L'impiego della spettroscopia ad impedenza per lo studio del contenuto idrico e di ghiaccio nei suoli: messa a punto di una strumentazione prototipale e di una metodologia d'acquisizione

Relatore: Prof. Fabio Mantovani

Correlatore: Prof. Marco Bittelli DECAGON DEVICES

ANNO ACCADEMICO: 2007/2008

Tesista: Giulia Ricciardi

### Summary

- Il contenuto di ghiaccio nei suoli: implicazioni geotecniche e climatiche su scala globale
- Concetti fisici di base: la permettività dielettrica e la spettroscopia ad impedenza
- Strumentazione utilizzata: lo spettrometro ad impedenza,la camera termica, la termocoppia
- Preparazione dei campioni ed esecuzione delle misure
- Risultati delle misure
- Il Dielectric Mixing Model: verso una stima del C<sub>W</sub> (contenuto idrico) e C<sub>ice</sub> (contenuto di ghiaccio)
- Conclusioni e prospettive

#### Il contenuto di ghiaccio nei suoli: il permafrost

- Il 24% delle terre emerse nell'emisfero settentrionale sono coperte da permafrost.
- Lo scioglimento del permafrost, che contiene circa 900 gigatonnellate di carbonio organico, libererebbe metano e biossido di carbonio con effetti climatici dirompenti su scala globale



Effects of thermokarst on a railway track. Photo: US Geological Survey Se tutto il carbonio organico venisse liberato sottoforma di CO<sub>2</sub>, si libererebbe una quantità di CO<sub>2</sub> pari a quella emessa da 200.000 centrali a carbone da 1GW in un anno.

tinuous permafrost % area coverage

Discontinuous/sporadic 10-90% coverage Isolated patches

## Effetti dello scioglimento del suolo ghiacciato: instabilità delle strutture stradali



 I sensori termici posizionati nelle strade NON sono sufficienti per capire il C<sub>ice</sub>.

 Necessità di una nuova strumentazione per misurare DIRETTAMENTE C<sub>ice</sub> →DECAGON→BUSINESS









#### Processi di polarizzazione

Il comportamento dielettrico della materia dipende dalle strutture molecolari che la compongono:



#### Campo elettrico variabile nel tempo

Negli es<u>p</u>erimenti di spettroscopia ad impedenza il campo elettrico esterno E dipende dal tempo:

$$\overline{E}(\boldsymbol{\nu},\boldsymbol{x})$$

Real Dielectric Constant,  $\boldsymbol{\mathcal{E}}'$ Water **Ion-Dipole** 80 Orientation H<sub>2</sub>0 60  $H_20$ 40 0<sup>2-</sup> **Electronic Atomic** 20 lce 0 **10<sup>15</sup> 10**<sup>3</sup> 10<sup>9</sup> **10**<sup>12</sup> **10<sup>6</sup>** Frequency, f (Hz)

La permettività dielettrica varia in funzione della frequenza: spettroscopia ad impedenza. Quest'approccio permette di distinguere i

diversi

meccanismi di polarizzazione.

#### La permettività complessa

In presenza di campi elettrici variabili nel tempo la permettività è una funzione complessa:



### L'equazione di Debye

Un modello fisico semplificato è stato elaborato da Debye:



 $au_D$  Tempo di rilassamento  $k_B$  Costante di Boltzmann  $\eta$  Viscosità T Temperatura

V Volume della molecola

Nelle ipotesi del modello di Debye, dal tempo di rilassamento possiamo ricavare informazioni circa la temperatura e la viscosità del materiale.

#### Cosa misuriamo? Capacità reale



VM#3 8B15.XLS



WM#3\_8B15.XLS

#### Cosa misuriamo? Cole-Cole plot



#### Spettrometro ad impedenza: Wayne Kerr

- Misure in range di frequenza 20 Hz a 120 MHz
- Analysis Mode
- Ogni misura 100 data points
- Parametri misurati: Angolo di fase θ, Impedenza Z.
- Parametri derivati:
  - capacità reale  $C_r$ ,
  - capacità immaginaria  $C_i$ ,
  - tempo di rilassamento au.





#### Camera termica & termocoppia

- Misure eseguite a ~25°C, 15°C, 5°C, -5°C, -15°C, -25°C.
- Range di temperature camera termica +140°C -40°C.
- Termocoppia installata nel contenitore del campione.
- Gap temperatura camera termicalettura termocoppia = ~3°C.









#### Sonda

- La sonda funziona come un condensatore
- I due denti del probe sono le piastre di un condensatore
- Il mezzo che lo circonda è il materiale dielettrico
- Un campo elettromagnetico (EM) è prodotto tra le piastre positiva e negativa





### Preparazione campioni

- Peso della sabbia e volume del contenitore campioni
- Misura della porosità delle sabbie
- Distribuzione omogenea contenuto idrico
- Utilizzo dello stesso quantitativo di sabbia per la preparazione dei campioni



Tipo di sabbia silicea	Granulometria	Porosità
SSF30	<b>1</b> +	0.40
SSF50		0.38
SSF70	Ÿ -	0.37



#### Misure eseguite

<ul> <li>17 set di misura che comprendono 104 misure</li> </ul>			Sabbia	$C_{W}(5\%, 10\%, 15\%)$	Temperatura
Dor ogni tino di cobbio cilicoo				1370)	25
SSE30 SSE50 SSE70					15
Per ogni campione di acqua o			CCE20	Fissato	5
			55530		-5
Solo cobbio cilicoo SSE70					-15
					-25
Sabbia	Temperatura [°C]	Cicli di seccamento [minuti]	Mezzo	Concentrazione KCl (0, 1, 10 mM)	Temperatura [°C]
Sabbia	Temperatura [°C]	Cicli di seccamento [minuti] 1	Mezzo	Concentrazione KCl (0, 1, 10 mM)	Temperatura [°C] 25
Sabbia	Temperatura [°C]	Cicli di seccamento [minuti] 1 2	Mezzo	Concentrazione KCl (0, 1, 10 mM)	Temperatura [°C] 25 15
Sabbia	Temperatura [°C] Fissato	Cicli di seccamento [minuti] 1 2 5	Mezzo Acqua filtrata e	Concentrazione KCl (0, 1, 10 mM) Fissato	Temperatura [°C] 25 15 5
Sabbia SSF70	Temperatura [°C] Fissato	Cicli di seccamento [minuti] 1 2 5 10	Mezzo Acqua filtrata e distillata	Concentrazione KCl (0, 1, 10 mM) Fissato	Temperatura [°C] 25 15 5 -5
Sabbia SSF70	Temperatura [°C] Fissato	Cicli di seccamento [minuti] 1 2 5 10 20	Mezzo Acqua filtrata e distillata	Concentrazione KCl (0, 1, 10 mM) Fissato	Temperatura       [°C]         25       15         15       5         -5       -15

#### **Dielectric mixing model**

- In un mezzo eterogeneo:
  - La permettività di un composto dipende dalle frazioni volumetriche delle componenti e dalle loro permettività pure
  - Il cambiamento di volume di un costituente cambia la permittività totale



w

S

S

S

# Calcolo della costante dielettrica della matrice sabbiosa

 $\mathcal{E}_{mis} = f_{A}\mathcal{E}_{A} + f_{m}\mathcal{E}_{m}$ 

incognita

Calcolo della costante dielettrica delle sabbia silicee con 0% contenuto idrico.

Sostituiamo ad  $\varepsilon_r$  il valore misurato, le frazioni  $f_A \in f_m$ risolviamo in funzione di  $\varepsilon_{m.}$ 

Tipo di sabbia	Costante dielettrica della matrice sabbiosa $\mathcal{E}_m$ (v = 10 MHz)
SSF30	3.30
SSF50	3.25
<b>SSF70</b>	2.90

2.5-3.5 permettività dielettrica delle sabbie silicee da bibliografia.

# Dielectric mixing model con il parametro empirico $\alpha$

- Materiali non omogenei (campioni di sabbia) $\rightarrow$ parametro  $\alpha$  che corregge l'equazione:
- se  $\alpha = 1$  sistema perfettamente omogeneo
- se  $\alpha \neq 1$  sistema è disomogeneo,

per la maggior parte dei suoli  $\alpha$  = 0.5

$$\varepsilon_{mis}^{\alpha} = f_m \varepsilon_m^{\alpha} + f_A \varepsilon_A^{\alpha} + f_W \varepsilon_W^{\alpha}$$
$$\varepsilon_{mis}^{\alpha} = (1 - \phi) \varepsilon_m^{\alpha} + a \varepsilon_A^{\alpha} + \theta_V \varepsilon_W^{\alpha}$$

Tutti i parametri sono noti: da questa seconda fase di esperimenti possiamo stimare il parametro empirico  $\alpha$ .

#### Studio del parametro a

Dal confronto della permettività dielettrica misurata e quella calcolata possiamo porre dei vincoli al parametro  $\alpha$ 

 $\Delta$ % esprime la differenza percentuale tra il valore misurato e quello calcolato della permittività dielettrica.

		SSF30		
Water content	T [°C]	$\varepsilon$ mis. $\varepsilon$ calc. $\Delta$		Δ%
	25	2.02	2.16	6.3
5%	15	2.09	2.19	4.7
	5	2.11	2.21	4.7
10%	25	2.35	2.84	17.2
	15	2.51	2.92	13.9
	5	2.55	2.95	13.5
	25	3.20	3.52	9.1
15%	15	3.16	3.64	13.2
	5	3.13	3.69	15.1

$$\Delta\% = \left(\frac{\varepsilon_{calc} - \varepsilon_{mis}}{\varepsilon_{calc}}\right) *100$$

•  $\varepsilon_{\rm calc}$ > $\varepsilon_{\rm mis}$  : errore sistematico nella stima di  $\varepsilon_{\rm calc}$  dovuto ad  $\alpha$ 

• $\Delta$ % < per campione con porosità minore (SSF70).

• $\Delta$ % > con contenuto idrico maggiore

•No trend con variazione temperatura

#### Calcolo delle frazioni volumetriche di ghiaccio

Valutazione dell'efficacia della spettroscopia ad impedenza per la misura del contenuto di ghiaccio dei suoli.

$$\varepsilon_{mis}^{\alpha} = \varepsilon_{m} \left(1 - \phi\right)^{\alpha} + \left(\phi - f_{Water}\right) + \left(f_{Water} - f_{Ice}\right)\varepsilon_{w}^{\alpha} + f_{Ice}\varepsilon_{Ice}^{\alpha}$$

$$A \qquad B \qquad C$$

Assunzione:

il modello non tiene conto dell'espansione volumetrica dell'acqua durante la formazione del ghiaccio, (~8%).

• Sostituendo i termini noti:

$$\varepsilon^{\alpha}_{mis} = A + B + C - 6.94 f_{Ice}$$

$$f_{Ice} = \frac{\varepsilon_{mis}^{\alpha} - (A + B + C)}{-6.94} = \text{frazione di ghiaccio}$$

#### Calcolo delle frazioni volumetriche di ghiaccio

Tipo di sabbia	Contenuto idrico	$\mathcal{E}^{\alpha}$ mis.	$f_{Ice}$	$f_{\scriptscriptstyle W}$	$f_{Ice}/f_{water}(\%)$	T = - 25° C
	5%	1.58	0.083	0.086	96	
SSF30	10%	1.67	0.168	0.173	97	
	15%	3.69	0.230	0.261	88 🔶	doll'occup procento i
	5%	1.6	0.077	0.082	93	tutti i compioni riculto
SSF50	10%	1.7	0.157	0.167	94	
	15%	1.9	0.225	0.252	89	essere gniacciata.
	5%	1.56	0.071	0.078	90	
SSF70	10%	1.67	0.148	0.162	91	
	15%	1.78	0.227	0.246	92	

### Porosità è un fattore determinante per comprendere i fenomeni di ghiacciamento.

Da queste misure sulle sabbie, la spettroscopia ad impedenza risulta essere un approccio corretto per misurare il contenuto di ghiaccio: l'obiettivo è stato raggiunto!!!

#### Conclusioni e prospettive

- E' stata messa a punto una metodologia di misura sequenziale che permette di controllare i principali parametri fisici (porosità, T, C<sub>w</sub>, massa...) e di rendere ripetibili le misure
- Sono stati riconosciuti nel range di frequenza considerato i principali meccanismi di polarizzazione (ion-dipole, orientation polarization)
- È studiato il parametro empirico  $\alpha$  per il D.M.M. disomogeneo
- È stata misurata la costante dielettrica dei diverse matrici sabbiose ε<sub>m</sub> e sono stati confrontati i risultati con il D.M.M.

La spettroscopia ad impedenza è risultata essere un metodo efficace per la determinazione delle frazioni volumetriche di acqua e ghiaccio presenti nei campioni di suolo analizzati

**Prospettive**: calibrazione del parametro α, perfezionamento del D.M.M., miglior controllo della porosità, miglior comprensione di fenomeni di polarizzazione, esperimenti su nuovi campioni...



Think like Scientists Work like Farmers Dream like Children...

#### to Outer Space

#### Introduction

### Grazie per l'attenzione!!!

#### Meccanismi di polarizzazione

