

Interazione tra soluzioni naturali e superficie delle particelle minerali

L'acqua si trova normalmente in contatto diretto con i minerali, in pratica in quasi tutta la superficie del pianeta. Le precipitazioni che cadono sulle terre emerse percolando attraverso il suolo, infiltrandosi nelle falde sotterranee o fluendo lungo i corsi d'acqua vengono, infatti, ad interagire con le particelle solide minerali che incontrano, inevitabilmente, nel loro percorso.

L'interfaccia fluido-solido e la sua natura

L'interfaccia tra una particella minerale ed una soluzione acquosa individua e segna una notevole discontinuità per quanto riguarda la struttura (solido-liquido), la densità e la composizione delle due fasi. Nel caso del minerale, infatti, si tratta di una sostanza cristallina con ioni ben ordinati nello spazio secondo precise regole geometriche; nel caso della soluzione acquosa si tratta invece di molecole polari (H₂O) in libero movimento assieme a ioni liberi solvatati ed ai complessi da questi formati con vari *ligands*.

Nella zona d'interfaccia delle due fasi avvengono reazioni importanti che conducono ad una riorganizzazione, alla scala atomica, delle due sostanze.

La superficie di una particella minerale, che viene in contatto con la soluzione, presenta tutta una serie di ioni (nodi del reticolo) con cariche non soddisfatte per l'interruzione dell'edificio cristallino. Per di più, quando una qualunque superficie minerale viene a formarsi (poniamo a seguito di una frattura), si può avere che gli ioni sulla superficie stessa, dopo lo stress subito, vadano incontro a rilasci di tensione che possono portare i legami ad avere lunghezze ed angoli diversi da quelli propri della struttura. In questa maniera, in qualche caso, gli ioni in superficie possono migrare in nuove posizioni di equilibrio diverse da quelle originarie.

Alla scala microscopica la superficie di un frammento minerale appare abbastanza complessa ed articolata per la presenza di un gran numero di gradini, cavità ed irregolarità di ogni sorta, incluse quelle dovute a parziale dissoluzione. Si ha motivo di credere che questa irregolarità diffusa abbia un riscontro speculare anche alla scala atomica.

Come diretta conseguenza di quanto ora detto, le superfici delle particelle minerali non sono elettricamente neutre ma solitamente portatrici di una carica elettrica (netta), positiva o negativa. Ciò può essere facilmente dimostrato, per via sperimentale, osservando il

movimento di queste particelle in sospensione alla presenza di un campo elettrico applicato.

Uno dei modi attraverso cui si origina lo squilibrio elettrostatico delle cariche (e quindi la carica netta) presente nelle particelle minerali è dovuto alle sostituzioni isomorfe impari (Al^{3+} per Si^{4+} , Ca^{2+} per Na^+ , Mg^{2+} per Al^{3+} , Li^+ per Mg^{2+} , etc...). Per questa via viene a prodursi quella che è chiamata una “*carica strutturale permanente*”.

Per alcuni minerali, come ossidi metallici idrati e fillosilicati con struttura semplice (i.e., i minerali argillosi del gruppo della *caolinite*) l'eccesso di carica è prossimo allo zero. Altre strutture più complesse (vedi Appendice C), come i fillosilicati del tipo della *montmorillonite* e della *vermiculite*, sono invece portatrici di una rilevante carica permanente *negativa*.

Per questi minerali è possibile calcolare la quantità molare (generalmente espressa in mol kg^{-1} di minerale) della carica in eccesso. Per i minerali argillosi più comuni tale quantità si colloca tra -0.7 e $-1,7$ per le montmorilloniti, tra -1.6 e -2.5 per le vermiculiti, tra -1.9 e -2.8 per le illiti.

Si deve adesso considerare il fatto che una carica netta, all'interfaccia tra particella minerale e soluzione acquosa, può essere generata attraverso reazioni chimiche che hanno luogo tra gli ioni in soluzione e quelli sulla superficie solida.

Una reazione sicuramente importante è quella che vede come protagonisti gli ossidrili (OH), eventualmente legati ai cationi metallici della fase minerale. Si deve riflettere sul fatto che legami con l'ossidrile possono, in effetti, formarsi con una certa facilità all'interfaccia solido/soluzione di molte specie minerali (ossidi, ossidi idrati, silicati, etc...). Degli ossidrili possono così formarsi sulla superficie minerale per reazione delle molecole d'acqua con i cationi, solo parzialmente coordinati, giacenti su quest'ultima (vedi Fig. 1).

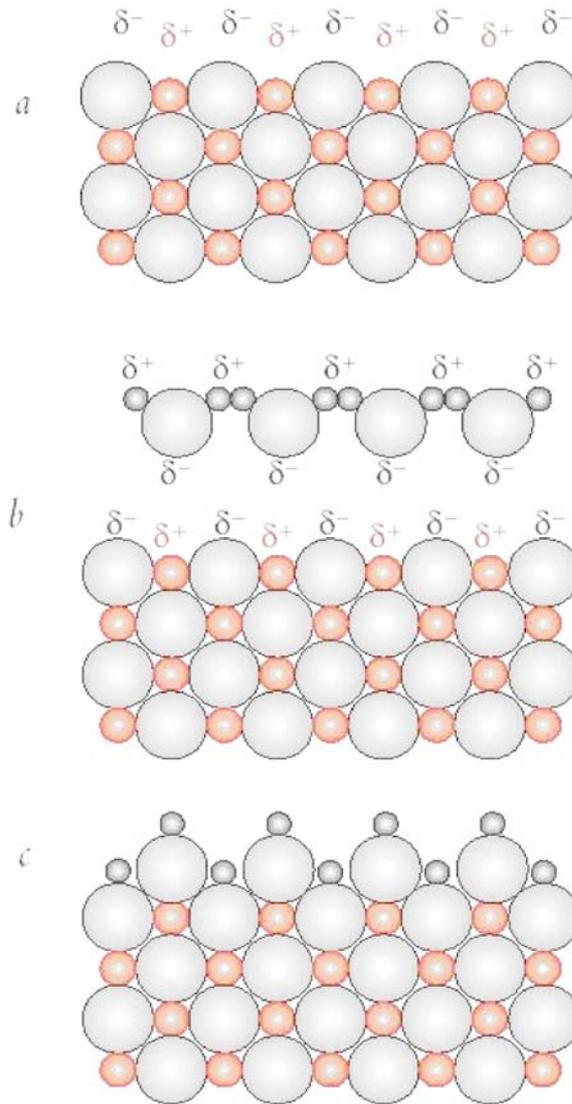
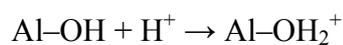
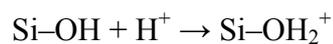


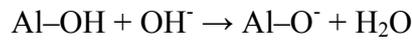
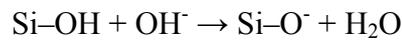
Fig. 1. Formazione di ossidrili (c) sulla superficie di un solido per interazione degli ioni non coordinati completamente (a) con le molecole d'acqua (b).

La formazione di gruppi ossidrili (OH^-) all'interfaccia solido/soluzione ha conseguenze importanti, perché questi vengono a costituire "siti" molto reattivi che permettono lo scambio di H^+ tra la soluzione e la superficie della particella secondo le reazioni di seguito riportate:



Tali reazioni, favorite in ambiente acido, contribuiscono in questo caso alla carica netta positiva della particella minerale.

In soluzioni basiche un protone può essere sottratto alla superficie della particella secondo le reazioni:



In questo caso il contributo alla carica del minerale è di segno negativo.

A causa delle reazioni sopra illustrate la carica netta di una particella solida in sospensione può cambiare il segno, da positiva a negativa, all'aumentare del pH (aumenta l'attività di OH⁻). In questa progressione vi sarà un momento in cui la carica netta della particella sarà pari a zero. Questo valore del pH è solitamente indicato come il *point of zero charge* (PZC) o anche pH_{PZC}. Allora, in conseguenza dei ragionamenti sviluppati, per valori del pH inferiori a pH_{PZC} la particella presenta carica netta positiva e per valori superiori carica negativa.

Il valore del pH_{PZC} può essere facilmente misurato sperimentalmente rilevando il momento in cui le particelle in sospensione della sostanza in esame cessano di muoversi in presenza di un campo elettrico applicato. I valori di pH_{PZC} variano da sostanza a sostanza e qui di seguito si riportano alcuni esempi relativi ad alcune delle fasi solide più importanti:

<i>Minerale</i>	<i>PZC</i>
Montmorillonite	2,5
Albite	2
Quarzo	2 -3
MnO ₂	2 – 4.5
Caolinite	4.6
α - Al(OH) ₃	5
Fe ₂ O ₃	5 - 9
Goethite	7.3 – 7.8
Fe(OH) ₃ (amorfo)	8.5
α - Al ₂ O ₃	9.1
Calcite	8 – 9.5

Come si può dedurre dalla tabella, i silicati sono portatori di una carica netta negativa anche in soluzioni molto acide ed attraggono⁽¹⁾ quindi i **cationi** per neutralizzarla. Calcite, ossidi ed idrossidi di alluminio, ma anche la ferridrite, (Fe[OH]₃ scarsamente cristallino) hanno superfici caricate positivamente anche in soluzioni alcaline (pH ~ 9) ed attraggono quindi specie acquose caricate negativamente (**anioni**).

In generale, invece gli ossidi ed ossidi idrati di ferro, nel *range* naturale di pH, possono essere caricati sia positivamente che negativamente risultando (anche per la loro abbondanza) tra i più efficaci *scavengers* in soluzione acquosa.

La teoria del doppio strato diffuso

Nelle due coppie di equazioni presentate all'inizio del precedente paragrafo gli scambi tra superficie e soluzione acquosa sono stati rappresentati in termini di acquisizione e rilascio di ioni H⁺ ed OH⁻. Naturalmente (vi si è implicitamente già fatto riferimento) anche altre specie ioniche sono normalmente catturate e rilasciate dalle superfici delle particelle minerali in sospensione.

Si vedrà nel seguito che a questo concetto, in sé semplice ma allo stesso tempo piuttosto astratto, è possibile dare delle basi abbastanza solide sia sul piano chimico-fisico dei processi naturali in gioco che degli aspetti quantitativi ad essi legati.

La natura e l'entità delle reazioni (Fig. 2) che avvengono all'interfaccia *minerale/soluzione* sono funzione della reattività e del numero dei diversi siti (reattivi) presenti sulla superficie della particella, della composizione e del pH della soluzione in contatto.

⁽¹⁾ E' importante sottolineare a questo proposito che l'assorbimento di *elementi in traccia* può in molti casi avvenire anche **contro** quella che è la carica netta della particella solida. Questo è, ad esempio, il caso di molti metalli pesanti tossici e radionuclidi (cationi) che possono essere assorbiti da particelle di ossidi ed idrossidi metallici (i.e., Fe) che pur hanno una carica netta positiva. Per comprendere questo comportamento, apparentemente illogico, bisogna pensare che la carica **netta** di una particella è data dalla somma delle cariche, positive e negative, esistenti. Così, come abbiamo visto, quando il valore del pH è inferiore al pH_{PZC}, una particella minerale ha una dominanza di siti caricati positivamente e quindi adatti ad attrarre **anioni**. Tuttavia a quello stesso pH esisterà anche un piccolo numero di siti portatori di carica negativa e questi potranno attrarre **cationi** fissando eventuali elementi in traccia presenti in soluzione.

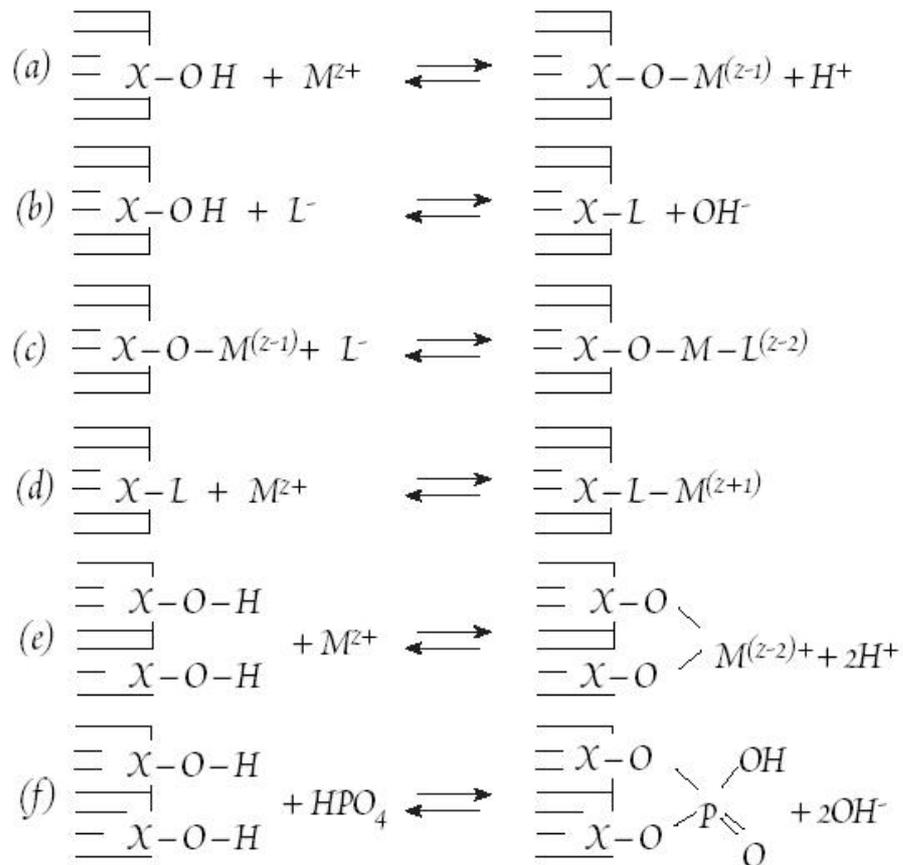


Fig. 2. Varie modalità di interazione tra ioni e complessi con le fasi solide del suolo.

Su tali basi si può cominciare col dire che la carica netta posseduta dalla superficie di una particella minerale (σ_{\min}), che si misura in moli della carica per unità di superficie (m^2 del minerale), è uguale alla somma della carica strutturale permanente (σ_{csp}) con la carica derivante dalle reazioni avvenute per contatto con la soluzione (σ_{reaz}). Schematicamente:

$$\sigma_{\min} = \sigma_{\text{csp}} + \sigma_{\text{reaz}}$$

L'inerzia naturale verso la neutralizzazione della carica posseduta dalla particella minerale fa sì che gli ioni adiacenti di segno contrario (detti *counter-ions*) tendano ad accumularsi in corrispondenza dell'interfaccia *minerale/soluzione*. La distribuzione di questi ioni dà luogo a quello che è stato definito il "doppio strato elettrico" (*electric double layer*) o EDL (vedi Fig. 3). Questo doppio strato elettrico consta di un primo strato di ioni uniti da legami elettrostatici agli atomi presenti sulla superficie della particella (strato di

Stern) e di un secondo strato *diffuso* (Fig. 3) in cui gli ioni sono invece non legati ma liberi di muoversi in soluzione (strato di Gouy).

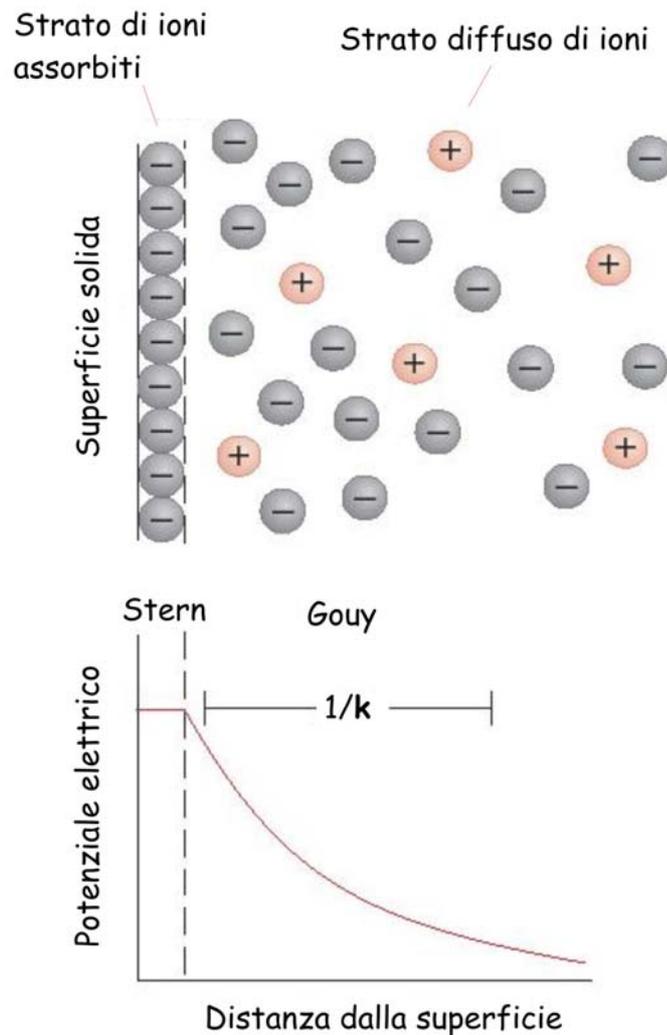


Fig. 3. Il doppio strato diffuso.

In quest'ultimo strato (Gouy) lo squilibrio elettrico localizzato che si viene ad avere tra cationi ed anioni decresce esponenzialmente man mano che ci si allontana dalla superficie della particella. La distanza tra l'interfaccia *minerale/soluzione* ed il punto in cui giace il baricentro della carica nello strato *diffuso* (Gouy) è proporzionale alla radice quadrata della forza ionica (*ionic strength*) della soluzione, ed è usualmente indicata con il simbolismo \mathbf{K}^{-1} . Questa distanza è molto maggiore per le soluzioni diluite (mediamente dell'ordine di 10 nm) rispetto a quelle saline (per l'acqua di mare si ha $\mathbf{K}^{-1} \approx 0.4$ nm). Il valore di \mathbf{K}^{-1} può essere calcolato alla temperatura di 20 °C secondo l'espressione:

$$\kappa^{-1} \approx 2.8 \cdot 10^{-8} (I^{-1/2}) \text{ cm}$$

dove il termine I rappresenta la forza ionica della soluzione

Scambio di cationi

Restringendo il discorso agli elementi tossici si può iniziare col dire che la maggior parte di essi sussiste nelle soluzioni del suolo sotto forma di catione.

L'assorbimento di queste sostanze dipenderà, pertanto, dalla densità di carica negativa esistente sulle superfici delle particelle presenti nel suolo. Per la naturale inclinazione al mantenimento della neutralità elettrica, infatti, la superficie delle particelle cariche negativamente tende ad essere bilanciata da un'equivalente quantità di cationi. Lo scambio ionico va quindi inteso come migrazione degli ioni presenti in soluzione verso l'interfaccia delle particelle (argille, colloidali, etc...) e la loro adesione, con vincolo più o meno saldo, alla superficie delle stesse.

Caratteri molto importanti di questo fenomeno sono la *reversibilità* e le proporzioni *stechiometriche* in cui avviene ed il controllo esercitato dalle leggi della *diffusione*.

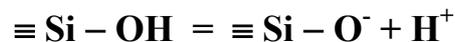
In molti casi la sostanza assorbente sembra poter discriminare tra uno ione e l'altro ed esercitare delle preferenze. Questa sorta di selettività dà luogo a *fenomeni di sostituzione* reciproca dei cationi sulla superficie dell'assorbente. Si stabilisce così una sorta di *ordine di sostituzione* tra i cationi, che è guidato dalla valenza e dal grado di idratazione. Più elevata è la valenza del catione, maggiore è la sua capacità di sostituzione. Lo ione idrogeno H^+ (in virtù dell'elevata densità di carica) si comporta come uno ione polivalente. A parità di altre condizioni, maggiore è il grado di idratazione di uno ione minore è la sua capacità di sostituzione.

La quantità di cationi reversibilmente assorbiti è espressa da un parametro detto CEC (*Cation Exchange Capacity*) che ne dà la misura per unità in peso del materiale. Le unità convenzionali per la CEC sono le *centimoli* per chilogrammo (cmoli kg^{-1}), sebbene sia più in linea con l'*International System of Units* l'uso delle *millimoli* (mmoli kg^{-1}).

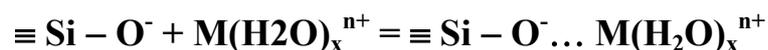
Gli usuali valori di CEC nel suolo variano tra poche unità e le 60 cmoli kg^{-1} . I suoli con importante contenuto di sostanza organica possono, tuttavia, superare le $200 \text{ cmoli kg}^{-1}$.

La capacità di scambio del suolo per i cationi è largamente superiore a quella per gli anioni (AEC) e ciò è ovviamente dovuto al fatto che le cariche sulla superficie delle particelle del suolo sono prevalentemente negative.

Le cariche negative di cui sono portatrici le particelle del suolo possono ricondursi a due diversi tipi. Un primo tipo è in relazione alla carica negativa che discende da sostituzioni isomorfe con difetto di carica positiva (i.e., nei minerali argillosi Al^{3+} per Si^{4+} oppure Mg^{2+} per Al^{3+}). Si tratta quindi di cariche permanenti ed indipendenti dal pH. Un secondo tipo è invece pH-dipendente ed è il caso dei gruppi funzionali (per gruppo funzionale qui si intende un'*unità molecolare* (i.e., OH^-), chimicamente reattiva, facente parte della struttura di un solido e posta alla sua periferia in modo tale che la componente reattiva dell'unità possa essere bagnata da un fluido) che si trovano sui bordi dei minerali argillosi, degli ossidi e nei polimeri delle sostanze humiche. Le cariche negative sono in questo caso dovute alla dissociazione di protoni (H^+) dai gruppi carbossilici e fenolici dei polimeri humici e dai gruppi OH^- di ossidi idrati e minerali argillosi secondo lo schema esemplificato dalla reazione:



Questi gruppi dissociati sono in grado di attrarre cationi metallici secondo lo schema che segue:



I cationi metallici legati in questi siti sono (come stanno ad indicare i puntini di distacco presenti nella reazione) scambiabili. Questo tipo di unione, in cui il legame elettrostatico è mediato da uno strato di molecole d'acqua (vedi reazione sopra), prende il nome di *outer sphere bonding*.

Il termine *outer sphere bonding* fa da contraltare ad un altro tipo molto più solido di unione tra particella e catione metallico denominato *inner sphere bonding* o anche *coordination bonding*. In questo tipo di unione lo ione metallico è legato direttamente al gruppo funzionale senza l'interposizione, come illustrato invece in precedenza, di molecole d'acqua. Nel caso dell'*inner sphere bonding* si instaura, perciò, un legame piuttosto saldo mettendoci di fronte ad un tipo di assorbimento scarsamente reversibile (*chemisorption*) e che è, quindi, di poco rilievo ai fini delle capacità di scambio, intese in senso stretto, del

suolo. Gli schemi relativi ai meccanismi di *outer* ed *inner sphere bonding* sono rappresentati in Fig. 4.

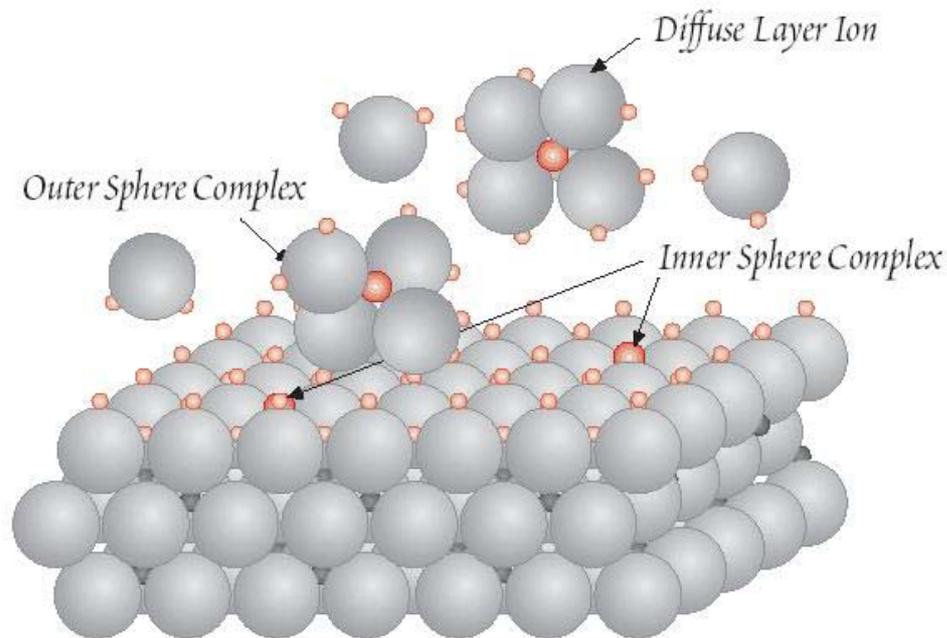


Fig. 4. Complessi di inner sphere ed outer sphere.

Gli ossidi ed idrossidi di Al, Fe, Mn e Si non danno luogo a particelle portatrici di superfici con carica permanente, ma il tipo di carica, e conseguentemente la CEC o AEC (*anion exchange capacity*), dipendono dal pH. Queste sostanze hanno così comportamento *anfotero*; a pH inferiori al PZC (*Point of Zero Charge*) la carica superficiale è positiva e la sostanza è scambiatrice di anioni; a pH superiori la situazione si inverte e la sostanza lega cationi.

E' il caso di far notare che quando si raggiunge il PZC le superfici delle particelle colloidali (inclusi i cristalliti dei minerali argillosi) risultano elettricamente neutre. Vengono così meno quelle forze repulsive che, mantenendo in sospensione questi materiali, ne impediscono l'aggregazione e la *flocculazione* può così avere luogo. Un tipico caso è quello degli ambienti di *estuario* dove a contatto con l'acqua di mare le cariche negative presenti sulle superfici delle particelle sono rapidamente neutralizzate dall'abbondante presenza di ioni Na^+ .

Aspetti quantitativi dell'assorbimento di cationi metallici da parte del suolo

E' importante studiare quantitativamente i processi di assorbimento di cationi metallici da parte del suolo in quanto questi fenomeni di ritenzione di sostanze spesso inquinanti (Hg, Cd, Pb, etc...) hanno riflessi ambientali del tutto ovvi. Nel portare avanti questo tipo di studi uno degli obiettivi di rilievo è di tentare di determinare il coefficiente di distribuzione (K_d), ossia il rapporto tra il metallo assorbito e la concentrazione nella soluzione (che permea il suolo) all'equilibrio. L'equilibrio di assorbimento è descritto dalle *isoterme di assorbimento (sorption isotherms)*: diagrammi che mostrano le relazioni tra la quantità di cationi metallici assorbiti e la loro *attività* (concentrazione) nella soluzione. Per i metalli le relazioni espresse nelle isoterme di assorbimento sono raramente di tipo lineare e le curve che descrivono i fenomeni di assorbimento hanno più coefficienti.

Le equazioni più frequentemente usate, per descrivere il complicato comportamento dei cationi metallici nei fenomeni di assorbimento, sono essenzialmente due: l'*equazione di Langmuir* e l'*equazione di Freundlich*.

L'equazione di Langmuir fu originariamente sviluppata per poter disporre di un modello che fosse in grado di prevedere il comportamento di un gas che viene assorbito su di una superficie solida. La derivazione di questa equazione è basata su varie assunzioni:

- a) l'assorbimento avviene su superfici planari aventi un numero dato di siti identici (potenzialmente assorbenti) che possono legare una sola molecola (così che solo un monostrato di particelle è permesso e rappresenta il massimo assorbimento);
- b) l'assorbimento è reversibile;
- c) non ci sono movimenti laterali delle molecole assorbite sulla superficie;
- d) l'energia di assorbimento è la stessa per tutti i siti, la superficie è omogenea e l'assorbito si comporta idealmente (non c'è interazione tra le molecole del gas assorbito).

Per molti aspetti queste assunzioni non sono rispettate da un mezzo complesso e da superfici eterogenee quale è il suolo, e così l'equazione di Langmuir ha una valenza per lo più qualitativa. L'equazione prevede che:

$$C/x/m = 1/Kb + C/b$$

dove C è la concentrazione dello ione nella soluzione in equilibrio; x/m è la quantità di *assorbito* per unità di peso dell'*assorbente*; K è una costante legata all'energia del legame; b è la quantità massima di ioni che può essere assorbito (*monolayer*).

L'equazione di Freundlich, che fu per prima usata allo stesso scopo, è stata ricavata empiricamente ed ha la forma seguente:

$$x = kc^n \quad \text{oppure} \quad \log x = \log k + n \log c$$

dove x è la quantità di assorbito per unità di assorbente alla concentrazione c del catione in soluzione, mentre k e n sono costanti ricavate empiricamente. Questo tipo di equazione non prevede un massimo di assorbimento.

La teoria di Gouy-Chapman (del *Doppio Strato Diffuso*) consente di ricavare una serie di informazioni circa la distribuzione di particelle cariche (presenti in soluzione) in prossimità di superfici cariche dei costituenti di un suolo. Gli elementi ricavabili attengono a:

a) le relazioni tra il potenziale (Ψ) e la distanza (x):

$$\operatorname{tgiper} \frac{Ze\Psi}{4kT} = \operatorname{tgiper} \left(\frac{Ze\Psi_0}{4kT} \right) e^{-kx}$$

con tgiper = tangente iperbolica; Z = valenza dello ione di segno contrario; e = carica dell'elettrone (1.602×10^{-19} coulomb); Ψ = potenziale elettrico in volt; k = costante di Boltzmann (1.38×10^{-23} J K⁻¹); T = temperatura assoluta in kelvin; Ψ_0 = potenziale sulla superficie in volt; k = al reciproco del *doppio strato* in m⁻¹; x = distanza dalla superficie in metri.

b) la relazione tra il numero degli ioni (n_i) e la distanza dalla superficie carica (x):

$$n_i = n_{ic} \left[1 - \operatorname{tgiper} \left(\frac{-Ze\Psi_0}{4kT} \right) e^{-kx} / 1 + \operatorname{tgiper} \left(\frac{-Ze\Psi_0}{4kT} \right) e^{-kx} \right]^2$$

dove n_i = concentrazione di ioni (ioni per m⁻³) in un punto dove il potenziale sia Ψ ; n_{ic} = concentrazione di ioni (ioni per m⁻³) nella soluzione.

c) lo spessore del *doppio strato* (come detto = $1/k$) che vale:

$$k = (1000 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3} e^2 N_A \sum_i Z_i^2 M_i / \epsilon k T)^{1/2}$$

con N_A = numero di Avogadro; Z_i = valenza dello ione “i”; M_i = concentrazione molare dello ione “i”; ϵ = costante dielettrica^(*).

(*) La costante dielettrica di un qualsiasi solvente è un indice dell’attitudine del solvente medesimo a separare due ioni di carica opposta (cioè ad agire da isolante). Più elevato sarà il valore di ϵ minore sarà l’attrazione tra i due ioni di carica opposta. Se si usa il sistema di misura SI (mks) $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ dove $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (C sta per coulomb) e la costante dielettrica del mezzo (se consideriamo qui l’acqua a 298 K) ϵ_r vale 78,54; il prodotto dei due fattori darà la costante dielettrica da applicare nella equazione che ci dà lo spessore del **doppio strato**.

Il significato complessivo di quanto sopra esposto può sintetizzarsi nella predizione che lo spessore del *doppio strato* è *inversamente* proporzionale al prodotto della concentrazione per la valenza dell’elettrolita in soluzione e *direttamente* proporzionale alla costante dielettrica.

I rapporti di scambio (leggi fundamentalmente fenomeni di assorbimento *sorption-desorption*) tra suolo e soluzioni circolanti sono studiati sperimentalmente per mezzo di soluzioni a concentrazione nota e temperatura e pressione controllate. Questi studi sono caratterizzati da varie operazioni di laboratorio secondo lo schema generale che segue:

- a) reazione del suolo in studio con una soluzione nota per un periodo di tempo prefissato;
- b) separazione del suolo dalla soluzione;
- c) analisi del suolo e della soluzione relativamente all’elettrolita di interesse;

I risultati analitici sono utilizzati per costruire dei diagrammi che prendono il nome di *isoterme di assorbimento* (*adsorption isotherms*).

Le isoterme di assorbimento

Le isoterme di assorbimento rappresentano lo strumento attraverso cui viene solitamente espressa la relazione tra la concentrazione dell’elettrolita in soluzione (*sostanza assorbibile*) e la quantità dello stesso che viene assorbita (*sostanza assorbita*) alla superficie delle particelle del suolo (*sostanza assorbente*).

Gli esperimenti di assorbimento sono condotti facendo equilibrare (sotto agitazione) la soluzione di un elettrolita (sostanza di cui si vuol verificare l'assorbimento) di composizione e volume noti con una certa quantità di suolo (assorbente) a *temperatura costante*. I dati che si ottengono sono impiegati per costruire dei diagrammi aventi in ordinata la quantità di elettrolita in eccesso nel suolo (l'assorbito) usualmente indicato con Γ_i o q_i ed in ascissa la concentrazione dell'elettrolita nella soluzione adoperata indicata con m_i oppure c_i .

Le isoterme di assorbimento danno sostanzialmente luogo a quattro diversi tipi di comportamento del suolo. Queste diversità sono rispecchiate nell'andamento differente delle curve lungo le quali si dispongono i punti sperimentali ottenuti. Le quattro tipologie delle isoterme di assorbimento sono convenzionalmente indicate come S, L, H e C (Fig. 5).

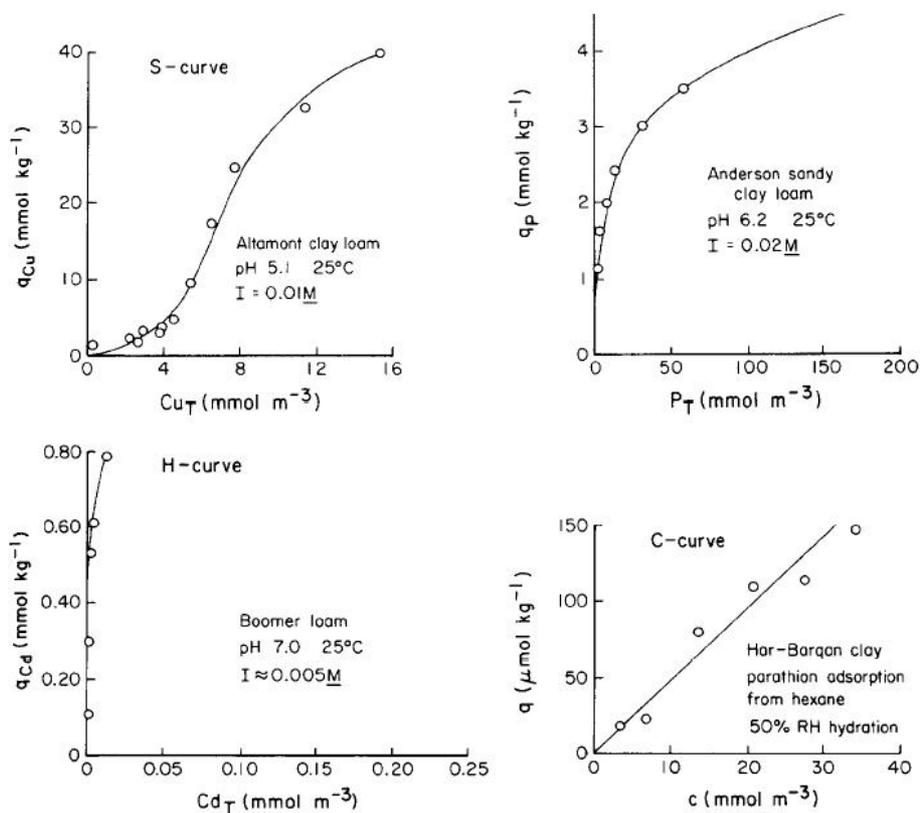


Fig. 5. Possibili andamenti delle curve di assorbimento.

Le isoterme con curva di tipo-S (Fig. 5) mostrano, inizialmente, un modesto assorbimento con l'incremento della concentrazione in soluzione dell'elettrolita. Ciò significa che l'affinità per la soluzione è, a concentrazioni relativamente basse, superiore a quella per le particelle solide del suolo. In alcuni casi ciò è stato spiegato con la presenza in

soluzione di composti organici naturali che legano in complessi (non assorbibili) l'elettrolita, competendo fortemente con il solido. Aumentando le concentrazioni dell'elettrolita in soluzione vengono saturate le capacità di complessazione degli eventuali composti organici presenti ed aumenta fortemente la quantità di elettrolita che viene assorbito sulla superficie delle particelle solide. In questo modo si perviene alla caratteristica forma ad S dell'isoterma.

Le isoterme con curve di tipo-L (da Langmuir) mostrano una forte affinità dell'elettrolita per la fase solida alle basse concentrazioni ed una successiva forte diminuzione della pendenza della curva dovuta all'esaurimento progressivo della superficie utile assorbente.

L'isoterma di tipo-H (la lettera H deriva da "*high affinity*") rappresenta un'esasperazione della situazione vista per le curve di tipo-L. La notevolissima impennata della curva (anche rispetto alla già ripida pendenza delle isoterme del tipo-L) riflette un'affinità molto elevata dell'elettrolita in soluzione per le particelle solide del suolo. Una tale situazione può essere prodotta sia da un'interazione altamente specifica tra la sostanza assorbita e le fasi solide sia ad interazioni di van der Waals che concorrono al fenomeno di assorbimento. Le grosse molecole organiche danno spesso isoterme di tipo-H dovute appunto ad interazioni di van der Waals. Un buon esempio di isoterma di assorbimento di tipo-H è quella riportata in Fig. 5 e rappresenta il forte assorbimento di cadmio, anche a basse concentrazioni, su di un suolo ricco in caolinite.

La quarta ed ultima tipologia di isoterma di assorbimento, detta di tipo-C, presenta una pendenza che appare indipendente dalla concentrazione della sostanza in soluzione e tale rimane fino al massimo valore dell'assorbimento possibile (vedi Fig. 5). Una tale relazione può essere dovuta ad una sostanziale ripartizione costante della sostanza tra la soluzione e la fase solida, oppure ad un proporzionale aumento della superficie assorbente in concomitanza all'aumentare della superficie occupata dalla sostanza assorbita.

Le isoterme di assorbimento, che i dati di letteratura lasciano intravedere come le più comuni appartengono al tipo-L la cui descrizione matematica è riconducibile all'equazione di Langmuir o a quella di Freundlich.