspetti teorici riguardanti il moto della fase separata (cap.1,2)
2. Sviluppo di una metodologia sperimentale completa per lo studio dei processi di migrazione e la misura delle grandezze caratterizzanti il moto della fase libera (cap. 4)
3. Attività sperimentale a scala di laboratorio (cap. 5,6)
4. Simulazioni numeriche (cap. 7)

Inoltre, anche se sono stati sviluppati diversi modelli numerici per lo studio del flusso multifase e del trasporto multicomponente (Abriola and Pinder, 1985; Baehr and Corapcioglu, 1987; Kaluarachchi and Parker, 1989, Kueper and Frind, 1991; White and Oostrom, 2000; Mikiska and Illangasekare, 2004), la loro capacità di predizione e l'applicabilità delle assunzioni in essi presenti necessita di una valutazione che passi attraverso i risultati di indagini sperimentali che consentano, quindi, di calibrare opportunamente i parametri di interesse, nonché se necessario le assunzioni di base.

In passato le sperimentazioni in laboratorio ed in campo sono state condotte principalmente sulla fase disciolta (Rivett and Allen-King, 2003; Rivett and Allen-King, 2001; Oostrom et al,

1999) e sono stati utilizzati di frequente metodi basati sulla soluzione dell'equazione del trasporto convettivo diffusivo (CDE) per simulare la contaminazione dovuta alla fase disciolta. Questo perché i limiti imposti dalla normativa ambientale riguardano i livelli di concentrazione nelle acque. Solo recentemente sono state sviluppate attività sperimentali per lo studio della migrazione della fase separata. Diversi esperimenti sono stati sviluppati:

- per studiare il comportamento degli LNAPL (Waddil and Parker, 1997; Kechavarzi et al., 2005);
- per la misura delle caratteristiche della migrazione dei DNAPLs usando colonne monodimensionali (M. Kamon et al. , 2001; C. Hofstee et al. 1998.);
- per lo studio delle tecnologie di bonifica con surfattanti o co-solventi e con PRB utilizzando apparati bidimensionali (G.M. Shook, 1998; K. Kostarelos, et al. 1998; M. Oostrom et al. 1999; Jeong et al., 2003; Gusmãoa and Pereira de Campos, 2004; Jeong, and Corapcioglu, 2005);
- per lo studio della migrazione in mezzi eterogenei in vasche bidimensionali (Kueper and Abbott, 1989; Illangasekare et al., 1995; Whelan et al., 1994; Kamon et al., 2003);
- per la valutazione degli effetti della velocità del flusso idrico sotterraneo sul processo di migrazione (Kamon et al., 2004).

Ad oggi, però, non è stata sviluppata una metodologia sperimentale consolidata e completa per lo studio del comportamento dei DNAPLs. Tutto ciò contrasta con la necessità di ottenere dati utili, non solo alla comprensione dei fenomeni di migrazione, ma anche alla validazione dei modelli, che richiedono la conoscenza delle relazioni costitutive che intercorrono tra pressione, permeabilità relativa e saturazione. Per caratterizzare il comportamento dei DNAPLs nel bacino sperimentale è necessaria la misura delle grandezze caratterizzanti il moto della fase libera, che è individuato tramite il rilevamento della pressione capillare e del grado di saturazione raggiunto dalle diverse fasi presenti. In particolare, la misura della saturazione consente di evidenziare le instabilità del flusso e i percorsi preferenziali dai quali dipende il destino dei DNAPLs, e di conseguenza l'attuazione di strategie di rimedio. Permette, inoltre, di studiare aspetti che non possono essere valutati direttamente in campo, come ad esempio le modalità di formazione delle sorgenti e l'influenza della loro morfologia sull'efficacia di interventi di bonifica basati sul trattamento localizzato delle sorgenti stesse.

Per un'analisi quantitativa delle caratteristiche del flusso, le misure devono risultare veloci, accurate e non intrusive, in modo che non venga perturbata la geometria del mezzo poroso. Tutte queste caratteristiche sono proprie di quelle tecniche che utilizzano le proprietà ottiche

dei mezzi per ricostruire i profili di saturazione. Le tecniche maggiormente utilizzate di carattere non intrusivo sono costituite dai metodi che si basano sull'attenuazione della dei raggi X (Liu Y, 1993; Tidwell and Glass, 1994; Rimmer A. et al., 1998; Oostrom et al., 2003) o dei raggi gamma (Hopmans JW, & Dane JH. ,1986; Ostrom M. et al., 1998; Illangasekare et al., 1995a,b; Waddil and Parker, 1997). Tuttavia tali metodi non permettono l'acquisizione delle distribuzione di saturazione dei fluidi nell'intero dominio allo stesso istante.

Nel presente lavoro è stata messa a punto una procedura di analisi di immagine per la ricostruzione dei profili di saturazione.

Il metodo proposto risulta non invasivo, essendo un metodo di misura indiretto, facilmente applicabile in sperimentazioni a scala di laboratorio e, a differenza di metodi più sofisticati, come i raggi x o gamma, restituisce un monitoraggio dinamico della saturazione analizzando tutto il dominio considerato ad uno stesso istante. La validità del metodo è stata testata attraverso un bilancio di massa, confrontando i volumi infiltrati con quelli calcolati. Sono stati inoltre individuati, compatibilmente con la possibilità di utilizzare l'analisi delle immagini, i materiali idonei alla sperimentazione. In particolare sono state analizzate diverse soluzioni per il mezzo poroso, per l'inquinante, e per il tracciante e sono stati condotti esperimenti preliminari al fine di valutarne la compatibilità alle attività di manipolazione delle sostanze inquinanti nell'ambito di procedure sperimentali. Per lo studio a scala di laboratorio dei processi di migrazione dei DNAPLs nei mezzi porosi è stato progettato e realizzato un apparato bidimensionale, che simula le condizioni idrauliche presenti in un acquifero reale e che consente lo studio della migrazione di un DNAPL rappresentativo in differenti condizioni idrauliche, attraverso la visualizzazione della migrazione e la misura dei parametri necessari alla descrizione del moto. Le metodologie sperimentali e i materiali utilizzati nella sperimentazione sono descritti nel cap 4.

L'attività sperimentale è stata suddivisa in due fasi distinte. Nella prima fase è stato analizzato il processo di migrazione della fase separata (cap. 5), nella seconda il trasferimento di massa in funzione della morfologia delle sorgenti (cap 6). Nella prima fase gli esperimenti sono stati realizzati utilizzando diverse condizioni al contorno per il gradiente idraulico, al fine di valutare l'effetto delle stratificazioni e del flusso idrico sotterraneo sulle caratteristiche di migrazione (infiltrazione e redistribuzione del contaminante) e sul comportamento delle sorgenti secondarie. Sono stati valutati le velocità di infiltrazione e redistribuzione del contaminante, le caratteristiche del corpo di migrazione, i profili di saturazione, la quantità di DNAPL residuo e le porzioni di suolo interessate dalla contaminazione residua per diverse

condizioni al contorno. Nella seconda fase sono stati condotti due esperimenti con differenti valori delle velocità del flusso idrico per studiare il processo di dissoluzione in condizioni controllate in un mezzo poroso dalle caratteristiche omogenee e valutare qualitativamente l'influenza del flusso idrico sotterraneo e dell'architettura delle sorgenti (forma e dimensioni) sui processi di trasferimento di massa. Tali esperimenti rappresentano un primo passo verso la comprensione dei processi di dissoluzione dei DNAPLs, e costituiscono, dunque, un punto di partenza per gli sviluppi futuri dell'attività di ricerca.

Le informazioni ottenute attraverso le prove sperimentali forniscono dati utili, non solo alla comprensione del comportamento dei DNAPLs nel suolo, ma anche per la validazione delle equazioni attualmente impiegate nello studio del moto delle fasi separate e consentono, inoltre, di calibrare i modelli comunemente impiegati. Per ottenere una descrizione completa del fenomeno di migrazione e per definire vari aspetti riguardanti le modalità operative delle prove sperimentali, sono state elaborate simulazioni numeriche preliminari, utilizzando il modello MOFAT (Katyal et. al., 1991), attraverso le quali sono stati individuati la migliore configurazione dell'apparato sperimentale, la localizzazione dei punti di prelievo e di misura, i quantitativi di contaminante da utilizzare e le condizioni di immissione, ed infine le caratteristiche del mezzo poroso e le condizioni idrauliche al contorno (par. 7.1). Successivamente, sulla base dei risultati sperimentali ottenuti, sono state elaborate ulteriori simulazioni numeriche, utilizzando il modello TMVOC (Pruess et al., 1999) allo scopo di calibrare opportunamente i parametri di interesse e di riprodurre le modalità di migrazione osservate. Tale attività è stata condotta in collaborazione con l'Università Christian Albrechts di Kiel, nell'ambito del progetto di ricerca europeo Model Probe (par. 7.2)

CAPITOLO 1

LA CONTAMINAZIONE DA DNAPLs: DESTINO E TRASPORTO

1.1. Scenario di contaminazione

Lo scenario della contaminazione da DNAPLs (Figura 1. 1) risulta particolarmente complesso se si considerano le peculiari caratteristiche chimico-fisiche che ne determinano il moto ed i processi di trasferimento di massa.

La migrazione nel sottosuolo dei DNAPLs come fase separata è influenzata principalmente (Feenstra and Cherry, 1988) dalle caratteristiche del DNAPL e del mezzo:

- Volume di NAPL rilasciato
- Estensione della superficie d'infiltrazione
- Durata del periodo di rilascio
- Proprietà caratteristiche del NAPL (densità viscosità, tensione interfacciale)
- Proprietà del mezzo attraversato (granulometria, permeabilità, stratigrafia e presenza di lenti a bassa permeabilità, fratture ed eterogeneità)
- Condizioni specifiche del flusso della falda

Anche se le proprietà chimico fisiche dei vari contaminanti classificabili come DNAPLs e le condizioni dei siti interessate dalla contaminazione variano, i processi fisici e le leggi che governano il destino ed il trasporto di tali contaminanti, sono le stesse. E' dunque possibile ricostruire una serie di modelli concettuali per descrivere le caratteristiche generali del destino e del trasporto di tali contaminanti nel suolo e nelle falde (Figura 1. 1).

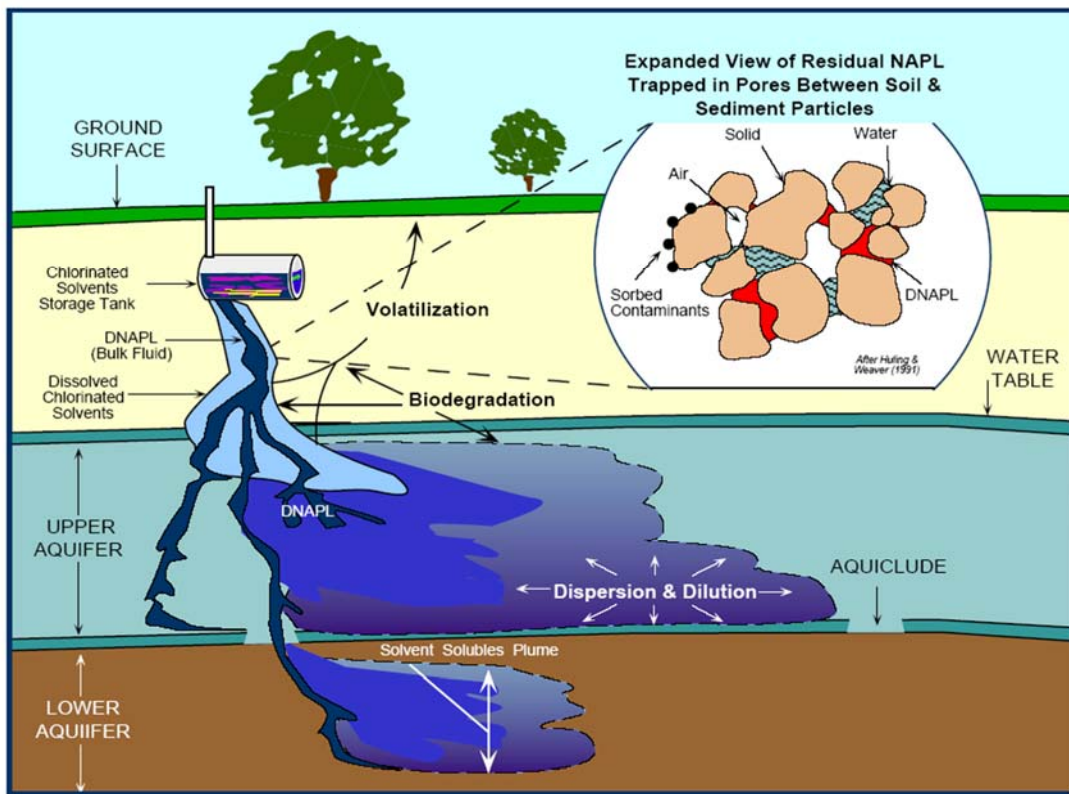


Figura 1. 1: Scenario di contaminazione da DNAPLs

Quando un DNAPL viene rilasciato nel suolo, esso tende seguire un movimento di infiltrazione che presenta una componente verticale predominante. La migrazione verticale può essere accompagnata da un'estensione laterale causata dall'effetto delle forze capillari (Schwille, 1988), dall'eterogeneità del mezzo, dalla differente alterazione e dalla diversa percentuale di acqua presente.

Dopo il rilascio, durante la migrazione del DNAPL in profondità, si originano zone di DNAPL residuo a causa della tensione superficiale che tende a intrappolare questo tipo di contaminanti nei pori della matrice suolo. Questa porzione di DNAPL è presente in maniera discontinua all'interno della matrice solida e viene considerata come fase residua praticamente immobile (residual DNAPL) che può lentamente dissolversi in presenza di flussi idrici dovuti all'infiltrazione delle precipitazioni meteoriche e raggiungere la falda, portando alla formazione di un plume di contaminazione da parte dei contaminanti organici disciolti. Per le sostanze volatili, come molti dei composti clorurati, si verifica una migrazione anche dei vapori, i quali costituiscono una ulteriore sorgente di contaminazione del suolo insaturo e della zona satura a seguito della dissoluzione degli stessi con conseguente trasporto in falda (Figura 1. 2).

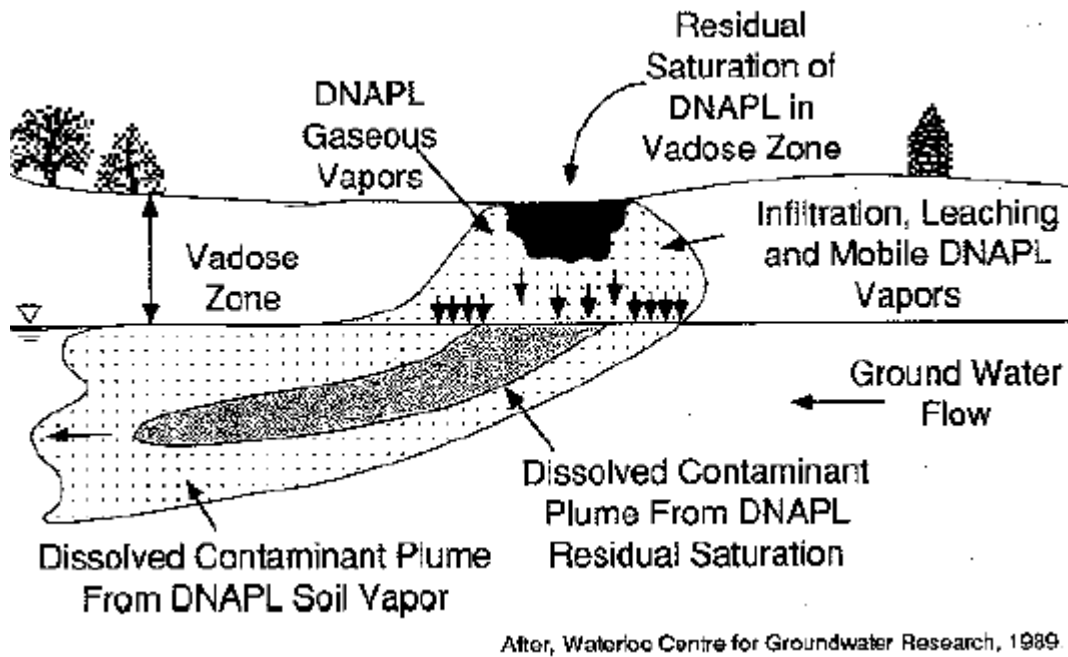


Figura 1. 2: Migrazione del DNAPL : formazione di zone residue e dissoluzione

Se il volume di rilascio è sufficiente, una parte di DNAPL raggiunge la frangia capillare continuando la migrazione prevalentemente verticale sotto l'effetto della pressione e delle forze di gravità.

Poiché i DNAPLs sono idrofobici, la tensione interfacciale che si stabilisce con l'acqua può essere rilevante, e tale da ostacolare il movimento attraverso la frangia capillare e la penetrazione nella zona satura. Il moto verticale si arresta quando i gradienti di densità e di pressione non sono sufficienti alla penetrazione della frangia capillare, che si comporta come una strato barriera al di sopra del quale i DNAPLs si accumulano e tendono a migrare orizzontalmente. In queste condizioni si forma una colonna di DNAPL al di sopra della superficie piezometrica e la penetrazione attraverso la frangia capillare avviene quando l'altezza della colonna fornisce un carico tale da superare le resistenze offerte dalla pressione capillare.

L'altezza di DNAPL richiesta per penetrare la frangia capillare può essere descritta dall'equazione di Hobson (Anderson,1988; Berg,1975)

$$Z_c = \frac{2\sigma \cos \Phi}{\Delta\rho \cdot g} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right)$$

In cui:

Z_c = altezza di DNAPL necessaria per penetrare la frangia capillare;

σ = tensione interfacciale DNAPL- acqua;

$\cos\Phi$ = angolo di contatto tra il fluido e la superficie solida;

$(r_t - r_0)$ = raggi principali di curvatura dell'apertura dei meati;

$\Delta\rho = \rho_D - \rho_w$ = differenza di densità DNAPL-acqua;

g = accelerazione di gravità;

$P_c = 2\sigma \cos\Phi / r =$ pressione capillare

Questa relazione non è valida per i suoli in cui i pori hanno dimensioni ridotte, come i limi e le argille, che agiscono come barriere alla migrazione del DNAPL attraverso la frangia capillare. Per suoli caratterizzati da grani di forma approssimativamente sferica di diametro D e disposizione spaziale reciproca romboedrica, le dimensioni di apertura dei pori e dei meati capillari possono essere stimate attraverso le seguenti relazioni:

$$r_t = 0.077D$$

$$r_0 = 0.212D$$

Se il volume di rilascio è sufficiente, una parte di DNAPL raggiunge la zona satura continuando la migrazione prevalentemente verticale sotto l'effetto della pressione e delle forze di gravità, lasciando, come nella zona insatura, un residuo immobile (DNAPL residuo). Il contatto tra l'acqua di falda e la fase separata libera e residua del DNAPL genera il pennacchio di contaminazione in cui i diversi componenti del DNAPL saranno disciolti a concentrazioni diverse e controllate dalle loro diverse solubilità (Figura 1. 3).

L'altezza di DNAPL richiesta per penetrare il mezzo saturo, in condizioni idrostatiche è descritta dalla relazione:

$$Z_n = \frac{2\sigma \cos\Phi}{rg(\rho_D - \rho_w)}$$

In cui:

Z_c = altezza di DNAPL necessaria per penetrare la zona satura;

σ = tensione interfacciale DNAPL- acqua;

$\cos\Phi$ = angolo di contatto tra il fluido e la superficie solida del suolo;

r = raggio principale di curvatura all'interfaccia DNAPL-acqua

$\rho_D - \rho_w$ = differenza di densità DNAPL-acqua;

In condizioni idrodinamiche, trascurando la pressione capillare, la minima differenza di carico idraulico tra la base e il tetto della colonna di DNAPL, necessaria per impedire la migrazione verticale è data dalla relazione:

$$\Delta h = \frac{Zn(\rho_D - \rho_w)}{\rho_w}$$

Dunque la migrazione verticale del DNAPL è consentita quando le forze gravitazionali ed idrodinamiche risultano superiori alle forze resistenti:

$$|\Delta h + Zn(\rho_N - \rho_w) / \rho_w| \geq \frac{2\sigma \cos \phi}{r_t}$$

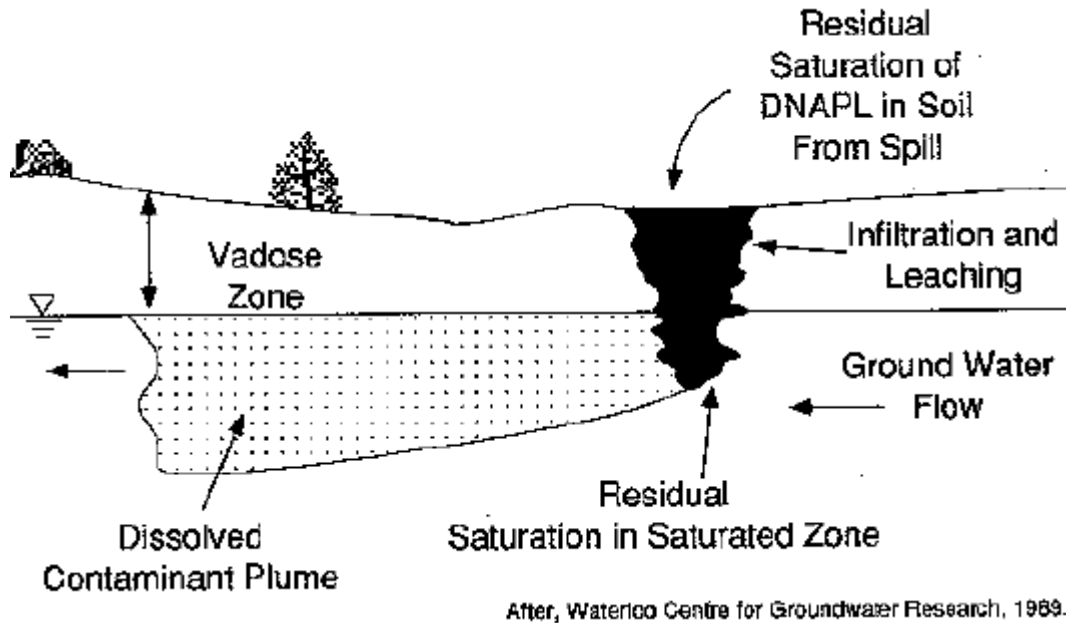
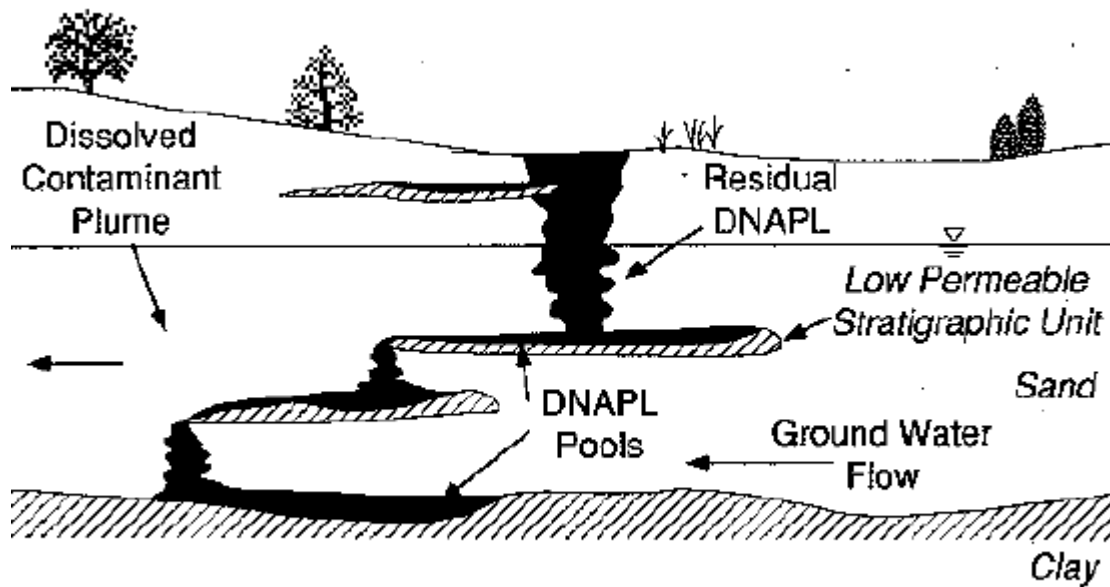


Figura 1. 3: Migrazione del DNAPL nella zona vadosa e nella frangia capillare

Il DNAPL può essere presente anche sotto forma di accumuli continui all'interno dei pori (pooled DNAPL). Tali accumuli si formano al di sopra di formazioni a bassa permeabilità che forniscono una resistenza capillare che ne consente l'accumulo. La massima altezza di tali accumuli è inversamente proporzionale alla permeabilità dello strato sul quale si formano e alla densità del composto. In tali condizioni la pressione, dovuta al peso della colonna di DNAPL, spinge la massa di inquinante al di sopra del substrato, inducendo una migrazione anche in senso contrario alla direzione di flusso della falda, fino a quando la pressione del fluido ed il carico idraulico non si equilibrano.

Questi aspetti rendono ancora più difficile il processo di individuazione delle zone sorgenti di contaminazione (Figura 1. 4)



After, Waterloo Centre for Groundwater Research, 1989.

Figura 1. 4: Migrazione del DNAPL e percorsi preferenziali

Quasi sempre i DNAPLs non attraversano i depositi sciolti come un corpo uniforme, ma si snodano in una serie di percorsi multipli dai contorni anche molto tortuosi assumendo una forma dendritica (processo di fingering), a causa delle eterogeneità del mezzo e della presenza di fratture. Il percorso seguito dipende strettamente dalle distribuzioni delle eterogeneità e delle fratture. Nei mezzi in cui la stratificazione prevalente è di tipo orizzontale, la migrazione può avvenire in direzione non coincidente con la direzione del flusso della falda.

Lo scenario di migrazione, dunque, si complica ulteriormente nel caso di successioni stratigrafiche a differente permeabilità ed in acquiferi fratturati. In questi casi si originano complessi percorsi preferenziali di migrazione dipendenti dalla distribuzione e dalle caratteristiche delle fratture del mezzo. E' questo il caso della maggior parte degli orizzonti argillosi, i quali si presentano spesso fratturati (Figura 1. 5, Figura 1. 6). Nei sistemi a fessurazione reticolare, direzione e inclinazione delle fratture che risultano maggiormente permeabili al passaggio dei DNAPLs controllano la direzione principale del percorso di migrazione di questi composti.

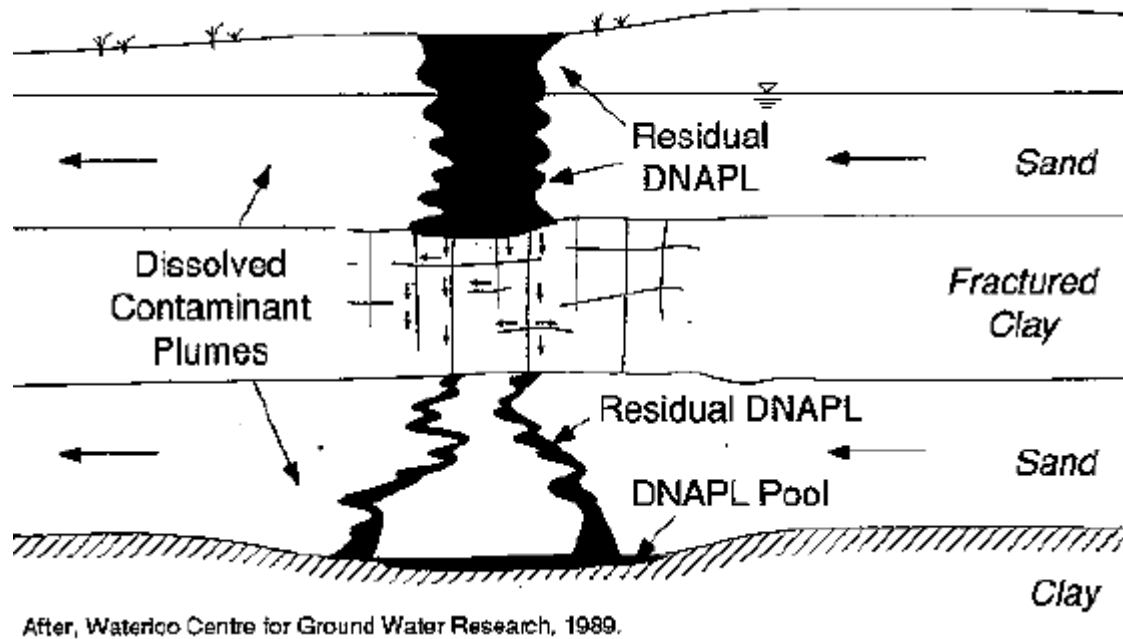


Figura 1. 5: Migrazione del DNAPL in successioni stratigrafiche a differenti permeabilità e in acquiferi fratturati

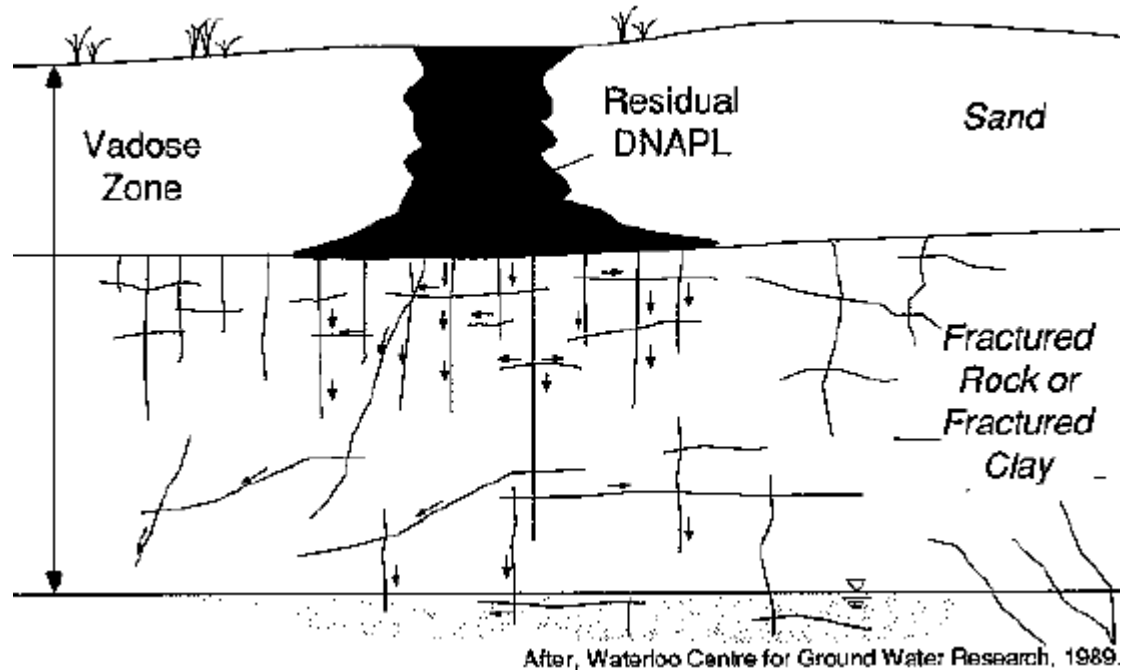


Figura 1. 6: Migrazione del DNAPL in acquiferi fratturati

La parte residua discontinua e gli accumuli continui, che si originano durante la migrazione, costituiscono al termine del rilascio sorgenti di contaminazione a lento e persistente rilascio. A causa della bassa solubilità in acqua, la ripartizione fra fase separata e acqua di falda risulta controllata dalla lenta cinetica di dissoluzione con persistenza per un lungo periodo della

sorgente e conseguente generazione di un pennacchio di contaminazione a concentrazioni di ordini di grandezza superiori ai valori di concentrazione massima ammissibile previsti dalla normativa. La formazione di DNAPL residuo avviene sia in un mezzo saturo a causa della tensione superficiale che si instaura all'interfaccia tra DNAPL e acqua, e DNAPL e aria. Il DNAPL residuo presente nella zona satura rimane trattenuto nel suolo e non viene mobilizzato nemmeno con l'applicazione di elevati gradienti idraulici nella maggior parte dei mezzi porosi. La quantità di DNAPL residuo intrappolato nei pori dipende dalle caratteristiche fisiche del contaminante, e delle caratteristiche idrogeologiche del mezzo e dell'acquifero ed generalmente compresa tra il 5 e il 50%. In un mezzo poroso costituito da sabbia e ghiaia la quantità residua varia tra il 5 e il 20 % della porosità.

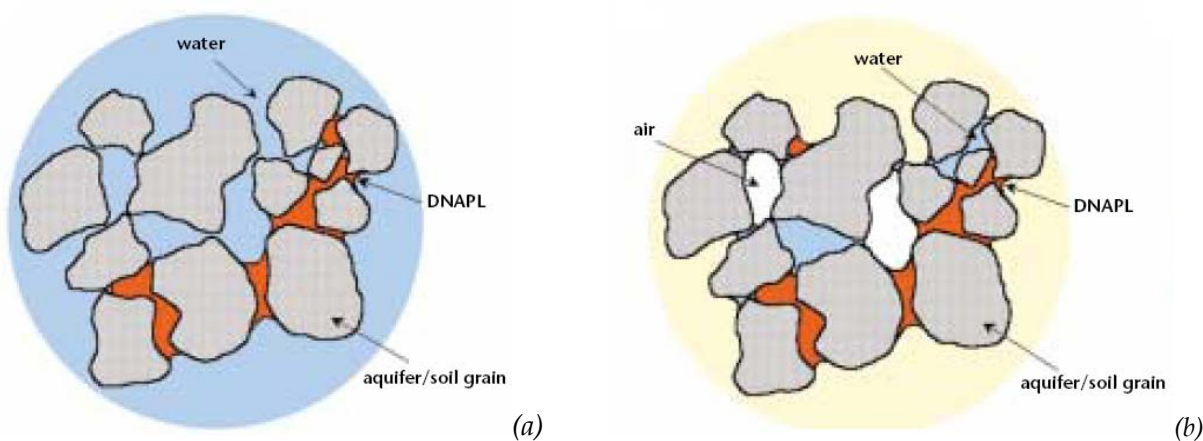


Figura 1. 7: DNAPL residuo nella zona satura (a) e nella zona insatura (b)

A differenza del DNAPL residuale, i pools formano un insieme continuo che si estende tra pori adiacenti, con valori di saturazione locale anche fino al 70% della porosità. Lo strato a grana fine, sopra il quale il DNAPL forma l'accumulo non necessariamente è costituito da una formazione argillosa dai contorni ben definiti, ma può essere dato da uno strato di limo o di sabbia a bassa conducibilità. L'altezza massima raggiunta da un accumulo di DNAPL è inversamente proporzionale alla permeabilità dello strato sopra il quale si raccoglie, e dipende dalla tensione interfacciale tra DNAPL e acqua e dalla densità del DNAPL e, può essere valutata, nell'ipotesi di condizioni idrostatiche e contenimento laterale, attraverso la relazione (Kueper et al., 1993):

$$H = \frac{P_C' - P_C''}{g(\rho_D - \rho_w)}$$

In cui:

P_c'' è la pressione capillare alla base del pool

P_c' è la pressione capillare al tetto del pool

ρ_D è la densità del DNAPL

ρ_w è la densità dell'acqua

g è l'accelerazione di gravità

La Figura 1. 8 mostra chiaramente l'influenza della densità del composto e delle caratteristiche del mezzo sull'altezza degli accumuli continui. L'altezza dei pools diviene consistente nel caso di DNAPL caratterizzati da bassa densità ed elevate tensioni interfacciali con l'acqua, ed in presenza di stratificazioni a permeabilità molto basse.

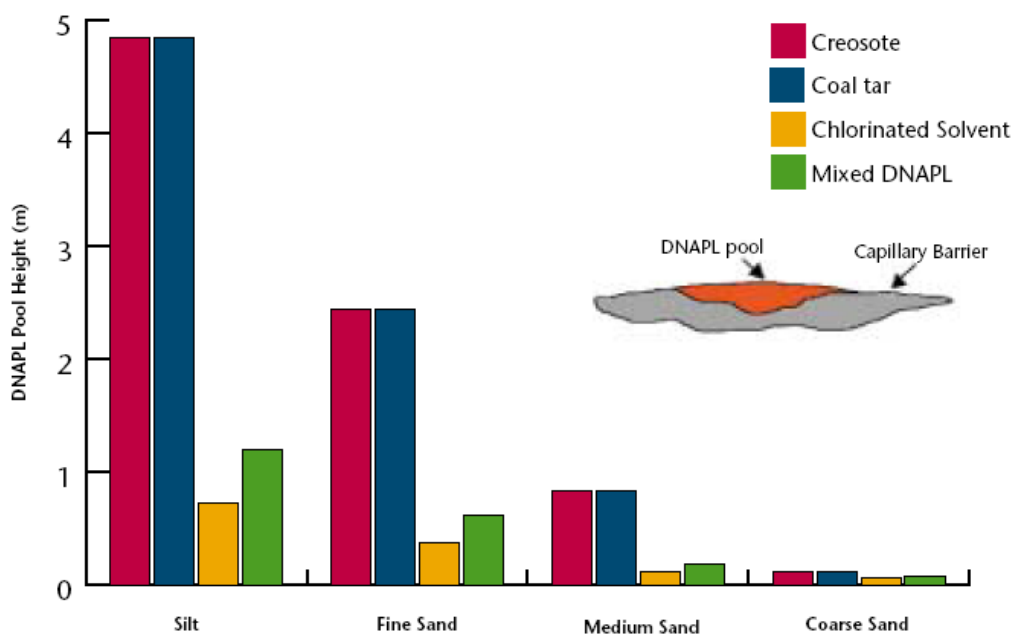


Figura 1. 8: Altezza degli accumuli continui di DNAPL(pools) al di sopra differenti tipi di barriere

Nel caso di acquiferi fratturati (Figura 1. 9) l'altezza dei pools può essere stimata in funzione del grado di apertura delle fratture:

$$H = \frac{2\sigma \cos \theta}{ge(\rho_D - \rho_w)}$$

In cui:

σ è la tensione interfacciale tra DNAPL e acqua

θ è l'angolo di contatto

ρ_D è la densità del DNAPL

ρ_w è la densità dell'acqua

e è l'apertura delle fratture

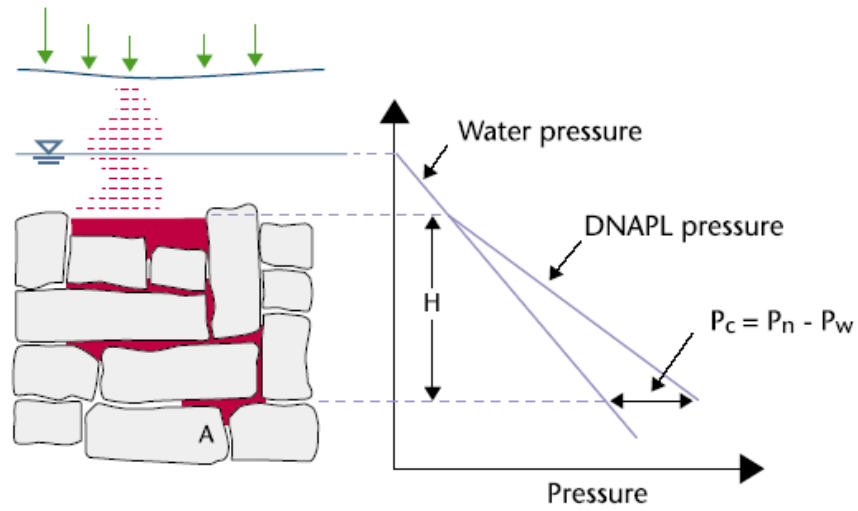


Figura 1. 9: Accumuli continui (pools) in rocce fratturate

Diversamente dal DNAPL residuale, il DNAPL 'pooled' può essere mobilizzato incrementando il gradiente idraulico, per cui, quando si effettuano tests di pompaggio, prelievi per l'approvvigionamento idropotabile tramite pozzi o interventi di bonifica tramite pump and treat, si induce una mobilitazione del corpo di contaminazione.

1.2. Parametri caratteristici del fluido e del mezzo

I DNAPLs penetrano nel suolo in fase distinta e migrano formando un corpo di contaminazione separato che interagisce con le fasi naturalmente presenti e dotate di mobilità. Essi, infatti, vengono a contatto sia con la fase acquosa, nella quale possono disciogliersi seppure in piccolissima quantità, sia con la fase gassosa, volatilizzando, sia con la matrice solida, rimanendo adsorbiti, formando, quindi, un insieme che è veicolato nel suolo in base alle caratteristiche che determinano la mobilità complessiva, dipendenti dalla natura del fluido e del mezzo attraversato. E' importante dunque definire le caratteristiche del fluido e del mezzo che regolano i processi di migrazione e trasporto. Le proprietà del fluido sono rappresentate principalmente dalla densità e dalla viscosità, mentre le caratteristiche del mezzo includono la permeabilità e la porosità. Esistono altre proprietà che influenzano il moto e che sono proprietà specifiche del fluido in relazione al mezzo attraversato (tensione superficiale, bagnabilità, pressione capillare, permeabilità relativa, saturazione e saturazione residua). Infine la solubilità e la pressione di vapore sono caratteristiche del fluido che regolano i trasferimenti di massa (volatilizzazione e solubilizzazione).

1.2.1. Caratteristiche del mezzo

Porosità

La porosità definisce la capacità di accumulo di un mezzo poroso ed è rappresentata dalla percentuale di pori sul volume totale. Si può distinguere una porosità primaria ed una secondaria. La porosità primaria dipende dalle dimensioni dei grani, dalla loro forma e dall'assortimento granulometrico, nonché dal processo di sedimentazione. La porosità secondaria è associata alle fratture all'interno delle quali il moto dei fluidi può essere di tipo turbolento, in funzione delle dimensioni della frattura stessa.

Si definisce porosità effettiva il rapporto tra il volume dei vuoti interconnessi ed il volume totale.

Permeabilità intrinseca

Rappresenta la capacità di un terreno a lasciarsi attraversare da un fluido. Essa non dipende dal tipo di fluido, ma è una caratteristica del mezzo attraversato ed è correlata alla conducibilità idraulica:

$$k_i = K \left(\frac{\mu}{\rho g} \right)$$

L'unità di misura è spesso espressa in Darcy o milliDarcy (1 Darcy= $9.87 \cdot 10^{-12}$ cm²). La relazione tra K e k_i è tale per cui 1 Darcy vale circa $1 \cdot 10^{-5}$ m/s.

1.2.2. Caratteristiche del Fluido

Densità

La densità ρ [ML⁻³] di un fluido rappresenta la massa per unità di volume; spesso si utilizza la densità relativa ρ_r , data dal rapporto tra la densità del fluido e quella di un fluido di riferimento che in generale è rappresentato dall' acqua:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_w}$$

Il valore della densità influenza non solo la galleggiabilità di un fluido ma anche la sua mobilità: la conducibilità idraulica, infatti è funzione della densità e della viscosità. Essa, inoltre, è funzione della temperatura e può variare nel tempo in tutti i processi in cui si ha una variazione di composizione, come ad esempio i processi che comprendono la dissoluzione anche parziale di alcuni composti in acqua, o in seguito alle interazioni del fluido con la matrice solida.

Viscosità

La viscosità dinamica μ quantifica la resistenza offerta da un fluido al moto, che si manifesta con una sorta di attrito interno e che dipende dal fluido considerato e dal suo stato. Assieme alla densità, determina la mobilità di una data fase, influenzando la conducibilità idraulica.

Come per la densità, si introduce la viscosità relativa all'acqua:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_w}$$

Alcuni DNAPLs, come ad esempio i composti organo clorurati, hanno viscosità dinamica minore di quella dell'acqua che, combinata con la maggiore densità, determina una più elevata velocità di migrazione

La mobilità relativa di più fluidi immiscibili può essere quantificata attraverso un parametro noto come rapporto di mobilità (rapporto tra la mobilità del fluido infiltrato e la mobilità del fluido spostato). Definendo la mobilità di un singolo fluido in un mezzo poroso

saturo come il rapporto tra la permeabilità relativa e la viscosità. In un sistema bifase NAPL-acqua è favorito il moto dell'acqua se il rapporto di mobilità è maggiore dell'unità, si ha invece un movimento preferenziale della fase NAPL in caso contrario.

Tensione all'interfaccia

La tensione interfacciale σ (N/m) è una forza che si instaura all'interfaccia tra due fluidi a causa della differente densità, ed è presente, quindi, sia sulla superficie di separazione DNAPL-acqua che su quella DNAPL-aria. Essa è definita come l'intensità della forza agente per unità di lunghezza su una linea arbitraria dell'interfaccia tra due fluidi, e dipende dalla natura dei fluidi a contatto, dalla temperatura e dal pH. L'origine della tensione è da ricercarsi nello squilibrio tra forze attrattive scambiate tra molecole di natura diversa in corrispondenza della superficie di separazione tra due fluidi: l'effetto che ne deriva è che l'interfaccia si contrae, comportandosi come una membrana e curvandosi verso la fase più densa.

La sua esistenza determina la non solubilità dei DNAPLs in acqua, le differenti caratteristiche di bagnabilità dei fluidi ed i fenomeni di capillarità che influenzano il movimento in particolare nella zona parzialmente satura. Più la tensione è elevata, maggiore è la pressione capillare, che determina più alti valori della saturazione residua. La tensione all'interfaccia tra due fluidi varia da zero, per fluidi completamente miscibili, a 72 dine/cm.

1.2.3. Caratteristiche del fluido e del mezzo

Bagnabilità

Uno degli effetti della tensione all'interfaccia è rappresentato dalla bagnabilità, che descrive le modalità di distribuzione di un fluido al di sopra di una superficie solida. Essa rappresenta la tendenza di un fluido ad aderire alla superficie di un solido, in presenza di un altro fluido con il quale risulta immiscibile (Mercer & Cohen, 1990). Un fluido si dice bagnante se ricopre interamente come un velo la superficie dei grani, in caso contrario risulta non bagnante e tende a formare delle strutture sferiche che non riescono a penetrare nei pori più piccoli della matrice solida. In un sistema multifase il fluido bagnante riveste preferenzialmente la superficie solida e tende ad occupare i pori più piccoli del terreno. La predominanza delle forze adesive tra il fluido bagnante ed il mezzo poroso porta il mezzo ad attirare il fluido bagnante (di solito acqua) e a respingere quello non bagnante (aria o NAPL) (Bear, 1972; Fetter, 1999). I DNAPL generalmente costituiscono la fase non bagnante, cioè non ricoprono come un velo la superficie

solida dei grani, ma formano delle strutture quasi sferiche, che pertanto non riescono a penetrare nei pori più piccoli del terreno.

La bagnabilità viene quantificata dall'angolo θ (Figura 1. 10) tra la superficie di due fluidi nel punto di contatto con la superficie solida. Per due fluidi come acqua e DNAPL, l'angolo di contatto è espresso dalla relazione di Young:

$$\cos \theta = \frac{(\sigma_{NS} - \sigma_{WS})}{\sigma_{NW}}$$

in cui

σ_{NS} è la tensione all'interfaccia NAPL - solido,;

σ_{WS} è la tensione all'interfaccia acqua - solido

σ_{NW} è tensione all'interfaccia NAPL - acqua.

Le caratteristiche di bagnabilità, in base all'angolo di contatto sono le seguenti:

- se $\theta \leq 70^\circ$ il sistema è bagnato dall'acqua,
- se $\theta > 110^\circ$ il sistema è bagnato dal NAPL,
- se $70^\circ < \theta < 110^\circ$, è considerato ugualmente bagnato da entrambe le specie.

In Tabella 1.1 sono riportate le caratteristiche di bagnabilità relative a sistemi bifase e trifase.

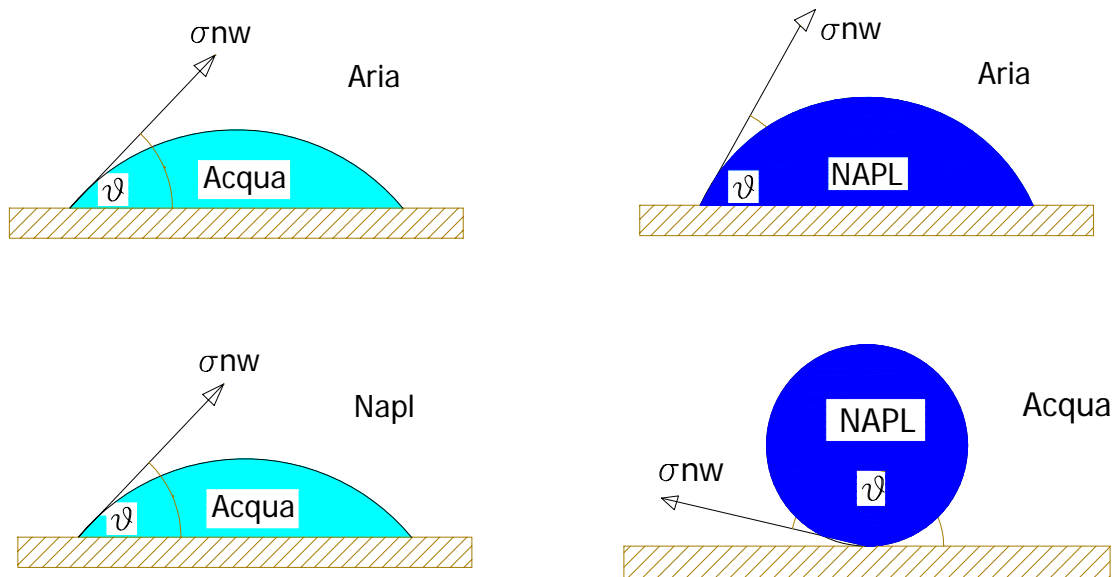


Figura 1. 10: Angoli di contatto in sistemi bifase

Sistema	Fluido bagnante	Fluido non bagnante
Aria-acqua	acqua	aria
Aria-NAPL	NAPL	aria
Acqua-NAPL	acqua	NAPL
Aria-NAPL-acqua	Acqua > NAPL > aria	aria

Tabella 1.1: Relazioni di bagnabilità in sistemi multifase

Nella zona non satura le fasi liquide (acqua e NAPL) risultano bagnanti rispetto all'aria e l'ordine di bagnabilità è acqua-NAPL-aria. In tal caso il NAPL rappresenta il fluido a bagnabilità intermedia. In un sistema trifase (aria acqua NAPL) l'acqua ricopre interamente la matrice solida ed occupa i pori di minori dimensioni, il NAPL ricopre la superficie dell'acqua ed è costretto ad occupare i pori di dimensioni maggiori, ed infine, l'aria occupa la parte centrale dei pori di maggiori dimensioni. (Figura 1. 11).

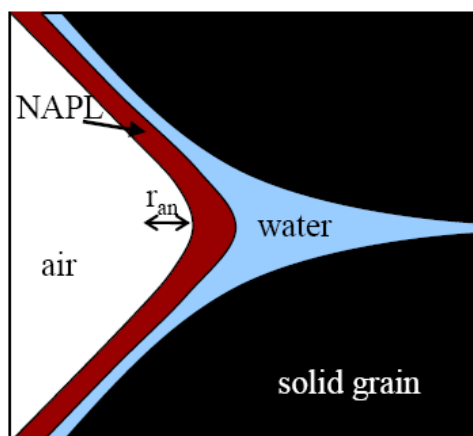


Figura 1. 11: Distribuzione delle fasi fluide all'interno del mezzo poroso. L'acqua rappresenta il fluido bagnante, il NAPL è la fase bagnante intermedia, mentre l'aria si comporta da fluido non bagnante. r_{an} [L] rappresenta il raggio di curvatura dell'interfaccia aria-NAPL.

Le relazioni di bagnabilità in un sistema che comprende acqua e NAPL sono influenzate da una serie di fattori comprendenti la mineralogia del mezzo, il chimismo delle acque presenti, la presenza di materiale organico, lo stato di saturazione del suolo. Ad eccezione di suoli ad elevata componente organica la maggior parte dei mezzi geologici risulta fortemente bagnabile dall'acqua se non contaminata da DNAPL (Mercer & Cohen, 1990). Questo significa che i DNAPL sono meno mobili e presentano una saturazione residua più elevata di quella dell'acqua. La bagnabilità del DNAPL generalmente aumenta a causa dei processi di adsorbimento e deposizione sulla matrice solida del suolo, ed è legata alle modificazioni dell'angolo di contatto indotte dalla variazione della struttura minerale a seguito della presenza

stessa del DNAPL. In conclusione, data la natura eterogenea del mezzo e dei fattori che la influenzano, si può affermare che la bagnabilità non si presenta come una caratteristica uniforme.

In Tabella 1.2 sono riportati gli angoli di contatto valutati per diverse coppie di fluidi in diversi mezzi porosi:

Fluido immiscibile	Substrato	Mezzo	Angolo di contatto (°)
Tetracloroetene	argilla	APL	23-48
Tetracloroetene	argilla	aria	153-168
1,2,4-Triclorobenzene	argilla	APL	28-38
1,2,4-Triclorobenzene	argilla	aria	153
Esaclorobutadiene	argilla	acqua	32-48
Esaclorobutadiene	argilla	acqua	32-41
2,6- Diclorotoluene	argilla	acqua	30-38
S-Area DNAPL	argilla	APL	21-54
S-Area DNAPL	argilla	acqua	20-37
S-Area DNAPL	argilla	aria	170-171
S-Area DNAPL	sabbia fine e limo	acqua	30-40
S-Area DNAPL	30-40% argilla	acqua	20-37
S-Area DNAPL	sabbia da fine a grossolana	acqua	33-50
Tetracloroetene	sabbia da fine a grossolana	acqua	33-45
Tetracloroetene	dolomite	acqua	16-21
Tetracloroetene	dolomite	aria	171
S-Area DNAPL	dolomite	acqua	16-19
S-Area DNAPL	dolomite	aria	164-169
S-Area DNAPL	sabbia fine contaminata da NAPL	APL	45-105
S-Area DNAPL	suolo con materia vegetativa	acqua	50-122
S-Area DNAPL	carta	acqua	31
S-Area DNAPL	legno	acqua	34-37
S-Area DNAPL	panno di cotone	acqua	31-33
S-Area DNAPL	acciaio inox	acqua	131-154
S-Area DNAPL	argilla	acqua	25-54
S-Area DNAPL con solventi	argilla	acqua	15-45

Tabella 1.2: Angolo di contatto per vari tipi di DNAPLs (Arthur d. Little, Inc., 1981)

S-Area DNAPL = miscela di tetraclorobenzene, triclorobenzene, tetracloroetene, esaclorociclopentadiene, ottaclorociclopentene

Pressione capillare

Conseguenza dell'esistenza della tensione superficiale è l'instaurarsi di una differenza di pressione, agente sull'interfaccia tra i due fluidi, che consente al fluido bagnabile di infiltrarsi nel mezzo poroso, mentre quello non bagnabile ne viene espulso. La pressione capillare P_c [ML⁻¹T⁻²] è la differenza di pressione lungo l'interfaccia della fase bagnante e di quella non bagnante e rappresenta la tendenza di un mezzo poroso ad attirare un fluido bagnante e a respingere

quello non bagnante. La pressione capillare in un sistema bifase è dunque definita come la differenza :

$$P_c = P_N - P_w$$

dove P_N e P_w sono le pressioni della fase NAPL (non bagnabile) e dell'acqua rispettivamente e può essere espressa in funzione della tensione σ e dei raggi di curvatura principali R_1 e R_2 dell' interfaccia (Parker, 1989):

$$P_N - P_w = \sigma_{Nw} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

Essa dipende dalle caratteristiche del fluido (tensione interfacciale σ e angolo di contatto θ) e del mezzo tramite la relazione:

$$P_c = 2\sigma_{Nw} \cos \theta / r$$

Le forze capillari possono quindi limitare la penetrazione del DNAPL nella zona satura soprattutto nel caso di terreni a grana fine (caratterizzati da bassi valori di r). Esiste dunque una pressione minima che deve possedere il DNAPL per spiazzare l'acqua ed entrare nei pori più piccoli; tale pressione viene chiamata 'pressione di soglia' o 'pressione d' entrata' (Schwille, 1988; Cary et al., 1991).

Quest' ultima è quantificata dall'altezza del carico equivalente di una colonna d'acqua:

$$h_c = (2\sigma \cos \Phi) / (r\rho_w g)$$

La pressione capillare tra due fluidi può essere messa in relazione alla quantità dei fluidi presenti e dunque alla saturazione di ogni specie fluida attraverso le relazioni che caratterizzano il comportamento alla macroscale, chiamate relazioni P_c - S (pressione capillare-saturazione). La difficoltà nel valutarle è dovuta a vari fattori, tra i quali l' isteresi a cui sono soggette.

La Figura 1. 12 illustra la relazione pressione capillare-saturazione per il sistema bifase acqua-NAPL. La curva di drenaggio rappresenta l'entrata del fluido non bagnante che spiazza l'acqua in un mezzo poroso saturo. Affinché ciò avvenga è necessario che il fluido abbia una pressione tale da superare le resistenze capillari; tale pressione P_d , è detta pressione di soglia o pressione di ingresso e dipende dal fluido e dal mezzo e rappresenta il valore minimo di pressione necessario al DNAPL per rimpiazzare l'acqua nei pori di maggiori dimensioni. Se la pressione capillare continua ad aumentare, il DNAPL sostituisce l'acqua anche nei pori di dimensioni minori, provocandone il drenaggio: durante questa fase la saturazione dell'acqua S_w diminuisce fino a raggiungere raggiunge un valore minimo di saturazione, denominato

saturatione residua S_{wr} . Se la pressione inizia a diminuire, si ha un incremento della saturazione dell'acqua, che sposta parte del DNAPL nello spazio dei pori precedentemente occupato: questo processo è chiamato imbibizione e dura finché la saturazione del DNAPL raggiunge il valore minimo denominato saturazione residua S_{nr} : in corrispondenza di questo valore il DNAPL diventa discontinuo e forma delle gocce separate le une dalle altre immobilizzate dalle forze capillari.

La curva presenta isteresi, cioè il percorso di drenaggio è distinto da quello di imbibizione: il valore di saturazione raggiunto è funzione quindi della storia dei cicli di variazione della pressione capillare. Un largo sversamento di DNAPL in un mezzo saturo può essere, quindi, descritto come un processo di drenaggio a cui segue un'imbibizione: non appena il DNAPL penetra la zona satura e si forma un fronte di avanzamento, si ha drenaggio dell'acqua, che viene rimpiazzata dal DNAPL nello spazio dei pori. Nella parte finale del corpo di migrazione l'acqua torna ad occupare lo spazio dei pori spostando il DNAPL, che viene rimosso fino a lasciare una saturazione residua.

La pressione capillare non può essere misurata in campo ma solo attraverso prove di laboratorio, oppure può essere stimata conoscendo la granulometria del mezzo. (Misiska et al., 1989).

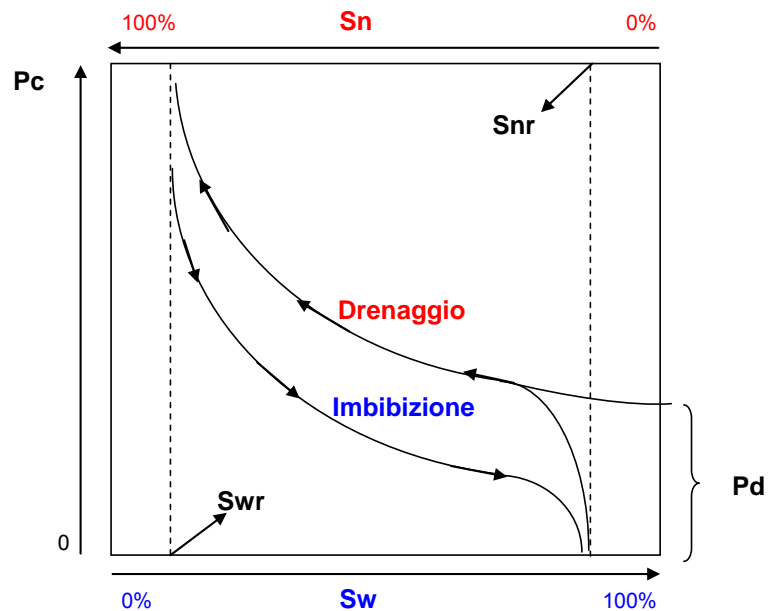


Figura 1. 12: Curva caratteristica P_c - S e percorsi di drenaggio e imbibizione

Saturazione

La saturazione S [-] indica la quantità di specie fluida contenuta nei pori di un suolo (Mercer and Cohen, 1990) e definisce quindi la distribuzione volumetrica delle diverse fasi. Essa è data dal rapporto :

$$S = \frac{V_f}{V_v}$$

Con

V_f volume occupato dal fluido

V_v volume dei vuoti;

Il livello di saturazione per ogni fluido è compreso tra 0 (assenza) e 1 (il fluido occupa il 100% dei pori). In presenza di più fasi, dunque la somma delle saturazioni è pari ad 1.

Il grado di saturazione influenza la mobilità delle specie fluide essendo legato alla permeabilità relativa attraverso relazioni caratteristiche del tipo di suolo e del fluido (relazioni permeabilità relativa - saturazione).

La determinazione della saturazione presenta delle difficoltà legate alla coesistenza nei pori di diverse fasi. Le metodologie utilizzate in campo per una stima della saturazione si avvalgono di perforazioni con raccolta di campioni, tests di pompaggio, prospezioni geofisiche. Tali tecniche, tuttavia, consentono solo di individuare in maniera approssimata le zone di accumulo. In laboratorio è possibile utilizzare dei metodi di misura più precisi e non invasivi che utilizzano l'attenuazione dei raggi x (Liu Y, et al., 1993; Tidwell and Glass, 1994; Rimmer A, et al., 1998; Ostrom et al., 2003)) o dei raggi gamma (Ostrom M, et al., 1998; Illangasekare et al., 1995a,b; Waddil and Parker, 1997) o tecniche di analisi di immagine (Van Geel PJ et al., 1994; Darnault et al., 1998; Kechavarzi et al., 2000; Darnault CJ, et al., 2001; Gerhard JI, and Kueper BH., 2003).

Saturazione residua

La saturazione residua S_r per la generica fase NAPL è la saturazione in corrispondenza della quale il fluido risulta discontinuo all'interno dei pori ed immobilizzato dalle forze capillari. La saturazione residua è determinata dall'azione delle forze capillari e dipende da diversi fattori quali:

- dimensioni dei pori e loro variabilità spaziale;
- bagnabilità, viscosità e densità del DNAPL;
- tensione superficiale;

- entità delle forze di gravità;
- gradiente idraulico.

Il concetto di saturazione residua è differente per i fluidi bagnanti e non bagnanti: Un fluido non bagnante risulta discontinuo alla saturazione residua, mentre un fluido bagnante risulta continuo.

La determinazione della saturazione residua è complicata dal fatto che, allo stato residuo, i DNAPLs assumono una forma discontinua o ricoprono i grani del suolo formando strutture ad anello, o come gocce distinte in presenza di acqua. Spesso per quantificare il DNAPL residuale si utilizza un parametro noto come capacità di ritenzione volumetrica:

$$R = S_r \cdot n \cdot 1000$$

in cui R sono i litri di NAPL residuo per metro cubo di mezzo, S_r è la saturazione residua e n è la porosità. Da misurazioni effettuate per diversi tipi di suolo emerge che tipici valori di S_r per vari tipi di NAPL sono compresi tra 0.10 e 0.20 nella zona insatura. In Tabella 1.3 sono riportati i valori di saturazione residua caratteristici di vari tipi di DNAPLs in diversi mezzi porosi.

In generale, la saturazione residua e la ritenzione volumetrica aumentano al diminuire di permeabilità intrinseca, porosità effettiva e contenuto di vapor acqueo.

Una maggiore quantità di NAPL viene immobilizzata nella zona satura piuttosto che in quella non satura a causa di diversi processi :

- il rapporto tra le densità NAPL/aria e NAPL/acqua sopra e sotto la piezometrica rispettivamente favorisce un maggiore il drenaggio attraverso la zona insatura;
- Nella zona satura il NAPL, essendo il fluido non bagnante, viene trattenuto nei pori di maggiori dimensioni;
- Nella zona insatura il NAPL rappresenta il fluido bagnante rispetto all'aria e tende a diffondersi nei pori adiacenti, lasciando indietro una minore quantità residua rispetto a quella che si origina nella zona satura.

Fluido	Sistema	Mezzo	Saturazione residua (Sr) o Fattore di ritenzione (R)	Riferimento
Acqua	vad.	sand	Sr =0.10	1
Acqua	vad.	loamy sand	Sr =0.14	1
Acqua	vad.	sandy loam	Sr =0.16	1
Acqua	vad.	loam	Sr =0.18	1
Acqua	vad.	silt loam	Sr =0.15	1
Acqua	vad.	silt	Sr =0.07	1
Acqua	vad.	sandy clay loam	Sr =0.26	1
Acqua	vad.	clay loam	Sr =0.23	1
Acqua	vad.	silty clay loam	Sr =0.19	1
Acqua	vad.	sandy clay	Sr =0.26	1
Acqua	vad.	silty clay	Sr =0.19	1
Acqua	vad.	clayey soil	Sr =0.18	1
Gasolio	vad.	coarse gravel	R =2.5	2
Gasolio	vad.	coarse sand and gravel	R =4.0	2
Gasolio	vad.	medium to coarse sand	R =7.5	2
Gasolio	vad.	fine to medium sand	R =12.5	2
Gasolio	vad.	silt to fine sand	R =20.0	2
Distillati medi	vad.	coarse gravel	R =5.0	2
Distillati medi	vad.	coarse sand and gravel	R =8.0	2
Distillati medi	vad.	medium to coarse sand	R =15.0	2
Distillati medi	vad.	fine to medium sand	R =25.0	2
Distillati medi	vad.	silt to fine sand	R =40.0	2
Olii combustibili	vad.	coarse gravel	R =10.0	2
Olii combustibili	vad.	coarse sand to gravel	R =16.0	2
Olii combustibili	vad.	medium to coarse sand	R =30.0	2
Olii combustibili	vad.	fine to medium sand	R =50.0	2
Olii combustibili	vad.	silt and fine sand	R =80.0	2
Olii leggeri o gasolio	vad.	soil	Sr =0.18	3
Diesel e oli combustibili leggeri	vad.	soil	Sr =0.15	3
Olii combustibili pesanti	vad.	soil	Sr =0.20	3
Gasolio	vad.	coarse sand	Sr =0.15-0.19	4
Gasolio	vad.	medium sand	Sr =0.12-0.27	4
Gasolio	vad.	fine sand	Sr =0.19-0.60	4
Gasolio	vad.	well-graded fine-coarse sand	Sr =0.46-0.59	4
Olii minerali	N-A	ottawa sand (dm = 0.5 mm)	Sr =0.111	5
Olii minerali	N-A	ottawa sand (dm = 0.35 mm)	Sr =0.140	5
Olii minerali	N-A	ottawa sand (dm = 0.25 mm)	Sr =0.172	5
Olii minerali	N-A	ottawa sand (dm = 0.18 mm)	Sr =0.235	5
Olii minerali	N-A	glacial till	Sr =0.15-0.28	5
Olii minerali	vad.	glacial till	Sr =0.12-0.21	5
Olii minerali	N-A	alluvium	Sr =0.19	5
Olii minerali	vad.	alluvium	Sr =0.19	5
Olii minerali	N-A	loess	Sr =0.49-0.52	5
Olio di paraffina	vad.	coarse sand	Sr =0.12	6
Olio di paraffina	vad.	fine sediments	Sr =0.52	6
Olio di paraffina	vad.	ottawa sand	Sr =0.11-0.23	6
Olii minerali	sat.	sandstone	Sr =0.35-0.43	7
Petrolio greggio	sat.	sandstone	Sr =0.16-0.47	7

Petrolio greggio	sat.	sandstone	Sr =0.26-0.43	8
Petrolio greggio	sat.	petroleum reservoir	Sr =0.25-0.50	9
Stirene monomero	sat.	sandstone	Sr =0.11-0.38	9
DNAPL	vad.	sandy soils	Sr >0.01-0.10; R >3-30	11-10
DNAPL	sat.	sandy soils	Sr >0.02-0.15; R >5-50	11-10
tetracloroetilene	vad.	fracture with 0.2 mm aperture	R =0.05	11
Benzene	sat.	sand (92% sand, 5% silt, 3% clay)	Sr =0.24	12
alcool benzilico	sat.	sand (92% sand, 5% silt, 3% clay)	Sr =0.26	12
p-Cimene	sat.	sand (92% sand, 5% silt, 3% clay)	Sr =0.16	12
o-Xylene	sat.	sand (92% sand, 5% silt, 3% clay)	Sr =0.19	12
Tricloroetilene	vad.	medium sand	Sr =0.20	13
Tricloroetilene	vad.	fine sand	Sr =0.19	13
Tricloroetilene	vad.	fine sand	Sr =0.15-0.20	13
Tricloroetilene	vad.	loamy sand	Sr =0.08	14
1,1,1- Tricloroetano	sat.	coarse ottawa sand	Sr =0.15-0.40	15
Tetracloroetano	sat.	coarse ottawa sand	Sr =0.15-0.25	15

Tabella 1.3: Saturazione residua di vari tipi di NAPL in diversi sistemi e mezzi porosi. Vad.= zona vadosa (sistema trifase NAPL-acqua-aria o bifase aria-acqua; sat= zona satura (sistema bifase NAPL-acqua; N-A= sistema insaturo bifase NAPL-aria. References: 1= Carsel and Parris(1988); 2=A.P.I. (1980); 4= Hoag and Marley (1986); 5= Pfannkuch (1983); 6= Convery (1979); 7= Rathmell et al. (1973); 8= Wang (1988); 9= Chatzis et al. (1988); 10= Feenstra and Cherry (1988); 11= Schuille (1988); 12= Lenhard and Parker (1987b); 13= Lin et al. (1982); 14= Cary et al. (1989) ; 15= Anderson (1988).

Permeabilità relativa

Quando più fluidi attraversano un mezzo poroso, ciascuno di essi ha a disposizione per il moto uno spazio nei pori limitato dalla presenza degli altri. L'effetto principale è una riduzione della mobilità, che può essere quantificata moltiplicando la permeabilità intrinseca per un rapporto adimensionale noto come permeabilità relativa k_r .

Si definisce permeabilità relativa il rapporto tra la permeabilità effettiva del fluido ad una data saturazione e la permeabilità intrinseca del mezzo al 100% di saturazione (Mercher and Cohen, 1990):

$$k_r = \frac{K}{k_i}$$

La permeabilità relativa di un mezzo geologico completamente saturato da un fluido coincide con la permeabilità intrinseca. La permeabilità relativa varia tra zero e uno e, come la pressione capillare, è funzione del grado di saturazione, attraverso relazioni caratteristiche del tipo di suolo e del fluido (relazioni permeabilità relativa - saturazione) (Figura 1. 13). Il confronto tra i valori delle permeabilità relative e delle saturazioni delle due fasi permette di individuare dei campi in cui il flusso predominante è quello dei DNAPLs o della fase acquosa (Figura 1. 14). Nella zona I il flusso predominante è quello della fase costituita da DNAPL, con

elevati valori di permeabilità relativa e saturazione. Questa condizione si verifica nel caso di estesi accumuli.

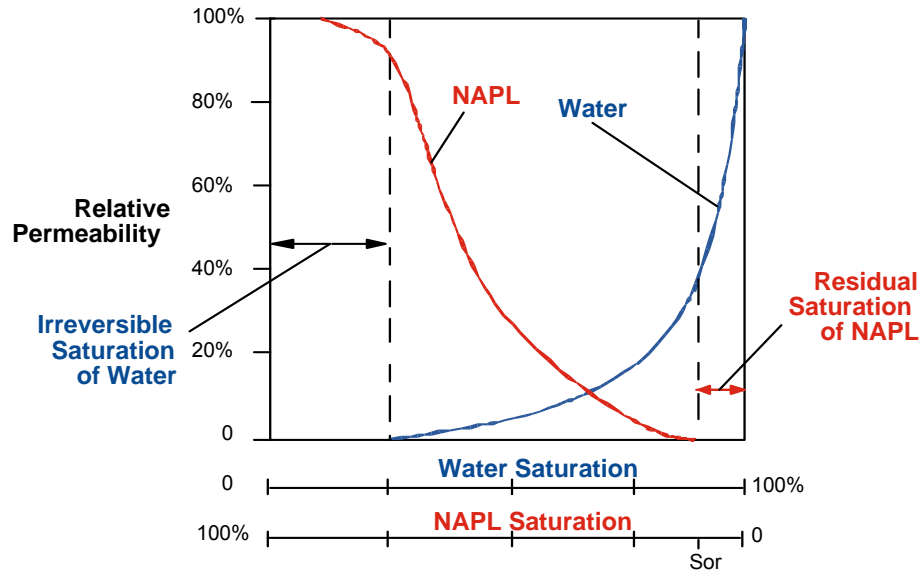


Figura 1. 13: Curva caratteristica permeabilità relativa – saturazione

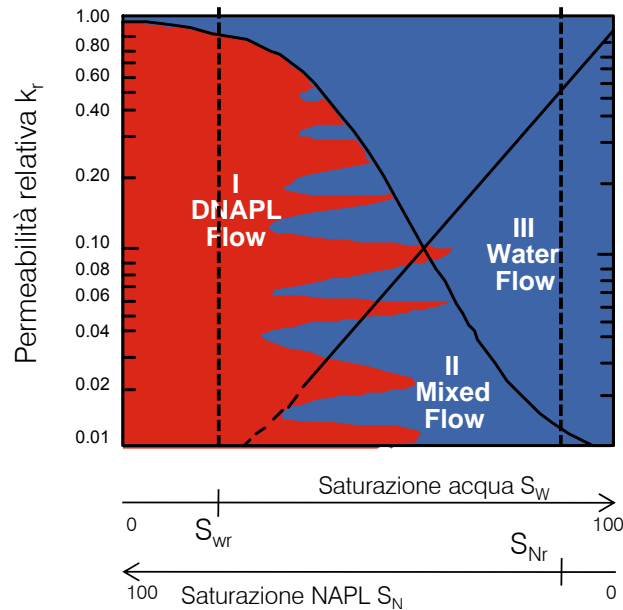


Figura 1. 14: Curva caratteristica permeabilità relativa – saturazione e campi di moto

Nella zona II entrambe le fasi risultano continue nello spazio dei pori, ma la permeabilità relativa di un fluido è ridotta dalla saturazione dell'altro. Questa situazione è rappresentativa di zone caratterizzate da piccoli quantitativi di prodotto mobile. Nella zona III il DNAPL risulta discontinuo ed intrappolato nei pori della matrice solida alla saturazione residua. Tali

condizioni si verificano nelle zone ove è presente DNAPL residuale che si forma al termine del corpo di migrazione.

1.2.4. Caratteristiche che influenzano i trasferimenti di massa

Solubilità

La solubilità in acqua è definita come la quantità di una sostanza disciolta nell'unità di volume della fase acquosa, quando la soluzione è in equilibrio con il composto puro, nel suo stato naturale di aggregazione (gassoso, solido, liquido), ad una data temperatura e pressione.

La solubilità in acqua dei DNAPLs è generalmente bassa (qualche mg/l) a causa dell'elevata tensione interfacciale. Essa dipende dalla composizione, cioè dai rapporti in peso che vi sono tra i vari costituenti la fase liquida, soprattutto per quanto riguarda i DNAPL multicomponenti. Nonostante la solubilità di tali composti sia molto bassa, la concentrazione che si riscontra nelle acque a seguito di processi di dissoluzione delle sorgenti (DNAPL residuo e accumuli continui) risulta spesso maggiore di qualche ordine di grandezza rispetto alle concentrazioni limite imposte dalla normativa. Considerata le difficoltà che si incontrano nella individuazione e nella caratterizzazione delle sorgenti di contaminazione da DNAPLs, l'accertamento della loro presenza nel suolo e nella zona satura viene condotto in base a campagne di campionamento delle acque di falda. Spesso si considera accertata la presenza di DNAPL come fase separata quando si riscontra nelle acque campionate una concentrazione che supera l'1% del valore della solubilità effettiva del componente in esame (regola dell'1%).

La solubilità può essere determinata sperimentalmente o stimata tramite relazioni empiriche esistenti tra la solubilità e altre proprietà chimiche (equazioni di regressione che correlano la solubilità in acqua al coefficiente di ripartizione K_{ow} ottanolo-acqua e al K_{oc} carbonio organico-acqua. La solubilità dei DNAPL è influenzata dalla temperatura, dalla presenza di cosolventi, dalla salinità delle acque e dalla presenza di materia organica. La presenza di sostanze organiche disciolte come gli acidi umici e fulvici naturalmente presenti in un suolo aumentano la capacità di solubilizzazione in acqua dei componenti organici idrofobici.

In qualunque strategia di bonifica basata sull'incremento della solubilità dei DNAPLs si devono considerare attentamente i fattori da cui dipendono i processi di dissoluzione, in particolare bisogna valutare attentamente la solubilità delle diverse specie chimiche presenti, la diffusività molecolare in acqua, la velocità del flusso idrico sotterraneo, ed infine l'area di contatto acqua-DNAPL, che dipende geometria e dall'estensione delle sorgenti.

Pressione di vapore e volatilità

La pressione di vapore descrive la tendenza di una sostanza a trasferirsi da e verso la fase gassosa ed è, per definizione, la pressione di vapore allo stato saturo di un composto chimico all'equilibrio con la sua fase condensata, sia essa liquida o solida; il suo valore è univocamente determinato una volta fissata la temperatura.

La volatilizzazione può avvenire a partire da uno stato disciolto o dalla fase NAPL. Una volta volatilizzato, il componente NAPL entra a far parte della composizione della fase gassosa e come tale viene trasportato all'interno del mezzo insaturo ed in atmosfera. I processi che devono essere considerati sono dunque:

- Ripartizione del contaminante tra la fase acquosa e la fase gassosa, espressa attraverso la legge di Henry
- Ripartizione tra la fase separata e la fase gassosa espressa dalla legge di Raoult;
- Trasporto della fase vapore, espresso dalla legge della diffusione (Fick)

1.3. Contaminanti classificabili come DNAPLs

1.3.1. Solventi clorurati

I composti appartenenti alla classe dei solventi clorurati, tra i quali il tricloroetene (TCE), il tetracloroetene (PCE) ed il tetraclorometano (CT), sono stati prodotti in larga quantità in tutto il mondo industrializzato a partire dalla metà del 20esimo secolo in diversi settori di attività industriali:

- attività di lavaggio a secco,
- degrassazione dei metalli,
- formulazioni di pesticidi
- prodotti intermedi dell'industria chimica.

La contaminazione del suolo e delle falde da parte di tali composti è dovuta principalmente a smaltimenti diretti ed incontrollati su suolo o in corpi idrici superficiali o a perdite accidentali da serbatoi di stoccaggio e tubazioni all'interno di siti industriali.

Le particolari caratteristiche fisico-chimiche di tali composti determinano una rapida migrazione, sia della fase separata nella zona vadosa e nella zona satura, che del pennacchio originato a seguito della lenta dissoluzione delle sorgenti. L'elevata densità (1,1 e 1,6 kg/m³) e la viscosità inferiore a quella dell'acqua (0,57 e 1,0 cP) determinano, infatti, elevate velocità di migrazione nel sottosuolo, mentre il basso valore di K_{oc} , comporta un trasporto della fase disciolta che non risulta molto ritardato rispetto alla velocità del flusso idrico sotterraneo. Per tali motivi lo sversamento accidentale di tali composti, porta ad una contaminazione particolarmente estesa dei suoli e degli acquiferi. L'elevata volatilità di tali composti, inoltre, origina anche una contaminazione in fase vapore nella zona insatura.

La rapidità di migrazione ed il basso adsorbimento del disciolto costituiscono i due fattori che principalmente distinguono questa classe di DNAPLs da altri composti quali il creosoto, il catrame minerale e i PCBs. La Tabella 1.4 mostra le principali proprietà chimiche e fisiche dei più comuni solventi clorurati:

Solventi	Peso Molecolare	Solubilità (mg/l)	Densità (kg/m ³)	Pressione di vapore (Pa)	Viscosità (cP)	Koc (l/kg)
Tricloroetene TCE	131,4	1100	1460	9000	0,57	126
Tetracloroetene PCE	165,8	200	1620	2600	0,9	364
Tetraclorometano CT	153,8	790	1590	15000	0,97	439
Triclorometano CF	119,4	8000	1480	26000	0,56	44
Clorobenzene	112,6	500	1110	1580	0,80	330

Tabella 1.4: Caratteristiche chimico-fisiche dei principali solventi organo-clorurati

1.3.2. Creosoto

Il creosoto è un olio ottenuto dalla distillazione del carbon fossile ed è utilizzato come conservante per il legno, insetticida, fungicida, erbicida, schiumogeno nel processo di flocculazione dei minerali, alimentatore nei processi di produzione di carbon black, per la produzione di emulsioni disinfettanti e per ottenere oli flussanti, utilizzati come leganti per asfalto. Risulta composto principalmente da idrocarburi policiclici aromatici (PAHs) e derivati dei fenoli. E' considerato uno tra i DNAPL meno densi (1.01 e 1.130 kg/m³) e più viscosi (tra 20 e 50 cP), per cui, la sua velocità di migrazione risulta particolarmente bassa, se confrontata con quella dei solventi clorurati. La bassa velocità di migrazione comporta un movimento caratterizzato da lunghe scale temporali dell'ordine dei 50 o 60 anni successivi allo sversamento.

Nel valutare l'impatto sull'acquifero e sulla falda si considera un sottogruppo tra i principali costituenti che comprende naftalene, benzopirene e fenantene. Alcuni di questi composti, essendo sono idrofobici, si adsorbono fortemente alla matrice solida, per cui il pennacchio di contaminazione risulta fortemente rallentato nel flusso rispetto al moto della falda, ed è possibile quindi che non si estenda spazialmente di molto rispetto al punto di sversamento.

1.3.3. Catrame minerale

Come il creosoto, anche il catrame minerale è composto da un insieme di idrocarburi ricavati dalla gassificazione del carbone: fino agli anni cinquanta era, infatti, un prodotto secondario nella produzione di gas ed attualmente è ancora ottenuto come residuo di fornace

del processo di produzione del coke. E composto da centinaia di idrocarburi nonché frazioni leggere, medie e pesanti di oli, antracene e pece.

La bassa densità ($1,01$ e $1,1$ kg/m^3) e l'elevata viscosità (20 e 100 cP) determinano velocità di migrazione della fase separata relativamente basse ed il movimento è caratterizzato da scale temporali elevate. Per valutare l'impatto che il catrame ha sulla falda si considerano le caratteristiche dei principali componenti, i BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xilene) e i PAHs (benzo[a]pirene, naftalene, fenantrene).

1.3.4. PCBs

I PCB (composti policlorurati bifenili) sono costituiti da una classe di 209 componenti affini per struttura chimica, in cui a una molecola bifenile sono legati da uno a dieci atomi di cloro, a seconda del tipo di composto.

Le miscele di PCB sono state usate in un'ampia gamma di applicazioni, ad esempio come fluidi per condensatori e trasformatori, fluidi per scambio termico, fluidi per circuiti idraulici, lubrificanti e oli da taglio, nonché come additivi in vernici, pesticidi, adesivi, sigillanti, ritardanti di fiamma e fissanti per microscopia. Il loro ampio uso commerciale nasceva principalmente dalla loro elevata stabilità chimica, da cui la sostanziale non infiammabilità, e da utili proprietà fisiche quali l'essere degli isolanti termici ed elettrici. La loro stabilità è tuttavia anche responsabile della loro persistenza nell'ambiente.

Benché le loro proprietà fisiche varino all'interno della classe, tutti i PCB sono caratterizzati da una bassa solubilità in acqua e da una bassa volatilità. Sono inoltre tutti molto solubili nei solventi organici, negli oli e nei grassi.

Attualmente la produzione di PCB è vietata da quando sono state riconosciute la loro tossicità e la tendenza ad accumularsi nei tessuti. Per questi motivi il loro attuale uso è limitato, rimanendo tuttavia presenti come contaminanti nei siti dove sono stati utilizzati in passato. La tossicità dei diversi PCB varia molto da composto a composto, come anche il meccanismo di azione biologica; i cosiddetti non-orto PCB, o Co-PCB (PCB coplanari rispetto ai due anelli aromatici) sono i più tossici e i più simili alla diossina per effetti e proprietà. Gli effetti più comunemente osservati sulla salute umana sono la cloracne e le eruzioni cutanee. Studi su lavoratori esposti hanno mostrato alterazioni nell'analisi di sangue e urine correlabili a danni a carico del fegato. Pochi sono gli studi che associano l'esposizione ai PCB al cancro al fegato ed alle vie biliari; secondo la statunitense EPA e l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC), i PCB sono composti probabilmente cancerogeni per gli esseri umani. Il PCB entra

soprattutto nei sistemi acquosi, penetra nel corpo degli animali ed essendo liposolubile, si accumula nei tessuti adiposi. La tossicità diretta non è quella più pericolosa, è invece la somministrazione prolungata che porta alla morte, dato che il PCB penetra e si diffonde nel fegato e nel cervello.

I PCB venivano spesso mescolati con fluidi quali il clorobenzene e gli oli minerali prima della distribuzione. In base alla particolare combinazione dei vari prodotti, la densità della maggior parte dei PCBs varia tra 1,1 e 1,5 kg/m³ mentre la viscosità è compresa tra 10 e 50 cP:

Le particolari caratteristiche fisico-chimiche di tali composti determinano una velocità di migrazione della fase separata intermedia rispetto a quella dei solventi clorurati e del creosoto, così come la durata del processo di migrazione. Ciò significa che i PCB in forma di DNAPL possono essere interessati da una migrazione che si protrae nel tempo per poche decine di anni. L'impatto che hanno sull'acquifero è strettamente influenzato principalmente dall'elevato adsorbimento della fase disciolta alla matrice solida, che comporta un elevato ritardo nella migrazione del plume in fase acquosa. Per tale motivo la contaminazione da fase disciolta non risulta così estesa come nel caso dei solventi clorurati, e di solito il rinvenimento di PCBs in campioni di acqua è associato alla presenza di una sorgente che è sicuramente collocata poco più a monte rispetto al punto di monitoraggio.

CAPITOLO 2

FLUSSO E TRASPORTO DEI FLUIDI IMMISCIBILI: MODELLO MATEMATICO

I DNAPLs penetrano nel suolo in fase distinta e migrano formando un corpo di contaminazione separato, che interagisce con le fasi naturalmente presenti e dotate di mobilità ripartendosi in una forma di equilibrio dinamico fra la matrice solida, quella gassosa e quella liquida (Figura 2.1)

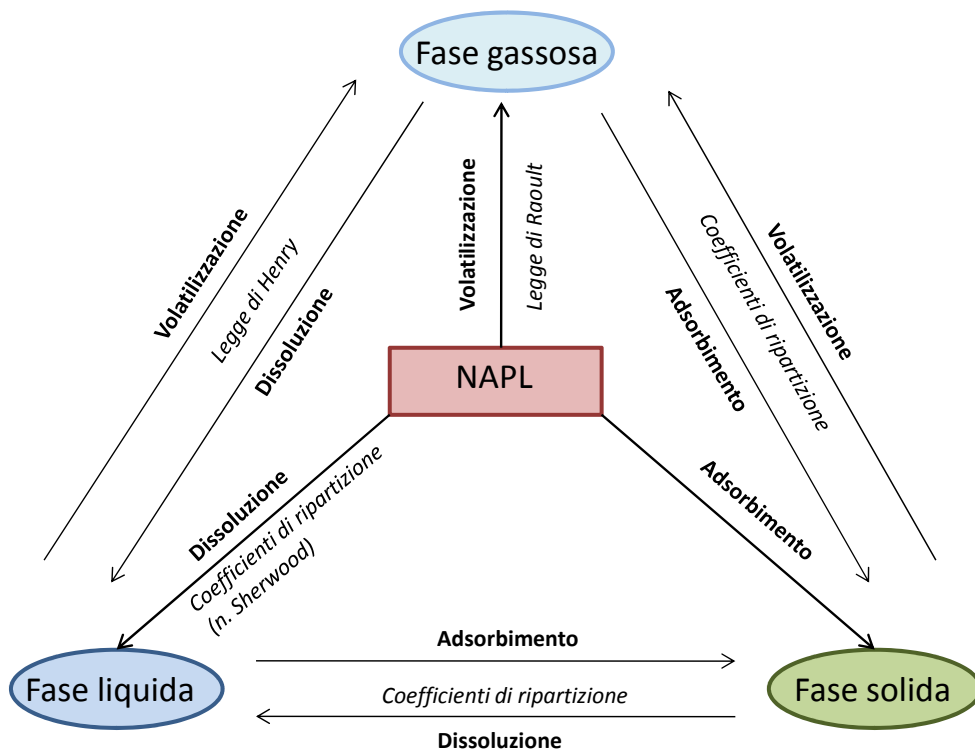


Figura 2.1: Equilibrio tra le fasi e processi di trasferimento di massa

I fenomeni che regolano il comportamento dei DNAPLs nei mezzi porosi possono essere riassunti in tre categorie:

- 1) Distribuzione e flusso delle fasi fluide (fase NAPL, fase acquosa e fase vapore);
- 2) Trasferimenti di massa;
- 3) Trasporto e attenuazione dei prodotti che si originano a seguito della dissoluzione, volatilizzazione ed adsorbimento/desorbimento.

2.1. Flusso multifase

La migrazione delle fasi fluide separate dipende dalle caratteristiche del fluido e del mezzo e può essere studiata utilizzando le equazioni che descrivono il flusso multifase e multicomponente

Per descrivere un flusso multifase vengono utilizzate le seguenti equazioni:

- Equazione di bilancio della massa
- Equazione di bilancio della quantità di moto (Eq. di Darcy)
- Equazioni costitutive ausiliarie

scritte ognuna per ogni fase α e per ogni specie o componente i . Le fasi prese in considerazione sono:

- Fase liquida (W), associata alla presenza di acqua (w);
- Fase solida (S), rappresentata dalla matrice del suolo (s);
- Fase gassosa (A), dovuta all'aria e ai componenti volatili contenuti nei pori (a).

Per specie si intende uno specifico composto presente in una o più fasi o un gruppo di composti con caratteristiche medie.

Viene scritta un'equazione per ciascuna delle quattro fasi W, S, A, N , e, considerando rigido il mezzo poroso (cioè la porosità non varia nel tempo), l'equazione relativa alla fase solida del suolo può essere eliminata. Se si ipotizza, inoltre, che la fase gassosa rimane ad una pressione pari alla pressione atmosferica, si può trascurare anche l'equazione ad essa relativa.

La situazione è così schematizzata:

- Porzione satura: flusso bifase acqua-NAPL 2 equazioni di flusso;
- Porzione insatura ($p = \text{cost}$): flusso bifase acqua-NAPL 2 equazioni di flusso;
- Porzione insatura ($p \neq \text{cost}$): flusso trifase acqua-NAPL-aria 3 equazioni di flusso

2.1.1. Equazione di bilancio della massa

Nel caso di sistemi multifase è necessario scrivere una equazione di bilancio per ognuna delle fasi presenti e considerare i diversi componenti presenti in ogni fase. L'equazione di bilancio per la specie i nella fase α è definita:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\alpha}\rho^{\alpha}\omega_i^{\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_{\alpha}\rho^{\alpha}\omega_i^{\alpha}v^{\alpha}) = \nabla \cdot J_i^{\alpha} + S_i^{\alpha} + R_i^{\alpha} \quad \text{Eq.2.1}$$

(I) (II) (III) (IV) (V)

dove:

ε_{α} [-]: frazione volumetrica della fase α ;

ρ_{α} [ML⁻³]: densità della fase α ;

ω_i^{α} [-]: frazione di massa del componente i in fase α ;

v^{α} [LT⁻¹]: velocità media della fase α ;

J_i^{α} [MT⁻¹L⁻²]: flusso della specie i in fase α non dovuto al moto medio;

S_i^{α} [MT⁻¹L⁻³]: termine di trasferimento di massa di i tra fasi;

R_i^{α} [MT⁻¹L⁻³]: termine associato a reazioni di tipo chimico e biologico.

I termini che compaiono nell'Eq. 2.1 hanno il seguente significato:

- (I) Accumulo della specie i in fase α , dovuta a cambi di pressione, temperatura, composizione;
- (II) Variazioni di massa di i dovute al moto medio;
- (III) Variazioni legate a fenomeni di diffusione e dispersione molecolare;
- (IV) Termine sorgente/scomparsa della specie i dovuti a cambiamenti di fase
- (V) Termine di distruzione/creazione di i associato a trasformazioni chimiche/biologiche.

Inoltre risulta, per la definizione stessa di frazione di massa e di volume, che :

$$\sum_{\alpha} \omega_i^{\alpha} = 1 \quad \text{e} \quad \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha} = 1$$

Quando una quantità di massa è ceduta da una fase in seguito a un passaggio di stato, la stessa quantità è guadagnata da un'altra fase, per cui risulta:

$$\sum_{\alpha} S_i^{\alpha} = 0$$

A seguito di queste considerazioni si può scrivere un'equazione di bilancio relativa alla singola fase sommando tutte le specie presenti. Se si trascurano gli scambi di massa tra fasi, per cui $S_{\alpha i} = 0$; e le reazioni chimiche e biologiche, per cui $R_{\alpha i} = 0$. Se si considera che in una fase omogenea i flussi del tipo J_i , che quantificano gli effetti della diffusione e della dispersione molecolare, rappresentano gli spostamenti dovuti alle differenze di concentrazione della specie nei vari punti della fase, e pertanto danno contributo complessivo nullo alla variazione della massa, l'Eq. 2.1 diventa:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\alpha}\rho^{\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_{\alpha}\rho^{\alpha}v^{\alpha}) = 0 \quad \text{Eq.2. 2}$$

L'Eq 2.2 viene utilizzata per descrivere il moto di una sostanza immiscibile con l'acqua composta da un solo componente o con caratteristiche chimiche invarianti nello spazio.

L'equazione dovrebbe essere scritta per ogni fase: suolo, acqua, aria e NAPL. Se il mezzo poroso è rigido (la porosità non varia nel tempo), l'equazione relativa al suolo non viene considerata. Allo stesso modo, se la fase gassosa resta alla pressione atmosferica, anche l'equazione relativa alla fase gassosa può essere eliminata

Considerando che $\varepsilon_{\alpha} = nS_{\alpha}$, e data l'ipotesi di incompressibilità dei fluidi, l' Eq. 2.2 può essere scritta nella forma:

$$n \frac{\partial(S_{\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (S_{\alpha}v^{\alpha}) = 0 \quad \alpha = W, N \quad \text{Eq.2. 3}$$

2.1.2. Equazione di Darcy

Per descrivere il flusso di più fasi presenti contemporaneamente nei mezzi porosi si usa l'equazione di Darcy modificata:

$$v^{\alpha} = -\frac{kk_r^{\alpha}}{\mu_{\alpha}} (\nabla p^{\alpha} + \rho^{\alpha} g \nabla z) \quad \text{Eq.2. 4}$$

che esprime la velocità v_{α} [LT⁻¹] di un fluido. k_t [L²] è il tensore della permeabilità intrinseca del mezzo, che rappresenta una misura della facilità con cui un fluido attraversa il mezzo poroso, per cui dipende dalle caratteristiche del mezzo stesso; in particolare varia al variare dell'uniformità dei grani che compongono la matrice solida, e dipende dalla distribuzione delle frazioni fini e da caratteristiche quali forma, dimensioni e disposizione spaziale reciproca dei

grani stessi. Le altre grandezze presenti sono g [LT^{-2}], accelerazione di gravità, mentre p^α [$ML^{-1}T^{-2}$], ρ^α [ML^{-3}] e μ_α [$ML^{-1}T^{-1}$], sono rispettivamente pressione, densità e viscosità del fluido α e z [L] è la coordinata verticale. L'equazione di Darcy è valida per flussi di tipo laminare, mezzo poroso indeformabile e in assenza di differenze di densità all'interno della singola fase.

Per tener conto della resistenza al moto dovuta alla contemporanea presenza dei diversi componenti nella stessa fase, viene introdotta la permeabilità relativa k_r^α , che è un parametro che rappresenta la permeabilità del mezzo alla fase alfa in presenza contemporanea di altre fasi.

2.1.3. Equazione per flussi immiscibili

L'equazione che descrive il flusso per la generica fase α si ottiene sostituendo l'eq di Darcy (Eq. 2.4) nell'equazione di bilancio della massa (Eq. 2.3) :

$$n \frac{\partial(S_\alpha \rho^\alpha)}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\rho^\alpha \frac{kk_{ri}^\alpha}{\mu_\alpha} (\nabla p^\alpha + \rho^\alpha g \nabla z) \right] = 0 \quad \alpha = W, N, A \quad \text{Eq.2. 5}$$

Quando sono note le relazioni funzionali che esprimono la dipendenza della pressione p_a dalla saturazione S_α e della permeabilità relativa k_{ri} dalla saturazione S_α (relazioni costitutive), nelle ipotesi di assenza di fenomeni di moto indipendenti dalla velocità media e di assenza di reazioni chimiche e biologiche, il flusso risulta determinato.

2.1.4. Equazioni costitutive

Le relazioni costitutive esprimono la dipendenza tra la pressione capillare e la saturazione e tra la permeabilità relativa e la saturazione in sistemi bifase o trifase.

Relazione pressione capillare-saturazione

La relazione che lega la pressione capillare alla saturazione dipende, oltre che dalle specie fluide, dalle caratteristiche del mezzo, ed è conosciuta col nome di curva caratteristica (par. 1.2.3).

Due fluidi immiscibili si dispongono nello spazio dei pori in modo che quello non bagnante si trova dalla parte concava dell'interfaccia tra i due fluidi, per cui ha una pressione maggiore rispetto alla fase bagnante; la pressione capillare è definita come la differenza:

$$P_c = P_N - P_w$$

dove:

P_c : pressione capillare;

P_N : pressione del NAPL;

P_w : pressione dell'acqua.

Le pressioni capillari sono espresse, quindi, in funzione delle saturazioni:

$$P_{c,a,w} = P_a - P_w = P_{c,a,w}(S_a, S_w)$$

$$P_{c,a,N} = P_a - P_n = P_{c,a,N}(S_a, S_N)$$

$$P_{c,N,w} = P_N - P_w = P_{c,N,w}(S_N, S_w)$$

La relazione funzionale può essere scritta anche introducendo le altezze d'acqua equivalenti:

$$h_{c,a,w} = \frac{P_a - P_w}{\rho_w g} = h_{c,a,w}(S_a, S_w)$$

$$h_{c,a,N} = \frac{P_a - P_n}{\rho_w g} = h_{c,a,w}(S_a, S_N)$$

$$h_{c,N,w} = \frac{P_N - P_w}{\rho_w g} = h_{c,N,w}(S_N, S_w)$$

in cui P_w , P_n , e P_a sono rispettivamente le pressioni delle fasi acquosa, NAPL e gassosa, g è l'accelerazione di gravità e ρ_w è la densità dell'acqua.

Per descrivere le relazioni funzionali pressione capillare-saturazione in sistemi trifase e bifase sono state proposte varie formulazioni matematiche (Aziz and Settari, 1979; Corey, 1986; Parker et al., 1987). Le più utilizzate sono quelle di Brooks&Corey (1964) e di Van Genuchten (1980). Il modello di Brooks and Corey, a differenza di quello proposto da Van Genuchten, considera l'esistenza di una pressione di ingresso necessaria affinché il fluido non bagnante riesca a spiazzare quello bagnante.

Formulazione di Brooks&Corey

Le relazioni di Brooks&Corey per il sistema di riferimento bifase aria-acqua sono date da:

$$\overline{S}_w = \left(\frac{h_{d,a,w}}{h_{c,a,w}} \right)^\lambda \quad \text{per } h_{c,a,w} > h_{d,a,w} \quad \text{Eq.2. 6}$$

$$\overline{S}_w = 1 \quad \text{per } h_{c,a,w} = h_{d,a,w} \quad \text{Eq.2. 7}$$

o, analogamente, da

$$\overline{S}_w = \left(\frac{P_{d,a,w}}{P_{c,a,w}} \right)^\lambda \quad \text{per } P_{c,a,w} > P_{d,a,w} \quad \text{Eq.2. 8}$$

$$\overline{S}_w = 1 \quad \text{per } P_{c,a,w} = P_{d,a,w} \quad \text{Eq.2. 9}$$

in cui:

λ [-]: indice di distribuzione dei pori;

$h_{d,a,w}$ [L]: carico di soglia espresso come altezza equivalente d'acqua;

$h_{c,a,w}$ [L]: pressione capillare espressa come altezza equivalente d'acqua;

\overline{S}_w [-]: saturazione effettiva della fase acquosa;

P_{daw} : pressione di soglia o pressione d'entrata dell'acqua e λ è una costante empirica denominata indice di distribuzione dei pori.

La saturazione effettiva \overline{S}_w è calcolata a partire dal valore di saturazione S_w [-], dalla saturazione massima S_m [-] e dalla saturazione residua S_{wr} [-] della fase acquosa:

$$\overline{S}_w = \frac{S_w - S_{wr}}{S_m - S_{wr}}$$

Formulazione di Van Genuchten

La formulazione di Van Genuchten (1980) relativa al sistema aria-acqua è data da:

$$\overline{S}_w = \left[1 + (\alpha p_{caw})^n \right]^{-m} \quad \text{per } p_{caw} > 0, \quad \text{Eq.2. 10}$$

$$\overline{S}_w = 1 \quad \text{per } p_{caw} \leq 0 \quad \text{Eq.2. 11}$$

oppure da:

$$\overline{S}_w = \left[1 + (\alpha h_{caw})^n \right]^{-m} \quad \text{per } h_{caw} > 0, \quad \text{Eq.2. 12}$$

$$\overline{S}_w = 1 \quad \text{per } h_{caw} \leq 0 \quad \text{Eq.2. 13}$$

\overline{S}_w [-]: saturazione effettiva della fase acquosa

$h_{c,a,w}$ [L]: pressione capillare espressa come altezza equivalente d'acqua;

in cui α [L⁻¹], n [-] e $m=1-1/n$ [-] sono parametri caratteristici del mezzo attraversato.

Procedimento di scala

Le formulazioni di Brooks & Corey e Van Genuchten sono riferite ad un sistema bifase aria-acqua e possono essere estese ad un qualunque sistema bifasico.

Il metodo tradizionale che consente di stimare la funzione pressione capillare- saturazione per due fluidi qualsiasi, a partire da una relazione P_c - S nota per altri due fluidi, considera la similitudine tra sistemi formati da suoli dello stesso tipo con coppie di fluidi differenti. Si assume, inoltre, che la matrice solida sia rigida, che si possano trascurare le interazioni tra quest'ultima e le fasi fluide e che i fluidi siano sottoposti alle sole forze capillari.

La dimostrazione viene condotta da Leverett (1941) che, misurando la pressione capillare macroscopica come funzione della saturazione per differenti combinazioni di fluidi e mezzi porosi, arriva a scrivere la relazione:

$$P_{cij} = P_i - P_j = \sigma_{ij} \sqrt{\frac{\Phi}{k}} J(S_{ew}) \quad \text{Eq.2. 14}$$

in cui Φ è la porosità, k è la permeabilità intrinseca e $J(S_{ew})$ è la pressione capillare adimensionale che esprime la dipendenza dalla saturazione. Mentre tensione interfacciale e angolo di contatto dipendono dalle caratteristiche dei fluidi e del mezzo, la curvatura dell'interfaccia è dipendente dalla geometria dei pori, per cui la relazione di similitudine tra due sistemi 1 e 2 può essere descritta tramite la funzione adimensionale $J(S_{ew})$:

$$J(S_{ew}) = \frac{P_{c1}}{\sigma_1} \sqrt{\frac{k_1}{\Phi_1}} = \frac{P_{c2}}{\sigma_2} \sqrt{\frac{k_2}{\Phi_2}} \quad \text{Eq.2. 15}$$

in cui il termine $\sqrt{k/\Phi}$ è una lunghezza caratteristica che esprime la dipendenza dalla geometria dei pori. Se la matrice solida è la stessa per le due coppie di fluidi, si ha:

$$J(S_{ew}) = \frac{P_{c1}}{\sigma_1} = \frac{P_{c2}}{\sigma_2} \quad \text{Eq.2. 16}$$

da cui:

$$h_{c2}(S_{ew}) = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} h_{c1}(S_{ew}) \quad \text{Eq.2. 17}$$

che mostra come sia possibile ottenere la relazione pressione-saturazione per un sistema costituito da due fluidi qualsiasi (per es.acqua-NAPL) a partire dalla relazione nota per una coppia quali aria-acqua; introducendo il rapporto tra le tensioni interfacciali:

$$\beta = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad \text{Eq.2. 18}$$

Questo approccio di scala si adatta a descrivere i dati ottenuti sperimentalmente nel caso in cui si trascuri l'effetto dell'angolo di contatto che influisce sui percorsi di drenaggio e imbibizione, quindi se si trascurano gli effetti di isteresi.

Relazione permeabilità relativa-saturazione

La permeabilità relativa $k_{r,i}$ [LT⁻¹] di una generica fase è definita dal rapporto tra la permeabilità effettiva della stessa fase α ad una data saturazione e la permeabilità intrinseca k del mezzo poroso, e quantifica la riduzione della mobilità di una specie fluida dovuta alla contemporanea presenza nei pori di altri fluidi:

$$k_{r\alpha}(S_\alpha) = \frac{k_{eff,\alpha}(S_\alpha)}{k}$$

La permeabilità relativa è funzione della saturazione (par. 1.2.3). Le espressioni per la permeabilità relativa in funzione della saturazione dei fluidi si possono ricavare dalle relazioni di Brooks-Corey, utilizzando il modello di distribuzione dei pori di Burdine (1953), mentre il modello di Mualem(1976) si può usare assieme alle relazioni di Van Genuchten. Per un dato valore di saturazione per la fase organica NAPL, la permeabilità relativa di Burdine è sempre inferiore alla permeabilità relativa trovata da Mualem.

Le funzioni di permeabilità per le fasi acquosa e NAPL da utilizzarsi assieme alla relazione pressione-saturazione di Van Genuchten sono descritte da:

$$k_{rw} = \frac{k_w}{k} = \bar{S}_w^l \left[1 - \left(1 - \bar{S}_w^{1/m} \right)^m \right]^2$$

$$k_{rN} = \frac{k_N}{k} = (1 - \bar{S}_w)^l \left[1 - \bar{S}_w^{1/m} \right]^{2m}$$

in cui k_r è la permeabilità relativa alla sola fase considerata, k (L²) è la permeabilità intrinseca del mezzo e \bar{S}_w è la saturazione effettiva dell'acqua. Il parametro l tiene conto della tortuosità del percorso seguito all'interno del mezzo e può essere assunto pari a 0,5 per entrambi i fluidi, bagnabile e non bagnabile.

Le relazioni pressione-saturazione di Brooks-Corey sono affiancate dalle seguenti espressioni per le permeabilità:

$$k_{rw}(S_w) = \frac{k_w}{k} = \left(\bar{S}_w \right)^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}}$$

$$k_{rN}(S_w) = \frac{k_w}{k} = \left(1 - \overline{S_w}\right)^2 \left(1 - \overline{S_w}\right)^{\frac{2+\lambda}{\lambda}}$$

2.1.5. Equazioni di flusso in un sistema bifase acqua-NAPL

Le equazioni generiche che descrivono il flusso bifase nei mezzi porosi sviluppate dalla legge di Darcy e dall'equazione di continuità possono essere così riassunte:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi \frac{\partial(S_w)}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{k_{rw}k}{\mu_w} (\nabla P_w + \rho_w g \nabla z) \right) = 0 \\ \Phi \frac{\partial(S_N)}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{k_{rN}k}{\mu_N} (\nabla P_N + \rho_N g \nabla z) \right) = 0 \\ P_{cNw} = P_{cNw}(S_w) = P_N - P_w \\ k_{rw} = k_{rw}(S_w) \\ k_{rN} = k_{rN}(S_w) \\ S_w + S_n = 1 \end{array} \right.$$

Si può utilizzare la seguente forma delle equazioni, denominata formulazione pressione-saturazione, nella quale le variabili primarie sono rappresentate dalla pressione dell'acqua p_w e dalla saturazione della fase non bagnante S_N :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\Phi \rho_w (1 - S_n))}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\rho_w \frac{k_{rw}}{\mu_w} k \cdot (\nabla P_w - \rho_w g) \right] \\ \frac{\partial(\Phi \rho_n S_n)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\rho_n \frac{k_{rN}}{\mu_N} k \cdot (\nabla P_w + \nabla P_{cNw} - \rho_n g) \right] \end{array} \right.$$

La pressione capillare può essere descritta dal modello di Van Genuchten:

$$\overline{S_w} = \left[1 + (\alpha_{aw} \beta_{Nw} h_{cNw})^n \right]^{-m}$$

$$\overline{S_w} = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}}$$

assieme alle espressioni di Mualem per le permeabilità relative:

$$k_{rw} = \frac{k_w}{k} = \overline{S_w}^{0.5} \left[1 - \left(1 - \overline{S_w}^{1/m} \right)^m \right]^2$$

$$k_{rN} = \frac{k_N}{k} = \left(1 - \overline{S_w} \right)^{0.5} \left[1 - \overline{S_w}^{1/m} \right]^{2m}$$

oppure si può utilizzare il modello di Brooks-Corey:

$$\bar{S}_w = \left(\frac{h_{dNw}}{h_{cNw}} \right)^\lambda$$

$$\bar{S}_w = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}}$$

con le espressioni di Burdine per le permeabilità relative:

$$k_{rw} = (\bar{S}_w)^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}}$$

$$k_{rN} = (1 - \bar{S}_w)^2 \left(1 - \bar{S}_w^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \right)$$

2.1.6. Equazioni di flusso in un sistema trifase acqua-NAPL-aria

Le equazioni che descrivono il flusso nel sistema trifase acqua-NAPL-aria sono date da:

$$\begin{cases} \Phi \frac{\partial}{\partial t} (S_w) + \nabla \cdot \left(\frac{kk_{rw}}{\mu_w} (\nabla P_w + \rho_w g \nabla z) \right) = 0 \\ \Phi \frac{\partial}{\partial t} (S_N) + \nabla \cdot \left(\frac{kk_{rN}}{\mu_N} (\nabla P_N + \rho_N g \nabla z) \right) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} (\Phi \rho_a S_a) + \nabla \cdot \left(\rho_a \frac{kk_{ra}}{\mu_a} (\nabla P_a + \rho_a g \nabla z) \right) = 0 \end{cases}$$

dove le saturazioni delle varie fasi devono rispettare la condizione:

$$S_w + S_N + S_a = 1$$

Le relazione P_c - S si ricavano applicando il procedimento di scala alla relazione di Van Genuchten scritta per il sistema bifase aria-acqua (Parker et al., 1987):

$$\bar{S}_w = \left[1 + (\alpha \beta_{Nw} h_{Nw})^n \right]^{-m}, \quad \text{per } h_{Nw} > 0$$

$$\bar{S}_w = 1, \quad \text{per } h_{Nw} = 0$$

$$\bar{S}_t = \left[1 + (\alpha \beta_{aN} h_{aN})^n \right]^{-m}, \quad \text{per } h_{aN} > 0$$

$$\bar{S}_t = 1 \quad \text{per } h_{aN} = 0$$

La saturazione dell'aria si ricava come:

$$\bar{S}_a = 1 - \bar{S}_t$$

mentre:

$$h_{Nw} = h_N - h_w,$$

$$h_{aN} = h_a - h_N$$

sono le altezze equivalenti d'acqua delle pressioni capillari tra NAPL e acqua (h_{Nw}) e tra aria e NAPL (h_{aN}), definite come:

$$h_{Nw} = \frac{P_{Nw}}{\rho_w g},$$

$$h_{aN} = \frac{P_{aN}}{\rho_w g}$$

I coefficienti di scala sono dati dai rapporti:

$$\beta_{Nw} = \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{Nw}},$$

$$\beta_{aN} = \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{aN}}$$

dove σ_{aw} è la tensione superficiale dell'acqua, mentre σ_{Nw} e σ_{aN} sono rispettivamente le tensioni all'interfaccia NAPL-acqua e aria-NAPL.

Parker e Lenhard (1990a) presentano un metodo per ricavare le relazioni k_r - S per un sistema trifase a partire dalle relazioni valide per un bifase, con l'ipotesi che si possa considerare la scala di bagnabilità acqua > NAPL > aria, che non è sempre rispettata; le relazioni k_r - S sono date da:

$$k_{rw} = \bar{S}_w^{-1/2} \left\{ 1 - \left(\bar{S}_w^{-1/m} \right)^m \right\}^2$$

$$k_{rN} = \left(\bar{S}_t - \bar{S}_w \right)^{1/2} \left\{ \left[1 - \bar{S}_w^{-1/m} \right]^m - \left[1 - \bar{S}_t^{-1/m} \right]^m \right\}^2$$

$$k_{ra} = \left(1 - \bar{S}_L \right)^{1/2} \left(1 - \bar{S}_L^{-1/m} \right)^{2m}$$

in cui \bar{S}_t è la saturazione della fase liquida totale data da:

$$\bar{S}_t = \bar{S}_w + \bar{S}_n$$

Questo tipo di trattazione presuppone che siano note le saturazioni residue per tutte e tre le fasi considerate: l'aria e l'acqua raggiungono più o meno gli stessi valori di saturazione residua sia nel caso di flusso trifase che bifase. Poiché la fase gassosa è la meno bagnabile delle tre, è anche quella trattenuta più fortemente rispetto alla fase liquida totale che attraversa i pori più piccoli del mezzo, così che la funzione k_{ra} dipende solamente dalla saturazione del gas $S_a = 1 - S_t$;

2.2. Trasferimento di massa tra le fasi

Il trasferimento di massa tra le fasi avviene a seguito dei diversi processi dissoluzione, volatilizzazione del DNAPL, volatilizzazione dei composti disciolti, ripartizione tra la fase acquosa e quella adsorbita. Il più semplice approccio alla fase di partizionamento è quello di assumere l'equilibrio locale tra le fasi considerando i seguenti processi:

- Ripartizione del contaminante tra la fase acquosa e la fase gassosa, espressa attraverso la legge di Henry e tra la fase separata e la fase gassosa espressa dalla legge di Raoult;
- Dissoluzione del DNAPL in acqua.

2.2.1. Ripartizione tra la fase acquosa e la fase gassosa

Per determinare la ripartizione tra la fase acquosa e la fase gassosa si considera l'equilibrio locale tra l'aria e gli altri fluidi presenti e si utilizza dunque, la *legge di Henry*, che lega la concentrazione di una specie chimica disciolta in acqua alla pressione parziale della stessa specie presente in fase gassosa:

$$P = K_H C_w$$

con P (atm) pressione parziale della sostanza in fase gassosa, C_w (mol/m³) concentrazione della sostanza in acqua e K_H (atm.m³/mol) costante di Henry, che esprime la ripartizione della specie tra la fase acquosa e la fase gassosa: più è elevata, maggiore è la quantità volatilizzata. La legge di Henry è valida per composti poco solubili, non elettroliti e per i quali la fase gassosa è considerata ideale.

2.2.2. Ripartizione tra la fase separata e la fase gassosa

Nell'ipotesi di equilibrio tra la fase NAPL e la fase gassosa La *legge di Raoult* correla la pressione di vapore ideale e la relativa concentrazione della sostanza in soluzione alla sua pressione di vapore al di sopra della soluzione:

$$P_A = X_A P_A^0$$

in cui P_A è la pressione di vapore della soluzione, X_A la frazione molare del solvente e P_A^0 è la pressione di vapore del solvente puro.

2.2.3. Dissoluzione

La dissoluzione è limitata dal trasferimento di massa dalla fase organica separata alla fase acquosa a causa di vari fattori come l'eterogeneità del mezzo e la geometria delle sorgenti. La presenza di eterogeneità del mezzo in cui sono presenti sorgenti in fase separata, crea zone preferenziali di contatto o zone ove il contatto con la fase acquosa è limitato. La distribuzione delle sorgenti, e dunque l'area di contatto con la fase acquosa, inoltre, può favorire o limitare il trasferimento di massa. Le regioni in cui sono presenti accumuli continui estesi sono interessate da un basso tasso di trasferimento di massa inquinante rispetto a zone in cui il DNAPL è presente in forma residua (Rathfelder, 2001).

Esistono diversi modelli concettuali per descrivere il processo di trasferimento di massa:

- Modelli a film stagnante
- Modelli di penetrazione
- Random surface renewal model

Il trasferimento di massa dalla fase organica alla fase acquosa è descritto concettualmente in Figura 2.2, dove C_w^s è la solubilità all'equilibrio del contaminante, C la concentrazione in acqua e δ lo spessore del film. Sulla base di tale modello concettuale il tasso di dissoluzione del DNAPL è espresso da un'equazione del primo ordine:

$$q \frac{dC}{dt} = ka_o (C^{a,eq} - C)$$

I parametri K e a_o possono essere inglobati in coefficienti adimensionali (Tabella 2.1)

Deviazioni dalla condizione di equilibrio tra le fasi si hanno in presenza di elevati flussi idrici come nel caso di operazioni di pump and treat o vapour extraction. Per tali motivi il tasso di rimozione dei contaminati attraverso tali interventi di bonifica è più basso rispetto a quello calcolato utilizzando modelli di ripartizione all'equilibrio. Inoltre, poiché l'area di contatto tra la fase separata e l'acqua e la fase gassosa decresce al procedere della riduzione della massa, il tasso di rimozione del contaminante decresce nel tempo comportando elevati tempi necessari alla bonifica.

Numero di Sherwood modificato	$Sh' = \frac{\lambda l^2}{D}$
Numero di sherwood	$Sh' = \frac{K_c l}{D}$
Numero di Stanton	$St = \frac{K_c}{v}$
Numero di Schmidt	$Sc = \frac{v}{D}$
Numero do Lewis	$Le = \frac{\alpha}{D}$
Numero di Reynolds	$Re = \frac{lv}{\nu}$
Numero di Grashof	$Gr = \frac{l^3 g \Delta \rho / \rho}{\nu^2}$
Numero di Péclet	$Pe = \frac{vl}{D}$
Numero di Damkohler	$\omega = \frac{kl^2}{D}$

Tabella 2.1; Numeri adimensionali per la dissoluzione

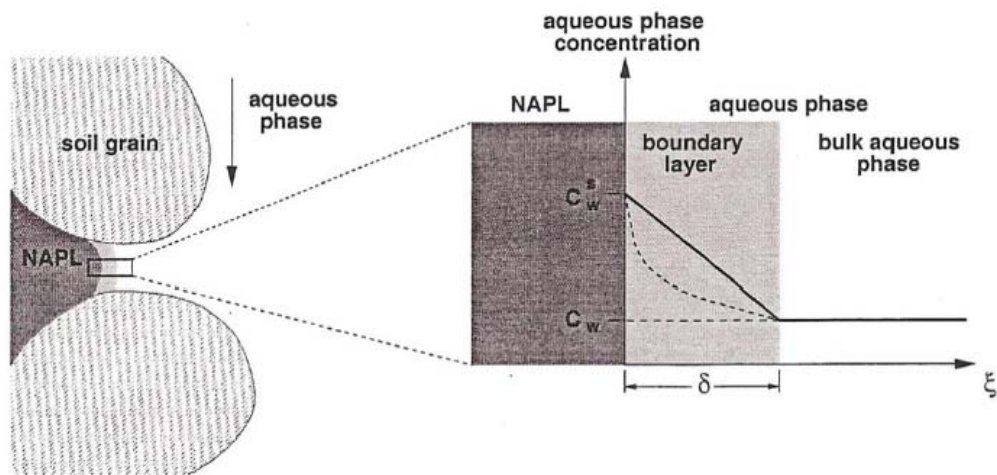


Figura 2.2: Descrizione concettuale del trasferimento di massa dalla fase NAPL alla fase acquosa.

CAPITOLO 3

FLUSSO E TRASPORTO DEI FLUIDI IMMISCIBILI: MODELLI NUMERICI

Il trasporto ed il destino dei DNAPLs nel sottosuolo è regolato da un insieme complesso di fenomeni interconnessi che comprendono (Cap 2) processi di distribuzione e flusso delle fasi presenti, processi di trasferimento di massa e trasporto dei contaminanti.

3.1. Rassegna dei modelli esistenti

La modellizzazione del comportamento dei composti di tipo DNAPL, dovrebbe essere affrontata mediante modelli capaci di considerare la fisica di un sistema multifase e soprattutto di riprodurre l'insieme, a volte complesso dei processi di trasformazione, che regolano la distribuzione del contaminate fra le diverse fasi e ne determinano la distribuzione spaziale.

Diversi modelli numerici sono stati sviluppati per simulare il movimento dei DNAPLs (Abriola e Pinder, 1985, Faust e al.,1989, Kaluarachchi e Parker, 1989; Kueper e Frind,1991; Mayer e Miller, 1996; Lenhard et al. 1995; White e Oostrom, 1996 , Guarnaccia et al, 1997;) in ogni caso la loro capacità di predizione e l'applicabilità delle assunzioni in essi presenti deve essere valutata attraverso i risultati di indagini sperimentali.

Di seguito si riporta una rassegna dei principali modelli, già sviluppati per l'approccio al problema dell'analisi della dispersione dei contaminanti, che si comportano come DNAPL.

3.1.1. Modelli trifase

I primi modelli in grado di simulare, in regime transitorio, il flusso tri-fase in un sistema caratterizzato dall'interazione fra suolo saturo ed insaturo sono stati sviluppati a partire dalla metà degli anni '80 (Faust, 1985).

Sulla scia delle innovazioni nelle tecniche di simulazione e di una migliorata conoscenza dei fenomeni alla base del trasporto in fluidi multifase, molti modelli furono messi a punto negli anni 90' (Abriola e Pinder, 1985; Lenhard et al., 1989, Mercer e Cohen, 1990).

La modellizzazione del flusso multifase richiede lo sviluppo di sofisticati codici numerici, che includono relazioni non lineari fra permeabilità, saturazione e pressione di vapore (k-S-P). Esistono diverse formulazioni per la descrizione della relazione k-S-P, che inglobano via via fenomeni sempre più complessi come l'isteresi e l'intrappolamento dei fluidi non bagnabili (Lenhard et al., 1989, Guarnaccia, 1997). Formulazioni più recenti considerano relazioni K-S-P dotate di isteresi e modificate per considerare anche la presenza del DNAPL residuo (Lehnard et al., 2004)

In alcuni modelli la mobilità della fase gassosa è considerata sufficientemente ampia da poter ritenere la pressione pari a quella atmosferica, potendo così trascurare l'equazione del flusso gassoso nel sistema (ipotesi di Richard's).

In molti dei suddetti modelli oltre l'aspetto fluidodinamico, viene considerato il trasporto di alcune specie chimiche e la loro ripartizione fra le fasi (acqua, vapore, NAPL, solido). Nei modelli più semplici la ripartizione fra le fasi viene schematizzata mediante dei coefficienti di equilibrio, mentre nei modelli più sofisticati relazioni dinamiche di trasferimento di massa all'interfaccia fra le fasi vengono inglobate. Generalmente i coefficienti di trasferimento di massa, in tali modelli, devono essere specificati dall'utente, ma in alcuni casi è possibile ricavarli mediante equazioni parametrizzate interne al modello stesso. In tabella si riporta una rassegna dei più comuni modelli multifase:

Modello	Descrizione	Riferimenti Bibliografici
T2VOC	Modello 3D, tri-fase monocomponente trasporto di una sola specie (include la partizione tra le fasi, il trasferimento di massa, il trasporto reattivo considerando gli aspetti convettivi, diffusivi, di adsorbimento ed un semplice modello di biodegradazione)	(Falta et al., 1995)
TOUGH2	Modello 3D, tri-fase multicomponente con trasporto multi-specie (include la partizione tra le fasi, il trasferimento di massa, il trasporto reattivo considerando gli aspetti convettivi, diffusivi, di adsorbimento ed un semplice modello di biodegradazione)	(Pruess et al., 1991)
TMVOC	Modulo per Tough2: Modello 3D, tri-fase con trasporto multi-specie (include la partizione tra le fasi, il trasferimento di massa, il trasporto reattivo considerando gli aspetti convettivi, diffusivi, di adsorbimento ed un semplice modello di biodegradazione)	(Pruess et al., 1999)
MOFAT	Modello 2D, tri-fase con trasporto multi-specie	Katyal et al., 1991
STOMP	Modello 3D, tri-fase con trasporto multi-specie (include trasporto di calore e modello "dual porosity")	Lehnard et al., 1995
NAPL	Modello 3D, tri-fase con trasporto di una sola specie chimica (include trasporto di massa in condizioni dinamiche) k-S-P sub-model con isteresi. La dissoluzione e la volatilizzazione sono valutate con sottomodelli di trasferimento di massa..	Guarnaccia et al., 1997
FEHM	Modello 3D, tri-fase con trasporto multi-specie (include trasporto di calore e modello "dual porosity")	Zyvoloski et al., 1995 Dash et al., 1997
MAGNUS	Modello 3D, tri-fase con trasporto di una sola specie chimica	Huyakorn et al. 1994
MUFTE	Modello 3D, tri-fase con trasporto di una sola specie chimica	Helmig et al., 1994
NUFT	Modello 3D, tri-fase con trasporto multi-specie (include trasporto di calore, modello "dual porosity" e possibilità di simulare sistemi "syiteam injection")	Nitao, 1996
COMPFLOW	Modello 3D, tri-fase con trasporto multi-specie (include modello "dual porosity" e possibilità di lavorare con sistemi fratturati)	White e Oostrom, 1996
COMPSIM	Modello 3D, tri-fase con trasporto multi-specie (include trasporto di calore, modello "dual porosity", e biodegradazione)	Unger et al., 1995 Sleep e Sykes, 1993
UTCHEM	Modello 3D, tri-fase con trasporto multispecie (include trasporto di massa in condizioni dinamiche, diversi modelli reattivi e l'effetto surfattante)	Pope et al., 1999

Tabella 3.1: Modelli trifase (Sleep, 2004)

3.1.1. Modelli bifase

Esiste una estesa varietà di modelli bifase aria-acqua che permettono di simulare il trasporto di sostanze disciolte nella zona vadosa e nella zona satura. Tali modelli, tuttavia trascurano il flusso e la migrazione di sostanze immiscibili con l'acqua (DNAPL e LNAPL) e possono essere utilizzati se si conosce la localizzazione e l'estensione delle sorgenti (DNAPL residuo e pools) per ricostruire il plume di contaminazione in fase disciolta e la sua evoluzione temporale. In molti dei modelli descritti in Tabella 3.2, la presenza di zone in cui il DNAPL è in forma residua o in forma di accumuli continui viene considerata introducendo processi di equilibrio, controllati dal trasferimento di massa a mezzo di un coefficiente del primo ordine. Inoltre considerando che in molte delle applicazioni pratiche la quantità e distribuzione del DNAPL in fase residua risulta di difficile caratterizzazione, la presenza di sorgenti di DNAPL viene considerata come condizione al contorno espressa da una concentrazione nella fase liquida o in quella gassosa. I modelli bifase (aria-acqua) possono rappresentare una soluzione appropriata per valutare la potenzialità di un sito contaminato di produrre emissioni dei contaminati volatili in atmosfera, e per la valutazione dell'efficacia di interventi di bonifica basati sull'estrazione di vapore (SVE), sul riscaldamento del suolo o sull'iniezione di vapore (*steam injection*). Nella configurazione più semplice tali modelli, trascurano l'equazione del flusso gassoso ritenendo valida l'ipotesi di Richard (gas a pressione costante). Tuttavia in quelle circostanze nelle quali si vuole stimare l'effetto di variazioni nella pressione dell'aria sul trasporto di vapore ai fini dell'analisi dell'efficacia di trattamenti come il SVE o lo *steam injection*, il moto della fase aeriforme deve necessariamente essere simulato esplicitamente. L'analisi del trasporto dei contaminanti, inoltre, può includere diversi modelli ad un livello di approfondimento via via crescente potendo includere diversi modelli cinetici per la simulazione dei processi biologici e delle trasformazioni geochimiche.

Modello	Descrizione	Riferimenti Bibliografici
CHAIN_2D	Modello 2D di flusso nel non saturo, con trasporto multispecie e decadimento sequenziale	Simunek e van Genuchten, 1994
HBGC123D + FEMWATER	Modello 3D di flusso nel saturo, con trasporto multispecie (include trasporto di calore, reazioni biogeochimiche e modello "dual porosity")	Yeh et al., 1998
3DMURF +3DMURT	Modello 3D di flusso nel non saturo, con trasporto di una singola specie chimica (modello "dual porosity")	Gwo et al, 1995
R-UNSAT	Modello 1D (verticale) o 2D (configurazione radiale) di flusso nel non saturo, include trasporto multispecie (diffusione nel liquido e nel vapore) con schematizzazione della sorgente di NAPL e decadimento sequenziale	Lahvis e Baehr, 1997
SUTRA	Modello 2D di flusso in un sistema a saturazione variabile con trasporto di una singola specie chimica	Voss, 1984
VLEACH	Modello 1D di flusso nel non saturo con trasporto di una singola specie chimica e sua diffusione nella fase vapore	Turin, 1990
VS2DI	Modello 2D di flusso in un sistema a saturazione variabile con trasporto di una singola specie chimica o di calore	Lappala et al., 1987

Tabella 3.2: Modelli bifase (Sleep, 2004)

3.1.1. Modelli monofase

Molti dei modelli comunemente utilizzati nell'analisi del trasporto e della dispersione della componente disciolta dei DNAPLs, al fine della valutazione di fattibilità e della progettazione di interventi di bonifica, si limitano a considerare la sola fase liquida. Ciò equivale a trascurare il comportamento del contaminante in prossimità della sorgente di contaminazione, riducendo l'analisi al plume che si genera a valle della sorgente. Tale approccio non risulta tuttavia completo ed esaustivo ma può essere utile nei casi in cui una convenzionale caratterizzazione non consente l'individuazione della posizione e della quantità di DNAPL presente in fase residua. Secondo questo approccio la dissoluzione del DNAPL non viene trattata esplicitamente, a partire dal trasferimento di massa dalla fase separata, ma piuttosto considerata mediante l'imposizione di opportune condizioni al contorno, che consistono nello specificare una concentrazione in fase liquida in prossimità della sorgente.

Modello	Descrizione	Riferimenti Bibliografici
AIR3D	Modello 3D che consente la simulazione di flussi aeriformi non stazionari ed eventualmente il trasporto nella fase vapore (se accoppiato con RT3D o MT3D)	Joss e Baehr, 1995
R BIOCLHO	Modello 1D per lo studio di un flusso di falda omogeneo e stazionario che include reazioni di decadimento sequenziale descritte con cinetiche del primo ordine	Aziz et. al, 2000
HST3D	Modello 3D per lo studio di un flusso di falda che include il trasporto di una singola specie chimica e di calore	Kipp, 1986, 1997
MOCDEN SE + MODFLOW	Modello 2D di flusso che include il trasporto di due specie, potendo considerare la variazione delle proprietà del fluido come funzione lineare della concentrazione della specie principale	Sanford e Konikow, 1985
MT3D + MODFLOW	Modello 3D per lo studio del flusso di falda in regime transitorio, include il trasporto di una singola specie chimica e considera adsorbimento sulla matrice solida e degradazione con cinetica del primo ordine	Zheng, 1990
MT3D + MODFLOW	Modello 3D per lo studio del flusso di falda in regime transitorio, include il trasporto multispecie, decadimento sequenziale, cinetiche di Monod e modelli cinetici complessi predefiniti o definiti dall'utente	Clement, 1997

Tabella 3.3: Modelli monofase (Sleep, 2004)

CAPITOLO 4

MATERIALI E METODOLOGIE SPERIMENTALI

Per lo studio a scala di laboratorio dei processi di migrazione dei DNAPLs nei mezzi porosi è stato progettato e realizzato un apparato bidimensionale, che simula le condizioni idrauliche presenti in un acquifero reale e che consente lo studio della migrazione di un DNAPL rappresentativo in differenti condizioni idrauliche, attraverso la visualizzazione della migrazione, e la misura dei parametri necessari alla descrizione del moto e all'implementazione di un modello numerico. Tale apparato consente di variare i valori del gradiente idraulico, dello spessore della zona insatura e del carico di immissione del DNAPL, e permette dunque di studiare l'influenza di tali variazioni sul processo di migrazione e sulla formazione delle sorgenti.

Sono stati, quindi, individuati gli strumenti e le tecniche di misura dei parametri necessari alla descrizione del flusso multifase e all'applicazione di modelli di simulazione numerica. Per la misura delle pressioni del DNAPL è stata individuata una tecnica di silanizzazione che rende idrofobiche le capsule porose dei comuni tensiometri utilizzati per la misura delle pressioni dell'acqua, mentre per la misura indiretta dei valori di saturazione delle diverse fasi fluide è stata sviluppata e validata una procedura di analisi di immagine.

Come DNAPL rappresentativo è stato scelto un composto non tossico (HFE 7100), che ha le stesse caratteristiche di densità e viscosità del TCE. Tale composto risulta incolore, pertanto particolare attenzione è stata rivolta alla scelta di un colorante, non solubile in acqua, che potesse tracciare in maniera soddisfacente il DNAPL in fase separata, e che consentisse l'adozione di una tecnica di analisi di immagine.

4.1. Strumenti e tecniche di misura: stato dell'arte

Per caratterizzare il comportamento dei DNAPLs nel bacino sperimentale è necessaria una strumentazione che consenta la misura delle grandezze caratterizzanti il moto della fase libera, attraverso il rilevamento della pressione capillare e del grado di saturazione raggiunto dalle diverse fasi presenti. I modelli di flusso multifase richiedono, infatti, la conoscenza delle relazioni costitutive k_r - P_c - S tra permeabilità relativa, pressione e saturazione, per la risoluzione delle equazioni di flusso. La misura simultanea in vari punti del dominio delle pressioni e della saturazione è utile per descrivere il flusso multifase e per riprodurre il comportamento con l'uso di modelli numerici specifici. In tal modo è possibile valutare di quanto il comportamento reale si discosta dalle ipotesi che sono alla base di numerosi modelli per lo studio del trasporto multifase. La misura dei livelli di concentrazione della fase disciolta nello spazio e nel tempo, inoltre, risulta utile nello studio dei processi di dissoluzione e trasporto della fase separata. Si riportano di seguito i vari metodi e gli strumenti di misura disponibili per il calcolo dei parametri che caratterizzano il moto della fase separata.

4.1.1. Misura della pressione capillare

La misura della pressione capillare in sistemi multifase richiede la conoscenza simultanea delle pressioni delle singole fasi presenti. In un sistema bifase (acqua - DNAPL) è possibile misurare la pressione dell'acqua utilizzando dei comuni tensiometri (idrofilici) ampiamente utilizzati in agronomia e la pressione del DNAPL con dei tensiometri idrofobici (Lenhard & Parker, 1988; Kamon et al, 2003; Kechavarzi et al, 2005)

Tensiometri idrofilici:

Sono costituiti da un manometro per la misura della pressione e da una capsula porosa di materiale ceramico che viene inserita nel mezzo poroso (Figura 4.1). Il tensiometro viene preventivamente riempito di acqua che, quando la capsula porosa è a contatto con un mezzo inizialmente secco, per l'effetto di suzione, viene richiamata all'interno del terreno finché non si stabilisce un equilibrio, in corrispondenza del quale, è possibile misurare il livello di suzione nel suolo.

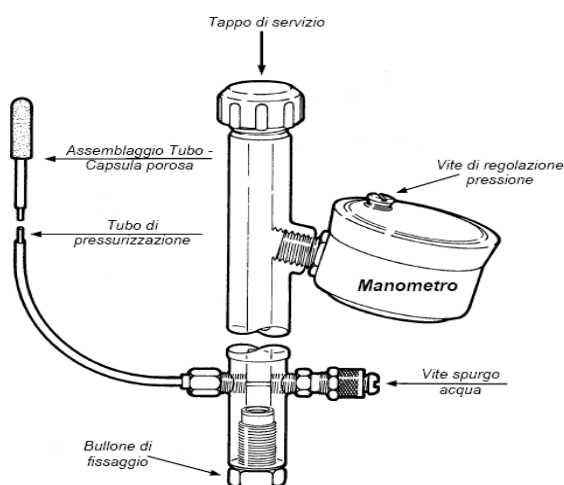


Figura 4.1: Tensiometri

Tensiometri idrofobici

Per la misura della pressione della fase separata è stato individuato un processo per rendere idrofobiche le capsule porose dei tensiometri per impedire l'ingresso dell'acqua. Tale risultato si ottiene ponendo a contatto per alcune ore le capsule ceramiche con il clorotrimetilsilano e procedendo successivamente ad un lavaggio con toluene e metanolo. La reazione del clorotrimetilsilano con gli ioni di silicio presenti sulla superficie ceramica forma dei legami stabili tra il gruppo Si-O-Si e il gruppo trimetile, causando dunque un'attrazione preferenziale per fluidi non bagnabili (Lehnard & Parker, 1988)

4.1.2. Misura della saturazione

La misura della saturazione consente di evidenziare le caratteristiche di migrazione della fase separata, le instabilità del flusso e i percorsi preferenziali, dai quali dipende il destino dei DNAPLs, e di conseguenza l'attuazione di strategie di rimedio, nonché di determinare e studiare i processi di formazione delle zone residue che rappresentano sorgenti secondarie di contaminazione per la falda. La determinazione dei livelli di saturazione è importante, inoltre, se si dispone anche di dati sulle pressioni capillari, per ricavare per il tipo di mezzo poroso utilizzato, il legame tra pressione capillare e saturazione e le sue variazioni nel tempo per fenomeni di isteresi. Tale legge è utile per valutare la validità delle ipotesi assunte in numerosi modelli numerici.

Finora non è stata sviluppata una tecnica consolidata che consenta la misura diretta del livello di saturazione raggiunto in condizioni dinamiche e in presenza di un flusso multifase:

questo accade perché non vi è una strumentazione adatta che permetta, da un lato la distinzione delle fasi presenti, e dall'altro la ricostruzione dei profili di saturazione, ottenuti mediante misure rilevate in un determinato numero di punti allo stesso istante. Alcuni tentativi sono stati fatti utilizzando tecniche dirette di misura attraverso sonde resistive (Kamon et al., 2004). Le misure ottenute con tale metodo non sono però risultate rappresentative del fenomeno.

Per un'analisi quantitativa delle caratteristiche del flusso le misure devono risultare veloci, accurate e non intrusive, in modo che non venga perturbata la geometria del mezzo poroso.

Tutte queste caratteristiche sono proprie di quelle tecniche che utilizzano le proprietà ottiche dei mezzi per ricostruire i profili di saturazione:

1. tecniche di attenuazione dei raggi gamma;
2. tecniche di attenuazione dei raggi X
3. tecniche di analisi d'immagine

Misura della saturazione mediante l'attenuazione dei raggi gamma

L'attenuazione di un fascio di raggi gamma che attraversano un mezzo poroso in presenza di DNAPL, può essere utilizzata per discriminare zone con differenti percentuali di DNAPL in fase residua o continua. Questa tecnica, perfezionata negli ultimi anni, consente una misura della saturazione veloce ed accurata, sfruttando il decadimento di due elementi radioattivi quali il cesio e l'americio. Con questo metodo si riesce a misurare la saturazione del DNAPL in un sistema bifase acqua-NAPL (Coumoulos et al., 1999) e nel sistema trifase (Ostrom et al. 1998; Illangasekare et al., 1995a,b; Waddil and Parker, 1997). Posizionando la sorgente di raggi gamma nella zona retrostante dell'apparato 2-D è possibile, tramite uno scintillatore a ioni NaI, posto sulla parete frontale della vasca, valutare l'attenuazione subita dalle radiazioni nell'attraversare il mezzo poroso contaminato dal DNAPL in fase libera. Lo scintillatore percorre orizzontalmente e verticalmente tutta la superficie della vasca rilevando punto per punto le intensità trasmesse.

L'attenuazione dei raggi per l'americio e il cesio (Illangasekare et al., 1995) è data dalle relazioni:

$$I_a = I_{0a} \exp\left[-\left[\mu_{sa}\rho_b + U_{wa}\Phi_w + U_{0a}\Phi_o\right]x\right]$$

$$I_c = I_{0c} \exp\left[-\left[\mu_{sc}\rho_b + U_{wc}\Phi_w + U_{0c}\Phi_o\right]x\right]$$

In cui:

I_a e I_c sono le intensità attenuate;

I_{0a} e I_{0c} le intensità iniziali;

μ_{sa} e μ_{sc} i coefficienti di attenuazione dei materiali attraversati;

ρ_b la densità del materiale poroso;

U_{wa} e U_{wc} i coefficienti di attenuazione complessiva ($U_i = \mu_i \rho$);

x è lo spessore del materiale attraversato;

Si ricavano dunque i contenuti volumetrici per la fase acquosa Φ_w e NAPL Φ_o :

$$\Phi_w = \frac{U_{0a} \ln \frac{I_{dc}}{I_c} - U_{0c} \ln \frac{I_{da}}{I_a}}{(U_{wc} U_{0a} - U_{wa} U_{0c}) x}$$

$$\Phi_o = \frac{U_{wc} \ln \frac{I_{da}}{I_a} - U_{wa} \ln \frac{I_{dc}}{I_c}}{(U_{wc} U_{0a} - U_{wa} U_{0c}) x}$$

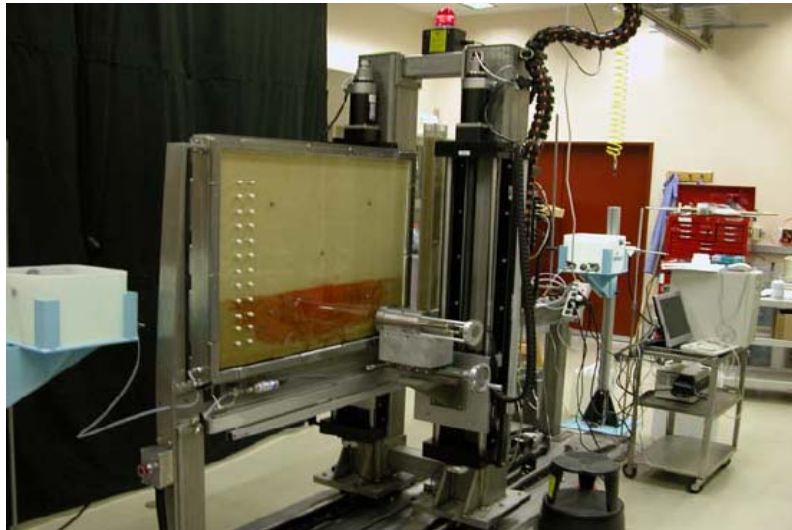


Figura 4.2: Strumentazione per la misura delle saturazione attraverso il rilevamento dell'attenuazione dei raggi gamma (Oostrom, et al., 2003)

Misura della saturazione mediante l'attenuazione dei raggi X

In passato sono state ampiamente utilizzate tecniche di misura delle saturazioni basate sull'attenuazione dei raggi X (Tidwell and Glass, 1994; Oostrom et al., 1999), che tuttavia non consentono di rilevare il flusso in maniera dinamica con scale temporali dell'ordine dei secondi. Sono state successivamente sviluppate tecniche che utilizzano raggi X ad elevata intensità ottenuta tramite un acceleratore di particelle (Liu et al., 1993; Rimmer et al., 1998). Tali metodi consentono una misura simultanea (a intervalli di 5s) delle saturazioni di acqua, NAPL e aria in un mezzo poroso.

Per un mezzo poroso di spessore complessivo x l'attenuazione è data da:

$$A = -U_w \theta_w x - U_o \theta_o x - U_s \theta_s x - U_c + D$$

in cui x è lo spessore dell'acquifero sperimentale,

θ è la saturazione della fase (w =acquosa, o =NAPL, s =solida);

D è una costante;

Per un sistema bifase vi è un solo valore di saturazione indipendente, esprimibile in funzione dell'attenuazione attraverso:

$$g_w = -\frac{A - A_0}{U_w x}$$

dove A_0 è l'attenuazione misurata attraverso il suolo asciutto.

In un sistema trifase vi sono tre saturazioni che variano nel tempo di cui due indipendenti: le saturazioni sono determinate dalla misura dell'attenuazione di una radiazione ad alta energia (A_H) e una a bassa energia (A_L):

$$\theta_w = \frac{U_{oL}(A_H - A_{H0}) - U_{oH}(A_L - A_{L0})}{(U_{wL}U_{oH} - U_{wH}U_{oL})x}$$

$$\theta_o = \frac{U_{wH}(A_L - A_{L0}) - U_{wL}(A_H - A_{H0})}{(U_{wL}U_{oH} - U_{wH}U_{oL})x}$$

A_{H0} e A_{L0} sono le attenuazioni delle radiazioni ad alta e bassa intensità della sabbia asciutta.

In Figura 4.3 è schematizzato il funzionamento del sistema: i raggi X vengono intercettati da un monocromatore che li suddivide in due radiazioni a bassa (20 keV) e alta intensità (40 keV) che attraversano la camera in polycarbonato in cui è contenuto il mezzo poroso; due scintillatori a ioni misurano le intensità delle due radiazioni in ingresso e in uscita dalla camera.

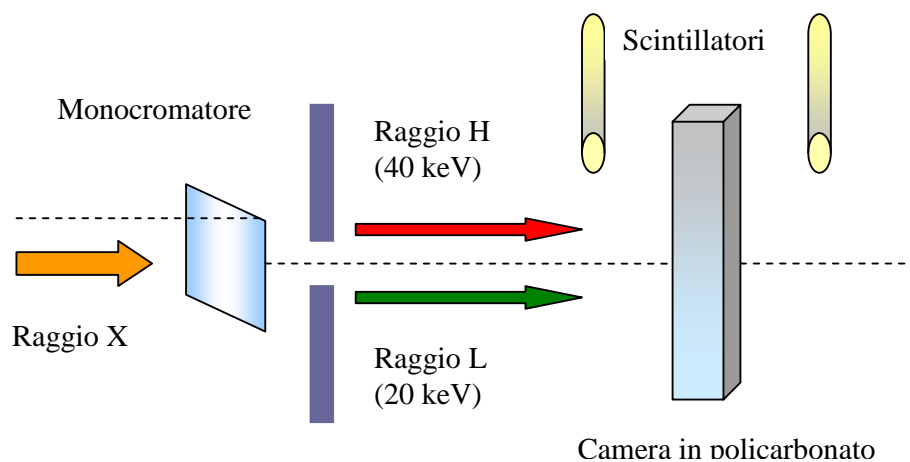


Figura 4.3: Schema del sistema di misura dell'attenuazione dei raggi X (Rimmer et al., 1998)

Misura della saturazione attraverso tecniche di analisi di immagine

Le tecniche di analisi d'immagine consentono di misurare il grado di saturazione, raggiunto dalle diverse fasi fluide, in sistemi bifase e trifase dalla geometria bidimensionale e, a differenza dei metodi descritti precedentemente, si avvalgono di una strumentazione più semplice che tuttavia consente, non solo la discriminazione delle diverse fasi presenti in un unico punto in base alle proprietà ottiche, ma anche il rilevamento dei diversi gradi di saturazione raggiunti in condizioni dinamiche, monitorando tutto il dominio ad uno stesso istante. Rappresentano dunque una valida alternativa alle tecniche basate sull'attenuazione dei raggi x e gamma, garantendo, inoltre, i livelli di sicurezza che devono essere rispettati nelle attività sperimentali di laboratorio.

Tutte le procedure di analisi di immagine si basano sulla possibilità di correlare alcune proprietà ottiche, come l'intensità o la densità della luce riflessa o della luce trasmessa, alla saturazione delle fasi fluide presenti. (Van Geel & Sykes, 1994; Darnault et al., 1998; Kechavarzi et al., 2000; Darnault et al., 2001; Gerhard and Kueper, 2003). Van Geel e Sykes hanno individuato un legame lineare tra l'intensità della luce riflessa e la saturazione media della fase NAPL ed applicato tale metodologia per la misura delle saturazioni della fase NAPL in esperimenti di infiltrazione in apparati 2-D, ipotizzando una distribuzione uniforme lungo lo spessore della vasca. Kechavarzi et al. hanno sfruttato il legame tra densità ottica e saturazione delle specie fluide. Darnault et al. hanno utilizzato l'intensità della luce trasmessa per ricavare le saturazioni delle specie fluide in apparati 2-D. Le tecniche basate sull'intensità della luce trasmessa, a differenza di quelle basate sull'intensità della luce riflessa, possono essere applicate soltanto nel caso di sistemi 2-D di spessore limitato.

4.2. Metodologia di analisi di immagine utilizzata

La metodologia di analisi di immagine utilizzata si basa sul legame tra l'intensità della luce riflessa e la saturazione della fase separata in sistemi bifase (DNAPL-acqua). La procedura sviluppata si articola nelle seguenti fasi:

- Acquisizione dell'immagine in condizioni di illuminazione uniforme, selezione di un'area di interesse fissa (AOI) sulla quale effettuare le elaborazioni e la successiva conversione nel formato RGB48 (red,green,blu);
- Applicazione di un filtro nello spettro del rosso per accrescere il contrasto tra il DNAPL e il mezzo poroso;
- Conversione in scala di grigi e applicazione di una soglia di intensità per separare le zone in cui è presente il DNAPL;
- Discretizzazione dell'immagine e calcolo della saturazione.

La procedura è stata sviluppata utilizzando il software Image Pro Plus ed elaborando uno specifico codice in Fortran per la discretizzazione finale delle immagini ed il calcolo delle saturazioni.

4.2.1. Acquisizione delle immagini e selezione dell'area di interesse

L'acquisizione delle immagini avviene, utilizzando una fotocamera digitale, in una stanza oscura in condizioni di illuminazione uniforme, ottenute con un sistema di illuminazione costituito da tre lampade da 500 Watt disposte secondo lo schema di Figura 4.4.

A partire dalle immagini acquisite (Figura 4.5a) viene selezionata un'area di interesse costante sulla quale effettuare le elaborazioni. Tale AOI viene convertita in formato RGB48 (red,green, blue a 48 bit) (Figura 4.5b).

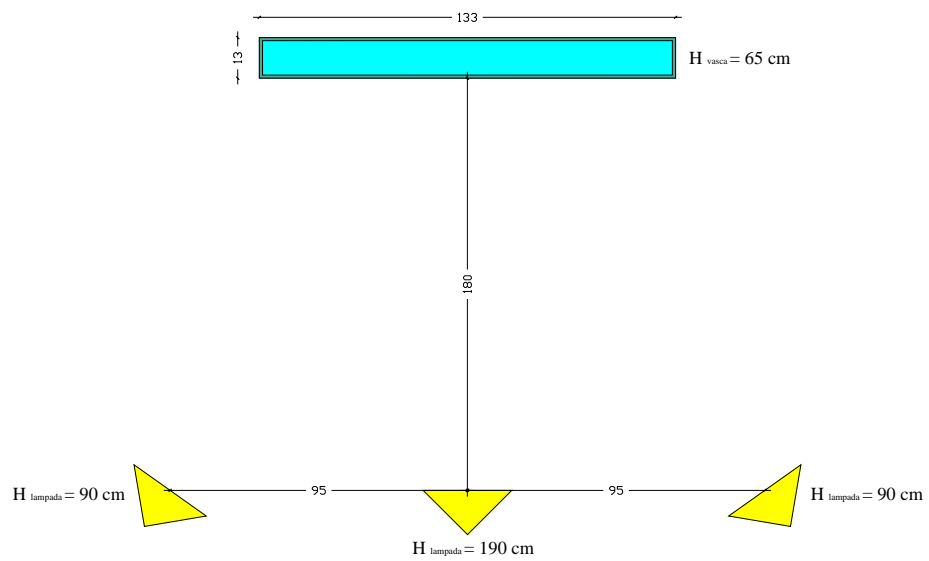
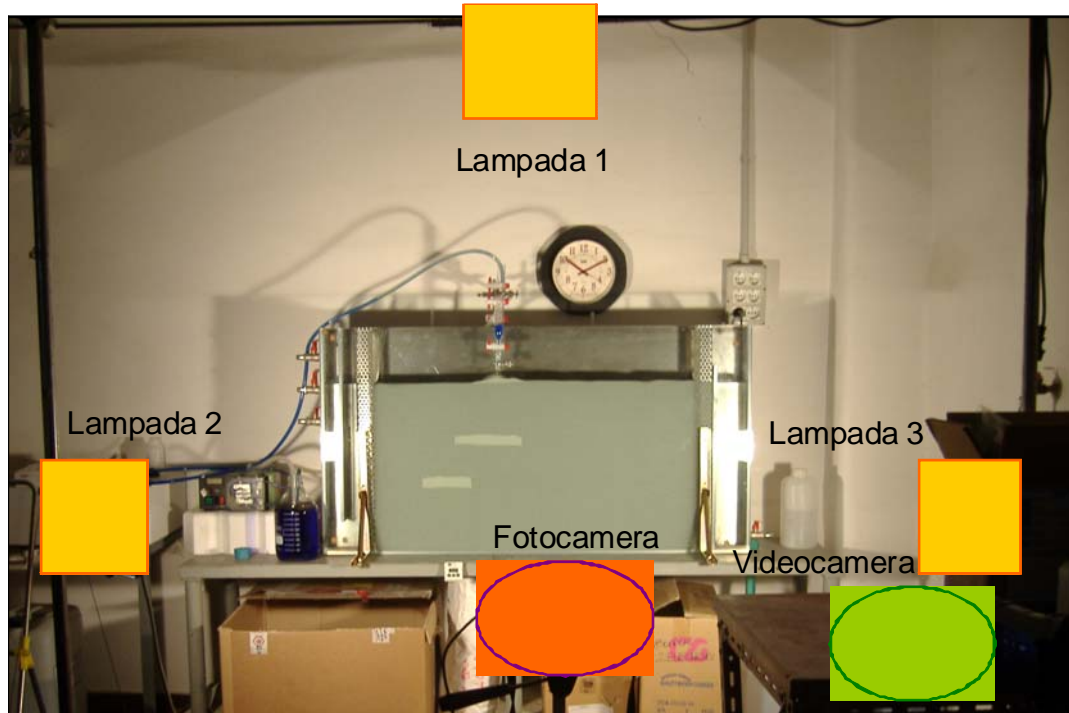


Figura 4.4: Apparato di simulazione, impianto di illuminazione e strumenti di acquisizione delle immagini

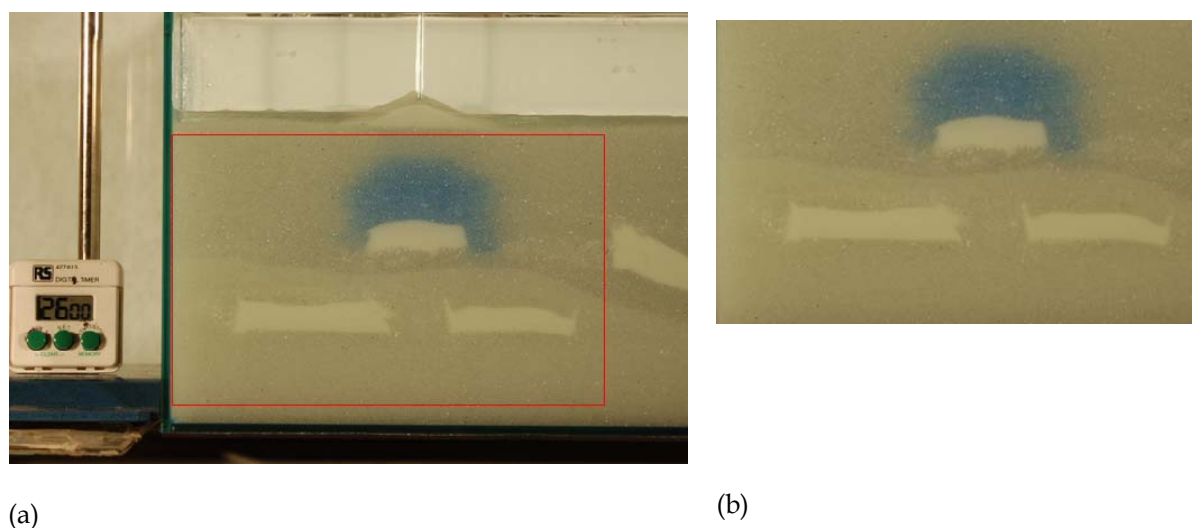


Figura 4.5: Selezione dell'area di interesse (a) e conversione in formato RGB 48 (b)

4.2.2. Selezione ed applicazione del filtro

All'immagine selezionata viene applicato un filtro nel canale del rosso per aumentare il contrasto tra il DNAPL colorato e il mezzo poroso. Il filtro adatto viene scelto analizzando le variazioni che le intensità, nei canali del rosso, del verde e del blu, subiscono quando si passa dal mezzo poroso alle zone occupate dal DNAPL. Selezionando un profilo lineare che attraversa la zona in cui è presente il DNAPL e scomponendo gli spettri, è possibile notare una significativa variazione dell'intensità nel canale del rosso nella zona interessata dalla presenza del DNAPL (Figura 4.6).

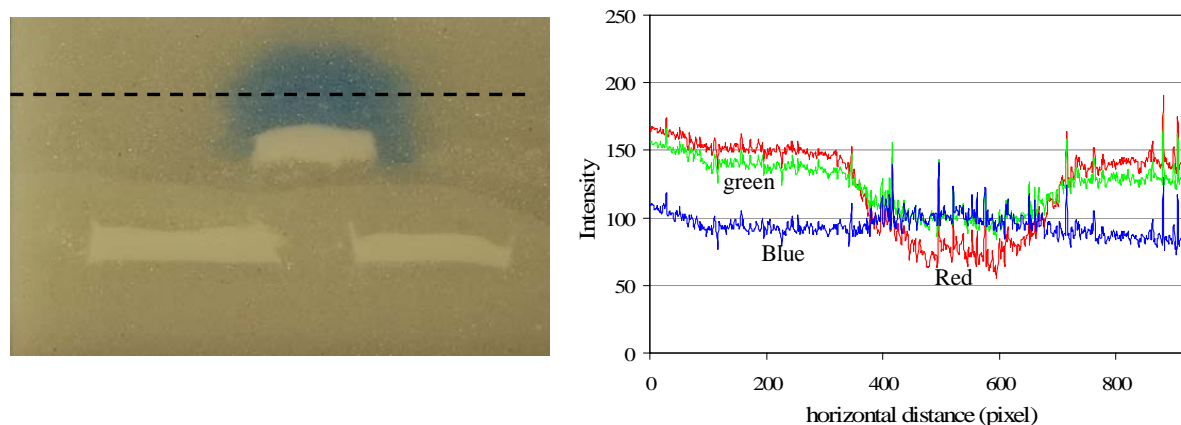


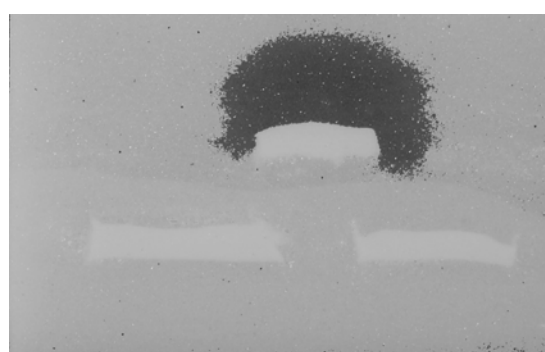
Figura 4.6: Analisi dell'intensità del segnale nei canali del rosso, verde e blu lungo una linea che attraversa il DNAPL presente nel mezzo poroso

4.2.3. Conversione in scala di grigi e segmentazione dell'immagine

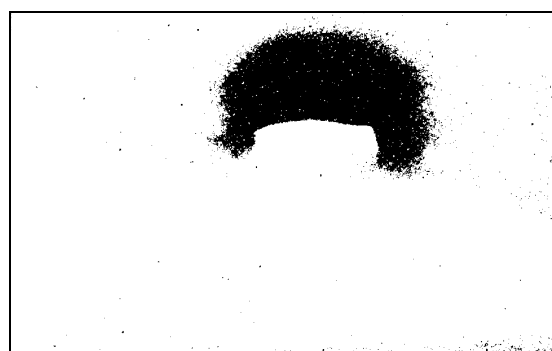
La conversione in scala di grigi si rende necessaria per poter operare solo su una scala di intensità. L'immagine convertita sarà costituita, infatti, da pixel di intensità variabile da 0 (nero) a 255 (bianco). All'immagine in scala di grigi si applica una soglia di intensità che restituisce un'immagine costituita da due sole classi di pixel (pixel di intensità 0 per il DNAPL, e di intensità 255 per lo sfondo). In Figura 4.7 sono riportate le immagini ottenute applicando il filtro nel canale del rosso, la conversione in scala di grigi e la segmentazione in solo due classi di intensità.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7: Immagine ottenuta applicando il filtro nel canale del rosso (a); immagine convertita in scala di grigi (b); Immagine ottenuta applicando una trasformazione delle intensità in base ad una soglia di intensità (c).

Tale procedura non comporta la perdita di informazioni dell'immagine originale, poiché l'istogramma di frequenza dei pixel dell'immagine in scala di grigi, sulla quale viene applicata la soglia, presenta due picchi distinti, che rappresentano il DNAPL ed il mezzo poroso rispettivamente (Figura 4.8). E' quindi possibile selezionare una soglia di intensità, compresa nella zona tra i due picchi, senza alterare la significatività delle informazioni presenti nell'immagine originale.

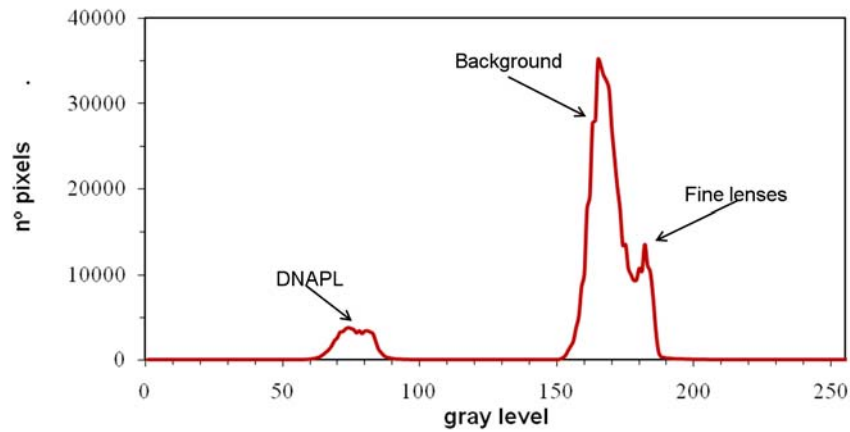


Figura 4.8: Istogramma di frequenza dell'intensità dei pixels dell'immagine convertita in scala di grigi

4.2.4. Calcolo della saturazione

L'immagine ottenuta viene discretizzata in celle di dimensioni pari a $k \times k$ pixels, in ognuna delle quali si calcola il valore di saturazione come la frequenza di pixel di intensità pari a 0 (nero). Per ottenere i valori di saturazione è stato sviluppato un codice di programma in Fortran che acquisisce in ingresso la matrice $M \times N$ contenente le informazioni numeriche dell'immagine (matrice costituita da celle di valore 0 o 255), la discretizza in celle di dimensioni che possono essere scelte opportunamente, in base al livello di dettaglio che si desidera ottenere, e restituisce una matrice $m \times n$ contenente i valori di saturazione (Figura 4.9).

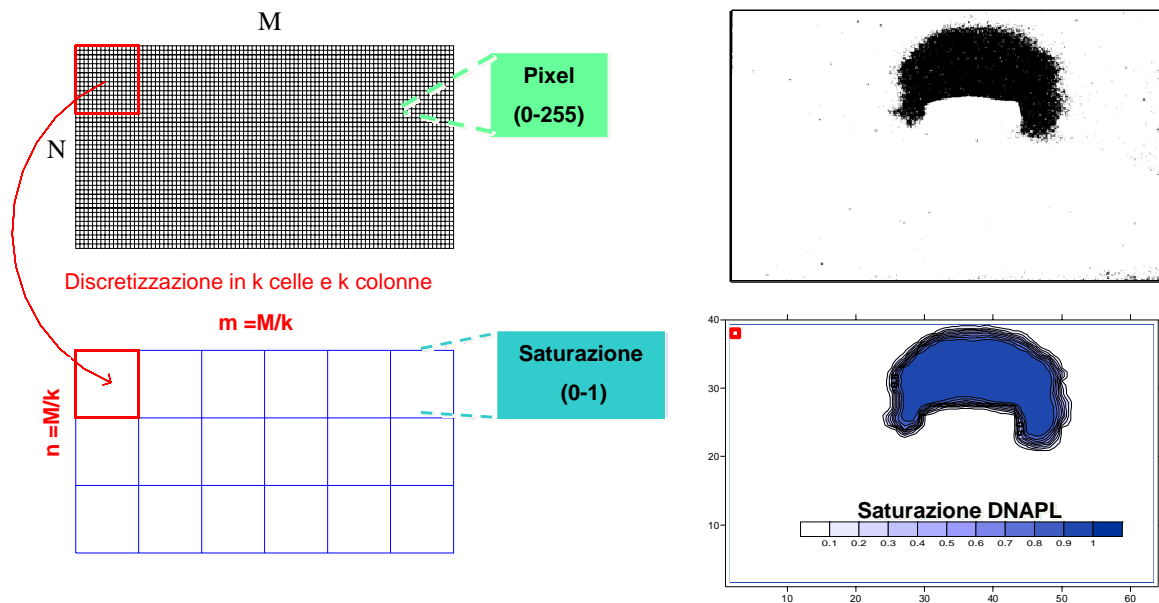


Figura 4.9: Schematizzazione del procedimento di calcolo delle saturazioni

E' possibile aumentare l'intervallo di discretizzazione per ottenere un maggiore livello di dettaglio nel calcolo delle saturazioni poiché la procedura non è basata su operazioni di media delle intensità dei pixel e dunque non esiste una dimensione minima, rappresentata dalla superficie rappresentativa elementare (SER), al di sotto della quale non sono più valide le assunzioni di proprietà medie dei parametri.

4.3. Validazione della procedura di analisi di immagine

La procedura sviluppata e descritta nel precedente paragrafo è stata utilizzata per ricostruire i profili di saturazione durante un esperimento di infiltrazione di DNAPL in un mezzo poroso saturo stratificato costituito da sfere di vetro in un apparato 2-D di dimensioni ridotte. Da tale esperimento sono state ricavate importanti informazioni qualitative sul comportamento di migrazione del DNAPL in mezzi stratificati in condizioni idrostatiche ed è stata testata la validità della procedura di analisi di immagine attraverso un bilancio di massa, confrontando i volumi realmente infiltrati con quelli ricavati dalla elaborazione delle immagini.

4.3.1. Descrizione delle condizioni operative dell'esperimento

L'apparato di simulazione utilizzato (Figura 4.10) per gli esperimenti preliminari è realizzato interamente in vetro. Le dimensioni di tale apparato sono tali da poter considerare un flusso bidimensionale: 34cm(lunghezza) x 19.5cm(altezza) x 4cm (profondità).



Figura 4.10: Apparato di simulazione utilizzato per gli esperimenti preliminari

Il mezzo di riempimento è costituito da sfere di vetro di differente granulometria, per ricreare delle stratificazioni a bassa permeabilità, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 4.1. In Figura 4.11 è visibile la disposizione delle lenti a bassa permeabilità. Per garantire l'omogeneità del mezzo poroso, il riempimento è stato realizzato in condizioni di saturazione per strati successivi dello spessore di 0.5 cm, attraverso un sistema di immissione che percorre alternativamente tutta la lunghezza della vasca.

Mezzo poroso	Porosità (-)	Peso specifico (g/cm ³)	Densità bulk(g/cm ³)
Sfere di vetro (0.4-0.8 mm)	0.388	2.50	1.53
Sfere di vetro (0.1-0.2 mm)	0.373	2.50	1.57

Tabella 4.1: Caratteristiche del mezzo poroso utilizzato

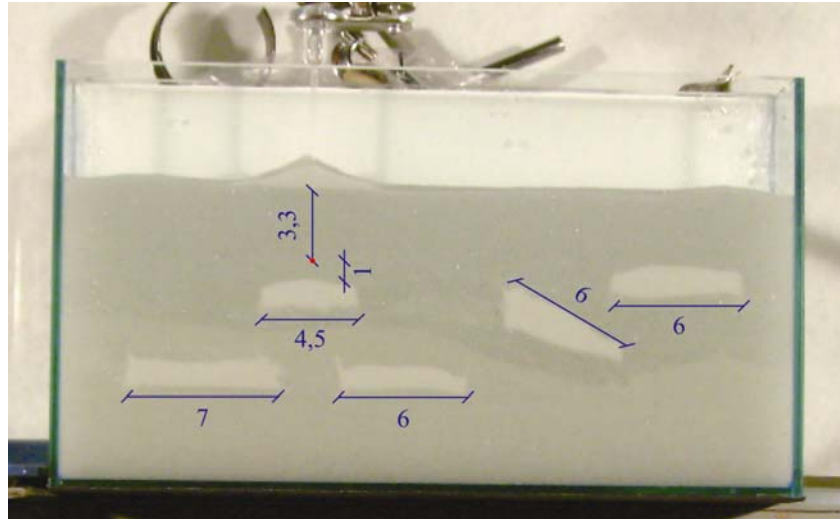


Figura 4.11: Apparato sperimentale e mezzo di riempimento.

L'inquinante viene immesso a carico costante ad una profondità di circa 3 cm dalla superficie piezometrica e la sua migrazione viene monitorata attraverso scatti fotografici ad intervalli regolari di 5 secondi. Condizioni di illuminazione uniforme sono garantite da un sistema di illuminazione costituito da tre lampade disposte come in Figura 4.12.

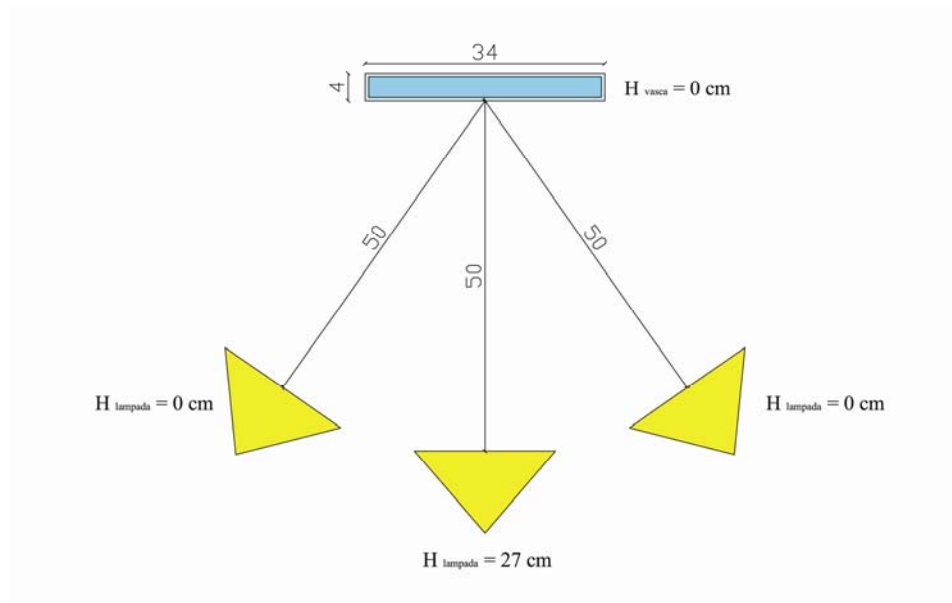


Figura 4.12: Disposizione del sistema di illuminazione

4.3.2. Considerazioni e risultati

Il processo di infiltrazione e redistribuzione del contaminante è stato monitorato utilizzando la procedura di analisi di immagine e le foto scattate sono state elaborate per ottenere i profili di saturazione in tutto il dominio considerato. È stato scelto un intervallo di discretizzazione di 15x15 pixels. I risultati sono riportati in Figura 4.13.

Nei primi istanti, la predominanza delle forze di pressione e delle forze capillari, rispetto a quelle gravitazionali, porta alla formazione di un corpo di migrazione circolare, per cui il DNAPL tende a migrare in tutte le direzioni. Successivamente, quando il flusso gravitazionale diventa predominante, la migrazione orizzontale diventa trascurabile se confrontata con quella verticale, ed il moto assume una componente prevalentemente verticale, finché non si osserva l'accumulo del contaminante sulle lenti a bassa permeabilità che agiscono come barriere capillari. In prossimità delle stratificazioni, dunque, il DNAPL, non avendo un carico sufficiente a penetrarle, migra orizzontalmente. Al termine del processo di infiltrazione (28 min) si osserva la redistribuzione del contaminante e la formazione di quantità di DNAPL residuale intrappolato nei pori della matrice solida.

La procedura di analisi di immagine è stata validata attraverso un bilancio di massa, confrontando i volumi infiltrati con quelli calcolati elaborando l'immagine corrispondente all'istante di fine infiltrazione. Il calcolo dei volumi è stato condotto ipotizzando una distribuzione uniforme del contaminante lungo lo spessore della vasca. Si riporta in Tabella 4.2 il dettaglio dei volumi calcolati in corrispondenza dei vari intervalli di saturazione ed in Tabella 4.3 l'errore relativo che risulta inferiore all'1%.

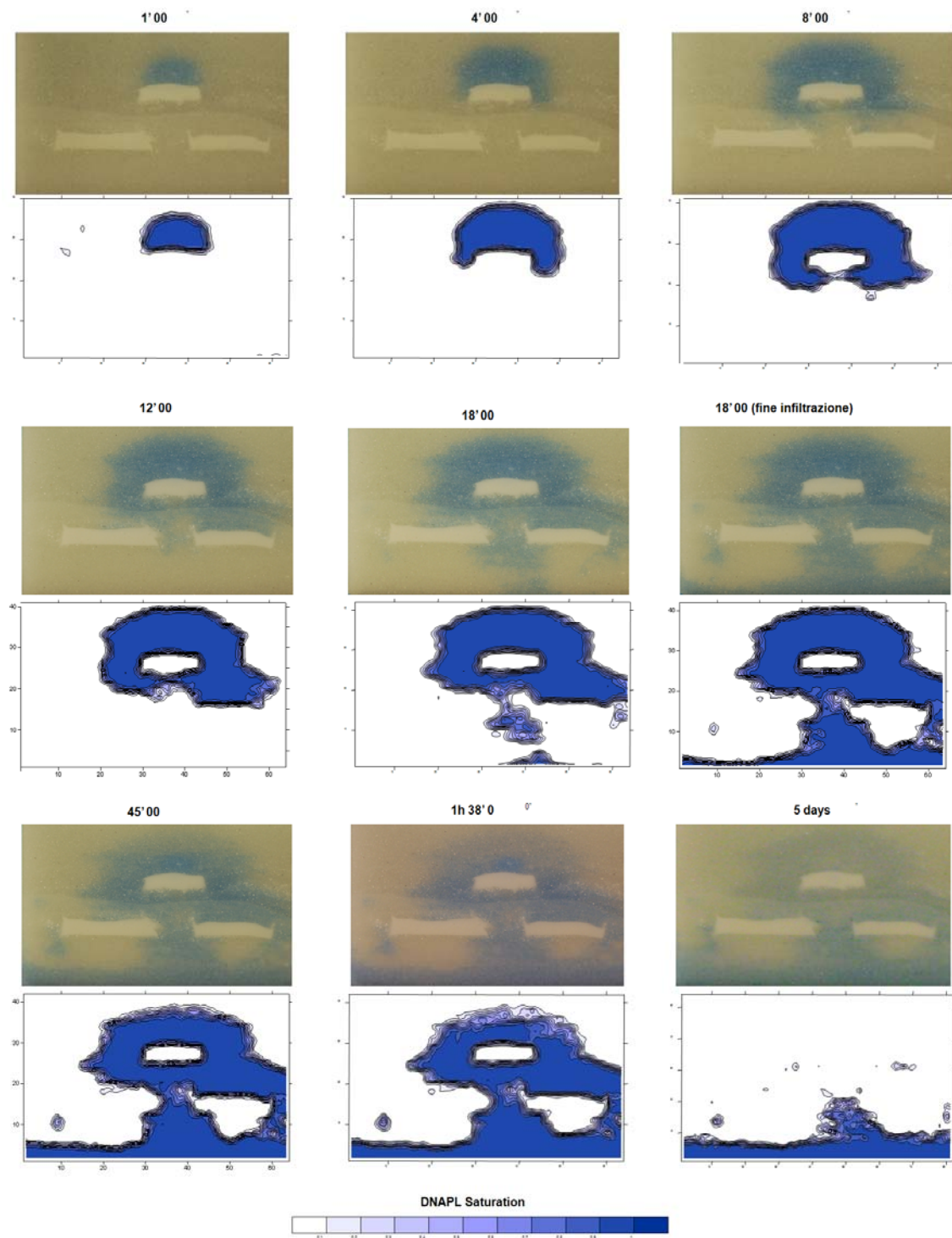


Figura 4.13: Immagini digitali e profili di saturazione calcolati

Intervallo di saturazione	Area occupata (cm ²)	Volume occupato (cm ³)	Volume DNAPL (ml)
0.1-0.2	9.26	37.05	1.44
0.2-0.3	6.95	27.81	2.16
0.3-0.4	6.55	26.21	3.05
0.4-0.5	6.59	26.35	4.09
0.5-0.6	6.67	26.68	5.18
0.6-0.7	7.38	29.52	6.87
0.7-0.8	8.90	35.60	9.67
0.8-0.9	13.28	53.13	16.49
0.9-1.0	83.03	332.16	115.99
V totale (ml)			164.90

Tabella 4.2: Volumi calcolati con la procedura di analisi di immagine espressi per intervalli di saturazione

Tempo di infiltrazione(min)	Volume infiltrato (ml)	Volume Misurato (ml)	Errore relativo (%)
28	166.00	164.90	0.6

Tabella 4.3: Confronto tra il volume infiltrato e quello calcolato

4.4. Apparato di simulazione

Per lo studio a scala di laboratorio dei processi di migrazione dei DNAPLs nei mezzi porosi è stato progettato e realizzato un apparato bidimensionale, che simula le condizioni idrauliche presenti in un acquifero reale e che consente lo studio della migrazione di un DNAPL rappresentativo in differenti condizioni idrauliche, attraverso la visualizzazione della migrazione e la misura dei parametri necessari alla descrizione del moto e all'implementazione di un modello numerico. Tale apparato consente di variare i valori del gradiente idraulico, dello spessore della zona insatura e del carico di immissione del DNAPL, e permette dunque di studiare l'influenza che tali variazioni hanno sul processo di migrazione e sulla formazione delle sorgenti.

Le principali caratteristiche di funzionamento dell'acquifero sono ottenute tramite la realizzazione di una vasca rettangolare di dimensioni 130x70x12cm (Figura 4.14), riempita con un mezzo rappresentativo del suolo reale. In Figura 4.15 ed in Figura 4.16 viene riportato uno schema dell'apparato sperimentale.

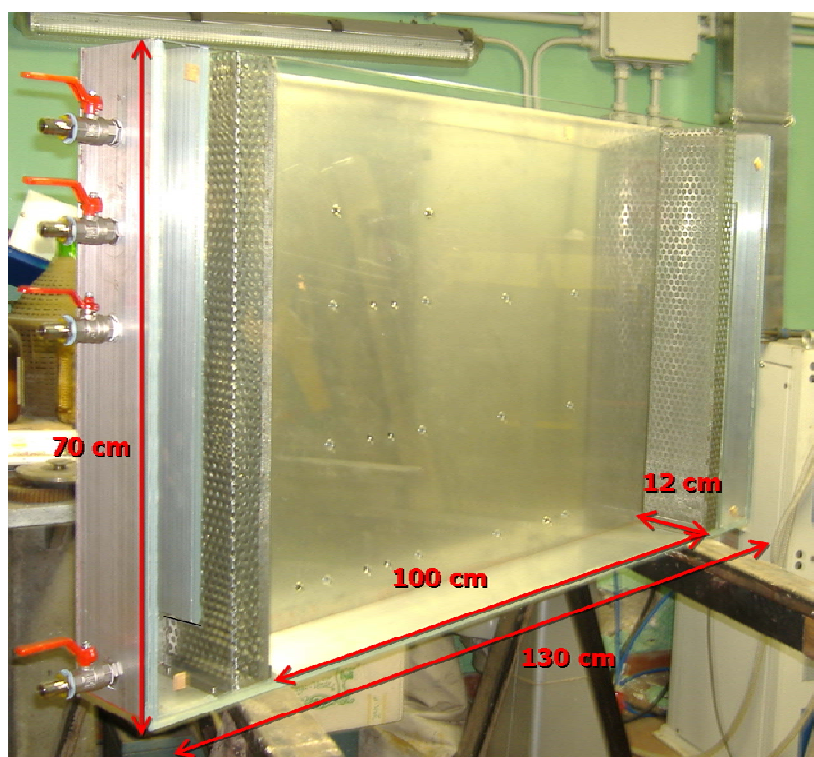


Figura 4.14: Apparato di simulazione 2-D

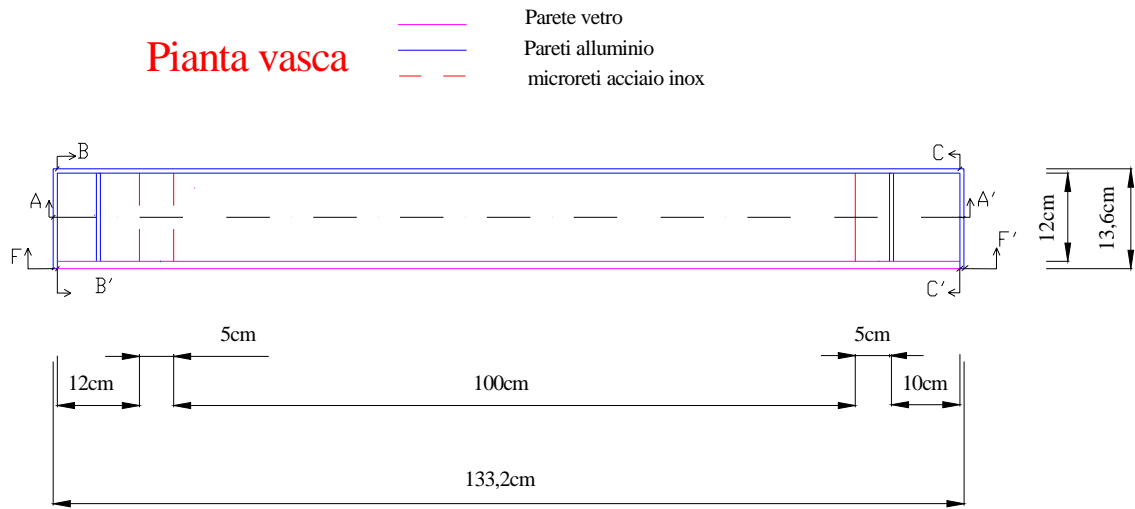


Figura 4.15: Apparato di simulazione : pianta

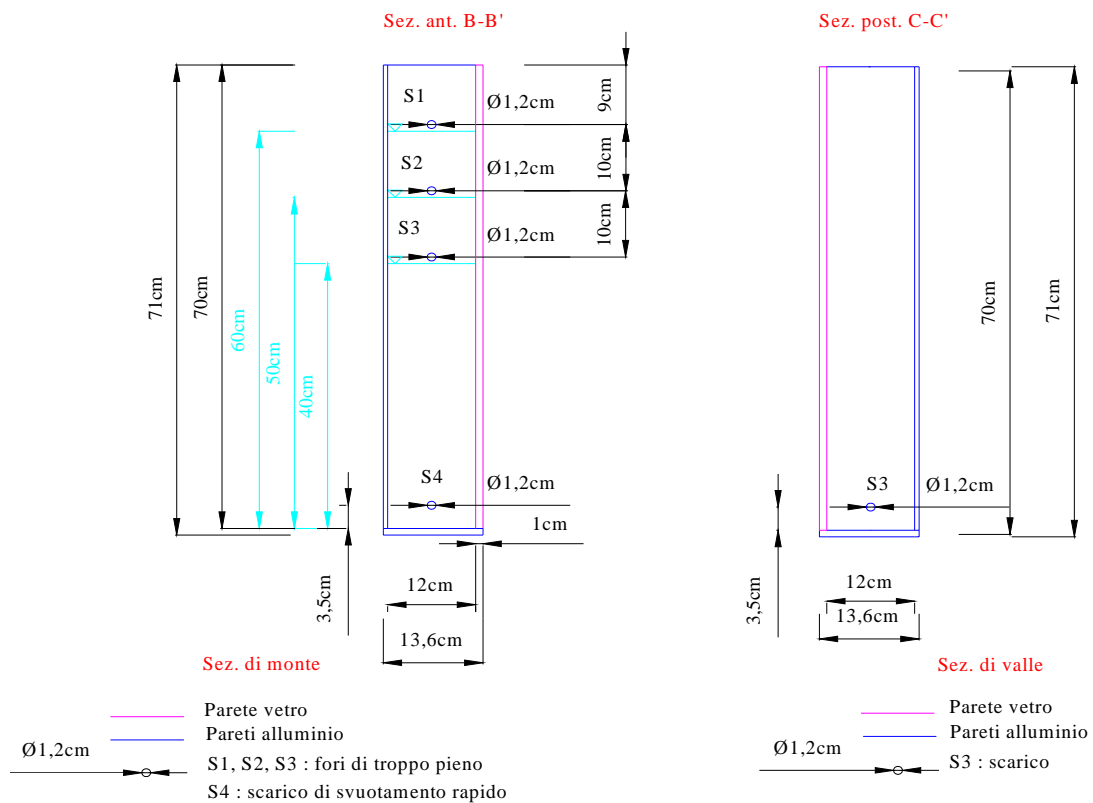


Figura 4.16: apparato di simulazione: Sezioni serbatoi

Le caratteristiche costruttive della vasca garantiscono la tenuta idraulica, la resistenza alle sollecitazioni del mezzo e consentono la visualizzazione del movimento del DNAPL. La vasca è realizzata in anticorodal (lega a base di alluminio di composizione: 1-2% Si, 0.6% Mg, 0.6%Mn e 0-0.3% Fe) che risulta leggero e facilmente lavorabile come l'alluminio puro, ma che ha in più una maggiore resistenza meccanica e alla corrosione. La parete frontale è realizzata in vetro per consentire la visualizzazione del flusso, mentre quella retrostante, presenta dei fori per il campionamento delle acque e per l'alloggiamento degli strumenti di misura. Sono presenti 14 fori per il campionamento delle acque, 2 fori per l'alloggiamento dei piezometri e 6 fori per il posizionamento di tensiometri idrofobici ed idrofilici per la misura della pressione dell'acqua e del DNAPL (Figura 4.17).

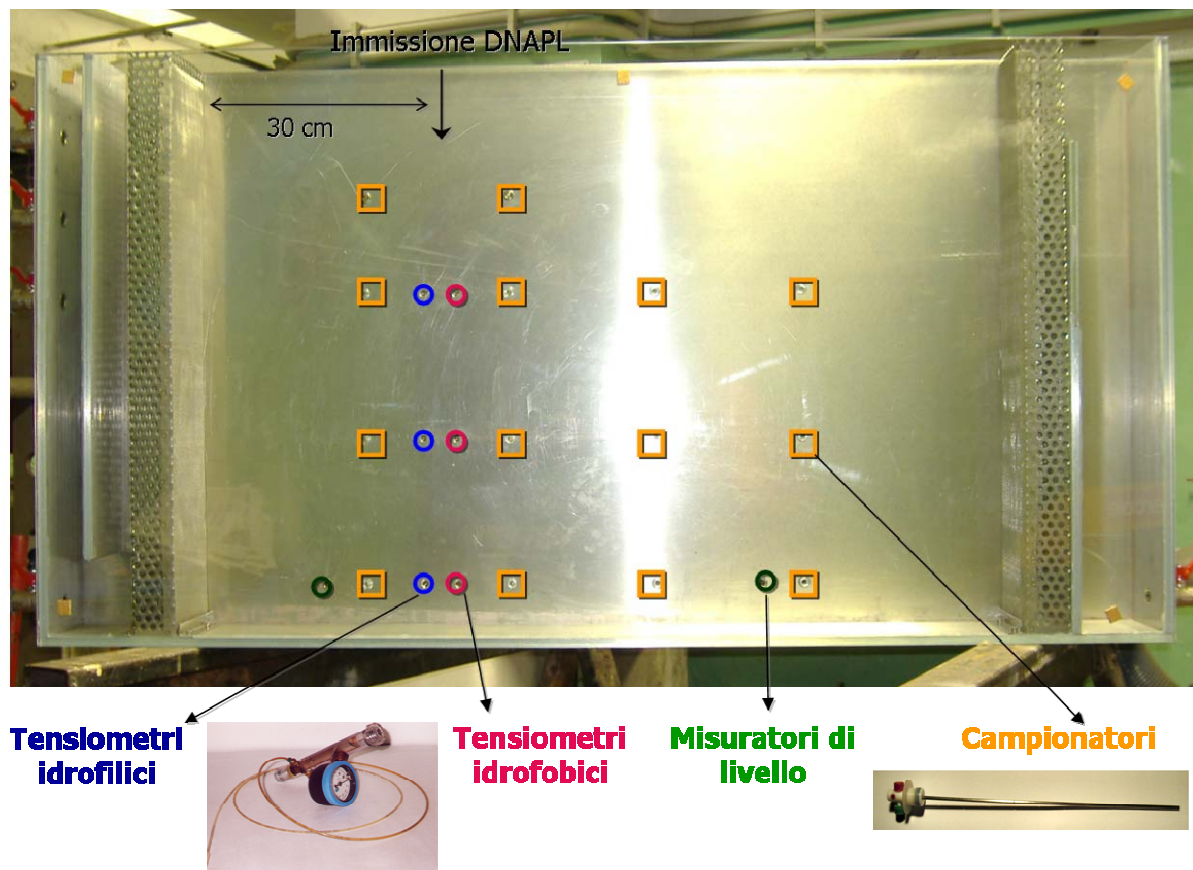


Figura 4.17: Localizzazione degli strumenti di misura e dei punti di campionamento.

Il flusso della falda è alimentato tramite una pompa ed è controllato attraverso due serbatoi, uno di monte e uno di valle. Il serbatoio di monte rappresenta la camera di immissione dell'acqua ed ha il compito di distribuire uniformemente i filetti fluidi lungo l'altezza per evitare le turbolenze e le perdite di carico che si sarebbero verificate immettendo direttamente

l'acqua nella vasca centrale, mentre quello di valle ha la funzione di camera di raccolta. Nel serbatoio di valle è presente uno stramazzo di altezza regolabile per poter operare con tre diversi spessori della zona satura. Fissato dunque il livello idrico a valle, e regolando quello di monte attraverso il grado di apertura delle valvole in esso presenti, è possibile simulare la presenza di diversi gradienti idraulici (Figura 4.18).

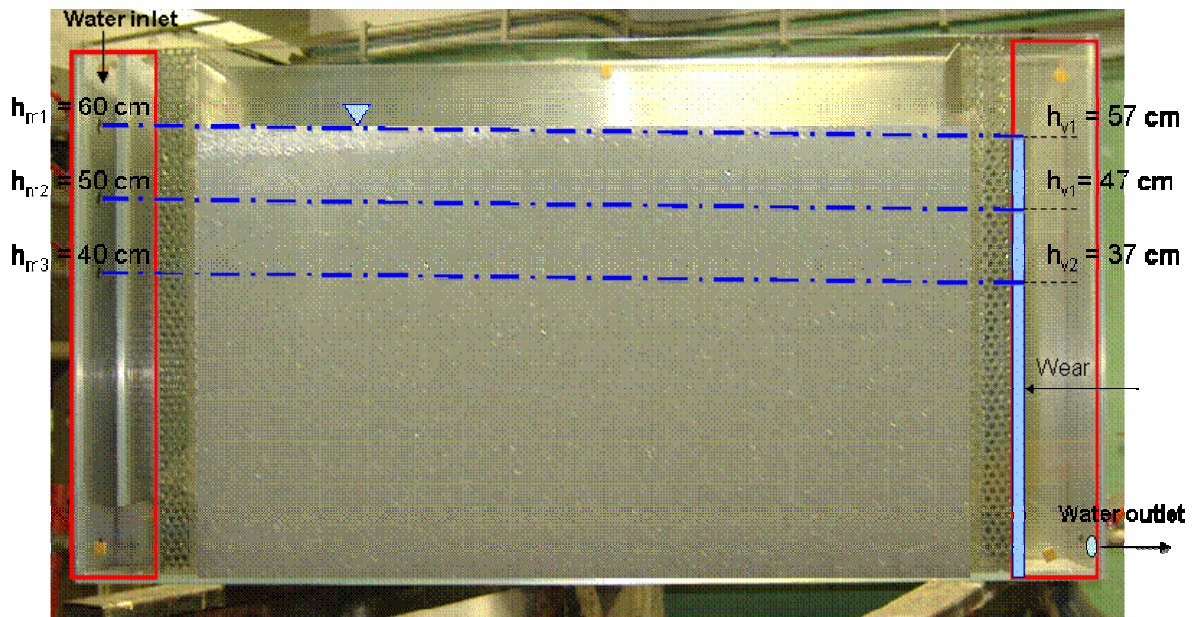


Figura 4.18: Funzionamento idraulico

I due serbatoi sono separati dal corpo centrale tramite un sistema, formato dall'accoppiamento di una rete metallica, che distribuisce uniformemente le linee di flusso per garantire l'instaurarsi del moto uniforme, e di una lamiera forata, che ha il compito di sostenere il carico dovuto al materiale di riempimento (Figura 4.19). All'interno della lamiera forata la presenza di ghiaia consente l'instaurarsi di condizioni di moto uniforme.

Il dispositivo di sversamento del DNAPL (Figura 4.20) consente di operare un'immissione a carico costante, per simulare lo sversamento da un serbatoio con altezza costante di contaminante, oppure a carico variabile, per simulare condizioni di infiltrazione naturale.

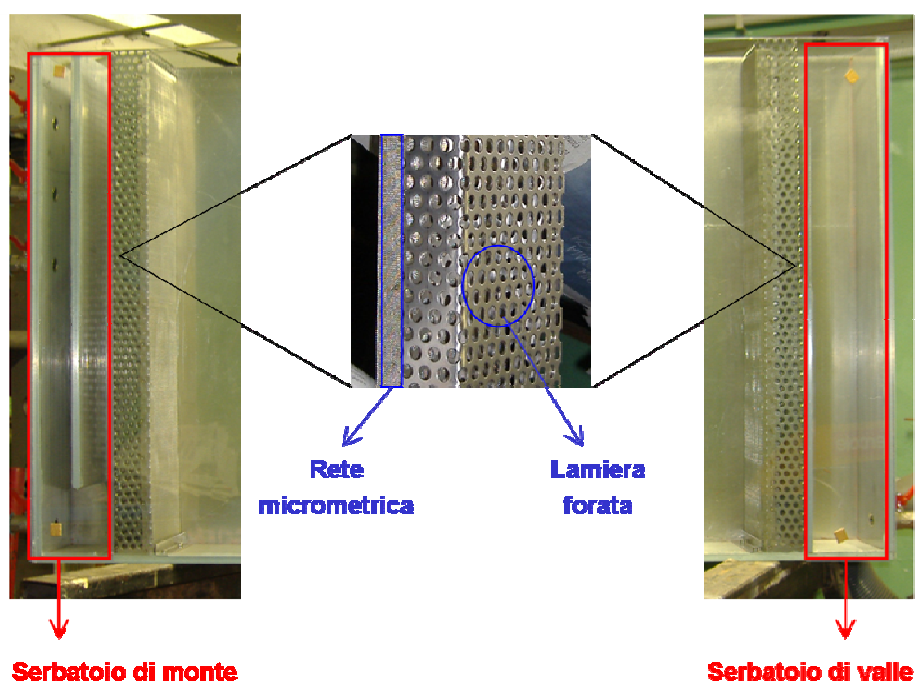


Figura 4.19 Particolari dei serbatoi

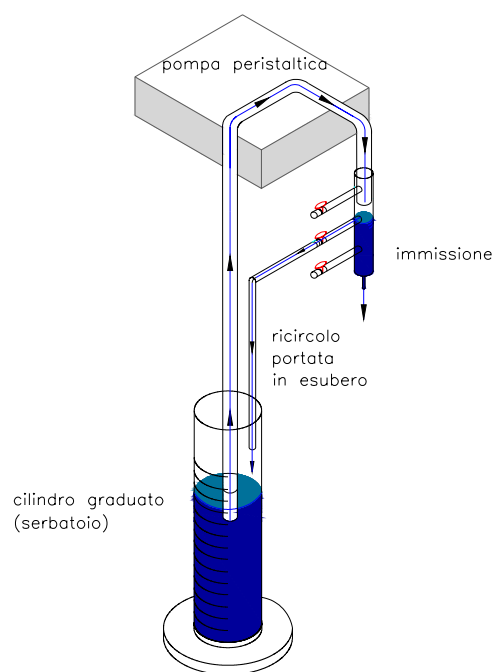
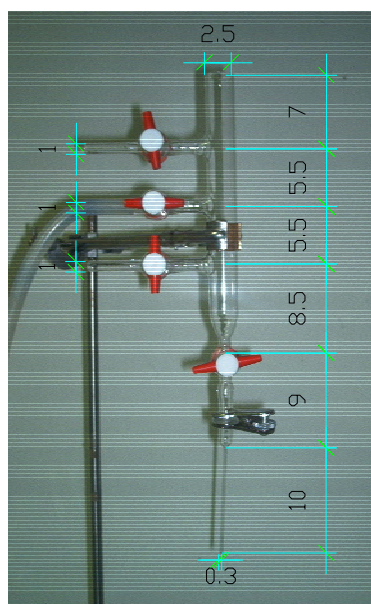


Figura 4.20: Dispositivo di immissione del DNAPL e funzionamento

4.5. Materiali

Sono stati individuati, compatibilmente con la possibilità di utilizzare l'analisi delle immagini, i materiali idonei alla sperimentazione, analizzando diverse soluzioni per il mezzo poroso, per l'inquinante, e per il tracciante, e valutandone la compatibilità con le attività di manipolazione, al fine di garantire un adeguato livello di sicurezza e protezione durante la realizzazione degli esperimenti.

4.5.1. II DNAPL

I principali DNAPLs (TCE, PCE, TCA etc.) sono altamente tossici e volatili e costituiscono dunque un rischio non trascurabile per la salute. Il loro utilizzo in attività sperimentali, inoltre, comporta la produzione di elevati quantitativi di effluenti che devono essere opportunamente trattati e smaltiti. Per tali motivi è stato individuato un composto a bassa tossicità, appartenente alla classe degli idrofluoroeteri (HFEs). Tali composti trovano largo impiego, nelle lavorazioni industriali come fluidi refrigeranti, e costituiscono una valida alternativa alle sostanze ODS (ozone depleting substances). Per la loro stabilità chimica e termica e la non infiammabilità sono comunemente impiegati nei processi di trasferimento del calore in sostituzione dei CFC. La bassa viscosità e l'elevata densità li rendono utilizzabili in una vasta gamma di applicazioni di lavaggio industriale, dal settore elettronico alla meccanica di precisione.

La scelta DNAPL da utilizzare nella sperimentazione è stata fatta in base alle caratteristiche chimico-fisiche dei composti HFE valutando quelle proprietà che determinano significativamente il comportamento di migrazione nei mezzi porosi in presenza della fase acquosa e gassosa, come la densità, la viscosità e la tensione interfacciale. Il composto utilizzato nella sperimentazione è HFE-7100 ($C_4F_9OCH_3$ 1-metossi-nonafluoro-butano) per le caratteristiche fisiche simili al TCE (Tabella 4.4), il quale è stato ampiamente utilizzato in passato in attività industriali e la cui presenza è stata riscontrata in numerosi siti contaminati da DNAPLs.

Proprietà	HFE 7100	TCE	PCE	Water
Formula chimica	C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₂ HC ₁₃	C ₂ Cl ₄	H ₂ O
Densità (g/cm ³)	1.5	1.464	1.623	1.000
Viscosità relativa (centipoise)	0.60	0.59	0.90	1.000
Tensione superficiale (mN/m)	13.60	29.30	31.30	71.75
Tensione interfacciale (mN/m)	35.59	34.50	44.40	None
Coefficiente di scala β_{NW}	2.044	2.109	1.639	1.000
Pressione di vapore (kPa)	28	7.73	2.13	2.34
Solubilità in acqua	12	1 100	150	None

CAPITOLO 5

STUDIO SPERIMENTALE SUL PROCESSO DI MIGRAZIONE DELLA FASE SEPARATA

La conoscenza del processo di migrazione dei DNAPLs in fase separata costituisce un aspetto di primaria importanza nell'ambito di procedure di caratterizzazione e di bonifica di siti contaminati da parte di tali inquinanti. Uno dei problemi maggiori incontrati nella fase di caratterizzazione di siti contaminati da DNAPL risulta, infatti, l'individuazione delle sorgenti secondarie di contaminazione.

Qualunque approccio alla bonifica deve prevedere l'identificazione delle sorgenti di contaminazione e la valutazione delle modalità di migrazione di tali contaminanti nei suoli e nelle falde, in presenza di stratificazioni, eterogeneità del mezzo e per differenti condizioni al contorno, come ad esempio le modalità di rilascio dell'inquinante e le caratteristiche idrogeologiche del sito. Considerata la difficoltà intrinseca nella caratterizzazione sperimentale diretta in campo di sorgenti sotto forma di DNAPL, i risultati di sperimentazioni condotte in laboratorio, in condizioni controllate, possono essere un valido aiuto nell'interpretazione di fenomeni a larga scala.

A tale scopo, sono stati condotti diversi esperimenti per studiare la migrazione dei DNAPL nei mezzi porosi saturi, in presenza di stratificazioni e per differenti valori del gradiente idraulico dell'acquifero, che hanno portato a definire, attraverso la misura delle saturazioni delle fasi fluide presenti, le caratteristiche del moto, i percorsi e le velocità di migrazione del contaminante, l'influenza del gradiente idraulico sulle velocità, sulla direzione del corpo di migrazione, sulla formazione della fase residua e sui volumi di suolo contaminato. Tali aspetti consentono una maggiore comprensione del processo di migrazione e dei parametri che

maggiormente lo influenzano e permettono di valutare le conseguenze che interventi di risanamento, basati sulla variazione del flusso idrico sotterraneo e sulla velocità delle acque di falda, possono avere sulla distribuzione della contaminazione e sulle sue variazioni nel tempo.

Le informazioni ricavate da attività sperimentali a scala ridotta ed in condizioni controllate permettono, inoltre, di valutare i limiti dei comuni modelli di simulazione numerica e la loro attitudine a riprodurre il comportamento reale al variare delle condizioni al contorno.

5.1. Descrizione delle condizioni operative

Tutti gli esperimenti di migrazione sono stati condotti tenendo inalterati la configurazione geometrica del mezzo poroso e delle lenti a bassa permeabilità, i quantitativi e le modalità di rilascio del contaminante e variando opportunamente il gradiente idraulico (Figura 5.1). Per impedire la formazione di bolle d'aria all'interno del mezzo, il riempimento è stato effettuato in condizioni di saturazione ed il mezzo poroso è stato introdotto per strati successivi di circa 0.5 cm attraverso un sistema mobile di immissione che percorre periodicamente tutta la lunghezza della vasca. Il DNAPL è stato introdotto al di sotto della superficie piezometrica a circa 11 cm dalla lente a bassa permeabilità attraverso il sistema di immissione descritto nel par. 4.6. Il capillare di immissione è stato opportunamente circondato da uno strato di materiale a granulometria fine per impedire la risalita del DNAPL lungo le pareti. L'infiltrazione in tutti gli esperimenti è stata condotta a carico costante mantenendo un livello di circa 20 cm di DNAPL nel tubo di immissione. Il quantitativo totale immesso è stato di 2 litri.

Sono stati condotti tre esperimenti con diversi valori del gradiente idraulico:

- $i=0$ (condizioni idrostatiche);
- $i=0.04$;
- $i=0.08$

In Tabella 5.1 si riportano i parametri idraulici relativi ai tre esperimenti

L'esperimento in assenza di gradiente idraulico consente di studiare il processo di migrazione in condizioni idrostatiche, di valutare l'effetto delle stratificazioni sul comportamento di migrazione, e l'influenza delle forze gravitazionali, viscosi e capillari sul percorso dell'inquinante. Gli altri esperimenti, invece, permettono di valutare l'influenza del gradiente idraulico e di un aumento nella velocità di filtrazione delle acque sotterranee sul processo di migrazione e di formazione delle sorgenti. In particolare la scelta di utilizzare anche gradienti e velocità maggiori di quelle presenti negli acquiferi naturali, consente di valutare le

conseguenze che azioni di pompaggio, messe in atto per l'approvvigionamento idropotabile o per interventi di bonifica (pump and treat), possono avere sulla migrazione dei DNAPLs e sul processo di formazione delle sorgenti.

In tutti gli esperimenti sono si è proceduto a :

1. valutare il processo di migrazione attraverso il monitoraggio della saturazione, misurata utilizzando la procedura di analisi di immagine elaborata e descritta nel cap. 4:
2. analizzare i percorsi e le velocità di migrazione del DNAPL;
3. analizzare la direzione del corpo di migrazione e gli effetti dispersivi;
4. analizzare il processo di formazione delle sorgenti e valutare i quantitativi di DNAPL residuo e di suolo contaminato.

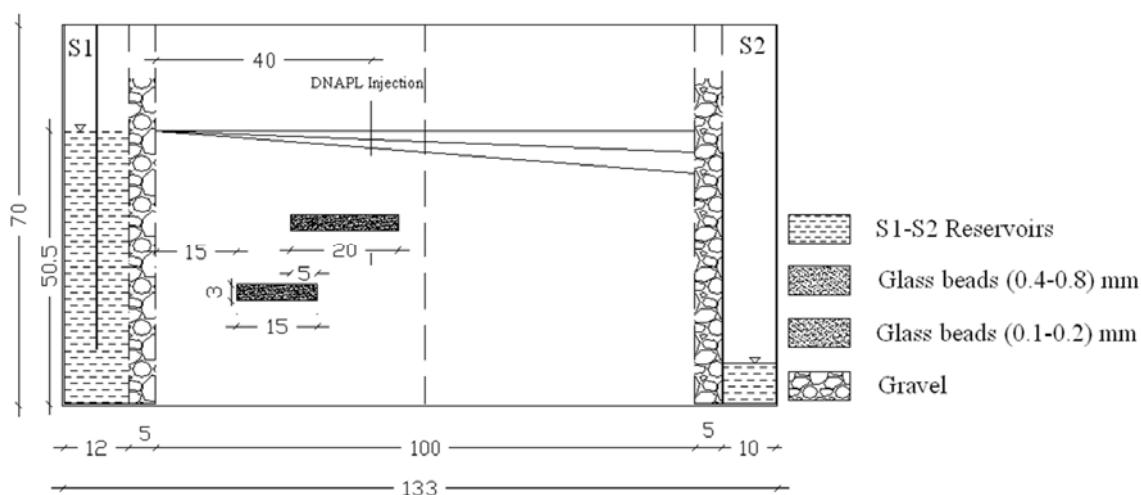


Figura 5.1: Configurazione utilizzata per la realizzazione degli esperimenti di migrazione del DNAPL

Parametri	$i=0.00$	$i=0.04$	$i=0.08$
Portata (l/h)	0	21.0	40
Conducibilità idraulica (cm/s)		0.24	0.24
Velocità di Darcy (cm/s)		$8.53 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$
Velocità effettiva (cm/s)		$2.20 \cdot 10^{-2}$	$4.73 \cdot 10^{-2}$
Permeabilità intrinseca (cm ²)		$2.45 \cdot 10^{-6}$	$2.45 \cdot 10^{-6}$
Porosità	0.338	0.338	0.388
Volume di DNAPL iniettato (l)	2	2	2

Tabella 5.1: Parametri idraulici relativi alle tre prove ($i=0.00$, $i=0.04$, $i=0.08$)

5.2. Migrazione in condizioni idrostatiche

Lo studio della migrazione della fase separata in condizioni idrostatiche, pur non rappresentando una condizione che realisticamente si verifica nelle applicazioni pratiche, consente di studiare l'effetto delle stratificazioni e l'influenza delle forze gravitazionali, viscosi e capillari sul percorso dell'inquinante ed è, inoltre, utile per valutare, attraverso i confronti con le prove in presenza di gradiente, l'effetto del movimento della falda sulla migrazione del DNAPL. Si riporta in Figura 5.2 la configurazione geometrica utilizzata.

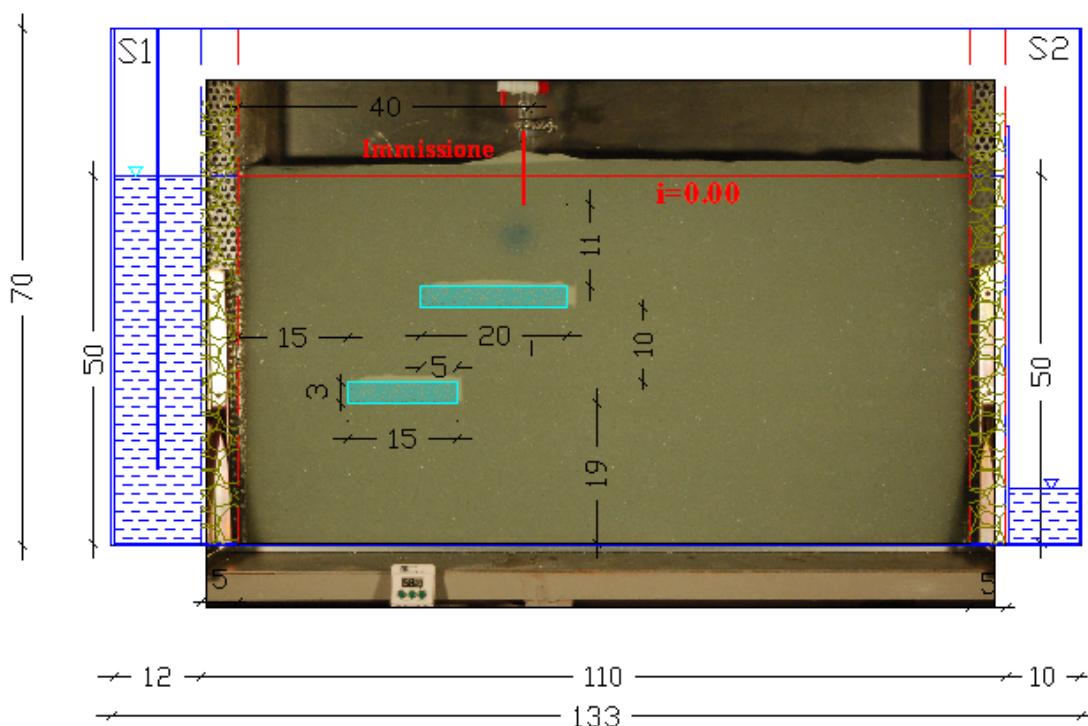


Figura 5.2: Configurazione geometrica e condizioni al contorno

Il DNAPL (2 litri) viene immesso a circa 5 cm al di sotto della superficie piezometrica, utilizzando il dispositivo descritto nel par.4.4, attraverso una pompa peristaltica, e il processo di infiltrazione e redistribuzione del contaminante è monitorato attraverso riprese e scatti fotografici ad intervalli di 5 secondi in condizioni di illuminazione uniforme (Figura 5.3). Le immagini digitali sono elaborate utilizzando la procedura di analisi di immagine, sviluppata e descritta nel cap. 4., per ottenere i valori di saturazione e studiare il processo di migrazione in tutti i suoi aspetti, con un elevato grado di accuratezza, garantito dalla scelta di un intervallo di discretizzazione di ampiezza pari a circa 1 cm. Si riportano in Tabella 5.2 le dimensioni dell'area di interesse utilizzata per le elaborazioni delle immagini e le caratteristiche di discretizzazione

adoperate per il calcolo delle saturazioni. I risultati delle elaborazioni sono riportati in Figura 5.4

Dimensioni AOI (pixels)	Dimensioni AOI (cm)	Dimensione di 1 pixel (cm)	Intervallo di discretizzazione k (pixels)	Intervallo di discretizzazione k (cm)
1275 x 705	91.50 x 50.95	0.072	15 x 15	1.08 x 1.08

Tabella 5.2: Parametri caratteristici dell'analisi di immagine

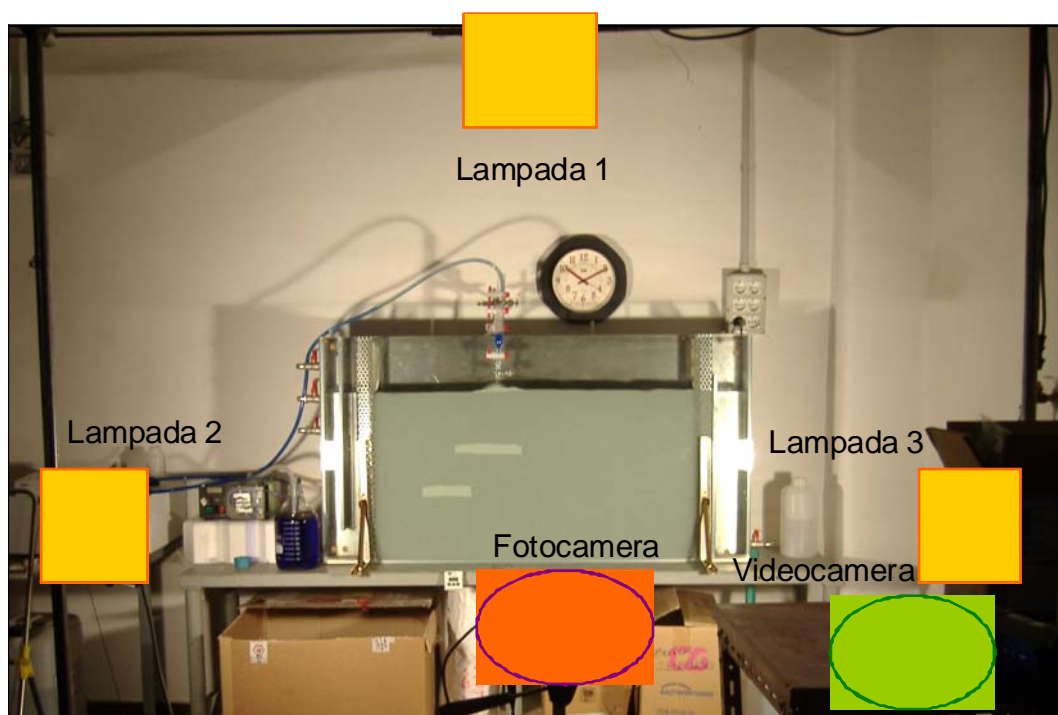
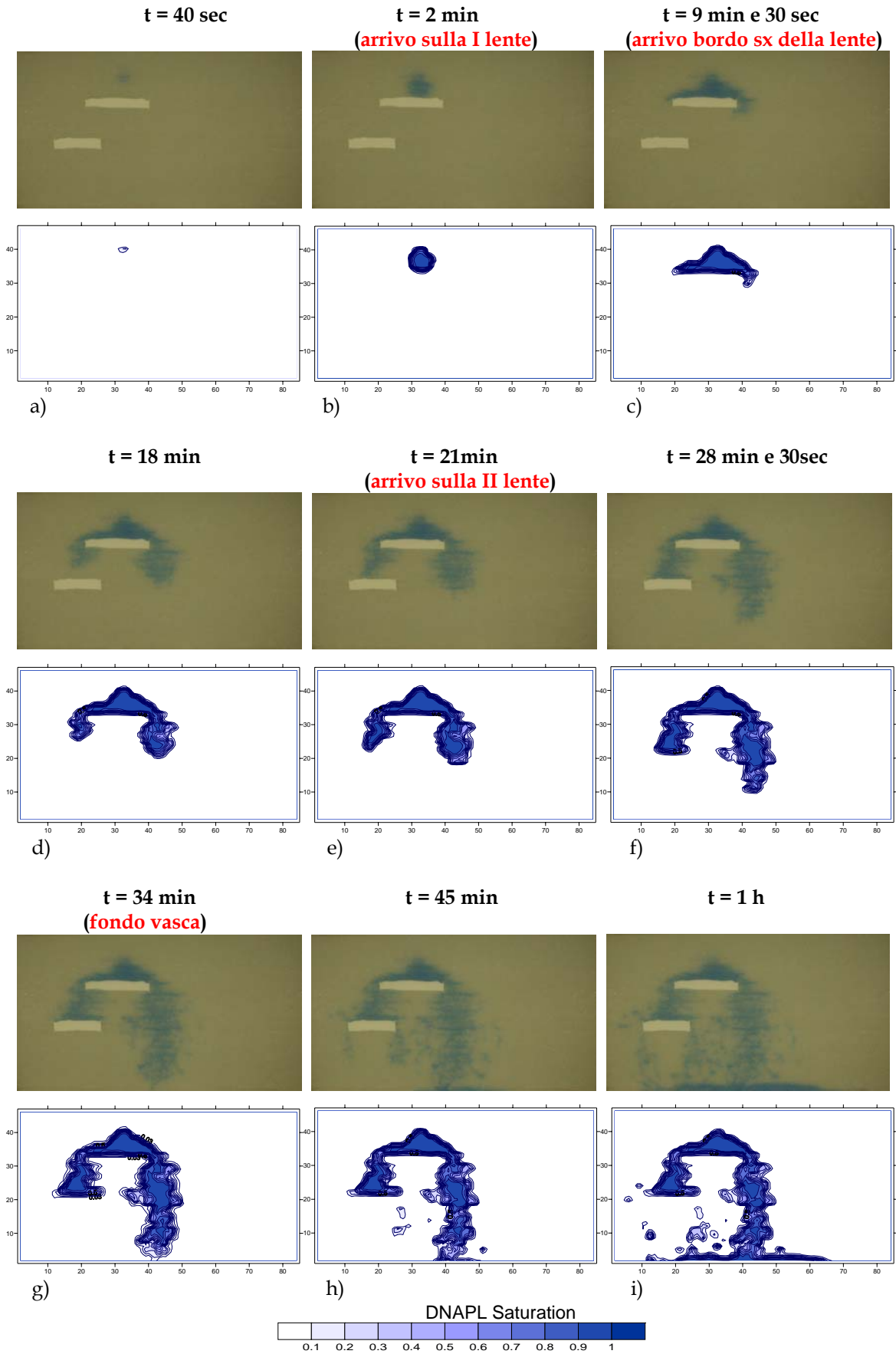


Figura 5.3: Apparato sperimentale, strumenti di illuminazione e di monitoraggio

5.2.1. Considerazioni e risultati

Nei primi istanti, la predominanza delle forze di pressione e delle forze capillari rispetto a quelle gravitazionali porta alla formazione di un corpo di migrazione circolare e ad una dispersione in tutte le direzioni (Figura 5.4b). Successivamente, quando il flusso gravitazionale diventa predominante, la migrazione orizzontale diventa trascurabile se confrontata con quella verticale, per cui il moto assume una componente prevalentemente verticale finché non si osserva l'accumulo del contaminante sulla lente a bassa permeabilità che agisce come barriera capillare arrestando il moto e sostenendo l'accumulo (Figura 5.4c). In prossimità delle stratificazioni, dunque, il DNAPL, non avendo un carico sufficiente a penetrarle, migra orizzontalmente separandosi in due corpi distinti.



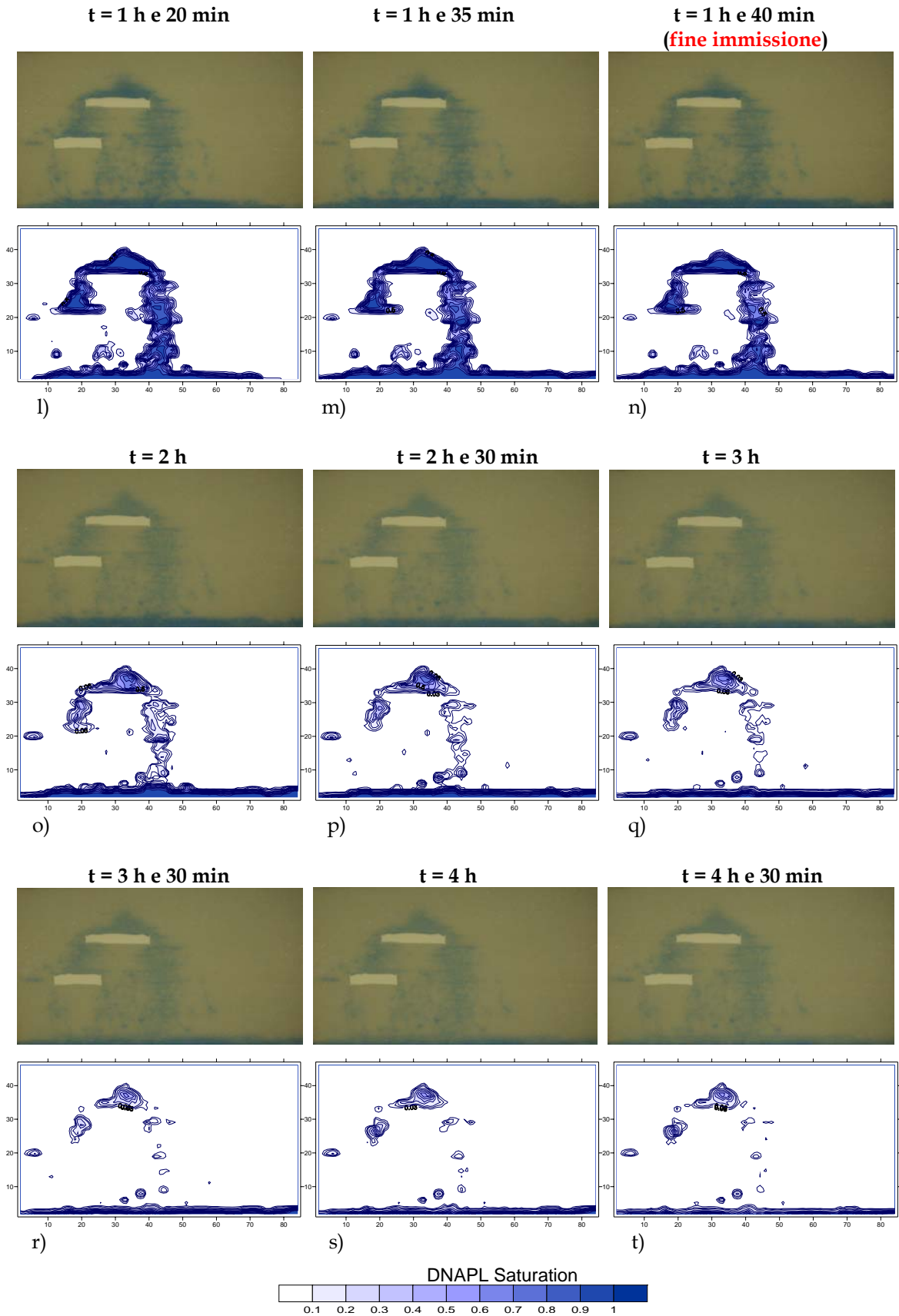


Figura 5.4: Immagini digitali e profili di saturazione (prova con gradiente $i=0.00$)

Il processo di infiltrazione cessa dopo circa 1 ora e 40 minuti, successivamente si osserva una lenta redistribuzione del contaminante, della durata di circa 2 ore, che si approfondisce fino ad accumularsi sul fondo (Figura 5.4n-t), lasciando indietro zone di DNAPL immobile alla saturazione residua, che costituiscono sorgenti di contaminazione a lento e persistente rilascio per le acque di falda. E' possibile notare, durante la migrazione del DNAPL, in particolare durante il processo di redistribuzione del contaminante, quando l'energia a disposizione per lo spostamento è minore, la formazione di percorsi preferenziali di migrazione riconducibili ad un processo di fingering. Tale circostanza è dovuta in parte alle eterogeneità presenti nel mezzo poroso, ed in parte alla bassa energia a disposizione per la migrazione, che consente al DNAPL di penetrare soltanto nei pori di maggiori dimensioni.

Sono stati valutati dunque sia gli aspetti relativi alla formazione delle sorgenti, sia quelli relativi ai fenomeni dispersivi e di fingering ed è stato calcolato, al termine del processo di redistribuzione del contaminante, il quantitativo di DNAPL alla saturazione residua e il volume di suolo da esso occupato. Tali aspetti risultano importanti, soprattutto se confrontati con quelli relativi alle prove in presenza di gradiente idraulico, per valutare come l'incremento nelle velocità di filtrazione delle acque sotterranee possa modificare le caratteristiche delle sorgenti e la loro estensione. Per individuare la fine del processo di redistribuzione del contaminante sono state analizzate le differenze nei valori di saturazione misurati ad intervalli successivi a partire dalle immagini digitali. Quando non si osservano variazioni significative nei valori delle saturazioni si può ritenere terminato il processo di redistribuzione del DNAPL, che si troverà dunque immobile ed intrappolato nei pori al valore di saturazione residua (Figura 5.4t). La quantità di DNAPL residuo è stata calcolata per unità di spessore del mezzo poroso, a partire dai valori di saturazione misurati attraverso l'analisi dell'immagine, considerando la porosità del mezzo di riempimento. Un quantitativo di DNAPL a saturazione residua pari a circa 6 ml per 1cm di profondità determina la contaminazione di circa 315 cm² di suolo (Tabella 5.3).

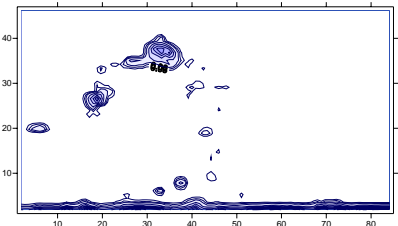
	Tempo	DNAPL residuo (ml/cm)	Suolo contaminato (cm ²)
	4 h 30 min	5.9	315.4

Tabella 5.3: Quantitativi di DNAPL residuo e di suolo contaminato

I fenomeni dispersivi e di fingering sono stati valutati analizzando gli andamenti delle saturazioni lungo la direzione principale del corpo di migrazione che, in assenza di gradiente idraulico, risulta prevalentemente verticale (Figura 5.5). L'elevata variabilità nei valori di saturazione è da attribuire ai fenomeni dispersivi che portano il DNAPL a disperdersi nella direzione ortogonale all'asse principale di migrazione. Tale effetto è visibile anche dalle immagini non elaborate che mostrano percorsi tortuosi di migrazione ed è tanto più evidente al procedere dell'infiltrazione e durante la ridistribuzione, quando il contributo delle forze gravitazionali diminuisce. La bassa energia a disposizione per la migrazione verticale e la presenza di eterogeneità del mezzo determinano, dunque, la dispersione del contaminante ed il fingering.

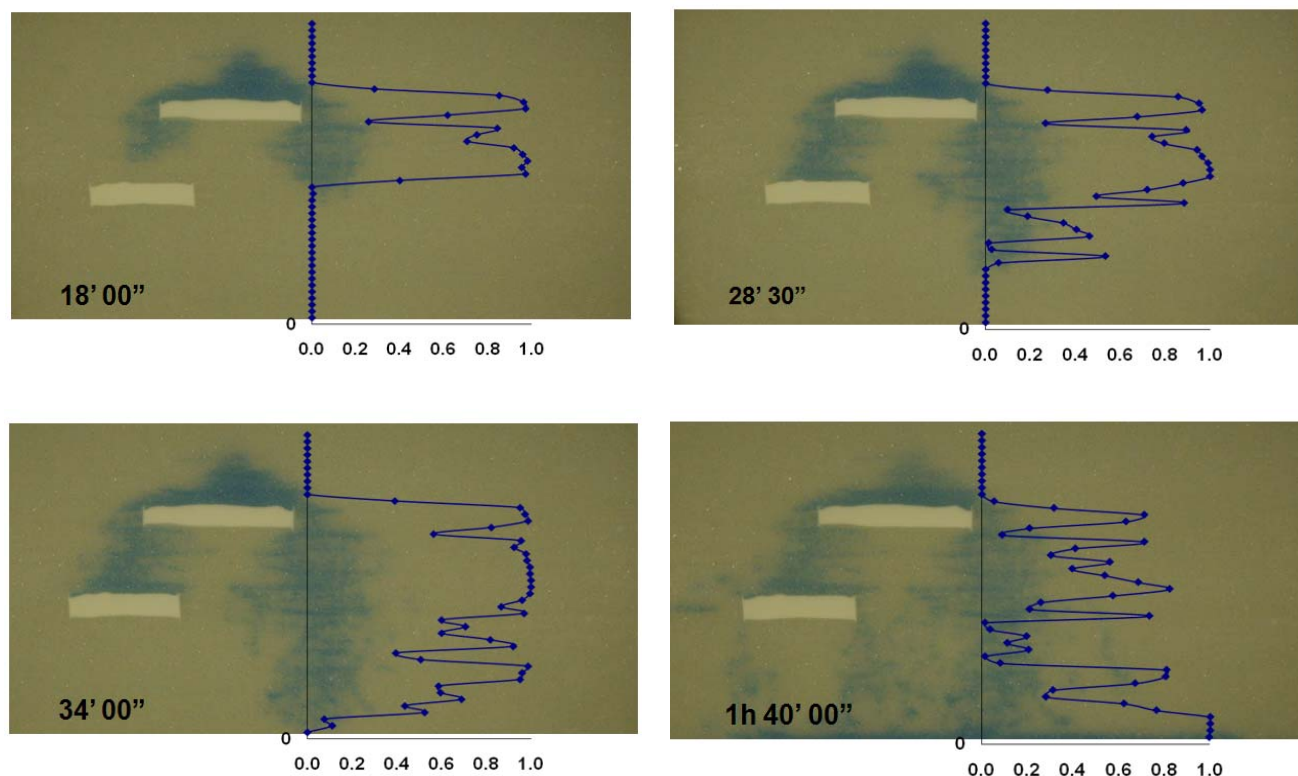
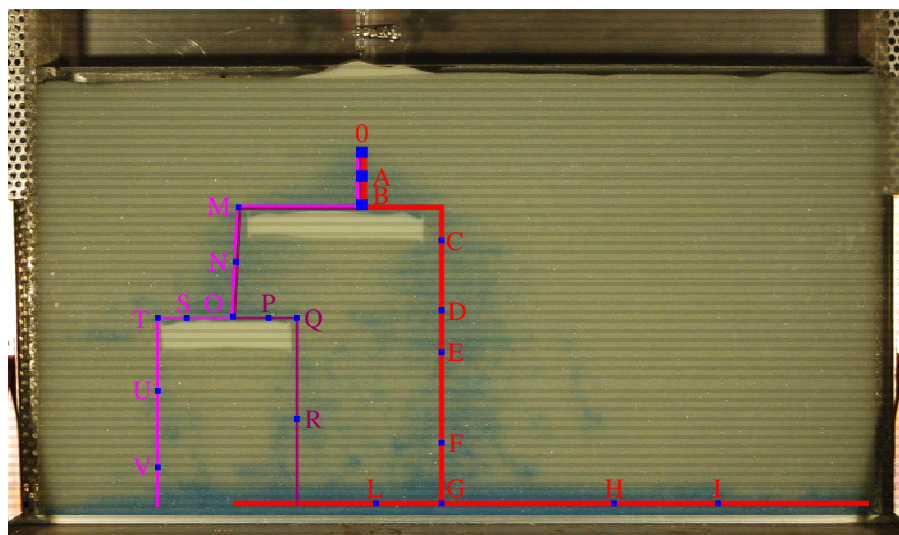


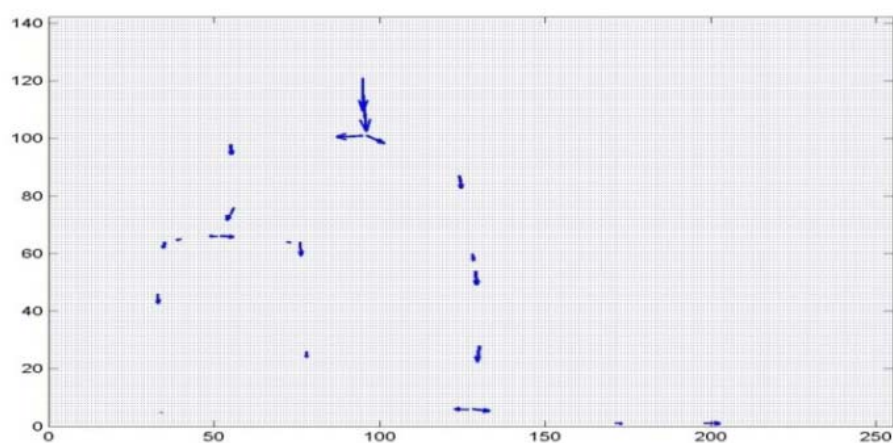
Figura 5.5: profili di saturazione lungo l'asse principale di migrazione a vari istanti temporali

Importanti informazioni si possono ricavare dalle velocità di migrazione del DNAPL, calcolate analizzando le posizioni assunte dal fronte di avanzamento dell'inquinante nel tempo. La presenza di lenti a bassa permeabilità e l'assenza di flusso idrico portano alla formazione di tre percorsi distinti di migrazione, lungo i quali sono state calcolate le componenti v_x e v_y delle velocità di migrazione della fase separata (Figura 5.6 e Tabella 5.4). Dall'analisi degli andamenti delle velocità durante il processo di migrazione, emerge l'importanza dei fenomeni dispersivi e

di fingering nel processo di migrazione dei DNAPL in assenza di un flusso idrico sotterraneo. Le direzioni e le intensità dei vettori di velocità risultano, infatti, molto variabili.



a)



b)

Figura 5.6: Percorsi di migrazione e vettori di velocità

Punti	V _x (cm/min)	V _y (cm/min)	V (cm/min)
Percorso 1			
0	0.000	-0.050	0.050
A	0.004	-0.055	0.055
B	0.023	-0.012	0.026
C	0.003	-0.019	0.019
D	0.002	-0.011	0.011
E	0.001	-0.021	0.021
F	-0.003	-0.025	0.025
G	0.023	-0.003	0.023
H	0.009	0.000	0.009
I	0.021	0.000	0.021
L	-0.018	0.000	0.018
Percorso 2			
M	0.001	-0.016	0.016
N	0.009	-0.019	0.021
O	0.016	-0.001	0.016
P	0.004	-0.000	0.004
Q	0.001	-0.021	0.021
R	0.000	-0.009	0.009
Percorso 3			
S	-0.006	-0.002	0.006
T	0.007	-0.007	0.010
U	0.000	-0.010	0.010
V	0.000	-0.000	0.000

Tabella 5.4: Velocità di migrazione del DNAPL

5.3. Migrazione in presenza di gradiente idraulico

Gli esperimenti condotti in presenza di un flusso idrico sotterraneo sono utili per valutare gli effetti del moto di filtrazione delle acque sotterranee sul processo di migrazione dei DNAPLs, sia nel caso di gradienti e velocità caratteristici dei degli acquiferi naturali, sia nel caso di velocità elevate che si verificano in prossimità di pozzi di emungimento, utilizzati per l'approvvigionamento idrico o per il trattamento delle acque emunte. Sono stati condotti, dunque, due esperimenti con diversi valori del gradiente idraulico per simulare questi differenti scenari. Si riportano in Figura 5.7 la configurazione geometrica utilizzata ed in Tabella 5.5 le caratteristiche idrauliche del sistema.

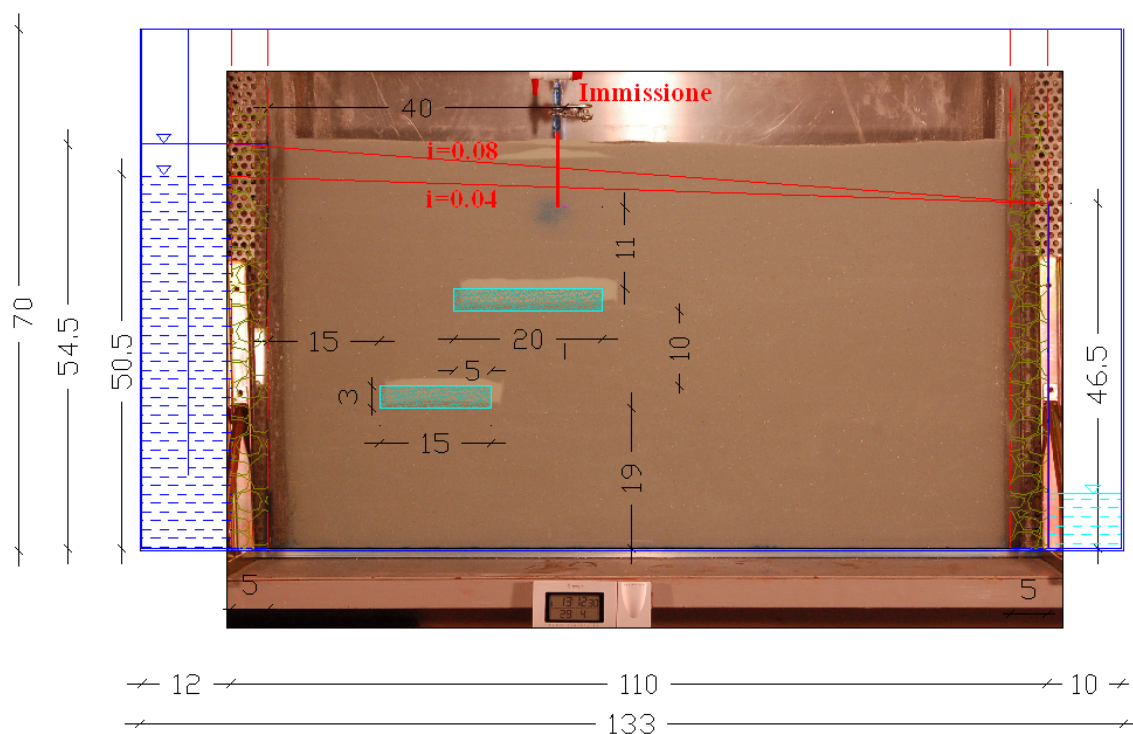


Figura 5.7 Configurazione geometrica e condizioni al contorno ($i=0.04$)

Parametri	$i=0.04$	$i=0.08$
Portata (l/h)	21.0	40
Conducibilità idraulica (cm/s)	0.24	0.24
Velocità di Darcy (cm/s)	$8.53 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$
Velocità effettiva (cm/s)	$2.20 \cdot 10^{-2}$	$4.73 \cdot 10^{-2}$
Permeabilità intrinseca (cm ²)	$2.45 \cdot 10^{-6}$	$2.45 \cdot 10^{-6}$
Porosità	0.338	0.388
Volume di DNAPL iniettato (l)	2	2

Tabella 5.5: Parametri idraulici e condizioni operative

Il flusso idrico viene creato attraverso un sistema di ricircolo delle acque fissando i livelli idrici a monte e a valle dell'apparato sperimentale secondo lo schema riportato in Figura 5.8. Il livello idrico nel serbatoio di monte è mantenuto costante una volta fissata la portata di acqua prelevata dal serbatoio di accumulo ed il grado di apertura delle valvole di regolazione

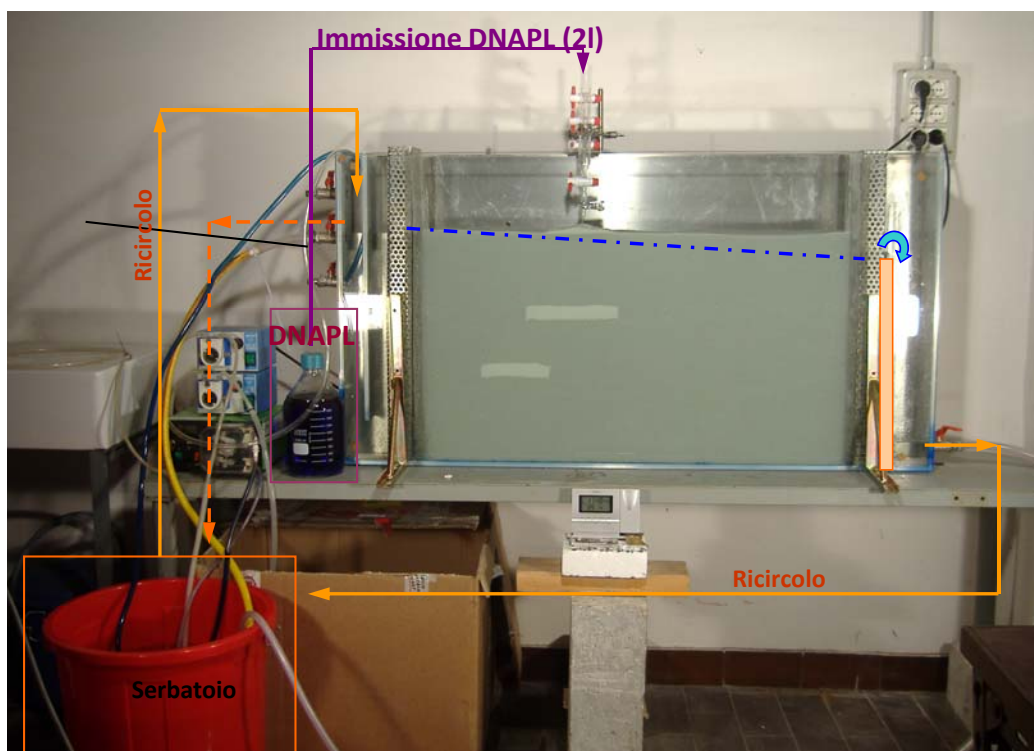


Figura 5.8: Apparato sperimentale e condizioni operative

Il DNAPL (2 litri) viene immesso a circa 11 cm al di sopra della lente a bassa permeabilità, e il processo di infiltrazione e redistribuzione del contaminante è monitorato attraverso riprese e scatti fotografici ad intervalli di 5 secondi in condizioni di illuminazione uniforme. I profili di saturazione sono ricostruiti attraverso l'elaborazione delle immagini utilizzando un intervallo di discretizzazione pari a circa 1 cm che consente di ottenere un elevato livello di dettaglio.

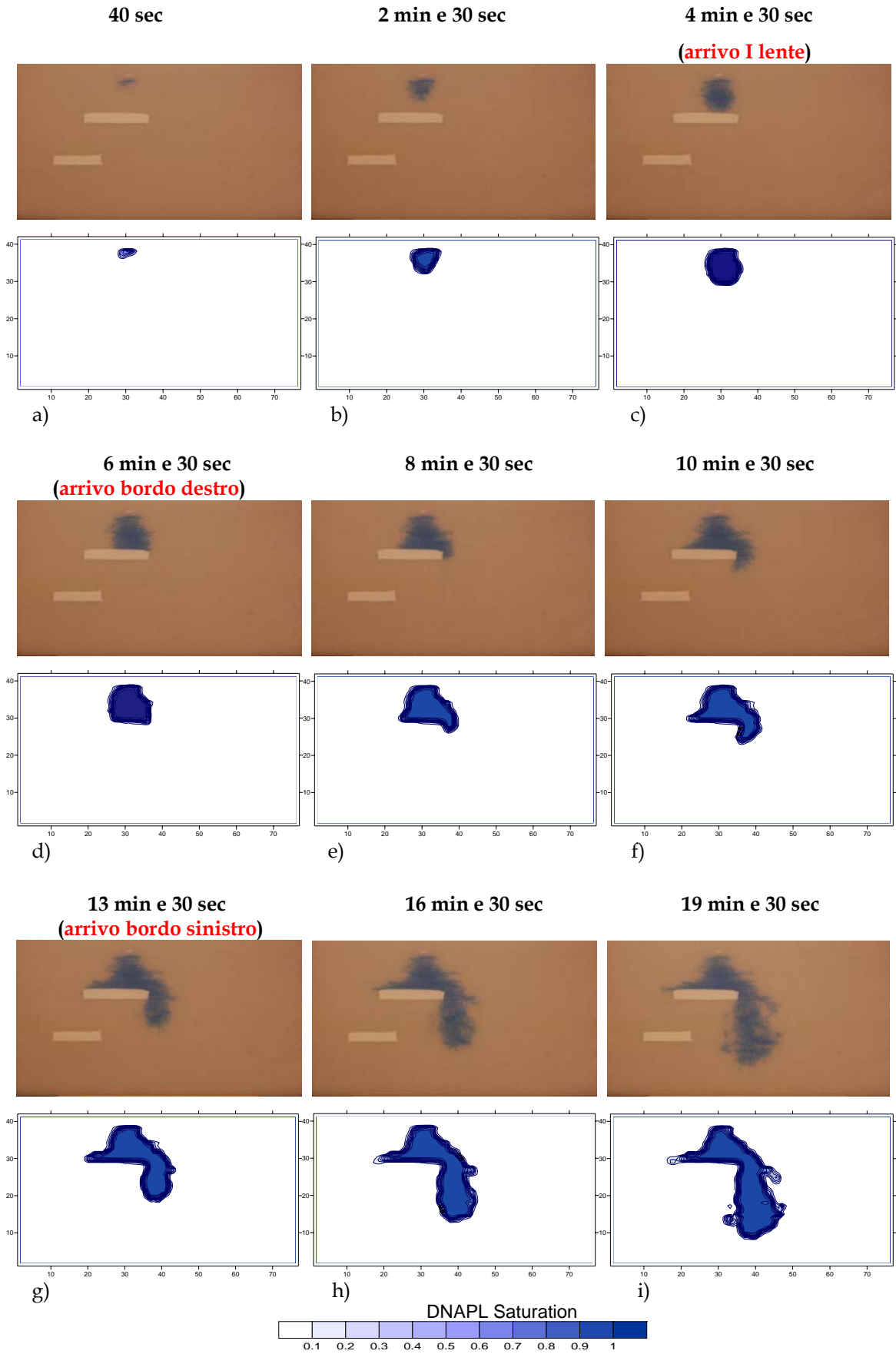
Si riportano in Tabella 5.6 le dimensioni dell'area di interesse utilizzata per le elaborazioni delle immagini e le caratteristiche di discretizzazione utilizzate per il calcolo delle saturazioni. I risultati delle elaborazioni sono riportati in Figura 5.9.

Prova	Dimensioni AOI (pixels)	Dimensioni AOI (cm)	Dimensione di 1 pixel (cm)	Intervallo di discretizzazione k (pixels)	Intervallo di discretizzazione k (cm)
i=0.04	1155x630	91.11 x 49.81	0.079	15 x 15	1.18 x 1.18
i=0.08	1270x690	87.02x48.53	0.068	15 x 15	1.03x1.03

Tabella 5.6: Parametri caratteristici dell'analisi di immagine applicata agli esperimenti condotti in presenza di gradiente idraulico

5.3.1. Considerazioni e risultati relativi all'esperimento con gradiente idraulico 0.04

Nei primi istanti, si osserva, come nel caso in assenza di gradiente, una migrazione sia orizzontale che verticale ed il corpo di migrazione assume una forma circolare espandendosi in tutte le direzioni (Figura 5.9a-c). Successivamente, quando il flusso gravitazionale diventa predominante, gli effetti della capillarità diventano trascurabili e la componente prevalente del moto risulta essere quella verticale. In prossimità della lente a bassa permeabilità il DNAPL inizia ad accumularsi e a migrare orizzontalmente nel verso del moto della falda (Figura 5.9d-f) non avendo un carico sufficiente alla penetrazione all'interno del materiale a grana fine. Al termine del processo di infiltrazione della durata di circa 1 ora (Figura 5.9q), si osserva una ridistribuzione del contaminante ed un ulteriore approfondimento con la formazione di zone a saturazione residua. Durante il processo di ridistribuzione del contaminante, della durata di circa 40 minuti, si osservano fenomeni dispersivi e di fingering dovuti alla eterogeneità del mezzo e alla minore energia a disposizione per la migrazione, anche se in misura minore rispetto all'esperimento condotto in assenza di gradiente idraulico. Anche in questo caso sono stati valutati gli aspetti relativi alla formazione delle sorgenti, calcolando i quantitativi di DNAPL residuo e di suolo contaminato (Tabella 5.7), e quelli relativi ai fenomeni dispersivi e di fingering attraverso la ricostruzione dei profili di saturazione lungo l'asse principale di migrazione (Figura 5.10). La presenza del flusso idrico favorisce il processo di drenaggio e di imbibizione, durante il quale l'acqua torna ad occupare lo spazio dei pori precedentemente invaso dal DNAPL, e riduce la dispersione del contaminante, comportando una riduzione dell'estensione delle sorgenti, della saturazione residua e dei volumi di suolo contaminato (Tabella 5.7). Il corpo di migrazione risulta abbastanza compatto e non si osservano variazioni significative delle saturazioni lungo l'asse di migrazione (Figura 5.10). La presenza di un flusso idrico sembra, dunque, favorire la penetrazione del DNAPL anche nei pori di minori dimensioni.



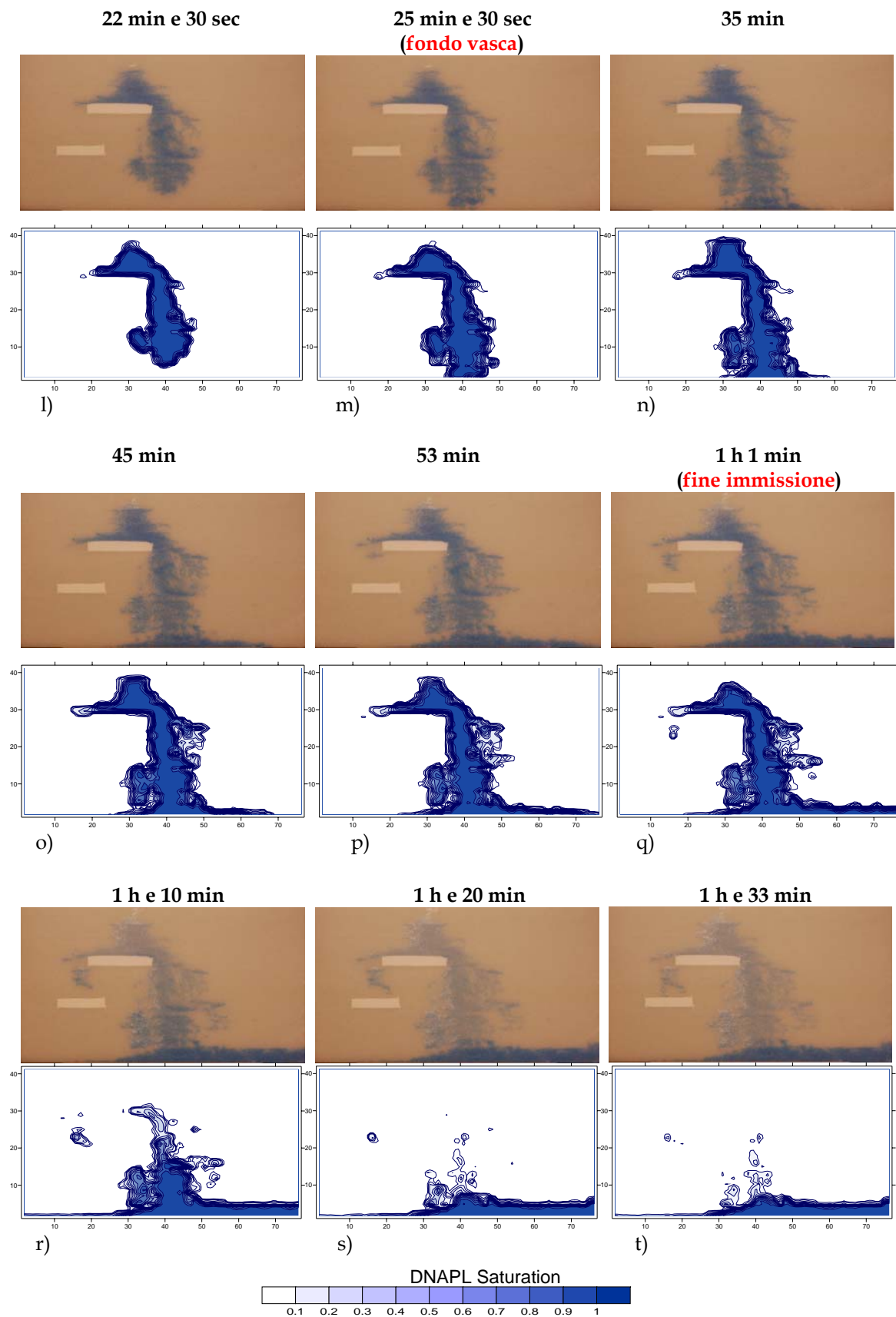


Figura 5.9: Immagini digitali e profili di saturazione ($i=0.04$)

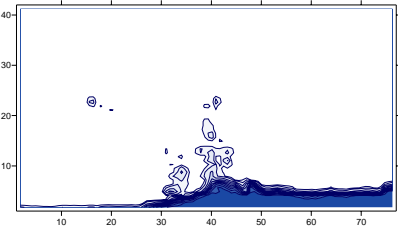
	Tempo	DNAPL residuo (ml/cm)	Suolo contaminato (cm ²)
	1 h 33 min	3.4	156.8

Tabella 5.7: Quantitativi di DNAPL residuo e di suolo contaminato ($i=0.04$)

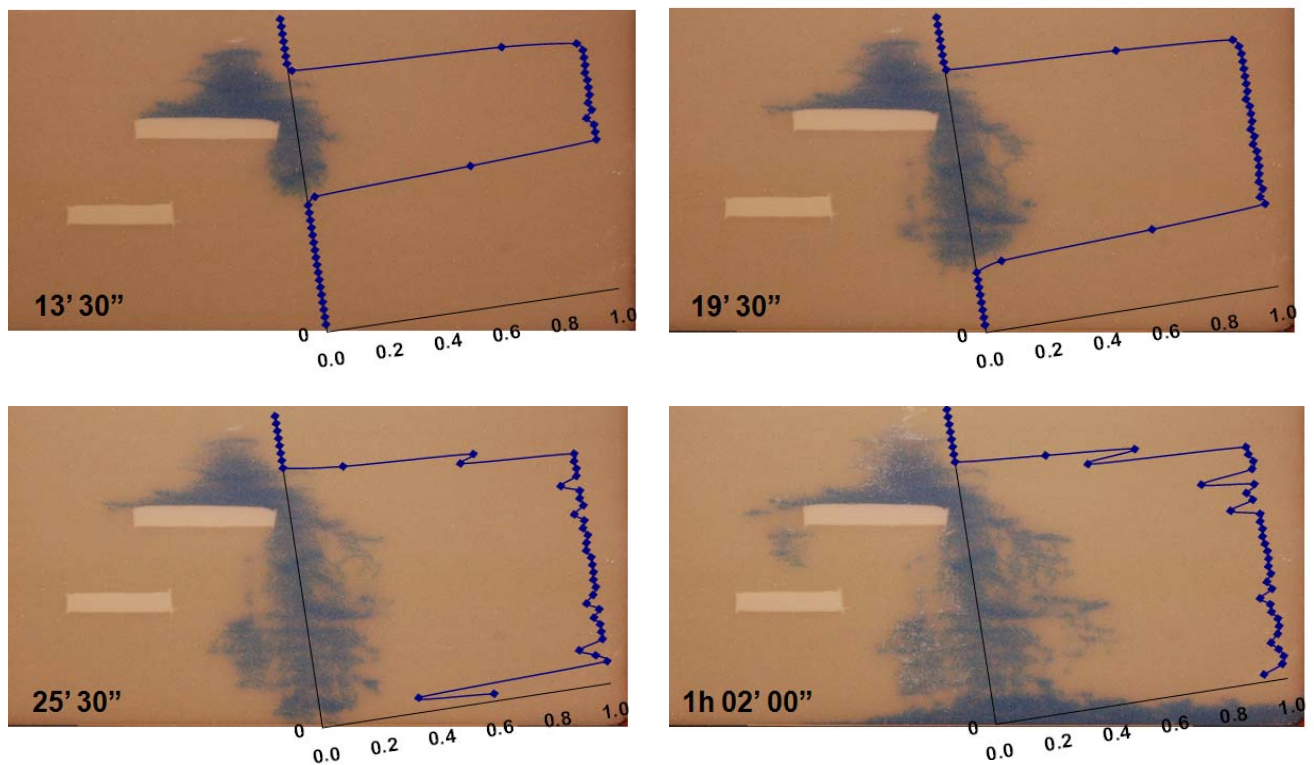
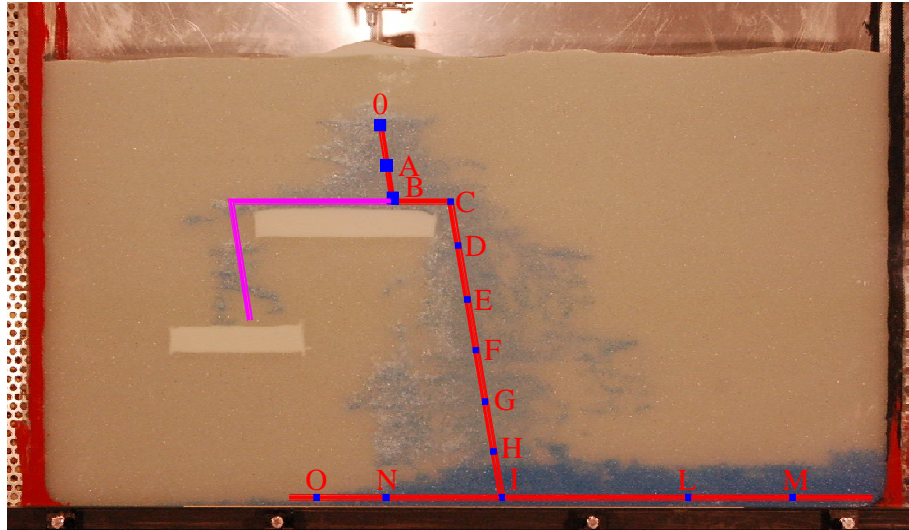


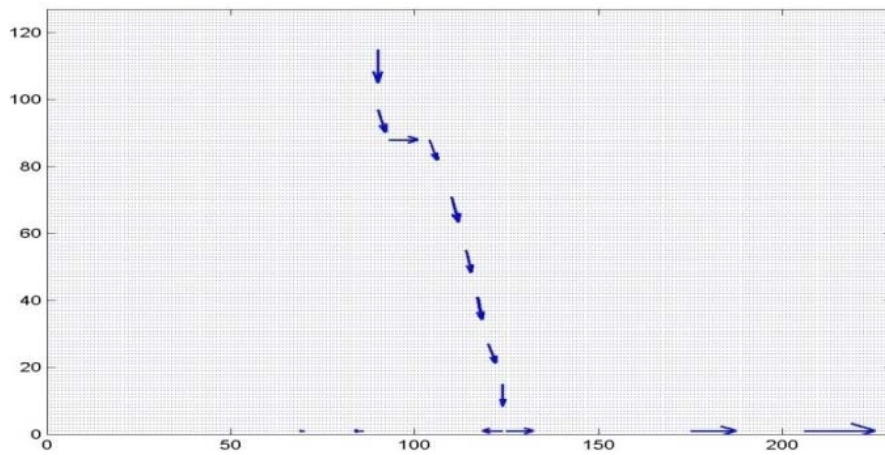
Figura 5.10: Profili di saturazione lungo l'asse principale di migrazione a vari istanti temporali

La presenza del gradiente idraulico, e dunque di un moto di filtrazione delle acque, incrementa la velocità di infiltrazione e redistribuzione del contaminante e riduce gli effetti dispersivi durante il moto. Analizzando le velocità di migrazione del contaminante, infatti, si osservano dei valori assoluti più elevati rispetto all'esperimento condotto in assenza di gradiente, e direzioni ben definite. Si riportano in Figura 5.11 ed in Tabella 5.8 il percorso di migrazione e le componenti v_x e v_y dei vettori di velocità. La presenza del gradiente idraulico determina anche uno spostamento del corpo di migrazione nel verso del flusso idrico. Sperimentalmente tale influenza sulla direzione principale del moto della fase separata, può essere quantificata attraverso l'angolo di rotazione dell'asse principale di migrazione,

individuato attraverso i punti baricentrici del fronte di avanzamento del contaminante, rispetto all'asse verticale, che rappresenta la direzione del corpo di migrazione in condizioni idrostatiche. Nell'esperimento condotto in presenza di gradiente idraulico pari a 0.04 l'angolo di rotazione risulta pari a 11°.



a)



b)

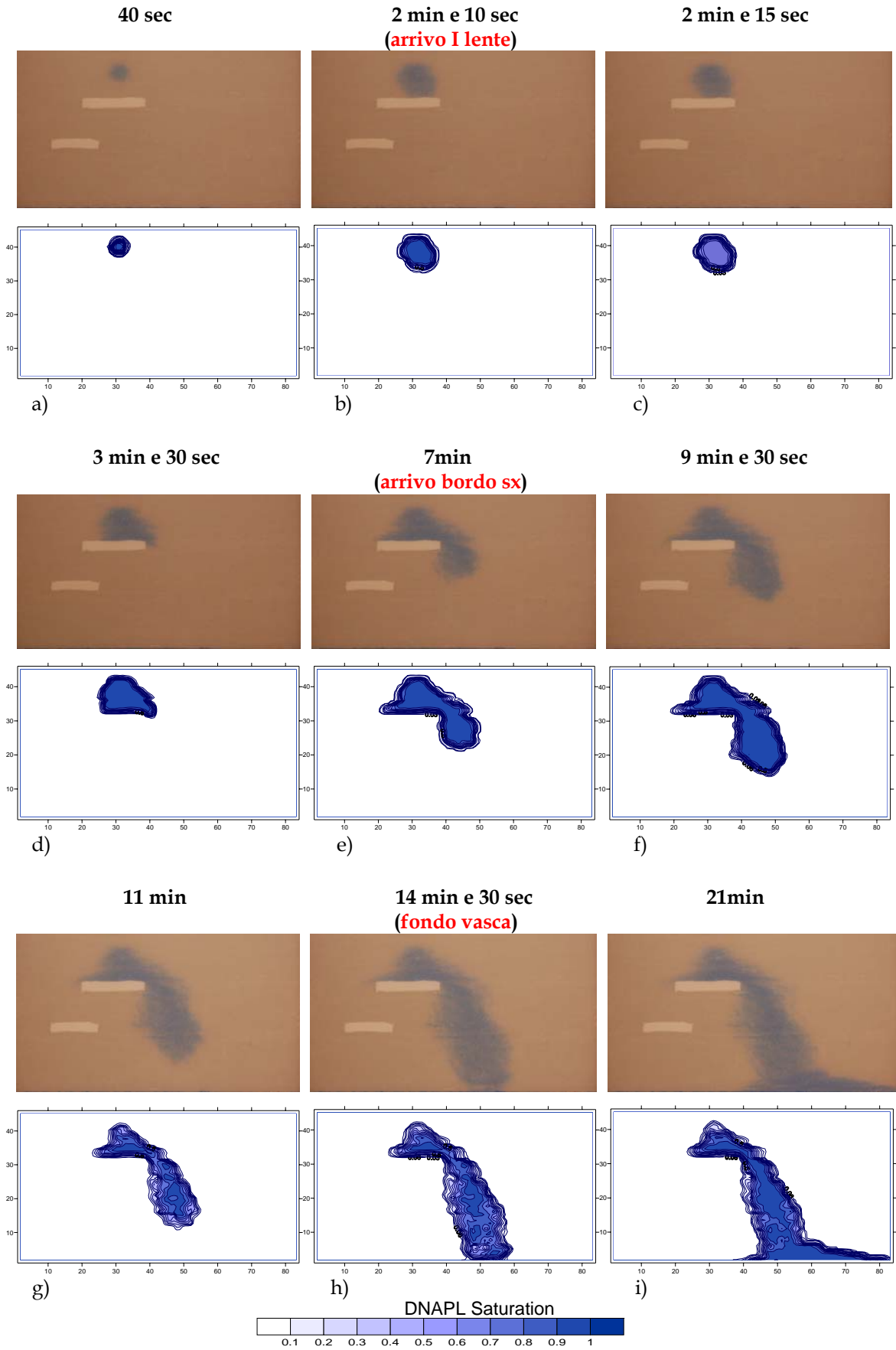
Figura 5.11: Percorsi di migrazione e vettori di velocità ($i=0.04$)

Punti	V _x (cm/min)	V _y (cm/min)	V (cm/min)
0	0.000	-0.046	0.046
A	0.010	-0.031	0.032
B	0.036	0.000	0.036
C	0.010	-0.028	0.029
D	0.009	-0.035	0.036
E	0.007	-0.031	0.031
F	0.006	-0.031	0.031
G	0.010	-0.026	0.028
H	0.000	-0.031	0.031
I	0.033	0.000	0.033
L	0.057	0.000	0.057
M	0.088	0.000	0.088
I'	-0.025	0.000	0.025
N	-0.011	0.000	0.011
O	-0.005	0.000	0.005

Tabella 5.8: Velocità di migrazione del DNAPL ($i=0.04$)

5.3.2. Considerazioni e risultati relativi all'esperimento con gradiente idraulico 0.08

Nei minuti iniziali il moto è principalmente governato dalla capillarità che, nel caso di mezzo omogeneo, porta il DNAPL a migrare uniformemente in tutte le direzioni con un corpo di migrazione di forma circolare. (Figura 5.12a-c). All'aumentare dei quantitativi immessi la componente principale del moto risulta essere quella verticale, come conseguenza della predominanza delle forze di gravità. In prossimità della lente a bassa permeabilità il DNAPL inizia ad accumularsi e a migrare orizzontalmente nel verso del moto della falda (Figura 5.12d-e) con una velocità regolata dall'entità del gradiente idraulico applicato. Al termine del processo di infiltrazione, della durata di circa 26 minuti (Figura 5.12l), si osserva una rapida redistribuzione del contaminante che si accumula sul fondo, lasciando un modesto quantitativo di DNAPL residuo intrappolato nei pori della matrice solida. La durata del processo di distribuzione risulta pari a circa 10 minuti. Da una prima analisi qualitativa emerge chiaramente l'influenza del gradiente idraulico sulla migrazione del DNAPL e sulla formazione delle sorgenti a saturazione residua. Si osserva infatti, in presenza di elevati gradienti, e dunque di elevate velocità di filtrazione delle acque sotterranee, una maggiore velocità di infiltrazione e di migrazione del contaminante ed un più veloce processo di redistribuzione.



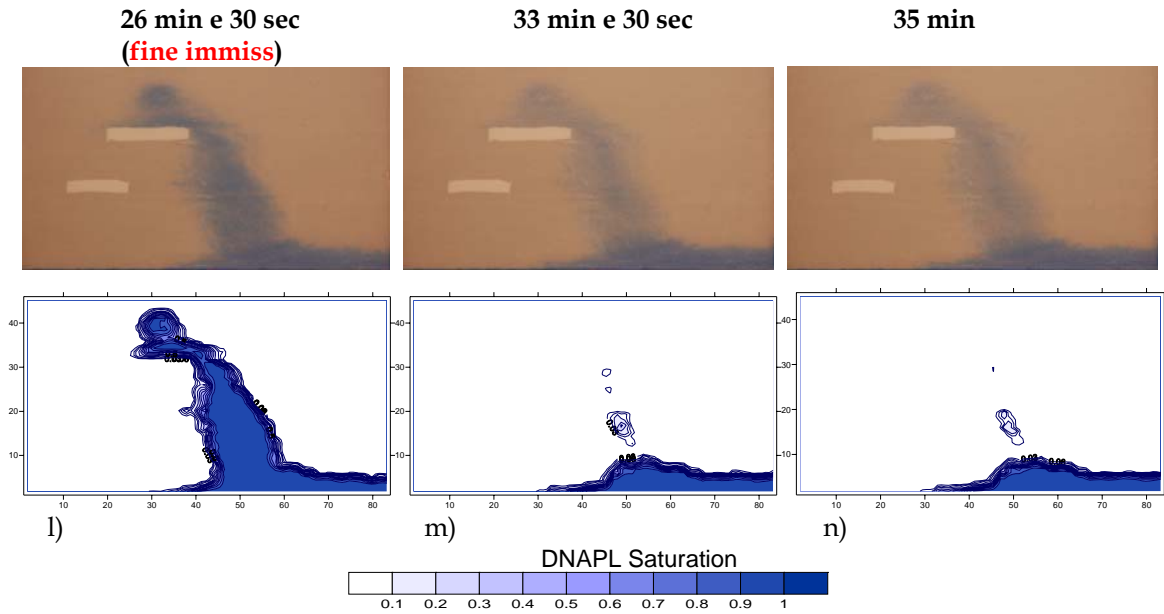


Figura 5.12: Immagini digitali e profili di saturazione ($i=0.08$)

Le quantità di DNAPL residuo, e la porzione di suolo interessata dalla contaminazione, inoltre, risultano contenute se confrontate con quelle che si formano in condizioni idrostatiche o per gradienti prossimi a quelli che normalmente si riscontrano nelle falde naturali (Tabella 5.9).

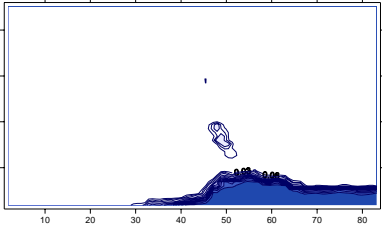
	Tempo	DNAPL residuo (ml/cm)	Suolo contaminato (cm ²)
	35 min	0.8	35.8

Tabella 5.9: Quantitativi di DNAPL residuo e di suolo contaminato ($i=0.04$)

Il corpo di migrazione risulta ampiamente spostato nel verso di filtrazione delle acque sotterranee e non si osservano fenomeni dispersivi o di fingering. Tale circostanza è confermata dall'andamento delle saturazioni lungo l'asse principale di migrazione (Figura 5.13). Il corpo di migrazione, infatti, risulta abbastanza compatto e non si osservano variazioni significative delle saturazioni lungo l'asse di migrazione. La presenza di un flusso idrico sembra, dunque, favorire la penetrazione del DNAPL anche nei pori di minori dimensioni.

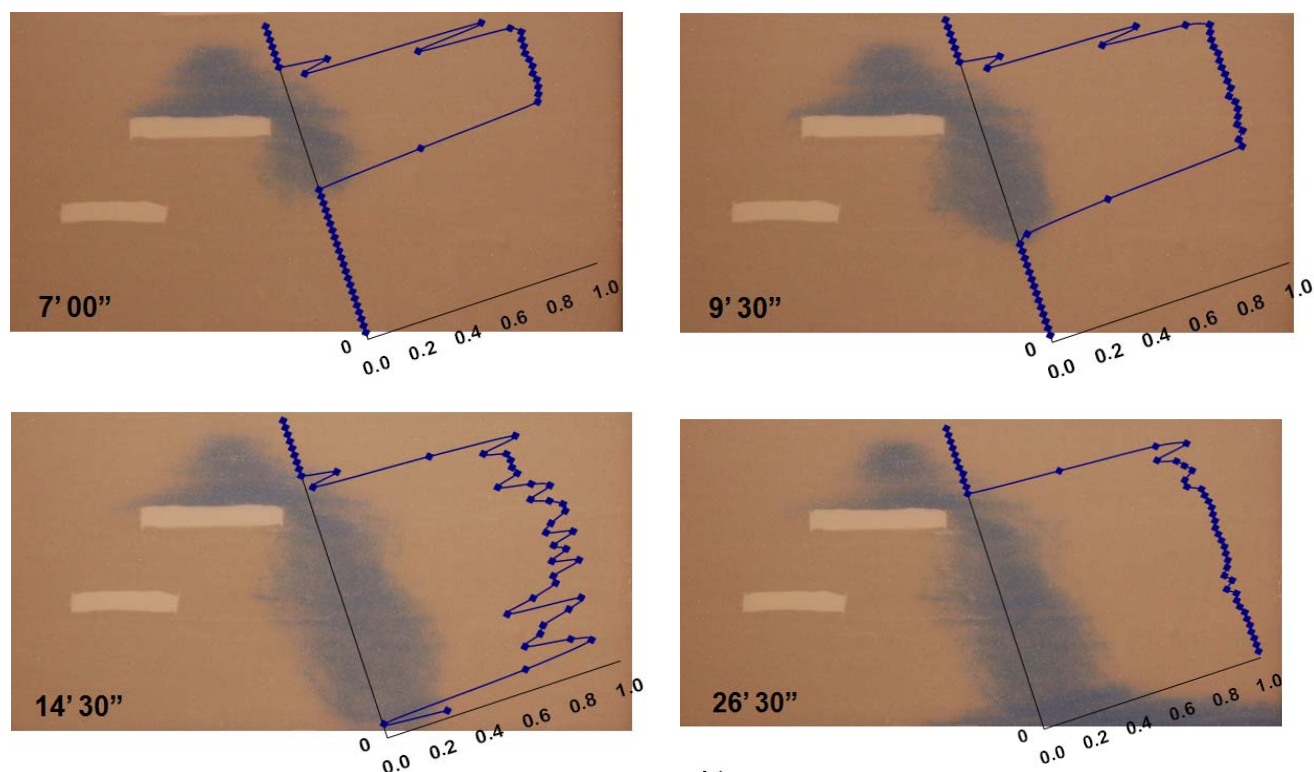


Figura 5.13: Profili di saturazione lungo l'asse principale di migrazione a vari istanti temporali ($i=0.08$)

La presenza del gradiente idraulico, e dunque di un moto di filtrazione delle acque, aumenta la velocità di infiltrazione e redistribuzione del contaminante e riduce gli effetti dispersivi durante il moto. Analizzando le velocità di migrazione del contaminante, infatti, si osservano dei valori assoluti più elevati rispetto agli esperimenti condotti in condizioni idrostatiche ed in presenza di gradiente idraulico pari a 0.04. Si riportano in Figura 5.14 ed in Tabella 5.10 il percorso di migrazione e le componenti v_x e v_y dei vettori di velocità. Il gradiente idraulico determina, inoltre, uno spostamento del corpo di migrazione nel verso del flusso idrico. Sperimentalmente tale influenza sulla direzione principale del moto della fase separata, può essere quantificata attraverso l'angolo di rotazione dell'asse principale di migrazione, individuato attraverso i punti baricentrici del fronte di avanzamento del contaminante, rispetto all'asse verticale che rappresenta la direzione del corpo di migrazione in condizioni idrostatiche. Nell'esperimento condotto in presenza di gradiente idraulico pari a 0.08 l'angolo di rotazione risulta pari a 29° .

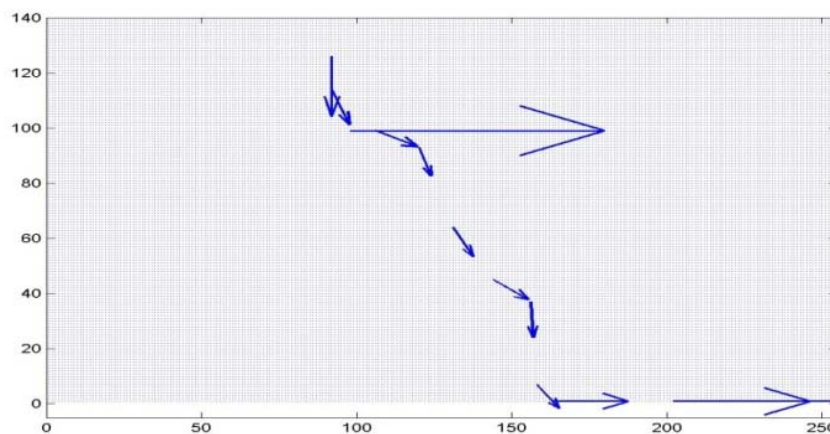
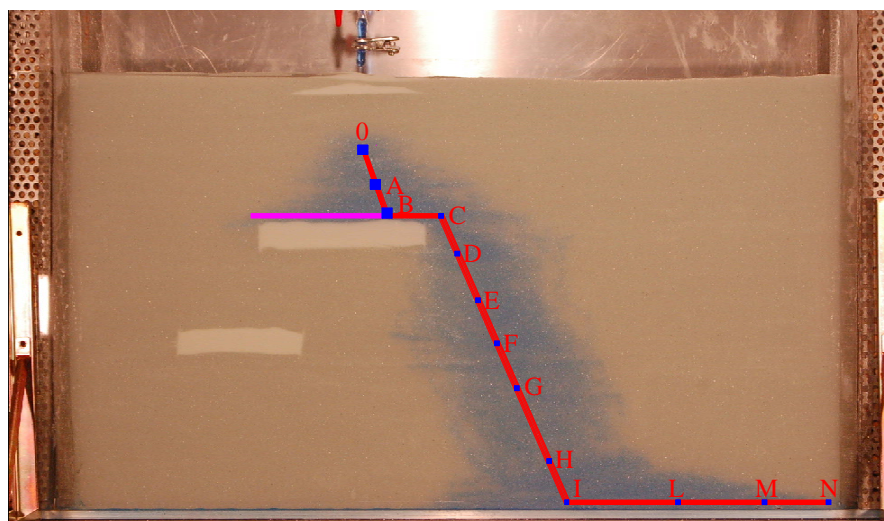


Figura 5.14: Percorsi di migrazione e vettori di velocità ($i=0.04$)

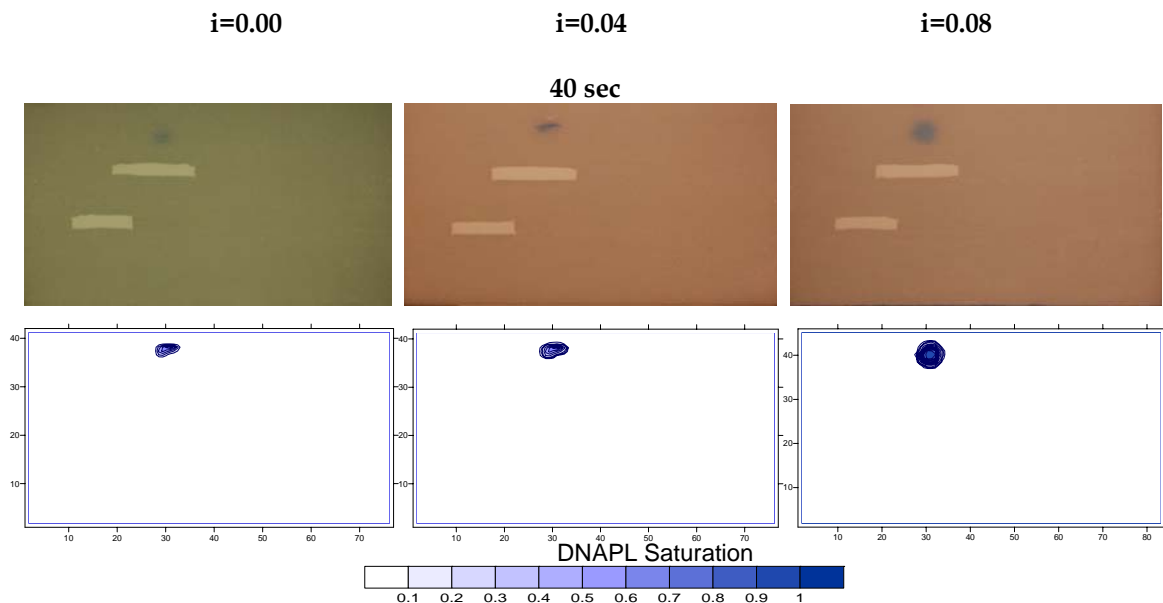
Punti	Vx (cm/min)	Vy (cm/min)	V (cm/min)
0	0.000	-0.100	0.100
A	0.026	-0.058	0.063
B	0.525	0.000	0.525
C	0.062	-0.026	0.067
D	0.019	-0.047	0.051
E	0.030	-0.049	0.057
F	0.052	-0.033	0.061
G	0.004	-0.060	0.060
H	0.034	-0.040	0.052
I	0.112	0.000	0.112
L	0.201	0.000	0.201
M	0.250	0.000	0.250
N	0.878	0.000	0.878

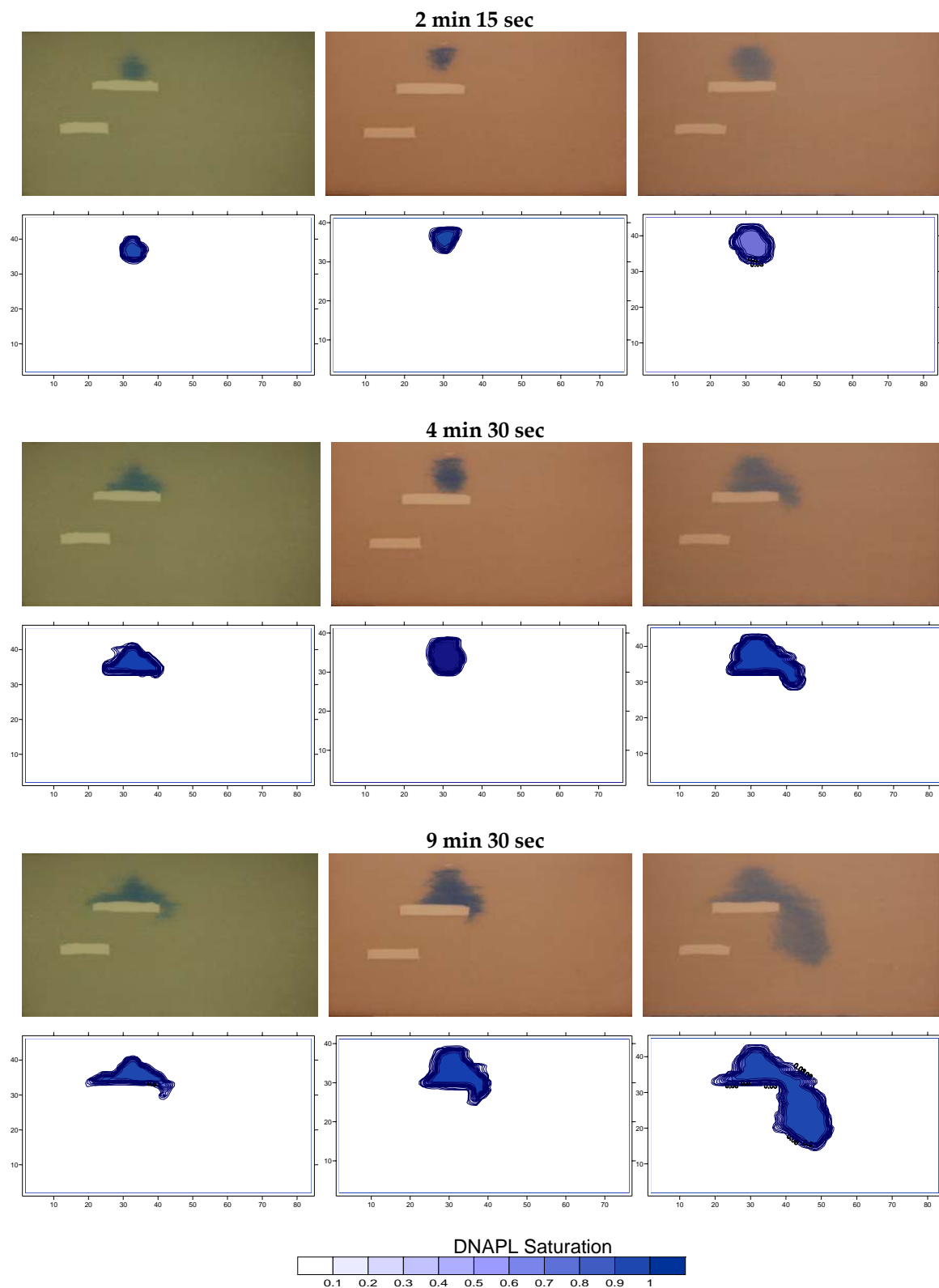
Tabella 5.10: Velocità di migrazione del DNAPL ($i=0.08$)

5.4. Confronto tra le simulazioni e valutazione dell'influenza del gradiente idraulico sulla migrazione dei DNAPLs

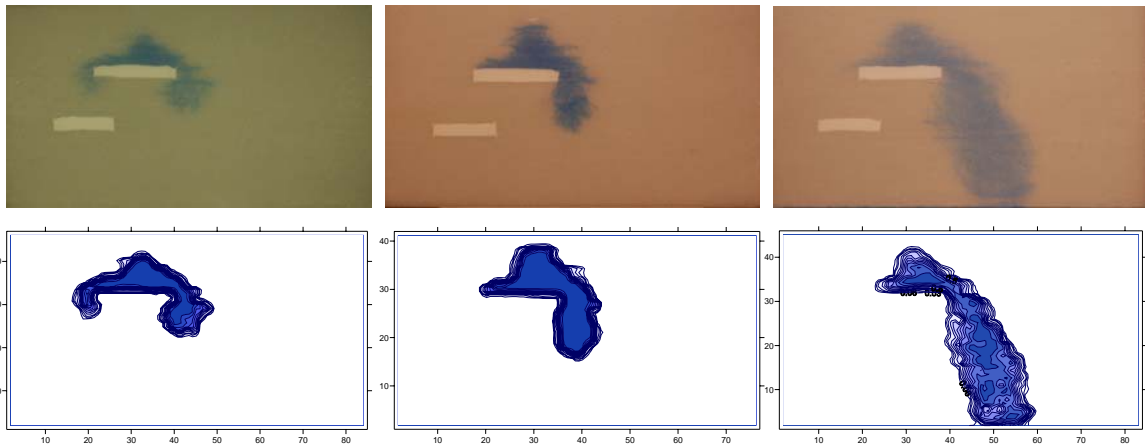
L'attività sperimentale sviluppata consente di approfondire le conoscenze sui processi di migrazione dei DNAPLs nei mezzi porosi e di valutare gli effetti della presenza di gradienti idraulici elevati, sulle modalità di migrazione e di formazione delle sorgenti. I risultati sperimentali consentono dunque di valutare le conseguenze che azioni di risanamento, basate sull'incremento locale delle velocità di filtrazione delle acque sotterranee, possono avere sulla distribuzione della contaminazione e sulla sua evoluzione nel tempo. Possono, inoltre essere messe in evidenza alcune limitazioni dei modelli numerici comunemente utilizzati per la risoluzione del trasporto multifase, i quali non considerano le interazioni tra il moto dei fluidi presenti e, dunque, non sono adatti a riprodurre il comportamento dei DNAPL in presenza di elevati gradienti idraulici. Questo può determinare errori non trascurabili nella localizzazione delle sorgenti e degli accumuli di DNAPL quando si utilizzano modelli numerici di simulazione.

Dal confronto degli andamenti delle saturazioni ad uno stesso tempo nei tre esperimenti (Figura 5.1) risulta evidente l'influenza del gradiente idraulico applicato sulla velocità e sulla direzione del corpo di migrazione. All'aumentare del gradiente, infatti, si osserva una migrazione più veloce ed uno spostamento del corpo di migrazione nel verso di scorrimento delle acque.

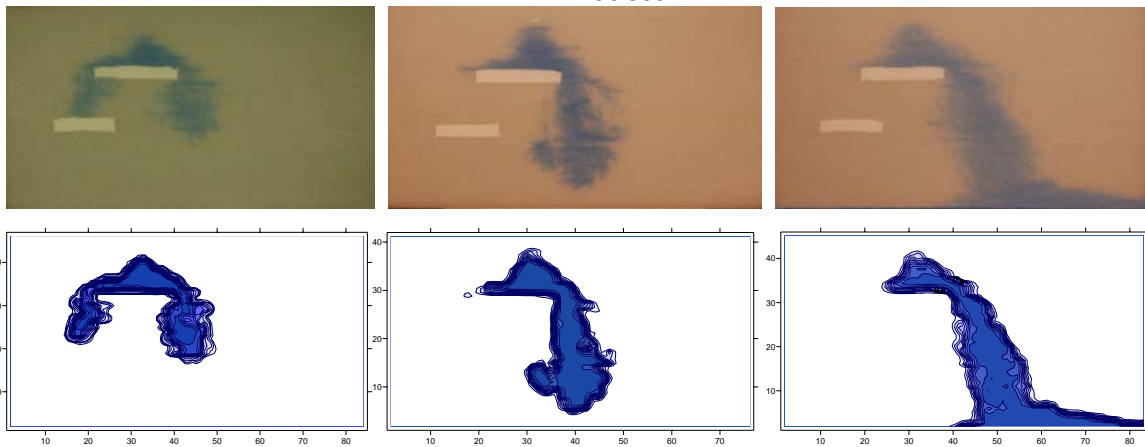




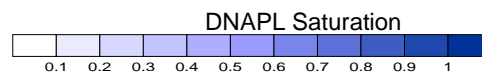
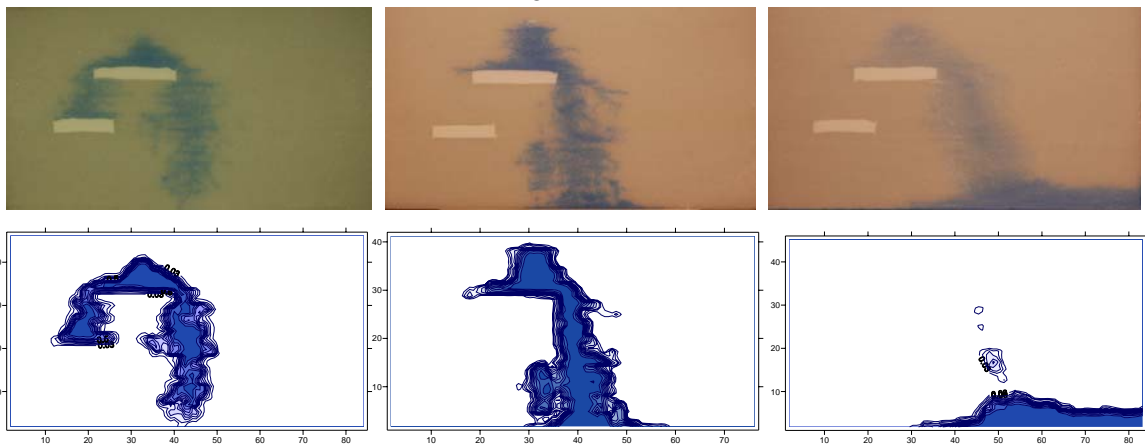
14 min 30 sec



22 min 30 sec



34 min



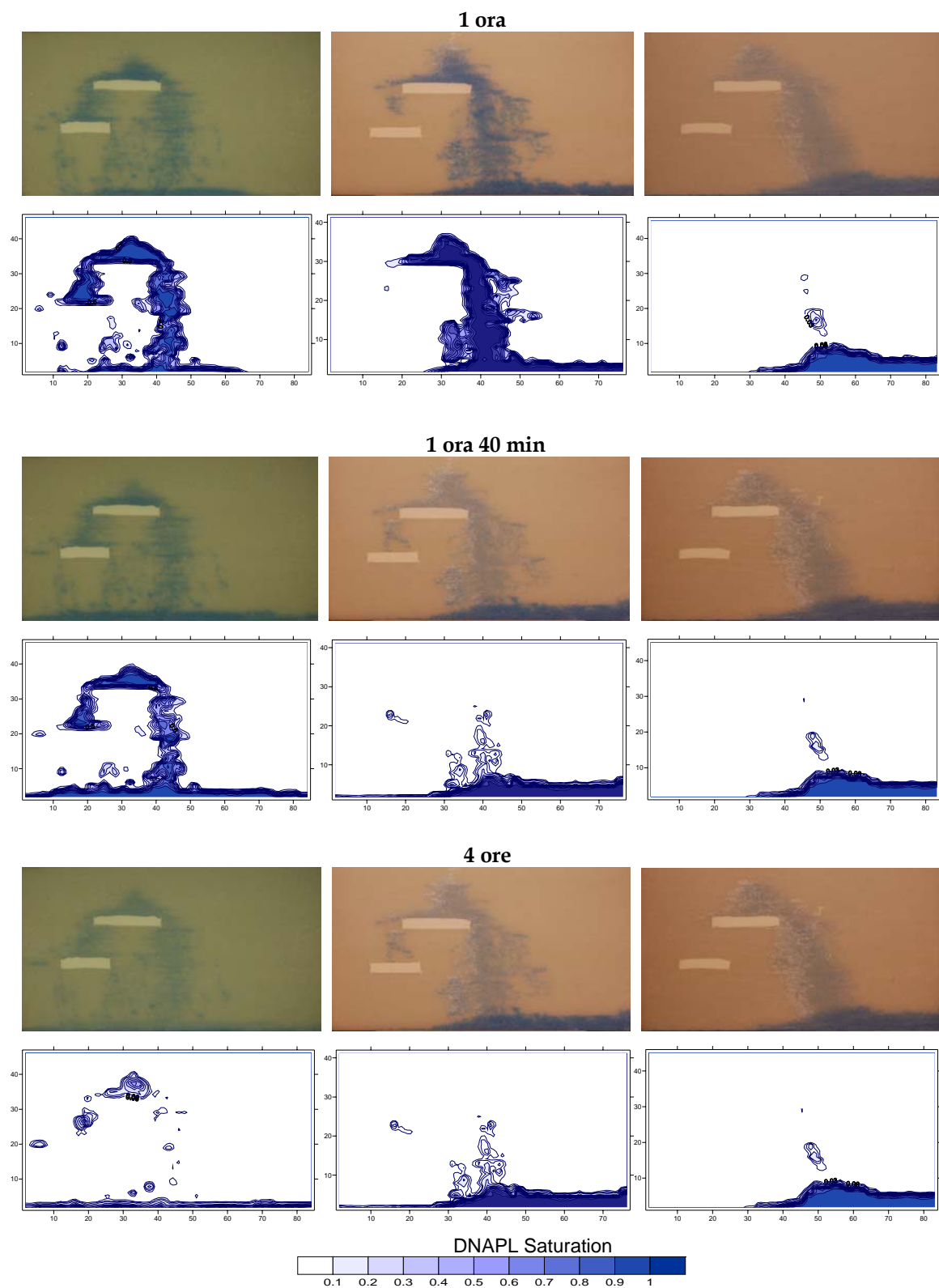


Figura5.1: Immagini digitali e profili di saturazione relativi alle tre prove

Dai risultati dei tre esperimenti emerge una chiara influenza del gradiente idraulico sulle modalità di migrazione dei DNAPLs e sulla formazione della fase residua. Come si può notare dalle curve di infiltrazione, che rappresentano i volumi infiltrati nel tempo, e dalle velocità di infiltrazione relative alle tre prove. (Figura 5.2 e Figura 5.3), la presenza del gradiente idraulico favorisce l'infiltrazione del contaminante. Uno stesso quantitativo di DNAPL (2 litri) si infiltra in 1 ora e 40 in condizioni idrostatiche, in circa 1 ora in presenza di un gradiente pari a 0.04, e in appena 26 minuti nel caso di gradiente idraulico pari a 0.08 (Figura 5.4).

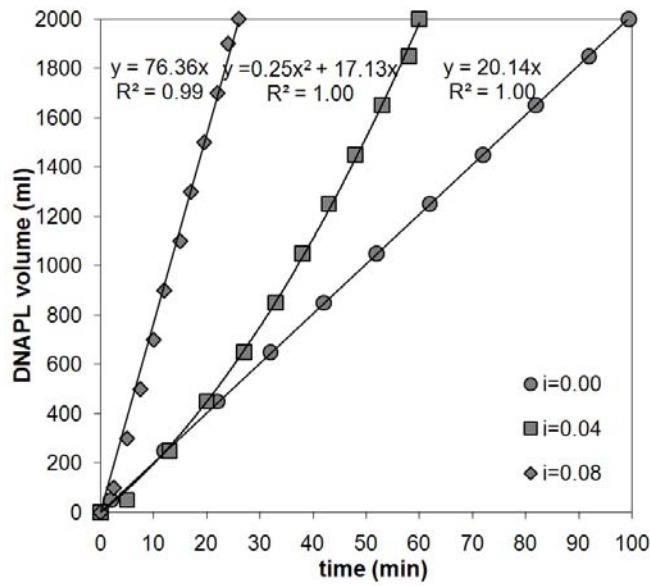


Figura 5.2: Velocità di infiltrazione

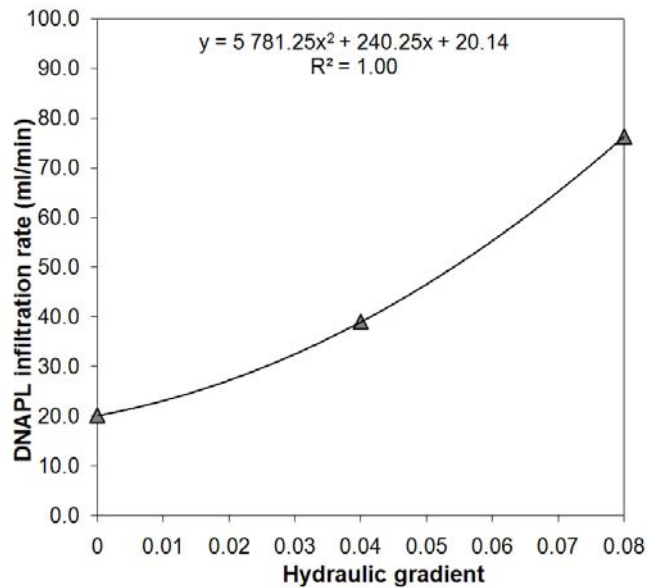


Figura 5.3: Velocità di infiltrazione del DNAPL in funzione del gradiente idraulico

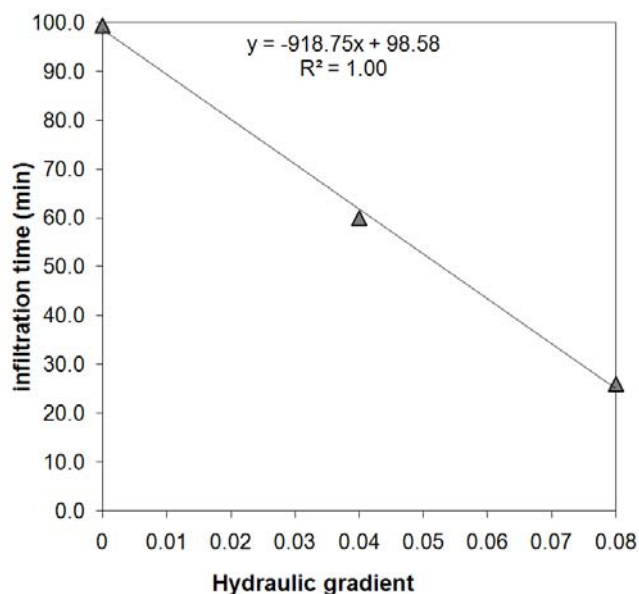


Figura 5.4: Tempi di infiltrazione al variare del gradiente idraulico

Anche il processo di redistribuzione del contaminante risulta più veloce in presenza di gradiente idraulico. La durata del processo di redistribuzione risulta infatti di circa 2 ore in assenza di gradiente, 20 minuti quando è applicato un gradiente pari a 0.04, ed appena 10 minuti nel caso di gradiente pari a 0.08.

Al termine del processo di redistribuzione, in tutti gli esperimenti, è stata riscontrata la presenza di DNAPL residuo intrappolato nei pori della matrice solida da forze capillari. Tuttavia i valori di saturazione residua alla quale il DNAPL risulta immobile e l'estensione delle sorgenti risultano differenti se si confrontano le elaborazioni relative alle tre prove. In presenza di gradiente idraulico si riducono le quantità di DNAPL alla saturazione residua e, di conseguenza, risultano minori i volumi di suolo interessati dalla contaminazione. Si osserva inoltre un minore valore della saturazione residua dovuto alla maggiore facilità con la quale il DNAPL viene spiazzato dall'acqua nei pori precedentemente occupati durante la sua migrazione (Figura 5.5). La presenza di un flusso della fase acquosa, dunque, favorisce sia il processo di drenaggio, durante il quale il DNAPL migrando occupa i pori saturati dall'acqua, che il processo di imbibizione, durante il quale l'acqua ritorna ad invadere i pori precedentemente occupati dal DNAPL.

Tali risultati confermano l'importanza delle condizioni idrodinamiche dell'acquifero interessato dalla contaminazione nel determinare i percorsi di migrazione e la disposizione e l'estensione delle sorgenti. La riduzione dei volumi interessati dalla contaminazione, all'aumentare del gradiente idraulico, è dovuta dunque, in parte alla maggiore facilità con la

quale l'acqua riesce a rimpiazzare i pori precedentemente occupati dal DNAPL, ed in parte alla riduzione della dispersione del contaminante durante la migrazione. Tale riduzione risulta evidente se si confrontano gli andamenti delle saturazioni lungo gli assi principali di migrazione (Figura 5.6). Nella prova condotta in condizioni idrostatiche la dispersione ed il processo di fingering sono evidenziati dall'elevata variabilità nei valori di saturazione misurati lungo l'asse di migrazione principale. In presenza di gradiente idraulico il corpo di migrazione risulta più compatto ed i valori di saturazione risultano abbastanza costanti lungo l'asse di migrazione e prossimi all'unità. L'effetto del gradiente idraulico sui fenomeni dispersivi può essere evidenziato anche attraverso il confronto dei vettori di velocità di migrazione del DNAPL nei tre esperimenti. (Figura 5.7). Negli esperimenti condotti in presenza di gradiente idraulico, infatti, i vettori di velocità risultano costanti sia in modulo che in direzione.

Interessanti sono i risultati riguardanti le velocità e la direzione del corpo di migrazione al variare delle velocità del flusso idrico sotterraneo. I risultati sperimentali mostrano un aumento nelle velocità di migrazione sia verso il basso che nella direzione del moto di falda. Quest'ultimo effetto non viene evidenziato quando si utilizzano modelli numerici di simulazione che non considerano la migrazione del DNAPL nel verso di scorrimento della falda (Par. 7.1), portando spesso ad errori considerevoli nell'individuazione delle sorgenti di contaminazione, in particolare nel caso di elevati gradienti o per consistenti spessori dell'acquifero. Gli esperimenti mostrano invece uno spostamento considerevole dell'asse di migrazione (Figura 5.8)

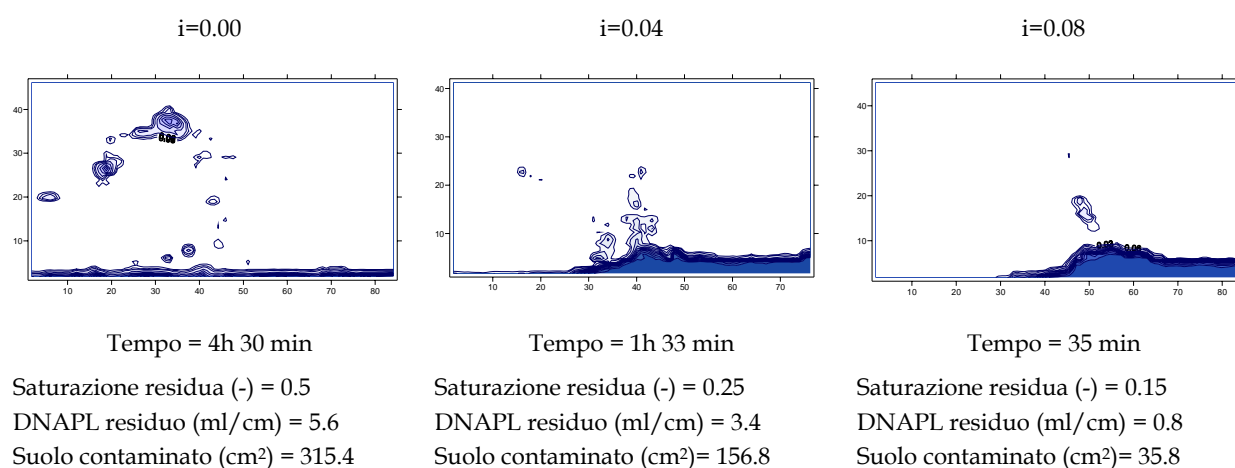


Figura 5.5: Caratteristiche delle sorgenti costituite da DNAPL residuo.

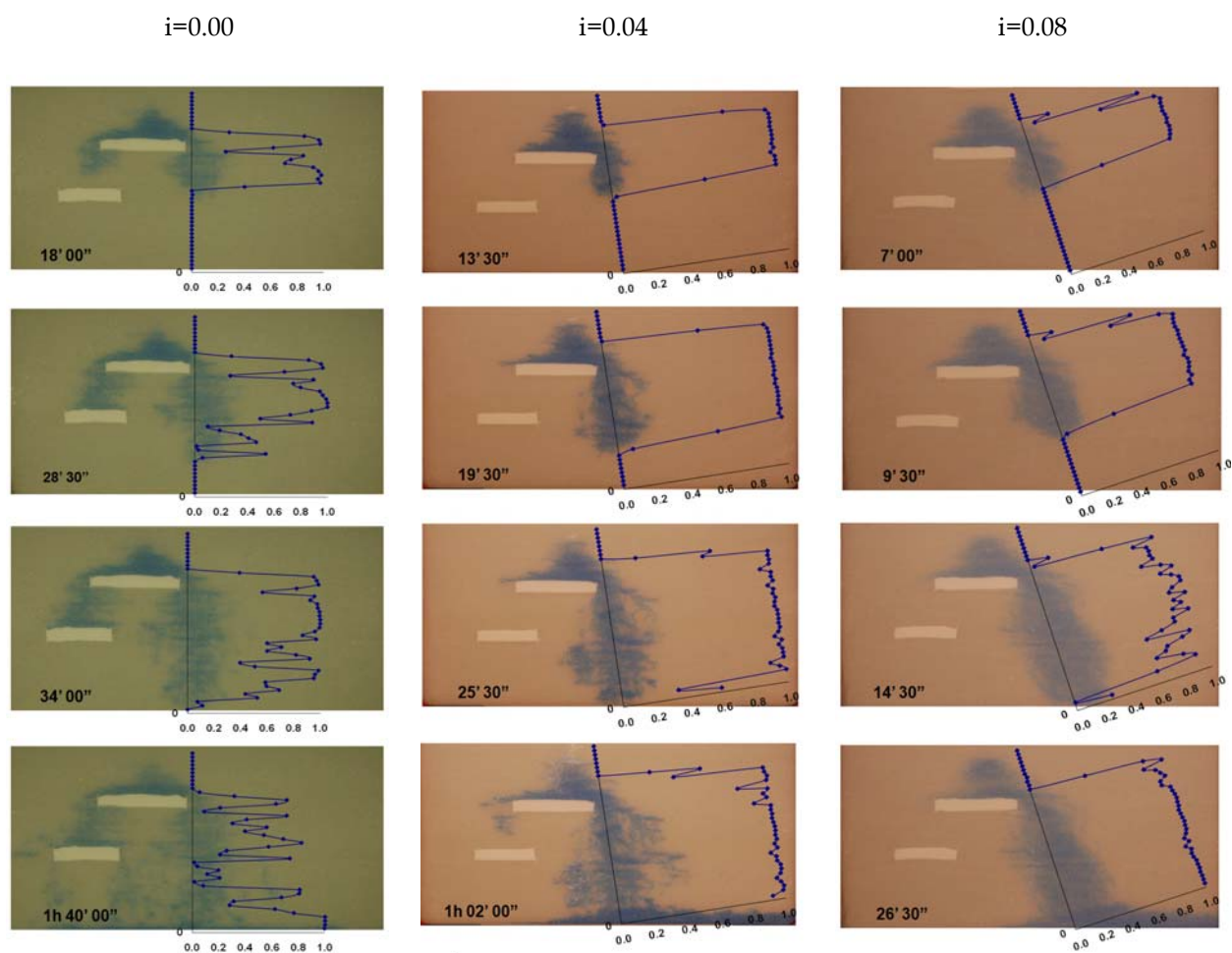


Figura 5.6: Profili di saturazione lungo l'asse principale di migrazione a vari istanti temporali ($i=0.00$; $i=0.04$; $i=0.08$)

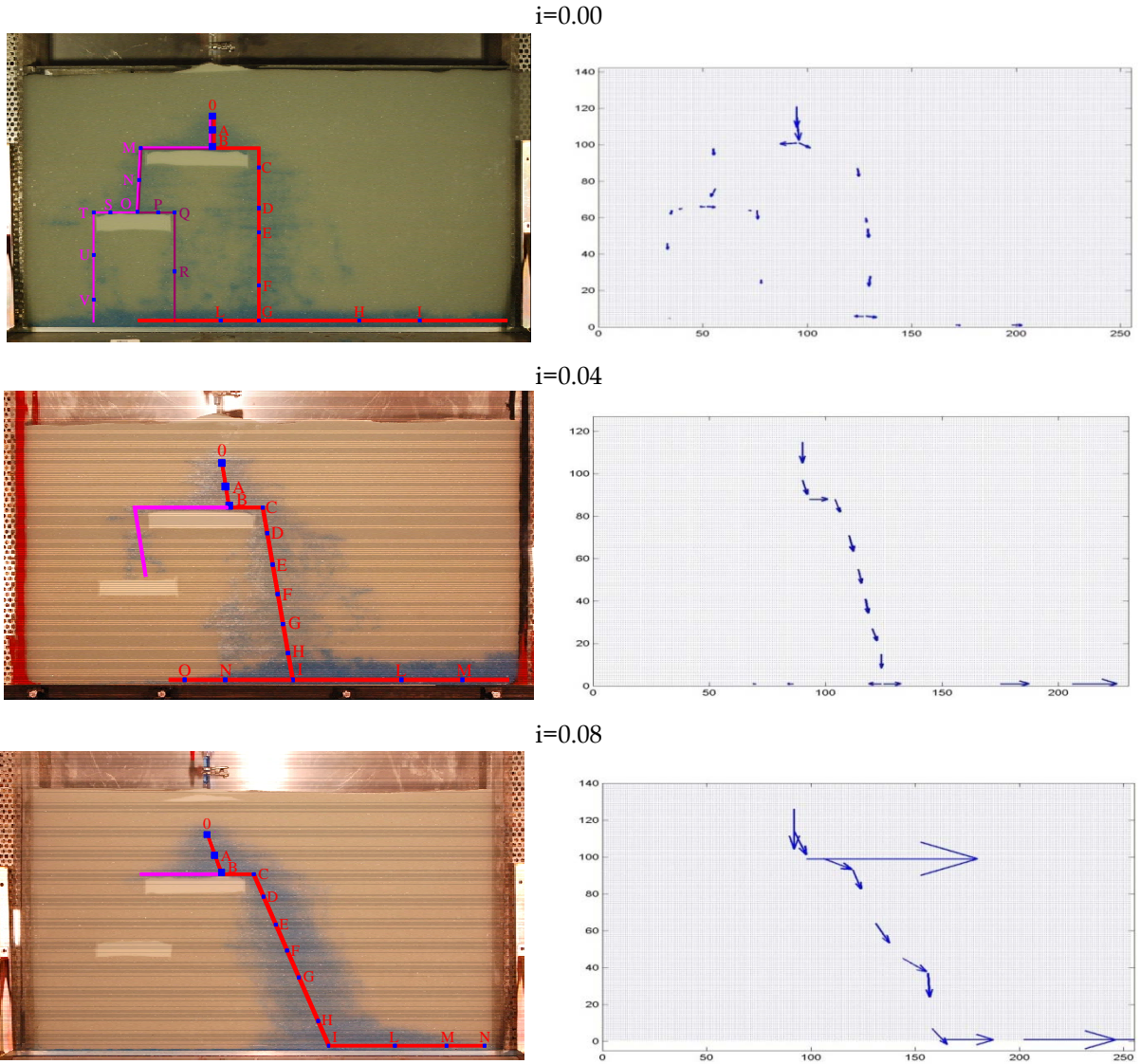


Figura 5.7: Percorsi di migrazione e vettori di velocità ($i=0.00$; $i=0.04$; $i=0.08$)

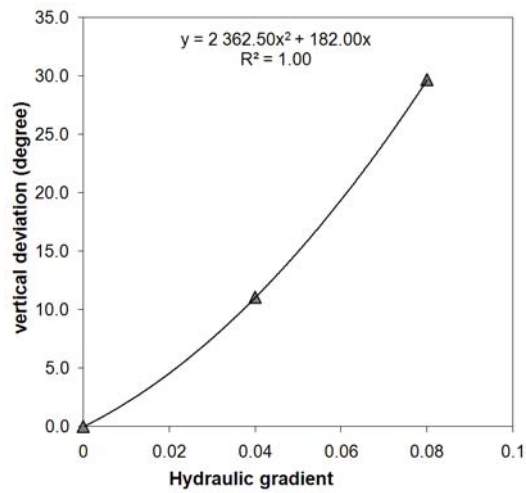


Figura 5.8: Deviazione dell'asse principale di migrazione rispetto alla verticale

CAPITOLO 6

STUDIO SPERIMENTALE SUI PROCESSI DI TRASFERIMENTO DI MASSA E DI RIDUZIONE DELLE SORGENTI COSTITUITE DA DNAPL RESIDUALE

La comprensione dei processi di dissoluzione delle zone sorgenti costituite da DNAPL residuale, intrappolato nei pori della matrice solida, e da accumuli continui al di sopra di lenti a bassa permeabilità, risulta di fondamentale importanza per valutare la validità e l'efficacia degli interventi di bonifica dei siti contaminati da DNAPLs basati sul trattamento localizzato delle sorgenti. Un approccio completo alla bonifica dovrebbe mirare al trattamento della sorgente, attraverso una riduzione della massa e dell'estensione degli accumuli stessi, e contemporaneamente, al contenimento del plume di fase disciolta.

Il trattamento localizzato delle sorgenti, intervenendo sulla causa di contaminazione, consente una rimozione di parte della contaminazione in tempi relativamente brevi e a costi contenuti, ma risulta spesso di difficile applicazione a causa delle difficoltà che si incontrano nella localizzazione delle sorgenti e nella valutazione della loro estensione. Per tali motivi spesso la bonifica viene perseguita attraverso interventi mirati al contenimento del plume in fase disciolta ed al trattamento delle acque attraverso sistemi attivi (pump & treat) o passivi (PRB). Il limite maggiore di questo tipo di approccio è legato alla persistenza e longevità delle sorgenti che, in condizioni di gradienti e velocità del flusso idrico tipici delle condizioni idrogeologiche naturali, presentano una lenta cinetica di dissoluzione ed agiscono come sorgenti di contaminazione per le acque di falda a lento e persistente rilascio. Gli interventi basati esclusivamente sul trattamento della fase disciolta, con sistemi attivi sono, dunque, caratterizzati da tempi e costi di gestione elevati, per cui il primo approccio, basato sul

trattamento localizzato delle sorgenti, costituisce una strategia interessante, la cui efficacia deve però essere quantificata attraverso la valutazione sia dell'efficienza di rimozione in termini di massa della fase separata, che della velocità di riduzione del flusso di massa della fase disciolta. Tale valutazione deve essere condotta preliminarmente attraverso attività sperimentali, che in condizioni controllate, consentono di valutare diversi aspetti e studiare l'influenza delle condizioni al contorno e delle caratteristiche delle sorgenti sui processi di dissoluzione e di riduzione di massa delle sorgenti. L'eterogeneità del mezzo, le caratteristiche idrauliche e l'architettura delle sorgenti influenzano in maniera significativa il processo di dissoluzione e la riduzione in massa della fase separata (Page et al, 2007; Fure et al. 2006; Kaye et al. 2008). Tuttavia tali processi non possono essere studiati direttamente in campo. Non risulta possibile determinare in campo l'estensione e la morfologia delle sorgenti e caratterizzare con precisione le eterogeneità del mezzo.

Si è ritenuto opportuno, anche se non previsto nella fase iniziale, estendere il campo della ricerca allo studio delle modalità di trasferimento di massa ed al comportamento della fase disciolta. A tale scopo sono stati condotti due esperimenti con differenti valori delle velocità del flusso idrico per studiare il processo di dissoluzione in condizioni controllate in un mezzo poroso dalle caratteristiche omogenee, e valutare qualitativamente l'influenza del flusso idrico sotterraneo e dell'architettura delle sorgenti (forma e dimensioni) sui processi di trasferimento di massa. La metodologia di analisi di immagine sviluppata (cap. 4.4) ed applicata agli esperimenti di migrazione della fase separata (cap. 5), può essere utilizzata anche per studiare la geometria delle sorgenti costituite da DNAPL residuo e la loro influenza sul processo di dissoluzione e di contaminazione della fase acquosa. L'analisi di immagine consente inoltre di valutare le variazioni di volume e di saturazione delle sorgenti e di valutarne quindi la riduzione di massa. Tali esperimenti rappresentano un primo passo verso la comprensione dei processi di dissoluzione dei DNAPLs, e costituiscono dunque un punto di partenza per gli sviluppi futuri dell'attività di ricerca.

6.1. Descrizione delle condizioni operative

Gli esperimenti sono stati realizzati utilizzando l'apparato sperimentale ed i materiali descritti nel cap.4. non introducendo stratificazioni a bassa permeabilità all'interno del mezzo poroso al fine di riprodurre il più possibile condizioni omogenee. Per impedire la formazione di bolle d'aria all'interno del mezzo, il riempimento è stato effettuato in condizioni di saturazione ed il mezzo poroso è stato introdotto per strati successivi di circa 0.5 cm attraverso un sistema mobile di immissione che percorre periodicamente tutta la lunghezza della vasca. Il DNAPL è stato introdotto a circa 6 cm al di sotto della superficie piezometrica ed il capillare di immissione è stato circondato da uno strato di materiale a granulometria fine per impedire la risalita del DNAPL lungo le pareti. L'infiltrazione in tutti gli esperimenti è stata condotta a carico costante mantenendo un livello di circa 30 cm di DNAPL nel tubo di immissione.

Le due prove si differenziano per il quantitativo di DNAPL iniettato e per le condizioni idrauliche. La prima prova, è stata realizzata con quantitativi di DNAPL maggiori e portate di filtrazione molto elevate per poter studiare l'effetto della velocità del flusso idrico sul processo di trasferimento di massa. Nella seconda prova sono stati ridotti i quantitativi di contaminante, per garantire in tempi brevi il raggiungimento di condizioni in cui il DNAPL risultasse immobile alla saturazione residua, e sono state riprodotte velocità di filtrazione delle acque prossime a quelle degli acquiferi naturali, per studiare in condizioni reali l'influenza dell'architettura delle sorgenti sul trasferimento di massa. Si riportano in Tabella 6.1 i parametri idraulici e i quantitativi di DNAPL iniettato.

Parametri	Esperimento 1	Esperimento 2
Area sezione trasversale (cm ²)		690
Portata (l/h)	40	6.5
Conducibilità idraulica (cm/s)	0.24	0.24
Gradiente idraulico (-)	variabile	0.011
Velocità di Darcy (cm/s)	variabile	2.62*10 ⁻³
Velocità effettiva (cm/s)	variabile	6.64*10 ⁻³
Permeabilità intrinseca (cm ²)	2.45*10 ⁻⁶	2.45*10 ⁻⁶
Porosità	0.338	0.338
Volume di DNAPL iniettato (ml)	280	75

Tabella 6.1: Parametri idraulici e quantitativi di DNAPL relativi alle due prove

6.2. Migrazione e dissoluzione in presenza di elevate velocità di filtrazione

L'obiettivo del primo esperimento è quello di valutare il processo di trasferimento di massa, e la conseguente riduzione delle sorgenti, in condizioni diverse da quelle che normalmente si verificano negli acquiferi naturali, caratterizzate da elevate velocità di filtrazione. Queste condizioni si verificano in prossimità di pozzi di estrazione utilizzati per l'approvvigionamento idrico o per il trattamento delle acque emunte.

La circolazione idrica è stata realizzata attraverso l'estrazione di una portata pari a 40 l/h da un pozzo in PVC del diametro di 2 cm posto a valle rispetto alla zona di infiltrazione del contaminante. Lo strato drenante è stato realizzato con sfere di vetro di granulometria maggiore (1.55-1.85 mm), disposte intorno al pozzo per tutta la sua altezza, ed introdotte utilizzando un tubo camicia del diametro di 4 cm, estratto al termine del riempimento completo della vasca. Si riporta in Figura 6.1 un'immagine dell'apparato sperimentale con la localizzazione dei punti di campionamento delle acque e del pozzo di estrazione

L'esperimento è stato suddiviso in due fasi distinte. Nella prima fase il DNAPL (280 ml) è stato immesso all'interno del mezzo poroso in assenza di flusso idrico ed è stato monitorato il processo di infiltrazione e redistribuzione attraverso scatti fotografici ad intervalli regolari di 5 sec in condizioni di illuminazione uniforme. L'infiltrazione cessa dopo 20 minuti, al termine dei quali il contaminante si ridistribuisce fino ad assumere una configurazione stabile con la formazione di zone a saturazione residua. Nella seconda fase, dopo circa 18 ore dall'inizio dello sperimento, è stato attivato il pozzo di estrazione prelevando una portata costante pari a 40 l/h e realizzando quindi condizioni di flusso idrico caratterizzato da elevate velocità. Sono stati quindi prelevati campioni in tutto il dominio della vasca, attraverso i campionatori (3-10) disposti sulla parete posteriore, ad intervalli di 2 ore, e dal pozzo ad intervalli di 1 ora. Il primo campionamento è stato effettuato prima dell'attivazione del pozzo. Sono state valutate, attraverso l'analisi delle immagini, le variazioni di saturazione della fase separata e di estensione delle sorgenti, al fine di determinare l'influenza dell'architettura delle sorgenti sul processo di trasferimento di massa.

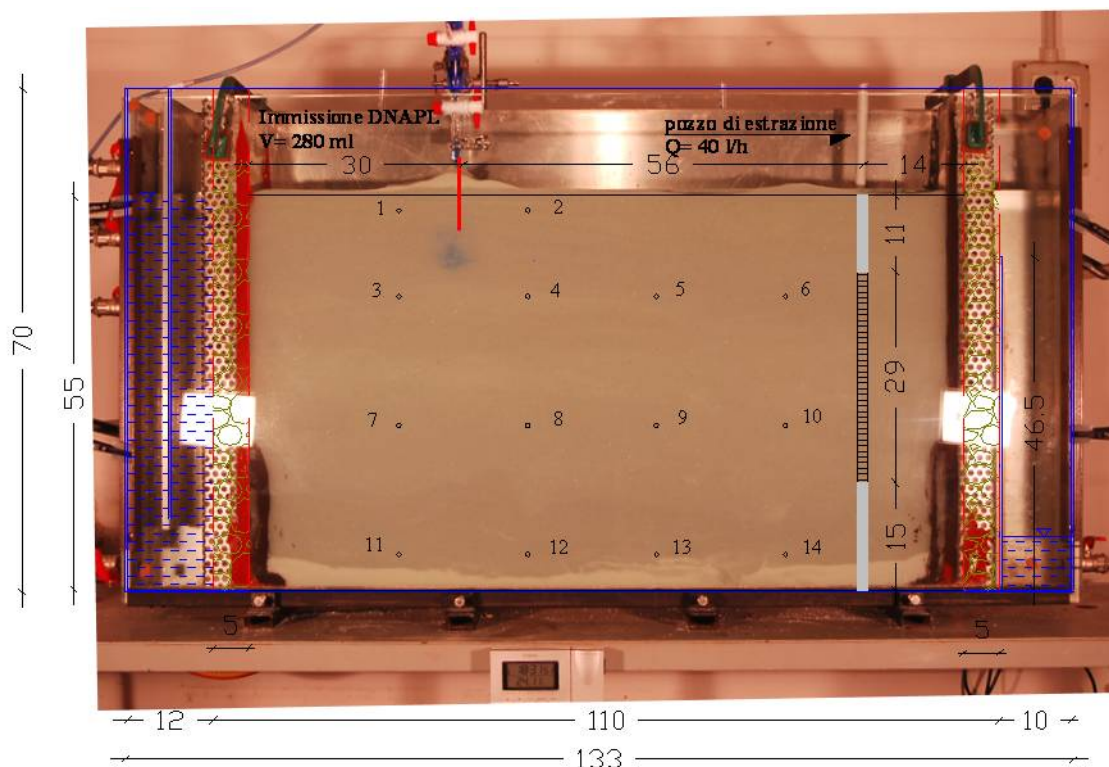


Figura 6.1: Vista frontale dell'apparato sperimentale con localizzazione dei punti di campionamento e del pozzo di estrazione

6.2.1. Considerazioni e risultati

Dall'analisi dei profili di saturazione (Figura 6.2), relativi alla seconda fase dell'esperimento, risulta evidente la formazione di zone di DNAPL residuo nella parte superiore del dominio, e zone di accumulo sul fondo con valori di saturazione elevati. L'assenza di ostacoli lungo il percorso di migrazione ha portato il DNAPL a raggiungere il fondo della vasca e ad accumularsi, anche se i quantitativi immessi risultano di molto inferiori rispetto a quelli relativi alle prove condotte per lo studio della migrazione della fase separata (cap. 5). In tali condizioni, si osserva, dunque, una migrazione del corpo di contaminazione, a seguito dell'attivazione del pozzo, nella direzione del flusso idrico soprattutto in corrispondenza delle zone caratterizzate da saturazioni maggiori del valore di saturazione residua. Si osserva, dunque, soprattutto nelle prime ore, una modifica della forma della sorgente dovuta alla migrazione del DNAPL presente nei pori con una elevata saturazione (Figura 6.2 a,b). Contemporaneamente si nota una progressiva riduzione sia del volume occupato dal DNAPL, che della saturazione alla quale esso è presente (Figura 6.2 b,e). Entrambi questi aspetti

testimoniano la progressiva riduzione della massa delle sorgenti a seguito di una circolazione idrica indotta di elevata entità. La riduzione della massa, e dunque l'entità del processo di dissoluzione, risulta maggiore nella zona direttamente investita dal flusso idrico e nelle zone interessate dalla presenza di DNAPL residuale. Si manifesta, infatti, una maggiore riduzione dei volumi e della saturazione nella parte sinistra del corpo di contaminazione, in particolare per il DNAPL accumulato sul fondo, e nelle zone in cui è presente DNAPL residuo. Questi aspetti dimostrano che il trasferimento di massa, nel caso di elevate velocità del flusso idrico è controllato maggiormente dalla velocità alla quale la massa viene trasportata via dalla zona sorgente, rispetto alla velocità di dissoluzione che si ha all'interno delle sorgenti stesse calcolata in condizioni di assenza di flusso idrico. La valutazione delle condizioni del flusso idrico sotterraneo risulta di primaria importanza nella previsione del processo di trasferimento di massa e dunque nella valutazione dell'efficienza dei trattamenti localizzati delle sorgenti. Un altro aspetto da considerare riguarda la morfologia delle sorgenti e la loro influenza sul processo di trasferimento di massa. Dai risultati sperimentali emerge chiaramente che è il quantitativo di DNAPL residuo o in generale disposto perpendicolarmente rispetto alla direzione del flusso idrico, che controlla il trasferimento di massa. Si ha dunque una maggiore efficienza nel trattamento delle zone di DNAPL residuale rispetto a quelle in cui il DNAPL è presente come accumulo continuo al di sopra di lenti a bassa permeabilità.

In Tabella 6.2 si riportano le concentrazioni di HFE misurate sui campioni prelevati direttamente dal pozzo di estrazione e dai punti di campionamento disposti lungo la parete posteriore della vasca. Le concentrazioni risultano essere molto inferiori rispetto al limite di solubilità nei punti che risultano sufficientemente lontani dalla zona occupata dalla fase separata. Nei punti in cui, invece, è presente il DNAPL (4,5,7,8) le concentrazioni risultano spesso molto elevate probabilmente perché durante la fase di campionamento è stato prelevato anche un quantitativo di DNAPL in fase separata. Tali valori non risultano quindi rappresentativi delle concentrazioni realmente presenti, per tale motivo non è stato possibile ricostruire in maniera precisa il pennacchio di contaminazione e la sua evoluzione nel tempo.

In Figura 6.3 e Figura 6.4 sono riportati gli andamenti nel tempo delle concentrazioni misurate nei vari punti del dominio e dall'effluente escludendo i valori superiori al limite di solubilità. Il trasferimento di massa risulta condizionato dalla velocità con la quale la massa viene trasportata dalla zona sorgente. Si osserva una sostanziale riduzione della massa di contaminante in fase separata e concentrazioni molto basse nella fase acquosa.

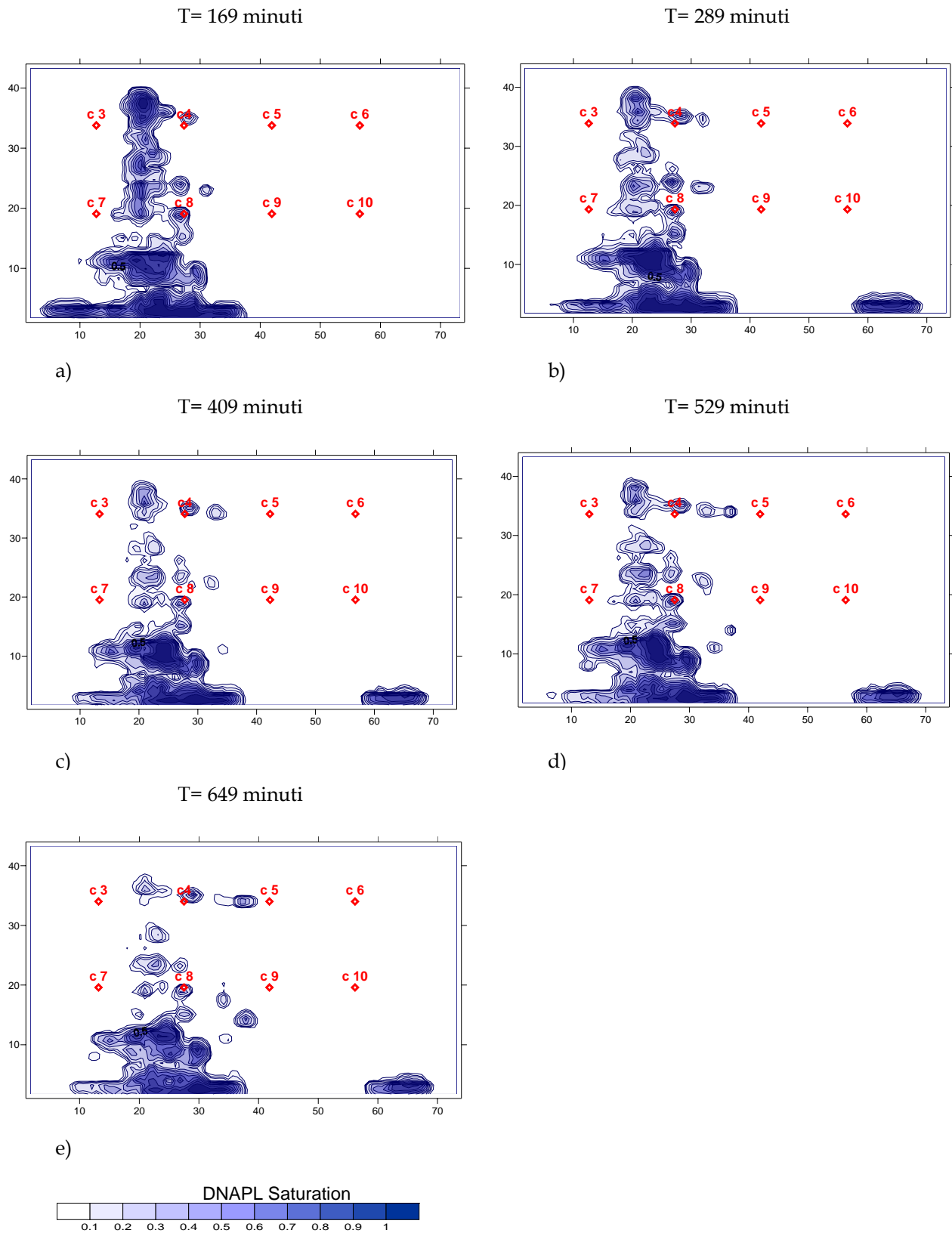


Figura 6.2: Profili di saturazione relativi alla seconda fase dell'esperimento

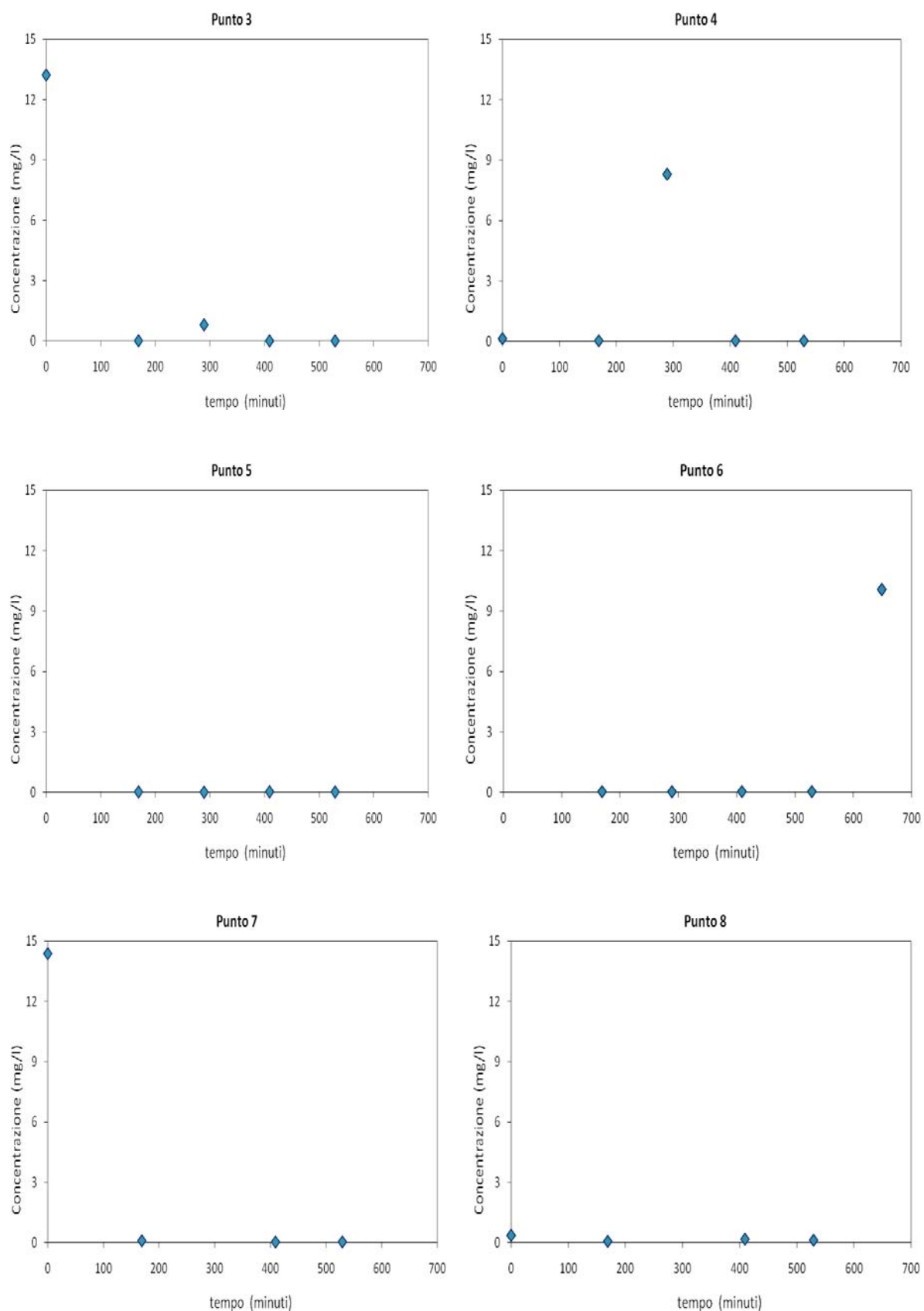


Figura 6.3: Andamento delle concentrazioni di HFE nel tempo nei punti 3,4,5,6,7,8.

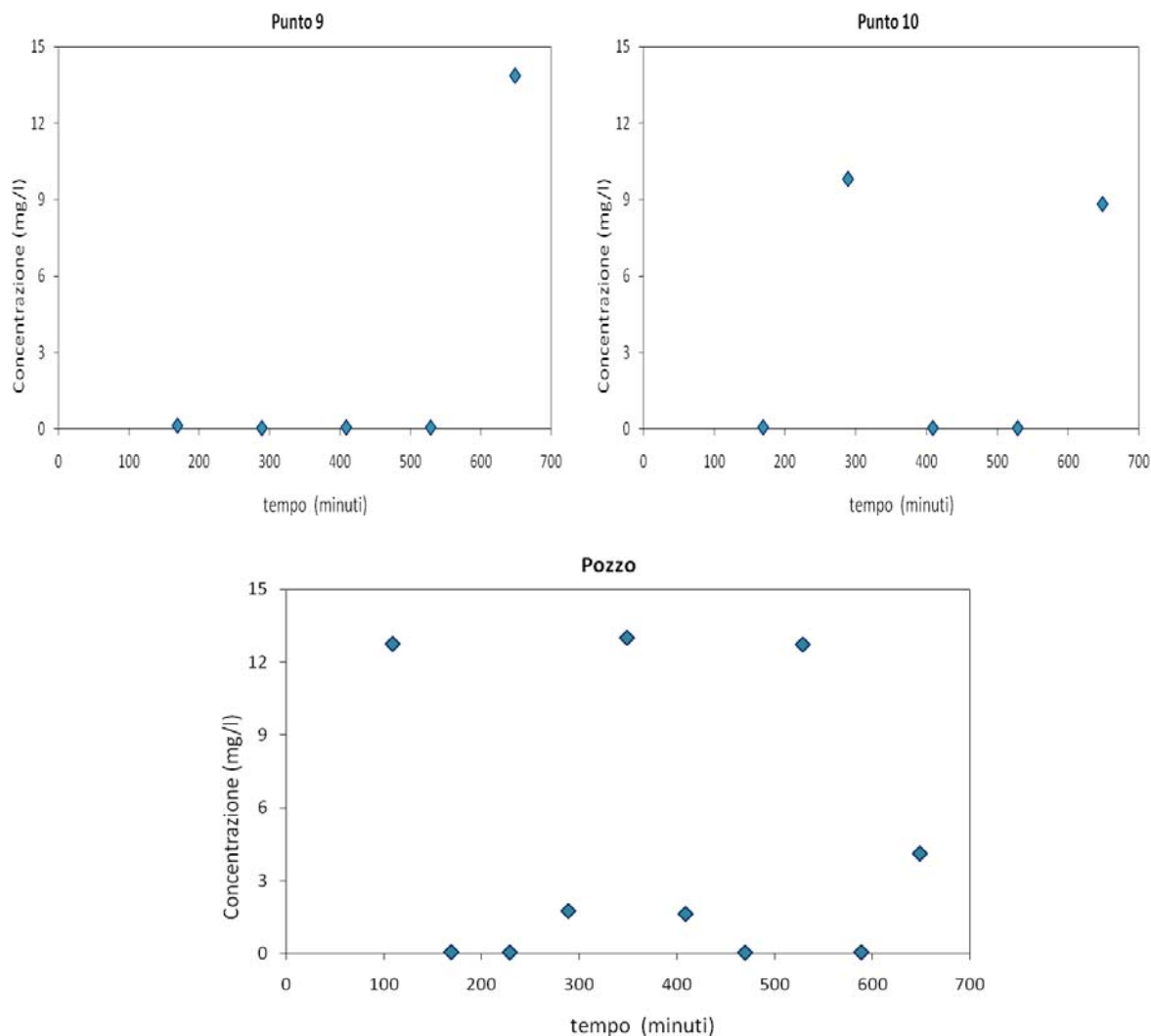


Figura 6.4: Andamento delle concentrazioni di HFE nel tempo nei punti 9 e 10 ed in corrispondenza del pozzo

Tempo (minuti)	Punti campionati	Concentrazioni misurate (mg/l)									
		pozzo	3	4	5	6	7	8	9	10	
0.00	3,4,7,8,5,9,		13.228	0.143	16.535		14.364	0.369	17.114		
109.00	pozzo	12.728									
169.00	Pozzo										
169.00	3,4,5,6,7,8,9,10	0.04	0.005	0.033	0.023	0.023	0.086	0.072	0.11	0.059	
229.00	pozzo	0.024									
229.00	Pozzo										
289.00	3,4,5,6,7,8,9,10	1.731	0.801	8.308	0.01	0.019	25.68	35.621	0.012	9.828	
349.00	pozzo	12.981									
409.00	3,4,5,6,7,8,9,10	1.61	0.000	0.035	0.027	0.026	0.022	0.183	0.036	0.034	
470.00	pozzo	0.016									
470.00	Pozzo										
529.00	3,4,5,6,7,8,9,10	12.705	0.000	0.032	0.021	0.024	0.028	0.13	0.033	0.03	
589.00	pozzo	0.031									
589.00	Pozzo										
649.00	3,4,5,6,7,8,9,10	4.095	46.017	22.195	16.698	10.073	53.365	58.108	13.86	8.841	

Tabella 6.2: Concentrazioni misurate nei punti di campionamento durante la seconda fase dell'esperimento

6.3. Migrazione e dissoluzione in condizioni di flusso idrico naturale

L'obiettivo del secondo esperimento è quello di valutare il processo di trasferimento di massa, e la conseguente riduzione delle sorgenti, in situazioni rappresentative delle normali condizioni di filtrazione che si verificano negli acquiferi naturali.

La circolazione idrica è stata riprodotta fissando il livello idrico a valle ed alimentando il serbatoio di monte con una portata costante pari a 6.5 l/h. In tali condizioni si instaura un gradiente idraulico pari a 0,011. Per ricostruire in maniera dettagliata il pennacchio di contaminazione e la sua evoluzione temporale, il numero di punti di campionamento è stato incrementato aggiungendo ulteriori 8 punti per un totale di 22. Si riporta in Figura 6.5 la vista frontale dell'apparato sperimentale con il dettaglio dei livelli idrici nelle sezioni di monte e di valle e la localizzazione dei punti di prelievo delle acque. In Figura 6.6 è riportata la vista della parete posteriore dell'apparato sperimentale con il sistema di campionamento. Il prelievo dai nuovi punti avviene tramite delle siringhe collegate all'estremità di tubi in teflon del diametro di 0.30 mm, posti all'interno del mezzo poroso.

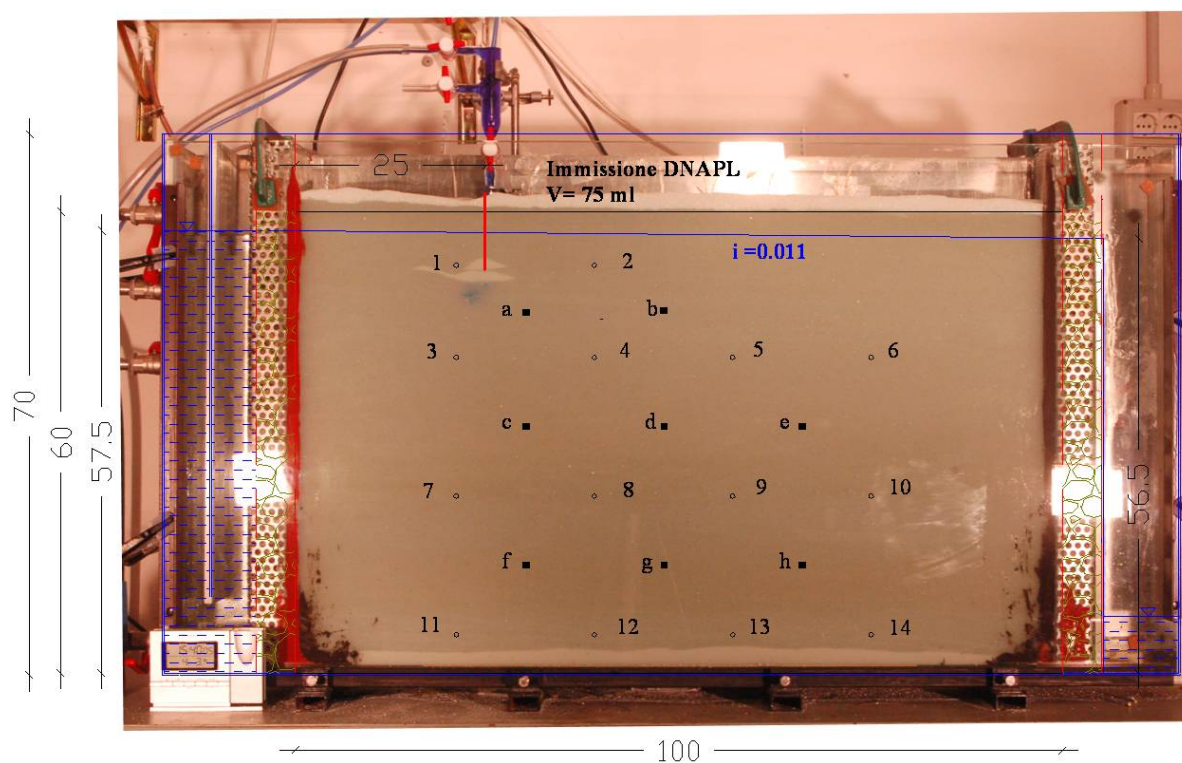


Figura 6.5: Vista frontale dell'apparato sperimentale con localizzazione dei punti di campionamento e dettaglio dei livelli idrici nelle sezioni di monte e di valle.



Figura 6.6: Vista della parete posteriore dell'apparato sperimentale e sistema di campionamento

A differenza della prima prova, è stato ridotto il quantitativo di DNAPL iniettato, per poter studiare in dettaglio solo le variazioni della componente residuale.

L'esperimento è stato suddiviso in due fasi distinte. Nella prima fase il DNAPL (75 ml) è stato immesso all'interno del mezzo poroso in assenza di flusso idrico ed è stato monitorato il processo di infiltrazione e redistribuzione attraverso scatti fotografici ad intervalli regolari di 5 sec in condizioni di illuminazione uniforme. L'infiltrazione cessa dopo 15 minuti, al termine dei quali il contaminante si redistribuisce fino ad assumere una configurazione stabile con la formazione di zone a saturazione residua. Nella seconda fase, dopo circa 18 ore dall'inizio dell'esperimento, è stato ricreato il flusso idrico con portata pari a 6.5 l/h. Sono stati quindi prelevati campioni in tutto il dominio della vasca attraverso i campionatori (1-10; a,h) disposti sulla parete posteriore ad intervalli di 1 ora per un totale di 154 campioni. Il primo campionamento è stato effettuato prima della creazione del flusso idrico delle acque. Le variazioni di saturazione della fase separata e dell'estensione delle sorgenti sono state valutate attraverso l'analisi delle

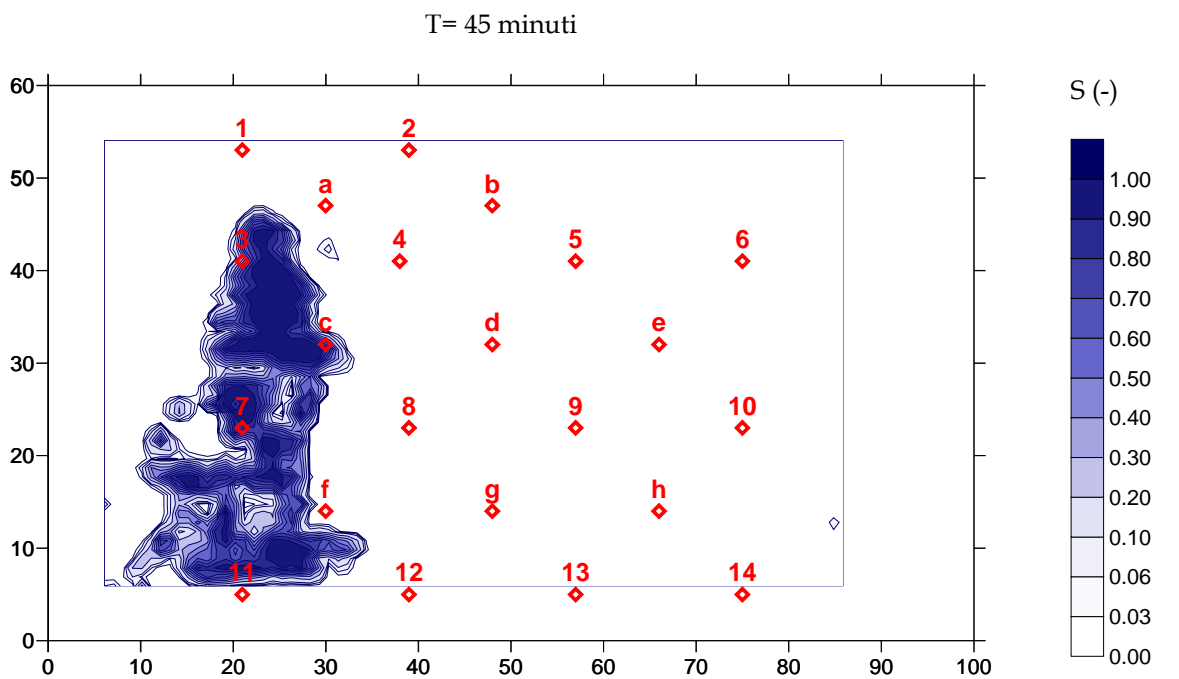
immagini, al fine di determinare l'influenza dell'architettura delle sorgenti sul processo di trasferimento di massa. E' stato inoltre ricostruito il pennacchio di contaminazione a partire dalle concentrazioni misurate.

6.3.1. Considerazioni e risultati

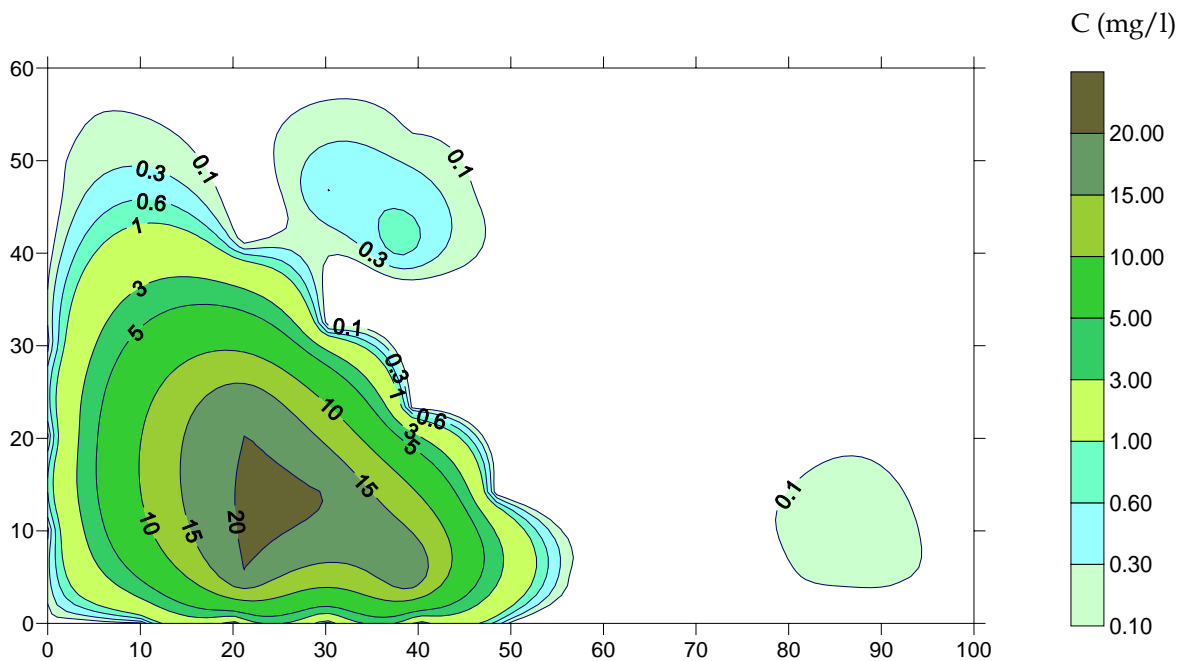
Dall'analisi dei profili di saturazione relativi alla seconda fase dell'esperimento (Figura 6.7 a, Figura 6.8 a, Figura 6.9 a, Figura 6.10 a) risulta evidente la formazione di zone di DNAPL residuo e di zone di accumulo probabilmente dovute alla eterogeneità del mezzo. In particolare si osservano tre distinte zone di accumulo a 10, 20 e 35 cm dal fondo, in corrispondenza delle quali il DNAPL si distribuisce in direzione orizzontale.

A differenza dell'esperimento condotto in presenza di un flusso idrico elevato, la riduzione di massa risulta costante su tutto il corpo di contaminazione. Questa evidenza sperimentale dimostra che, in situazioni rappresentative delle normali condizioni di filtrazione, che si verificano negli acquiferi naturali, la circolazione idrica, essendo di modesta entità, non influenza significativamente il processo di trasferimento di massa, che risulta controllato in misura maggiore dalla morfologia delle sorgenti. In corrispondenza delle zone di accumulo, infatti, la riduzione della massa di contaminante risulta più lenta ed il DNAPL permane per molto tempo con valori elevati di saturazione. E' dunque il quantitativo di DNAPL distribuito ortogonalmente alle linee di flusso, che controlla l'entità del trasferimento di massa. Si ha quindi, una maggiore efficienza nel trattamento delle zone di DNAPL residuale rispetto a quelle in cui il DNAPL è presente come accumulo continuo al di sopra di lenti a bassa permeabilità.

Dall'analisi delle curve di isoconcentrazione (Figura 6.7 b, Figura 6.8 b, Figura 6.9 b, Figura 6.10 b) emerge la presenza di zone caratterizzate da concentrazioni più elevate, nella parte inferiore del dominio ed in corrispondenza degli accumuli di DNAPL. Tale circostanza può essere dovuta alle eterogeneità del mezzo ed alla presenza di zone in cui la circolazione idrica risulta rallentata. In corrispondenza degli accumuli orizzontali, infatti, anche se il processo di trasferimento di massa è più lento, le concentrazioni risultano elevate poiché la circolazione idrica risulta rallentata.



a)



b)

Figura 6.7: Profili di saturazione e pennacchio di contaminazione in fase disciolta (t=45 minuti).

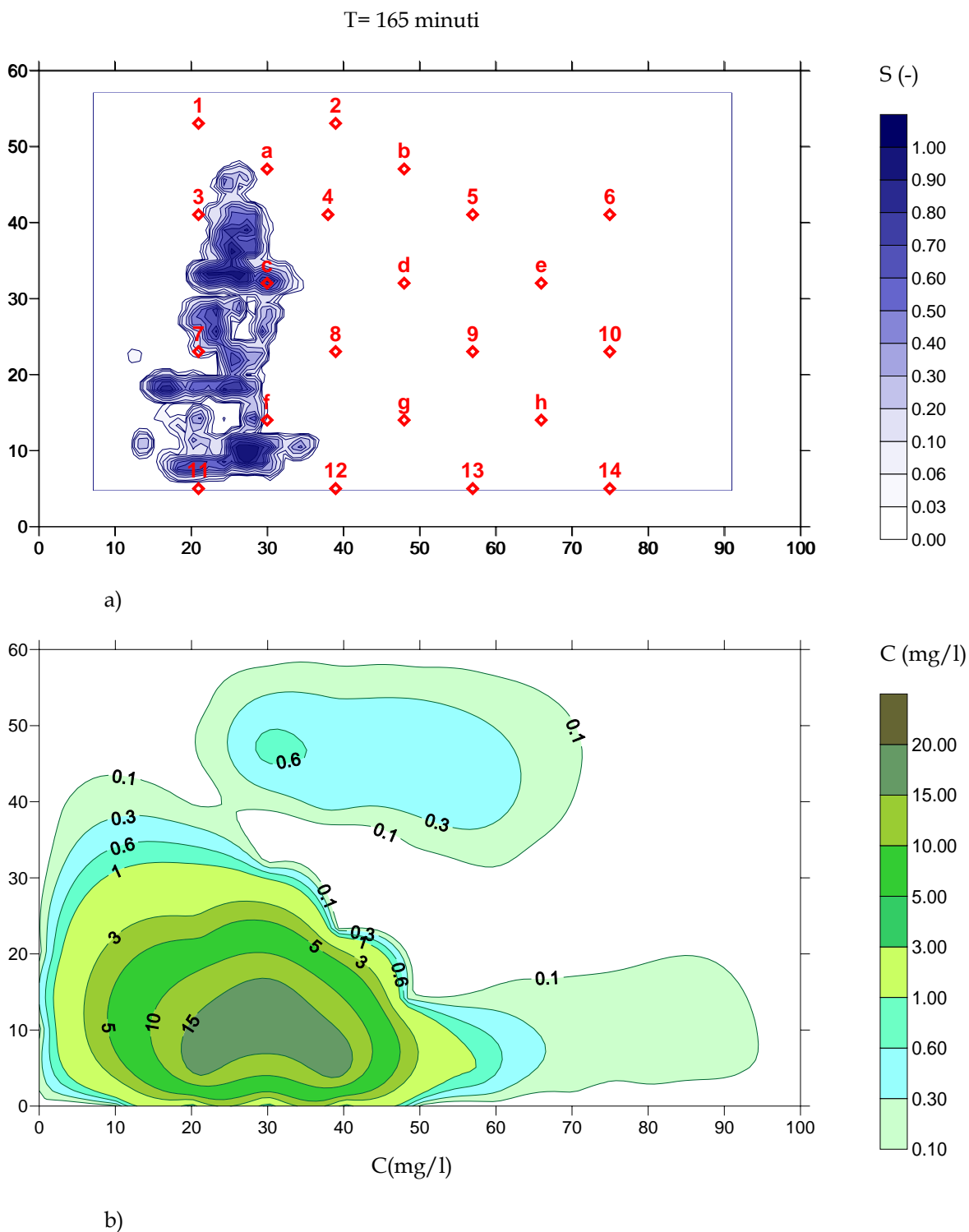
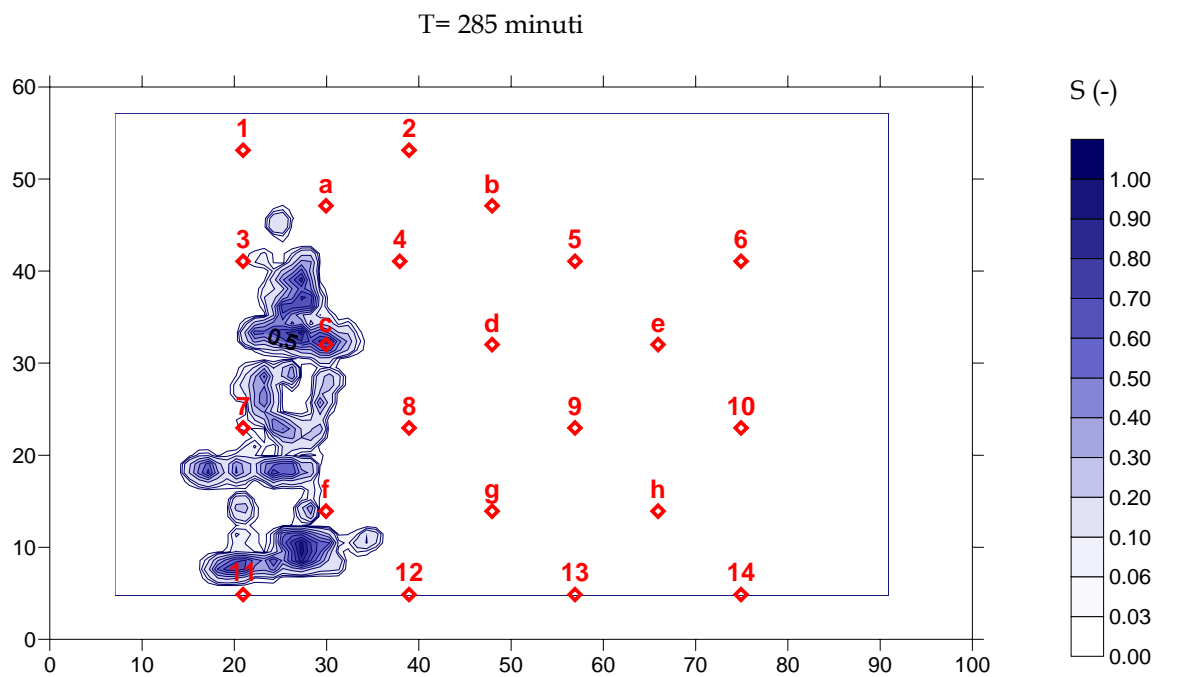
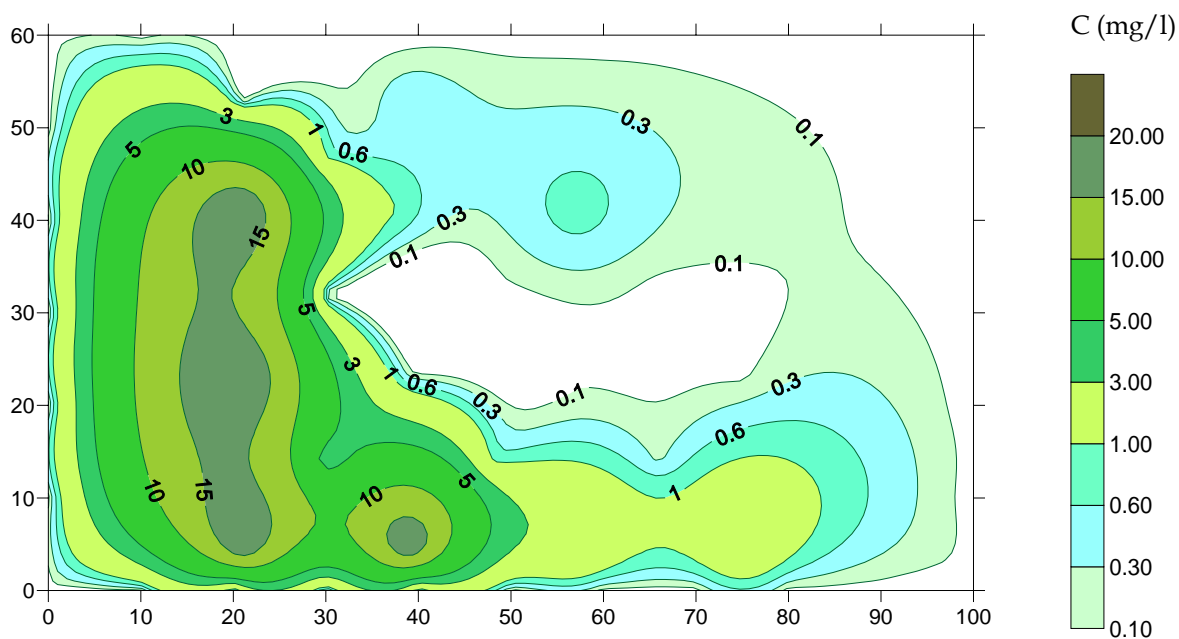


Figura 6.8: Profili di saturazione e pennacchio di contaminazione in fase disciolta ($t=165$ minuti).



a)



b)

Figura 6.9: Profili di saturazione e pennacchio di contaminazione in fase disciolta ($t=285$ minuti).

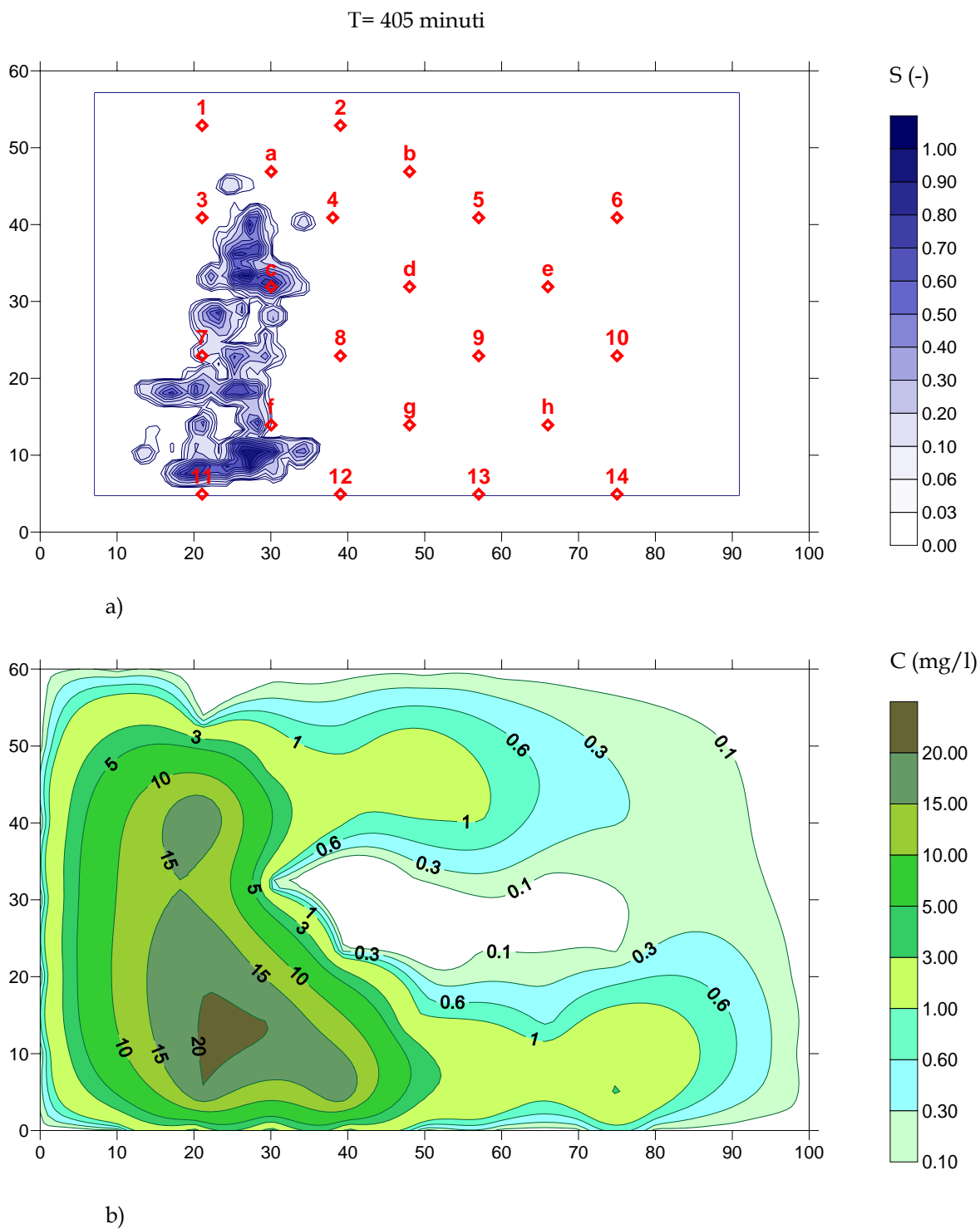


Figura 6.10: Profili di saturazione e pennacchio di contaminazione in fase disciolta ($t=405$ minuti).

Punti campionati	Tempo (minuti)						
	45	105	165	225	285	345	405
1	0.046		0.047		0.019		
2	0.098		0.324		0.607		0.564
3	0.020		0.028		61.28		23.69
4	0.877		0.551		0.966		1.44
5	0.000		0.552		0.824		1.09
6	0.000		0.025		0.180		0.33
7	127.696		3.87		72.17		25.53
8	0.156		0.156		0.240		0.41
9	0.000	0.032	0.113	0.088	0.068	0.080	0.115
10	0.000	0.016	0.021	0.043	0.067	0.058	0.098
11	28.444	94.10	18.53	35.02	68.77	8.84	29.05
12	57.903	76.81	53.38	144.64	113.70	167.51	76.20
13	0.000		1.08	2.70	2.98	3.76	2.83
14	0.000		0.139	1.89	2.57	1.84	3.21
a	0.625		0.769		0.836		2.36
b	0.000		0.599		0.365		1.79
c	0.000		0.023		0.022		0.021
d	0.000		0.000	0.000	0.021	0.018	0.021
e	0.000		0.023	0.000	0.000	0.019	0.019
f	370.372	334.82	19.37	4.03	3.77	18.30	20.00
g	0.020		0.310		0.838		1.44
h	0.000		0.153		0.255		0.53

Tabella 6.3: Concentrazioni misurate (mg/l) nei punti di campionamento durante la seconda fase dell'esperimento

CAPITOLO 7

SIMULAZIONE NUMERICA DEI PROCESSI DI MIGRAZIONE DEI DNAPLs

Nell'ambito dei processi di bonifica i modelli rivestono un ruolo molto importante sia nella fase di investigazione iniziale, che nelle attività di progettazione ed implementazione della strategia di bonifica. Nella fase di caratterizzazione i modelli consentono una più agile e consapevole interpretazione dei dati raccolti, contribuendo alla individuazione dei possibili percorsi di migrazione e dei processi di trasformazione dei contaminanti, ed alla definizione degli obiettivi della bonifica, individuando le priorità. Inoltre l'analisi di sensitività condotta sul modello può consentire l'individuazione di lacune nei dati disponibili ed indirizzare le successive indagini in modo da andare incontro alle specifiche esigenze del progetto al minor costo possibile.

Nella fase di progettazione dell'intervento di bonifica, i modelli risultano decisivi sia nella scelta della migliore strategia di risanamento, che nella sua implementazione.

Nell'ambito delle problematiche riguardanti la contaminazione da DNAPLs le simulazioni numeriche possono essere un valido aiuto per l'individuazione e l'interpretazione dei molteplici fattori che influenzano il destino ed il trasporto di tali contaminanti. L'analisi di sensitività condotta sul modello costituisce consente di valutare i parametri che maggiormente influenzano le velocità e le direzioni preferenziali di migrazione e la morfologia delle sorgenti. La distribuzione del corpo di migrazione, la morfologia delle sorgenti e le loro modificazioni del tempo, condizionano in maniera rilevante la fase di caratterizzazione e la scelta degli interventi di bonifica.

7.1. Simulazioni preliminari

Lo scopo delle simulazioni preliminari è quello di studiare il processo di migrazione del DNAPL, in un mezzo poroso al variare delle condizioni idrauliche, del grado di saturazione della fase acquosa e delle condizioni di infiltrazione. Tali simulazioni sono state sviluppate nella fase iniziale della ricerca, parallelamente alla fase di approfondimento dei processi di migrazione dei DNAPLs, per ottenere una descrizione completa del fenomeno e per definire vari aspetti riguardanti le modalità operative delle prove sperimentali. I risultati delle simulazioni hanno infatti consentito di individuare la migliore configurazione dell'apparato sperimentale, la localizzazione dei punti di prelievo e di misura, i quantitativi di contaminante da utilizzare e le condizioni di immissione, ed infine le caratteristiche del mezzo poroso e le condizioni idrauliche al contorno.

Sono stati analizzati i seguenti aspetti:

- Influenza del gradiente idraulico e delle condizioni di immissione del contaminante sulle velocità di migrazione e sulla direzione del corpo di contaminazione nel caso di suolo completamente saturo (Caso 1).
- Differenza del processo di migrazione nella zona insatura e nella zona satura ed effetto della frangia capillare (Caso 2).

A tale scopo è stato utilizzato il MOFAT (Katyal et. al., 1991), un modello bidimensionale che utilizza il metodo di risoluzione agli elementi finiti per risolvere il flusso multifase ed il trasporto multicomponente. La non linearità delle equazioni di flusso viene risolta con il metodo di Newton-Raphson. Le relazioni costitutive tra la pressione capillare e la saturazione sono definite attraverso un'estensione del modello di Van Genuchten che considera anche l'effetto della presenza del DNAPL residuale durante il processo di imbibizione.

E' stato scelto un dominio di simulazione bidimensionale di dimensioni 100x60cm, discretizzato con una maglia quadrata secondo lo schema riportato in Figura 7.1. L'immissione di 1 litro di HFE è stata simulata attraverso una sorgente lineare di lunghezza 0.5 cm posta in prossimità del nodo 27. Si riportano in Tabella 7.1 le proprietà del fluido e del mezzo utilizzati per le simulazioni.

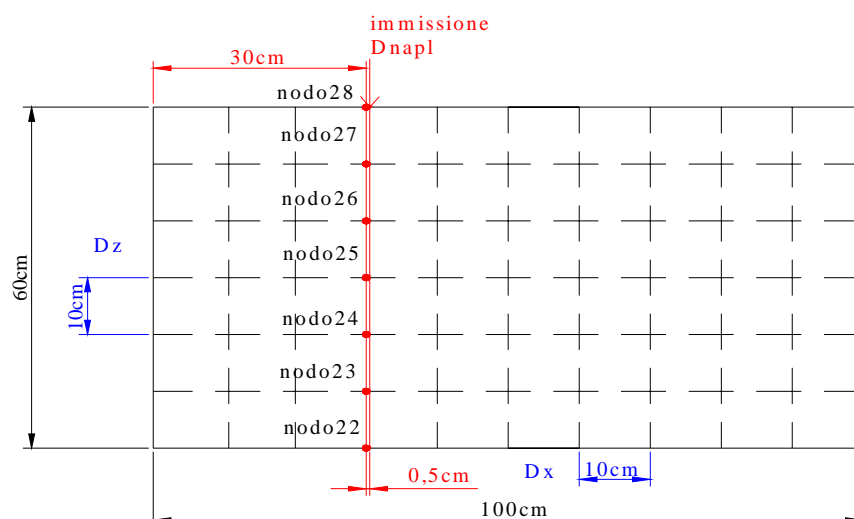


Figura 7.1: Dominio di calcolo e griglia di discretizzazione

DNAPL (HFE)	
Viscosità relativa (centipoise)	0.60
Densità relativa (g/cm ³)	1.50
Coefficiente di scala aria-NAPL $\alpha_{a,N}$	1.960
Coefficiente di scala NAPL-acqua $\alpha_{N,w}$	2.044
Tensione superficiale (mN/m)	13.60
Tensione interfacciale (mN/m)	35.59
Volume iniettato (l)	1
MEZZO POROSO (SABBIA)	
Conducibilità idraulica orizzontale Kx (cm/d)	710
Conducibilità idraulica orizzontale Kz (cm/d)	355
Porosità (-)	0.43
Saturazione residua acqua S _{rw} (-)	0.09

Tabella 7.1: Parametri caratteristici del fluido e del mezzo

7.1.1. Caso 1: Simulazioni in suolo saturo

Sono state condotte diverse simulazioni, in condizioni di suolo completamente saturo con tre valori del gradiente idraulico ($i=0.00$; $i=0.03$; $i=0.06$) e due valori del carico di immissione del DNAPL (3 cm e 10 cm espressi come altezza equivalente di acqua) secondo lo schema riportato in Tabella 7.2 dove sono indicati anche i tempi di infiltrazione nei diversi casi simulati.

Simulazione	Condizioni di infiltrazione h (cm equivalenti di acqua)	Condizioni idrauliche i (-)	Tempo di infiltrazione
A	3	0.00	10 ore
B	3	0.03	8 ore
C	3	0.06	6 ore
D	10	0.00	2 ore e 18 minuti
E	10	0.03	2 ore
F	10	0.06	1 ora e 48 minuti

Tabella 7.2: Parametri caratteristici delle simulazioni in suolo saturo e tempi di infiltrazione

Si riportano in Figura 7.2 i risultati delle simulazioni elaborate, utilizzando un carico di immissione del DNAPL pari a 3 cm e diversi valor del gradiente idraulico ($i = 0.00$; $i=0.03$, $i=0.04$) ed in Figura 7.3 i risultati ottenuti con un carico di immissione pari a 10 cm.

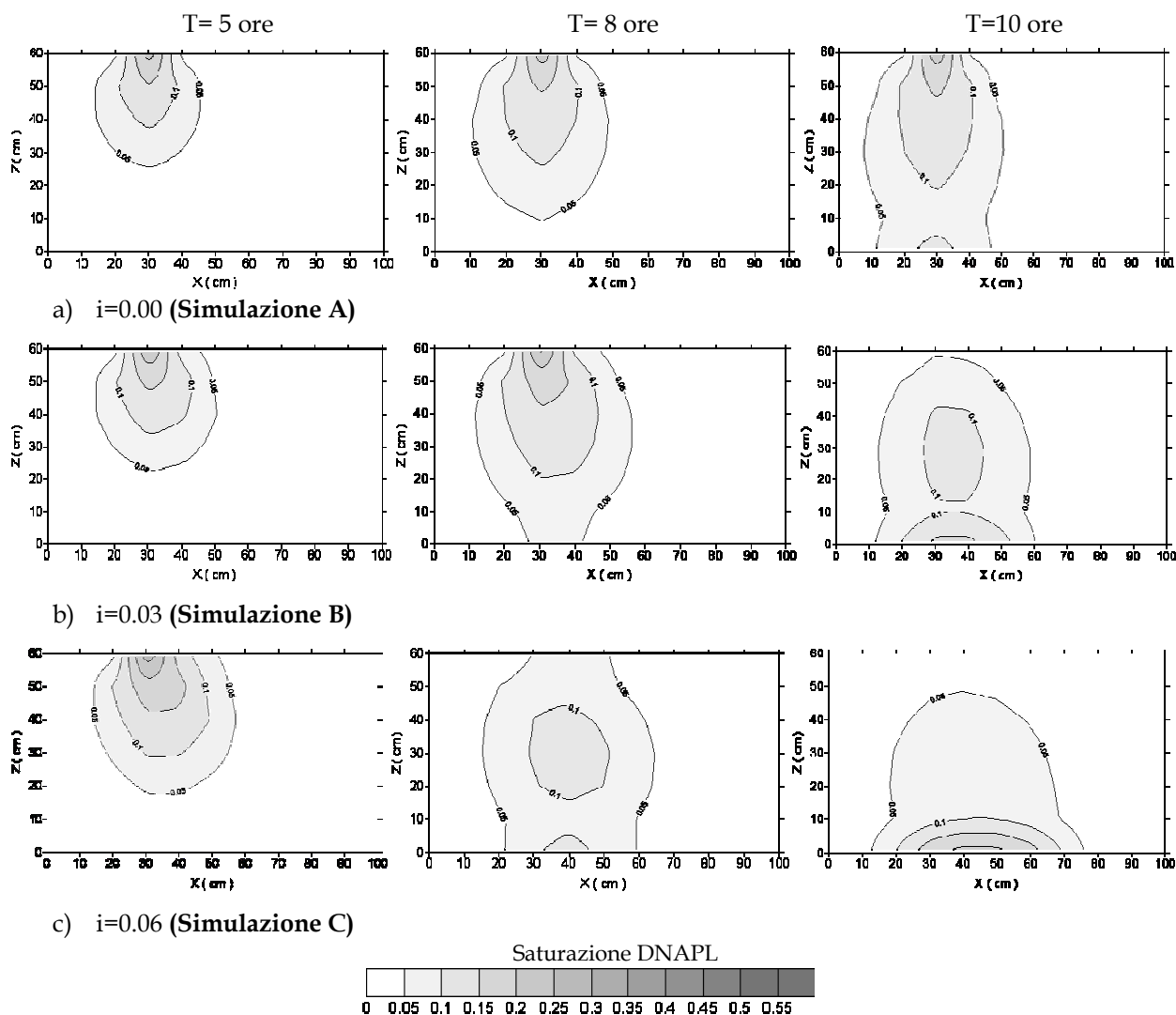


Figura 7.2: Profili di saturazione a 5, 8, 10 ore dall'inizio dell'infiltrazione a carico costante pari a 3 cm_{H2O} per a) $i=0.00$; b) $i=0.03$; c) $i=0.06$.

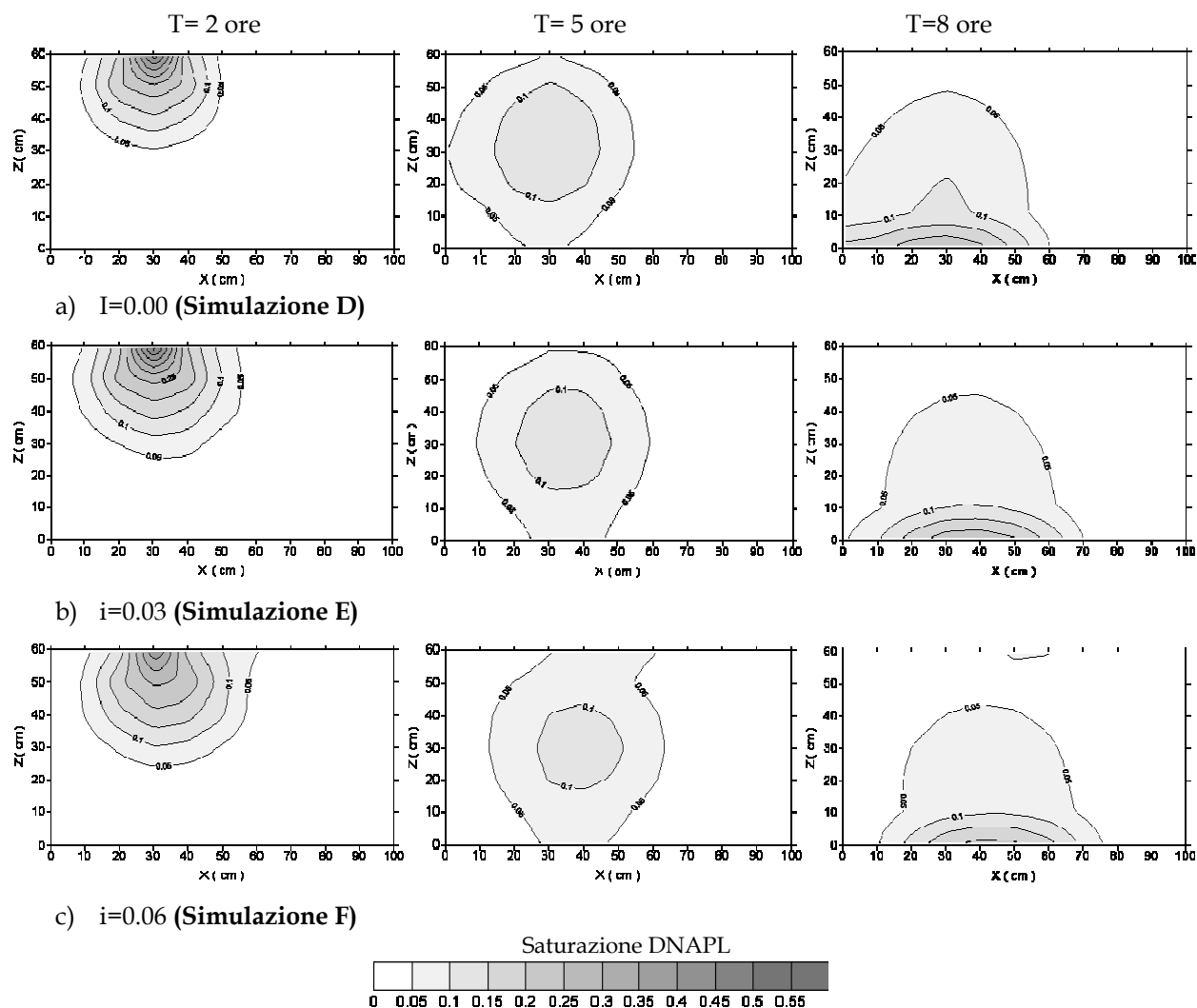


Figura 7.3: Profili di saturazione a 2, 5, 8 ore dall'inizio dell'infiltrazione a carico costante pari a $10 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}}$ per a) $i=0.00$; b) $i=0.03$; c) $i=0.06$.

La presenza del gradiente idraulico influenza le velocità di infiltrazione e redistribuzione del contaminante e dunque i tempi necessari per il raggiungimento delle condizioni in cui il DNAPL risulta intrappolato nei pori della matrice solida al valore di saturazione residua. In assenza di flusso idrico il DNAPL migra preferenzialmente in direzione orizzontale, soprattutto nel caso di bassi valori del carico di immissione. All'aumentare del gradiente idraulico, invece, si osserva un maggiore approfondimento verticale del corpo di migrazione, ed una più elevata velocità di migrazione. Non si osservano, tuttavia, variazioni significative nella direzione del corpo di migrazione all'aumentare del gradiente idraulico. Tale circostanza contrasta con le evidenze sperimentali, discusse dettagliatamente nel cap. 5., che mostrano un significativo spostamento dell'asse principale di migrazione nella direzione del flusso idrico. Il carico di immissione del DNAPL influenza anch'esso le direzioni preferenziali del moto e le velocità di migrazione durante la fase di infiltrazione del contaminante. All'aumentare del carico di

immissione, infatti, si osserva una maggiore dispersione laterale del contaminante, con un conseguente aumento dei volumi di suolo interessati dalla contaminazione, ed una maggiore velocità di migrazione.

7.1.2. Caso 2: simulazioni in suolo parzialmente saturo

Lo scopo della seconda fase dell'attività di simulazione è quello di valutare le modalità di migrazione nella zona insatura ed attraverso la frangia capillare. Sono state elaborate diverse simulazioni utilizzando condizioni di suolo parzialmente saturo in assenza ed in presenza di gradiente idraulico ($i=0.00$, $i=0.03$) secondo lo schema riportato in Tabella 7.3. Si riportano in Figura 7.4 i risultati delle simulazioni elaborate utilizzando un carico di immissione del DNAPL pari a 10 cm in assenza di gradiente idraulico.

Simulazione	Condizioni di infiltrazione h (cm equivalenti di acqua)	Condizioni idrauliche i (-)	Tempo di infiltrazione
A	10	0.00	19 minuti
B	10	0.03	15 minuti

Tabella 7.3: Parametri caratteristici delle simulazioni in suolo parzialmente saturo e tempi di infiltrazione

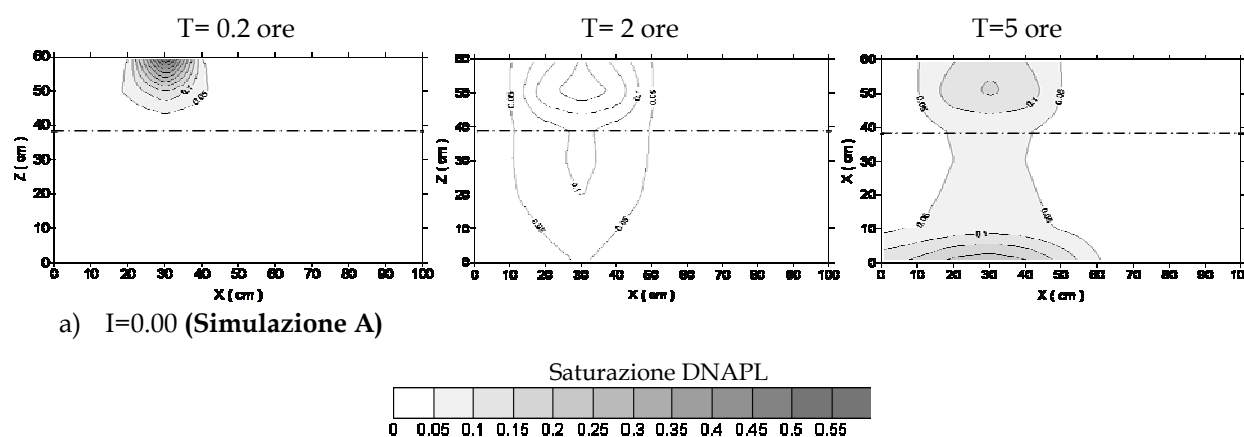


Figura 7.4 : Profili di saturazione a 0.2, 2, 5 ore dall'inizio dell'infiltrazione a carico costante pari a 10 cm_{H2O} nel caso di suolo parzialmente saturo.

Nella zona satura la migrazione risulta molto veloce, essendo il DNAPL la fase bagnante rispetto all'aria. In prossimità della frangia capillare, invece, la presenza dell'acqua modifica le relazioni di bagnabilità. La tensione interfacciale che si stabilisce con l'acqua può essere rilevante, e tale da ostacolare il movimento e la penetrazione nella zona satura. Il moto verticale

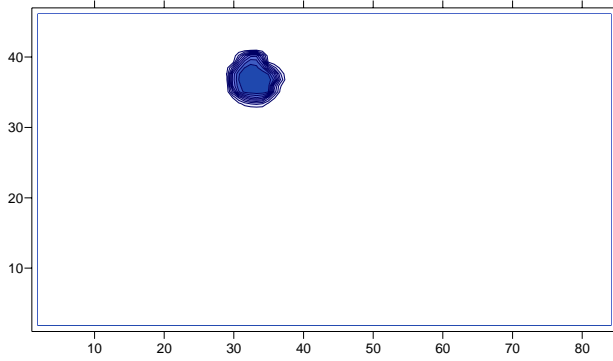
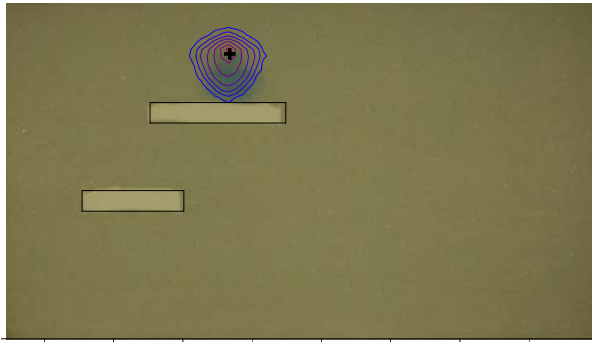
si arresta, dunque, quando i gradienti di densità e di pressione non sono sufficienti alla penetrazione della frangia, che si comporta come una strato barriera al di sopra del quale i DNAPLs si accumulano e migrano preferenzialmente in direzione orizzontale. In queste condizioni si forma una colonna di DNAPL al di sopra della superficie piezometrica e la penetrazione attraverso la frangia capillare avviene quando l'altezza della colonna fornisce un carico tale da superare le resistenze offerte dalla pressione capillare.

7.2. Simulazioni relative alle prove sperimentali

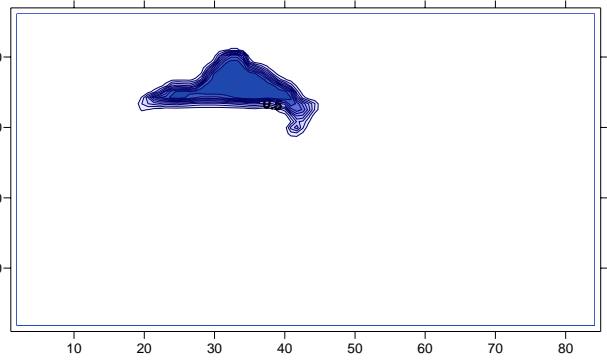
Parallelamente all'attività sperimentale sono state elaborate delle simulazioni numeriche allo scopo di calibrare opportunamente i parametri di interesse e di riprodurre le modalità di migrazione osservate. Tale attività è stata sviluppata dall'Università Christian Albrechts di Kiel, nell'ambito della collaborazione realizzata all'interno del del progetto di ricerca europeo Model Probe. I risultati dell'attività sperimentale sono stati utilizzati per la calibrazione del modello al fine di elaborare successive simulazioni per riprodurre processi di migrazione e scenari di contaminazione a scala maggiore e per differenti condizioni al contorno. Per la simulazione del flusso multifase è stato utilizzato il modello TMVOC (Pruess et al., 1999) con l'interfaccia grafica Petrasim.

Tale modello riesce a riprodurre correttamente il processo di migrazione osservato nel corso dell'attività sperimentale e, a differenza del MOFAT, riesce a riprodurre correttamente l'influenza del flusso idrico delle acque sulle velocità e sulla direzione di migrazione. Se si confrontano le simulazioni sviluppate nel caso di assenza di flusso idrico ed in presenza di gradiente idraulico pari a 0.04 e 0.08 (Figura 7.5, Figura 7.6, Figura 7.7) si osservano, al crescere del gradiente, un aumento delle velocità di migrazione ed uno spostamento dell'asse principale di migrazione nella direzione del flusso idrico, rappresentativi delle condizioni reali.

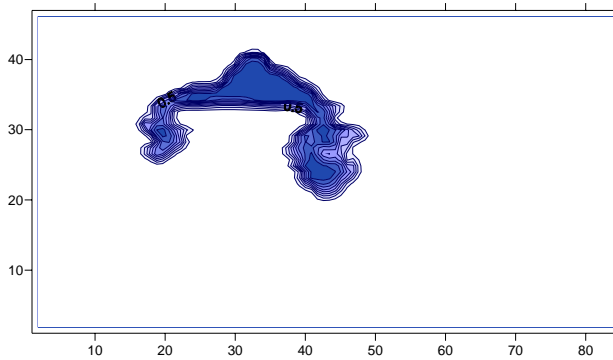
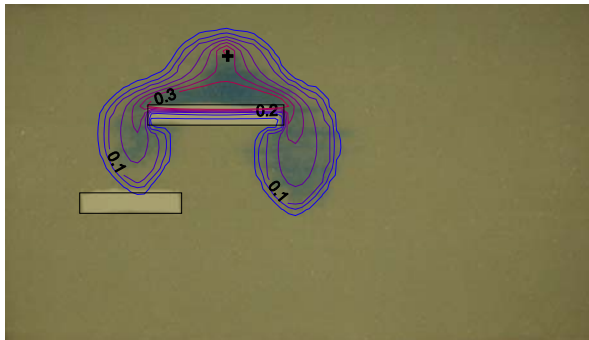
t = 2 min



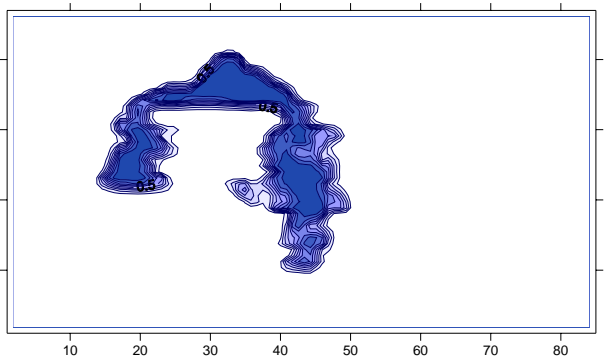
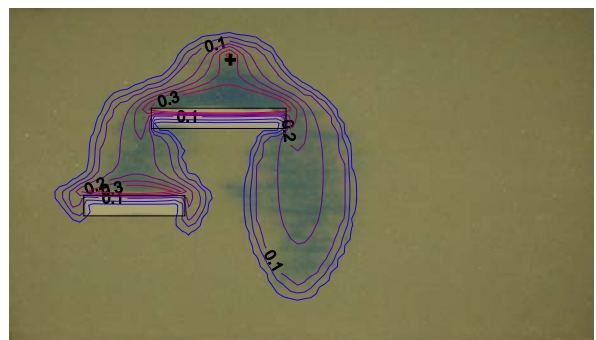
t = 9 min e 30 sec



t = 18 min



t = 28 min e 30 sec



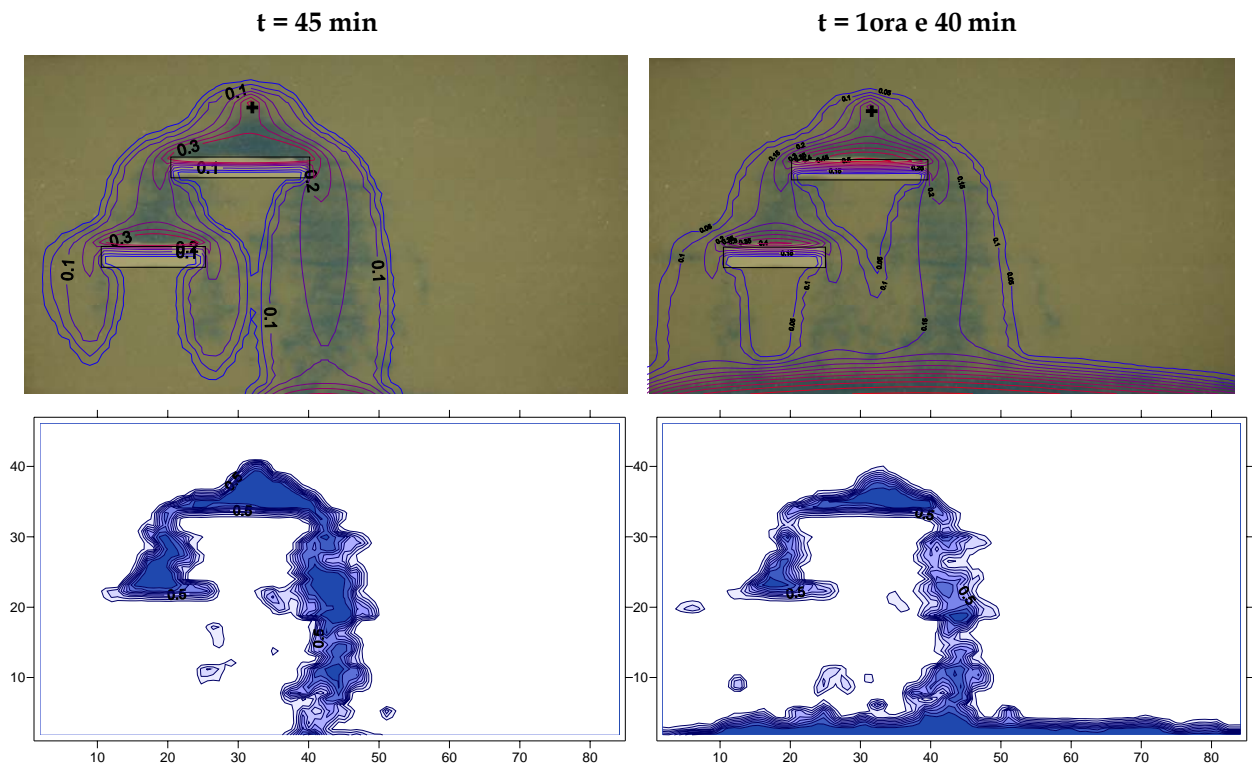
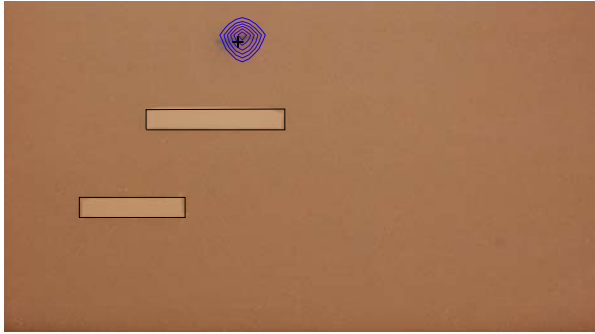
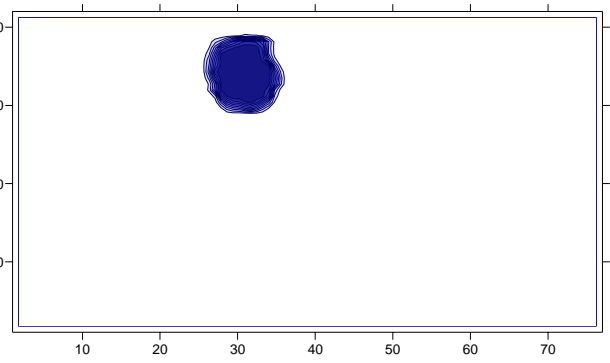
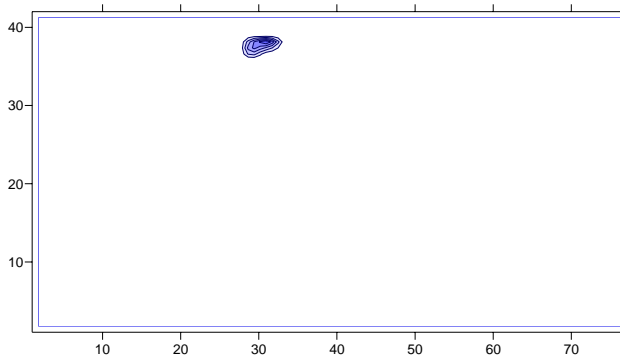
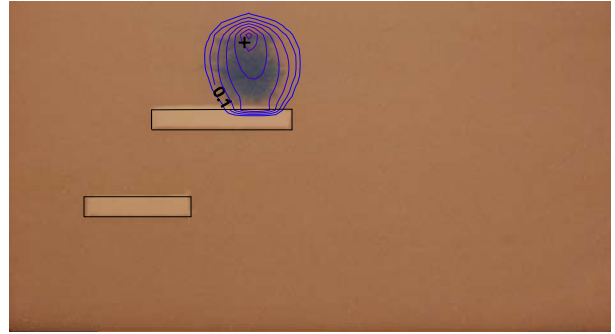


Figura 7.5: Confronto tra le simulazioni numeriche e i risultati sperimentali ($i=0.00$)

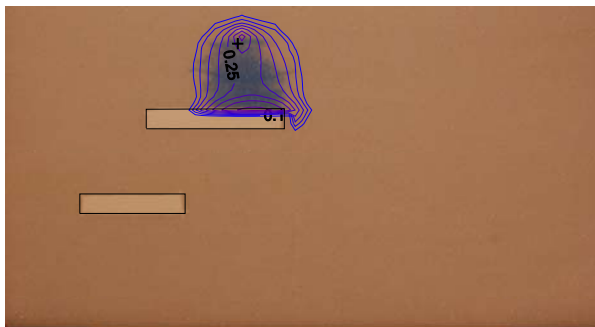
t = 40 sec



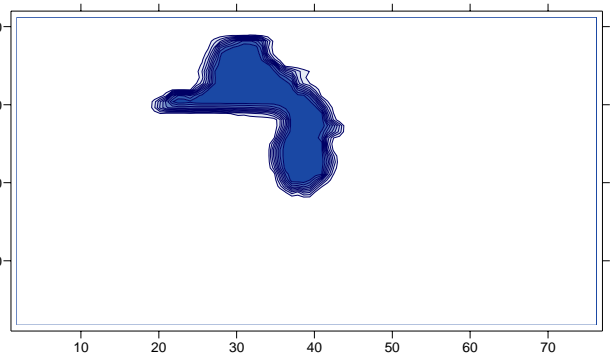
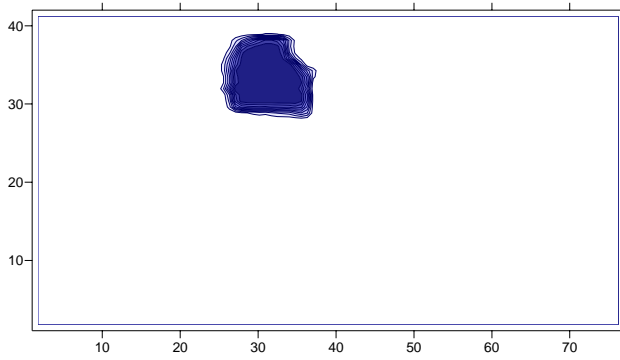
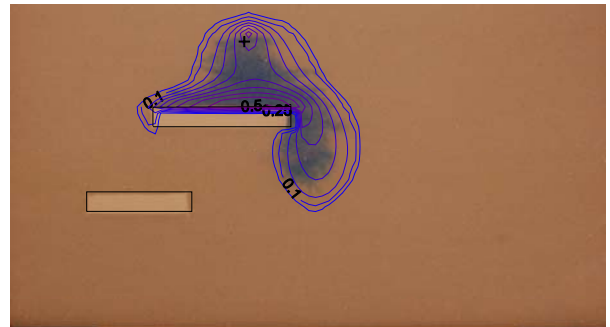
t = 4 min e 30 sec



t = 6 min e 30 sec



t = 13 min e 30 sec



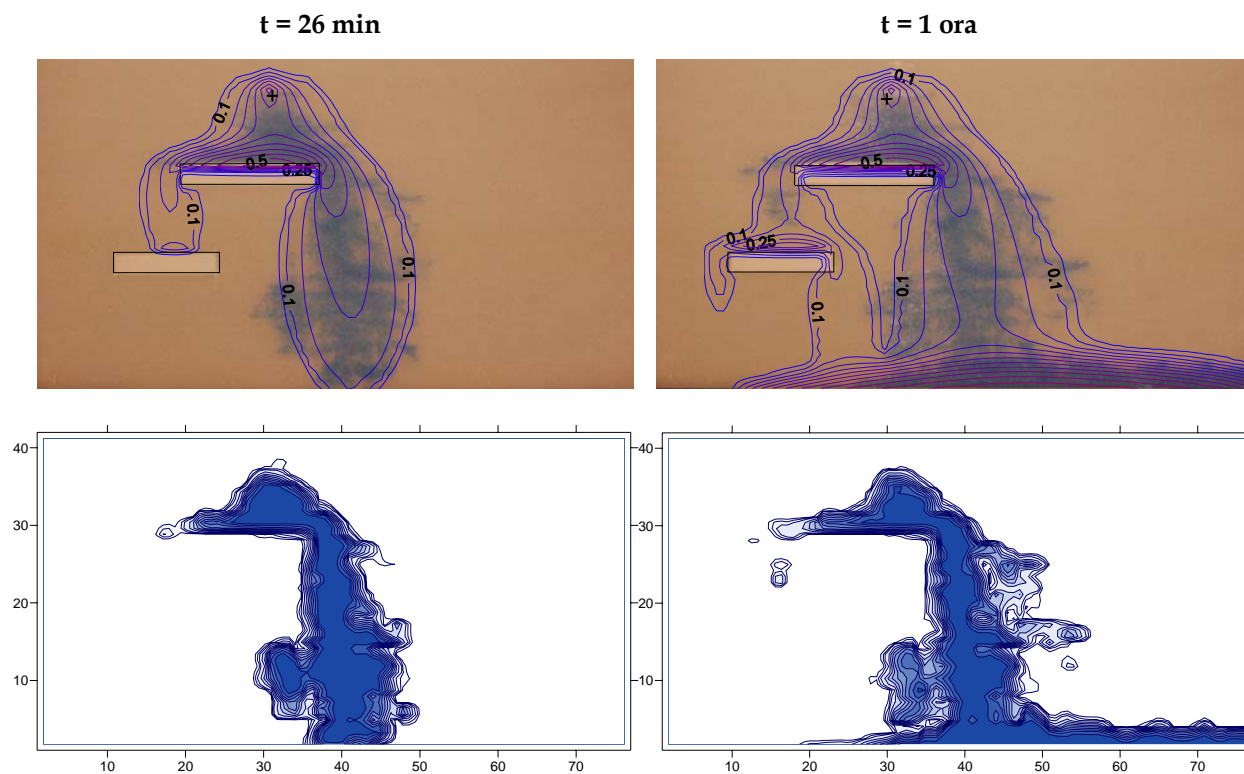
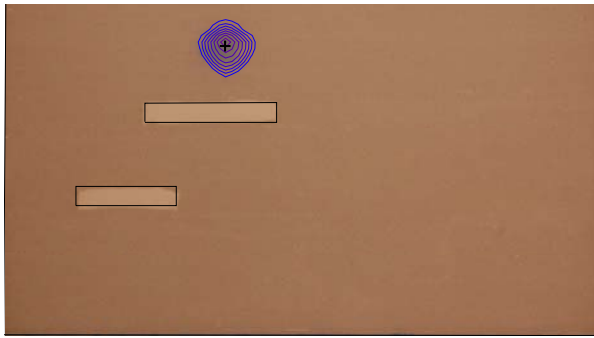
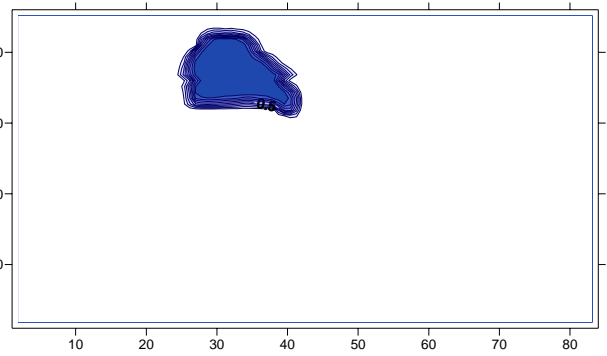
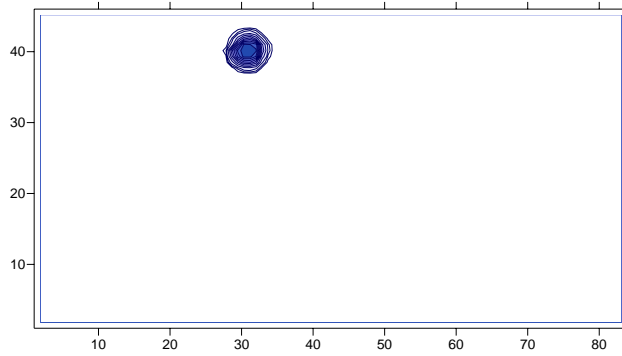
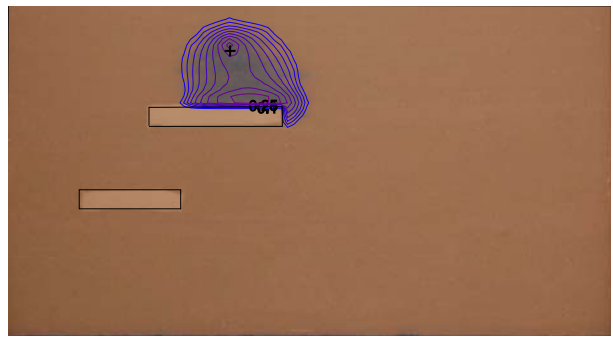


Figura 7.6: Confronto tra le simulazioni numeriche e i risultati sperimentali ($i=0.04$)

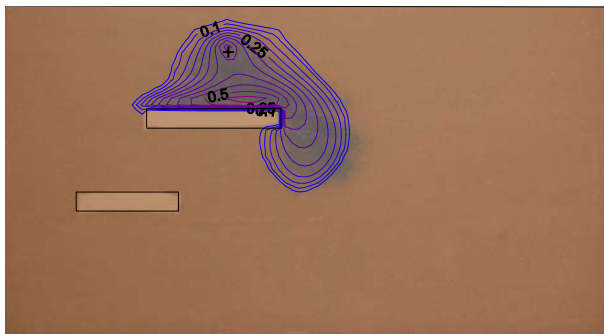
t = 40 sec



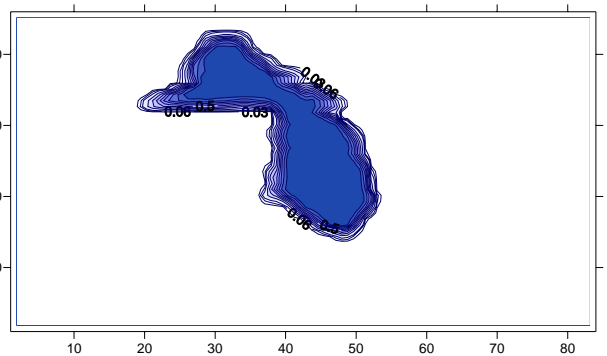
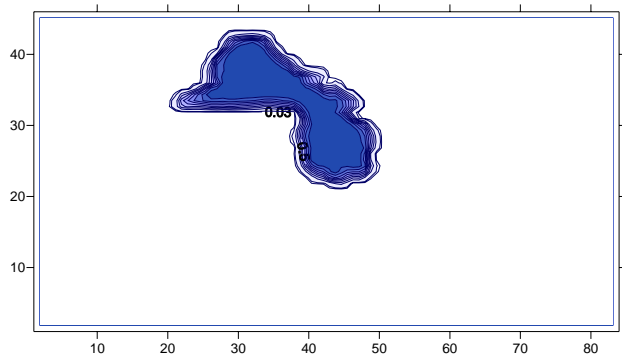
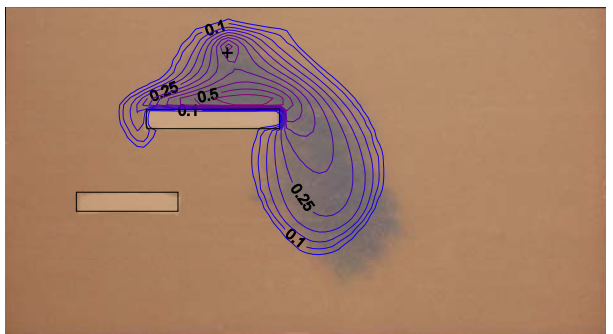
t = 4 min e 30 sec



t = 7 min



t = 9 min e 30 sec



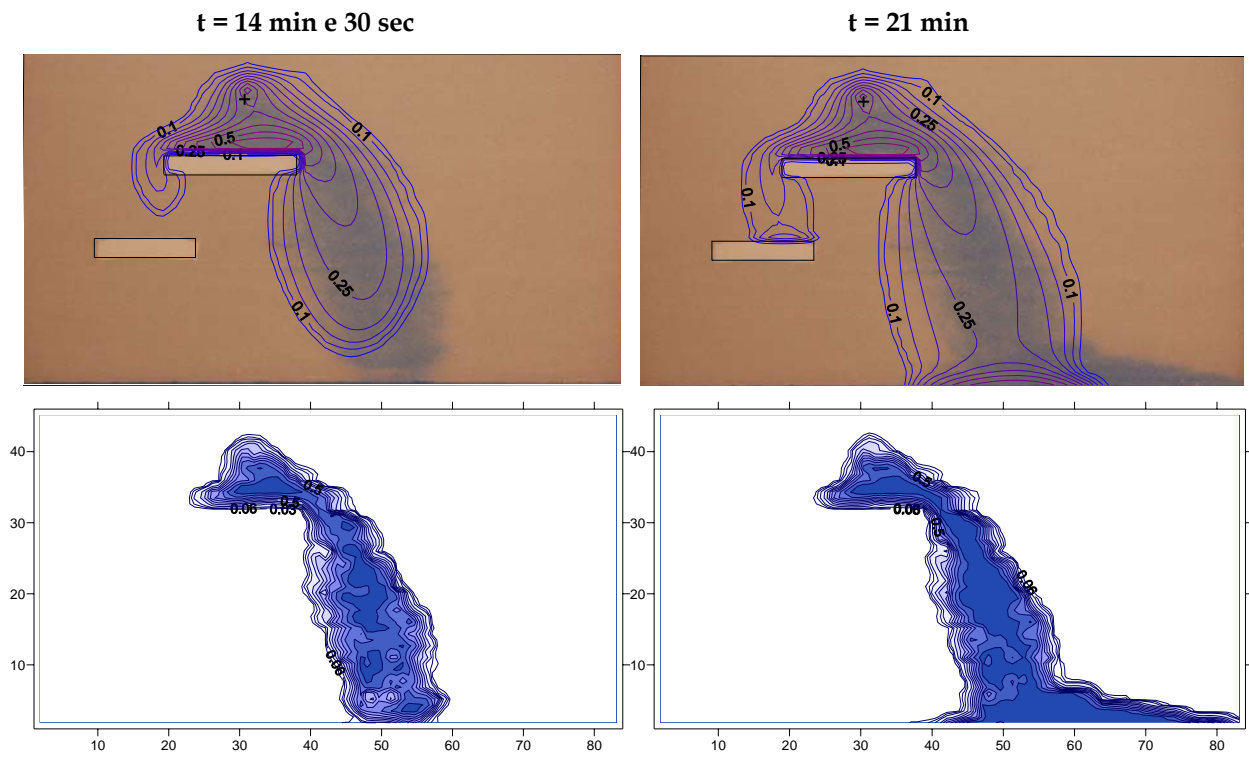


Figura 7.7: Confronto tra le simulazioni numeriche e i risultati sperimentali ($i=0.08$)

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

L'attività di ricerca ha condotto all'individuazione e allo sviluppo di una metodologia sperimentale completa per lo studio della migrazione dei DNAPL nei mezzi porosi a scala di laboratorio, attraverso l'individuazione dei materiali e delle sostanze utilizzabili, ma soprattutto attraverso lo sviluppo di una procedura di analisi di immagine che rappresenta un valido metodo di misura indiretto dei valori di saturazione. Tale tecnica, a differenza di altri metodi indiretti di misura (es raggi x , raggi gamma), che richiedono un certo tempo per monitorare tutto il dominio di interesse, permette di ottenere i dati di concentrazione ad un istante prefissato in tutto il dominio. Per ottenere un maggiore livello di dettaglio nel calcolo delle saturazioni è possibile aumentare l'intervallo di discretizzazione, poiché la procedura non è basata su operazioni di media delle intensità dei pixel e, dunque, non esiste una dimensione minima rappresentata dalla superficie rappresentativa elementare (SER), al di sotto della quale non sono più valide le assunzioni di proprietà medie dei parametri.

La procedura di validazione, eseguita confrontando i volumi infiltrati con quelli calcolati attraverso l'elaborazione delle immagini, porta ad affermare la validità della tecnica di analisi di immagine per la ricostruzione dei valori di saturazione e, dunque, per lo studio del comportamento di migrazione della fase separata.

Dalla elaborazione delle immagini è stato possibile, nel corso della prima fase dell'attività sperimentale, trarre informazioni utili per determinare le modalità di infiltrazione e dispersione del contaminante, i percorsi di migrazione e le velocità del contaminante in fase separata, in presenza di stratificazioni del mezzo poroso e per diversi valori del gradiente idraulico, nonché di individuare la posizione e l'estensione degli accumuli continui e della componente residua.

Dalle prove sperimentali emerge chiaramente una forte influenza del gradiente idraulico sul moto della fase separata. Si osserva, all'aumentare del gradiente applicato, un incremento nella velocità di migrazione ed uno spostamento del corpo di migrazione nella direzione del flusso idrico sotterraneo. Tale spostamento non risulta invece evidenziato dall'applicazione di

alcuni modelli di trasporto multifase. L'errore che si commetterebbe nella localizzazione delle sorgenti con l'utilizzo di tali modelli di simulazione potrebbe non essere di piccola entità per gradienti elevati, come quelli che si stabiliscono in prossimità di pozzi utilizzati per l'approvvigionamento idrico o per trattamenti di bonifica delle acque di falda (pump & treat), e per spessori consistenti dell'acquifero.

Un ulteriore aspetto di rilevante interesse, soprattutto nell'ambito delle metodologie di bonifica basate sul trattamento localizzato delle sorgenti, riguarda l'individuazione delle sorgenti di contaminazione, la cui determinazione rappresenta uno dei problemi più controversi e di difficile soluzione, e la determinazione della loro estensione. Non risulta infatti possibile determinare in campo con le comuni tecniche di indagine diretta o con le prospezioni geofisiche individuare la presenza di DNAPL residuale. Tali aspetti, dunque, possono essere studiati in maniera dettagliata solo nell'ambito di attività sperimentali condotte in condizioni controllate e con idonee tecniche di individuazione. I risultati ottenuti nel corso dell'attività sperimentale hanno evidenziato le modalità di formazione delle zone di DNAPL residuale e l'influenza del flusso idrico sull'estensione delle sorgenti e sui volumi di suolo contaminato. In presenza di gradiente idraulico si riducono le quantità di DNAPL alla saturazione residua e, di conseguenza, risultano minori i volumi di suolo interessati dalla contaminazione. Tale circostanza è dovuta, in parte alla maggiore facilità con la quale il DNAPL viene spiazzato dall'acqua nei pori precedentemente occupati durante la sua migrazione, ed in parte alla riduzione della dispersione durante la migrazione evidenziata nel corso della sperimentazione. Il moto di filtrazione delle acque, dunque, favorisce sia il processo di drenaggio, durante il quale il DNAPL migrando occupa i pori saturati dall'acqua, che il processo di imbibizione, durante il quale l'acqua ritorna ad invadere i pori precedentemente occupati dal DNAPL.

Tali risultati confermano l'importanza delle condizioni idrodinamiche dell'acquifero interessato dalla contaminazione nel determinare i percorsi di migrazione e la disposizione e l'estensione delle sorgenti.

I risultati della seconda fase dell'attività sperimentale mostrano l'influenza del moto di filtrazione delle acque sui processi di trasferimento di massa e sul grado di riduzione delle sorgenti. Tali aspetti risultano fondamentali per determinare l'efficacia e l'efficienza di interventi di bonifica basati sul trattamento localizzato delle sorgenti e sul contenimento del plume di fase disciolta. Il processo di trasferimento di massa e le modalità di riduzione delle sorgenti, in presenza di elevate velocità di filtrazione delle acque, risultano controllati in misura maggiore dalla presenza del flusso idrico. In condizioni di filtrazione prossime a quelle che si

verificano negli acquiferi naturali, invece, è l'architettura delle sorgenti che influenza maggiormente il trasporto di massa e la riduzione delle sorgenti.

L'attività sperimentale condotta per valutare il comportamento della fase separata, congiuntamente a quella avviata per lo studio della fase disciolta, rappresenta dunque un passo fondamentale per un successivo studio, dai risvolti più applicativi, sulle metodologie per il trattamento di sorgenti di contaminazione persistenti quali i DNAPL.

BIBLIOGRAFIA

- A.P.I. (American Petroleum Institute). 1980. Underground spill cleanup manual. Am. Pet.Ins., Washington, D.C., Publ. No. 1628., 34pp
- Abriola, L.M., Pinder G.F., (1985). A multi phase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds. I. Equation development.", *Water Resour. Res.*, Vol.2, N°1, pp. 11-18.
- Anderson, M.R., 1988. The dissolution and transport of dense non-aqueous phase liquids in saturated porous media. PhD dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon, 260pp.
- Aziz K., Settari A., (1979). Petroleum Reservoir Simulation. Applied Science, London.
- Carsel, R.F., Parris, R.S., 1988. Developing joint probability distributions of soil and water retention characteristics. *Water Resour. Res.*..24(5): 755-769
- Cary, J.W., McBride, J.F., Simmons, C.S., 1989. Trichloroethylene residuals in the capillary fringe as affected by air-entry pressure. *J. Environ. Qual.*, 18: 72-77
- Chambers J.E., Lokeb M.H., Ogilvy R.D., Meldrum P.I. Noninvasive monitoring of DNAPL migration through a saturated porous medium using electrical impedance tomography. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68 (2004) 1-22
- Chatzis, I., Kuntamukklua, M.S., Morrow, N.R., 1988. Effect of capillary number on the microstructure of residual oil in strongly water-wet sandstone. *Soc. Pet. Eng. Reserve. Eng.*, Aug. 1988, pp. 902-919
- Clement T.P. (1997). RT3D - A Modular Computer Code for Simulating Reactive Multispecies Transport in 3-Dimensional Groundwater Systems. PNNL-11720, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA.
- Convery, M.P.,1979. The behavior and movement of petroleum products in unconsolidated surficial deposits. M.S. Thesis, University of Minnesota, Minneapolis, Minn., 175pp
- Corey, A.T. 1986. Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media. Water Resources Publications, Littleton, CO, 255 pp.
- Coumoulos H., Kechavarzi H., Soga K., Illangasekare, T.H., 1999. 2D NAPL experiments using the CU γ -radiation system. CUED/D-SOIL/TR309 (Jan.1999).

- Darnault CJ, DiCarlo DA, Bauters TW, Jacobson AR, Throop JA, Montemagno CD, et al. Measurements of fluid contents by light transmission in transient three-phase oil-water-air systems in sand. *Water Resour Res.* 37(2001):1859-68.
- Darnault, C.J.G., Throop, J.A., DiCarlo, D.A., Rimmer, A., Steenhuis, T.S., Parlange, J. (1998): Visualization by light transmission of oil and water contents in transient two-phase flow fields. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31: 337-348.
- Dash Z.V., Robinson B.A., Zyvoloski G.A., (1997). Software Requirements, Design and Verification for the FEHM Application . A Finite Element Heat and Mass Transfer Code" Report LA-13305-MS, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM.
- Faust C.R. (1985). Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone: a numerical model. *Water Resour. Res.*, Vol.21, N°4, pp. 587-596.
- Feenstra , S. , Cherry, J.A.,1988: subsurface contamination by dense non-aqueous phase liquids (DNAPL) chemicals. Pap. Presented at Int. Groundwater Symp., Int. assoc. Hydrogeol., Halifax, N.S., May 1-4, 1988.
- Fetter, C.W., 1999. *Contaminant Hydrology*. 2nd Ed, Prentice-Hall, New Jersey.
- Fure A.D., Jawitz J.W., Annable M.D. DNAPL source depletion: linking architecture and flux response. *Journal of Contaminant Hydrology*. 85 (2006) 3-4, 118-140
- Gerhard JI, Kueper BH. Relative permeability characteristics necessary for simulating DNAPL infiltration, redistribution, and immobilization in saturated porous media. (2003). *Water Resour Res*; 39:1213.
- Guarnaccia J., Pinder G., Fishman M., 1997. NAPL: Simulator documentation. EPA/600/8R-97/102
- Gwo J.P., Jardine P.M., Yeh G.T., Wilson G.V., (1995), "MURT User's Guide: A Hybrid Lagrangian-Eulerian Finite Element Model of Multiple Pore Region Solute Transport through Variably Saturated Subsurface Media" Report ORNL/GWPO-015, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
- Helmig R., Braun C., Emmert M., (1994). MUFTE: A Numerical Model for Simulation of Multiphase Flow Processes in Porous and Fractured Porous Media, Program Documentation (HG-208). Technical Report 94/3, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany.
- Hoag, G.E., Marley, M.C., 1986. Gasoline residual saturation in unsaturated uniform aquifer materials. *J. Environ. Eng., Proc. Am.Soc. Civ. Eng.*, 112(3): 586-604
- Hunter, R.J. 1991. *Foundations of Colloid Science*, Vol. 1. Clarendon Press, Oxford, U.K., 673 pp.
- Huyakorn P.S., Panday S., Wu Y.S., (1994). A three dimensional multiphase flow model for assessing NAPL contamination in porous and fractured media formulation. *J. Contam. Hydrol.*, Vol.16, pp.109-130.

- Illangasekare T.H., Ramsey J.L., Jensen K.H., Butts M.B. Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 20 (1995) 1-25.
- Illangasekare T.H., Armbruster E.J. III, Yates D.N. Non aqueous phase fluids in heterogeneous aquifers. Experimental study. *Journal of environmental engineering*. 121-8 (1995) 571-579.
- Joss, C.J., Baehr A.L., (1995). Documentation of AIR3D: An Adaptation of the Ground-Water-Flow Code MODFLOW to Simulate Three-Dimensional Air Flow in the Unsaturated Zone. U.S. Geological Society Open-File Report 94.533, 154.
- Kaluvarachchi, J.J., Parker J.C., 1989. An efficient finite element method for modeling of multiphase flow. *Water Resour. Res.*, 25(10). pp 43-54.
- Kamon M., Endo K., Katsumi T. Measuring the k-S-p relations on DNAPLs migration, *Engineering geology*, 70 (2003) 351-363.
- Kamon M., Endo K., Katsumi T. Two-dimensional DNAPL migration affected by groundwater flow in unconfined aquifer, *Journal of Hazardous Materials*, 110 (2004) 1-12.
- Katyal A.K., Kaluarachchi J.J., Parker J.C., 1991. Mofat: a two dimensional finite element program for multiphase flow and multicomponent transport. EPA/600/2-91/020.
- Kaye A.J. Cho J. Basu N.B., Chen X., Annable M.D. Laboratory investigation of flux reduction from dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) partial source zone remediation by enhanced dissolution. *Journal of Contaminant Hydrology*. 102 (2008) 17-28
- Kechavarzi C., Soga K., Illangasekare T.H. Two-dimensional laboratory simulation of LNAPL infiltration and redistribution in vadose zone, *Journal of Contaminant Hydrology* 76 (2005) 211-233.
- Kechavarzi, C., Soga, K., Wiart, P. Multispectral image analysis method to determine dynamic fluid saturation distribution in two-dimensional three-fluid phase flow laboratory experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 46(2000): 265-293.
- Kipp K.L., (1986). HST3D - A Computer Code for Simulation of Heat and Solute Transport in Three Dimensional Ground-Water Flow System. U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 86.4095, 597.
- Kipp K.L., (1997). Guide to the Revised Heat and Solute Transport Simulator HST3D Version 2", U.S. Geological Survey. Water Resources Investigation Report 97.4157, 149.
- Kueper, B.H., Frind E.O., 1991. Two phase flow in heterogeneous porous media, 1. Model development. *Water Resour. Res.*, 27(6). pp 1049-1057 .
- Kueper, B.H., Redman, J.D., Starr, R.C., Reitsma, S. and Mah, M., 1993. A field experiment to study the behaviour of tetrachloroethylene below the water table: spatial distribution of residual and pooled DNAPL. *Journal of Ground Water*, Vol. 31, No. 5, pp. 756- 766.
- Lahvis M.A., Baehr A.L., (1997), "Documentation of R-UNSAT: A Computer Model for the Simulation of Reactive, Multispecies Transport in the Unsaturated Zone. U.S. Geological Survey Open-File Report 97.630, 104.

- Lappala E.G., R.W. Healy, Weeks E.P., (1987). Documentation of Computer Program VS2D to Solve the Equations of Fluid Flow in Variably Saturated Porous Media", U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 83(1987): 4099-4184.
- Lenhard R.J., Oostrom M., White M.D., (1995). Modeling fluid flow and transport in variably saturated porous media with the STOMP simulator: verification and validation exercises", *Adv. Water Resour.*, Vol., N°.6, pp. 365-374.
- Lenhard, R.J. and J.C. Parker.. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow. II. Permeability-saturation relations. *Water Resour. Res.*, 23(1987): 2197-2206.
- Lenhard, R.J., Parker, J.C., 1987b. Measurement and prediction of saturation-pressure relationships in three phase porous media system. *J. Contaminant Hydrology*, 1:407-424
- Lenhard, R.J., Dane, J.H., Parker, J.C., Kaluarachchi, J.J., 1988. Measurement and simulation of one-dimensional transient three-phase flow for monotonic liquid drainage. *Water Resour. Res.* 24, 853- 863.
- Lenhard R.J., Parker J.C., Kaluarachchi J.J., (1989). A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow. III. Model refinements and simulations. *Water Resour. Res.*, Vol.25, pp.1727-1736.
- Lin, C., Pinder, G.F., Wood, E.F., 1982. Water resources program report 83-WR-2. *Water Resour. Prog.*, Princeton Univ., Princeton, N.J., Oct. 1982, 33pp.
- Liu Y, Bierck BR, Selker JS, Steenhuis TS, Paralang J-Y. High intensity X-ray and tensiometer measurements in rapidly changing preferential flow fields. *Soil Sci Soc Am J.*; 57(1993):1188-92.
- Mayer,A.S., Miller C.T. The influence of mass transfer characteristics and porous media heterogeneity on nonaqueous phase dissolution. *Water Resour. Res.* 32 (1996): 1551-1567.
- Mercer J.W., Cohen R.M. ,1990. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6: 107-163
- Mishra, S., J.C. Parker, and N. Singhal. 1989. Estimation of soil hydraulic properties and heir uncertainty from particle size distribution data. *J. Hydrol*, 108: 1-18.
- Nitao J. (1996). Reference Manual for the NUFT Flow and Transport Code", Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-ID-113520, Livermore, CA.
- Oostrom, M., Hofstee, C. Walker, R.C. Dane, J.H. ,1999. Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated heterogeneous porous medium. 1. Spill behaviour and initial dissolution. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37: 159-178.
- Ostrom M, Hofstee C, Dane H, Lenhard RJ. Single-source gammaradiation procedures for improved calibration measurements in porous media. (1998) *Soil Sci* ;163:646-56.
- Oostrom M., Hofstee C. Lenhard R.J., Wietsma T.W. Flow behavior and residual saturation formation of liquid carbon tetrachloride in unsaturated heterogeneous porous media, *Journal of Contaminant Hydrology*, 64 (2003) 93-112.

- Page J.W.E, Soga K., Illangasekare T. The significance of heterogeneity on mass flux from DNAPL source zones: An experimental investigation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94 (2007) 215-234.
- Pankow, J.F. and Cherry, J.A., 1996. Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater. Waterloo Press, pp. 522.
- Parker, J.C., R.J. Lenhard, and T. Kuppasamy. 1987. A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. *Water Resour. Res.*, 23: 618-624.
- Parker, J.C., 1989. Multiphase flow and transport in porous media. *Rev. Geophysics* 27: 311-328.
- Pfannkuch, H., 1984. Mass exchange processes at the petroleum-water interface. Pap. Presented at Toxic-Waste Tech. Meet., Tucson, Arizona, March 20-22, 1984. In: M.F.Hult (Editor), U.S. Geol.Surv., Water Resour. Invest. Rep. 84-4188, pp.23-48
- Pope G.A., Sepehrnoori K., Sharma M.M., McKinney D.A., Speitel G.E., Jackson R.E., (1999), "Three-Dimensional NAPL Fate and Transport Model" EPA/600/R-99-011.
- Pruess K., Tsang Y.W., (1990). On two-phase relative permeability and capillary pressure of rough-walled rock fractures. *Water Resour. Res.*, Vol.26, pp.1915-1926.
- Pruess K. (1999). A mechanistic model for water seepage through thick unsaturated zones in fractured rocks of low matrix permeability. *Water Resour. Res.*, Vol.35, N°4, pp.1039-1051.
- R.J. Lenhard, M. Oostromb, J.H. Danec: 2004. A constitutive model for air-NAPL-water flow in the vadose zone accounting for immobile, non-occluded (residual) NAPL in strongly water-wet porous media. *Journal of contaminant Hydrology*, 71: 261-282
- Rathmell, J.J., Braun, P.H., Perkins, T.K., 1973. Reservoir waterflood residual oil saturation from laboratory tests. *J.Pet. Technol.*, pp. 175-185
- Rimmer A, DiCarlo DA, Steenhuis TS, Bierck B, Dunford D, Paralange J-Y. ,1998. Rapid fluid content measurement method for fingered flow in an oil-water-sand system using synchrotron X-rays. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31:315-34.
- Sanford W.E., Konikow L.F., (1985). A Two-Constituent Solute Transport Model for Ground Water Having Variable Density. U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 85-4279, 89
- Schwille, F. 1988. Dense chlorinated solvents in porous and fractured media. Lewis, Chelsea Mich., 146pp.
- Simunek J., van Genuchten M.Th. , (1994). The CHAIN_2D Code for Simulating the Two-Dimensional Movement of Water, Heat and Multiple Solutes in Variably Saturated Porous Media. U.S. Salinity Lab Research Report 136, Riverside, CA.
- Sleep B.E., Sykes J.F., (1993). Compositional simulation of groundwater contamination by organic compounds. I. Model development and verification. *Water Resour. Res.*, Vol.29, N°6, pp.1697-1708.

- Sleep B. E., (2004). Modeling fate and Transport of Chlorinated Organic Compounds in the Subsurface. Chapter 4 in Contaminated Ground Water and Sediment: Modeling for Management and Remediation CRC Press LLC.
- Tidwell, V.C., Glass, R.J. (1994): X-ray and visible light transmission for laboratory measurement of two-dimensional saturation fields in thin-slab systems. *Water Resour. Res.*, 30: 2873-2882.
- Turin J., (1990). VLEACH: A One-Dimensional Finite Difference Vadose Zone Leaching Model" Report prepared for USEPA Region 9, CH2M Hill, Redding, CA
- Unger A.J.A., Sudicky E.A., Forsyth P.A., (1995). Mechanisms controlling vacuum extraction coupled with air sparging for remediation of heterogeneous formations contaminated by dense nonaqueous phase liquid.. *Water Resour. Res.*, Vol.31, N°8, pp.1913-1925.
- Van Geel PJ, Sykes JF. Laboratory and model simulation of LNAPL spill in a variably-saturated sand, 1. Laboratory experiment and image analyses techniques. (1994): *Journal of Contaminant Hydrology*. 17:1-25.
- Voss C.I. (1984). Saturated-Unsaturated Transport (SUTRA)", U.S. Geological Survey Water Research Investigation Report 84.4369, Denver, CO.
- Waddil D.W., Parker J.C. Recovery of light, non-aqueous phase liquid from porous media: laboratory experiments and model validation. *Journal of Contaminant Hydrology*. 27 (1997) 127-155.
- Wang, F.H.L., 1988. Effect of wettability alteration on water/oil relative permeability, dispersion. And flowable saturation in porous media. Soc. Pet. Eng. Reserv. Eng., May 1988, pp 617-628
- White M.D., Oostrom M., (1996). STOMP Subsurface Transport over Multiple Phases: User's Guide. PNNL-11216 (UC-2010), Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA.
- White M.D., Oostrom M. (1997). STOMP. Subsurface transport over multiphase phases. User's guide. Pacific Northwest National Laboratory Report PNNL-11218.
- Yeh G.T., Salvage K.M., Gwo J.P., Zachara J.M., Szecsody J.E., (1998). HYDROBIOGEOCHEM: A Coupled Model of Hydrologic Transport and Mixed Biogeochemical Kinetic/Equilibrium Reactions in Saturated-Unsaturated Media. Report ORNL/TM- 13668, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
- Zheng C. (1990). MT3D - A Three Dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems. USEPA R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, OK.
- Zyvoloski G.A., Robinson B.A., Dash Z.V., Trease L.L., (1995). User's Guide for FEHMN Application. Report LA-UR-94-3788, Rev. 1, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM.