

**ALLEGATO WP6 – Task 6.1**

## **REPORT SCIENTIFICO SAL 3 - 14/07/2019**

**Progetto ADAMO - Tecnologie di Analisi, DiAgnostica e MOnitoraggio per la conservazione e il restauro di beni culturali**

***Istituto per le Applicazioni del Calcolo “M. Picone” IAC – CNR***

***Dipartimento di Fisica, Università di Roma Sapienza***

***Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Università di Roma Sapienza, Università di Roma Sapienza***

***Dipartimento di Chimica e Tecnologie Farmaceutiche, Università di Roma Sapienza***

***CISTeC – Centro di Ricerca in Scienza e Tecnica per la Conservazione del Patrimonio Storico-Architettonico, Università di Roma Sapienza***

***Dipartimento di Biologia e Biotecnologie “Charles Darwin, Università di Roma Sapienza***

***Dott. Roberto Natalini, Dott.ssa Barbara De Filippo, Dott.ssa Gabriella Bretti, Dott. Maurizio Ceseri, Dott.ssa Maria Concetta Palumbo, Ing. Claudia Del Bianco, Dott. Mohammad Sharbaf, Prof. Gabriele Favero, Prof. Annamaria Siani, Prof. Maria Laura Santarelli, Prof. Daniela Uccelletti***

### **INDICE**

- 1 *Introduzione*
- 2 *Modellazione dell’imbibizione del travertino*
- 3 *Il modello matematico che descrive la variazione di CO<sub>2</sub> nella matrice porosa*
- 4 *Risultati numerici*

## **TASK 6.1 Sviluppo di una modellistica matematica per la simulazione dei fenomeni di degrado da azioni climatiche e da inquinanti atmosferici su superfici lapidee e loro previsione.**

### **1. Introduzione**

Tra le numerose questioni riguardanti la conservazione dei manufatti lapidei, in questa sede siamo interessati alla valutazione del danno chimico causato dalla presenza di CO<sub>2</sub> nell'ambiente. In particolare consideriamo le emissioni CO<sub>2</sub> di nei dintorni di Villa Blanc (Roma) , dove sono stati disposti sensori atti a rilevare i dati ambientali. L'obiettivo è quello di poter prevedere il danno causato sul materiale, costituito prevalentemente da travertino.

#### **1.1. Tipo di dati**

Quanto ai dati ambientali misurati nei pressi di Villa Blanc si evidenzia: la temperatura T in C, la percentuale di umidità relativa (UR) e emissione di CO<sub>2</sub> in ppm. Il nostro scopo è quello di comprendere gli effetti del danno chimico prodotto dalla CO<sub>2</sub> sul travertino usato come materiale dell'edificio. Le misurazioni coprono un periodo di 3 anni, dal 1 ° giugno 2016 al 15 aprile 2019. Poiché il set di dati presenta alcuni valori mancanti o scorretti (negativi) dovuti a problemi nel rilevamento dati, abbiamo deciso di utilizzare solo alcuni intervalli di tempo del periodo menzionato per testare il comportamento del modello matematico. Quindi verranno eseguite simulazioni numeriche solo su questo tipo di misure. Il modello che abbiamo costruito riproduce la penetrazione di acido carbonico presente nell'ambiente all'interno di un materiale poroso, questo fenomeno rappresenta una delle cause più significative del danneggiamento e dell'indebolimento del materiale stesso. In futuro l'obiettivo sarà di avere le misurazioni più precise riguardo la penetrazione di H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (acido carbonico) all'interno di un campione di travertino esposto alle emissioni di CO<sub>2</sub>, in modo tale da avere simulazioni coerenti con il fenomeno fisico.

### **2. Modellazione dell'imbibizione del travertino**

Per poter riprodurre la funzione di suzione del travertino messo contatto con l'acqua, studieremo l'imbibizione del materiale dal punto di vista della modellazione matematica. Procediamo in modo simile rispetto al lavoro presentato da Bracciale et al. [2]. In questo esperimento preliminare consideriamo il flusso di acqua in una roccia di travertino inizialmente asciutta. Più in dettaglio, un campione di dimensione 50x50x20 mm<sup>3</sup> è stato inserito in un secchio chiuso con una piccola quantità d'acqua. Ci proponiamo di descrivere l'assorbimento capillare del campione con il modello matematico qui sotto specificato.

Indichiamo la frazione di volume occupata dal liquido e dal gas (che caratterizza il fluido) all'interno dell'elemento rappresentativo del volume con  $\theta_l$  e  $\theta_g$ . La seguente relazione vale:

$$(1) \quad n_0 = \theta_l + \theta_g;$$

La parte immersa del mattone (per  $-h_2 \leq z \leq 0$ ;  $h_2 = 3mm$ ) è permeabile al flusso laterale di acqua e supponiamo che sia inizialmente satura. In questo modo possiamo semplicemente limitarci a descrivere matematicamente il dominio  $0 \leq z \leq h_1 = 4.7$ . Inoltre, poiché in questo caso il liquido è costituito da acqua pura, il modello matematico si riduce considerevolmente. Si considera solo l'equazione di continuità dell'acqua, che in questa impostazione è data da:

$$(2) \quad \delta_t \theta_l = \delta_{zz} B - K_T \theta_l H_\varepsilon(\theta_l)$$

La porosità rimarrà costante e non influenzerà il flusso d'acqua. L'equazione (5) deve essere accompagnata da ragionevoli condizioni iniziali e al contorno.

Per l'esperimento di imbibizione, assumiamo come condizione iniziale (3):

$$\begin{cases} \theta_l(z, 0) = 0, \\ \theta_l(0, t) = n_0, \end{cases}$$

Il campione è inizialmente asciutto mentre il fondo è sempre saturo.

Per riprodurre la perdita d'acqua sul limite superiore  $z = h_1$  a causa dell'evaporazione, deriviamo  $\theta_l(h_1, t)$ , dalla seguente relazione (4):

$$\theta_l = \bar{\theta}_l.$$

Il secondo termine è il contenuto di umidità dell'aria (assunto costante). L'assorbimento d'acqua per capillarità è definito come la quantità d'acqua assorbita dal campione precedentemente essiccato fino al raggiungimento di un peso costante, con la superficie di base a contatto con l'acqua espressa in funzione del tempo  $t$ , a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Ad intervalli di tempo differenti viene prelevato il campione e tamponato solo sulla superficie bagnata e quindi pesato fino a quando la variazione di quantità di acqua assorbita tra due misurazioni consecutive, per un intervallo di 24 ore, è inferiore all'1% della massa. La quantità d'acqua assorbita dal campione per unità di tempo sulla superficie è definita da  $W = (m_t - m_0)/S$  espressa in  $g/cm^2$ , dove  $m_t - m_0$  è la quantità di acqua assorbita, espressa in  $[g]$ ,  $S$  è la superficie del campione a contatto col materiale poroso. L'esperimento è solitamente condotto su un determinato numero di provini, in modo tale da poter poi calcolare il valore di  $W$  mediato nel tempo. Infine, si ottiene la quantità media di  $Q_m(t_k)$ , con  $t_k$  espresso in  $s^{1/2}$ . La legge di Darcy fornisce il flusso d'acqua in un mezzo poroso:

$$q = -\frac{k(s)}{\mu_l}(\nabla P_c(s) - \rho_l g)$$

Con la pressione capillare data da  $P_c = P_c(\theta/n)$ ,  $k$  la permeabilità della matrice porosa,  $\mu_l$  la viscosità del fluido ed  $s = \theta/n$ . Poiché le dimensioni del campione sono piccole, nell'equazione di Darcy l'azione di gravità può essere trascurata.

In letteratura sono presenti molte curve sperimentali che forniscono una relazione tra pressione capillare e contenuto in umidità, ma non sono completamente affidabili perché prive di una relazione tra pressione capillare e contenuto di umidità nella matrice porosa. Perciò, dato che in [2] introduciamo la funzione  $B$ , in modo tale che:

$$\nabla B = -\frac{k(\cdot)}{\mu_l} \nabla P_c(\cdot).$$

$$B(s) = \begin{cases} \frac{2}{3}c \left\{ \left( \frac{1-s}{1-a} \right)^2 (3a - 1 - 2s) + (1-a) \right\}, & \text{if } s \in [a, 1], \\ 0, & \text{if } s \in [0, a), \\ B(1) = \frac{2}{3}c(1-a), & \text{if } s > 1, \end{cases}$$

$$\partial_s B(s) = \max \left\{ \frac{4c}{(1-a)^2} (a-s)(s-1), 0 \right\}$$

Le costanti  $a$  e  $c$  sono proprietà fisiche del materiale poroso utilizzato e verranno determinate in seguito.

La quantità  $\theta_l = a \cdot n$ , in cui  $a = s$  è il valore minimo di saturazione per garantire la continuità idraulica, con  $B(s)$  funzione a supporto compatto in  $[a, 1]$ . Invece  $c$  ha le dimensioni di una diffusività. Il modello matematico che descrive l'esperimento consiste nell'equazione di continuità dell'acqua, che in questa impostazione, è data da (5):

$$\partial_t \theta_l = \partial_{zz} B - K_T \theta_l \mathcal{H}_\varepsilon(\theta_l)$$

Seguendo la [2] definiamo la funzione  $H_\varepsilon$ , descrivendo la transizione di fase dallo stato liquido a quello gassoso, come segue (6):

$$H_\varepsilon(\theta) = \begin{cases} 1 & \text{if } 0 < \theta < an, \\ \frac{an+\varepsilon-1}{\varepsilon}\theta + \frac{(an+\varepsilon)(1-an)}{\varepsilon} & \text{if } an \leq \theta \leq an + \varepsilon \\ \frac{an+\varepsilon}{n(a-1)+\varepsilon}\theta - \frac{n(\varepsilon+an)}{n(a-1)+\varepsilon} & \text{if } x > an + \varepsilon. \end{cases}$$

Abbiamo preso  $\varepsilon = 0.25 an$ .

Per le condizioni iniziali e al contorno utilizziamo la formula per la densità di vapore saturo (SDV in [g/m<sup>3</sup>]) in funzione della temperatura T [C]:  $SVD(T) = 5.018 + 0.3232T + 8.1847 \times 10^3 T^2 + 3.1243 \times 10^4 T^3$ , da cui si può ottenere la densità di vapore. In questo modo si ha (8):

$$\bar{\theta}_l = \frac{SVD}{\rho_l} n_0 \times PERC = 4.1 \times 10^{-4}$$

dove  $\rho_l$  è la densità dell'acqua e  $PERC = 80\%$  è la percentuale di umidità nell'aria.

Ora descriviamo la procedura di fitting per determinare  $a$ ,  $c$  e  $K_T$  per le fasi di imbibizione utilizzando i dati del relativo esperimento. Abbiamo bisogno di calcolare la quantità totale di acqua assorbita e persa dal campione di travertino al tempo  $t_k$  dato da (9):

$$\int_0^{h_1} \rho_l \theta(z, t_k) dz.$$

Quindi dobbiamo risolvere il problema (5). Calcoliamo  $\theta(z; t_k)$  numericamente con lo schema di approssimazione forward-central

$$\theta_j^{k+1} = \theta_j^k + \frac{\Delta t}{\Delta z^2} (B_{a,c}(\theta_{j+1}^k/n_0) - 2B_{a,c}(\theta_j^k/n_0) + B_{a,c}(\theta_{j-1}^k/n_0))$$

con la condizione al limite superiore (4) sotto la condizione CFL

$$\frac{\Delta t}{\Delta z^2} \leq \frac{n_0}{2\partial_z B_{a,c}} = \frac{n_0}{2c},$$

con  $\theta_j^k = \theta(z_j, t_k)$ ,  $z_j = j \Delta z$ ,  $j = 0, \dots, N = [h_1 / \Delta z]$ ,  $\{t_k\}_k = 1, \dots, M$  con  $M = T_f / dt$  e  $T_f$  è il tempo di osservazione finale.

Al limite inferiore usiamo le condizioni di imbibizione (10)

$$\theta_0^{k+1} = n_0^{k+1}$$

Quindi calcoliamo i valori approssimati della quantità di acqua nel campione  $Q_i^{num}$  al tempo  $t_i$  come segue. Con la regola trapezoidale calcoliamo l'integrale definito con l'equazione (9):

$$Q_i^{num} = \rho \frac{\Delta z}{2} \left( \theta_0^i + 2 \sum_{j=1}^{N-1} \theta_j^i + \theta_N^i \right)$$

Per confrontare la quantità numerica di acqua con i dati sperimentali  $Q_i^m$  al tempo  $t_i$ ,  $i = 1, \dots, N_m$ . I parametri  $a$  e  $c$ , in funzione di  $B$  che descrivono la pressione capillare dell'esperimento, sono riportate in Tabella 1. La procedura di fitting è stata eseguita su MATLAB® applicando metodo del simulated annealing. Dato un numero di misure  $N_m = 8$ , l'algoritmo cerca di ottimizzare i parametri minimizzando l'errore definito come:

$$Err(a, c, K_T) = \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \frac{(Q_i^m - Q_i^{num})^2}{(Q_i^m)^2}$$

Il tempo computazionale per una singola simulazione con parametri fissi necessita di 900 secondi in un Intel® Core™ i7-3630 QM CPU 2.4 GHz. La tabella 1 mostra i risultati ottenuti con un range di errore di circa 1.6%. Per il confronto con i dati sperimentali si allega la Fig. 1.

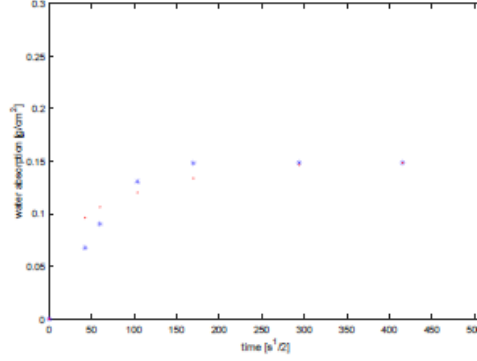


FIGURE 1. Data fitting result: comparison between data points and fitting values obtained for  $a = 2.19e - 01$ ,  $c = 8.26e - 06$  and  $K_T = 10^{-3}$ .

Parameter	Description	Units	Value
$a$	physical property of the porous matrix	-	2.19e-01
$c$	physical property of the porous matrix	$cm^2/s$	8.26e-06
$K_T$	evaporation rate	-	$10^{-3}$

TABLE 1. Parameters obtained with a fitting procedure.

### 3. Il modello matematico che descrive la variazione di $CO_2$ nella matrice porosa

Consideriamo la frazione del volume occupato d'acqua occupato  $\Theta_l$ , la concentrazione di acido carbonico  $c_a$  e la porosità  $n$ . Il modello matematico che considereremo è il seguente (11):

$$\begin{cases} \partial_t \theta_l = \partial_z \left( \left( \frac{n}{n_0} \right)^2 \partial_z B(\theta_l/n) \right), \\ \partial_t (\theta_l c_a) = \partial_z \left( c_a \left( \frac{n}{n_0} \right)^2 \partial_z B(\theta_l/n) + \theta_l D \partial_z c_a \right) - \frac{\partial n}{\partial t} \rho_0, \\ \frac{\partial n}{\partial t} = K c_a (1 - n), \end{cases}$$

Con  $\rho_0$  la densità del travertino che corrisponde a  $2.45 \text{ kg/m}^3$ ;  $D$  è il coefficiente di diffusione degli ioni di  $HCO_3^-$  e vale  $11.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/s$ ,  $K$  è il tasso di produzione di  $c$  ed è il parametro che necessita della calibrazione con i dati.

#### 3.1 Studio sui tempi di reazione $K$

Il tempo caratteristico della reazione tra acido carbonico e carbonato di calcio è dato dalla adimensionalizzazione dell'equazione per la porosità:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = K c (1 - n)$$

dove  $n$  è la porosità,  $c$  la concentrazione di acido carbonico e  $K$  la costante di reazione che nel nostro sistema ha le dimensioni  $cm^3 g^{-1} s^{-1}$  (ovvero l'inverso di una concentrazione per il tempo). Scrivendo l'equazione in termini non dimensionali, indicando con  $\bar{c}$  e  $\bar{t}$  le variabili caratteristiche per la concentrazione di acido carbonico e il tempo rispettivamente, abbiamo che

$$\bar{t} = \frac{1}{K\bar{c}}$$

Si può arrivare a stimare i tempi della reazione tra acido carbonico e carbonato di calcio risolvendo l'equazione per la porosità. Attraverso una integrazione per separazione di variabili troviamo la porosità come funzione della concentrazione:

$$n(t) = 1 - (1 - n_0) \exp \left\{ -K \int_{t_0}^t c(x, s) ds \right\}$$

dove  $n_0$  è la porosità iniziale.

Innanzitutto si nota che al crescere del tempo, la porosità tende a 1: se si lascia passare molto tempo la matrice rocciosa viene completamente consumata dalla reazione. Supponiamo ora di voler stimare il tempo  $t_1$  necessario a far crescere la porosità da  $n_0$  di un certo valore  $\alpha n_0$  con  $\alpha > 1$ , ovvero:

$$n_1 - n_0 = \alpha n_0$$

con  $n_1 = n(t_1)$ .

Inserendo l'espressione trovata per la porosità troviamo:

$$(1 - n_0) \left( 1 - \exp \left\{ -K \int_{t_0}^{t_1} c(x, s) ds \right\} \right) = \alpha n_0.$$

Riarrangiando i termini otteniamo:

$$\exp \left\{ -K \int_{t_0}^{t_1} c(x, s) ds \right\} = \frac{1 - (1 + \alpha)n_0}{1 - n_0}$$

ovvero:

$$\int_{t_0}^{t_1} c(x, s) ds = \frac{1}{K} \ln \left\{ \frac{1 - n_0}{1 - (1 + \alpha)n_0} \right\}$$

possiamo quindi trovare la seguente relazione:

$$t_1 - t_0 \leq \frac{1}{K \min_{[t_0, t_1]} c(x, s)} \ln \left\{ \frac{1 - n_0}{1 - (1 + \alpha)n_0} \right\}$$

La quantità a destra dipende dall'intervallo stesso che stiamo cercando di stimare. Senza perdere in generalità, possiamo sostituire al minimo di  $c$  la sua grandezza caratteristica. In questo senso, l'intervallo da stimare dipende dal tempo caratteristico che abbiamo trovato prima moltiplicato per una quantità che dipende dalla porosità iniziale e dalla sua crescita.

Questo vale se

$$\alpha < \frac{1 - n_0}{n_0}$$

Se vale l'uguale nella relazione sopra, abbiamo che

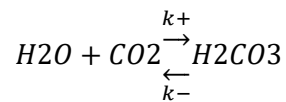
$$n(t) = n_0 + \alpha n_0 = 1$$

ovvero tutta la matrice porosa si è corrosa. Il termine a destra nella stima del tempo caratteristico tende quindi a infinito, come avevamo osservato sopra.

## Acido carbonico

Di seguito alcune considerazioni su come calcolare la quantità caratteristica della concentrazione di acido carbonico,  $\bar{c}$ .

Innanzitutto, l'acido carbonico è dato dalla reazione di anidride carbonica e acqua



dove  $k_+$  e  $k_-$  sono le costanti di reazione. L'equazione di reazione diventa:

$$[c] = k[H_2O][CO_2]$$

dove  $[d]$  è la concentrazione della sostanza  $d$ .

Nei dati di Villa Blanc abbiamo che l'anidride carbonica in aria è misurata in parti per milione (*ppm*) che è una misura equivalente alla densità espressa in milligrammi per metrocubo moltiplicata per il peso molecolare della  $CO_2$  (44,01 *g/mol*), diviso per 24.45. Facendo una media dei valori misurati sul periodo Giugno 2016 – Maggio 2017 abbiamo un valore pari a

$$[CO_2] = 1,8 \cdot 352,8776 \frac{mg}{m^3} = 6,35 \cdot 10^{-7} \frac{g}{cm^3}$$

Per quanto riguarda l'acqua, i dati di villa Blanc ci forniscono umidità relativa e temperatura. Facendo come sopra una media sul periodo Giugno 2016 – Maggio 2017, abbiamo valori di temperatura e umidità relativa pari a

$$T = 21,05155^\circ C$$

$$UR = 0,5498\%$$

La quantità di acqua si può stimare moltiplicando l'umidità relativa per la densità di vapore saturo (SVD) data dall'espressione

$$SVD = 5,018 + 0,32321 \cdot T + 8,18471 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,12431 \cdot 10^{-4} \cdot T^3$$

Inserendo il valore di  $T$  trovato sopra nella relazione per SVD e moltiplicando per UR troviamo

$$[H_2O] = 10,0965 \frac{g}{cm^3}$$

Per quanto riguarda il coefficiente di reazione abbiamo:

$$k = \frac{k_+}{k_-} = 0,0016956$$

(fonte: [https://en.wikipedia.org/wiki/Carbonic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Carbonic_acid)).

Con i valori determinati sopra, abbiamo che la concentrazione caratteristica dell'acido carbonico è:

$$\bar{c} = 1,0874 \cdot 10^{-8} \frac{g}{cm^3}$$

### Un esempio numerico

Con i dati che abbiamo indicato sopra, possiamo stimare i tempi caratteristici al variare della costante  $K$  di reazione tra l'acido carbonico e il carbonato di calcio.

Per una delle stime dobbiamo anche considerare il valore della porosità iniziale  $n_0$  e l'aumento percentuale  $\alpha$  della porosità dovuto alla azione corrosiva dell'acido carbonico.

Nel nostro esempio supponiamo che la roccia che stiamo esaminando sia il travertino che ha porosità del 40% e che l'aumento della porosità sia del 10% ( $\alpha=0,1$ ).

I risultati (espressi in ore) sono inseriti in tabella:

K	10	100	1000	10000
$\bar{t}$ (h)	2554,418795	255,4418795	25,54418795	2,554418795
$t_1 - t_0$ (h)	76,53862094	7,653862094	0,765386209	0,076538621

### 3.2. Approssimazione numerica del modello matematico

Consideriamo un provino di altezza di 5 cm e assumendo come condizioni iniziali per il sistema quelle espresse con le equazioni (11), si ottengono le (12):

$$\begin{cases} c_a(z, 0) = 0, \\ \theta_l(z, 0) = 0, \\ n(z, 0) = n_0. \end{cases}$$

Per  $t \in [0; t_s]$ , come condizioni sul contorno superiore e inferiore per l'acido carbonico, imponiamo la condizione sul flusso (13):

$$\begin{aligned} \partial_z c_a(0, t) &= K(CO_2(t) - c_a) \\ \partial_z c_a(h_1, t) &= K(CO_2(t) - c_a) \end{aligned}$$

Per il contenuto d'acqua (14)

$$\begin{aligned} \partial_z \theta_l(0, t) &= -\bar{K}(\theta_{ext} - \theta_l), \\ \partial_z \theta_l(h_1, t) &= \bar{K}(\theta_{ext} - \theta_l), \end{aligned}$$

$\theta_{ext}$  è il contenuto di umidità dell'aria e può essere considerato come il valore dell'umidità sulla faccia superiore del campione. Ricordiamo che il valore di  $\theta_{ext}$  è ottenuto da dati di temperatura e umidità relativa variabili nel tempo usando la formula sopra (8).



Qui proponiamo uno schema numerico per il modello (11). Suddividiamo l'intervallo  $[0, h]$  con una mesh di step  $\Delta z = h/n$ . Notiamo che:

$$\lambda = \frac{\Delta t}{\Delta z}, z_j = j\Delta z, j = 1, \dots, N.$$

E' possibile settare  $w_j^k = w(z_j, t_k)$  l'approssimazione della funzione  $w$  all'altezza  $z_j$  e al tempo  $t_k$ . Come mostrato in [2] l'approssimazione più semplice e consistente di  $\delta_z(r(z) \delta_z w)$  tramite le espansioni di Taylor è l'approssimazione del primo ordine (15):

$$\Delta_j(r, w) := \frac{(r_j + r_{j+1})(w_{j+1} - w_j) - (r_{j-1} + r_j)(w_j - w_{j-1})}{2\Delta z^2}$$

D'ora in poi tralasciamo per semplicità il pedice  $l$  di  $\Theta$ . La discretizzazione in forma esplicita della prima equazione del modello (11) è la (16):

$$\frac{\theta_j^{k+1} - \theta_j^k}{\Delta t} = \Delta_j((n^k/n_0)^2, B^k)$$

Ora, se consideriamo il campo di velocità calcolato nell'equazione (16) e impostiamo come  $V = (n = n_0)^2 \delta_z B(\Theta/n)$ , possiamo riscrivere la seconda equazione del sistema (11) come segue (17):

$$\partial_t(\theta c_a) - \partial_z(cV) = \partial_z(D\theta\partial_z c_a) - Kc_a(1 - n)\rho_0$$

Possiamo assumere (18):

$$V_j^k = \left(\frac{n_j^k}{n_0}\right)^2 \frac{B\left(\frac{\theta_j^{k+1}}{n_j^{k+1}}\right) - B\left(\frac{\theta_j^k}{n_j^k}\right)}{2\Delta z}, \text{ for } j = 1, \dots, N-1.$$

Con i valori al contorno settati come segue (19):

$$V_0^k = 0, \\ V_N^k = \left(\frac{n_j^k}{n_0}\right)^2 K_l(\bar{\theta}_l - \theta_j^k)$$

Quindi, uno schema monotono ed esplicito per la (17) è possibile scriverlo nel seguente modo (20):

$$\frac{(\theta c)_{a,j}^{k+1} - (\theta c)_{a,j}^k}{\Delta t} = \frac{V_{j+1}^k c_{a,j+1}^k - V_{j-1}^k c_{a,j-1}^k}{2\Delta z} \\ + \frac{|V_{j+1}^k| c_{a,j+1}^k - 2|V_j^k| c_{a,j}^k + |V_{j-1}^k| c_{a,j-1}^k}{2\Delta z} \\ + \Delta_j(D\theta^k, c_a^k) - (n_j^{k+1} - n_j^k)\rho_0,$$

Che converge sotto le condizioni CFL:

$$\Delta t \leq \frac{\inf \theta_j \Delta z^2}{2Dn_0 + \sup |V| \Delta z + K \rho_0 \Delta z^2}$$

Dopodiché, utilizzando il metodo di approssimazione di Eulero per la terza equazione (11), possiamo scrivere il problema discretizzato nel seguente modo (21):

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_j^{k+1} = \theta_j^k + \Delta t \Delta_j((n^k/n_0)^2, B^k), \quad j = 0, \dots, N \\ n_j^{k+1} = \frac{1}{1+\Delta t K c_{a,j}^k} (n_j^k + \Delta t K c_{a,j}^k), \quad j = 0, \dots, N \\ c_{a,j}^{k+1} = \frac{1}{\theta_j^{k+1}} \left\{ \theta_j^k c_{a,j}^k + \lambda \frac{|V_{j+1}^k| c_{a,j+1}^k - 2|V_j^k| c_{a,j}^k + |V_{j-1}^k| c_{a,j-1}^k}{2} \right. \\ \left. + \Delta t \Delta_j(D\theta^k, c_a^k) + \lambda \frac{V_{j+1}^k c_{a,j+1}^k - V_{j-1}^k c_{a,j-1}^k}{2} - (n_j^{k+1} - n_j^k) \rho_0 \right\} \\ j = 1, \dots, N-1, \end{array} \right.$$

con condizioni al contorno adeguate descritte nelle sottosezioni seguenti. Si noti che lo schema nell'ultima equazione di (21) può diventare degenerato se  $\theta_j^{k+1}$  è nullo, quindi inseriamo nell'algoritmo numerico una soglia per evitare questa possibilità.

### 3.3. Condizioni al contorno

Nelle frontiere inferiore e superiore del campione, per l'acido carbonico e il liquido, assumiamo la condizione derivante da (13) e (14), rispettivamente, discretizzati con un'approssimazione del secondo ordine (22 – 23 – 24 – 25):

$$(22) \quad c_{a,0}^{k+1} = \frac{1}{(1 - (2/3)Kdx)} \frac{4c_{a,1}^{k+1} - c_{a,2}^{k+1} - 2dxKCO_2^{k+1}}{3},$$

$$(23) \quad c_{a,N}^{k+1} = \frac{1}{(1 - (2/3)Kdx)} \frac{4c_{a,N-1}^{k+1} - c_{a,N-2}^{k+1} - 2dxKCO_2^{k+1}}{3},$$

$$(24) \quad \theta_0^{k+1} = \frac{1}{(1 - (2/3)\bar{K}dx)} \frac{4\theta_1^{k+1} - \theta_2^{k+1} - 2dx\bar{K}\theta_{ext}^{k+1}}{3},$$

$$(25) \quad \theta_N^{k+1} = \frac{1}{(1 - (2/3)\bar{K}dx)} \frac{4\theta_{N-1}^{k+1} - \theta_{N-2}^{k+1} - 2dx\bar{K}\theta_{ext}^{k+1}}{3},$$

## 4. Risultati numerici

L'obiettivo proposto era di simulare l'effetto della  $CO_2$  che penetra nel travertino.

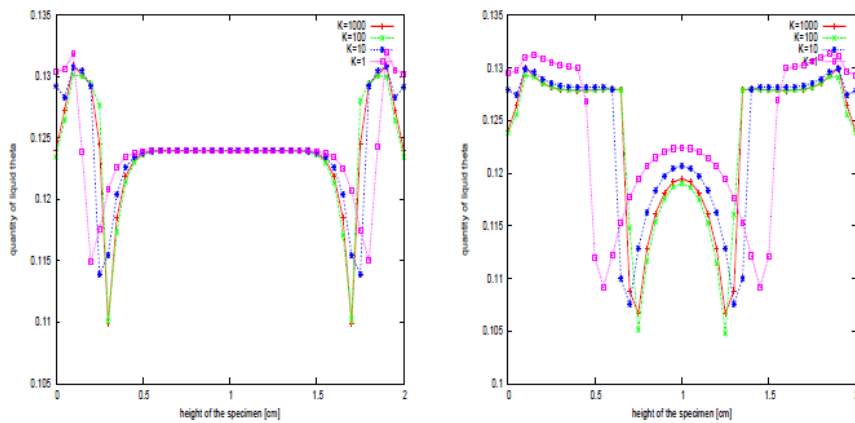


FIGURE 2. Profile of  $\theta_l$  at a small time (on the left) and a higher time (on the right) for  $K$  varying.

Dai grafici osserviamo che per la crescita di  $K$  abbiamo un valore più alto di penetrazione dell'acido carbonico nella pietra e, come previsto, la porosità cresce nel tempo mentre l'acido carbonato, trasportato dall'acqua, penetra all'interno della matrice porosa. Notiamo anche che per valori elevati di  $K$  ( $K=100$ ;

1000) il comportamento non cambia poiché raggiungiamo velocemente l'asintotico valore per  $K$  che tende ad infinito.

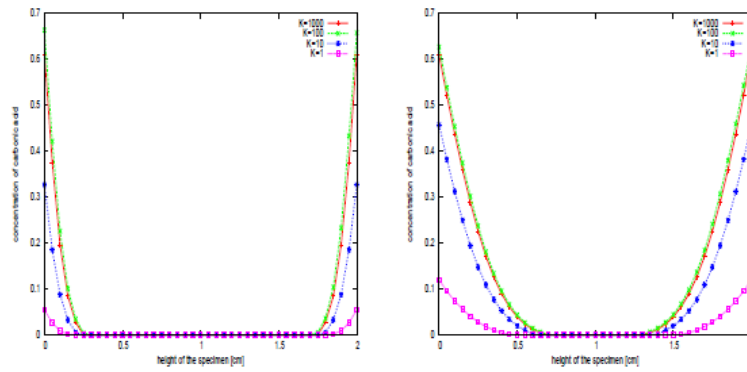


FIGURE 3. Profile of  $c_a$  at a small time (on the left) and a higher time (on the right) for  $K$  varying.

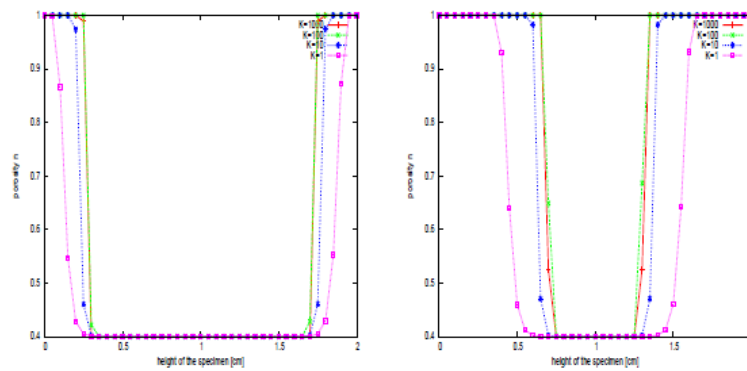


FIGURE 4. Profile of  $n$  at a small time (on the left) and a higher time (on the right) for  $K$  varying.