POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

Proprietà osmotiche delle bentoniti in equilibrio con miscele di elettroliti

Original
Proprietà osmotiche delle bentoniti in equilibrio con miscele di elettroliti / Guarena, N., Dominijanni, A., Manassero, M.. - ELETTRONICO. - (2021), pp. 1-6. (Incontro Annuale dei Ricercatori di Geotecnica 2021 online 28 Settembre - 29 Novembre 2021).

Availability:
This version is available at: 11583/2954444 since: 2022-02-01T19:06:45Z

Publisher:
Edizioni AGI, Roma

Published
DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

27 November 2026

PROPRIETÀ OSMOTICHE DELLE BENTONITI IN EQUILIBRIO CON MISCELE DI ELETTROLITI

Nicolò Guarena
Dipartimento di Ingegneria Strutturale, Edile e Geotecnica, Politecnico di Torino
nicolo.guarena@polito.it

Andrea Dominijanni
Dipartimento di Ingegneria Strutturale, Edile e Geotecnica, Politecnico di Torino
andrea.dominijanni@polito.it

Mario Manassero
Dipartimento di Ingegneria Strutturale, Edile e Geotecnica, Politecnico di Torino
mario.manassero@polito.it

Sommario

Il comportamento a membrana semipermeabile delle bentoniti, impiegate nei sistemi di contenimento degli inquinanti, è stato finora oggetto di ricerca sperimentale impiegando soluzioni acquose di un singolo sale, non contemplando l'effetto della compresenza di due o più elettroliti nella soluzione interstiziale. A motivo della rilevanza di queste ultime condizioni operative nel momento in cui le bentoniti vengono a contatto con liquidi contaminati, è stata eseguita una prova osmotica *multi-stage* su una bentonite sodica naturale in equilibrio con miscele acquose di cloruro di sodio e cloruro di potassio, e i risultati sono stati interpretati tramite un modello teorico che permette di decomporre il controflusso osmotico di soluzione in una componente chimico-osmotica, che trae origine dalla parziale esclusione degli anioni dai pori della bentonite e si manifesta anche in presenza di un singolo sale, e una componente elettro-osmotica, che trae origine dalla condizione di assenza di corrente elettrica attraverso il mezzo poroso in presenza di cationi caratterizzati da diversa diffusività e determina l'insorgenza di valori del coefficiente di riflessione, ω, sia superiori all'unità ($\omega = 1.064$) sia inferiori a zero ($\omega = -1.168$).

1. Introduzione

Le barriere idrauliche costituite in tutto o in parte da bentonite (e.g. geocompositi bentonitici e miscele terreno-bentonite) sono ampiamente utilizzate per finalità di contenimento degli inquinanti nelle discariche di rifiuti solidi urbani e industriali, nei bacini di decantazione, nei depositi sotterranei di rifiuti radioattivi e negli interventi di bonifica di siti contaminati. Per effetto della carica elettrica negativa distribuita sulla superficie delle smectiti (e.g. montmorillonite), che rappresentano i principali costituenti mineralogici delle bentoniti, la migrazione degli anioni attraverso i pori accessibili alle molecole d'acqua è parzialmente impedita, sicché le argille smectitiche si comportano come membrane semipermeabili (Musso et al. 2017; Manassero et al. 2018). Le proprietà semipermeabili delle bentoniti sono responsabili, alla scala macroscopica, dei fenomeni di flusso accoppiato, laddove con il termine "osmosi" si fa riferimento al trasporto di solvente indotto da un gradiente di una proprietà intensiva della soluzione esterna di equilibrio diversa dal carico idraulico (Shackelford et al. 2019; Guarena et al. 2020).

Una revisione della letteratura sul tema del comportamento a membrana semipermeabile dei terreni argillosi ha dimostrato che, in assenza di una differenza di potenziale elettrico applicato esternamente, il trasporto d'acqua nei mezzi porosi indotto da un gradiente di concentrazione ionica è definito "osmosi chimica", suggerendo che la diversa resistenza offerta al passaggio delle molecole d'acqua e delle specie ioniche disciolte in soluzione è l'unica causa del fenomeno di flusso accoppiato. Di conseguenza, l'abilità dei terreni argillosi nel comportarsi come membrane semipermeabili è quantificata tramite la misura in laboratorio del cosiddetto "coefficiente di efficienza chimico-osmotica", rappresentato da ω, che varia in un intervallo compreso tra zero, nel caso di mezzi porosi privi di proprietà semipermeabili, e l'unità, nel caso di membrane semipermeabili ideali i cui pori sono inaccessibili agli anioni (Malusis et al. 2003, 2020).
Con riferimento ai mezzi porosi non elettricamente carichi, tale interpretazione fornisce un quadro esaustivo dei meccanismi che, alla scala dei pori, governano il trasporto osmotico di solvente, dal momento che la restrizione selettiva dei soluti è unicamente attribuibile alle interazioni steriche che si stabiliscono quando le molecole di soluto hanno dimensioni maggiori dell'apertura dei pori. Tuttavia, questa stessa interpretazione non permette di spiegare alcune peculiarità osservate nei fenomeni di flusso accoppiato quando un mezzo poroso elettricamente carico è interposto tra soluzioni elettrolitiche a diversa concentrazione (Fujita & Kobatake 1968; Woermann 1968; Sasidhar & Ruckenstein 1982; Hijnen & Smit 1995). Ad esempio, se il rapporto tra la diffusività dei cationi e quella degli anioni è inferiore all'unità, può generarsi un flusso liquido dal comparto a concentrazione salina maggiore al comparto a concentrazione salina minore in condizioni isobariche, dando luogo alla cosiddetta "anomalia osmotica negativa", $\omega < 0$ (Grim & Sollner 1957; Röttger & Woermann 1993).
La letteratura geotecnica fornisce evidenze sperimentali delle anomalie osmotiche nelle argille chimicamente attive (Kemper & Quirk 1972; Elrick et al. 1976; Olsen et al. 1989; Keijzer et al. 1999). Kemper & Quirk (1972) hanno misurato il parametro ω su campioni di bentonite, illite e caolinite in equilibrio con soluzioni acquose di un singolo sale, impiegando un apparato di prova a circuito idraulico aperto (Shackelford 2013; Dominijanni et al. 2019). In aggiunta al flusso osmotico, è stata misurata la forza elettromotrice (FEM) del sistema tramite una coppia di elettrodi ad argento/cloruro d'argento, reversibili rispetto agli ioni cloro, mentre la differenza di concentrazione degli ioni cloro ha permesso di stimare la porzione della FEM totale dovuta alla differenza di potenziale elettrico stabilitosi attraverso il campione. Successivamente a una fase iniziale in cui sono stati ottenuti valori positivi del parametro ω, è stata osservata un'inversione della direzione del flusso osmotico alle alte concentrazioni saline, corrispondente a valori negativi di ω. Questa inversione si è verificata approssimativamente alla stessa concentrazione salina in corrispondenza della quale la differenza di potenziale elettrico ha cambiato segno.
I risultati dello studio sopracitato indicano che le anomalie osmotiche possono essere messe in relazione con un effetto elettro-osmotico. Infatti, a causa dello sbilanciamento delle concentrazioni dei cationi e degli anioni nella soluzione interstiziale, la generazione di una differenza di potenziale elettrico attraverso il campione si associa a un trasferimento netto di quantità di moto alle molecole d'acqua e, alla scala macroscopica, a un flusso liquido nella direzione di migrazione dei cationi, i.e., dall'anodo verso il catodo (Mitchell & Soga 2005). Quando le estremità dello strato di argilla non sono cortocircuitate, come nel caso delle prove di laboratorio condotte da Kemper & Quirk (1972) e della maggior parte degli scenari di contenimento di fluidi inquinanti in sito, la differenza di potenziale elettrico insorge spontaneamente in risposta alle diverse diffusività e valenze elettrochimiche delle specie ioniche, e la sua entità è tale da garantire il soddisfacimento della condizione di assenza di corrente elettrica attraverso il mezzo poroso (Helfferich 1962; Groenevelt & Bolt 1969; Kemper et al. 1972). Il parametro ω misurato in laboratorio include, pertanto, sia una componente chimico-osmotica sia una componente elettro-osmotica indotta dalla diffusione ionica, e l'espressione "coefficiente di riflessione" risulta essere più appropriata in riferimento a questo parametro fenomenologico.
Le evidenze sperimentali disponibili sul comportamento a membrana delle argille in assenza di una

cortocircuitazione mostrano che il contributo dell'elettro-osmosi è generalmente trascurabile rispetto al contributo dell'osmosi chimica. Tuttavia, queste prove osmotiche sono state condotte su campioni di argilla in equilibrio con soluzioni di un singolo sale e, conseguentemente, non è stato possibile studiare l'influenza della compresenza di due o più elettroliti nella soluzione interstiziale. Al fine di fornire evidenze in riferimento a quest'ultima condizione, che è di particolare interesse per la valutazione delle prestazioni di contenimento offerte dalle barriere a base di bentonite, l'obiettivo del presente articolo è di presentare i risultati di una prova osmotica *multi-stage* eseguita su una bentonite sodica naturale in equilibrio con miscele acquose di cloruro di sodio e cloruro di potassio. I risultati ottenuti sono interpretati tramite un modello teorico derivato sotto l'ipotesi di potenziale elettrico uniforme alla scala dei pori (Dominijanni et al. 2013), con la finalità di evidenziare le deviazioni del coefficiente di riflessione misurato rispetto alle previsioni basate sulla pura osmosi chimica quando due cationi monovalenti, aventi diversa diffusività in soluzione libera, sono compresenti nella soluzione interstiziale. In aggiunta all'anomalia osmotica negativa, anche la cosiddetta "anomalia osmotica positiva", $\omega > 1$ (Yaroshchuk et al. 1993), indotta dalle diverse mobilità degli ioni sodio e potassio, è oggetto di indagine.

2. Materiali e attrezzature di laboratorio

La bentonite in polvere utilizzata in questo studio è una bentonite sodica naturale, le cui proprietà chimico-fisiche sono state descritte in dettaglio da Dominijanni et al. (2018). La capacità di scambio cationico varia nell'intervallo 97÷104 meq/100g e la composizione mineralogica, valutata per mezzo della tecnica della diffrazione dei raggi X, è costituita principalmente da smectite (> 98%). Le soluzioni saline sono state preparate con cloruro di sodio (NaCl) e cloruro di potassio (KCl), usando acqua deionizzata come solvente.

L'attrezzatura di laboratorio, impiegata per la prova osmotica *multi-stage*, include una cella osmotica, un accumulatore idraulico dotato di due attuatori lineari a doppio effetto o *flow pump*, un trasduttore di pressione differenziale e un sistema di acquisizione dati (Dominijanni et al. 2013, 2018). La cella osmotica è costituita da un permeametro modificato a pareti rigide (diametro interno pari a 70 mm), dove il pistone superiore e il basamento inferiore sono dotati di tre linee di drenaggio. Le due linee di drenaggio periferiche consentono di far circolare soluzioni elettrolitiche a diversa composizione alle estremità della cella osmotica, in modo tale da stabilire un gradiente di potenziale chimico attraverso il campione di argilla, mantenendolo costante nel corso della prova. La linea di drenaggio centrale è connessa al trasduttore di pressione differenziale, che permette di misurare la differenza di carico idraulico che insorge attraverso il campione. La *flow-pump* impedisce il flusso liquido attraverso il campione iniettando e prelevando simultaneamente dalle estremità della cella osmotica la stessa portata di soluzione.

3. Procedure di prova

Preliminarmente all'inizio della prova osmotica, la bentonite sodica è stata sottoposta alla stessa procedura di "squeezing" descritta in dettaglio da Dominijanni et al. (2018), con il fine di rimuovere i sali solubili in eccesso naturalmente presenti nel materiale in polvere. La bentonite sodica è stata quindi essiccata in forno a 105 °C, passata al setaccio ASTM No. 200 e, infine, idratata con acqua deionizzata fino al raggiungimento di un contenuto d'acqua prossimo al limite liquido. Una quantità nota della miscela acqua-bentonite (massa secca pari a 21.94 g) è stata uniformemente distribuita all'interno del permeametro a pareti rigide e confinata tra due pietre porose. Un carico verticale è stato

applicato all'albero del pistone tramite un attuatore pneumatico, ed è stato gradualmente incrementato consolidando il campione di bentonite fino a una tensione verticale totale pari a 400 kPa. Al termine della consolidazione, l'altezza del campione e il suo indice dei vuoti risultavano rispettivamente pari a 10.27 mm e 3.85. Successivamente alla connessione delle linee di drenaggio alle porte della cella osmotica, è stata avviata la prova osmotica in condizioni di deformazione volumetrica impedita.
La prova osmotica *multi-stage* è stata condotta facendo circolare diverse soluzioni saline alle estremità della cella osmotica. È stata imposta una differenza di concentrazione di cloruro di potassio costante nel corso della prova, pari a 9 mM, mantenendo le concentrazioni di cloruro di potassio delle soluzioni iniettate all'estremità superiore e inferiore della cella osmotica rispettivamente uguali a 10 e 1 mM. Mentre il cloruro di potassio è stato l'unico sale presente nella soluzione circolante all'estremità superiore, la concentrazione di cloruro di sodio della soluzione iniettata all'estremità inferiore è stata gradualmente incrementata da 0 a 40 mM, sicché quest'ultima soluzione è risultata essere la soluzione ipotonica nei primi tre stadi di prova e, al contrario, la soluzione ipertonica negli ultimi tre stadi di prova.
La differenza di carico idraulico indotta attraverso il campione, Δh, e la conducibilità elettrica delle soluzioni in uscita dalle estremità superiore e inferiore sono state misurate durante tutti gli stadi di prova. Mentre Δh è stato monitorato in modo continuo ad incrementi temporali di 120 s, sono stati raccolti campioni liquidi in uscita dalle estremità della cella osmotica per la misura della conducibilità elettrica ogni volta che la *flow-pump* è stata arrestata per la ricarica degli attuatori idraulici. Una volta raggiunte le condizioni stazionarie per ogni stadio di prova sulla base degli andamenti misurati di Δh e della conducibilità elettrica, è stato avviato lo stadio di prova successivo.

4. Risultati e discussione

I risultati sperimentali in termini di valori stazionari della differenza di carico idraulico, $(\Delta h)_{ss}$, sono stati oggetto di interpretazione teorica in accordo al modello meccanicistico proposto (Fig. 1*a*). Il buon accordo osservato tra dati sperimentali e previsioni teoriche suggerisce che l'ipotesi di assenza di fluttuazioni del potenziale elettrico alla scala dei pori è accettabile nella modellazione delle proprietà osmotiche delle argille smectitiche, anche a contatto con miscele acquose di elettroliti.
Lo stesso modello meccanicistico permette di apprezzare i diversi meccanismi che contribuiscono alla formazione della differenza di carico idraulico misurata in condizioni di flusso volumetrico impedito. La presenza di un singolo sale (i.e. KCl), che si dissocia in cationi e anioni con simili coefficienti di diffusione, si correla al contributo predominante dell'osmosi chimica durante il primo stadio di prova, risultando trascurabile la differenza di potenziale elettrico necessaria a imporre la condizione di densità di corrente elettrica nulla. Tuttavia, la presenza di cloruro di sodio nella soluzione circolante all'estremità inferiore ha determinato il trasporto per diffusione degli ioni sodio dalla pietra porosa inferiore verso la pietra porosa superiore durante i successivi stadi di prova, i.e., nella direzione opposta a quella degli ioni potassio. Al fine di evitare un accumulo di carica elettrica positiva e negativa rispettivamente all'estremità inferiore e superiore, si è quindi generata spontaneamente una differenza di potenziale elettrico attraverso il campione con il catodo localizzato in corrispondenza dell'estremità superiore e l'anodo in corrispondenza dell'estremità inferiore, in modo tale da "accelerare" la migrazione degli ioni sodio e "rallentare" la migrazione degli ioni potassio. L'elettromigrazione dei cationi verso il catodo ha determinato un trasferimento netto di quantità di moto alle molecole d'acqua e, tenuto conto della condizione di assenza di flusso liquido attraverso il campione, l'insorgenza di un contributo elettro-osmotico alla differenza di carico idraulico misurata.
L'interpretazione teorica dei valori sperimentali di ω (Fig. 1*b*) dimostra che l'intervento dell'elettro-osmosi durante il secondo e il terzo stadio di prova ha causato un aumento del coefficiente di riflessione rispetto al caso (ipotetico) di pura osmosi chimica, che si sarebbe verificato nel caso di

uguale diffusività delle specie ioniche in soluzione. Si rileva che, in corrispondenza della concentrazione di NaCl pari a 8 mM, il contributo elettro-osmotico è stato di entità tale da determinare un valore di ω superiore all'unità (ω = 1.064), che costituisce un'evidenza dell'anomalia osmotica positiva nelle argille. Al contrario, l'intervento dell'elettro-osmosi durante il quarto, il quinto e il sesto stadio di prova ha causato una riduzione del coefficiente di riflessione rispetto al caso di pura osmosi chimica, con un valore di ω inferiore a zero (ω = ─ 1.168) in corrispondenza della concentrazione di NaCl pari a 12 mM, che costituisce un'evidenza dell'anomalia osmotica negativa.

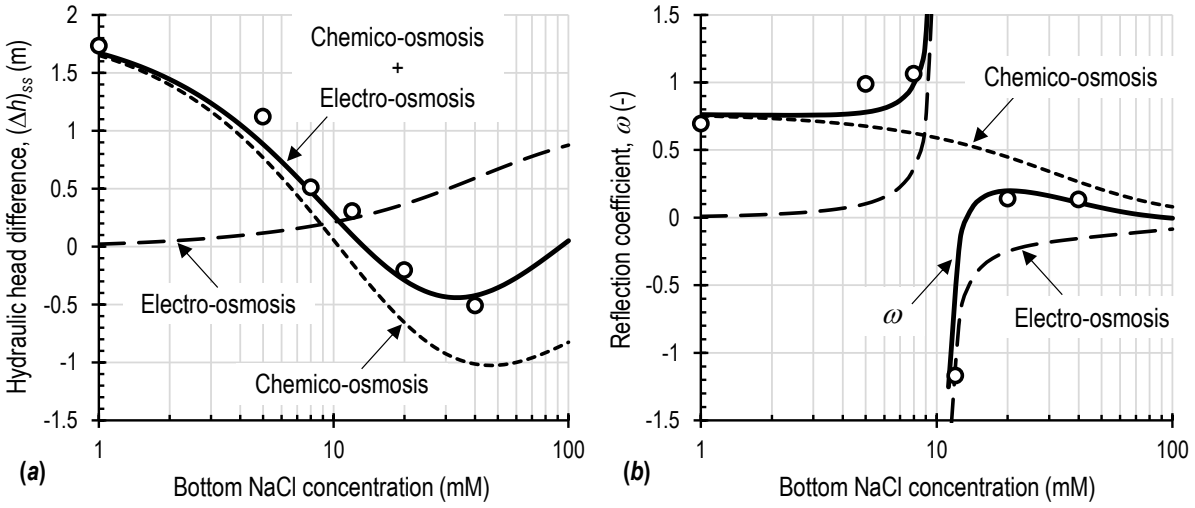

Fig 1. Valori stazionari della differenza di carico idraulico (*a*) e del coefficiente di riflessione (*b*) misurati durante la prova osmotica *multi-stage* (simboli vuoti), e interpretazione teorica (linea continua). I contributi dell'osmosi chimica e dell'elettro-osmosi sono evidenziati rispettivamente con linee a tratteggio corto e a tratteggio lungo.

5. Conclusioni

È stata eseguita una prova osmotica *multi-stage* su una bentonite sodica naturale impiegando un'attrezzatura a circuito idraulico chiuso, mantenendo costanti le concentrazioni di cloruro di potassio (KCl) alle estremità della cella osmotica (uguali a 1 e 10 mM rispettivamente all'estremità inferiore e superiore) e variando la concentrazione di cloruro di sodio (NaCl) all'estremità inferiore nell'intervallo 0÷40 mM. Le deviazioni rilevate nella differenza di carico idraulico misurata rispetto alle previsioni teoriche basate sulla pura osmosi chimica sono divenute via via più evidenti all'aumentare della concentrazione di NaCl, a causa della crescente influenza di un effetto elettro-osmotico a sua volta correlato alla diversa diffusività degli ioni Na^+ e K^+ presenti nella soluzione interstiziale. Questo effetto elettro-osmotico è stato identificato come il meccanismo responsabile sia dell'anomalia osmotica negativa, che si associa a un flusso volumetrico di soluzione nella direzione opposta al gradiente di pressione osmotica e a valori di ω inferiori a zero (ω = ─ 1.168), sia dell'anomalia osmotica positiva, che si associa a un flusso volumetrico di soluzione nella stessa direzione del gradiente di pressione osmotica e a valori di ω superiori all'unità (ω = 1.064).

Bibliografia

Dominijanni A., Manassero M., Puma S. (2013). "Coupled chemical-hydraulic-mechanical behaviour of bentonites", *Géotechnique*, 63, 191-205.

Dominijanni A., Guarena N., Manassero M. (2018). "Laboratory assessment of semipermeable properties of a natural sodium bentonite", *Canadian Geotechnical Journal*, 55, 1611-1631.

Dominijanni A., Guarena N., Manassero M. (2019). "Phenomenological analysis and physical interpretation of the reflection coefficient of clays". Proc. 8th Int. Cong. on Environmental Geotechnics, Hangzhou, China, 3, 156-163.

Elrick D.E., Smiles D.E., Baumgartner N., Groenevelt P.H. (1976). "Coupling phenomena in saturated homo-ionic montmorillonite: I. Experimental", *Soil Science Society of America Journal*, 40, 490-491.

Fujita H., Kobatake Y. (1968). "Interpretation of anomalous osmosis", *Journal of Colloid and Interface Science*, 27, 609-615.

Grim E., Sollner K. (1957). "The contributions of normal and anomalous osmosis to the osmotic effects arising across charged membranes with solutions of electrolytes", *Journal of General Physiology*, 40, 887-899.

Groenevelt P.H., Bolt G.H. (1969). "Non-equilibrium thermodynamics of the soil-water system: Review paper", *Journal of Hydrology*, 7, 358-388.

Guarena N., Dominijanni A., Manassero M. (2020). "From the design of bottom landfill liner systems to the impact assessment of contaminants on underlying aquifers", *Innovative Infrastructure Solutions*, 5, 2.

Helfferich F. (1962). Ion exchange. McGraw-Hill, New York, USA.

Hijnen H.J.M., Smit J.A.M. (1995). "The effect of the pH on electrolyte transport through microporous membranes bearing either weakly or strongly dissociating acid groups. A theoretical analysis using the space-charge model for a cylindrical capillary", *Journal of Membrane Science*, 99, 285-302.

Keijzer Th.J.S., Kleingeld P.J., Loch J.P.G. (1999). "Chemical osmosis in compacted clayey material and the prediction of water transport", *Engineering Geology*, 53, 151-159.

Kemper W.D., Quirk J.P. (1972). "Ion mobilities and electric charge of external clay surfaces inferred from potential differences and osmotic flow", *Soil Science Society of America Journal*, 36, 426-433.

Kemper W.D., Shainberg I., Quirk J.P. (1972). "Swelling pressures, electric potentials, and ion concentrations: Their role in hydraulic and osmotic flow through clays", *Soil Science Society of America Journal*, 36, 229-236.

Malusis M.A., Shackelford C.D., Olsen H.W. (2003). "Flow and transport through clay membrane barriers", *Engineering Geology*, 70, 235-248.

Malusis M.A., Scalia J., Norris A.S., Shackelford C.D. (2020). "Effect of chemico-osmosis on solute transport in clay barriers", *Environmental Geotechnics*, 7, 447-456.

Manassero M., Dominijanni A., Guarena N. (2018). "Modelling hydro-chemo-mechanical behaviour of active clays through the fabric boundary surface". Proc. China-Europe Conf. on Geotechnical Engineering, Vienna, Austria, 2, 1618-1626.

Mitchell J.K., Soga K. (2005). Fundamentals of soil behavior (3rd Edition). John Wiley & Sons, New York, USA.

Musso G., Cosentini R.M., Dominijanni A., Guarena N., Manassero M. (2017). "Laboratory characterization of the chemo-hydro-mechanical behaviour of chemically sensitive clays", *Rivista Italiana di Geotecnica*, 51, 22-47.

Olsen H.W., Yearsley E.N., Nelson K.R. (1989). "Chemical causes of groundwater movement". Groundwater Contamination, IAHS Publication No. 185, Wallingford, Oxfordshire, UK, 65-72.

Röttger H., Woermann D. (1993). "Osmotic properties of polyelectrolyte membranes: Positive and negative osmosis", *Langmuir*, 9, 1370-1377.

Sasidhar V., Ruckenstein E. (1982). "Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 85, 332-362.

Shackelford C.D. (2013). "Membrane behavior in engineered bentonite-based containment barriers: State of the art". Proc. Int. Symp. on Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics, Torino, Italy, 45-60.

Shackelford C.D., Lu N., Malusis M.A., Sample-Lord K.M. (2019). "Research challenges involving coupled flows in geotechnical engineering". Geotechnical Fundamentals for Addressing New World Challenges. Springer Series in Geomechanics and Geoengineering, Cham, Switzerland, 237-274.

Woermann D. (1968). "Transport of ions against their concentration gradient across cation-exchange membranes with very small mechanical permeabilities", *Journal of the American Chemical Society*, 90, 3020-3025.

Yaroshchuk A.E., Röttger H., Woermann D. (1993). "Osmotic properties of a cation exchange membrane: Reflection coefficients of a solute larger than 1 in a system with aqueous mixed electrolyte solutions", *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 97, 676-680.