

Una semplice relazione fra le
proprietà' di trasporto di un
mezzo poroso e la sua struttura

Introduzione

- Chi sono io?
- Cosa faccio al CRS4?
- Quali tecnologie posso condividere?
- In che modo il mio “capitale umano” puo’ essere sfruttato e valorizzato dal CRS4?

La mia vera specialita’ e’ “**risolvere problemi**” fisico-matematici

La mia tecnica di lavoro (guidata sostanzialmente dalla pigrizia) consiste in:

- Pensare al modo di affrontare il problema **prima** di leggere la letteratura
- Cercare di semplificare le equazioni **prima** di scrivere un codice numerico

I vantaggi di questo *modus operandi* sono:

- Lavoro veloce e soluzioni efficienti – scopo principale
- Soluzioni originali – possibile valore aggiunto
 - Pubblicazioni
 - Essere considerato “esperto” – puo’ aiutare per l’acquisizione di contratti
 - Fare avanzare lo “stato dell’arte” – scopo principale della ricerca scientifica

Gli ultimi due punti, richiederebbero un “marketing” adeguato, altrimenti le pubblicazioni rischiano di essere inutili.



risolvo problemi

Problemi risolti – qualche esempio

- L. Pisani, L. de Windt and E. Clementi, *Comments on the Topic 'Computation of Large Molecules'*, **Int. J. of Quantum Chem.**, 219 **58** (1996)
- L. Pisani *Dimensionality reduction in the numerical evaluation of electromagnetic scattering: from the Kirchhoff's integral method to a zero dimensional approach*, **Comp. Phys. Commun.**, 83-89 **125/1-3** (2000)
- L. Pisani, M. Valentini, G. Murgia, B. D'Aguanno *Analytical pore-scale modeling of the reactive region of polymer electrolyte fuel cells*, **J. Electrochem. Soc.** A1558-A1568 **150** (2003)
- L. Pisani, *Multi-component gas mixture diffusion through porous media: a 1D analytical solution*, **Int. J. of Heat and Mass Transf.**, 650 **51** (2008)
- L. Pisani, *The limits of proton conductivity in polymeric sulfonated membranes: A modelling study*, **J. Power Sources**, 451 **194** (2009)
- L. Pisani, *Simple expression for the tortuosity of porous media*, **Transport in Porous Media**, 193 **88** (2011).

Trasporto in mezzi porosi

Consideriamo un mezzo formato da due componenti: in una avviene il fenomeno di trasporto mentre l'altra è impermeabile ad esso. In aggiunta alle possibili interazioni specifiche fra la quantità trasportata e il mezzo impermeabile, tutti i fenomeni di trasporto devono tenere conto dei seguenti effetti causati dalla presenza del mezzo impermeabile:

- riduzione del volume disponibile al trasporto
- aumento della lunghezza del percorso del fluido attraverso il mezzo poroso

Da un punto di vista macroscopico, questi effetti possono essere descritti definendo i parametri porosità ε e tortuosità τ come:

$$\varepsilon = V_{\text{void}} / V$$

$$\tau = l / l_{\text{eff}}$$

e riscalandolo i coefficienti di trasporto come: $D = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{\text{void}} = f D_{\text{void}}$

f fattore di struttura

Trasporto in mezzi porosi

La porosità si può ricavare facilmente da peso e densità del mezzo.
La tortuosità in generale dipende dalla struttura dei pori e dalla porosità.

In casi particolari, esistono relazioni che legano la tortuosità alla porosità:

Bruggeman

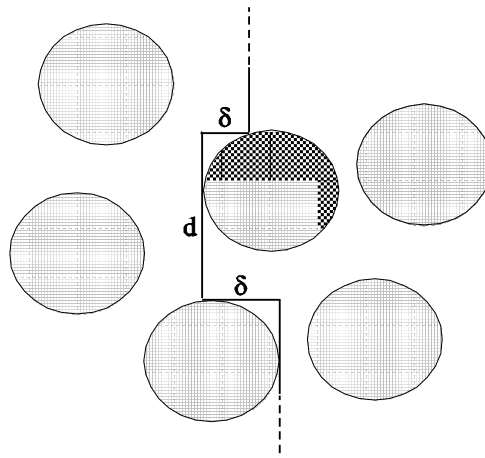
$$f = \varepsilon / \tau = \varepsilon^{1.5}$$

Percolation theory

$$f = \varepsilon / \tau = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \right)^t$$

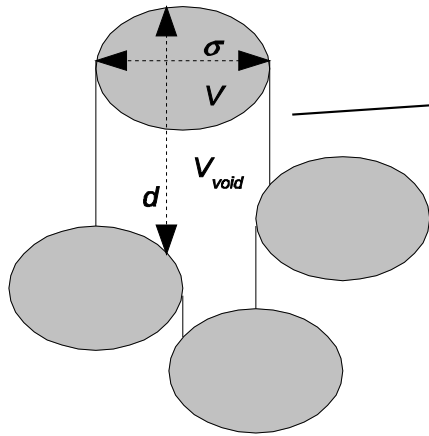
Problema: trovare relazione semplice e generale fra porosità e tortuosità

Definizione geometrica di tortuosità



$$\tau = (d + \delta) / d$$

Modello geometrico per la tortuosità



$$d = (V + V_{\text{void}}) / \sigma$$

$$\varepsilon = V_{\text{void}} / (V + V_{\text{void}})$$

$$d = \frac{V}{(1 - \varepsilon)\sigma}$$

$$\tau = (d + \delta) / d$$

$$\delta = Kr$$

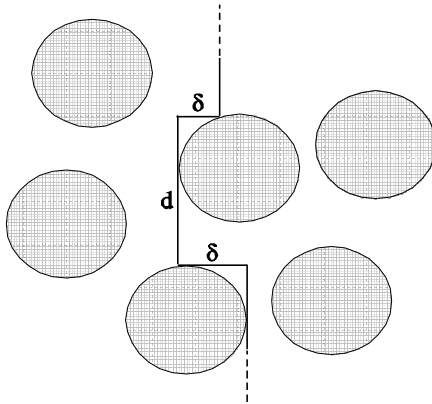
$$\tau = 1 + (1 - \varepsilon)K\alpha$$

$$\alpha = r\sigma / V$$

ε porosità
 σ sezione d'urto oggetto
 V volume oggetto
 r raggio oggetto
 α fattore di forma oggetto

Con questo semplice modello geometrico, tutta la complessità del mezzo poroso è ridotta ad un fattore di forma α che ne caratterizza le componenti fondamentali e al fattore K che lega il raggio dell'oggetto alla distanza necessaria ad aggirarlo.

Modello geometrico per la tortuosità – limite bassa densità



$$\tau = 1 + (1 - \varepsilon)K\alpha$$

A basse densita', gli oggetti sono isolati e vengono aggirati uno alla volta. In questo limite K diventa una costante prossima a 1.

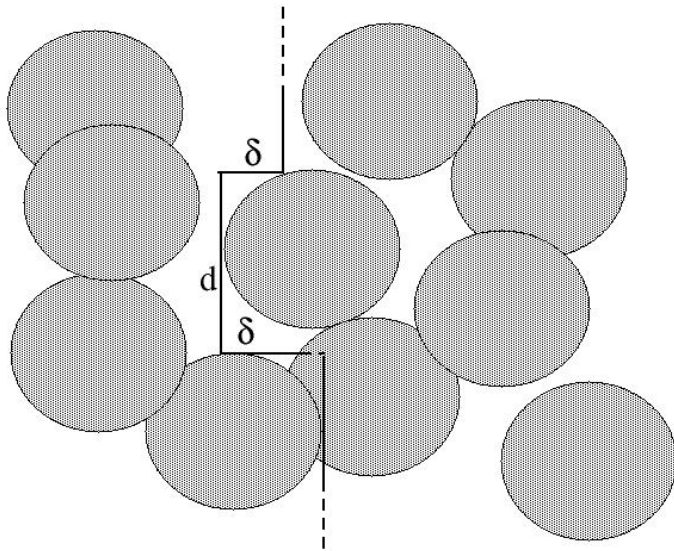
$$\delta = r \quad K = 1$$

$$\tau = 1 + (1 - \varepsilon)\alpha$$

ε porosità
 α fattore di forma oggetto

Questa relazione, valida solo per $\varepsilon \sim 1$, non puo' essere usata per descrivere veri solidi, dove gli oggetti si toccano e sovrappongono fino a formare un unico corpo.

Modello geometrico per la tortuosità – generalizzazione alta densità



$$\tau = 1 + (1 - \varepsilon)K\alpha$$

Bassa densita' – oggetti isolati

$$K = k \quad \tau = 1 + (1 - \varepsilon)\alpha' \quad \alpha' = kr\sigma / V$$

Relazione lineare fra ε e τ

Alta densita' – durante il superamento di un oggetto e' possibile incontrare altri oggetti

$$\delta = k\tau r \quad K = k\tau \quad \tau = [1 - (1 - \varepsilon)\alpha']^{-1}$$

ε porosità

σ sezione d'urto oggetto

V volume oggetto

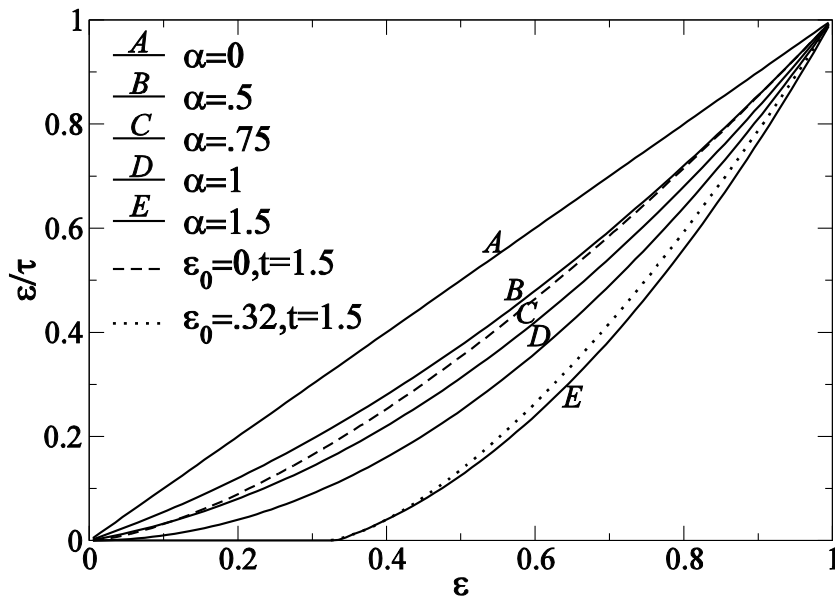
r raggio oggetto

α fattore di forma oggetto

Analisi

Percolation theory

$$f = \varepsilon / \tau = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \right)^t$$



$$\tau = [1 - (1 - \varepsilon)\alpha']^{-1}$$

Modello geometrico

$$f = \varepsilon / \tau = \alpha \varepsilon^2 + (1 - \alpha)\varepsilon$$

Per $\alpha > 1$, f e' positivo solo per valori di ε superiori a un valore di soglia ε_0

$$\varepsilon_0 = (\alpha - 1) / \alpha$$

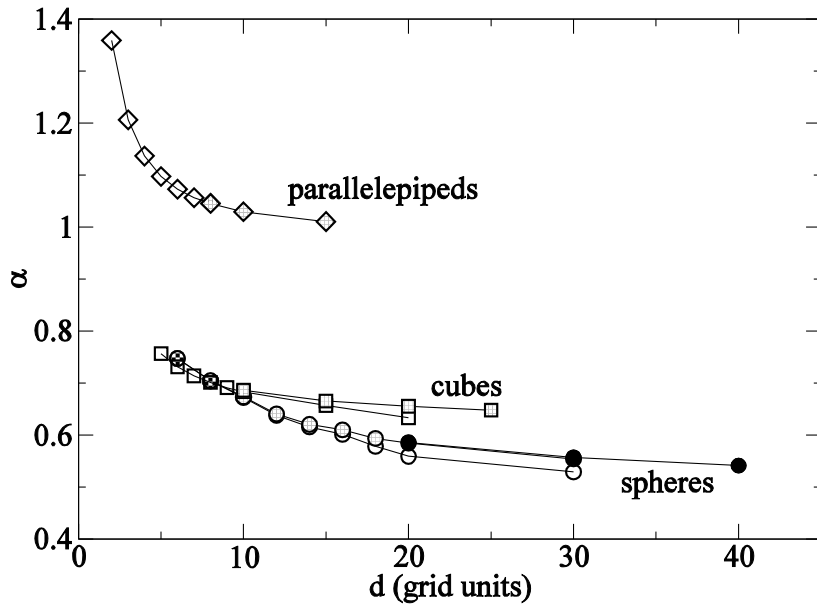
La condizione $\alpha > 1$, descrive quindi mezzi con una soglia di percolazione. Infatti essa corrisponde a:

$$r > \bar{d} (V_{\text{void}} = 0)$$

Quindi, per ε sufficientemente piccolo, si incontra un nuovo ostacolo prima di superare il precedente, e il trasporto risulta impossibile.

Risultati – confronto numerico-analitico

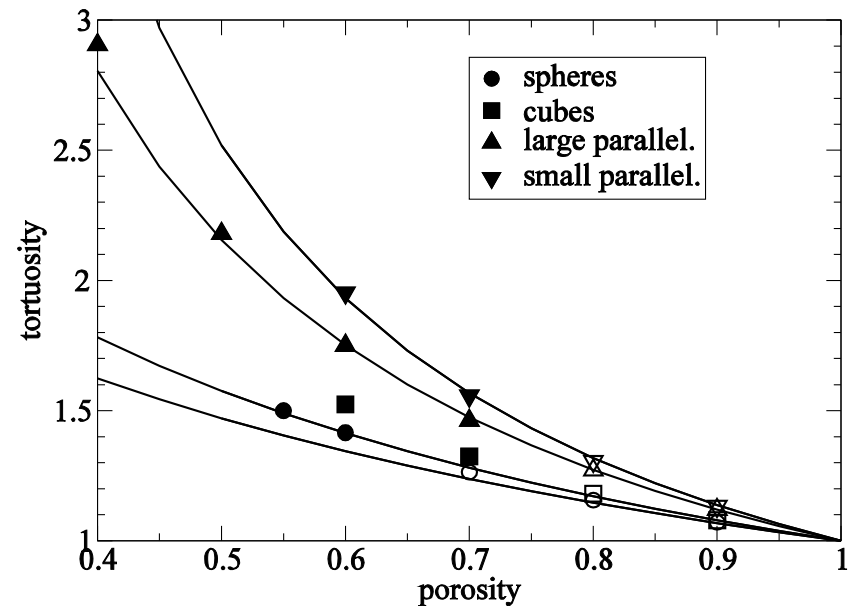
Valutazione numerica di α



Si osserva un accordo quantitativo anche a densita' tali che gli oggetti coalescono in un unico corpo solido (simboli pieni)

objects	Dimensions (grid units)	Domain dim. (grid units)	α
spheres	$d=12$	100x100x100	.64
cubes	6x6x6	50x50x50	.73
Large parallelepipeds	6x6x24	100x100x100	1.07
Small parallelepipeds	3x3x12	50x50x50	1.21

Valori usati per i calcoli numerici



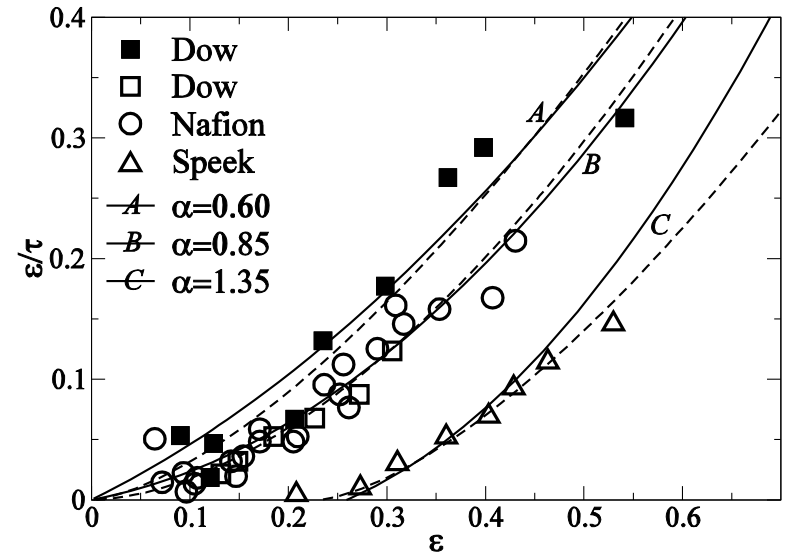
Risultati – conducibilita' di membrane polimeriche

La differenza di conducibilita' fra Nafion e Speek puo' essere analizzata fittando i fattori di struttura.

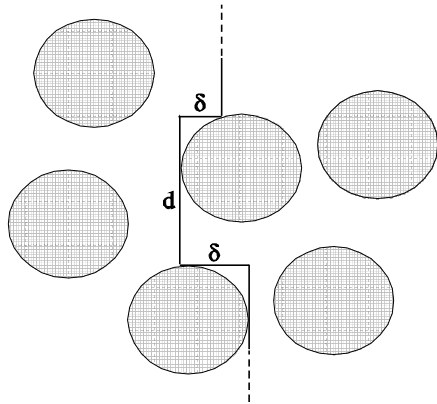
Nel Nafion, I gruppi acidi idrofilici sono attaccati alle catene laterali del polimero, che, essendo flessibili, possono disporsi in modo da minimizzare il contatto dell'acqua con il corpo idrofobico del polimero formando cosi' agglomerati quasi sferici.

Nel Speek, I gruppi acidi sono invece attaccati al corpo del polimero che e' quindi costretto a conservare la struttura lineare.

I valori di α ottenuti dal fitting, corrispondono molto bene a questa analisi.



Modello geometrico per la tortuosità – generalizzazione mezzo anisotropo 2D



$$\delta = kr\tau_T$$

$$\tau = 1 + (1 - \varepsilon)K\alpha$$

$$\tau = 1 + (1 - \varepsilon)\alpha'\tau_T$$

$$\tau_T = 1 + (1 - \varepsilon)\alpha'_T \tau$$

$$\tau = \frac{1 + (1 - \varepsilon)\alpha_{\pm}}{1 - (1 - \varepsilon)^2 \alpha_{\pm} \alpha_T}$$

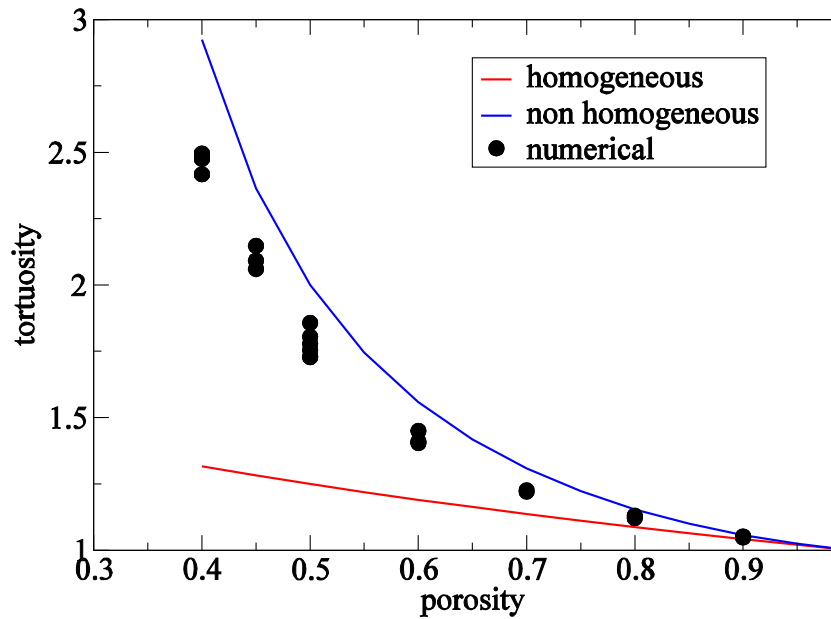
$$\alpha_{\pm} = r_{\pm} \sigma_{\pm} / V$$

- ε porosità
- σ sezione d'urto oggetto
- V volume oggetto
- r raggio oggetto
- α fattore di forma oggetto

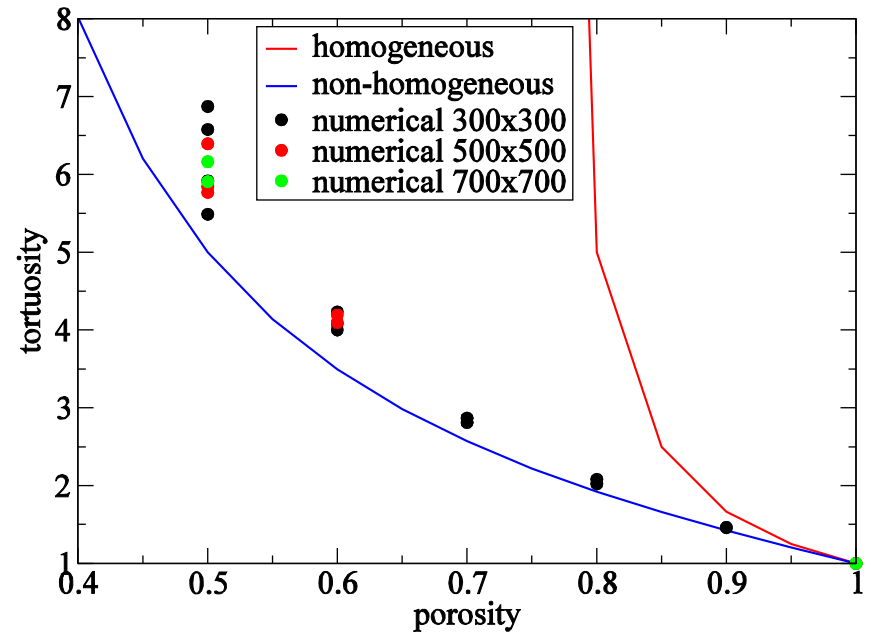
Risultati preliminari 2D anisotropo

Parallelepipedo 5x20

Direzione longitudinale

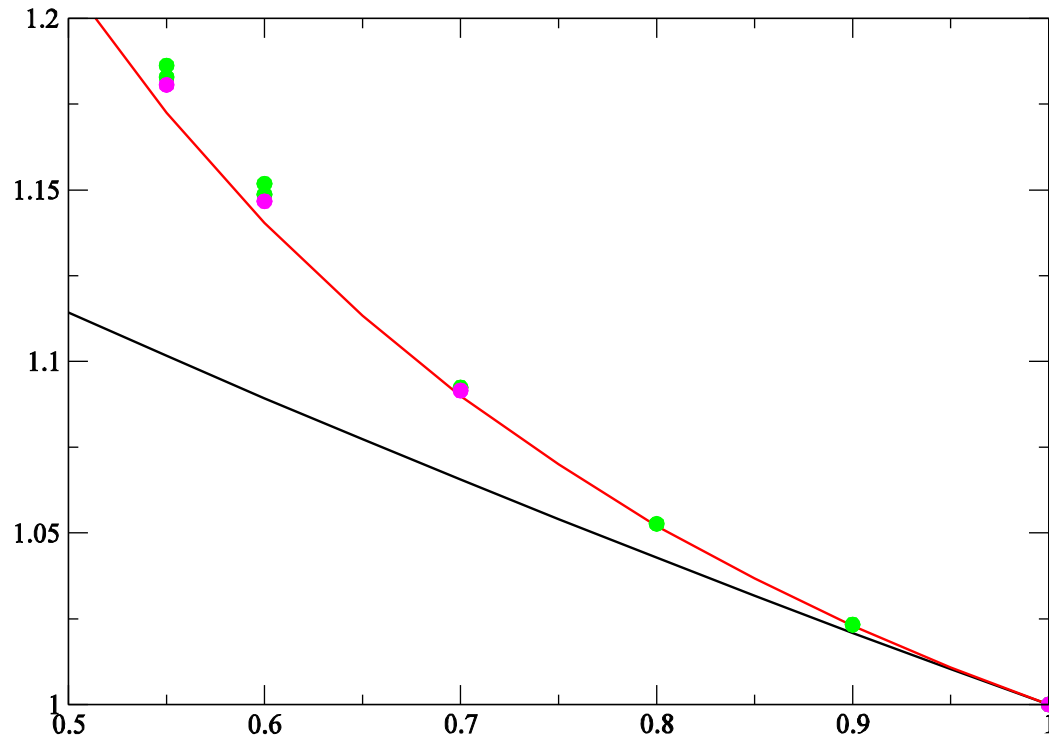


Direzione trasversale



Risultati preliminari 3D anisotropo

Parallelepipedo 5x5x20 – direzione longitudinale



Conclusioni

- Il lavoro che ho presentato, mi ha consentito di soddisfare in modo efficiente un contratto finanziato.
- La sua pubblicazione mi e' costata tempo e lavoro senza portare risultati evidenti.
- La generalizzazione al caso anisotropo 2D e 3D consentono di superare la principale limitazione del modello di tortuosita' pubblicato, e sono quindi un avanzamento dello "stato dell'arte".
- L'ho sviluppata un anno fa, la settimana dopo la pubblicazione dell'articolo. Mi sono divertito ma ...
- Vale la pena pubblicarla? Quali vantaggi ne avrei io, il CRS4 o la scienza?