

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE E ARTI IN NAPOLI

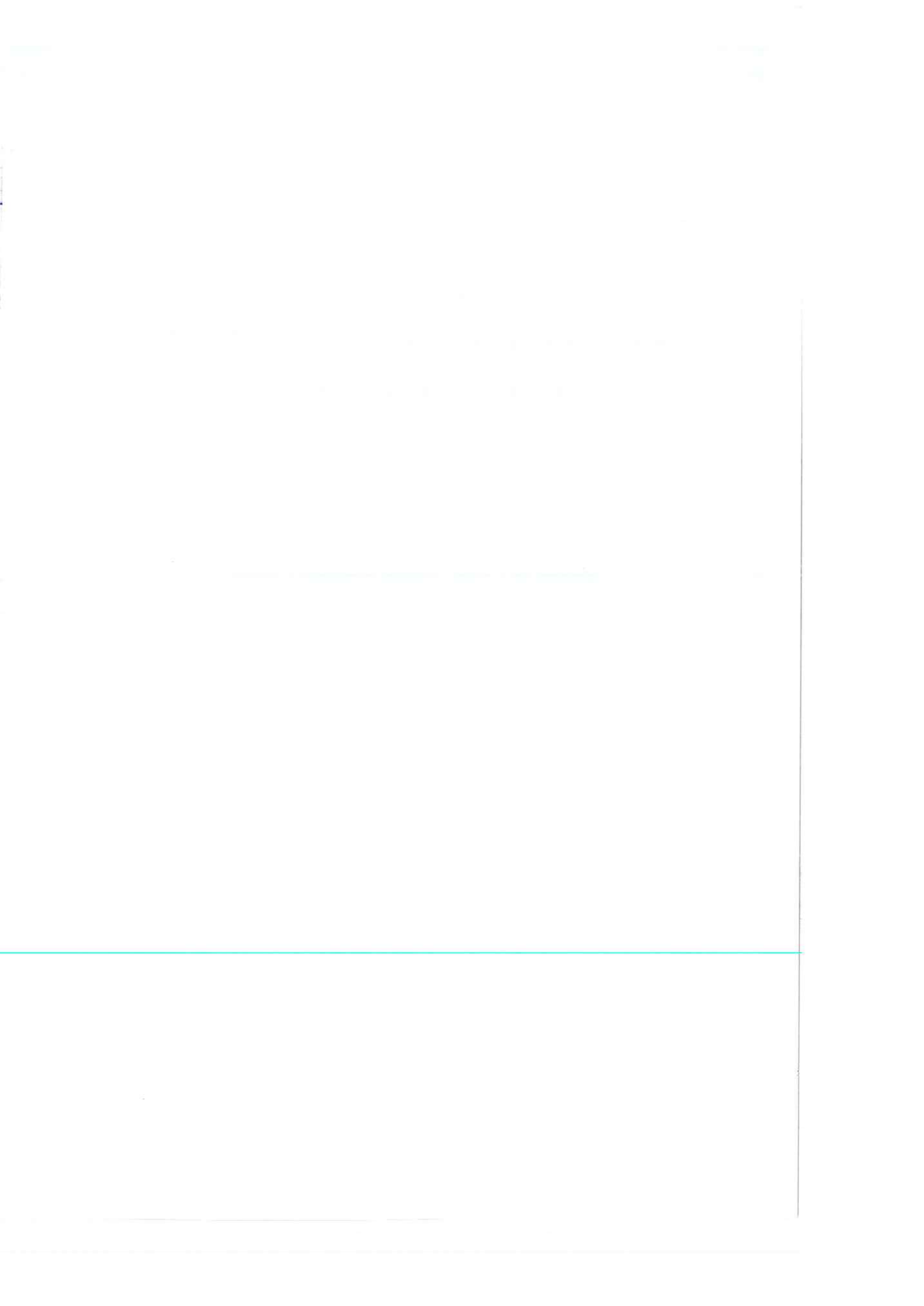
RENDICONTO
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE
FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV - VOL. LXXII - ANNO CXLIV

(2005)



LIGUORI EDITORE



SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE E ARTI IN NAPOLI

RENDICONTO
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE
FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV - VOL. LXXII - ANNO CXLIV

(2005)

LIGUORI EDITORE

Il presente volume è stato realizzato con il contributo della Regione Campania, del Ministero per i Beni Culturali e del Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R. Caccioppoli" dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II".

N. 72 - Dicembre 2005

ISSN 0370-3568

Nessuna parte di questa pubblicazione può essere tradotta, riprodotta, copiata o trasmessa senza l'autorizzazione scritta dell'Editore. Il regolamento per l'uso dei contenuti e dei servizi forniti dalla Casa Editrice Liguori è disponibile al seguente indirizzo internet:

http://www.liguori.it/politiche_contatti/default.asp?c=legal

Fotocopie per uso personale del lettore possono essere effettuate nei limiti del 15% di ciascuna pubblicazione. Le riproduzioni ad uso differente da quello personale potranno avvenire, per un numero di pagine non superiore al 15% per pubblicazione, solo a seguito di specifica autorizzazione rilasciata da AIDRO, via delle Erbe, n. 2, 20121 Milano, telefax 02 809506, e-mail segreteria@aidro.org

© 2005 by Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche 2005

Tutti i diritti sono riservati

Prima edizione italiana Dicembre 2005

Finito di stampare in Italia nel mese di Dicembre 2005 da OGL - Napoli

ISBN 88 - 207 - 3947 - X

La carta utilizzata per la stampa di questo volume è inalterabile, priva di acidi, a pH neutro, conforme alle norme UNI EN Iso 9706 ∞, realizzata con materie prime fibrose vergini provenienti da piantagioni rinnovabili e prodotti ausiliari assolutamente naturali, non inquinanti e totalmente biodegradabili.

INDICE

R. Sersale - <i>Cemento e calcestruzzo: i materiali più ricettivi di rifiuti urbani ed industriali</i>	pag. 1
R. Sersale - <i>Sulla riduzione delle emissioni di anidride carbonica nella produzione di cemento</i>	» 19
C. Nitsch - <i>Some stability properties involving first integrals</i>	» 29
A. Alberico - <i>Sharp weak-type inequalities for the Maximal Operator on $L^p(\mathbb{R}, wdx)$</i>	» 41
R. Sersale, G. Frigione - <i>Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie. Nota I. Immobilizzazione di Bario e di Cromo</i>	» 51
R. Corporente - <i>A precise relation among A_∞ and G_1 constants in one dimension</i>	» 65
G. Zecca - <i>The unsolvability of the Dirichlet problem with $L(\lg L)^\alpha$ boundary data</i>	» 71
M. De Angelis, G. Fiore, P. Renno - <i>Non linear problems in dissipative models</i>	» 81
A. D'Anna, M. De Angelis, G. Fiore - <i>Towards soliton solutions of a perturbed sine-Gordon equation</i>	» 95
R. Sersale, G. Frigione - <i>Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie. Nota II. Immobilizzazione di Zinco e Piombo</i>	» 111
G. D'Errico, A.M. Tedeschi, L. Paduano, V. Vitagliano - <i>Physico-chemical Characterization of Mixed Micellar Aggregates Formed by β octylglucoside and Sodium Decylsulfate in Aqueous Solution</i>	» 119
P. Fergola, C. Tenneriello, Z. Ma, M. Cerasuolo - <i>On Polluted Chemostat Models</i>	» 139
R. Sersale, G. Frigione - <i>Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie. Nota III. Immobilizzazione di Rame e di Cobalto</i>	» 159

Cemento e calcestruzzo: i materiali più ricettivi di rifiuti urbani ed industriali

Nota del socio Ord. Res. Riccardo Sersale

(Adunanza del dì 4 febbraio 2005)

Riassunto. Premesso che l'industria dei materiali da costruzione e le opere d'ingegneria civile rappresentano i settori con più alta potenzialità di assorbimento di rifiuti solidi urbani ed industriali, si prende in considerazione la possibilità di utilizzarli nell'industria cementiera.

Si dimostra che alcuni rifiuti possono esser incorporati come aggregati nel calcestruzzo, altri come sostituti di materie prime naturali, come integratori delle miscele generatrici di clinker o dei combustibili di alimentazione dei forni a cemento, altri ancora come additivi minerali modificatori di caratteristiche del clinker, con evidenti vantaggi per la conservazione dell'ambiente ed il risparmio di energia.

Parole chiave: Rifiuti urbani ed industriali. Cemento. Calcestruzzo.

Summary. Considering that building materials industry and civil engineering works are the fields with the greatest possibility of absorbing solid municipal and industrial wastes, their opportunity of utilization in the cement industry are analysed.

It has been shown that some wastes can be incorporated in the concrete as aggregates, some as raw material substitutes, some as integrators of raw mixes for clinker manufacture or of the fuel feeding cement kilns, others at last as mineral additives for modifying clinker characteristics, with clear ecological and energy saving benefits.

Key words: Municipal and industrial wastes. Cement. Concrete.

Al giorno d'oggi lo smaltimento di rifiuti prodotti dalle attività antropiche e le relative ricadute sulla conservazione dell'ambiente, nonostante il miglioramento dei processi produttivi, hanno posto seri problemi, vieppiù avvertiti nei Paesi in via di sviluppo, per la crescita del complesso degli impianti e delle installazioni occorrenti per l'espletamento dei servizi.

Sono perciò state accese numerose ricerche riguardanti le potenziali applicazioni di tali rifiuti ed è presumibile che il problema della loro collocazione

acquisterà sempre maggiore priorità nell'immediato futuro, per i danni provocati dal loro progressivo aumento, per il costo delle materie prime, del lavoro manuale e dell'energia.

È generalmente accettato che l'industria dei materiali da costruzione e le opere d'ingegneria civile rappresentino, in assoluto, i settori con più alta potenzialità di assorbimento di rifiuti di ogni specie. In tale contesto, l'industria del cemento e del calcestruzzo riveste un ruolo di primaria importanza anche ai fini dell'abbattimento del degrado ambientale, concorrendo ad evitare che vada a scaricare la maggior parte dei rifiuti.

Il calcestruzzo costituisce il più abbondante fra tutti i materiali preparati dall'uomo. Si valuta che si producano in tutto il mondo mille chili di calcestruzzo per persona (1). Milioni di tonnellate di detriti vengono poi prodotti per effetto di disastri naturali ed altre cause. In Europa l'ammontare di rifiuti da demolizione si aggira sui 480 chili per persona (2).

Una delle peculiari caratteristiche del calcestruzzo è l'attitudine ad incorporare molti prodotti estranei, fra i quali, in primis, quelli di rifiuto. Pertanto, in virtù del grande volume di calcestruzzo prodotto e della sua idoneità a dar ricetto a molti prodotti di rifiuto, può fungere da rifugio per parecchi di essi.

Nell'industria cementiera si contano differenti modalità di impiego di residui e di prodotti di rifiuto. Una di esse è rappresentata dal parziale rimpiazzo di cemento con sottoprodotti industriali, quali: pozzolane e ceneri volanti (3), scorie d'alto forno granulate (4), fumo di silice (5), ecc.

Il migliorato comportamento tecnico dei relativi cementi ed il fatto che l'impiego di aggiunte minerali si traduce in un risparmio di energia, in una riduzione delle emissioni di anidride carbonica e di anidride solforosa, sono già stati compiutamente discussi (6).

Vi sono però ulteriori ragioni che stimolano l'utilizzazione di una gamma assai più vasta di sottoprodotti e di prodotti di rifiuto, fra le quali emergono: la conservazione di risorse naturali che scarseggiano sempre più ed i problemi ecologici ed ambientali connessi all'estrazione delle materie prime. Non va poi taciuto che alcuni costituenti tossici, presenti nei prodotti di rifiuto, possono esser trattenuti nei calcestruzzi in forma di combinazione.

La possibile utilizzazione di prodotti di rifiuto presuppone che ricorrano alcune condizioni, fra cui: ampia disponibilità; distanza non troppo notevole dalle zone di utilizzo; compatibilità di composizione fra materie prime e rifiuti; facilità di trasporto, maneggiamento e conservazione. Bisogna inoltre tener presente che, poiché i rifiuti non sono prodotti omogenei, per effetto delle differenze nella loro generazione si incontrano seri inconvenienti, quali: variazione di composizione, non solo per origine differente ma anche per provenienza dalla medesima fonte e per l'alternarsi delle stagioni; alto contenuto di umidità; difficoltà di movimento per effetto dell'eventuale natura vischiosa.

Vi sono differenti tipi di rifiuti che possono trovare collocazione nell'industria cementiera. Alcuni possono esser incorporati nel calcestruzzo come aggregato; altri possono esser utilizzati totalmente, oppure in parte, come integratori delle miscele generatrici di clinker; altri ancora come correttivi del clinker o come integratori dei combustibili di alimentazione dei forni rotativi, o come additivi minerali.

Esaminare caso per caso il loro possibile impiego costituisce l'obiettivo di questa Nota.

1. Rifiuti incorporabili nel calcestruzzo come aggregato

1a. Aggregati riciclabili nei calcestruzzi di nuova formulazione, in sostituzione di elementi lapidei naturali

Il possibile riciclo di aggregati provenienti da demolizione di calcestruzzi è iniziato a partire dalla fine della II^a guerra mondiale ed è della massima importanza, poiché i calcestruzzi ne contengono circa il 75%.

L'aggregato riciclabile è costituito da granuli ricoperti da uno strato di malta di cemento che determina un maggiore assorbimento d'acqua (7). Per effetto della maggiore porosità, la resistenza a compressione risulta minore di quella dei calcestruzzi preparati con elementi lapidei naturali.

Le prestazioni dipendono, però, soprattutto dal rapporto acqua/cemento, dalla qualità del calcestruzzo originario e dalla qualità dell'aggregato fine riciclato. La durabilità, legata alla permeabilità, dipende poi, in gran parte, dalla quantità e qualità della malta che ricopre i granuli riciclati.

Resistenza a compressione e modulo di elasticità del calcestruzzo con aggregato riciclato risultano più bassi di quelli contenenti aggregato naturale. Il ritiro per essiccazione è più alto. La differenza risulta maggiore a più basso rapporto acqua/cemento.

Il calcestruzzo che impiega fini provenienti da aggregato riciclato, richiede una quantità maggiore di acqua, a seguito della presenza di particelle di cemento idratato. Un metodo per aumentarne la resistenza a compressione consiste nel sostituire, almeno il 30% di grosso e di fine riciclato, con aggregato naturale (8). Impiegando aggregati da calcestruzzo riciclato, lavati, ed aggiungendo additivi fluidificanti, sono stati prodotti calcestruzzi di più alta resistenza.

Tenuto conto dei costi da sostenere per lo smaltimento in discarica dei rifiuti da demolizione, l'impiego di aggregati riciclati risulta allettante. Prima però dell'impiego è necessario che siano accuratamente allontanati: legno, armatura e gesso.

1b. Scoria d'alto forno

Si stima che la produzione mondiale di scoria d'alto forno granulata si aggi-ri sugli undici milioni di tonnellate/anno. Pertanto, oltre all'utilizzo come par-ziale sostituto del clinker, se ne studiano nuovi impieghi. Uno dei più promet-tenti è rappresentato dall'attivazione della scoria con alcali per la produzione di cemento non-Portland (9).

La scoria d'alto forno raffreddata in ambiente d'aria può esser utilizzata come aggregato per calcestruzzo. Determina una resistenza a compressione più alta di quella esibita dal calcestruzzo preparato con ghiaia e calcare frantumato (1). Il fino di scoria può esser impiegato come sabbia.

La buona resistenza alle soluzioni di solfato e di cloruro, rendono il calce-struzzo con scoria d'alto forno come aggregato, adatto ad una pluralità di im-pieghi.

Più difficile è invece la previsione dell'impiego di ceneri volanti come aggregato, per la complessità dei fattori chimico-fisici coinvolti e per il contenuto di carbone che deve esser assai limitato.

1c. Rifiuti dell'industria mineraria

Possono esser usati come aggregati leggeri, nonostante la distanza, il più delle volte notevole, dai luoghi di utilizzo e la grande variabilità di composizio-ne.

I fini di basalto e le polveri di granito, prodotti a seguito di frantumazione delle relative rocce, recano discrete quantità di ossidi di metalli alcalini e trova-no più appropriato impiego nell'industria ceramica.

1d. Rifiuti di vetro

Ogni anno si producono milioni di rifiuti di vetro, per la crescita dell'in-dustrializzazione ed il miglioramento del tenore di vita delle popolazioni. La va-rietà di composizione, la contaminazione, la irregolare morfologia dei pezzetti, costituiscono una limitazione al loro impiego. Pur tuttavia si cerca di utilizzare i rifiuti di vetro domestico frantumato che altrimenti andrebbero a discarica.

Sono stati infatti impiegati come aggregato fine per calcestruzzo, a livelli di sostituzione di aggregato naturale dell'ordine del 30%, con aggiunta di un ap-propriato additivo che assicuri fluidità alla miscola (10).

La velocità di espansione per reazione alcali-aggregato, secondo la Norma ASTM C 1260, risulta crescente, di pari passo con l'aumento del contenuto di rifiuti da bottiglie di vetro smeraldo.

La resistenza a compressione, a trazione ed a flessione del calcestruzzo preparato con rifiuti di vetro domestico come aggregato fine, decresce al crescere del contenuto di vetro. Le migliori proprietà di resistenza si ottengono a livelli di sostituzione dell'aggregato naturale con il 30% di aggregato fine di rifiuti da vetro domestico.

Dell'utilizzazione di fanghi rossi come aggregato, si riferisce al paragrafo 2a.

1e. Segatura di legno.

Anche la segatura (11) ed altri prodotti del legno sono stati incorporati nel calcestruzzo.

Si producono blocchi a bassa resistenza, migliorabile, però, con aggiunta di sabbia. Hanno buone caratteristiche di isolamento, resilienza, bassa conduttività termica e possono esser segati ed inchiodati.

Un pretrattamento della segatura, costoso, può ridurre espansione e ritiro dovuti alle alternanze di tempo umido e tempo secco.

1f. Aggregati artificiali.

In molti Paesi diviene sempre più difficile il reperimento di fonti di materiali idonei alla preparazione di aggregati per calcestruzzo. L'attuale tendenza ecologica, rivolta a limitare l'impiego di materie prime naturali, porta inoltre a considerare con grande interesse il reperimento di aggregati alternativi a quelli naturali.

È stata pertanto messa a punto una tecnologia che consente la preparazione di aggregati artificiali mediante agglomerazione, su piatto granulatore, di miscele di cemento Portland e ceneri volanti, o scoria d'alto forno granulata, o scorie granulate provenienti dai forni per la produzione di fosforo, rispettivamente.

Si ottengono aggregati idonei alla preparazione di calcestruzzi con caratteristiche di comportamento paragonabili a quelle dei calcestruzzi con aggregati naturali (12).

2. Rifiuti impiegabili come integratori delle miscele generatrici di clinker o come aggregato

2a. Rifiuti solidi prodotti per incenerimento di rifiuti urbani

L'incenerimento rappresenta uno dei migliori metodi per ridurre il volume di rifiuti organici ed il rischio per la salute pubblica. I costituenti sono infatti

soltanto convertiti in forme più stabili, meno pericolose per l'ambiente e più maneggiabili (13).

Un passo avanti è stato poi compiuto combinando incenerimento e recupero di energia nei cosiddetti impianti WtE (dal rifiuto all'energia).

Una via alternativa all'incenerimento è rappresentata da tecnologie emergenti che riducono quantità di residuo e volume dei gas di scarico, quali: gasificazione, pirolisi, termolisi.

In Europa si produce ogni giorno più di un chilogrammo di rifiuti solidi urbani per abitante, pari a circa 200 milioni di tonnellate/anno (14).

In Italia circa il 70% dei rifiuti viene stoccato in discarica e l'alternativa allo stoccaggio è rappresentata dall'incenerimento. Esso consente di ridurre il volume dei rifiuti del 70-80% e recuperare una porzione del calore speso, per produrre energia elettrica.

Da una tonnellata di rifiuti si originano 30 chili di ceneri fini, contenenti rilevanti quantità di metalli pesanti e 300 chili di ceneri pesanti, costituite sostanzialmente da silice, allumina, ossido di ferro, ossido di calcio, unitamente a discrete quantità di cloro, proveniente, in massima parte, da materie plastiche e sale da cucina.

Le ceneri pesanti vengono utilizzate, in modesta quantità, come materia prima nell'industria cementiera, per la preparazione di aggregati artificiali per calcestruzzo, o per parziale rimpiazzo delle miscele generatrici di clinker.

Per la produzione di aggregati artificiali, dopo rimozione dei metalli ferrosi e non ferrosi, setacciamento e macinazione, la cenere, mescolata con argilla, viene pellettizzata e cotta in forno. L'aggregato in tal modo ottenuto consente la preparazione di calcestruzzi con resistenza a compressione di circa 50 MPa (15).

Se impiegato come integratore della farina cruda per la produzione di clinker, il cemento prodotto rispetta gli standard di resistenza a compressione quando la percentuale di cenere addizionata è prossima al 5%. Quando l'addizione di cenere sale al 10%, un'insufficiente neoformazione di silicato di calcio ostacola lo sviluppo della resistenza. Al crescere dell'aggiunta di cenere alla farina cruda, la sua composizione deve pertanto essere corretta con l'addizione di ossido di calcio (16).

Le ceneri pesanti, opportunamente macinate, possono pure esser utilizzate come aggiunta minerale per la produzione di malte e calcestruzzi, in virtù della loro attività "pozzolanica". Deve però esser impedito l'intrappolamento di bolle di idrogeno, prodotte per effetto della corrosione di particelle di alluminio metallico nel calcestruzzo fresco (17). Attivamente contribuiscono all'aumento della resistenza ed alla riduzione della permeabilità.

In Giappone è stato prodotto l'Ecocemento (18,19), utilizzando materie ottenute per incenerimento di residui solidi urbani che, a seguito del contenuto di cloro, si rivelano adatte alla produzione di un tipo di cemento che, come componenti idraulici, reca appunto cloro.

Tale cemento contiene infatti alinite (20): un silicato di calcio ad alta basicità contenente cloro, unitamente a cloroalluminato di calcio. La miscela generatrice di clinker può includere fino al 50% di ceneri di rifiuti solidi urbani.

Un trattamento complementare dei rifiuti solidi urbani provenienti da inceneritore è costituito da una vetrificazione a 1500 °C per un'ora (14, 21). Il processo rimuove una significativa quantità di metalli tossici per effetto della volatizzazione di molti composti. Il prodotto è vetroso e potenzialmente adatto come rimpiazzo di cemento Portland nel calcestruzzo. È stato anche utilizzato in sostituzione dell'aggregato per calcestruzzo, in proporzioni variabili fino al 100%.

Non è stata segnalata reazione alcali-aggregato, tipica del vetro comune.

2b. Fanghiglie da attività industriali

Fanghi rossi. Costituiscono il prodotto generato nel processo Bayer di produzione di alluminio, mediante elettrolisi dell'ossido di alluminio fornito dalla bauxite. Rappresentano il residuo insolubile che contiene principalmente ossidi di ferro, silicio ed alluminio. La presenza di ferro impartisce al fango un color rosso.

Dopo lavaggio per il recupero della soda caustica, sedimentazione ed essiccazione, la loro produzione annuale, sul secco, ammonta a circa 60 milioni di tonnellate. Il tasso di utilizzo è ancora assai modesto (22).

Si utilizzano non solo come sostituti di altri minerali ferrosi e di aliquote di minerali delle argille nelle miscele generatrici di clinker, ma anche come mineralizzatori, con effetti determinanti sulla produzione, qualità e costo del cemento.

Con aggiunta di un mineralizzatore supplementare: la fluorite, l'aggiunzione di fanghi rossi alle miscele generatrici di clinker si traduce in un miglioramento della clinkerizzazione e della qualità del clinker. La combinazione fanghi rossi-fluorite agisce infatti da mineralizzatore complesso ed i migliori risultati conseguibili sono addebitabili alla combinazione della fluorite con componenti in tracce (23).

Per effetto della loro plasticità i fanghi rossi possono esser arrotolati in balle e riscaldati a 1100-1300°C. Si origina in tal modo un aggregato denso e resistente, idoneo alla preparazione di calcestruzzi. Aggregati leggeri possono inoltre esser prodotti per aggiunta ai fanghi rossi di specie chimiche che generano gas (carbonato sodico, talco, ecc).

Fanghi contenenti mineralizzatori. Prodotti di rifiuto provenienti dall'industria dei fertilizzanti (solfato ammonico) e prodotti chimici a base di fluoro e spato fluore, creano seri problemi di collocazione per effetto del contenuto di fluoruri come costituenti potenzialmente inquinanti.

La natura mineralizzante dei fluoruri può però esser vantaggiosamente utilizzata nell'industria cementiera, per migliorare la reattività della farina cruda generatrice di clinker (24).

Il limite di utilizzo dei fanghi provenienti dall'industria del solfato ammonico, costituiti principalmente da carbonato di calcio, con piccole quantità di solfato e fluoruro, è dovuto principalmente alla presenza di anidride solforica.

Poiché la calcinazione della farina cruda generatrice di clinker impegna ingenti quantità di energia, sono stati presi in considerazione diversi additivi che incrementano la cinetica di clinkerizzazione. Fra questi: fanghi di cromo, scorie di pirite, solfato ferroso, fosfogesso e loro combinazioni. In virtù della loro efficacia, è stato riscontrato un aumento della cinetica di calcinazione del 10-30% ed un risparmio di energia di 65-110 Kcal/kg di cemento (25).

Fanghi calcarei. Un problema ricorrente riguarda il contenuto di acqua delle paste filtrate che si aggira generalmente fra 35-40%, a fronte di un contenuto di materia solida del 5-10%. Ciò rende necessaria un'essiccazione delle paste prima dell'uso (26). Per effetto del loro contenuto di calce, l'impiego di queste fanghiglie è molto comune. Provengono dall'industria della carta, dello zucchero e del carburo di calcio. Nello stadio finale si presentano in forma di pasta umida (20-40% di acqua), con circa 80% di particelle al disotto di 20 μm .

In virtù dell'alto contenuto di ossido di calcio, ne costituiscono una fonte, specie laddove i calcari recano contenuti modesti di CaO.

Questi fanghi possono parzialmente rimpiazzare il calcare di alta qualità, dispendioso e scareggiante, nelle farine crude per cemento.

L'alcali contenuto nei fanghi di calce può causare formazione di anelli sulle pareti del forno, nel corso della clinkerizzazione.

È stato anche sviluppato un processo di trasformazione dei fanghi dell'industria della carta in un prodotto dotato di attività "pozzolanica". Nonostante il basso contenuto di caolinite, alcuni fanghi calcinati sviluppano attività "pozzolanica" più alta di quella del metacaolino prodotto per calcinazione di un'argilla caolinica. Caolinite ed idrossido di calcio prodotto per decarbonatazione della calcite nel corso del processo di calcinazione, sono i parametri principalmente responsabili di tale attività (27).

Nella fabbricazione del cemento, l'incorporazione di fanghi di calce nella farina cruda può anche compiersi attraverso una tecnologia "sol-gel" (28). Essa consiste in una serie di reazioni di polimerizzazione inorganica, che decorrono a bassa temperatura ($< 100^\circ\text{C}$) e formano oligomeri e polimeri, dispersi in una soluzione colloidale detta "sol". Questa, a seguito dell'accrescimento e della unione di tali strutture, si converte in un reticolo rigido, continuo ed interconnesso, e passa da "sol" a "gel".

Fanghiglie dell'industria del boro. Nell'industria del boro si formano grandi quantità di rifiuti che presentano problemi di collocazione perché dannosi per la

salute. Tali rifiuti, convenientemente essiccati e setacciati, contengono impurezze che accelerano presa ed indurimento del cemento.

È stato suggerito di impiegarli come additivo fino ad un massimo del 25%, considerato che, più di altri additivi, migliorano la resistenza meccanica (29).

Fanghi da impianti di trattamento di acque luride. Si cerca un'alternativa all'impiego del grande volume di tali fanghi, usati soprattutto, sotto forma di composta, in agricoltura. Possono contenere alte percentuali di materia organica, ma anche metalli pesanti, tossici per l'ambiente, il che ne suggerisce la fissazione in matrici cementizie.

È stata esaminata la possibilità di impiegare il fango essiccato, proveniente da impianti di trattamento di acque luride, come componente addizionale del calcestruzzo (30). Il fango, che si presenta come materiale spugnoso con densità bassissima, può esser aggiunto, in tenori massimi intorno al 10%, senza notevoli modificazioni della preparazione del calcestruzzo. Esso risulta indicato in applicazioni che non richiedano alta resistenza, specie alle brevi stagionature.

Un tenore di fango che superi il 10%, ritarda notevolmente presa ed indurimento del cemento e ne abbassa le proprietà meccaniche, specie alle brevi stagionature. Con la durata di quest'ultima, la resistenza del calcestruzzo aumenta, però, per tutti i contenuti di fango.

3. Rifiuti agricoli come aggiunte attive, come combustibili e come aggregato

Lo sviluppo industriale e l'aumento della produzione agraria hanno prodotto ingenti quantità di rifiuti, alcuni dei quali possono esser impiegati per la produzione di materiali a basso costo.

La produzione di olio di palma, ad esempio, che ammonta a dieci milioni di tonnellate/anno, genera come residuo un baccello che può venir impiegato come aggregato leggero per calcestruzzo (31).

Fra i rifiuti agricoli un posto di primo piano spetta, però, alla pula di riso, che viene prodotta nelle operazioni di macinazione del riso. La produzione mondiale di questo rifiuto agricolo si aggira su 1.8-2 milioni di tonnellate l'anno che, bruciati, generano il 20% di cenere (1).

In molti Paesi la pula viene impiegata sia come combustibile, sia, dopo incenerimento, come prodotto attivo di rimpiazzo del cemento Portland. Tali ceneri, infatti, mescolate con il cemento Portland, originano un eccellente cemento composito (32), in virtù dell'alto contenuto di silice amorfa (80-95%).

Poiché il potere calorifico della pula è di circa 3350 Kcal/Kg, è stato suggerito di impiegarla prima come combustibile e, una volta incenerita, come aggiunta attiva al cemento Portland (33).

Pula di riso, polvere di bambù (un residuo dell'industria della carta), bagassa (un residuo della produzione dello zucchero di canna), sembrano avere ottime

possibilità di utilizzo come parziali sostituti del carbone (34), specie nei Paesi in via di sviluppo, dove trovano assai alta possibilità d'impiego.

4. Rifiuti come combustibile supplementare

Il forno rotativo a cemento è una delle apparecchiature più idonee a bruciare rifiuti combustibili, tanto che questa è divenuta un tecnologia tecnicamente ed ecologicamente accettata.

I forni a cemento distruggono infatti anche i più stabili e più pericolosi prodotti organici, senza pregiudizio per l'ambiente, purché la temperatura sia alta e l'atmosfera ossidante (35).

L'impiego di rifiuti come combustibile supplementare può però causare difficoltà nel corso della fabbricazione di cemento, poiché alcuni elementi, come alogeni e zolfo, generano composti volatili che, a loro volta, producono anelli o strati aderenti nei forni e negli scambiatori di calore. Si impongono perciò misure precauzionali.

Pneumatici in pezzi di dimensioni 10-20 cm. trovano impiego come combustibile supplementare nei forni a cemento. Il loro potere calorifico è circa 8000 Kcal/Kg. Attenzione deve esser riservata al quantitativo di materia estranea recata dai pneumatici che, venendo incorporata nelle fasi di neoformazione del cemento, nel corso del processo di cottura, deve esser la più bassa possibile.

Anche gomma naturale e gomma sintetica, il cui potere calorifico è di circa 8000 Kcal/Kg, possono venir impiegate come combustibile supplementare, previa riduzione del contenuto di cloro, prima dell'impiego.

Rifiuti di plastica, differenti dal cloruro di polivinile, possono pure esser impiegati come combustibile supplementare. Il loro potere calorifico varia da 9500 ad 11.000 Kcal/Kg.

I rifiuti oleari adoperabili come combustibile, con potere calorifico di circa 10.000 Kcal/Kg., contengono carbone ed idrogeno come principali costituenti, con tracce di metalli, quali: cromo, ferro, nichel. Possono anche recare cloro, il cui ammontare va determinato prima dell'uso.

5. Rifiuti industriali quali sostituti di materie prime naturali

Per effetto dell'analogia di composizione, vari tipi di rifiuti industriali possono sostituire materie prime naturali.

5a. Ceneri volanti.

Sono addizionate al cemento come aggiunta minerale (3, 4) ed hanno composizione simile a quella del cemento Portland, ma le quantità dei costituenti differiscono.

Partendo da ceneri volanti a basso contenuto di calce ed impiegando come correttivo principale ossido o carbonato di calcio e, come fondenti o mineralizzatori, fluoruro di calcio e gesso, è stato preparato, a 1350°C, un clinker mediante una tecnologia a microonde (36). Si tratta di una tecnologia non convenzionale che notevolmente aumenta la cinetica di formazione del clinker, mediante un preventivo riscaldamento della miscela generatrice a più bassa temperatura (1000-1200°C) ed una successiva sinterizzazione intorno a 1300°C in un forno a microonde per la durata di 1-2 minuti (37). Le fasi di neoformazione risultano simili a quelle dei cementi Portland commerciali.

5b. Polveri trascinate dai gas combustibili

Anche la polvere raccolta dai gas combustibili che fuoriescono dal forno rotativo può essere impiegata come materia prima integrativa ed aggiunta alla farina cruda per cemento. La polvere, che reca alte percentuali di ossido di calcio, insieme ad alcali e cloruri, costituisce infatti un materiale già estratto dalla cava, macinato, miscelato e calcinato, con una finezza Blaine dell'ordine di 5-6000.

Grandi quantità di polvere non possono essere riciclate perché, recando alcali e cloruri, originano strati aderenti alle pareti del forno ed ostruzioni, specialmente nei processi ad umido.

Poiché la polvere accumulata in prossimità degli impianti rappresenta una fonte permanente di inquinamento, si è cercato di incrementare il quantitativo di polvere riciclabile.

Per poter produrre un clinker a partire da una miscela generatrice che contenga il 60% di polvere, è stato utilizzato un forno verticale a tino (38).

È noto che alcali e cloruri volatilizzano ad 800-1000 °C e che nei forni verticali la zona di combustione viene a trovarsi, per la massima parte, nella sommità, sicché alcali e cloruri volatilizzano e vanno a camino con i gas combustibili.

Utilizzando un forno a tino è pertanto possibile produrre anche cementi a basso tenore di alcali.

5c. Scisti

In situazioni di scarsità di prodotti allumosilicatici competitivi, sono stati incorporati nella farina cruda per cemento residui minerali provenienti dalla combustione di olio di scisto, in impianti di generazione di energia (39).

6. Rifiuti minerali impiegati come additivo modificatore di caratteristiche del cemento

La pietra da gesso, macinata, viene largamente impiegata come ritardante della presa dei cementi, in proporzione del 4-5%. Viene anche usata nell'edilizia per la preparazione di gesso da intonaco ed altri prodotti.

Molto sentito è l'interesse per la sostituzione, con altri additivi, del solfato di calcio biidrato, la fase più diffusa di gesso naturale, come ritardante della presa dei cementi.

6a. Calcare

Il calcare polverizzato, che pone seri problemi ambientali, è stato proposto come additivo per cemento Portland, poiché non è inerte (40), ma, come il gesso, reagisce con l'alluminato di calcio.

Genera carboalluminato, con ricadute sulla velocità d'idratazione del cemento. Circa il 5% di cemento può esser sostituito da calcare finemente macinato, senza ricadute negative sulle proprietà.

6b. Gessi chimici

Molti processi chimici portano alla produzione di solidi ad alto contenuto di solfato di calcio, noti con il nome di gessi chimici. Esempi di tali processi sono: la produzione di acidi, per attacco di rocce naturali con acido solforico; la neutralizzazione di acque di scarico acide in impianti a calce o a calcare; la desolfurazione a secco o ad umido dei prodotti della combustione di combustibili contenenti zolfo. In dipendenza del processo, si può avere formazione di solfato di calcio biidrato, emiidrato o anidro.

I gessi chimici includono: fosfogesso, fluorogesso, borogesso, organogesso, titanogesso, desolfogesso ed altri.

Molte ricerche sono state condotte per sostituire parzialmente o totalmente il gesso naturale con tali sottoprodotti.

Dal punto di vista del quantitativo, la fonte principale di gessi chimici è rappresentata dall'industria dei fertilizzanti, attraverso il processo di produzione di acido fosforico a partire dall'apatite (roccia a base di fosfato tricalcico). Attaccata con acido solforico, viene trasformata in acido fosforico e solfato di calcio. Il fosfato non reagito e la maggior parte delle impurezze (in massima parte: fluoruri, silice, composti del ferro ed alluminio), si uniscono al solfato di calcio precipitato e l'intero residuo costituisce appunto il fosfogesso, la cui produzione mondiale viene valutata intorno a 110 milioni di tonnellate/anno. Il suo impiego come ritardante della presa del cemento è però limitato principalmente dal contenuto di umidità e di impurezze che possono interferire con la lavorabilità del cemento (41).

Il notevole allungamento dei tempi di presa, conseguente all'impiego di fosfogesso, è stato attribuito all'azione degli ioni fosfato che, passando in soluzione, interferiscono con l'idratazione del cemento. Il ritardo nell'idratazione è però meno sentito se il cemento contiene ceneri volanti (42).

I valori del tempo di presa divengono accettabili se si impiega il fosfogesso dopo aver ridotto le impurezze ed aggiunto gesso naturale e 2-3% di calcare.

Quando si adopera fosfogesso, il contenuto di alluminato tricalcico del clinker non deve superare il 7% (43).

Normalmente la resistenza a compressione non viene influenzata dall'impiego di fosfogesso.

Alcuni prodotti come fosfogesso e fluorogesso sono stati proposti anche come mineralizzatori nel processo di produzione del clinker.

Il fosfogesso, addizionato alle miscele generatrici di clinker, agisce infatti anche come mineralizzatore, oltre che come ritardante della presa. Tale addizione, che determina una più bassa temperatura di formazione del clinker, origina un cemento con resistenza a compressione alta, anche alle brevi stagionature (44).

Anche il desolfogesso, prodotto della desolforazione, attraverso lavaggio con calcare, dei gas combusti delle centrali termiche che bruciano carbone, viene largamente impiegato come regolatore della presa del cemento. Attualmente non è prodotto in Italia, ma si valuta che gli impianti di desolforazione delle centrali a carbone ENEL potrebbero produrre circa un milione di tonnellate/anno di desolfogesso (22).

Conclusioni

Il possibile impiego di prodotti di rifiuto industriali o urbani acquista di giorno in giorno crescente importanza, in considerazione della crescita dell'industrializzazione e dell'innalzamento del tenore di vita delle popolazioni. Altrettanto crescenti sono i problemi relativi alla conservazione dell'ambiente.

Il progressivo esaurimento delle discariche, i fattori economici, la crescente riduzione delle risorse naturali, la limitazione del loro impiego, conseguente all'attuale tendenza di salvaguardia dell'ambiente, sollecitano l'individuazione di nuove vie di collocazione dei rifiuti ed invitano alla messa a punto di nuove tecnologie per il loro integrale o parziale utilizzo, evitandone l'accumulo.

Vi sono concrete ragioni che fanno ritenere che una delle più idonee vie di collocazione dei rifiuti sia la destinazione di una consistente aliquota di alcune specie all'industria del cemento e del calcestruzzo, che sembrano i settori con più alta potenzialità di assorbimento.

La complessità e la variabilità di composizione, talvolta anche da una stessa fonte, la distanza dai possibili luoghi d'impiego, l'analisi dei costi, il volume disponibile, giocano un ruolo decisivo sulla loro destinazione. È imperativa pertanto un'accurata valutazione dell'impegno finanziario ed un'attenta caratterizzazione dei rifiuti, prima di deciderne l'impiego, per evitare il possibile verificarsi di effetti negativi sulla durabilità delle strutture cementizie. Elementi nocivi, quali: arsenico, bario, cadmio, cobalto, cromo, rame, mercurio, nichel, piombo, vanadio, zinco ed altri, presenti in tracce nei rifiuti impiegati come integratori della farina cruda, o come combustibili nel forno rotativo, interferiscono

no infatti con le fasi di neoformazione del cemento e devono esser contenuti in determinati limiti, in conformità alle direttive della Comunità Economica Europea (45).

Molte ricerche di laboratorio e prove su campo hanno posto in luce che è possibile utilizzare aggregati riciclati, sia per la realizzazione di calcestruzzi per pavimentazioni nuove o da ristrutturare, sia per impieghi differenti, compresi quelli che richiedono calcestruzzi strutturali o armati, purché vengano prese le debite precauzioni.

Gli impianti di trattamento degli aggregati da riciclare non sono molto dissimili da quelli in uso per la frantumazione di aggregati convenzionali.

A seguito del contenuto di malta originaria, l'assorbimento d'acqua degli aggregati riciclati è maggiore. La loro densità è più bassa di quella degli aggregati naturali, così come il modulo di elasticità, che, a causa della malta aderente ai granelli, è sempre più basso, mentre ritiro per essiccazione e scorrimento viscoso sono più alti del 40-80% (46).

Le Norme raccomandano di limitare il contenuto di contaminanti, quali: gesso, sostanze organiche, terreno, cloruri, metalli, vetro, negli aggregati riciclati.

La resistenza a compressione di calcestruzzi con aggregati riciclati risulta generalmente più bassa di quella di calcestruzzi con aggregati naturali.

Con ricerche di laboratorio è stato però posto in luce che, a rapporto acqua cemento pari o più basso, le resistenze a compressione, a trazione ed a flessione dei calcestruzzi con aggregati riciclati possono risultare uguali e talvolta superiori a quelle dei calcestruzzi con aggregati naturali.

La resistenza al gelo migliora quando la dimensione massima dell'aggregato riciclato è pari a 16-19 mm, piuttosto che 32-38 mm.

Usando sabbia naturale, fino al 30% di aggregato frantumato naturale può esser rimpiazzato da aggregato grosso riciclato, senza variazioni delle proprietà meccaniche del calcestruzzo.

La formulazione di miscele per calcestruzzo con aggregati riciclati non è dissimile da quella dei calcestruzzi convenzionali.

È consigliabile una suddivisione e classificazione degli aggregati da riciclare in base alla densità ed al contenuto di malta aderente ai granuli, insieme con una valutazione dell'eventuale presenza di specie chimiche che possano influenzare presa, indurimento e durabilità del calcestruzzo.

Mediante un conveniente dosaggio di cemento ed il ricorso ad appropriati additivi, tutto lascia prevedere che le prestazioni dei calcestruzzi con aggregati riciclati possano risultare comparabili a quelle dei calcestruzzi confezionati con elementi lapidei naturali.

La dimostrata attitudine ad assorbire ragionevoli quantità di rifiuti urbani ed industriali, riscatta dunque, almeno in parte, il cemento dall'addebito di esser uno dei maggiori responsabili "dell'effetto serra"(47).

Bibliografia

- (1) Ramachandran V.S. The use of waste materials in concrete. In: *Advances in Cement Technology*. S.N. Ghosh Ed. Tech. Books Inst. 475-505. (2002).
- (2) Sanchez de Rojas M.I., Frias M., Rivera J., Marin F.P. Waste products from pre-fabricated ceramic materials as pozzolanic addition. *Proc. 11th ICCC*, 2, 935-943. Durban (2003).
- (3) Sersale R. Structure et caractérisation des pouzzolanes et des cendres volantes. *7th ICCC*, I, IV-1/3-1/21. Paris (1980).
- (4) Sersale R. Aspects of the chemistry of additions. In: *Advances in Cement Technology*. S. N. Ghosh Ed. Tech. Books Inst. 507-558. (2002).
- (5) Sersale R. Sostituzione parziale di cemento Portland con prodotti supplementari di seconda generazione. Nota I. Malte e Calcestruzzi con addizione di fumo di silice condensato. *Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli*, 67, 101-109 (2002).
- (6) Sersale R. Le aggiunte minerali al cemento Portland ordinario e le modificazioni del suo comportamento tecnico. *Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., Napoli*, 70, 97-109 (2003).
- (7) Coppola L., Monosi S., Sandri S., Borsoi A. Riciclaggio delle strutture di C.A. e C.A.P. demolite, per il confezionamento di nuovi calcestruzzi. *L'Ind. Ital. Cemento*, 12, 705, 715-728 (1995).
- (8) Niro G. D., Dolara E., Cairns R., Ridgeway. *21st Conf. Our World in Concrete and Structures*. Singapore, 113-119 (1996).
- (9) Sersale R., Frigione G. Blast-furnace slag based cementing materials. *Eighth Cement/ACI Int. Conf. fly- ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*. Las Vegas, USA, May 23-29 (2004).
- (10) Park S.B., Lee B.C., Kim J.H. Studies on mechanical properties of concrete containing waste glass aggregate. *Cement Concr. Res.*, 34, 12, 2181-2189 (2004).
- (11) Lea F.M. *The chemistry of cement and concrete*. Third Ed., p. 586. E. Arnold.
- (12) Frigione G. Produzione di aggregati artificiali per calcestruzzi cementizi. *Rend. Acc. Sc. Fis. Mat, Napoli*, 64, 47-55 (1997).
- (13) Pera J., Ambroise J. Incineration of wastes and the environment. In: *Use of Incinerator Ash*. Dhir, Dyer, Paine Eds. Thomas Telford Publish. 1-17. London (2000).
- (14) Appendino P., Ferraris M., Matekovits I., Salvo M., Buzzi L., Veglia M. Vetrificazione e utilizzo di ceneri provenienti da inceneritori di rifiuti solidi Urbani. *ENCO Journ.*, IX, 26, 27-31 (2004).
- (15) Neville A. M. *Properties of concrete*. Longmans U.K., 844 (1996).
- (16) Shih P. H., Chang J. E., Chiang L.C. Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash. *Cement Concr. Res.*, 33, 11. 1831-1836 (2003).
- (17) Bertolini L., Carsana M., Cassago D., Quadrio Curzio A., Colleparidi M. Uso delle ceneri pesanti da RSU come aggiunte minerali. *Cement Concr. Res.*, 34, 10, 1899-1906 (2004).

- (18) Hirao H., Yokoyama S. Behaviour of chloride ions in hardened ecocement: a new type Portland cement made from municipal waste incinerator ash. Proc. 11th ICCC, 3, 1271-1280. Durban (2003).
- (19) Sersale R. Produzione di clinkers a ridotto consumo di energia. Nota II. L'Ecocemento. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., Napoli, 71, (2004).
- (20) Sersale R. Produzione di clinkers a ridotto consumo d'energia. Nota I. Il cemento ricco di alinite. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., Napoli, 71, (2004).
- (21) Dyer T. D., Dhir R. K. Hydration reactions of cement combinations containing vitrified incinerator fly ash. Cement Concr. Res., 34, 5, 849-856 (2004).
- (22) Manuale dei Materiali per l'Ingegneria. A cura di AIMAT. Mc Graw-Hill Libri Italia s.r.l. 173. (1996).
- (23) Pan Y. Effects of using iron mud as raw materials in cement manufacture. Proc. 10th ICCC, I, paper li 021. Gothenburg (1997).
- (24) Gore V. K., Khadilkar S.A., Lele P.G., Page C.H., Chatterjee A.K. Conservation of raw material through use of industrial wastes in cement manufacture. Proc. 9th ICCC, II, 238-244. New Delhi (1992).
- (25) Laxmi S., Ailavadi A.K., Ali M.M. Activators for accelerated calcination. 9th ICCC, II, 440-445, New Delhi (1992).
- (26) Mullick A. K. Advances in Portland cements and utilisation of industrial wastes-towards sustainable development. 9th ICCC, 7, 58-79. New Delhi (1992).
- (27) Pera J., Ambroise J. Pozzolanic properties of calcined paper sludge. Proc. 11th ICCC, 3, 1351-1360, Durban (2003).
- (28) Varadarajan V., Thombare C.H., Borkar S.A., Page C.H., Chatterjee A.K. Experiences in use of industrial by-products sludge for cement manufacture by sol-gel technology. 9th ICCC, II, 278-284. New Delhi (1992).
- (29) Boncukcuoglu R., Tolga Yilmaz M., Muhtar Kocakerim M., Tosunoglu V. Utilization of trommel sieve waste as an additive in Portland cement production. Cement Concr. Res., 32, 1, 35-39 (2002).
- (30) Valls S., Yague A., Vazquez E., Mariscal C. Physical and mechanical properties of concrete with added dry sludge from a sewage treatment plant. Cement Concr. Res., 34, 12, 2203-2208 (2004).
- (31) Chandra S. Waste materials used in concrete manufacturing. Noyes Publ. New Jersey. 651 (1997).
- (32) Sersale R. Sostituzione parziale di cemento Portland con prodotti supplementari di seconda generazione. Nota II. Malte e calcestruzzi con addizione di ceneri di pula di riso. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., Napoli, 67, 143-147 (2000).
- (33) Baragano J.H., Villar V.M. Study on "farming silica fume" use in pozzolanic cements. 9th ICCC, 4, 640-645, New Delhi (1992).
- (34) Ahluwalia S.C., Arora V.K., Sethi Y.P. Agricultural/industrial combustible wastes as fuel in Indian cement industry. Proc. 10th ICCC, I, paper li 019. Gothenburg (1997).
- (35) Tamàs F.D. The use of waste fuels in the cement industry. 9th ICCC, 6, 77-87. New Delhi (1992).

- (36) Fang Y., Roy D. M., Chen Y., Silsbee M.R. Cement clinker formation from fly ash microwave processing. Proc. 10th ICCI, I, paper li 010. Gothenburg (1997).
- (37) Long S., Yan C., Dong J. Microwave-promoted burning of Portland cement clinker. Cement Concr. Res., 32, 1, 17-21 (2002).
- (38) Raina K., Nedumaran B., Mehrotra S. N. Utilization of kiln dust for clinker production using CRI-modern vertical shaft kiln technology. Proc. 10th ICCI, I, paper li 002. Gothenburg (1997).
- (39) Ioganson A. K., Kouglya M.V., Fraiman L.S. Complete substitution of natural raw materials by shale industry waste at cement plant reconstruction. 9th ICCI, II, 232-237. New Delhi (1992).
- (40) Ramachandran V.S., Feldman R.F., Beaudoin J.J. Influence of sea water solution on mortar containing calcium carbonate. Mater. Construct, 23,412-417 (1990).
- (41) Potgieter J.H., Potgieter S.S., McCrindle R.I. A comparison of the performance of various synthetic gypsum in plant trials during the manufacturing of OPC clinker. Cement Concr. Res.,34, 12, 2245-2250 (2004).
- (42) Agyei N.M., Strydom C.A., Potgieter J.H. An investigation of phosphate ions adsorption from aqueous solution by fly ash and slag. Cement Concr. Res. 30, 5, 823-826 (2000).
- (43) Chang W.F., Mantell M.I. Engineering properties and construction application of phosphogypsum. Univ. Miami Press., Coral Gables, Florida (1990).
- (44) Mehta P.K., Brady J.R. Utilization of phosphogypsum in Portland cement industry. Cement Concr. Res.,7, 5, 537-543 (1977).
- (45) DPR 915/82 del 27.07.1984.
- (46) Recycling of demolished concrete and masonry. T.C. Hansen Ed. Rilem Report 6. F.& F.N. Spon. London (1992).
- (47) Sersale R. Il ruolo dei prodotti cementizi supplementari nell'abbattimento dell'effetto serra. Atti Accad. Pontaniana, 53 (2004).

Sulla riduzione delle emissioni di anidride carbonica nella produzione di cemento

Nota di Riccardo Sersale

(Adunanza del dì 6 maggio 2005)

Riassunto. Con l'entrata in vigore del Protocollo di Kyoto – che impegna il nostro Paese a ridurre del 6.5% rispetto ai valori del 1990 le emissioni globali dei “gas serra” – si pone il problema della loro riduzione. Considerati i grossi volumi di anidride carbonica che la produzione del clinker di cemento Portland immette nell'atmosfera, sembra interessante studiare la possibile produzione di cementi alternativi, che abbiano, beninteso, le medesime caratteristiche di comportamento del cemento Portland ordinario.

Restringendo la scelta a cementi a bassa emissione di anidride carbonica, ridotto consumo di energia e costi contenuti, si discutono caratteristiche e limiti di applicabilità di sistemi cementizi a base: di scoria d'alto forno granulata o di allumosilicati reattivi attivati con alcali, di solfoalluminato di calcio, di solfato di calcio.

Pur sottolineando il loro interesse e gli sviluppi che avranno nell'immediato futuro, la via più idonea ad una drastica riduzione delle emissioni di anidride carbonica delle fabbriche di cemento sembra tuttora la produzione di cementi di miscela, ottenibili mediante rimpiazzo di una consistente aliquota di clinker di Portland con materiali supplementari reattivi (pozzolane naturali e sottoprodotti a comportamento “pozzolanico”).

Parole chiave: Cementi a bassa emissione di CO₂; attivazione alcalina; cemento solfoalluminoso; solfato di calcio.

Summary. As it has come into force the Kyoto International Agreement – which binds our Country to cut off 6.5% of the global emissions responsible for greenhouse effect, in comparison to 1990 values – it is imperative to study the possible lowering of such gases. Considering the remarkable carbon dioxide volumes that cement Portland clinker production puts into atmosphere, it is worthy to examine the possible preparation of alternative cements, exhibiting, of course, the same behaviour characteristics as ordinary Portland cement.

Limiting the choice to low-carbon dioxide cements, with low-energy consumption and restrained costs, characteristics and applications of cementitious systems based: on alkali activation of granulated blast-furnace slag, or of reactive aluminium silicates, on calcium sulfoaluminate, or on calcium sulphate, are discussed.

After having emphasized their interest and strengthening in the near future, the way most suitable for a strong lowering of carbon dioxide emissions in cement factories, still appears blended cements production, prepared by replacement of a substantial amount of Portland clinker

with supplementary reactive materials (natural pozzolanas or industrial reactive by-products: fly ashes, slags etc.)

Keywords. Low-CO₂ cements; alkali activation; calcium sulfoaluminate cements; calcium sulphate.

L'entrata in vigore del Protocollo di Kyoto, il patto con cui 141 Paesi del mondo si impegnano a ridurre l'inquinamento atmosferico per fronteggiare il riscaldamento globale, ha posto sotto attento esame la produzione di cemento, a seguito dei notevoli volumi di anidride carbonica che immette nell'atmosfera nel corso della produzione del clinker di cemento Portland.

Si tratta di un patto globale a favore dell'intero pianeta, che potrà cambiare i modelli di sviluppo, premiando quei Paesi e quelle industrie che, riducendo le emissioni di gas serra (1), saranno in grado di mantenere invariata la produzione di cemento o, ancora meglio, aumentarla.

Ogni Paese dovrà dotarsi di un "Piano Nazionale di Ripartizione delle Emissioni", stabilire, cioè, il volume di emissioni inquinanti che ogni singolo impianto produrrà in un anno. Ai fini del raggiungimento dell'obiettivo fissato, all'Italia tocca l'impegno di ridurre le emissioni del 6,5%, rispetto ai valori del 1990.

Il sistema "Emission Trading" permette poi alle Aziende che più ridurranno le emissioni, di vendere le proprie quote a quelle che meno le riducono, premiando in tal modo Paesi ed Imprese che maggiormente si impegnano all'ammodernamento degli impianti, curando, in particolare, le scelte energetiche.

Si valuta che la produzione di cemento Portland sia responsabile del 5% delle emissioni di anidride carbonica prodotta da tutte le attività antropiche (2). Essa è dovuta, approssimativamente, per la metà alla decomposizione del calcare ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$) e, per l'altra metà, alla combustione del fossile di alimentazione del forno rotativo.

Le emissioni dovute alla decomposizione del calcare sono quasi costanti ed ammontano a circa 0.54 tonnellate di CO₂ per tonnellata di cemento prodotta, mentre quelle dovute alla combustione del fossile dipendono dal suo contenuto di carbonio e dal rendimento del processo. Esso richiede, ad ogni modo, molta energia, essendo necessario riscaldare la miscela generatrice ad oltre 1400°C, per consentire che la clinkerizzazione proceda ad un ritmo industrialmente accettabile.

L'anidride carbonica è considerato il gas serra più temibile, presentando un forte assorbimento nell'infrarosso e contribuendo, da sola, al 50% dell' "effetto serra".

Convien pertanto prendere in esame la possibile riduzione di tale effetto, attraverso la messa a punto di cementi alternativi al Portland che abbiano, be-

ninteso, pari caratteristiche di comportamento, studiando l'eventualità di ricorrere ad un fornitore di calce differente dal calcare e, possibilmente, migliorando il rendimento termico del processo di produzione del clinker. È questo l'intento della presente Nota.

È opportuno innanzi tutto premettere che il materiale più largamente usato nel mondo è il calcestruzzo, un conglomerato costituito da materiali inerti (sabbia, ghiaia o pietrisco) tenuti insieme e saldati fra loro da una malta di cemento ed acqua, in modo da dare origine ad una massa monolitica dura e resistente.

Si stima che la produzione mondiale di cemento si aggiri intorno ad 1.7×10^9 tonnellate/anno, sufficienti a produrre almeno 1 m^3 di calcestruzzo a persona (2). Per la produzione poi di ogni m^3 di calcestruzzo, le emissioni medie di CO_2 si aggirano su 0.2 tonnellate. Si tratta di valori sicuramente alti, superati, però, da altri materiali edili. Ad esempio, le emissioni relative alla produzione di acciaio, generalmente si collocano intorno ad 1 tonnellata di CO_2 per tonnellata di acciaio prodotta, in dipendenza della tecnologia adottata (3).

Naturalmente non tutto il cemento impiegato per la produzione di calcestruzzo è cemento Portland, anche se è quello principalmente impiegato, poiché gran parte del cemento utilizzato reca prodotti di addizione (pozzolane, ceneri volanti, ecc.).

Quale via conviene scegliere per l'abbattimento dell'anidride carbonica che la produzione di cemento Portland comporta? Adottare un fornitore di calcio diverso dal calcare? Studiare possibili vie di incremento del rendimento termico del processo e di ammodernamento degli impianti? Sviluppare cementi alternativi al Portland? Diffondere sempre più l'impiego di cementi compositi, nei quali viene praticata una drastica sostituzione del clinker presente con materiali sussidiarii reattivi?

Si deve anzitutto tener presente che il principale vantaggio economico della produzione di cemento Portland discende soprattutto dalla larga diffusione, alta disponibilità e basso costo di una materia prima come il calcare. Pertanto, per impieghi edilizi ordinari, sembra difficile poter produrre cementi a costi competitivi.

Fonti di calcio differenti dal calcare

Possono certamente esser usate come materia prima, ma non sono sufficientemente diffuse, né recano calcio in pari percentuale.

Gesso ed anidrite, ad esempio, si rinvencono in depositi meno diffusi del calcare, ciò che restringe anche la collocazione degli impianti di produzione di cemento, dato che esso non sopporta spese di trasporto e va pertanto fabbricato in località quanto più prossime all'utilizzazione.

Durante la prima guerra mondiale, in Inghilterra, Francia, Germania e Paesi dell'Europa orientale, fu messo a punto il processo Muller-Kuhne di produzione contemporanea di acido solforico e di clinker di cemento Portland. La miscela generatrice, impiegata per la produzione di circa 1.25 tonnellate di clinker ed 1.0 tonnellate di acido solforico, era costituita da 1.66 tonn. di anidrite, 0.33 tonn. di coke e carbone, 0.13 tonn. di sabbia e 0.11 tonn. di cenere come fonte di allumina.

La cottura avveniva in forno rotante alla temperatura di 1400°C e dal solfato si ricavava anidride solforosa che, liberatasi come gas, veniva convertita in acido solforico (4). La calce liberatasi, reagiva nel modo usuale con l'allumina, la silice e l'ossido di ferro per formare il clinker.

La presenza del coke nella miscela generatrice era necessaria per realizzare una rapida decomposizione dell'anidrite.

Il processo fu abbandonato poiché rendimento termico ed impatto ambientale si rivelavano notevolmente peggiori di quelli di un normale processo di produzione di cemento Portland.

La produzione di clinker di Portland da fonti differenti dal calcare non sembra possa avere successo.

Ammodernamento degli impianti di produzione di cemento Portland e miglioramento del rendimento termico del processo

Hanno entrambi avuto un significativo impulso già a partire dalla metà degli anni 70, a seguito della crisi energetica. Il brusco aumento dei costi dell'energia spinse i produttori di cemento a svincolarsi dall'impiego di olio combustibile ed a passare al carbone, al coke, utilizzando come combustibile supplementare anche i rifiuti. Tale cambio, in uno con l'ammodernamento degli impianti, ha prodotto una notevole riduzione della richiesta di energia per la produzione di clinker di cemento Portland.

Nel Nord America, a partire dal 1973, si è infatti giunti a ridurre del 40% l'energia necessaria alla produzione di clinker, ciò che ha avuto anche una ricaduta sulla riduzione delle emissioni di CO₂, a seguito dell'abbattimento della richiesta di combustibile fossile.

È stata anche valutata l'eventualità di alimentare la combustione con ossigeno, anziché con aria. Ciò produrrebbe una riduzione del volume dei fumi che vanno a camino e che, recando oltre il 60% di azoto, determinano forti perdite di calore. Il ricorso a questa tecnologia è stato però sconsigliato, perché se il rendimento termico del processo risulta fortemente migliorato, la necessità di adoperare materiali resistenti a temperature più elevate ed il consumo di energia richiesto dal frazionamento dell'aria risultano elementi negativi.

Negli anni 70 è stata anche presa in considerazione l'eventualità di un abbassamento delle emissioni di CO₂, mediante il ricorso a processi che non fanno

uso diretto di combustibili fossili, ma impiegano forni elettrici od anche forni solari o forni ad energia nucleare.

Considerato che la maggior parte dell'energia viene prodotta da combustibili fossili con un rendimento che generalmente non supera il 40%, i forni elettrici non si rivelano una soluzione praticabile. La produzione di clinker in forni solari appositamente progettati creerebbe difficoltà immense, a parte il fatto che essa risulterebbe discontinua, dovendo gli impianti operare soltanto in diretta e forte luce solare. L'impiego di forni ad energia nucleare determinerebbe, infine, grossi problemi di collocazione e di gestione degli impianti, che inciderebbero fortemente sui costi di produzione e trasporto del prodotto finito.

Non si vede pertanto all'orizzonte alcuna possibilità di miglioramenti tecnologici che concorrano ad abbattere il consumo di energia, oggi giunto ad uno stadio ben avanzato.

La riduzione del consumo di energia e l'abbattimento delle emissioni di CO_2 sembrano più praticabili attraverso una modificazione della composizione di fase del clinker.

Cementi a ridotto consumo di energia

Si può produrre un clinker nel quale la fase alite (il silicato tricalcico, principale costituente del cemento Portland), venga sostituito da alinite (5), un ossicloro-allumo silicato di calcio, con un risparmio di energia di circa il 30%, grazie alla più bassa temperatura di cottura ed al minor contenuto di carbonato di calcio.

Un cemento ricco di alinite può esser preparato a partire da una miscela generatrice contenente calcare, argilla, ossido di magnesio e cloruro di calcio, per trattamento termico a 1300°C . Può anche esser preparato utilizzando rifiuti solidi urbani inceneriti, che, in generale, contengono sensibili quantità di cloro e raramente possono esser impiegati per altre finalità. Un tale prodotto prende il nome di Ecocemento (6).

I cementi ricchi di alinite hanno resistenza iniziale simile, o anche superiore, a quella del cemento Portland ordinario. I valori a 28 giorni sono, però, più bassi. I relativi calcestruzzi devono pertanto esser mantenuti umidi per durate di tempo decisamente più lunghe rispetto a quelle dei manufatti in Portland. Servono bene per la realizzazione di manufatti che non richiedano armatura di acciaio.

Sempre ai fini dell'abbattimento delle emissioni di CO_2 e del consumo di energia, di interesse appare la riduzione del fattore di saturazione di calce della miscela generatrice, che comporta la produzione di un clinker a più alto contenuto di belite (7).

La tipica composizione di un tale clinker è: C_3S 20-30 %; C_2S 45-60 %; C_3A 3-7 %; C_4AF 10-15 % (8). Può esser considerato un cemento promettente,

con caratteristiche di risparmio di energia e di abbattimento delle emissioni di CO₂. La temperatura di cottura è 1350°C.

Paragonato al Portland ordinario presenta migliore lavorabilità, durabilità, più alta resistenza alle lunghe stagionature. Benché la resistenza iniziale (1-7 giorni) sia relativamente bassa rispetto a quella del Portland, la resistenza a lunghe stagionature (28 giorni) supera 55 MPa, equivalente a quella del Portland ordinario, con più basso sviluppo di calore. È indicato per la formulazione di calcestruzzi destinati ad opere di grossa mole e per quelli ad alte prestazioni.

Per una più compiuta riduzione delle emissioni di anidride carbonica, le vie oggi ed in futuro più percorribili sembrano:

- 1) produzione di cementi compositi;
- 2) produzione di cementi di scoria d'alto forno attivata con alcali;
- 3) produzione di cementi a base di solfoalluminato di calcio;
- 4) produzione di cementi a base di solfato di calcio.

Cementi compositi

Sono quelli nei quali una consistente aliquota di clinker di cemento Portland viene rimpiazzata da prodotti sussidiari reattivi (pozzolane naturali e materiali a comportamento "pozzolanico" (9)).

La classe di cementi più compiutamente studiata è quella basata sull'attivazione delle pozzolane e dei materiali a comportamento "pozzolanico" con la calce (10), nota sin dai tempi dei Romani (11). Ma oltre all'attivazione con la calce, alcuni prodotti dotati di attività "pozzolanica" possono esser anche attivati per reazione con altre basi. È il caso, ad esempio, della reazione fra metacaolino e soluzione di silicati alcalini (12). Si tratta di una sorta di reazione di condensazione metacaolino-silicato alcalino (13), nella quale quest'ultimo, in soluzione, si collega con l'allumosilicato reattivo attraverso legami trasversali, formando una sorta di vetro alcali allumosilicato di bassa temperatura. La struttura è prossima a quella di una zeolite, nella quale ogni catione alluminio viene a trovarsi in posizione tetraedrica, circondato da quattro ioni ossido condivisi, e richiede un catione alcalino necessario a bilanciare la carica negativa. La struttura è amorfa (13). I prodotti di questa reazione recano un contenuto d'acqua chimicamente legata assai basso, ciò che la differenzia da quella di un'idratazione classica.

Per un buon sviluppo di resistenza meccanica sono generalmente richieste elevate temperature di stagionatura, specialmente a partire da allumosilicati vetrosi, quali le ceneri volanti.

Cementi di scoria d'alto forno attivata con alcali

Costituiscono una via di drastico abbattimento di CO_2 . Si tratta di cementi ideati in Russia intorno al 1957. In Europa e negli Stati Uniti le prime applicazioni sono iniziate a partire dagli anni 70. Sono leganti ottenibili per attivazione della scoria d'alto forno granulata, con un componente alcalino: NaOH , Na_2CO_3 , silicato sodico (14). Rendono possibile l'impiego di un sottoprodotto industriale per la realizzazione di un cemento con prestazioni almeno simili, se non superiori, a quelle del cemento Portland: rapido indurimento, basso calore d'idratazione, alta resistenza alle brevi stagionature, eccellente durabilità in ambienti aggressivi, resistenza al gelo. La loro produzione richiede anche minor energia rispetto al cemento Portland.

Il fatto che la produzione di scoria d'alto forno sia in leggero declino e che grossi volumi di scoria sono già impiegati nella produzione di cemento d'alto forno, costituisce, però, una limitazione alla produzione di questo tipo di cemento.

Cementi solfoalluminosi e ferroalluminosi

La loro fabbricazione è anch'essa caratterizzata da bassa emissione di CO_2 .

Questi cementi (SAC e FAC) appartengono rispettivamente ai sistemi $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$ e $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$. Entrambi recano più del 45% di solfoalluminato di calcio, chiamato anche composto di Klein, e pertanto esibiscono alta resistenza iniziale (15), espansione e ritiro compensato. Si sono sviluppati in Cina, dove sono stati normalizzati con il nome di: Cementi della Terza Serie. Vengono preparati a partire da bauxite come principale materiale di partenza e recano come fasi principali: solfoalluminato di calcio, belite, alluminoferrito, in varie proporzioni.

A seconda della composizione di fase e della quantità di gesso aggiunto all'atto di macinazione del clinker, possono esser impiegati per varie applicazioni.

In Cina vengono soprattutto utilizzati quelli ad alto contenuto di solfoalluminato di calcio (60-70%), che trovano impiego nella produzione di calcestruzzi precompressi, grazie al rapido sviluppo della resistenza a temperature di stagionatura moderate ed alle caratteristiche di autocompattazione(2).

La riduzione del contenuto di solfoalluminato di calcio e l'incremento di quello di belite, comportano uno sviluppo più lento della resistenza alle brevi stagionature ed un costo della macinazione maggiore, considerato che un clinker ricco di belite è molto più duro da macinare.

Cementi a base di solfato di calcio

Per favorire la riduzione di emissioni di CO_2 , determinate dall'industria della costruzioni, si pensa di utilizzare come legante anche il solfato di calcio che, benché meno abbondante e diffuso del calcare, non è fonte di CO_2 e richiede un'energia di processo assai bassa.

Alla minor diffusione del solfato di calcio naturale rispetto al calcare, suppliscono i grandi volumi di gessi chimici, prodotti in tutto il mondo mediante processi di produzione di acidi, per attacco di rocce naturali con acido solforico, di neutralizzazione di acque di scarico acide in impianti a calce od a calcare, di desolfurazione, a secco o ad umido, di prodotti della combustione di combustibili contenenti zolfo. A seconda del processo impiegato, si forma solfato di calcio biidrato, emidrato, anidro.

L'idratazione del solfato di calcio emidrato ha dato origine al legante più antico, impiegato già nella costruzione delle piramidi (16), caratterizzato da rapidissima presa ed indurimento e da agevole rifinitura, ma impiegabile solo in ambienti interni, a causa della sensibilità all'acqua.

Al contrario, il cemento Portland indurito è resistente e duraturo, ma non manifesta indurimento rapido, né quella agevole rifinitura che gli elementi prefabbricati richiedono. La miscela cemento Portland/gesso non è poi utilizzabile, a causa della neoformazione di ettringite, responsabile di espansione e deterioramento.

Risulta però possibile produrre un legante che possieda sia i vantaggi del gesso (resistenza iniziale ed agevole lavorabilità), sia quelli del cemento Portland (durabilità in ambienti altamente umidi), a partire da miscele costituite da gesso, cemento Portland e materiali a comportamento "pozzolanico" (pozzolane naturali, ceneri volanti, fumo di silice, ecc.). Un'appropriata combinazione di tali costituenti determina le condizioni che abbattano la neoformazione di ettringite, la quale non risulta stabile in un ambiente poco basico. Pertanto il prodotto finito non va soggetto a deterioramento e risulta stabile anche in presenza d'acqua.

È stato infatti preparato un legante, stabile all'acqua dopo un periodo di immersione di 200 giorni, mescolando 75% di gesso e 25% di una miscela costituita da cemento Portland e fumo di silice (17). Il risultato positivo è stato attribuito ad una ridotta formazione di ettringite e ad un inglobamento dei cristalli di gesso nel silicato di calcio gelatinoso (C-S-H).

Cementi ricchi di gesso non risultano idonei alla realizzazione di strutture armate, poiché offrono scarsa resistenza alla corrosione dei ferri, ma, denunciando compatibilità con le fibre di vetro, permettono la produzione di manufatti a basso costo, con evidenti ricadute sull'abbattimento globale delle emissioni di CO_2 .

Conclusioni

Qualunque cemento alternativo deve offrire caratteristiche di durabilità, basso costo e prestazioni pari a quelle del cemento Portland ordinario. Ciò restringe il numero dei possibili candidati.

Al giorno d'oggi, i sistemi cementizi a più bassa emissione di CO_2 che appaiono più attraenti restano tuttora quelli compositi (19), ottenuti per taglio della frazione clinker con pozzolane naturali o materiali a comportamento "pozzolanico".

Seguono a ruota i cementi di scoria d'alto forno attivata con alcali, tenuto conto del leggero declino della sua produzione e delle forti quantità di scoria che già vengono impiegate per la produzione di cementi d'alto forno. Per questa ragione, da tempo, la ricerca si è indirizzata all'impiego anche di scorie di acciaieria nell'industria cementiera (18).

Buone prospettive si presentano pure per i cementi a base di solfoalluminato di calcio, contenenti yeelite ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$) accanto alla belite ed anche solfato di calcio (7), cementi ad alta resistenza iniziale che possono esser espansivi e non espansivi a seconda delle proporzioni di solfoalluminato e belite presenti e del quantitativo di solfato di calcio aggiunto in fase di macinazione del clinker prodotto.

Bibliografia

- (1) Hendriks C.A., Worrel E., Price L., Martin N., Ozawa Meida L., de Jager D., Riemer P. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. Proc. 4th Int. Conf. Greenhouse Gas Control Techn. Interlaken (Austria) (1998).
- (2) Gartner E. Industrially interesting approaches to "low- CO_2 cements". Cement Concr. Res., 34, 9, 1489-1498 (2004).
- (3) Price L., Worrel E., Philipsen D. Energy use and carbon dioxide emissions in energy-intensive industries in key developing countries. Proc. 1999 Earth Technologies Forum. Washington D. C. (1999).
- (4) Lea F.M. The chemistry of cement and concrete. Third Ed. E. Arnold (1970).
- (5) Sersale R. Produzione di cementi a ridotto consumo di energia. Nota I. Il clinker ricco di alinite. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., Napoli, 71, 31-37 (2004).
- (6) Sersale R. Produzione di clinkers a ridotto consumo di energia. Nota II. L'Eco-cemento. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, 71, 109-114 (2004).
- (7) Sersale R. Produzione di clinkers a ridotto consumo di energia. Nota III. Cementi belitici e solfobelitici. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., Napoli, 71, 125-136 (2004).
- (8) Sui T., Yao Y. Recent progress in special cements in China. 11th ICCS, 4, 2028-2032. Durban (2003).

- (9) Sersale R. Le aggiunte minerali al cemento Portland ordinario e le modificazioni del suo comportamento tecnico. *Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., Napoli*, 70, 97-109 (2003).
- (10) Sersale R. Structure et caracterisation des pouzzolanes et des cendres volantes. 7è ICCC, I. Rapport Principaux. IV-1/3, IV-1/21. Paris (1980).
- (11) Sersale R. La storia della calce dall'antichità ai nostri giorni. *Proc. Int. Lime Congr. Intern. Lime Assoc.* 5-22. Roma (1990)
- (12) Sersale R. Il metacaolino: eccellente "pozzolana" e materia prima per la produzione di nuovi materiali cementanti. *Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., Napoli*, 69, 27-36 (2002).
- (13) Rahier H., Van Mele B., Biesemans M., Wastiels J., Wu X. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. I. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *Mat.Sci.*, 31, 71-79 (1996).
- (14) Sersale R. La scoria d'alto forno attivata con alcali: un legante competitivo con il cemento Portland ordinario. *Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., Napoli*, 68, 67-74 (2001).
- (15) Zhang L., Su M., Wang Y. Development and use of sulfo- and ferroaluminate cements in China. *Adv. Cem. Res.*, 11, 1, 15-21 (1999).
- (16) Sersale R. Il gesso: un legante della preistoria? *Atti Acc. Pontaniana, Napoli*, 50, 201-205 (2001).
- (17) Bentur A., Kovler K., Goldman A. Gypsum of improved performance using blends with Portland cement and silica fume. *Adv. Cem. Res.*, 6, 23, 109-116 (1994).
- (18) Sersale R., Amicarelli V., Frigione G., Ubbriaco P. A study on the utilization of Italian steel slag. *Proc. 8th ICCC, II*, 194-198. Rio de Janeiro (1986).
- (19) Sersale R. Il ruolo dei prodotti cementizi supplementari nell'abbattimento dell'"effetto serra". *Atti Acc. Pontaniana, Napoli*, 53, 69-73 (2004).

Some stability properties involving first integrals

Nota di C. Nitsch¹

Presentata dal Socio S. Rionero
(Adunanza del 6 maggio 2005)

Abstract - This paper concerns the problem of obtaining unconditional stability properties from stronger stability properties on level invariant manifolds generated by first integrals. We obtain some results on stability and total stability with respect to part of coordinates. An application to mechanical holonomic systems with cyclic coordinates is also given.

Riassunto - Il problema considerato è quello di ottenere proprietà di stabilità incondizionata a partire da proprietà di stabilità più forti su varietà che coinvolgono integrali primi. Si ottengono risultati di stabilità e stabilità totale rispetto a parte delle coordinate, di cui viene mostrata un'applicazione ad un sistema meccanico olonomo con coordinate cicliche.

Keywords: Stability, first integrals.

1 Introduction

First integrals play an important role in order to obtain stability results in theoretical as well as in applicative problems (see for example [1,3,4,5,6,7,9]). In particular, several of those papers [1,5,9] were dedicated to the problem of obtaining unconditional stability properties from conditional stability properties on level manifolds for the first integrals.

On this setup for example in [5] it was proved that in the case of periodic equations admitting a vector first integral $G(t, z)$, $t \in R$, $z \in R^n$, the uniform asymptotic stability of the origin on the set $\Gamma = \{(t, z) \in R \times R^n : G(t, z) = 0\}$ and the condition (α) G is continuous at $z = 0$ uniformly as t varies in R^+ , imply unconditional uniform stability of the origin itself.

On the same line in [9] an analogous result was proved for non necessarily periodic equations whose r.h.s. satisfies a uniform Lipschitz condition in t by substituting (α) with the hypothesis: (β) G is Γ -positive definite.

¹Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R. Caccioppoli", Università degli Studi di Napoli "Federico II", Complesso Monte S. Angelo, via Cintia - 80126 Napoli, Italy; e-mail: claudia.nitsch@dma.unina.it

The present paper follows the same line. In particular it is dedicated to the problem of reducing the hypothesis required on the manifold Γ when we are interested on the unconditional stability only on part of coordinates for autonomous equations. Precisely the paper concerns a system of the form

$$\begin{aligned}\dot{x} &= f(x, y) & f(0, 0) &\equiv 0 \\ \dot{y} &= g(x, y) & g(0, 0) &\equiv 0,\end{aligned}$$

with $x \in A \subseteq R^m, y \in B \subseteq R^{n-m}$ and $F = (f, g)$ Lipschitz continuous. We assume this system admits an autonomous first integral G and that on the set in which G is zero we have a property of x -iperasymptotic stability with respect to y . On some additional conditions stated in Section 2, we prove that the null solution of the system is x -iperstable. We in particular apply this result to a one parameter family of differential systems

$$\begin{aligned}\dot{x} &= f(x, y, \lambda) & f(x, y, 0) &\equiv 0 \\ \dot{y} &= g(x, y, \lambda) & g(x, y, 0) &\equiv 0,\end{aligned}$$

$x \in A, y \in B, \lambda \in R$.

Assuming that for $\lambda = 0$ the null solution of the system is x -iperasymptotically stable with respect to y , we obtain that the null solution of an auxiliary system, in which we also consider the equation $\dot{\lambda} = 0$, is x -iperstable. We observe that this result may be seen in the context of total stability. Indeed, the x -iperstability of the null solution of the auxiliary system coincides with the x -ipertotal stability of the null solution of the original one parameter system conditionally to the set of perturbations

$$U = \{(f, g) \in C(A \times B \times R, R^n) \cap L(x, y); \lambda \text{ sufficiently small}\}.$$

In the last section we analyze an application of our results to a mechanical holonomic system with cyclic coordinates.

2 Stability Results

Let D be an open subset of R^n containing the origin 0. Denote by $\|\cdot\|$ a norm in R^n and by ρ the induced distance. For $\gamma > 0$ let $B^n(\gamma) = \{z \in R^n : \|z\| < \gamma\}$, $B^n[\gamma] = \{z \in R^n : \|z\| \leq \gamma\}$. Let $\chi = \rho(0, \partial D)$ ($\chi = +\infty$ if $D = R^n$). We denote by $L(z)$ the set of functions $F : R \times D \rightarrow R^n$ which satisfy locally a Lipschitz condition with respect to z . Moreover, if for every compact set $K \subset R^n$ there exists a constant $L(K) > 0$ such that

$$\|f(t, z_1) - f(t, z_2)\| \leq L(K) \|z_1 - z_2\| \quad \text{for all } z_1, z_2 \text{ in } K \text{ and } t \text{ in } R$$

we shall write $F \in L_u(z)$.

Consider the system of differential equations

$$\dot{z} = F(t, z) \quad F(t, 0) = 0 \quad (2.1)$$

where $F \in C(R \times D, R^n)$ and $F \in L_u(z)$.

Let $G \in C^1(R \times D, R^k)$, $k \geq 1$, be a first integral of (2.1) and denote by Γ the set

$$\Gamma = \{(t, z) \in I \times D : G(t, z) = 0\}.$$

In [9] the following conditions were considered:

- (a) The solution $z \equiv 0$ of (2.1) is uniformly asymptotically stable for perturbations (t_0, z_0) such that $G(t_0, z_0) = 0$.
- (b) G is Γ -positive definite in norm, that is there exists $\gamma \in (0, \chi)$ such that for any $\alpha \in (0, \gamma)$ and $t_0 \in R$ there exists $\beta = \beta(\alpha, t_0) > 0$ for which $(t, z) \in [t_0, +\infty) \times B^n(\gamma)$ and $\rho(z, \Gamma(t)) \geq \alpha$ imply $\|G(t, z)\| \geq \beta$.

We notice that if G is independent of t , (b) reduces to the usual definition that G is a positive definite function with respect to a set.

As we pointed out in Section 1, the following result holds (see [9]).

Theorem 2.1. *Assume that for system (2.1) conditions (a) and (b) are satisfied. Then $z \equiv 0$ is stable.*

The aim of this note is to give some results of partial stability useful for "total" stability problems in the case of autonomous systems. We point out that in the sequel we will use only scalar first integrals with positive values. Indeed, if $G \in C^1(R \times D, R^k)$, $k \geq 1$, is a first integral, also $\|G\| \in C^1(R \times D, R^+)$ is a first integral. Let $m < n$ be an integer and let $D = A \times B$, $A \subseteq R^m$, $B \subseteq R^{n-m}$ open sets.

Consider the autonomous equation

$$\dot{z} = F(z) \quad F(0) = 0 \quad (2.2)$$

with $F : A \times B \rightarrow R^n$ Lipschitz-continuous uniformly in $y \in B$, that is for any compact set $K \subset A$ there exists a constant $L(K) > 0$ such that for any $z_1 = (x_1, y_1)$, $z_2 = (x_2, y_2) \in A \times B$ with $x_1, x_2 \in K$, we have $\|F(z_1) - F(z_2)\| \leq L(K) \|z_1 - z_2\|$. Clearly we may write (2.2) in the form

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, y) \\ \dot{y} &= g(x, y) \end{aligned} \quad (2.3)$$

with $z = (x, y)$, $F = (f, g)$, $f \in C(A, R^n)$, $g \in C(A, R^n)$, $f(0, 0) = 0$, $g(0, 0) = 0$. Obviously any solution $z(t, z_0)$ of (2.2) through $z_0 = (x_0, y_0) \in A \times B$ may be splitted in the two components $(x(t, x_0, y_0), y(t, x_0, y_0))$.

We give the following definition.

Definition 2.1. *The null solution of (2.3) is said to be*

- (i) *x-iperstable with respect to y if for any $\varepsilon \in (0, \chi)$ there exists $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$ such that $y_0 \in B$, $\|x_0\| < \delta$ implies $\|x(t, x_0, y_0)\| < \varepsilon$ for every $t \geq 0$.*
- (ii) *x-iperasymptotically stable with respect to y if it is x-iperstable with respect to y and there exists $\sigma \in (0, \chi)$ such that $y_0 \in B$, $\|x_0\| < \sigma$ implies $\|x(t, x_0, y_0)\| \rightarrow 0$ as $t \rightarrow +\infty$ uniformly in x_0, y_0 .*

We prove now the following theorem.

Theorem 2.2. *Suppose that the x-components of the solutions of (2.3) are precompact (i.e. they are all contained in a fixed compact set). Assume that equation (2.3) admits a first integral $G \in C^1(A, R^+)$ and that the null solution of (2.3) is x-iperasymptotically stable with respect to y relatively to the perturbations lying on the set*

$$\Gamma = \{(x, y) \in A \times B : G(x) = 0\}.$$

Then the null solution of (2.3) is x-iperstable.

Proof: Clearly we may write the set Γ in the form $\Gamma = \Gamma' \times B$ with $\Gamma' = \{x \in A : G(x) = 0\}$ and G is Γ' -positive definite in the usual sense. Then there exists $\gamma \in (0, \chi)$ such that the x-components of the solutions of (2.1) with the initial value $x_0 \in B^m(\gamma)$ are contained in $B^m(\gamma)$ and for any $\alpha \in (0, \gamma)$ there exists $\beta = \beta(\alpha) > 0$ for which $x \in B^m(\gamma)$, $\rho(x, \Gamma') \geq \alpha$ implies $\|G(x)\| \geq \beta$. Moreover, from (i) and (ii) we have that

1) for any $\varepsilon \in (0, \chi)$ there exists $\delta = \delta(\varepsilon) \in (0, \varepsilon)$ such that if $y_0 \in B$ and $x_0 \in \Gamma'$, $\|x_0\| < \delta$ then $x(t, x_0, y_0)$ exists and satisfies

$$\|x(t, x_0, y_0)\| < \varepsilon \quad \forall t \geq 0;$$

2) there exists $\sigma \in (0, \delta(\gamma))$ with the property that for any $v > 0$ there exists $T = T(v) > 0$ such that if $x_0 \in \Gamma'$ with $\|x_0\| < \sigma$ and $y_0 \in B$, hence

$$\|x(t, x_0, y_0)\| < v \quad \forall t \geq T(v).$$

Let now $\varepsilon \in (0, \sigma)$, $\delta_1(\varepsilon) = \frac{1}{2}\delta(\varepsilon)$, $\tau(\varepsilon) = T(\frac{1}{2}\delta(\varepsilon))$, and $\bar{\delta}(\varepsilon) = \frac{1}{2}\delta_1(\varepsilon)\exp(-k\tau)$, where $k = L(B^m(\gamma))$. Assume $\alpha = \bar{\delta}$ and let $\eta = \beta(\bar{\delta})$. Thus

$$\|G(x)\| < \eta \quad \text{and} \quad \|x\| < \gamma \quad \text{imply} \quad \rho(x, \Gamma') < \bar{\delta}.$$

Choose $(x_0, y_0) \in A \times B$ with $\|x_0\| < \delta_1$ and $\|G(x_0)\| < \eta$. Then we have

$$\rho(x_0, \Gamma') < \bar{\delta}.$$

Hence there exists $\tilde{x}_0 \in \Gamma'$ such that $\|x_0 - \tilde{x}_0\| < \bar{\delta}$. Thus we have

$$\|\tilde{x}_0\| < \frac{3}{2}\delta_1(\varepsilon) < \delta\left(\frac{\varepsilon}{2}\right).$$

Consequently

$$\|x(t, \tilde{x}_0, y_0)\| < \frac{1}{2}\varepsilon \quad \text{for } t \in [0, \tau) \quad \text{and} \quad \|x(\tau, \tilde{x}_0, y_0)\| < \frac{1}{2}\delta_1.$$

It follows

$$\begin{aligned} \|x(t, x_0, y_0)\| &\leq \|x(t, x_0, y_0) - x(t, \tilde{x}_0, y_0)\| + \|x(t, \tilde{x}_0, y_0)\| \\ &< \|x_0 - \tilde{x}_0\| \exp(k\tau) + \|x(t, \tilde{x}_0, y_0)\| \\ &< \bar{\delta} \exp(k\tau) + \|x(t, \tilde{x}_0, y_0)\| \\ &< \frac{1}{2}\delta_1 + \frac{1}{2}\varepsilon < \varepsilon \quad \text{for } t \in [0, \tau) \end{aligned} \quad (2.4)$$

and

$$\begin{aligned} \|x(\tau, x_0, y_0)\| &< \|x_0 - \tilde{x}_0\| \exp(k\tau) + \|x(\tau, \tilde{x}_0, y_0)\| \\ &< \bar{\delta} \exp(k\tau) + \frac{1}{2}\delta_1 \\ &< \frac{1}{2}\delta_1 + \frac{1}{2}\delta_1 = \delta_1. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Setting now $x_1 = x(\tau, x_0, y_0)$, $y_1 = y(\tau, x_0, y_0)$, and taking into account that G is a first integral, we have then $(x_1, y_1) \in B^m(\delta_1) \times B$, $x(t, \tau, x_1, y_1) \in B^m(\gamma)$ for hypothesis and $\|G(x_1)\| < \eta$. Therefore the result expressed by (2.4), (2.5) holds with (x_0, y_0) replaced by (x_1, y_1) and so on. In conclusion there exist two positive numbers $\delta_1(\varepsilon)$, $\eta(\varepsilon)$ such that if

$$\|x_0\| < \delta_1 \quad \text{and} \quad \|G(x_0)\| < \eta$$

then

$$\|x(t, x_0, y_0)\| < \varepsilon \quad \forall t \geq 0. \quad (2.6)$$

Consider now a number $\lambda(\varepsilon)$ in the interval $(0, \delta_1)$ such that $G(x) < \eta \quad \forall x \in B^m(\lambda)$. Then (2.6) holds for each x_0 in $B^m(\lambda)$ and this proves that the null solution of (2.3) is x -iperstable. The proof is complete.

We observe that for the hypothesis on G and since we require a stability property only on the x -component we do not need in the inequalities the boundedness of the y -component. We give now a simple example in which Theorem 2.2 applies and the y -component of the solutions of the system is unbounded.

Consider in R^4 the system of differential equations

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -x_1 x_2^2 + x_1 x_2^2 x_3 (x_2^2 - x_1^2) - x_1 x_2^2 x_4^2 (x_2^2 - x_1^2) \\ \dot{x}_2 &= -x_1^2 x_2 + x_1^2 x_2 x_3 (x_2^2 - x_1^2) + x_1^2 x_2 x_4^2 (x_2^2 - x_1^2) \\ \dot{x}_3 &= -2x_3 + x_3 \frac{x_4^2}{1 + x_4^2} (x_2^2 - x_1^2)^2 \\ \dot{x}_4 &= x_4 + x_4 (x_2^2 - x_1^2)^2. \end{aligned} \quad (2.7)$$

System (2.7) admits the first integral

$$G(x_1, x_2) = (x_2^2 - x_1^2)^2.$$

Moreover on the set in which $G(x_1, x_2) = 0$, (i.e. in which $x_1^2 = x_2^2$), system (2.7) reduces to the form

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -x_1^3 \\ \dot{x}_2 &= -x_2^3 \\ \dot{x}_3 &= -2x_3 \\ \dot{x}_4 &= x_4.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Hence, setting $x = (x_1, x_2, x_3)$ and $y = x_4$, the right hand side of (2.7) is Lipschitz continuous in (x, y) , uniformly in $y \in R$. Moreover the origin is x -iperasymptotically stable with respect to y on the set in which $G(x_1, x_2) = 0$. We prove now that the x -component of the solutions of (2.7), starting in an appropriate set, is bounded. Indeed along the solutions of (2.7)

$$(x_2^2 - x_1^2)^2 = c^2$$

and we have to choose the initial data so that c is sufficiently small in order to stay near the set in which $G = 0$. Hence we may assume $|c| \leq 1$. Hence, for any initial data, on (x_1, x_2) , (x_1^0, x_2^0) such that $(x_2^0)^2 - (x_1^0)^2 = c \in [-1, 1]$ we have

$$\begin{aligned}\dot{x}_3 &= -2x_3 + \frac{c^2 x_4^2}{1 + x_4^2} x_3 \\ \dot{x}_4 &= (1 + c^2)x_4.\end{aligned}\tag{2.9}$$

Consequently, from (2.9)

$$x_4 = x_4^0 \exp(1 + c^2)t$$

and

$$\dot{x}_3 = -2x_3 + c^2 \frac{(x_4^0)^2 \exp 2(1 + c^2)t}{1 + (x_4^0)^2 \exp 2(1 + c^2)t} x_3.$$

From the last equation, it easily follows

$$\begin{aligned}x_3 &= x_3^0 \exp(-2t) \exp \log \left[\frac{1 + (x_4^0)^2 \exp 2(1 + c^2)t}{1 + (x_4^0)^2} \right]^{\frac{c^2}{2(1+c^2)}} \\ &= x_3^0 \left[\frac{1 + (x_4^0)^2 \exp 2(1 + c^2)t}{1 + (x_4^0)^2} \right]^{\frac{c^2}{2(1+c^2)}} \exp(-2t).\end{aligned}$$

A comparison on the exponents term in the last of the equality shows that $x_3 \rightarrow 0$ for $t \rightarrow +\infty$, so it is bounded for any choice of x_4 . About the first two components we observe that from the first two equations of (2.7) we have

$$\begin{aligned} x_1 \dot{x}_1 + x_2 \dot{x}_2 &= -2x_1^2 x_2^2 + 2cx_3 x_1^2 x_2^2 \\ &= -2x_1^2 x_2^2 (1 - cx_3). \end{aligned}$$

Since $|c| < 1$ and x_3 is bounded and tending to zero as $t \rightarrow +\infty$ choosing initial data on x_3 sufficiently small we may obtain that $1 - cx_3 > 0$ along all those solutions. Hence the function $V = x_1^2 + x_2^2$ is not increasing along the solutions of (2.7) and we have:

$$\begin{aligned} 0 &\leq x_1^2(t, x_1^0, x_2^0, x_3^0, x_4^0) + x_2^2(t, x_1^0, x_2^0, x_3^0, x_4^0) \\ &\leq (x_1^0)^2 + (x_2^0)^2 \end{aligned}$$

and also those components are bounded. In conclusion if $\gamma > 0$ is sufficiently small and we choose $\|x_0\| < \gamma$, we have $((x_2^0)^2 - (x_1^0)^2)^2 = c^2 < 1$ and $\|x(t, x_0, y_0)\| < \gamma$ for any choice of $y_0 = x_4^0$. Consequently we may apply Theorem 2.2.

Consider now a one parameter family of differential systems

$$\dot{z} = F(z, \lambda) \quad F(0, \lambda) = 0 \quad (2.10)$$

with $F \in C(D \times R, R^n)$ and $F \in L(z)$. Clearly setting $z = (x, y)$, $x \in A$, $y \in B$ and using the same notations as in case (2.2) we may write (2.10) in the form

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, y, \lambda) \quad f(x, y, 0) = 0 \\ \dot{y} &= g(x, y, \lambda) \quad g(x, y, 0) = 0. \end{aligned} \quad (2.11)$$

We may state for system (2.11) a result we will use in the sequel as a Corollary of Theorem 2.2.

Corollary 2.1. *Assume that $F \in L(z)$ is uniformly Lipschitz continuous in y and the x -components of the solutions of (2.11) are precompact and suppose that for $\lambda = 0$ the null solution of (2.11) is x -iperasymptotically stable with respect to y then the solution $x = 0$, $y = 0$, $\lambda = 0$ of the system*

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, y, \lambda) \\ \dot{y} &= g(x, y, \lambda) \\ \dot{\lambda} &= 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

is x -iperstable with respect to y .

Taking into account that system (2.12) admits the first integral

$$G(x) = \lambda^2,$$

the proof of Corollary 2.1 is an immediate consequence of Theorem 2.2.

We observe that the result expressed by Corollary 2.1 may be seen in the context of total stability. Indeed, the x -iperstability of the null solution of system (2.12) coincides with the x -ipertotal stability of the null solution of system (2.11), conditionally to the set of perturbations

$$U = \{F \in C(A \times B \times R, R^n) \cap L(z); \lambda \text{ sufficiently small}\}.$$

We note that as x -ipertotal stability we intend the property expressed by the following definition.

Definition 2.2. *The null solution of (2.3) is x -ipertotally stable with respect to y and to the perturbations lying on a set U if for any $\varepsilon \in (0, \chi)$ there exist $\delta_1(\varepsilon), \delta_2(\varepsilon) \in (0, \varepsilon)$ such that*

$$\|x_0\| < \delta_1, \quad y_0 \in B \quad \text{and} \quad F \in U : \|F(z, \lambda) - F(z, 0)\| < \delta_2, \quad z \in A \times B,$$

implies

$$\|x(t, x_0, y_0)\| < \varepsilon \quad \text{for any} \quad t \geq 0.$$

We conclude the section by observing that in the particular case that the x -components of (2.3) do not depend on y or the property of asymptotic stability is satisfied with respect to all coordinates on the set Γ the hypothesis on the boundedness of the x -components is not needed and so is the uniformity of the Lipschitz condition in y . In particular, relatively to the boundedness of the x -components, it may be proved step by step directly by using Theorem 2.2.

3 Applications to holonomic systems

Let S be a material system subject to bilateral, ideal, and time independent holonomic constraints, and let $q = (q_1, \dots, q_n)$ be a system of Lagrangian coordinates for S . Let the generalized force acting on S be composed by a conservative positional force and a time independent dissipative force Q . We assume that the coordinates $q_{m+1}, \dots, q_n$, $m < n$, are cyclic; that is, the potential energy Π , D , and the coefficients of the kinetic energy T are independent of $(q_{m+1}, \dots, q_n)$. Let $\xi = (q_1, \dots, q_m)$, $\eta = (q_{m+1}, \dots, q_n)$, $u = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_m)$, $v = (\dot{q}_{m+1}, \dots, \dot{q}_n)$. Thus we have $\Pi = \Pi(\xi)$, $Q = Q(\xi, u, v)$, $T = T(\xi, u, v) = 1/2 \langle u, v \rangle, A(\xi)(u, v) \rangle$, where A is a symmetric, positive definite $n \times n$ matrix. Finally

we assume that the components $Q_{m+1}, \dots, Q_n$ are null, and set $Q = (D, 0)$ with $D = (D_1, \dots, D_m)$ a dissipative force such that $\langle D, u \rangle \leq 0$.

In our hypothesis the equations of motion of S assume the form:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial u} - \frac{\partial T}{\partial \xi} &= -\nabla \Pi + D \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial v} &= 0 \\ \frac{d\xi}{dt} &= u \\ \frac{d\eta}{dt} &= v \end{aligned} \quad (3.1)$$

We need to recall some well known results:

(a) The determination of the coordinates (ξ, u, v) in (3.1) may be obtained by solving the system constituted by the first three equations of (3.1), say system (S), which do not depend on the cyclic coordinates. Here in the sequel Π and the elements of T are supposed C^1 functions defined in an open set Ω of R^m containing the origin and $D \in C(\Omega \times R^m, R^m)$. Moreover A , Π and D are assumed sufficiently regular to ensure uniqueness of solutions. Obviously when system (S) is integrated the cyclic coordinates will be obtained by solving (3.1)₄ in which the r.h.s. is now constituted by known functions of t and of the initial conditions of ξ, u, v .

(b) The $n - m$ equations in (3.1)₃ lead to the integrals of momenta

$$\frac{\partial T}{\partial v_\alpha} = c_\alpha, \quad \alpha = m + 1, \dots, n \quad (3.2)$$

with $c = (c_{m+1}, \dots, c_n)$ constant vector in R^{n-m} . By (3.2) we obtain v as a regular function of ξ, u, c :

$$v = v(\xi, u, c). \quad (3.3)$$

Substituting (3.3) in the first two equations of (3.1) we obtain the "reduced" Lagrangian system

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial T^*}{\partial u} - \frac{\partial T^*}{\partial \xi} &= -\nabla \Pi^*(\xi, c) + D^*(\xi, u, v, c) \\ \frac{d\xi}{dt} &= u, \end{aligned} \quad (3.4)$$

where the functions Π^* , D^* depend on the constants of momenta. Moreover

$$D^*(\xi, u, v, c) = D(\xi, u) + R^*(\xi, v, c)$$

where R^* is a gyrostatic force.

(c) Assume that for a given value $\tilde{c}$ of c we have $\nabla \Pi^*(0, \tilde{c}) = 0$. In this case for $c = \tilde{c}$ system (3.4) admits the solution $\xi = 0, u = 0$. Clearly system (S) admits the solution

$$\xi = 0, \quad u = 0, \quad \bar{v} = v(0, 0, \tilde{c}). \quad (3.5)$$

Let σ one of the ∞^{n-m} merostatic motions corresponding to (3.5). In [7] it has been proved that if $\Pi^*(\xi, \tilde{c})$ admits a proper minimum in $\xi = 0$, then σ is stable with respect to (ξ, u) , unconditionally to perturbations of the constant c . Moreover, if D is assumed to be completely dissipative ($\langle D, u \rangle \leq 0, \langle D, u \rangle = 0 \iff u = 0$), in [8] it has been proved that σ is asymptotically stable with respect to (ξ, u) , conditionally to perturbations for which $c = \tilde{c}$.

We consider now an application of Theorem 2.2 to mechanical systems with cyclic coordinates. Consider again system (3.1) and its reduced system (3.2). Assume that $\Pi^*(\xi, c)$ admits a proper minimum at $\xi = 0, c = \tilde{c}$ and suppose $Q = (D, 0)$, with D completely dissipative. Hence system (S) admits the solution (3.5) and any merostatic motion σ of (3.1) corresponding to (3.5) is (ξ, u) -asymptotically stable, conditionally to perturbations for which $c = \tilde{c}$.

Consider now a family of perturbed systems of (3.1) of the form

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial u} - \frac{\partial T}{\partial \xi} &= -\nabla \Pi + D(\xi, u) + \Delta(\xi, u, v, c) \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial v} &= 0 \\ \frac{d\xi}{dt} &= u \\ \frac{d\eta}{dt} &= v. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Here we assume $\Delta \in C^1(\Omega \times R^n \times R^{n-m}, R^n)$ such that $\Delta(\xi, u, v, \tilde{c}) = 0$. For $c = \tilde{c}$ system (3.6) coincides with system (3.1), hence it admits the same reduced system (3.4). Assume that $\Pi(\xi, \tilde{c})$ has a proper minimum at $(0, \tilde{c})$.

Consider now the auxiliary system

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial u} - \frac{\partial T}{\partial \xi} &= -\nabla \Pi + D + \Delta \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial v} &= 0 \\ \frac{d\xi}{dt} &= u \\ \frac{d\eta}{dt} &= v \\ \dot{c} &= 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

and the function

$$G(\xi, u, \lambda) = \sum_{\alpha=m+1}^n \left(\frac{\partial T^*}{\partial v_\alpha} - \tilde{c}_\alpha \right)^2 + \sum_{\alpha=m+1}^n (c_\alpha - \tilde{c}_\alpha)^2, \quad (3.8)$$

where in T^* we have used the function $v(\xi, u, \tilde{c})$. Clearly G is a first integral of (3.7) and the set Γ' coincides with the set $\left\{ (\xi, u, c) : \frac{\partial T}{\partial v} = \tilde{c}, c - \tilde{c} = 0 \right\}$.

We may apply to this case our Theorem 2.2 with some slight modifications. Indeed in our case for any choice of ξ, u, c we have v as a function of ξ, u, c that is at least continuous. Hence for any $\varepsilon' \in (0, \gamma)$ there exists $\varepsilon \in (0, \varepsilon')$ such that

$$\|v(\xi, u, c) - \tilde{v}\| < \varepsilon' \quad \text{for} \quad \|(\xi, u)\| < \varepsilon \quad \text{and} \quad \|c - \tilde{c}\| < \varepsilon.$$

Moreover, relatively to $\delta_1(\varepsilon)$ we may find $\tilde{\delta}(\varepsilon) \in (0, \frac{1}{4}\delta_1(\varepsilon)\exp(-kt))$ and $\delta_2(\varepsilon) \in (0, \varepsilon)$ such that

$$\|v(\xi, u, c) - v(\xi^*, u^*, c^*)\| < \frac{1}{4}\delta_1 \exp(-kt)$$

for any $(\xi, u, c), (\xi^*, u^*, c^*) \in \beta(\varepsilon)$ with $\|(\xi, u) - (\xi^*, u^*)\| < \tilde{\delta}$ and $\|c - c^*\| < \delta_2$. Moreover we notice that $(\xi(t), u(t))$ does not depend on η . Hence the r.h.s of (3.7) is Lipschitz continuous on (ξ, η, u, v) uniformly in (η, v) , for every c . Moreover, for the observation at the end of Section 2, we do not need the boundedness of the (ξ, u) -component of the solutions of (3.7). Since on the set Γ we have (ξ, u) -iperasymptotic stability with respect to (η, v) , we may use from now on the proof of Theorem 2.2 and Corollary 2.1. Hence we may conclude that any merostatic motion σ of (3.1) is x -ipertotally stable with respect to y and to the set of perturbations

$$U = \left\{ \begin{array}{l} \Delta \in C^1(\Omega \times R^n \times R^{n-m}, R^n) : \Delta_\alpha \equiv 0, \alpha = m+1, \dots, n \\ \text{and } \Delta_i(\xi, u, v, \tilde{c}) \equiv 0, i = 1, \dots, m \end{array} \right\}$$

with $x = (\xi, u)$, $y = (\eta, v)$.

References

- [1] D. Aeyels, R. Sepulchre, Stability for dynamical systems with first integrals: a topological criterion, *Systems and Control Letters*, North-Holland, **19** (1992), 461-465.
- [2] N.P. Bathia, G.P. Szegö, *Stability theory of dynamical systems*, Springer Verlag (1970).
- [3] P. De Leenhear, D. Aeyels, Brief paper "Stabilization of positive systems with first integrals", *Automatica* **28** (2002), 1583-1589.

- [4] P. Habets, C. Risito, Stability criteria for systems with first integrals generalizing theorems of Routh and Salvadori, in "Equations différentielles nonlinéaires", ed. P. Janssen, J. Mawhin and N. Rouche, Hermann, Paris (1973), 570-580.
- [5] K. Peiffer, A stability criterion for periodic systems with first integrals, Rend. Sem. Mat. Univ. Padova, **92** (1994), 165-178.
- [6] I.G. Polushin, Stabilization of invariant tori in Hamiltonian systems under persistently acting disturbances. Internat. J. Robust Nonlinear Control **11** (2001), No. 3, 253-265.
- [7] L. Salvadori, Un'osservazione su un criterio di stabilità del Routh, Rend. Acc. Sci.Fis.Mat.Nat., Napoli, **20** (1953), 269-275.
- [8] L. Salvadori, Sulla stabilità del movimento, Le Matematiche, XXIV (1969), 218-239.
- [9] L. Salvadori, F. Visentin, First integrals and stability properties, Math. Japonica **49**, No. 1 (1999), 1-7.

Sharp weak-type inequalities for the Maximal Operator on $L^p(\mathbb{R}, wdx)$

Nota di Teresa Alberico

Presentata dal Socio Carlo Sbordone
(Adunanza del 6 maggio 2005)

1 INTRODUCTION

Let ω be an A_p weight on $\mathbb{R}^n$ ($p > 1$), that is a non negative locally integrable function on $\mathbb{R}^n$, for which there exists $K \geq 1$ such that

$$(1.1) \quad \int_I \omega(x) dx \left(\int_I \omega^{-\frac{1}{(p-1)}}(x) dx \right)^{p-1} \leq K$$

for all closed cubes $I \subset \mathbb{R}^n$ (here we indicate by $\int_I \omega(x) dx$ or by ω_I the mean value $\frac{1}{|I|} \int_I \omega(x) dx$, $|E|$ being the Lebesgue measure of a measurable set $E \subset \mathbb{R}^n$). We say ω is an A_1 - weight if, for all closed cubes $I \subset \mathbb{R}^n$

$$(1.2) \quad \int_I \omega(x) dx \leq K \operatorname{ess\,inf}_I \omega.$$

The smallest K for which (1.1) or (1.2) is true is referred to as the A_p -constant of ω and will be denoted by $A_p(\omega)$. Namely we set, for $p > 1$

$$A_p(\omega) = \sup_I \int_I \omega(x) \left(\int_I \omega^{-\frac{1}{(p-1)}}(x) dx \right)^{p-1}.$$

Let Mf denote the (uncentered) maximal function of $f \in L^1_{loc}(\mathbb{R}^n, \omega dx)$ defined by

$$(1.3) \quad Mf(x) = \sup_{I \ni x} \int_I |f(y)| dy.$$

It is well known that M is a weak-type operator on $L^p(\mathbb{R}^n, \omega dx)$, $p \geq 1$, if ω is an A_p weight [M]. Moreover in [B] the following more precise inequality was established

$$(1.4) \quad \int_{\{Mf > \lambda\}} \omega \leq c(p, n) \frac{A_p(\omega)}{\lambda^p} \|f\|_{L^p(\mathbb{R}^n, \omega)}^p$$

where $c(p, n)$ is a positive constant, depending only on $p \geq 1$ and $n \in \mathbb{N}$. Here we set

$$\|g\|_{L^p(\mathbb{R}^n, \omega)} = \left(\int_{\mathbb{R}^n} |g|^p \omega dx \right)^{\frac{1}{p}}$$

and the dependance on $A_p(\omega)$ is the best possible. Our aim is to prove the following sharp result in one dimension.

Theorem 1. *The best constant $c(p, 1)$ in the inequality (1.4) is $c(p, 1) = 2$.*

In the special case $\omega(x) = 1$ we reobtain a sharp result due to [Be],[GM] and [GK]. In the same spirit of [GK] we actually prove the following weighted double weak type inequality.

Theorem 2. *Let ω be a A_p weight on $\mathbb{R}$, $1 \leq p < \infty$, and assume that $f : \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty)$ belongs to $L_{loc}^p(\mathbb{R}, \omega)$. Then we have, $\forall \lambda > 0$:*

$$(1.5) \quad \int_{\{Mf > \lambda\}} \omega(x) dx + \int_{\{f > \lambda\}} \omega(x) dx \leq \\ \leq \frac{2A_p(\omega) - 1}{\lambda^p} \int_{\{Mf > \lambda\}} f^p \omega(x) dx + \frac{1}{\lambda^p} \int_{\{f > \lambda\}} f^p \omega(x) dx.$$

The inequality is sharp.

Let us now fix a non negative weight v and define for $f \in L_{loc}^1$ the weighted maximal function

$$M_v f(x) = \sup_{I \ni x} \frac{1}{\int_I v(x) dx} \int_I |f(x)| v dx$$

For $q > 1$, let v be a G_q -weight on $\mathbb{R}^n$, that is, for all closed cubes $I \subset \mathbb{R}^n$

$$G_q(v) = \sup_I \left[\frac{\left(\int_I v^q(x) dx \right)^{\frac{1}{q}}}{\int_I v dx} \right]^{q'} < \infty.$$

For $q = \infty$ we define

$$G_{\infty}(v) = \sup_I \frac{\operatorname{ess\,sup} v}{\int_I v \, dx}$$

In Section 3 we will find the best constant in the corresponding weak estimates on $L^p(\mathbb{R}, dx)$ for M_v under the assumptions $G_q(v) < \infty$, $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$.

2 THE HARDY LITTLEWOOD MAXIMAL FUNCTION AND A_p WEIGHTS

We begin with the

Proof. of Theorem 2: Fix $\lambda > 0$ and set

$$E_{\lambda} = \{x : Mf(x) > \lambda\}$$

we may assume that $\int_{\{f > \lambda\}} \omega(x) dx = \omega(\{f > \lambda\}) < \infty$. For any $x \in E_{\lambda}$ there exists an interval I_x containing x such that

$$(2.1) \quad \int_{I_x} f(y) dy > \lambda.$$

By Lindelöf's theorem there exists a countable subcollection $\{I_j\}$ of $\{I_x\}$ such that

$$\bigcup_{j \in \mathbb{N}} I_j = \bigcup_{x \in E_{\lambda}} I_x.$$

As in [G-K], define for $m \in \mathbb{N}$

$$F^m = \bigcup_{j=1}^m I_j.$$

By lemma 4.4 in [G] there exist two subcollections of $\{I_j : j = 1, 2, \dots, m\}$, S_1 and S_2 such that

$$F^m = \left(\bigcup_{j \in S_1} I_j \right) \cup \left(\bigcup_{j \in S_2} I_j \right) = F_1 \cup F_2$$

and $I_k \cap I_j = \emptyset$ if $j, k \in S_1$ or if $j, k \in S_2$. For $i = 1, 2$ we have, by (2.1)

$$(2.2) \quad \omega(F_i) = \sum_{j \in S_i} \omega(I_j) < \frac{1}{\lambda^p} \sum_{j \in S_i} \omega(I_j) \left(\int_{I_j} f(x) dx \right)^p.$$

Using Hölder inequality we have

$$\begin{aligned}\omega(F_i) &\leq \frac{1}{\lambda^p} \sum_{j \in S_i} \frac{\omega(I_j)}{|I_j|^p} \int_{I_j} f^p(x) \omega dx \left[\int_{I_j} \omega^{-\frac{1}{p-1}} dx \right]^{p-1} = \\ &= \frac{1}{\lambda^p} \sum_{j \in S_i} \frac{\omega(I_j)}{|I_j|^p} \left[\int_{I_j} \omega^{-\frac{1}{p-1}} dx \right]^{p-1} \int_{I_j} f^p \omega dx \leq \\ &\leq \frac{1}{\lambda^p} A_p(\omega) \sum_{j \in S_i} \int_{I_j} f^p \omega dx\end{aligned}$$

by the assumption $A_p(\omega) < \infty$. Since the intervals I_j for $j \in S_i$ are pairwise disjoint we deduce

$$(2.3) \quad \omega(F_i) \leq \frac{A_p(\omega)}{\lambda^p} \int_{F_i} f^p \omega dx \quad \text{for } i = 1, 2.$$

Therefore

$$\begin{aligned}(2.4) \quad \omega(F^m) + \omega(F_1 \cap F_2) &= \omega(F_1) + \omega(F_2) \leq \\ &\leq \frac{A_p(\omega)}{\lambda^p} \int_{F_1} f^p \omega dx + \frac{A_p(\omega)}{\lambda^p} \int_{F_2} f^p \omega dx = \\ &= \frac{A_p(\omega)}{\lambda^p} \int_{F^m} f^p \omega dx + \frac{A_p(\omega)}{\lambda^p} \int_{F_1 \cap F_2} f^p \omega dx.\end{aligned}$$

By mean of the inequality [G-K]

$$(2.5) \quad \frac{1}{\lambda^p} \int_{F_1 \cap F_2} f^p \omega dx + \omega(\{f > \lambda\}) \leq \frac{1}{\lambda^p} \int_{\{f > \lambda\}} f^p \omega dx + \omega(F_1 \cap F_2)$$

using (2.4) and (2.5), we deduce that

$$\omega(F^m) + \omega(\{f > \lambda\}) \leq \frac{A_p(\omega)}{\lambda^p} \int_{F^m} f^p \omega dx + \frac{1}{\lambda^p} \int_{\{f > \lambda\}} f^p \omega dx + \frac{A_p(\omega) - 1}{\lambda^p} \int_{E_\lambda} f^p \omega dx.$$

Since F^m is an increasing sequence of measurable sets whose union is E_λ , we get (1.6) letting $m \rightarrow \infty$. Since inequality (1.6) reduces for $\omega = 1$ to inequality (2.1) in [GK], it is sharp. $\square$

Theorem 1 is a simple consequence of Theorem 2 as for as we note that $\{f > \lambda\} \subset \{Mf > \lambda\}$.

3 THE WEIGHTED MAXIMAL FUNCTION WITH G_q WEIGHTS

The counter part of Theorem 2 in the setting of weighted maximal operator acting on unweighted space is the following Theorem 3. Our aim is to prove the following sharp form of weak type property of M_v on $L^p(\mathbb{R})$.

Theorem 3. *Let $1 \leq p, q \leq \infty$, if $G_q(v) < \infty$ and $f \in L^p(\mathbb{R})$, $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$, then, for any $\lambda > 0$*

$$(3.1) \quad |\{M_v f > \lambda\}| \leq \frac{2G_q(v)}{\lambda^p} \|f\|_{L^p(\mathbb{R})}^p$$

The inequality is sharp.

Similarly as in Section 2 we first prove the following double weak type inequality.

Theorem 4. *Let $G_q(v) < \infty$ and $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$. Then*

$$(3.2) \quad |\{M_v f > \lambda\}| + |\{f > \lambda\}| \leq \frac{2G_q(v) - 1}{\lambda^p} \int_{\{M_v f > \lambda\}} f^p(x) dx + \frac{1}{\lambda^p} \int_{\{f > \lambda\}} f^p(x) dx$$

Proof. Fix $\lambda > 0$ and set

$$E_\lambda = \{x : M_v f(x) > \lambda\}.$$

For any $x \in E_\lambda$ there exists an interval I_x containing x such that

$$(3.3) \quad \frac{1}{v(I_x)} \int_{I_x} f(y)v(y)dy > \lambda.$$

By Lindelöf's theorem, there exists a countable subcollection $\{I_j\}$ of $\{I_x\}$ such that

$$\bigcup_{j \in \mathbb{N}} I_j = \bigcup_{x \in E_\lambda} I_x.$$

Define for $m \in \mathbb{N}$

$$F^m = \bigcup_{j=1}^m I_j.$$

Then, there exist two subcollections of $I_j : j = 1, 2, \dots, m$, S_1 and S_2 such that

$$F^m = \left(\bigcup_{j \in S_1} I_j \right) \cup \left(\bigcup_{j \in S_2} I_j \right) = F_1 \cup F_2$$

and $I_k \cap I_j = \emptyset$ if $j, k \in S_1$ or if $j, k \in S_2$. For $i = 1, 2$ we have, applying Hölder's inequality

$$\begin{aligned}
 |F_i| &= \sum_{j \in S_i} |I_j| < \frac{1}{\lambda^p} \sum_{j \in S_i} |I_j| \left(\frac{1}{v(I_j)} \int_{I_j} f v dx \right)^p \leq \\
 &\leq \frac{1}{\lambda^p} \sum_{j \in S_i} \frac{|I_j|}{v(I_j)^p} \int_{I_j} |f|^p dx \left(\int_{I_j} |v|^q dx \right)^{\frac{p}{q}} = \\
 &= \frac{1}{\lambda^p} \sum_{j \in S_i} \left[\frac{\left(\int_{I_j} |v|^q dx \right)^{\frac{1}{q}}}{\int_{I_j} v dx} \right]^p \int_{I_j} |f|^p dx \leq \frac{G_q(v)}{\lambda^p} \int_{F_i} f^p dx.
 \end{aligned}$$

Hence we obtain

$$|F_i| \leq \frac{G_q(v)}{\lambda^p} \int_{F_i} f^p dx.$$

Therefore

$$\begin{aligned}
 (3.4) \quad |F^m| + |F_1 \cap F_2| &= |F_1| + |F_2| \leq \\
 &\leq \frac{G_q(v)}{\lambda^p} \int_{F_1} f^p dx + \frac{G_q(v)}{\lambda^p} \int_{F_2} f^p dx = \\
 &= \frac{G_q(v)}{\lambda^p} \int_{F^m} f^p dx + \frac{G_q(v)}{\lambda^p} \int_{F_1 \cap F_2} f^p dx.
 \end{aligned}$$

By mean of the inequality [GK]

$$(3.5) \quad \frac{1}{\lambda^p} \int_{F_1 \cap F_2} f^p dx + |\{f > \lambda\}| \leq \frac{1}{\lambda^p} \int_{\{f > \lambda\}} f^p dx + |F_1 \cap F_2|.$$

using (3.4) and (3.5), we deduce

$$\begin{aligned}
 &|F^m| + |F_1 \cap F_2| + \frac{1}{\lambda^p} \int_{F_1 \cap F_2} f^p dx + |\{f > \lambda\}| \leq \\
 &\leq \frac{G_q(v)}{\lambda^p} \int_{F^m} f^p dx + \frac{G_q(v)}{\lambda^p} \int_{F_1 \cap F_2} f^p dx + \frac{1}{\lambda^p} \int_{\{f > \lambda\}} f^p dx + |F_1 \cap F_2|.
 \end{aligned}$$

Therefore

$$|F^m| + |\{f > \lambda\}| \leq \frac{2G_q(v) - 1}{\lambda^p} \int_{F^m} f^p(x) dx + \frac{1}{\lambda^p} \int_{\{f > \lambda\}} f^p dx.$$

Since F^m is an increasing sequence of measurable sets whose union is E_λ , we get (3.1) letting $m \rightarrow \infty$. $\square$

4 THE EXACT CONTINUATION OF THE WEAK-TYPE PROPERTY

In this section we will take advantages of well known continuation properties of A_p and G_q classes. Namely, it goes back to Muckenhoupt [M] (resp. to Gehring [Ge]) that, a A_2 weight w belongs also to $A_{2-\varepsilon}$ for ε sufficiently small (resp. a G_2 weight v belongs also to $G_{2+\eta}$ for η sufficiently small).

Sharp results of these types were recently obtained in the one-dimensional case.

Theorem 5. [K] *Let $\omega : \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty[$ be a weight such that $A_2(\omega) = A < \infty$. Define for $1 + \sqrt{\frac{A-1}{A}} < s \leq 2$,*

$$(4.1) \quad \psi(s) = \frac{1}{s-1} [1 - A(2-s)s].$$

Then $A_s(\omega) < \infty$ for any s in such a range and

$$(4.2) \quad A_s(\omega) \leq \frac{A}{\psi(s)}.$$

The result is sharp.

Theorem 6. [DS] *Let $v : \mathbb{R} \rightarrow [0, \infty[$ be a weight such that $G_2(v) = B < \infty$. Define for $2 \leq r < 1 + \sqrt{\frac{B}{B-1}}$,*

$$(4.3) \quad \varphi(r) = r - G_r(v)(r-2) \frac{r^2}{(r-1)^2}.$$

Then $G_r(v) < \infty$ for any r in such a range and

$$(4.4) \quad G_r(v)^{\frac{2}{r-2}} \leq \frac{2B}{\varphi(r)}.$$

From our results, Theorem 5 and Theorem 6 we deduce the exact continuation of the weak type properties for M and M_v .

Proposition 4.1. *Let $A_2(\omega) = A < \infty$; then for $1 + \sqrt{\frac{A-1}{A}} < s \leq 2$ we have*

$$\int_{\{Mf > \lambda\}} \omega \leq \frac{2A}{\lambda^s \psi(s)} \|f\|_{L^s(\mathbb{R}, \omega)}^s$$

where $\psi(s)$ is as in (4.1).

Proposition 4.2. *Let $G_2(v) = B < \infty$; then for $2 \leq r < 1 + \sqrt{\frac{B}{B-1}}$ we have*

$$|\{M_v f > \lambda\}| \leq \frac{2}{\lambda^r} \left[\frac{2B}{\varphi(r)} \right]^{\frac{r'}{2}} \|f\|_{L^r(\mathbb{R})}^r$$

where $\varphi(r)$ is as in (4.3).

References

- [Be] Bernal, A. (1989) *A note on the one-dimensional maximal function*, Proc. Royal. Soc. of Edinburgh, 111A, pp. 325-328.
- [B] Buckley, S. (1993) *Estimates for operator norms on weighted space and reverse Jensen inequalities*, Trans. Amer. Math. Soc. Volume **340**, numero 1, 253-257.
- [DS] D'Apuzzo, L. and Sbordone, C. (1990) *Reverse Holder Inequalities. A sharp result*, Rend. di Matematica, (7) 10, pp. 357-366.
- [G] Garnett, J. (1981) *Bounded analytic functions*, Pure and Applied Mathematics, Academic Press.
- [Ge] Gehring, F. W. (1973) *The L^p -integrability of the partial derivatives of a quasiconformal mapping*, Acta Math., 130, pp. 265-277.
- [GK] Grafakos, L. and Kinnunen, J. (1998) *Sharp inequalities for maximal functions associated with general measures*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. 128A, no. 4, pp. 717-723.
- [GM] Grafakos, L. and Montgomery-Smith, S. (1996) *Best constants for uncentred maximal functions*, Bull. London Math. Soc. 29, pp. 60-64.
- [K] Korenovskii, A.A. (1992) *The exact continuation of a Reverse Holder Inequality and Muckenhoupt's conditions*, Math. Notes, 52 (5-6), pp. 1192-1201.
- [Mu] Muckenhoupt, B. (1972) *Weighted norm inequalities for the Hardy maximal function*, Trans. Amer. Math. Soc. 165, pp. 270-226.

Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie.

Nota I. Immobilizzazione di Bario e di Cromo

R. Sersale e G. Frigione

Presentata dal Socio Riccardo Sersale
(Adunanza del 10 giugno 2005)

Parole chiave: Bario, Cemento d'alto forno, Cemento Portland, Cemento pozzolanico, Cromo, Rifiuti urbani, Scoria d'alto forno, Solidificazione/Stabilizzazione.

Key words: Barium, Blast Furnace Cement, Blast Furnace Slag, Chromium, Municipal Wastes, Portland cement, Pozzolanitic cement, Solidification/Stabilization.

Riassunto - Considerato che il cemento Portland è il più impiegato nei trattamenti di solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici presenti nelle ceneri dei rifiuti solidi urbani, abbiamo creduto interessante valutare l'attitudine all'inertizzazione di tali cationi anche da parte di altri leganti. Abbiamo perciò preparato matrici costituite da sola scoria d'alto forno granulata e macinata, attivata con alcali od impastata con sola acqua, da cemento d'alto forno ad alto contenuto di scoria e da cemento pozzolanico. Come termine di riferimento abbiamo impiegato il cemento Portland ordinario. Il comportamento di ciascun legante è stato valutato mediante rilevamento del rilascio di bario e di cromo, rispettivamente, contenuti nelle ceneri di rifiuti solidi urbani, inglobati in malte, sospese per 10 e 60 giorni in acqua deionizzata. Il complesso dei dati raccolti, mediante analisi di aliquote di liquido in spettrometria ad emissione ottica, ha assegnato al legante di scoria d'alto forno attivata con alcali, od impastata con sola acqua, la migliore attitudine a trattenere il Bario ed il Cromo inglobati nelle matrici.

Summary - Considering that the most commonly used medium in the solidification/ stabilization process of toxic cations, present in the ashes coming from municipal wastes, is the Portland cement, this paper investigates the capability of other binders for immobilizing such cations. Matrices made with finely ground granulated blast furnace slag, alkali activated or mixed with water alone, with high-slag blastfurnace cement and with pozzolanitic cement, have also been prepared. Reference has been ordinary Portland cement. The behaviour of each binder has been assessed through survey of the barium and chromium leachability, respectively, present in the ashes, enclosed in mortars and settled 10 and 60 days in deionized water. All the clues taken together, through spectrometric optical emission analyses of water samples, revealed that blastfurnace slag, alkali activated or mixed only with water, appears the best way for immobilizing barium and chromium included in the matrices.

Premessa

L'impiego di matrici cementizie per ospitare inquinanti metallici è divenuta una pratica comune in molti Paesi industrializzati. Isolare dall'ambiente ceneri di rifiuti urbani, tossiche, inglobandole in sistemi cementizi attraverso processi di solidificazione/stabilizzazione (S/S) per mitigare il loro impatto sull'ambiente, costituisce oggi una tematica particolarmente coltivata (1).

Poiché la maggior parte dei cationi metallici è relativamente insolubile od anfotera in soluzioni moderatamente alcaline, il cemento generalmente riduce la loro mobilità (2). In aggiunta all'effetto dovuto al pH, sussistono interazioni specifiche fra componenti del sistema cemento ed ioni presenti nelle ceneri dei rifiuti.

L'effetto combinato della S/S, impedisce infatti agli inquinanti di migrare nell'ambiente, immobilizzandoli fisicamente o legandoli chimicamente a costituenti del cemento. L'inquinante può, infatti, seguire una o più delle seguenti vie: adsorbimento, chemisorzione, precipitazione, scambio ionico, complessazione con la superficie delle particelle di cemento idratate, micro-incapsulamento, incorporazione chimica nel sistema cementizio idrato (3). In appropriate condizioni possono aver luogo anche altri fenomeni, quali ad esempio la sostituzione isomorfa. A parità di dimensioni e di carica, nella struttura cristallina un elemento ne può sostituire un altro, così come gruppi di atomi formanti ioni di pari dimensione e carica..

Il mezzo più comune, impiegato nella S/S, è il cemento Portland (Tipo I)(4). Una delle sue più importanti proprietà, che consente lo sviluppo di meccanismi di immobilizzazione di rifiuti tossici, è rappresentata dall'attitudine ad intrappolare specie ioniche nel reticolo delle fasi idrate del clinker, o formare soluzioni solide con fasi più solubili durante il processo d'idratazione. È il caso del gelo C-S-H, nel quale si distribuiscono ioni tossici. Le fasi AFm (monosolfoalluminato di calcio: idrocalumite) ed AFt (Trisolfoalluminato di calcio: ettringite), la katoite $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8]$ (5), una fase cubica, più stabile, che si origina per conversione dell'ettringite per trattamento a 100°C , possono invece intrappolare una gran varietà di specie ioniche, grazie alle caratteristiche microstrutturali. Gli idrati cristallini sono ritenuti favorevoli alle reazioni di sostituzione cristallochimica, l'ettringite essendo probabilmente l'esempio più eclatante. Essa funziona infatti come ospitante di un gran numero di ioni presenti nelle ceneri dei rifiuti, attraverso sostituzione cristallochimica in entrambe le sezioni colonnari e canaliformi della sua struttura (4). Ioni disponibili per la sostituzione sono: Ca^{+2} , Al^{+3} , SO_4^{-2} , OH^- . Il C-S-H criptocristallino isola ioni e sali presenti nelle ceneri attraverso una pluralità di meccanismi che includono: assorbimento, mescolamento con altre fasi, sostituzione nei siti interstrato.

Sulla base di tali risultanze è stata valutata l'immobilizzazione di una pluralità di specie chimiche tossiche, presenti nelle ceneri dei rifiuti solidi urbani. At-

tenzione è stata dedicata a: bario, arsenico, cadmio, cobalto, rame, nichel, piombo, vanadio, zinco, con risultati significativi.

L'incenerimento dei rifiuti genera una cenere, la cui collocazione può presentare seri problemi ambientali ed ecologici, poiché contiene alte quantità di elementi tossici, rapidamente rilasciabili. È desiderabile pertanto condizionare tali ceneri, prima dello smaltimento, per immobilizzare il contenuto di specie tossiche.

Poiché a tale scopo è stato principalmente impiegato il cemento Portland (4), abbiamo ritenuto interessante valutare il grado di immobilizzazione delle specie tossiche più comunemente contenute nelle ceneri di rifiuti solidi urbani, in matrici cementizie costituite da: scoria d'alto forno granulata e macinata, impastata, da sola, con acqua o con soluzione di silicato sodico (rapporto $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,0$), rispettivamente. Abbiamo altresì utilizzato matrici costituite da: - cemento d'alto forno tipo III/B EN 197-1 (70% di scoria, 30% di clinker + gesso); - cemento pozzolanico tipo IV/B EN 197-1 (50% di pozzolana, 50% di clinker + gesso); nonché un cemento Portland tipo I EN 197-1 (94% clinker, 6% gesso). La medesima scoria granulata è stata impiegata per tutte le matrici che ne contengono.

Il grado di immobilizzazione è stato valutato attraverso la quantità delle varie specie ioniche rilasciate dalle singole matrici cementizie solidificate. È stata adottata la procedura caratteristica di lisciviazione della tossicità (T C L P), raccomandata dall'Agenzia di Protezione Ambientale degli U.S.A. (EPA) (6).

Sulla base di differenti prove di lisciviabilità, molti ricercatori hanno ritenuto la diffusione il meccanismo dominante che governa le caratteristiche di lisciviabilità delle diverse specie ioniche dalla matrice cementizia solidificata, contenente ceneri di rifiuti solidi urbani.

Numerosi fattori influenzano la cessione dell'elemento tossico dalla matrice. Essi includono: il sistema legante, la forma del rifiuto, l'alcalinità, il rapporto superficie / volume, la porosità, la composizione del lisciviante, il rapporto volume del lisciviante / rifiuto (7). La velocità di lisciviazione dipende dal singolo elemento e dalla durata della prova.

Nel rispetto di tali indicazioni, diamo conto, in questa Nota, dei risultati conseguiti, valutando l'attitudine delle matrici cementizie innanzi riportate all'immobilizzazione del bario e del cromo.

Parte sperimentale

Con i cementi innanzi indicati sono stati preparati provini di malta di dimensioni $16 \times 4 \times 4$ cm, seguendo le indicazioni della Norma EN 196-1. Le caratteristiche chimiche e fisiche dei materiali impiegati sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1 - Caratteristiche dei leganti utilizzati (le specie chimiche sono in %).

MATERIALE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₃	S.S. Blaine m ² /kg
Scoria granulata	36.9	11.0	0.7	42.3	6.1	0.3	–	380
Cemento Tipo I	21.0	5.6	3.2	63.2	1.6	0.9	3.2	375
Cemento Tipo III/B							2.4	395
Cemento Tipo IV/B							3.0	426

Ciascun provino di malta è stato confezionato con aggiunta del 10% di cenere di rifiuti solidi urbani, rispetto al cemento. La cenere, proveniente da un inceneritore del Nord Italia, è stata macinata preventivamente fino a passare completamente al setaccio con maglie da 1 mm. Il rapporto cemento / sabbia della malta era pari a 0,37. Il rapporto acqua / (cemento + cenere) era pari a 0,50, considerando, in ambedue i casi, la cenere come legante.

I provini sono stati stagionati in ambiente con U.R. superiore al 99% per 24 ore. Successivamente, estratti dalle forme, sono stati posti in un involucro di plastica, così da permettere il regolare decorso dell'idratazione, senza perdite di cationi tossici per essudazione, e mantenuti in tali condizioni per 28 giorni.

Al termine, ciascun provino, del peso di $g\ 560 \pm 5$, è stato liberato dell'involucro e sospeso in un contenitore ripieno di 2,9 litri di acqua deionizzata, il cui battente superava di 10 cm la superficie del provino. La superficie di scambio era pari a $288\ cm^2$.

Al fine di stabilire quanto giuochi la permeabilità della matrice sul rilascio dei vari cationi, terminata la stagionatura, un secondo provino è stato ridotto a granulato passante al setaccio con maglie da mm 2 e posto, sempre in quantità pari a $g\ 560 \pm 5$, nello stesso volume di acqua deionizzata.

Una volta al giorno, i contenitori sono stati posti in agitazione per alcuni minuti. Trascorsi 10 e 60 giorni, rispettivamente, sono stati prelevati campioni di acqua di dilavamento ed analizzati con spettrometro Perkin - Elmer IPC ad emissione ottica, con scansione CCD Dual View.

Il contenuto di cationi tossici della cenere di rifiuti solidi urbani utilizzata per la sperimentazione, rilevato portando in soluzione la cenere con una miscela acida nitrico - cloridrica, compare in Tabella 2.

Tabella 2 - Metalli pesanti presenti nella cenere di rifiuti solidi urbani utilizzata, ritenuti dall'EPA i principali inquinanti. (ppm)

As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
10	1500	31	200	400	3000	400	2800	15	3200

Non è stato possibile determinare il solo contenuto di mercurio, per effetto della nota, forte interferenza di questo metallo con il rame. È però opinione accreditata che il mercurio non reagisca con le fasi del cemento e risulti fisicamente inglobato come HgO (4).

In questa prima Nota riferiamo sui risultati, opportunamente diagrammati, relativi all'immobilizzazione del bario e del cromo, inglobati nelle singole matrici. Gli altri cationi riportati in Tabella 2, saranno oggetto di note successive.

È stata anche preparata una serie di provini nei quali il contenuto totale di cenere è stato sostituito da sabbia silicea ($\text{SiO}_2 > 99,5\%$). Ciò al fine di conoscere il tenore di cationi inquinanti rilasciati dai singoli leganti impiegati nella confezione delle matrici. Anche questa volta le medesime determinazioni sono state condotte sia a partire dai provini coerenti, sia dai loro prodotti di macinazione. I tenori di bario e di cromo rilasciati sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3 - Ba e Cr rilasciato dalle matrici ($\text{ppm} \times 10^{-4}$)

LEGANTE	Ba	Cr
Scoria impastata con solo acqua	1142	< 10
Scoria impastata con soluzione alcalina	274	<10
Cemento Tipo I	1758	30
Cemento III/B	1484	< 10
Cemento IV/B	639	20

L'efficacia dell'immobilizzazione dei metalli pesanti è fortemente correlata alla microstruttura della matrice indurita, particolarmente alla distribuzione delle dimensioni dei pori ed alla porosità. A questo scopo è stata determinata la distribuzione delle dimensioni dei pori nei provini confezionati con i vari leganti addizionati con sabbia silicea. Le determinazioni sono state effettuate con apparecchiatura Micromeritics Autopore 9400, con le seguenti condizioni operative: peso del campione g $0,5 \div 1$; head pressure psia 44500; mercury filling pressure psia 0,55.

Distribuzione della dimensione dei pori

Le Figure 1 e 2 mostrano la distribuzione delle dimensioni dei pori nelle diverse malte, rispettivamente, mentre la Tabella 4 riporta le porosità totali.

Si osserva che la matrice confezionata con il cemento Tipo III/B, contenente scoria, ha un contenuto molto più elevato di pori fini rispetto a tutte le altre. La

matrice confezionata con cemento IV/B, d'altra parte, pone in luce che i suoi pori sono più affinati, rispetto alle matrici confezionate con i Tipi III/B e I. Quest'ultima presenta il valore più basso di porosità. La matrice della scoria attivata con alcali ha valori intermedi, sia per quanto attiene alla quantità e dimensioni dei pori, sia per la porosità. La matrice della scoria impastata con acqua presenta elevata macroporosità, tuttavia i pori molto fini ($< 200 \text{ \AA}$) tendono a valori molto piccoli.

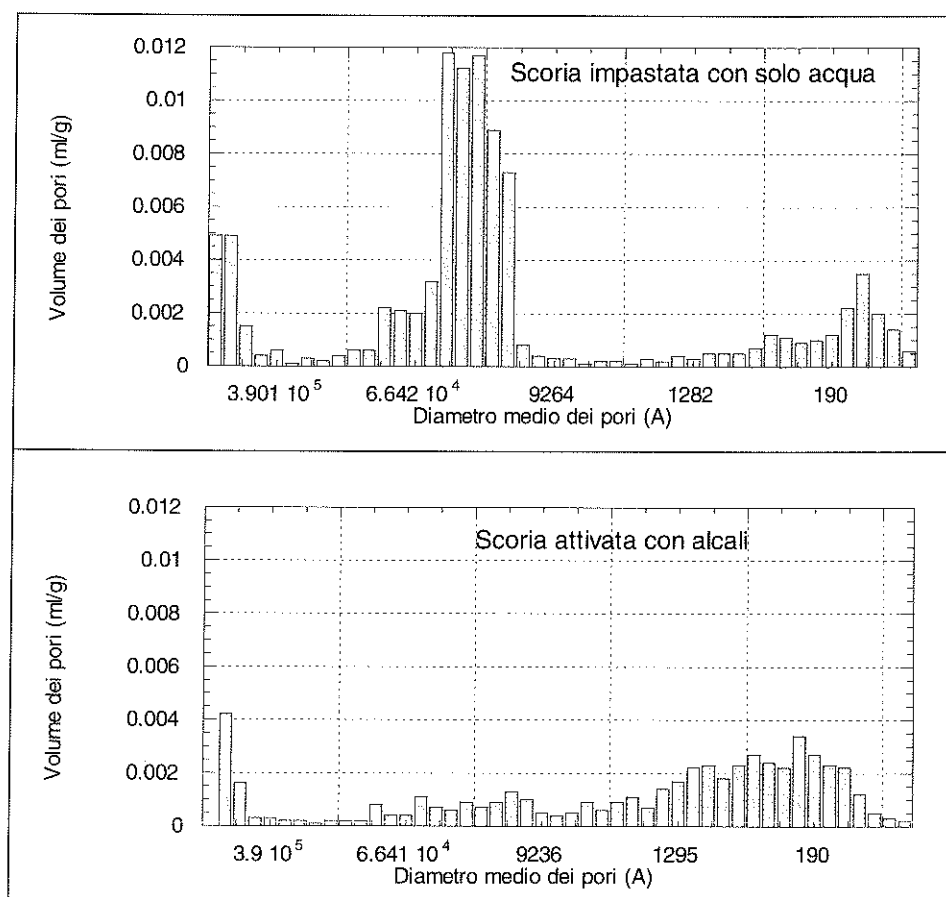


Figura 1 - Distribuzione delle dimensioni dei pori in malte costituite da scoria impastata con la sola acqua e da scoria attivate con alcali, rispettivamente.

Tabella 4 - Porosità totale (%)

Scoria impastata con acqua	Scoria attivata con alcali	Cemento Tipo III/B	Cemento Tipo IV/B	Cemento Tipo I
-------------------------------	-------------------------------	-----------------------	----------------------	-------------------

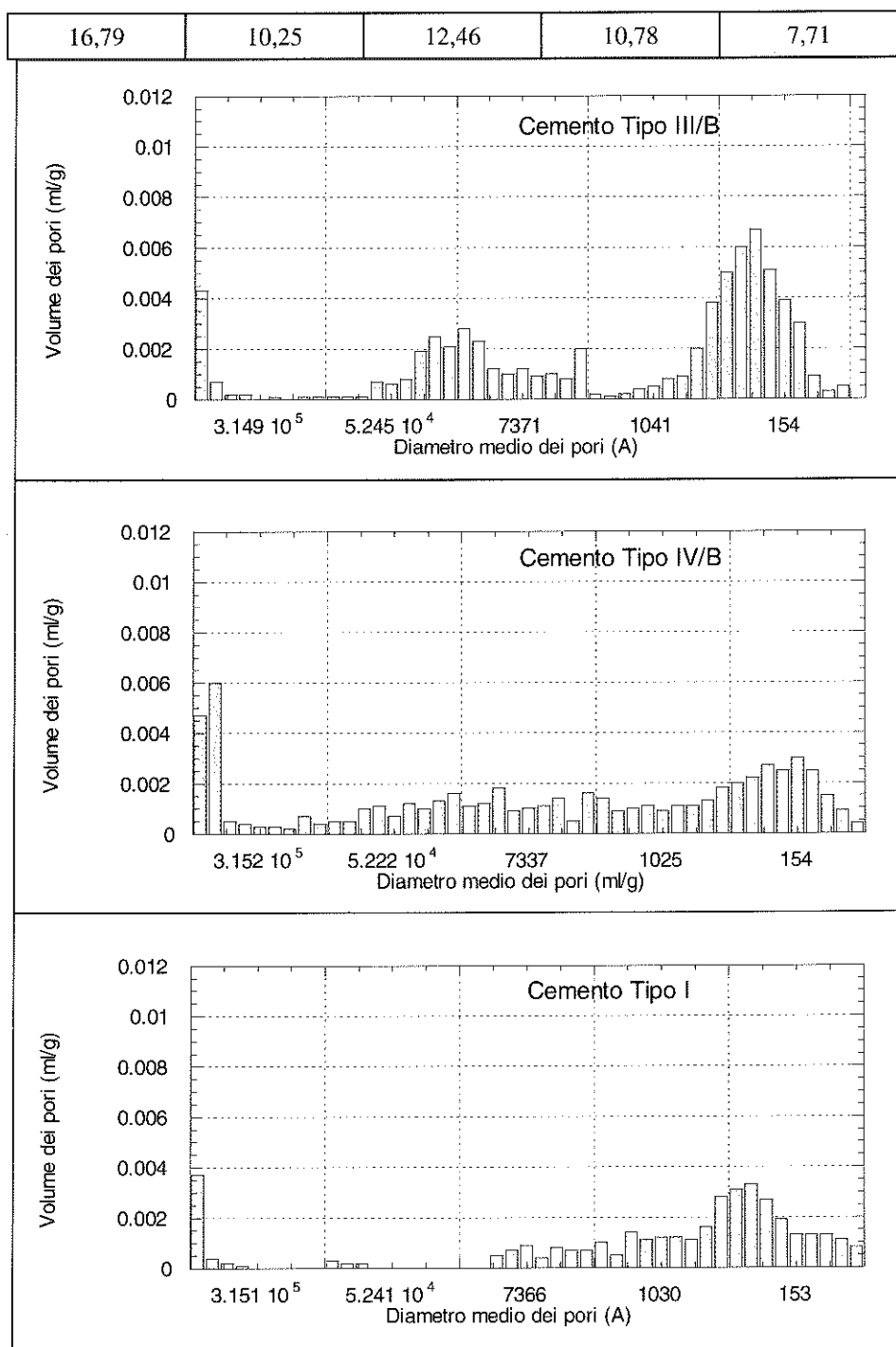


Figura 2 - Distribuzione delle dimensioni dei pori in malte costituite da cementi Tipo III/B, IV/B e I, rispettivamente.

Immobilizzazione del bario

La Figura 3 mostra l'andamento della cessione del bario da parte di provini coerenti e di provini macinati confezionati con scoria d'alto forno, impastata con acqua o con soluzione alcalina, rispettivamente, dopo un soggiorno di 10 e 60 giorni in acqua. Si rileva che il valore più basso del bario dilavato, sia al termine di 10, che di 60 giorni, compete alla scoria impastata con soluzione alcalina.

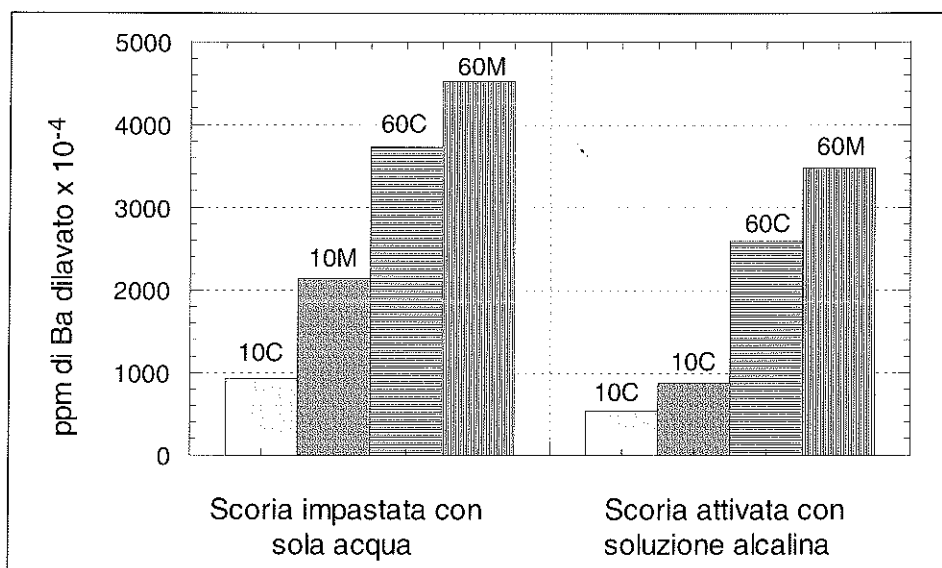


Figura 3 - Cessione di Bario da parte di matrici confezionate con scoria impastata con sola acqua e scoria attivata con alcali, rispettivamente.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.
Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

La cessione del bario da parte dei rispettivi prodotti di macinazione, ripete il medesimo andamento, anche se le quantità dilavate sono, com'è ragionevole, maggiori.

La Figura 4 pone in luce la migliore attitudine ad immobilizzare il bario delle malte confezionate con cementi di miscela, rispetto al cemento Portland, dopo 10 giorni di permanenza in acqua dei provini coerenti. Fra essi, il miglior comportamento spetta al cemento d'alto forno ad alto contenuto di scoria (tipo III/B).

Con riferimento ai loro prodotti di macinazione, l'andamento delle curve, dopo 10 giorni di permanenza in acqua dei granulati, conferma quanto rilevato per i provini coerenti, anche se, com'è ovvio, le quantità di bario dilavato risultano maggiori. Dopo 60 giorni si registrano valori praticamente coincidenti, sia per i provini coerenti, sia per i loro prodotti di macinazione.

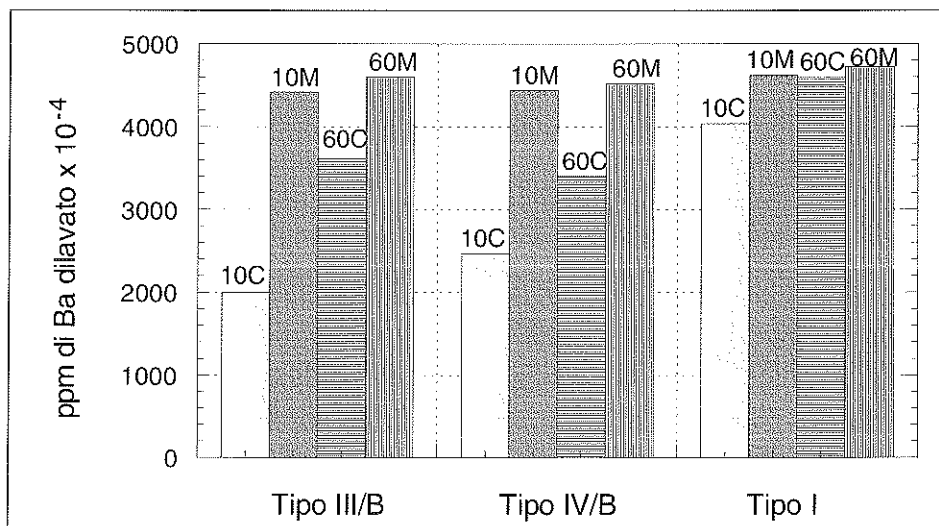


Figura 4 - Cessione di Bario da parte di matrici confezionate con cementi Tipo III/B, Tipo IV/B e Tipo I.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.

Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

È da notare che le matrici di cemento Portland lasciano dilavare rapidamente il bario sia da parte dei provini coerenti, sia dai loro prodotti di macinazione. Nei cementi di miscela, le cui matrici, com'è noto, hanno porosità del gel più fine e quindi sono molto più impermeabili, il bario risulta dilavato dai provini coerenti più lentamente rispetto a quanto dilavato dai prodotti macinati. Il volume dei pori di diametro inferiore $1000 \text{ \AA}$, che in accordo con Deja (8) rappresenta la dimensione critica dei processi di diffusione, è maggiore per il cemento Tipo III/B. Nei suoi pori può trovare alloggio l'ione Ba, anche prescindendo dalla maggiore porosità. Ciò induce a ritenere che il dilavamento del bario dipenda dalla porosità della matrice e, con tutta probabilità, più da un adsorbimento, che da un legame chimico.

Alla luce della distribuzione delle dimensioni dei pori, l'immobilizzazione del bario, in certo qual modo migliore, rilevata per le malte preparate con scoria d'alto forno, attivata con alcali, è almeno in parte attribuibile sia alla composizione, che alla microstruttura della matrice (8). È pertanto verosimile ipotizzare

che anche la composizione delle fasi delle paste di scoria attivata con alcali, esercitano un ruolo determinante sull'immobilizzazione di cationi tossici.

I principali prodotti d'idratazione della scoria attivata con alcali sono costituiti da: silicati di calcio idrati con rapporto $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ 1:1, da allumina in soluzione solida (9), da una fase di tipo idrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]$, da fasi Aft, da idrogranati e zeoliti di formula generale $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con x variabile da 2 a 4.

Per quanto attiene alla scoria impastata con sola acqua, è da notare che il campione in esame, caratteristico della produzione siderurgica italiana, presenta un elevato contenuto di CaO e pertanto, anche se impastato con sola acqua, esibisce una discreta attivazione alcalina e la conseguente produzione di un gel di silicato di calcio molto compatto e poco poroso, come messo anche in evidenza dalla distribuzione delle dimensioni dei pori. Questi ultimi riescono a trattenere il metallo tossico, nonostante l'elevata porosità capillare.

Immobilizzazione del cromo

Le matrici cementizie impiegate per l'immobilizzazione del cromo sono le stesse di quelle impiegate per il bario e l'intera procedura è perfettamente simile.

La Figura 5 mostra che la cessione del cromo inglobato in matrici di scoria impastata con acqua o con soluzione alcalina, rispettivamente, risulta, dopo 10 giorni di permanenza dei provini in acqua deionizzata, molto bassa e praticamente uguale per entrambi gli impasti. Dopo 60 giorni di permanenza in acqua dei provini, i valori sono simili, soltanto con una leggera prevalenza della cessione di cromo da parte dei provini macinati.

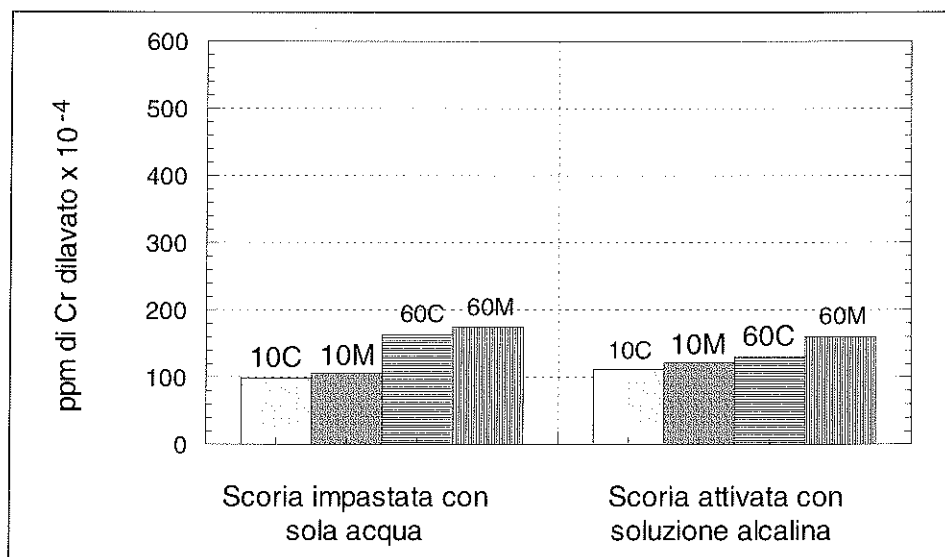


Figura 5 - Cessione di Cromo da parte di matrici confezionate con scoria impastata con sola acqua e scoria attivata con alcali, rispettivamente.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.

Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

Il risultato è in accordo con quello di una recente ricerca (10) che ha posto in luce la più alta efficacia di immobilizzazione del cromo inglobato da parte di matrici di sola scoria d'alto forno. Attraverso la microscopia elettronica a scansione Duchesne e Laforest (10) hanno sostenuto che il cromo veniva uniformemente distribuito nel C-S-H, indipendentemente dal rapporto iniziale acqua-solido. Nelle matrici di cemento Portland, gli ioni cromo venivano invece legati alle fasi idrate calcioalluminose.

La Figura 6 si riferisce alla cessione del cromo da parte di matrici confezionate con cementi di miscela e con Portland, rispettivamente.

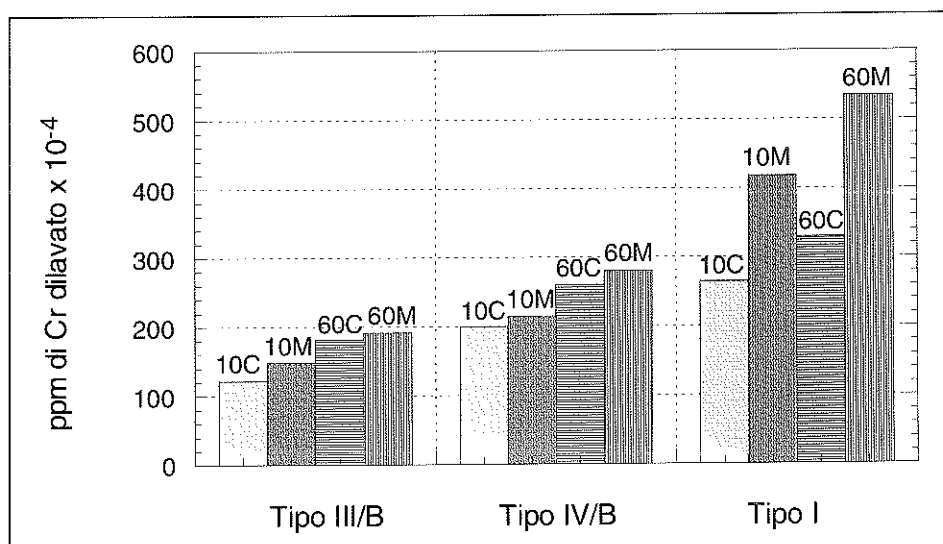


Figura 6 - Cessione di Cromo da parte di matrici confezionate con cementi Tipo III/B, Tipo IV/B e Tipo I.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.

Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

Questa volta, il cemento d'alto forno ad alto contenuto di scoria è quello che denuncia la più bassa cessione di cromo, dopo 10 e 60 giorni di permanenza dei provini in acqua. La cessione più alta compete, invece, alle matrici di cemento Portland.

Questi risultati trovano puntuale riscontro nella vasta bibliografia, che riporta gli studi sulla collocazione prudentiale di rifiuti di cromo provenienti dalla

produzione di leghe metalliche, da processi di cromatura, dalle industrie di pigmenti e dalla concia delle pelli, poiché il limite di tossicità imposto dall'EPA (Agenzia di Protezione Ambientale) è pari a 5 mg/l (11). Si noti che il cromo è un inquinante diffuso, fortemente tossico, teratogeno, mutageno e cancerogeno.

Il cromo contenuto in rifiuti solidi urbani inceneriti si trova spesso concentrato in piccoli noduli, occlusi in particelle più grandi, costituite da silicati ed alluminati di calcio, magnesio e potassio (12).

Mentre l'attivazione delle ceneri volanti con alcali non si rivela idonea alla produzione di matrici che fissano cromo, poiché esso influenza negativamente il processo di attivazione (13), il legante preparato con la sola scoria si è rivelato il più valido all'immobilizzazione del cromo che viene uniformemente distribuito nel C-S-H, indipendentemente dal rapporto iniziale acqua/solido (10). Il suo grado d'immobilizzazione decresce al crescere del rapporto CaO/SiO_2 nel C-S-H (14). Nel C-S-H poco cristallizzato il cromo sostituisce il silicio (15).

Nel cemento d'altoforno, l'aumento del contenuto di scoria, correlato all'alcalinità (16) ed alla presenza di riducenti, favorisce l'immobilizzazione del cromo. Ioni cromo si trovano omogeneamente dispersi nella matrice di silicato di calcio idrato (C-S-H), per effetto di adsorbimento o precipitazione con calcio. L'andamento della lisciviazione appare influenzato dal modo in cui gli ioni metallici si trovano incorporati nella matrice cementizia (17).

Il cromo nelle soluzioni acquose si trova in due stati di ossidazione [Cr(III)] e [Cr(VI)]. Nelle soluzioni alcaline il cromo esavalente si trova principalmente come CrO_4^{2-} (18) e può sostituire SO_4^{2-} nel composto AFm che è la fase solfatica finale nelle paste di cemento Portland. Entrambi l'idrocalumite e l'ettringite permettono la sostituzione ionica di Cr^{+3} al posto di SO_4^{2-} .

I cementi Portland e quelli a base di scoria d'alto forno permettono l'immobilizzazione sia fisica, che chimica, del cromo. Le matrici di cemento d'alto forno risultano più idonee a trattenere il cromo contenuto nella cenere dei rifiuti, poiché ne determinano la riduzione da esavalente a trivalente e lo collocano nella soluzione dei pori, anche allo stato di completa carbonatazione (19). Tale considerazione è in accordo con quanto mostrato in Figura 4. La matrice di cemento Portland macinata consente infatti il dilavamento di una maggiore aliquota di cromo rispetto alla matrice coerente, laddove i cementi di miscela ne consentono un dilavamento estremamente più modesto.

Conclusioni

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che il legante di sola scoria d'alto forno, granulata, attivata con soluzione alcalina, od impastata con acqua, si rivela il più idoneo a confezionare matrici atte ad immobilizzare bario e cromo contenuti nelle ceneri di rifiuti solidi urbani.

Le matrici confezionate con il cemento d'alto forno ad alto contenuto di scoria (tipo III/B), o con cemento pozzolanico (tipo IV/B), si rivelano, a loro volta, ben più idonee del cemento Portland ad immobilizzare bario e cromo contenuti nelle ceneri.

I motivi della più alta attitudine ad immobilizzare queste specie tossiche da parte delle matrici confezionate con sola scoria d'alto forno, attivata con alcali o impastata con sola acqua, sono da attribuire alla microstruttura ed alla composizione delle fasi del conglomerato, che permettono una pluralità di meccanismi d'immobilizzazione, fra i quali predomina, con tutta probabilità, la distribuzione uniforme degli elementi tossici nel gel di C-S-H.

La maggior attitudine alla cessione di elementi tossici da parte delle matrici in cemento Portland, rispetto a quelle in cementi di miscela, va probabilmente attribuita al maggior contenuto di pori geliformi di questi ultimi ed alla più alta attitudine a collocare elementi tossici nella soluzione dei pori.

Gli Autori sentitamente ringraziano gli ingegneri Bruno de Gennaro ed Antonio Cassese per la collaborazione prestata alle determinazioni analitiche e al rilevamento della porosità delle malte.

Bibliografia

1. SCHIESSL P., HOBERG I.; *Compatibilità ambientale dei materiali da costruzione a base cementizia*. Ind. Ital. Cemento, 5, 456-469 (1998).
2. ZIEGLER F., JOHNSON C.A.; *The solubility of calcium zincate*. Cement Concrete Res., 31, 9, 1327-1332 (2001).
3. YOUSUF M., MOLLAH A., RAJAN K. VEMPATI, T.-C. LIN and COCKE.D.L.; *The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals, in cement and pozzolanic materials systems*. Waste Management, 15, 2, 137-148 (1995).
4. GOUGAR M.L.D., SCHEETZ B.E. and ROY D.M.; *Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization. A review*. Waste Management, 16, 4, 295-303 (1996).
5. PENA R., GUERRERO A., GONI S., LORENZO M.P.; *Hydrothermal treatment of industrial wastes and its implication for immobilizing other toxic wastes*. Proc. 11th ICCI, 4, 2226-2232. Durban (2003).
6. WANG S.Y., VIPULANANDAN C.; *Leachability of lead from solidified cement - fly ash binders*. Cement Concrete Res., 26, 6, 895-905 (1996).
7. BISHOP P.L.; *Emerging technologies in hazardous wastes management. II*. American Chem. Soc., 302-315 Washington D.C. (1991)
8. DEJA J.; *Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders*. Cement Concrete Res., 32, 12, 1971-1979 (2002).

9. SERSALE R., FRIGIONE G.; *La scoria d'alto forno attivata con soluzione alcalina o con clinker nel cemento d'alto forno. Un paragone.* Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., Napoli, Vol. LXXI, 137-148 (2004).
10. DUCHESNE J., LAFOREST G.; *Evaluation of degree of Cr ions immobilization by different binders.* Cement Concrete Res., 34, 7, 1173-1177 (2004).
11. WANG S., VIPULANANDAN C.; *Solidification/Stabilization of Cr(VI) with cement. Leachability and XRD analyses.* Cement Concrete Res., 30, 3, 385-389 (2000).
12. GAGNEPAIN B., FLAMAND R.; GAUTHIER D., FLAMANT G.; *Characterisation of Cr, Pb, and Zn in municipal waste incineration ashes by microscopic and spectroscopic methods.* Pro. Int. Symp. Sustainable construction. Use of incineration ash. Dhir R.K., Dyer T.D., Paine K.A., Eds. Telford, 55-65, London
13. PALOMO A., PALACIOS M.; *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. Part II. Stabilisation of chromium and lead.* Cement Concrete Res., 33, 2, 289-295 (2003).
14. NOCUM - WCZELIK W., MALOLEPSZY J.; *Studies on immobilization of heavy metals in cement paste. C-S-H leaching behaviour.* Proc. 10th ICCS, 4, paper 4iv043. Gothenburg (1997)
15. BONEN D., SARKAR S.L.; *The present state-of-the-art of immobilisation of hazardous heavy metals in cement-based materials.* Proc. Eng. Foundation Conf., 481-498. Amer. Soc. Civil Eng., New York (1994).
16. GHEORGHE M., VOINITCHI D., TEODORESCU R.; *The hardening and leaching properties of cementitious matrix and of the concrete with electroplating waste admixtures.* Sustainable Concrete Constr.; Dhir R.K., Dyer T.D., Halliday J.E., Eds. Telford, 373-382. London (2002).
17. HALIM C.E., AMAL R., BEYDOUN D., SCOTT J.A., LOW G.; *Implications of the structure of cementitious waste containing Pb(II), Cd(II), As(V) and Cr(VI) on the leaching of metals.* Cement Concrete Res., 34, 7, 1093-1102 (2004).
18. PERKINS R.B., PALMER C.D.; *Solubility of chromate hydrocalumite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 5 - 75°C.* Cement Concrete Res., 31, 7, 983-992 (2001).
19. MACIAS A., KINDNESS A., and GLASSER F.P.; *Impact of carbon dioxide on the immobilization potential of cement wastes: chromium.* Cement Concrete Res., 27, 2, 215-225 (1997).

A precise relation among A_∞ and G_1 constants in one dimension

Nota di Rossella Corporente

Presentata dal Socio Carlo Sbordone
(Adunanza del 10 giugno 2005)

Abstract: We prove directly the equality

$$G_1((h^{-1})') = A_\infty(h')$$

for an increasing homeomorphism on the real line, where $G_1(v)$ is the limit as $q \rightarrow 1$ of the Gehring constant $G_q(v)$ and $A_\infty(w)$ is the limit as $p \rightarrow \infty$ of the Muckenoupt constant $A_p(w)$, for v, w non negative weights on $\mathbb{R}$.

1 INTRODUCTION

Let us recall the definition of the A_p -constant of a nonnegative weight $w \in L^1_{loc}(\mathbb{R}^n)$ as

$$(1.1) \quad A_p(w) = \sup_Q \int_Q w \left(\int_Q w^{-\frac{1}{p-1}} \right)^{p-1}, \quad 1 < p < \infty$$

where the supremum is taken over all cubes $Q \in \mathbb{R}^n$ with sides parallel to the coordinate axes.

When $p = \infty$ we set

$$(1.2) \quad A_\infty(w) = \sup_Q \int_Q w \left(\exp \int_Q \log \frac{1}{w} \right)$$

Previous constants are related to the A_p and A_∞ classes introduced by Muckenhoupt [Mu], [SW].

On the other hand, we have the G_q and G_1 classes introduced by Gehring [G], and related constants ([MS]).

$$(1.3) \quad G_q(v) = \sup_Q \left[\frac{\left(\int_Q v^q \right)^{\frac{1}{q}}}{\int_Q v} \right]^{q'}$$

with $q' = \frac{q}{q-1}$, and

$$(1.4) \quad G_1(v) = \sup_Q \exp \int_Q \frac{w}{w_Q} \log \frac{w}{w_Q}$$

with $w_Q = \int_Q w = \frac{1}{|Q|} \int_Q w$.

If $h : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ is a homeomorphism onto such that h and h^{-1} are locally absolutely continuous and $h' \geq 0$, then it is well known that

$$(1.5) \quad G_q((h^{-1})') = A_p(h')$$

if $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$, [JN].

Our aim here is to check the following limit case of (1.5)

$$(1.6) \quad G_1((h^{-1})') = A_\infty(h')$$

which has independent interest. Although (1.6) would follow by (1.5) via limiting formulas ([MS], [SW])

$$A_\infty(w) = \lim_{p \rightarrow \infty} A_p(w)$$

$$G_1(v) = \lim_{q \rightarrow 1} G_q(v)$$

which require rather hard proofs, here we will deduce (1.6) by direct and natural computation.

2 PROOF OF THE MAIN RESULT

In the following $h : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ will denote an increasing homeomorphism such that h and h^{-1} are locally absolutely continuous.

Let us define the A_∞ -constant of h' and the G_1 -constant of $(h^{-1})'$ respectively as

$$A_\infty(h') = \sup_I \int_I h'(x) dx \exp \int_I \log \frac{1}{h'(x)} dx$$

where the supremum is taken over all intervals $I \subset \mathbb{R}$.

$$G_1((h^{-1})') = \sup_J \exp \left(\int_J \frac{(h^{-1}(t))'}{\int_J ((h^{-1}(t))') dt} \log \frac{(h^{-1}(t))'}{\int_J ((h^{-1}(t))') dt} dt \right)$$

where the supremum is taken over all intervals $J \subset \mathbb{R}$.

Our aim is to prove the following theorem:

Theorem 2.1. *Under the previous assumption we have:*

$$A_\infty(h') = G_1((h^{-1})')$$

We begin by proving the following Lemma.

Lemma 2.1. *Let I and J be two intervals such that $h(I) = J$. Set*

$$L_I = \int_I h'(x) dx \exp \int_I \log \frac{1}{h'(x)} dx$$

and

$$M_J = \exp \left(\int_J \frac{(h^{-1}(t))'}{\int_J ((h^{-1}(t))') dt} \log \frac{(h^{-1}(t))'}{\int_J ((h^{-1}(t))') dt} dt \right)$$

Then we have

$$(2.1) \quad L_I = M_J$$

Proof. We have

$$(2.2) \quad \int_I h'(x) dx = \frac{|J|}{|I|}$$

and $\int_I \log \frac{1}{h'(x)} dx$ with the change of variables $x = h^{-1}(t)$ becomes

$$(2.3) \quad \frac{1}{|I|} \int_J \log \frac{1}{h'(h^{-1}(t))} \frac{dt}{h'(h^{-1}(t))} = \frac{1}{|I|} \int_J \log [(h^{-1}(t))'] (h^{-1}(t))' dt$$

so we have

$$(2.4) \quad L_I = \frac{|J|}{|I|} \exp \left[\frac{|J|}{|I|} \int_J \log[(h^{-1}(t))'] (h^{-1}(t))' dt \right]$$

Now we consider that

$$\begin{aligned} & \int_J \frac{(h^{-1}(t))'}{\int_J (h^{-1}(t))' dt} \log \frac{(h^{-1}(t))'}{\int_J (h^{-1}(t))' dt} dt = \frac{1}{|J|} \int_J \frac{(h^{-1}(t))'}{\frac{|I|}{|J|}} \log \frac{(h^{-1}(t))'}{\frac{|I|}{|J|}} dt = \\ &= \frac{1}{|I|} \int_J \log \frac{(h^{-1}(t))'}{\frac{|I|}{|J|}} (h^{-1}(t))' dt = \frac{1}{|I|} \int_J (h^{-1}(t))' [\log(h^{-1}(t))' - \log \frac{|I|}{|J|}] dt = \\ &= \frac{1}{|I|} \int_J (h^{-1}(t))' \log(h^{-1}(t))' dt - \frac{1}{|I|} \int_J (h^{-1}(t))' \log \frac{|I|}{|J|} dt = \\ &= \frac{1}{|I|} \int_J (h^{-1}(t))' \log(h^{-1}(t))' dt - \log \frac{|I|}{|J|}. \end{aligned}$$

So we have

$$\begin{aligned} M_J &= \exp \left(\frac{|J|}{|I|} \int_J (h^{-1}(t))' \log(h^{-1}(t))' dt - \log \frac{|I|}{|J|} \right) = \\ &= \exp \left(\frac{|J|}{|I|} \int_J (h^{-1}(t))' \log(h^{-1}(t))' dt \right) \cdot \exp \left(- \log \frac{|I|}{|J|} \right) \end{aligned}$$

and then

$$(2.5) \quad M_J = \frac{|J|}{|I|} \exp \left[\frac{|J|}{|I|} \int_J \log[(h^{-1}(t))'] (h^{-1}(t))' dt \right]$$

In the end (2.4) is equal to (2.5) and the proof is completed. $\square$

Proof. (of **Theorem 2.1**)

By Lemma 2.1 we have to prove only that

$$\sup_I L_I = \sup_J M_J$$

Fix the interval I_o and set $J_o = h(I_o)$. By Lemma 2.1 we have

$$L_{I_o} \leq M_{J_o} \leq \sup_J M_J$$

taking the supremum on the left hand side as I_o varies among all intervals in $\mathbb{R}$ we obtain

$$\sup_I L_I \leq \sup_J M_J$$

By a similar argument we get the reverse inequality and our result is proven. $\square$

3 SOME RELATED RESULTS

It is known that if w is a weight in A_∞ , $d\mu = wdx$, then the function f belongs to $G_{1,\mu}$ if and only if $\frac{1}{f} \in A_{\infty,\nu}$ with $d\nu = f d\mu$ [MS].

Here we are adopting the weighted definitions of A_∞ and G_1 :

$$A_{\infty,\nu}(f) = \sup_Q \left(\int_Q f d\nu \right) \exp \left(\int_Q \log \frac{1}{f} d\nu \right)$$

$$G_{1,\mu}(f) = \sup_Q \exp \left(\int_Q \frac{f}{f_Q} \log \frac{f}{f_Q} d\mu \right)$$

where $f_Q = \frac{1}{\mu(Q)} \int_Q f(x) d\mu$.

Moreover $G_{1,\mu}(f) = A_{\infty,\nu}(\frac{1}{f})$. With arguments similar the previous one we reobtain in our setting such results.

For example we have:

$$G_1((h^{-1})') = A_{\infty,(h^{-1})'}\left(\frac{1}{(h^{-1})'}\right)$$

References

- [G] Gehring, F. W. (1973) *The L^p -integrability of the partial derivatives of a quasiconformal mapping*, Acta Math., **130**, 265-277.
- [J] Johnson, R.L. (1990) *Changes of variables A_p -weights*, Contemp. Math. **107**, 93-99.
- [JN] Johnson, R. and Neugebauer, C. J. (1987) *Homeomorphisms preserving A_p* , Rev. Mat. Iberoamericana, **3**, 249-273.
- [K] Korenovskii, A.A. (1992) *The exact continuation of a Reverse Holder Inequality and Muckenhoupt's conditions*, Math. Notes, **52** (5-6), 1192-1201.

- [MS] Moscarrello, G. and Sbordone, C. (1995) *A_∞ as a limit case of reverse-Hlder inequalities when the exponent tends to 1*, Ricerche Mat., **44**, 131-144.
- [Mu] Muckenhoupt, B. (1972) *Weighted norm inequalities for the Hardy maximal function*, Trans. Amer. Math. Soc. **165**, 270-226.
- [SW] Sbordone, C. and Wik, I. (1994) *Maximal functions and related weight classes*, Publ. Math. **38**, 127-155.

Rossella Corporente

Dipartimento di Matematica e Applicazioni "Renato Caccioppoli"

email: rossella.corporente@dma.unina.it

The unsolvability of the Dirichlet problem with $L(\lg L)^\alpha$ boundary data

Nota di Gabriella Zecca¹

Presentata dal Socio Carlo Sbordone
(Adunanza del 10 giugno 2005)

Key words: Harmonic measure, Hardy-Littlewood maximal function.

Abstract - For $f \in C^0(\partial B)$, B the unit ball in the plane, the classical Dirichlet problem

$$\begin{cases} \Delta u = 0 & \text{in } B \\ u|_{\partial B} = f \end{cases}$$

does not admit a uniform estimate ($0 \leq \alpha < 1$) of the type

$$\|Nu\|_{L^1(\partial B)} \leq C \|f\|_{L(\lg L)^\alpha(\partial B)}$$

where Nu denotes the non-tangential maximal function of $u \in W^{1,2}(B) \cap C^0(\bar{B})$.

Riassunto - Per $f \in C^0(\partial B)$, con B cerchio unitario del piano, il classico problema di Dirichlet

$$\begin{cases} \Delta u = 0 & \text{in } B \\ u|_{\partial B} = f \end{cases}$$

per $0 \leq \alpha < 1$, non ammette una stima uniforme del tipo:

$$\|Nu\|_{L^1(\partial B)} \leq C \|f\|_{L(\lg L)^\alpha(\partial B)}$$

dove Nu denota la funzione massimale non tangenziale di $u \in W^{1,2}(B) \cap C^0(\bar{B})$.

1 Introduction.

Consider the classical Dirichlet problem in the unit ball $B \subset \mathbb{R}^2$:

$$\begin{cases} Lu = 0 & \text{in } B \\ u|_{\partial B} = f \in C^0(\partial B) \end{cases} \quad (1.1)$$

where

$$L = \operatorname{div}(A\nabla) \quad (1.2)$$

is an elliptic operator whose coefficient matrix $A(X) = {}^t A(X)$ satisfies

$$\frac{|\xi|^2}{K} \leq \langle A(X)\xi, \xi \rangle \leq K |\xi|^2 \quad (1.3)$$

¹Università degli Studi di Napoli, Complesso universitario Monte S. Angelo, Via Cintia-80126 Napoli.

with $K \geq 1$, for a.e. $x \in B$ and for $\xi \in \mathbb{R}^2$.

For $1 < p < \infty$, the Dirichlet problem is said to be L^p -**solvable** if for any $f \in C^0(\partial B)$ there exists a unique solution to (1.1) which satisfy the uniform estimate

$$\|Nu\|_{L^p(B)} \leq C \|f\|_{L^p(\partial B)} \quad (1.4)$$

where Nu denotes the non-tangential maximal function ([5])

$$Nu(Q) = \sup_{X \in \Gamma_\beta(Q)} |u(X)| \quad (1.5)$$

and, for $Q \in \partial B$, $\Gamma_\beta(Q)$ is the non-tangential approach region ($\beta > 0$)

$$\Gamma_\beta(Q) = \{X \in B : |X - Q| \leq (1 + \beta) \text{dist}(X, \partial B)\} \quad (1.6)$$

To explain the known results on the L^p -solvability, we recall the definition of the harmonic measure ω_L of operator (1.2) on B .

If $f \in C^0(\partial B)$, $X \in B$, consider the linear functional

$$f \longrightarrow u(X) \quad (1.7)$$

on $C(\partial B)$ where $u \in W_{loc}^{1,2}(B)$ is the generalized solution of the classical Dirichlet problem (1.1). By the maximum principle, (1.7) is a bounded, positive continuous linear functional and $u \equiv 1$ if $f \equiv 1$. Therefore, by the Riesz representation theorem, there exists a family of regular Borel probability measures

$$\{\omega_L^X\}$$

such that u represents as

$$u(X) = \int_{\partial B} f(Q) d\omega_L^X(Q) \quad (1.8)$$

For fixed $X_0 \in B$ let $\omega_L = \omega_L^{X_0}$ and we refer to ω_L as the **harmonic measure** of L on B .

In the particular case $L = \Delta$, the laplacian, in [1], [2] a doubling estimate for the harmonic measure was established: there exists a constant $d > 0$ such that

$$\omega(\Delta_{2r}) \leq d\omega(\Delta_r)$$

where $\Delta_s = B(Q, s) \cap \partial B$, for $Q \in \partial B$, and $B(Q, s) = \{X \in \mathbb{R}^2 : |X - Q| < s\}$

The first results on the L^p -solvability goes back to B. E. J. Dahlberg [3], [4] who proved the following

Theorem 1.1. *Let σ denote the arclength on ∂D , D a Lipschitz domain, then*

(i) *ω and σ are mutually absolutely continuous;*

(ii) *There exists $\epsilon > 0$ such that, if $2 - \epsilon < p \leq \infty$ and $f \in L^p(\partial D)$ then the Dirichlet problem*

$$\begin{cases} \Delta u = 0 & \text{in } D \\ u|_{\partial D} = f \end{cases} \quad (1.9)$$

can be uniquely solved for a u satisfying

$$\|Nu\|_{L^p(\partial D)} \leq C \|f\|_{L^p(\partial D)} \quad (1.10)$$

(iii) *Let $k = \frac{d\omega}{d\sigma}$ be the Radon-Nykodym derivative of ω with respect to σ . Then*

$$\left(\frac{1}{\sigma(\Delta_r)} \int_{\Delta_r} k^q d\sigma \right)^{\frac{1}{2}} \leq C \left(\frac{1}{\sigma(\Delta_r)} \int_{\Delta_r} k d\sigma \right) \quad (1.11)$$

for any $r > 0$.

In this paper we are interested in the solvability of Dirichlet problem with $L(\lg L)^\alpha$ boundary data for the laplacian in B .

We will show, with an example, that a uniform inequality of the type

$$\|Nu\|_{L^1(\partial B)} \leq C \|f\|_{L(\lg L)^\alpha(\partial B)}$$

can not hold for the solution u to the Dirichlet problem (1.1).

In section 3 we give a contribution to the $L(\lg L)^\alpha$ -solvability for $\alpha = 1$.

2 The counterexample.

We will show, with an example, that in case $f \in L(\lg L)^\alpha$, $0 \leq \alpha < 1$, an analogue inequality to (1.4)

$$\|Nu\|_{L^1(\partial B, d\sigma)} \leq C \|f\|_{L(\lg L)^\alpha(\partial B, d\sigma)}$$

does not hold. To this purpose, let B be the unit ball in $\mathbb{R}^2$, $f \in L(\lg L)^\alpha(\partial B, d\sigma)$, and let u be the solution of the Dirichlet problem for the laplacian :

$$\begin{cases} \Delta u = 0 & \text{in } B \\ u = f & \text{on } \partial B. \end{cases} \quad (2.1)$$

We recall that the solution of the problem (2.1) is given by the Poisson integral formula:

$$u(\rho \cos \theta, \rho \sin \theta) = \frac{1 - \rho^2}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{f(\cos s, \sin s)}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos(\theta - s)} ds. \quad (2.2)$$

Let now consider the function $\Phi : [0, +\infty[\rightarrow [0, +\infty[$, defined by:

$$\Phi = \Phi(t) = t \lg^\alpha(e + t) \quad (2.3)$$

When $\alpha \geq 0$, Φ is a convex, continuous, strictly increasing function with $\Phi(0) = 0$, $\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(t) = +\infty$.

For small $\delta > 0$, let $\gamma = \gamma(\delta)$ be the (unique) positive solution to the equation:

$$\delta \gamma \lg^\alpha(e + \gamma) = \lg^\alpha(e + 1) = \Phi(1) \quad (2.4)$$

(note that for $\alpha = 0$, $\gamma = \frac{1}{\delta}$) and, for $Q \in \partial B$, $Q = (\cos s, \sin s)$ define:

$$f_\delta = f_\delta(Q) = f_\delta(s) = \begin{cases} \gamma & \text{if } 0 \leq s \leq \delta \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases} \quad (2.5)$$

These functions f_δ , $\delta > 0$, belong to $L(\lg L)^\alpha(\partial B, d\sigma)$ with unit norm. Indeed, for $\lambda > 0$ we have:

$$\int_{\partial B} \Phi(\lambda f(Q)) d\sigma(Q) = \int_0^\delta \lambda \gamma \lg^\alpha(e + \lambda \gamma) ds = \delta \lambda \gamma \lg^\alpha(e + \lambda \gamma) \begin{matrix} \geq \Phi(1) \\ \leq \Phi(1) \end{matrix} \iff \lambda \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 1$$

(the equivalence follows from (2.4), being Φ a strictly increasing function) and then, recalling that, by definition:

$$\|f_\delta\|_{L(\lg L)^\alpha(\partial B)} = \inf\left\{\frac{1}{\lambda} : \int_{\partial B} \Phi(\lambda |f|) \leq \Phi(1)\right\},$$

we have

$$\|f_\delta\|_{L(\lg L)^\alpha(\partial B)} = 1 \quad \forall \delta. \quad (2.6)$$

If $u_\delta = P[f_\delta]$, for any $\delta > 0$, is the Poisson solution to the problem (2.1) with $f = f_\delta$, we have:

$$Nu_\delta(W) \geq \sup_{0 \leq \rho < 1} u(\rho W), \quad \forall W = (\cos \theta, \sin \theta) \in \partial B$$

that is:

$$Nu_\delta(W) \geq \frac{1}{2\pi} \sup_{0 \leq \rho < 1} \int_0^\delta \frac{1 - \rho^2}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos(\theta - s)} \gamma ds,$$

and, if $\delta \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$,

$$Nu_\delta(W) \geq \frac{\delta \gamma}{2\pi \sin \theta} \geq \frac{\delta \gamma}{2\pi \theta}$$

Hence, for the norms we have:

$$2\pi \|Nu_\delta\|_{L^1(\partial B)} \geq \delta\gamma \int_\delta^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\theta} d\theta = \delta\gamma [\lg \theta]_\delta^{\frac{\pi}{2}} \geq \delta\gamma \lg \frac{1}{\delta}. \quad (2.7)$$

On the other hand, by (2.4) it follows that:

$$\delta\gamma = \frac{\Phi(1)}{\lg^\alpha(\gamma + e)},$$

and then:

$$\lg^\alpha(\gamma + e) = \frac{\Phi(1)}{\delta\gamma}$$

Consequently:

$$\lg \lg^\alpha(\gamma + e) = \lg \left(\frac{\Phi(1)}{\delta\gamma} \right)$$

that is:

$$\lg\left(\frac{1}{\delta}\right) = \lg \gamma + \alpha \lg \lg(\gamma + e) - \lg(\Phi(1));$$

we also obtain that, when $\delta \rightarrow 0^+$,

$$\gamma \lg^\alpha(\gamma + e) \rightarrow +\infty$$

and so $\gamma \rightarrow +\infty$ too. By the above considerations and by (2.7), we have:

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi}{\Phi(1)} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \|Nu_\delta\|_{L^1(\partial B)} \geq \\ & \frac{1}{\Phi(1)} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left(\delta\gamma \log \frac{1}{\delta} \right) = \\ & = \lim_{\gamma \rightarrow +\infty} \frac{\lg \gamma + \lg \lg^\alpha(\gamma + e) - \lg(\Phi(1))}{\lg^\alpha(\gamma + e)} = \begin{cases} +\infty & \text{if } 0 \leq \alpha < 1 \\ 1 & \text{if } \alpha = 1 \\ 0 & \text{if } \alpha > 1 \end{cases} \end{aligned}$$

Hence, by the last inequality and by (2.6), follows that, if $0 \leq \alpha < 1$, then there is no constant $C \in \mathbb{R}^+$ satisfying:

$$\|Nu\|_{L^1(\partial B, d\sigma)} \leq C \|f\|_{L \log^\alpha L(\partial B, d\sigma)}$$

with $u = P[f]$, for all $f \in L^\infty(\partial B) (\subseteq L(\lg L)^\alpha(\partial B))$.

3 On the case $\alpha = 1$.

In this section we establish a maximal inequality which could be useful in view of sufficient conditions for the $LlGL$ -solvability of the Dirichlet problem (1.1). It corresponds to a limit case, as $q \rightarrow \infty$, of the G_q -condition. To this purpose, we recall the main results of B. Muckenhoupt [6] about a weighted maximal function. Given a measure, m , on an interval, J , define:

$$M_m f(x) = \sup_{y \in J} = \frac{\int_x^y |f(t)| dm(t)}{\int_x^y dm(t)} \quad (3.1)$$

where the quotient is to be taken as 0 if the numerator and denominator are both 0 or both ∞ . For this operator we have the follow result:

Theorem 3.1. *Let m be a Borel measure on an interval, J , which is 0 on sets consisting of single points. Let $U(x)$ and $V(x)$ be nonnegative functions on J , assume that $1 \leq p < \infty$, and $0 < a < \infty$, and given $f(x)$ on J let E_a be the subset of J where $M_m(f) > a$. Then there is a constant, B , independent of f and a such that*

$$\int_{E_a} U(x) dm(x) \leq B a^{-p} \int_J |f(x)|^p V(x) dm(x) \quad (3.2)$$

iff there is a constant, K , such that for every subinterval, I , of J

$$\left[\int_I U(x) dm(x) \right] \left[\int_I [V(x)]^{\frac{-1}{(p-1)}} dm(x) \right]^{p-1} \leq K [m(I)]^p. \quad (3.3)$$

In particular, we have the next:

Corollary 3.2. *Let $v > 0$ a weight on J . Then, if $1 \leq p < \infty$, and $0 < a < \infty$, there is a constant B such that*

$$|\{M_v f > a\}| \leq \frac{B}{a^p} \int_J |f(x)|^p dx \quad (3.4)$$

for all f , iff there is a constant, K , such that for every subinterval, I , of J

$$|I| \left[\int_I v^{\frac{1}{(p-1)}} v dx \right]^{p-1} \leq K \left(\int_I v dx \right)^p \quad (3.5)$$

(note that if v is a weight on the interval J , we can choose in the last theorem, $U(x) = V(x) = \frac{1}{v(x)}$, and so $U dm = V dm = dx$, $m = v dx$).

Hence, we have (3.4), $p = 1$, iff there is a constant K such that:

$$\operatorname{ess\,sup}_{x \in I} v \leq K \frac{1}{|I|} \int_I v dx \quad (3.6)$$

for all subinterval I of J (that is the well known Gehring condition: $v \in G_\infty(dx)$).

With trivial changes the results hold also for maximal operator where the interval J is taken with both extremal points variable, and so we can obtain the following result

Theorem 3.3. *Let B be the unit circle in $\mathbb{R}^2$, and let v be a weight, $v \in G_\infty(dx)$. Then the weighted Hardy-Littlewood maximal operator*

$$M_v f(x) = \sup_{\Delta \ni x} \frac{1}{\int_\Delta v dx} \int_\Delta |f| v dx \quad (3.7)$$

is such that

$$M_v : f \in L^1_g(dx) \longrightarrow M_v f \in L^1(dx) \quad (3.8)$$

Proof. We preliminarily observe that the following equality, which is an immediate consequence of Fubini's theorem, holds:

$$\int_{\partial B} |f| dx = \int_0^\infty |\{|f| > t\}| dt \quad (3.9)$$

If $v \in G_\infty(dx)$, there exists a constant $C > 0$ (independent to f) such that, $x > 0$,

$$|\{M_v f > x\}| \leq \frac{C}{x} \int_{\partial B} |f| dx \quad (3.10)$$

for all function $f \in L^1(dx)$. Now, fix $x > 0$ and define $f = g_x + h_x$, where

$$g_x = \begin{cases} f & \text{if } |f| > \frac{x}{2} \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases} \quad (3.11)$$

It is $h_x = f - g_x$, and then $\|h_x\|_{L^\infty} \leq \frac{x}{2}$, so $\|M_v h_x\|_{L^\infty} \leq \frac{x}{2}$; by the subadditivity of the maximal operator M_v , $M_v f \leq M_v g_x + \frac{x}{2}$, and then $\{M_v f > x\} \subset \{M_v g_x > \frac{x}{2}\}$. Applying Muckenhoupt's result to g_x , we have

$$|\{M_v f > x\}| \leq \left| \left\{ M_v g_x > \frac{x}{2} \right\} \right| \leq \frac{C}{x} \int_0^\infty |\{|g_x| > t\}| dt. \quad (3.12)$$

Observe that

$$|\{|g_x| > t\}| = \begin{cases} |\{|f| > t\}| & \text{if } t > \frac{x}{2} \\ |\{|f| > \frac{x}{2}\}| & \text{elsewhere} \end{cases} \quad (3.13)$$

and then

$$\begin{aligned} |\{M_v f > x\}| &\leq \frac{C}{x} \int_0^{\frac{x}{2}} |\{|g_x| > t\}| dt + \frac{C}{x} \int_{\frac{x}{2}}^\infty |\{|g_x| > t\}| dt = \\ &\frac{C}{x} \int_0^{\frac{x}{2}} \left| \left\{ |f| > \frac{x}{2} \right\} \right| dt + \frac{C}{x} \int_{\frac{x}{2}}^\infty |\{|f| > t\}| dt = \\ &\frac{C}{x} \left| \left\{ |f| > \frac{x}{2} \right\} \right| \frac{x}{2} + \frac{C}{x} \int_{\frac{x}{2}}^\infty |\{|f| > t\}| dt \end{aligned} \quad (3.14)$$

Obviously, we have

$$\int_{\partial B} M_v f dx = \int_0^2 |\{M_v f > x\}| dx + \int_2^\infty |\{M_v f > x\}| dx.$$

The first term of the last is bounded by

$$\int_0^2 |\{M_v f > x\}| dx = \int_0^2 \int_{\{M_v f > x\}} d\vartheta dx \leq 2 |\partial B|$$

and for the second one we have

$$\int_2^\infty |\{M_v f > x\}| dx \leq \int_2^\infty C \left| \left\{ |f| > \frac{x}{2} \right\} \right| dx + C \int_2^\infty \frac{1}{x} \int_{\frac{x}{2}}^\infty |\{|f| > t\}| dt dx$$

But

$$\int_2^\infty C \left| \left\{ |f| > \frac{x}{2} \right\} \right| dx \leq C \int_0^\infty \left| \left\{ |f| > \frac{x}{2} \right\} \right| dx = C \|f\|_{L^1(\partial B)}$$

and

$$\begin{aligned} C \int_2^\infty \frac{1}{x} \int_{\frac{x}{2}}^\infty |\{|f| > t\}| dt dx &= C \int_1^\infty \frac{1}{x} \int_x^\infty |\{|f| > t\}| dt dx = \\ &C \int_1^\infty \frac{1}{x} \left[\int_x^\infty \left(\int_{\{|f| > t\}} d\vartheta \right) dt \right] dx = \end{aligned}$$

by Fubini's theorem

$$\begin{aligned}
 &= C \int_1^\infty \frac{1}{x} \left[\int_{\{|f|>x\}} \int_x^{|f(e^{i\vartheta})|} dt d\vartheta \right] dx \leq \\
 &\leq C \int_1^\infty \frac{1}{x} \left[\int_{\{|f|>x\}} \int_0^{|f(e^{i\vartheta})|} dt d\vartheta \right] dx =
 \end{aligned}$$

by integration

$$= C \int_1^\infty \frac{1}{x} \left[\int_{\{|f|>x\}} |f(e^{i\vartheta})| d\vartheta \right] dx =$$

by Fubini's theorem again

$$C \int_{\{|f|>1\}} |f(e^{i\vartheta})| \int_1^{|f(e^{i\vartheta})|} \frac{1}{x} dx d\vartheta =$$

and by integration

$$C \int_{\{|f|>1\}} |f(e^{i\vartheta})| l_g |f(e^{i\vartheta})| d\vartheta = C \int_{\partial B} |f| l_g^+ |f| d\vartheta < \infty.$$

that is

$$\|M_v f\|_{L^1(dx)} \leq 2|\partial B| + C \|f\|_{L^1(\partial B)} + C \int_{\partial B} |f| l_g^+ |f| d\vartheta. \quad (3.15)$$

□

References

- [1] R. Hunt and R. Wheeden (1968) On the boundary values of harmonic functions, Trans. Amer. Math. Soc. **132**, 307-322.
- [2] R. Hunt and R. Wheeden, (1970) Positive harmonic functions on Lipschitz domains, Trans. Amer. Math. Soc. **147**, 507-527.
- [3] B. E. J. Dahlberg, (1977) On estimates of harmonic measure, Arch. Rat. Mech. Anal. **65**, 272-288.
- [4] B. E. J. Dahlberg, (1979) On the Poisson integral for Lipschitz and C^1 domains, Studia Math. **66**, 7-24.

- [5] Carlos E. Kenig, (1991) Harmonic Analysis Techniques for Second Order Elliptic Boundary value Problems, C. B. M. S., Amer. Math. Soc. **83**, 1-30.
- [6] B. Muckenhoupt, (1972) Weighted norm inequalities for the Hardy maximal function, T. A. M. S., **165**, 207-226.

Non linear problems in dissipative models

Nota di M. De Angelis, G. Fiore, P. Renno¹

Presentata dal Socio Pasquale Renno
(Adunanza del 10 giugno 2005)

Key words: Viscoelastic models, Superconductivity, Boundary-layer, Partial differential equations

Abstract- Aim of the paper is the qualitative analysis of a quasi-linear parabolic third order equation, which describes the evolution in a large class of dissipative models. As examples of some typical boundary problems, both Dirichlet's and Neumann's type boundary conditions are examined. In the linear case, the related Green functions are explicitly determined, together with rigorous estimates of their behavior when the parameter of dissipation ε is vanishing. These results are basic to study the integral equations to which the non linear problems can be reduced. Moreover, boundary layer estimates can be determined too.

Riassunto- Oggetto del lavoro e' l'analisi qualitativa di un'equazione parabolica quasi lineare del terzo ordine, che descrive l'interazione tra propagazione ondosa e diffusione in ampie classi di modelli dissipativi. Quali esempi di problemi al contorno, vengono prese in esame condizioni sia di tipo Dirichlet che di tipo Neumann. Nel caso lineare, si determinano esplicitamente le relative funzioni di Green, insieme ad alcune stime rigorose del loro comportamento quando il parametro ε della dissipazione tende a zero. Queste stime costituiscono la premessa per l'analisi delle equazioni integrali cui e' possibile ridurre i problemi al contorno non lineari.

¹Facoltà di Ingegneria, Dip. Mat. Appl. "R. Caccioppoli", via Claudio 21, 80125, Napoli. E-mail: modeange@unina.it; gaetano.fiore@unina.it; renno@unina.it

1 Introduction

A great deal of models of applied sciences are described by the parabolic equation:

$$(1.1) \quad \mathcal{L}_\varepsilon u = \varepsilon u_{xxt} + c^2 u_{xx} - u_{tt} - 2au_t = -f.$$

The constants a, c^2, ε are all positive and they assume various meanings according to physical problems. As for the source f , it can be linear or not.

For instance, the equation (1.1) is involved in the generalized Maxwell-Cattaneo system of equations [1]-[3], in problems of viscoelastic media of Kelvin-Voigt type [4], or for the study of solids at very low temperatures [5]. Further applications arise in the study of viscoelastic plates with memory, when the relaxation function is given by exponential functions. ([6] and references therein).

A typical example of the non linear case is the *perturbed sine-Gordon equation* which models the flux dynamics in Josephson junctions in superconductivity [7][8]. In this case, the terms εu_{xxt} and au_t characterize the dissipative normal electron current flow along and across the junction.

As for the practical applications of superconductors, many areas are involved. In medicine, for instance, Magnetic Resonance Imaging (MRI) has been used since 1977 and is still improving [9]. Referring to the electric power systems, the high temperature superconductor cables are likely to lead to a lot of benefits as regards the current carrying capacity and for reducing electrical losses.[10][11].

As for typical boundary value problems related to the equation (1.1), both the Dirichlet conditions and Neumann conditions have interest for practical applications. For instance, in superconductivity, the first case can be referred to periodic conditions according to annular geometry of junction [12][13], while in the other case, the phase gradient, proportional to the magnetic field, is specified.([14]-[17]). When the source term f is *linear*, all these problems can be explicitly solved by means of the Fourier method. The solutions are determined in sect.2-3, together with the related Green functions $G_\varepsilon, K_\varepsilon$.

When the function f is *non linear*, then $G_\varepsilon, K_\varepsilon$ represent the kernels of the integral equations to which the above mentioned boundary value

problems can be reduced. For this, a rigorous analysis of the behavior of these kernels when $\varepsilon \rightarrow 0$ and $t \rightarrow \infty$ is achieved in sect 4. At last, as first application, the influence of the dissipation on the wave behavior is estimated by an asymptotic approximation uniformly valid also for large t (sect.5).

2 Statement of the problem

If $u_\varepsilon(x, t)$ is a function defined in the strip

$$\Omega = \{(x, t) : 0 \leq x \leq \pi, \quad t \geq 0\},$$

let $\mathcal{P}_\varepsilon$ the initial- boundary value problem related to equation (1.1) with conditions

$$(2.1) \quad u_\varepsilon(x, 0) = f_0(x), \quad \partial_t u_\varepsilon(x, 0) = f_1(x), \quad x \in [0, \pi],$$

$$(2.2) \quad u_\varepsilon(0, t) = \varphi(t), \quad u_\varepsilon(\pi, t) = \psi(t), \quad t \geq 0,$$

where f_0, f_1, ψ, φ are arbitrary data.

The boundary conditions (2.2) represent only an example of the analysis we are going to apply. Equally, *flux-boundary* conditions or *mixed-boundary* conditions can be considered too. So, another example is given by the problem $\mathcal{H}_\varepsilon$ defined in Ω by (1.1)-(2.1) together with the Neumann conditions

$$(2.3) \quad \partial_x u_\varepsilon(0, t) = \varphi_1(t), \quad \partial_x u_\varepsilon(\pi, t) = \psi_1(t), \quad t \geq 0.$$

When $\varepsilon \equiv 0$, the parabolic equation (1.1) turns into the hyperbolic telegraph equation

$$(2.4) \quad \mathcal{L}_0 u_0 \equiv (c^2 \partial_{xx} - \partial_{tt} - 2a \partial_t) u_0 = -\bar{f}(x, t, u_0)$$

and the problem $\mathcal{P}_\varepsilon$ changes into a problem $\mathcal{P}_0$ for $u_0(x, t)$ which has the same initial-boundary conditions (2.1) - (2.2) of $\mathcal{P}_\varepsilon$. When the source term $\bar{f}$ of (2.4) is *linear* ($\bar{f} = \bar{f}(x, t)$), $\mathcal{P}_0$ is explicitly solved by means of the well-known Green function:

$$(2.5) \quad G_0(x, \xi, t) = \frac{2}{\pi} e^{-at} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(t \sqrt{c^2 n^2 - a^2})}{\sqrt{c^2 n^2 - a^2}} \sin(nx) \sin(n\xi)$$

In order to estimate the influence of the dissipative term εu_{xxt} on the wave behavior of u_0 , the difference

$$(2.6) \quad v(x, t) = u_\varepsilon - u_0,$$

is to be evaluated and so the following *problem* Δ must be analyzed

$$(2.7) \quad \begin{cases} \varepsilon v_{xxt} + c^2 v_{xx} - v_{tt} - 2av_t = -F(x, t, u_0, v) & (x, t) \in \Omega \\ v(x, 0) = 0, \quad v_t(x, 0) = 0, & x \in [0, \pi], \\ v(0, t) = 0, \quad v(\pi, t) = 0, & t \geq 0. \end{cases}$$

The source term F is given by

$$(2.8) \quad F = f(x, t, u_0 + v) - \bar{f}(x, t, u_0) + \varepsilon u_{0xxt},$$

while, in the linear case, it is $f = \bar{f}$ and $F = \varepsilon u_{0xxt}$.

As for the problem $\mathcal{H}_\varepsilon$, instead of (2.7)₃ the following conditions

$$(2.9) \quad v_x(0, t) = 0, \quad v_x(\pi, t) = 0, \quad t \geq 0,$$

must be specified.

3 Linear case and explicit solutions

Let $\hat{z}(s)$ the Laplace-trasform of the function $z(t)$ and let

$$(3.1) \quad \sigma(s) = \sqrt{\frac{s^2 + 2as}{\varepsilon s + c^2}}.$$

When F is linear and the Laplace trasform is applied to the problem Δ , the transform $\hat{v}(x, s)$ of the solution $v(x, t)$ is given by

$$(3.2) \quad \hat{v}(x, s) = \int_0^\pi \hat{G}_\varepsilon(x, \xi, s) \hat{F}(\xi, s) d\xi,$$

where

$$(3.3) \quad \hat{G}_\varepsilon = \frac{1}{2(\varepsilon s + c^2)} [\hat{g}(|x - \xi|, \sigma) - \hat{g}(|x + \xi|, \sigma)]$$

and

$$(3.4) \quad \hat{g}(y, \sigma) = \frac{\cosh[(\pi - y)\sigma]}{\sigma \sinh(\pi\sigma)}.$$

But, for $y \in [0, 2\pi]$, it results [18]:

$$(3.5) \quad \hat{g}(y, \sigma) = \frac{1}{\pi\sigma^2} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(ny)}{n^2 + \sigma^2}$$

and $\cos(n|x - \xi|) - \cos(n|x + \xi|) = 2 \sin(nx) \sin(n\xi)$. So, by (3.3)- (3.5), it follows

$$(3.6) \quad \hat{G}_\varepsilon(x, \xi, s) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\xi) \sin(nx)}{s^2 + 2as + (\varepsilon s + c^2)n^2},$$

which represents the $\mathcal{L}$ - transform of the Green function related to problem Δ .

By means of elementary formulae, one deduces

$$(3.7) \quad G_\varepsilon(x, \xi, t) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} h_n(t, \varepsilon) \sin(nx) \sin(n\xi),$$

with

$$(3.8) \quad h_n(t, \varepsilon) = e^{-(\frac{\varepsilon}{2}n^2 + a)t} \frac{\sin[t \sqrt{c^2n^2 - (\frac{\varepsilon}{2}n^2 + a)^2}]}{\sqrt{c^2n^2 - (\frac{\varepsilon}{2}n^2 + a)^2}}.$$

Then, the explicit solution v of the problem Δ is:

$$(3.9) \quad v(x, t) = \int_0^t d\tau \int_0^\pi F(\xi, \tau) G_\varepsilon(x, \xi, t - \tau) d\xi$$

with the Green function G_ε defined by (3.7), (3.8).

The formal analysis developed so far can be justified as follows. Referring to (3.9)- (3.7), the terms

$$(3.10) \quad F_n(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi F(\xi, t) \sin(n\xi) d\xi$$

represent the Fourier coefficients of the sine series of the function $F(x, t)$:

$$(3.11) \quad F(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n(t) \sin(nx)$$

and the rapidity of pointwise convergence of this series depends, of course, on the properties of the source F . For instance, it can be sufficiently assumed that F , F_x , F_{xx} are continuous in $(0, \pi)$ and more

$$(3.12) \quad F(0, t) = F(\pi, t) = 0.$$

Then, the convergence of (3.11) is uniform everywhere in $[0, \pi]$ and, further, it results:

$$(3.13) \quad F_n(t) = -\frac{1}{n^2} \frac{2}{\pi} \int_0^\pi F_{\xi\xi}(\xi, t) \sin(n\xi) d\xi.$$

As consequence, if one puts:

$$(3.14) \quad v_n(t) = h_n * F_n = \int_0^t F_n(\tau) h_n(t - \tau) d\tau,$$

the solution (3.9),(3.7) represents the Fourier sine expansion of $v(x, t)$:

$$(3.15) \quad v(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} v_n(t) \sin(nx).$$

Theorem 3.1- When $F(x, \cdot) \in C^2(\Lambda)$ and satisfies 3.12, the solution $v(x, t)$ of the problem Δ can be given the form :

$$(3.16) \quad v(x, t) = - \int_0^t d\tau \int_0^\pi F_{\xi\xi}(\xi, \tau) H_\varepsilon(x, \xi, t - \tau) d\xi,$$

where H_ε is

$$(3.17) \quad H_\varepsilon(\xi, x, t) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_n(t, \varepsilon)}{n^2} \sin(nx) \sin(n\xi)$$

and the convergence of the series is uniform everywhere in $[0, \pi]$. ■

Remark 3.1- Theorem 3.1 can be applied also to the problem $\mathcal{H}_\varepsilon$, provided that the Green function G_ε is substituted by the following function:

$$(3.18) \quad K_\varepsilon(\xi, x, t) = \frac{h_0(t)}{\pi} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} h_n(t, \varepsilon) \cos(nx) \cos(n\xi),$$

4 Estimates and properties of the series H_ε

The arguments of sine functions in (3.8) are real parameters when $K_1 \leq n \leq K_2$, with

$$(4.1) \quad K_1 = \frac{c}{\varepsilon} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2a\varepsilon}{c^2}} \right), \quad K_2 = \frac{c}{\varepsilon} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{2a\varepsilon}{c^2}} \right).$$

So, if $a < c$ and $N \equiv [K_2]$, the h_n 's in (3.8) contain trigonometric functions for $1 \leq n \leq N$ and hyperbolic functions for $n \geq N + 1$. Otherwise, if $a > c$, the trigonometric case is related only to $[K_1] \leq n \leq N$. This distinction is unimportant to what we are going to demonstrate; however it holds also for the Green function G_0 defined by (2.5) and related to the problem $\mathcal{P}_0$.

Let $g_n(x, \xi) = (2/\pi) \sin(nx) \sin(n\xi)$ and consider the series

$$(4.2) \quad H_0 = e^{-at} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(t \sqrt{c^2 n^2 - a^2})}{n^2 \sqrt{c^2 n^2 - a^2}} g_n(x, \xi)$$

deduced from H_ε setting formally $\varepsilon \equiv 0$.

In order to estimate the difference $H_\varepsilon - H_0$, let

$$(4.3) \quad A_n = a + \frac{\varepsilon}{2} n^2; \quad B_n^2 = c^2 n^2 - A_n^2; \quad b_n^2 = c^2 n^2 - a^2$$

and

$$(4.4) \quad r_n = \frac{h_n(t, \varepsilon)}{n^2} - \frac{h_n(t, 0)}{n^2} = e^{-A_n t} \frac{\sin(B_n t)}{n^2 B_n} - e^{-at} \frac{\sin(b_n t)}{n^2 b_n}$$

with $h_n(t, \varepsilon)$ defined by (3.8). It results:

$$(4.5) \quad H_\varepsilon - H_0 = R_1 + R_2 = \sum_{n=1}^N r_n(t, \varepsilon) g_n + \sum_{n=N+1}^{\infty} r_n(t, \varepsilon) g_n.$$

If c_0 denotes the Euler constant ($c_0 \simeq 0,5773$) and k an arbitrary constant such that $0 < k < 1$, let $b_1^2 = c^2 - a^2$ and

$$(4.6) \quad \rho(t) = \frac{t}{b_1} (2 + at), \quad c_1(\varepsilon) = \frac{\varepsilon + 2c_0 c + (2c)^{2-k} \varepsilon^{k-1}}{\pi c (1-k)}.$$

Further, let $c_2 \equiv (1/3) \max(1, \pi/cb_1)$. Then one has:

Lemma 4.1 - *For all $t \geq 0$, $x \in [0, \pi]$, when ε is vanishing, the following estimates hold:*

$$(4.7) \quad |R_1| \leq \varepsilon c_1(\varepsilon) \rho(t) e^{-at}$$

$$(4.8) \quad |R_2| \leq \varepsilon c_2 [e^{-at} + \theta e^{-\frac{c^2}{2}\theta}],$$

where θ denotes the fast time t/ε and $\varepsilon c_1(\varepsilon)$ vanishes with arbitrary order $k < 1$.

Proof- Referring to the trigonometric terms related to R_1 , defined in (4.5), by means of the Laplace transform, by (4.4) one deduces that

$$(4.9) \quad \hat{r}_n(s, \varepsilon) = -\frac{\varepsilon}{b_n} \frac{b_n}{(s+a)^2 + b_n^2} \frac{s}{(s+A_n)^2 + B_n^2}$$

hence

$$(4.10) \quad r_n(t, \varepsilon) = \frac{\varepsilon}{b_n} [e^{-at} \sin(b_n t)] * [e^{-A_n t} (\frac{A_n}{B_n} \sin(B_n t) - \cos(B_n t))].$$

When this convolution is made explicit, by elementary estimates one has

$$(4.11) \quad |r_n(t, \varepsilon)| \leq \frac{\varepsilon}{n} \rho e^{-at} \quad n \in [1, N]$$

and so

$$(4.12) \quad \rho^{-1} e^{at} |R_1| \leq \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^N \frac{\varepsilon}{n} \leq \frac{2\varepsilon}{\pi} (c_0 + \frac{1}{2N} + \ln N).$$

For each positive constant β , one has $\ln N < \beta N^{1/\beta}$ so that for $\beta = k^{-1}$ ($k < 1$) the estimate (4.7) follows, with ρ and c_1 defined by (4.6). As for R_2 one has:

$$(4.13) \quad R_2 = \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{1}{n^2} h_n(t, \varepsilon) g_n - e^{-at} \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{\sin(b_n t)}{n^2 b_n} g_n = R'_2 - R''_2$$

where the terms h_n defined in (3.8) represent now hyperbolic functions ($B_n^2 < 0$). For this it results:

$$(4.14) \quad h_n(t, \varepsilon) \leq t e^{-\frac{c^2 n^2}{\varepsilon n^2 + 2a} t} \quad \forall n \geq N+1$$

and $N+1 \geq 2c/\varepsilon$ for $\varepsilon < 2(c-a)$. As consequence:

$$(4.15) \quad |R'_2| \leq \frac{2t}{\pi} e^{-\frac{c^2}{2} \frac{t}{\varepsilon}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = (1/3) \varepsilon \theta e^{-\frac{c^2}{2} \theta},$$

with $\theta = t/\varepsilon$. At last, as $b_n > b_1 n$, one deduces that

$$(4.16) \quad e^{at} |R''_2| \leq \frac{2}{\pi b_1} \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \leq \frac{1}{3b_1} (N+1)^{-1} \leq \frac{\pi \varepsilon}{3c b_1}.$$

and (4.15)-(4.16) imply the estimate (4.8). ■

Referring to (4.8), let observe that

$$(4.17) \quad \theta e^{-\frac{c^2}{2}\theta} \leq (4/c^2 e) e^{-\frac{c^2}{4}\theta}$$

and let $b \equiv \min(a, c^2/4\varepsilon)$. Thus, by (4.6), (4.7), (4.8) one has

$$(4.18) \quad |R_1| + |R_2| \leq \varepsilon^k r(t) e^{-bt}$$

with

$$(4.19) \quad r(t) = \varepsilon^{1-k} [c_1(\varepsilon) \rho(t) + c_2(1 + 4/c^2 e)].$$

Then, the following theorem can be stated.

Theorem 4.1 - *Whatever the positive constant $k < 1$ may be, for all $t \geq 0$ and $x \in [0, \pi]$, it results:*

$$(4.20) \quad |H_\varepsilon - H_0| \leq \gamma \varepsilon^k (1 + t + t^2) e^{-bt},$$

where the constant γ depends only on k, a, c .

Remark 4.1- The asymptotic analysis of this section and the results of theorem 4.1 can be applied also to the function K_ε defined by (3.18) and related to the problem $\mathcal{H}_\varepsilon$.

5 Conclusions

To outline a first application and to avoid too many formulae, let consider only the term depending on the source. Then, referring to the problems $\mathcal{P}_\varepsilon$ and $\mathcal{P}_0$ and putting $\Delta H = H_\varepsilon - H_0$, it results

$$(5.1) \quad u_\varepsilon - u_0 = - \int_0^\pi d\xi \int_0^t f_{\xi\xi}(\xi, \tau) \Delta H(x, \xi, t - \tau) d\tau.$$

By assuming that $f \in C^2(\Omega)$ and that f_{xx} is bounded also when $t \rightarrow \infty$, let

$$(5.2) \quad \|u_f\| = \sup_{\Omega} |f_{xx}(x, t)|.$$

As consequence of theorem 4.1, when $\varepsilon \rightarrow 0$, the following rigorous approximation holds:

$$(5.3) \quad u_{\varepsilon} = u_0 + \varepsilon^k r \quad \forall (x, t) \in \Omega$$

where the error r is such that

$$(5.4) \quad |r| \leq \gamma_1 \|u_f\| \quad \forall t \geq 0$$

and the constant γ_1 depends only by a, c, k . So, *the error of the approximation is negligible also for large t ($t \rightarrow \infty$).*

When f is non linear, an integral equation like

$$(5.5) \quad v = \int_0^{\pi} d\xi \int_0^t \Delta H(x, \xi, t - \tau) F[\xi, \tau, u(\xi, \tau), u_{\tau}(\xi, \tau), u_{\xi}(\xi, \tau)] d\tau$$

must be analyzed. These applications will be dealt successively.

References

- [1] D.D. Joseph, L. Preziosi, *Heat waves*, Rev.Modern Phys. vol 61, no 1, 41- 73 (1989)
- [2] A. Morro, L. E. Payne. B. Straughan, *Decay, growth, continuous dependence and uniqueness results of generalized heat theories* Appl. Anal., 38 231-243 (1990).

- [3] L.E. Payne, J. C. Song ,*Spatial decay estimates for the Maxwell Cattaneo equations with mixed boundary conditons*,Z.angew. Math. Phys. 55 963-973(2004)
- [4] M. Renardy, *On localized Kelvin - Voigt damping*, ZAMM Z. angew Math Mech 84 no 4, 280-283 (2004) ,
- [5] D. Jou, J Casas-Vazquez G. Lebon, *Extended irreversible thermodynamics*Rep Prog Phys 51 1105-1179 (1988)
- [6] M.M. Cavalcanti, V. N. Domingos Cavalcanti, J. Ferreira, *Existence and uniform decay for a non linear viscoelastic equation with strong damping*; Math. Meth. Appl.Sci (2001) 24 1043-1053
- [7] A. Scott, *Active and nonlinear wave propagation in electronics* Wiley-Interscience (1989)
- [8] A.Barone, G. Paterno', *Physics and Application of the Josephson Effect* Wiles and Sons N. Y. 530 (1982)
- [9] A.A. Esmail, D. Bracanovic, S. J. Penn, D. Hight, S Keevil, T W Button and N. McN Alford, *YBCO receive coils for low field Magnetic Resonance Imaging (MRI)*; Inst Phys Conf Ser No 167 on Applied Superconductivity 1999 vol II 299-302, IOP Publishing Ltd (2000)
- [10] Tonnesen, Hansen, Jogensen, Lomholt, Mikkelsen, Okholm, Salvin, Ostergaard; *Power Applications for Superconducting Cables*;Inst Phys Conf Ser No 167 on Applied Superconductivity 1999 vol I 1103-1108, IOP Publishing Ltd (2000)
- [11] M.Nassi, *HTS Prototype for power trasmission cables : recent results and future programs*; Inst Phys Conf Ser No 167 on Applied Superconductivity 1999 vol I 23-28, IOP Publishing Ltd (2000)
- [12] R.D.Parmentier *Solitons and long Josephson junction* on The new superconducting electronics Kluwer Academic Publiscers 1993
- [13] R.Cristiano, M.P. Lissitski, C.Nappi, *The role of the geometry in superconducting junctions detectors*; Inst Phys Conf Ser No 167 on Applied Superconductivity 1999, IOP Publishing Ltd 601-606 vol II (2000)

- [14] F. Y. Chu, A. C. Scott, S. A Reible , *Magnetic flux propagation on a Josephson transmission* J. Appl. Phys. 47 (7) (1976)3272-3286
- [15] P.S. Lomdhal, P. Soerensen, P.L. Cristiansen , A. C. Scott, J. C. Eilbeck, *Multiple frequency generation by bunched solitons in Josephson junction*, Phys. Reviews 24 (12) (1981)
- [16] S. Pagano, Licentiate Thesis DCAMM, reports 42, teach. Denmark Lyngby Denmark, (1987)
- [17] M.G. Forest, S. Pagano, R.D. Parmintier, P. L. Cristiansen, M. P. Soerensen, S. P. Sheu *Numerical evidence for global bifurcations leading to switching phenomena in long Josephson junctions* Wave Motion, 12 213-226 (1990)
- [18] J.S. Gradshteyn, I.M.Ryzhik, *Table of integrals, series and products*, Academic Press (1980)

Towards soliton solutions of a perturbed sine-Gordon equation

Nota di A. D'Anna¹, M. De Angelis¹, G. Fiore^{1,2}

Presentata dal Socio P. Renno
(Adunanza del 10 giugno 2005)

Abstract: We give arguments for the existence of *exact* travelling-wave solutions, of old (in particular solitonic) and new type, of a perturbed sine-Gordon equation on the real line or on the circle, and classify them. The perturbation of the equation consists of a constant forcing term and a linear dissipative term. Such solutions are allowed exactly by the energy balance of these terms, and can be observed experimentally e.g. in the Josephson effect in the theory of superconductors, which is one of the physical phenomena described by the equation.

Riassunto: Si danno argomenti in supporto dell'esistenza di soluzioni "travelling-wave" *esatte*, di vecchio (in particolare solitonico) e nuovo tipo, di un'equazione di sine-Gordon perturbata, sull'asse reale e sulla circonferenza, ed una loro classificazione. La perturbazione dell'equazione consiste di un termine forzante costante ed uno dissipativo lineare. Tali soluzioni sono permesse proprio dalla compensazione energetica di questi due termini, e sono osservate sperimentalmente per esempio nell'effetto Josephson in teoria dei superconduttori, che è uno dei fenomeni fisici descritti dall'equazione.

1 Introduction

The "perturbed" sine-Gordon equation

$$\varphi_{tt} - \varphi_{xx} + \sin \varphi + \alpha \varphi_t + \gamma = 0, \quad x \in \mathbb{R}, \quad (1)$$

($\alpha \geq 0, \gamma \in \mathbb{R}$ are constants) has been used to describe with a good approximation a number of interesting physical phenomena, notably Josephson effect in the theory of superconductors [9], or more recently also the propagation of localized magnetohydrodynamic modes in plasma physics [20]. The last two terms are respectively a dissipative and a forcing one; the (unperturbed) sine-Gordon equation is obtained by setting them equal to zero.

In the Josephson effect $\varphi(x, t)$ is the phase difference of the macroscopic quantum wave-functions describing the Bose-Einstein condensates of Cooper

¹Dip. di Matematica e Applicazioni, Fac. di Ingegneria, Università di Napoli "Federico II", V. Claudio 21, 80125 Napoli. Email: danna@unina.it, modeange@unina.it, gae-tano.fiore@unina.it

²I.N.F.N., Sezione di Napoli, Complesso MSA, V. Cintia, 80126 Napoli

pairs in two superconductors separated by a very thin, narrow and long dielectric (a so-called “Josephson junction”). The γ term is the (external) so-called “bias current”, providing energy to the system, whereas the dissipative term $\alpha\varphi_t$ is due to Joule effect of the residual normal current across the junction, due to electrons not paired in Cooper pairs. Additional terms can be added to describe additional features, e.g. a term like $\sigma\varphi_x$ would approximately describe [15] the Josephson effect in a junction with a linearly varying (albeit very small) breadth, whereas a dissipative term like $-\varepsilon\varphi_{xxt}$ would take into account (see e.g. [2]) the effect of the residual normal current along the junction. We plan to address the latter, third order equation elsewhere, exploiting our results [5, 4] about equations involving the differential operator $-\varepsilon\partial_x^2\partial_t + \partial_t^2 - \partial_x^2$.

Among the solutions of the sine-Gordon equation the solitonic ones are particularly important, in that they describe stable waves propagating along the x -line. There are strong experimental (see e.g. [2] for the Josephson effect), numerical [8, 14] and analytical [7, 13] indications that solutions of this kind are deformed, but survive in the perturbed case; nevertheless, up to our knowledge there is no rigorous proof of this. The analytical indications are obtained within the by now standard perturbative method [10, 16, 11, 12] based on modulations of the unperturbed (multi)soliton solutions with slowly varying parameters (typically velocity, space/time phases, etc.) and small radiation components. (This is inspired by the Inverse Scattering Method). The Ansatz for the approximate one-(anti)soliton solution reads

$$\varphi(x, t) = \hat{g}_0(x - x_0(t) - \tilde{v}(t)t) + \varepsilon\varphi_1(x, t) + \dots$$

where $\varphi_0(x, t) := \hat{g}_0(x - vt)$ is one of the *unperturbed* (anti)soliton solutions given below in (14), whereas the slowly varying $x_0(t)$, $\tilde{v}(t)$ and the perturbative “radiative” corrections $\varepsilon\varphi_1(x, t) + \dots$ have to be computed perturbatively in terms of the perturbation εf of the sine-Gordon equation (in the present case one may choose $\varepsilon = \gamma$ and $\varepsilon f = +\alpha\varphi_t + \gamma$). One finds in particular approximate solutions with constant velocity

$$\tilde{v}(t) \equiv v_\infty := \pm[1 + (4\alpha/\pi\gamma)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

which are characterized by a power balance between the dissipative term $\alpha\varphi_t$ and the external force term γ . They are interpreted as approximating *expected* exact (anti)soliton solution. The experimentally observed velocity is consistent with the value v_∞ within present experimental errors.

The purpose of this work is to give non-perturbative arguments for the existence of *exact* travelling-wave (in particular solitonic) solutions of the above equation on the real line or on the circle, and a preliminary classification of them. Our approach is less ambitious, in that it is based on pushing forward the study of the ordinary differential equation which is obtained by replacing in the equation (1) the standard travelling-wave Ansatz

$$\varphi(x, t) = \tilde{g}(\tilde{\xi}) = \tilde{g}(x - vt) \quad (3)$$

(here and in the sequel $\tilde{\xi} := x - vt$), and therefore cannot be applied to multi-solitonic solutions. The ordinary differential equation is the same as the one

describing the motion along a line of a particle subject to a “washboard” potential and immersed in a linearly viscous fluid, and therefore the problem is essentially reduced to studying this simpler mechanical analog where $\tilde{\xi}$ plays the role of ‘time’. After reviewing (section 2) travelling-wave solutions of the sine-Gordon equation in section 3 we classify the possible solutions of the latter, identifying those having bounded energy density at infinity and possibly yielding stable solutions for (1); the main results are collected in Proposition 1. The actual existence of such solutions is strongly suggested by our physical expectations on the mentioned particle mechanical analog and will be proved elsewhere [6], together with some general properties of these solutions (there we will also provide an alternative perturbative scheme for their determination). Among the solutions there are: those yielding solitonic solutions for (1), which are characterized by their going to two neighbouring local maxima of the potential energy of the particle as $\tilde{\xi} \rightarrow \pm\infty$; those yielding “array of (anti)solitons” solutions; those yielding “half-array of (anti)solitons” solutions. The occurrence of the latter is a *new phenomenon*, with no counterpart in the pure sine-Gordon case. Also, contrary to the unperturbed case, the propagation velocity v of the soliton turns out to be not a free parameter, but a function of α, γ , which coincides [6], at lowest order in γ , with (2).

1.1 Preliminary considerations:

Given a solution one can find a two-parameter family with infinitely many others by space or time translations; therefore, for each family it suffices to give just one representative element.

A system obeying the sine-Gordon equation can be modelled [19] by the discretized mechanical analog in fig. 1, namely a chain of heavy pendula constrained to rotate around a horizontal axis and coupled to each other through a spring applying an elastic torque; one can model also the dissipative term $-\alpha\varphi_t$ of (1) by immersing the pendula in a linearly viscous fluid, and the forcing term γ by assuming that there is a uniform friction between the pendula and the horizontal axis, and that the latter rotates with constant velocity.

The constant solutions of (1) are $\varphi(x, t) \equiv -\sin^{-1}\gamma + 2\pi k$ and $\varphi(x, t) \equiv \sin^{-1}\gamma + (2k+1)\pi$. The former are stable, the latter unstable. To see this one just needs to note that they yield respectively local minima and maxima of the energy density

$$h := \frac{\varphi_t^2}{2} + \frac{\varphi_x^2}{2} + \gamma\varphi - \cos\varphi + K. \quad (4)$$

This is visualized in the mechanical analog in fig. 1 respectively by configurations with all pendula hanging down or standing up. We choose the free constant $K \in \mathbb{R}$ so that it gives a zero energy density at one (particular) stable constant solution, $\varphi(x, t) \equiv -\sin^{-1}\gamma$: then $K = \sqrt{1-\gamma^2} + \gamma\sin^{-1}\gamma$. In general, as a consequence of (1) h fulfills the equation

$$\partial_t h - \partial_x j = -\alpha\varphi_t^2. \quad (5)$$

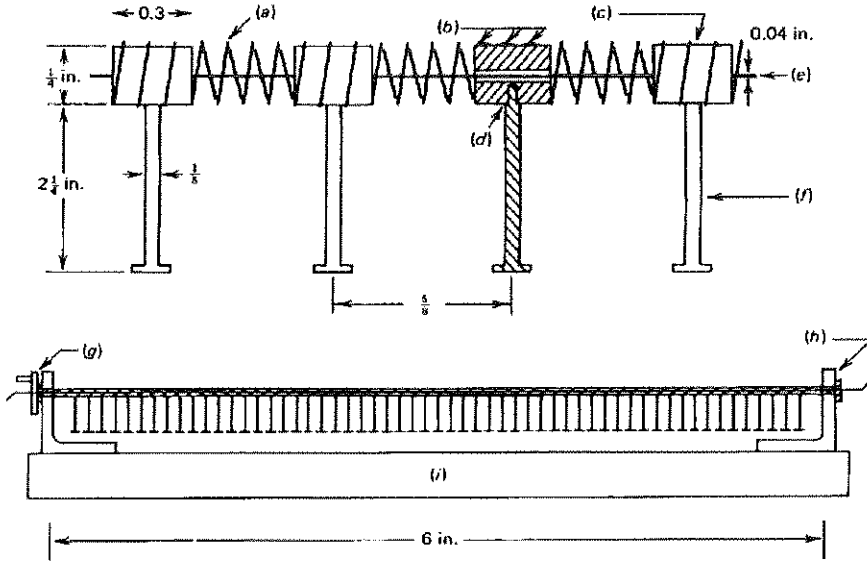


Figure 1: Mechanical model for the sine-Gordon equation. (a) Spring, (b) dolder, (c) brass, (d) tap and thread, (e) wire, (f) nail, (g) and (h) ball bearings, (i) base (After A. C. Scott [19], courtesy of A. Barone, see [2])

where we have introduced the energy current density $j := \varphi_x \varphi_t$. If $\alpha = 0$ this is a continuity equation. The negative sign at the rhs shows the dissipative character of the time derivative term in (1) if $\alpha > 0$.

Our *working definition* of a (multi)solitonic solution φ is: A) It is a *stable solution which significantly differs from some minima of the energy density h only in some localized regions*; this means that mod. 2π it must be

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi(x, t) = -\sin^{-1} \gamma, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \varphi(x, t) = -\sin^{-1} \gamma + 2n\pi \quad (6)$$

with $n \in \mathbb{Z}$. Moreover, as usual we require that: B) In the far past φ is approximately a superposition of single solitons, antisolitons (and possibly breathers), which in the far future emerge from collisions again with the same shape and velocities with which they entered [however, in this work we shall only deal with single (anti)solitons]. As we shall recall below, one-soliton and one-antisoliton solutions are characterized by $n = 1, -1$ respectively [whereas the static stable and constant solution $\varphi(x, t) \equiv \sin^{-1} \gamma \pmod{2\pi}$ correspond to $n = 0$]. In the mentioned mechanical analog the one-(anti)soliton solution describes a localized twisting of the pendula chain by 2π (anti)clockwise, as depicted in figure 3 (a), moving with constant velocity. The above condition yields an energy density h (rapidly) going to 0, $2n\pi\gamma$ respectively as $x \rightarrow -\infty, \infty$; only if $\gamma = 0$, i.e. if the values of the potential energy at all the minima coincide, the potential energy h vanishes at both $x \rightarrow -\infty, \infty$, and one recovers the standard definition of

solitons.

Although $n \neq 0$ makes the total Hamiltonian

$$H := \int_{-\infty}^{+\infty} h(x, t) dx \quad (7)$$

divergent, it gives a well-defined, non-positive time-derivative

$$\dot{H} = - \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \varphi_t^2 \leq 0,$$

as a result of integration of (5). The effect of $\gamma \neq 0$ is to make the values of the energy potential at any two minima different; this leaves room for an indefinite compensation of the dissipative power loss by a falling down in the total potential energy, and so may account for solutions not being damped to constants as $t \rightarrow \infty$.

Without loss of generality we can assume $\gamma \geq 0$. If originally this is not the case, one just needs to replace $\varphi \rightarrow -\varphi$. If $\gamma > 1$ no solutions φ having finite limits and vanishing derivatives for $x \rightarrow \pm\infty$ can exist, in particular no static solutions. If $\gamma = 1$ the only static solution φ having for $x \rightarrow \pm\infty$ finite limits and vanishing derivatives is $\varphi \equiv -\pi/2 \pmod{2\pi}$, which however is unstable. In the sequel we shall assume $0 \leq \gamma < 1$.

2 The sine-Gordon equation

Before going on, let us recall [1, 3] what happens in the case $\gamma = 0 = \alpha$. The sine-Gordon equation is

$$\varphi_{tt} - \varphi_{xx} + \sin \varphi = 0, \quad x \in \mathbb{R}. \quad (8)$$

The associated Hamiltonian (a conserved quantity) is

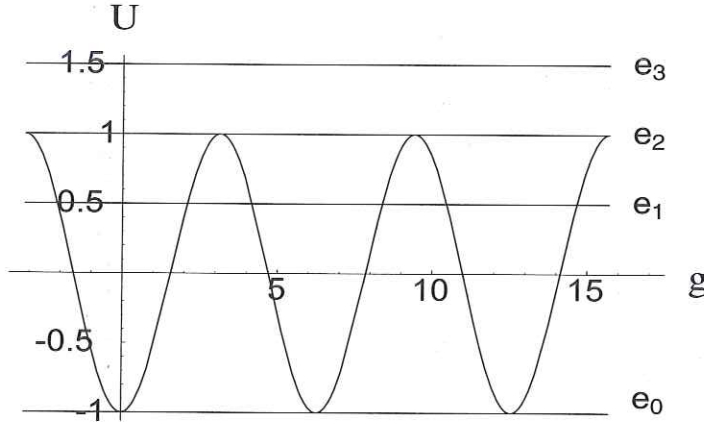
$$H_0 := \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\varphi_t^2}{2} + \frac{\varphi_x^2}{2} - \cos \varphi + 1 \right) dx. \quad (9)$$

Let $\tilde{\xi} := x - vt$. One looks for travelling-wave solutions of (8), namely for solutions with a ‘fixed-profile’ Ansatz (3). As the time t flows the profile of $\tilde{g}$ will move to the right/left according to a positive/negative sign of v . Replacing the Ansatz in the sine-Gordon equation one finds for $\tilde{g}$ the equation $(v^2 - 1)\tilde{g}'' + \sin \tilde{g} = 0$. If $v^2 = 1$ the equation admits only the (stable or unstable) static solutions $\varphi(x, t) = \tilde{g}(\tilde{\xi}) \equiv 0, \pi \pmod{2\pi}$. Otherwise it can be rewritten in the form

$$g'' + \sin g = 0, \quad (10)$$

where

$$\xi = \sigma \frac{\tilde{\xi}}{\sqrt{|v^2 - 1|}}, \quad g(\xi) := \eta \begin{cases} \tilde{g}(\xi) & \text{if } v^2 \geq 1 \\ \tilde{g}(\xi) - \pi & \text{if } v^2 < 1, \end{cases} \quad (11)$$

Figure 2: The potential energy U

where $\eta, \sigma = \pm 1$ are arbitrary signs. This is the equation of motion w.r.t. the 'time' ξ of a pendulum (g being the deviation angle from the stable equilibrium position), or equivalently of a particle in a sinusoidal "energy potential" $U = -\cos g$. Multiplying the equation by g' one finds the "mechanical energy of the pendulum" integral of motion e

$$\frac{d}{d\xi} \left[\frac{g'^2}{2} - \cos g \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad e := \frac{g'^2}{2} + U = \text{const.} \quad (12)$$

By definition $e \geq -1$. The above implies

$$\pm dg \frac{1}{\sqrt{2(e + \cos g)}} = d\xi.$$

The latter equation can be immediately integrated out, giving $\xi = \xi(g)$. The final step is the inversion of this function in disjoint intervals, which will give $g = g(\xi)$, and patching the intervals.

According to the choice of e, v one obtains different kinds of solutions. Plotting the potential energy (Fig. 2) helps us get an immediate qualitative understanding of them.

1. If $e = e_0 := -1$ then necessarily $g(\xi) \equiv 0 \pmod{2\pi}$. This corresponds to the constant solutions

$$\varphi^s(x, t) \equiv 0 \pmod{2\pi} \quad \varphi^u(x, t) \equiv \pi \pmod{2\pi} \quad (13)$$

respectively if $v^2 > 1$ and $v^2 < 1$. The former (resp. latter) is clearly stable (resp. unstable) because it corresponds to all pendula hanging downwards (resp. standing upwards) in the model of fig. 1. The same constant solutions arise from considering the constant $g = (2k + 1)\pi$, corresponding to $e = e_2 = 1$.

2. If $-1 < e < 1$ ($e = e_1$ in Fig. 2) then the corresponding solution $\bar{g}_0(\xi; e)$ can be written in terms of elliptic functions and describes the motion of a particle confined in an interval contained in $] - \pi, \pi[$ and oscillating around $g = 0 \pmod{2\pi}$ with some period $\Xi_p(e)$. For φ , this translates into a periodic oscillating wave travelling with velocity v : If $v^2 > 1$ then φ oscillates around the stable equilibrium solution $\varphi^s \equiv 0$ and describes a "plasma wave", see fig. 3 (c), (d); if $v^2 < 1$ then φ oscillates around the unstable equilibrium solution $\varphi^u \equiv \pi$. Both kinds of φ are however unstable [18, 1, 3].
3. If $e = e_2 = 1$, beside the constant solution yielding (13), there are in addition the solutions

$$\hat{g}_0(\pm\xi) = 4 \tan^{-1} [\exp(\pm\xi)] - \pi.$$

Mod 2π , $\hat{g}_0(\xi) \rightarrow \pm\pi$ as $\xi \rightarrow \pm\infty$: the particle, confined in the interval $-\pi < g < \pi$, starts at 'time' $\xi = -\infty$ from one top of the energy potential and reaches the other one at $\xi = \infty$. Mod. 2π , they translate into the following solutions of the original problem (8)

$$\begin{aligned} \varphi_0^\pm(x, t; v) &= 4 \tan^{-1} \left\{ \exp \left[\pm \frac{x - vt}{\sqrt{v^2 - 1}} \right] \right\} - \pi & \text{if } v^2 > 1, \\ \hat{\varphi}_0^\pm(x, t; v) &= 4 \tan^{-1} \left\{ \exp \left[\pm \frac{x - vt}{\sqrt{1 - v^2}} \right] \right\} & \text{if } v^2 < 1. \end{aligned} \quad (14)$$

Both families represent solutions (rotating clockwise or anti-clockwise according to the sign $\pm$) with localized region of variation of φ and travelling with velocity v . The first families are clearly unstable because they describe solutions of the model of fig. 1 where all pendula stand upwards except in the small moving region where they twist once around the axis; their values of the total mechanical energy H are infinite. The second families are stable [18, 1, 3], as it can be expected from the fact that they describe solutions of the mechanical model of fig. 1 where all pendula hang downwards except in the small moving region where they twist once around the axis, see fig. 3 (a); their values of the total mechanical energy H are finite. They represent respectively a soliton (φ_0^+) and an antisoliton (φ_0^-) travelling with velocity v . Note that they fulfill (6) with $n = \pm 1$. For $v = 0$ we have a static (anti)soliton.

4. If $e = e_3 > 1$ (see Fig. 2) then the corresponding solution $\check{g}_0(\pm\xi; e)$ describes a particle moving towards the right and the left respectively, 'for ever', since it has a sufficient energy to overcome the tops of the energy potential. Moreover, its kinetic energy and velocity are periodic with some period $\Xi_0(e)$, (with $\Xi_0 \rightarrow \infty$ as $e \downarrow 1$). This means, for any $\xi \in \mathbb{R}$,

$$\check{g}_0(\xi + \Xi_0; e) = \check{g}_0(\xi; e) + 2\pi, \quad (15)$$

i.e. $g(\xi)$ is the sum of a linear and of a periodic function. Again, the corresponding solutions of the original problem (8) are unstable or [18, 1,

3] stable according to $v^2 > 1$ or $v^2 < 1$, because they correspond to ‘most’ pendula up or down in the model of fig. 1. The stable solutions ($v^2 < 1$) $\tilde{\varphi}_0^\pm$ describe evenly spaced “arrays of solitons and antisolitons”, travelling with velocity v , see fig. 3 (b).

No n with $|n| > 1$ is allowed for travelling wave solutions fulfilling (6).

3 Adding the forcing and the first order dissipative terms in the equation

We still adopt the Ansatz (3) for the solutions of (1) and ask how the classes of solutions found in the preceding section are deformed. We are interested in stable solutions φ with bounded derivatives for $x \rightarrow \pm\infty$. Having in mind the mechanical analog of the chain of pendula, it is natural to expect that solitonic solutions will survive perturbation: if we just smoothly switch γ then even the static soliton will start to move and gradually accelerate; if we now also switch α , we expect that its propagation will approach a steady regime in which dissipation and forcing balance each other. We are actually going to see that not only the solitonic, but also the other classes of solutions found in the previous section survive perturbation whenever a compensation of the forcing term γ with the dissipation term in α can take place.

Replacing the Ansatz (3) in (1) we find the equation

$$(v^2 - 1)\tilde{g}'' - \alpha v\tilde{g}' + \sin \tilde{g} + \gamma = 0, \quad x \in \mathbb{R} \quad (16)$$

If $v = \pm 1$ the second order derivative in (16) disappears and we get

$$\pm \alpha \tilde{g}' = (\sin \tilde{g} + \gamma).$$

Unless $\tilde{g}$ is constant (and therefore equal to $-\sin^{-1} \gamma$ or $\pi + \sin^{-1} \gamma$) then there exists a $\tilde{\xi}_0$ such that $\tilde{g}'(\tilde{\xi}_0) \neq 0$ and $\tilde{g}_0 := \tilde{g}(\tilde{\xi}_0) \neq -\sin^{-1} \gamma, \pi + \sin^{-1} \gamma$. Integrating in a neighbourhood of $\tilde{\xi}_0$ one finds

$$\tilde{\xi} - \tilde{\xi}_0 = \int_{\tilde{\xi}_0}^{\tilde{\xi}} d\tilde{\xi}' = \pm \alpha \int_{\tilde{g}_0}^{\tilde{g}} \frac{dz}{\sin z + \gamma}.$$

As $\tilde{g}$ approaches respectively $-\sin^{-1} \gamma$ or $\pi + \sin^{-1} \gamma \pmod{2\pi}$ the denominator goes to zero linearly while keeping the same sign, and therefore the integral diverges logarithmically, implying that the corresponding time $\tilde{\xi}$ goes respectively to $\pm\infty$ (or viceversa). The corresponding solution φ for (1) is unstable, therefore is not interesting for our scopes, because: it yields a maximum of the energy density h as either $\tilde{\xi} \rightarrow \infty$, or $\tilde{\xi} \rightarrow -\infty$, i.e. there it corresponds to all pendula standing upwards (while hanging downwards resp. as $\tilde{\xi} \rightarrow -\infty$ or $\tilde{\xi} \rightarrow \infty$).

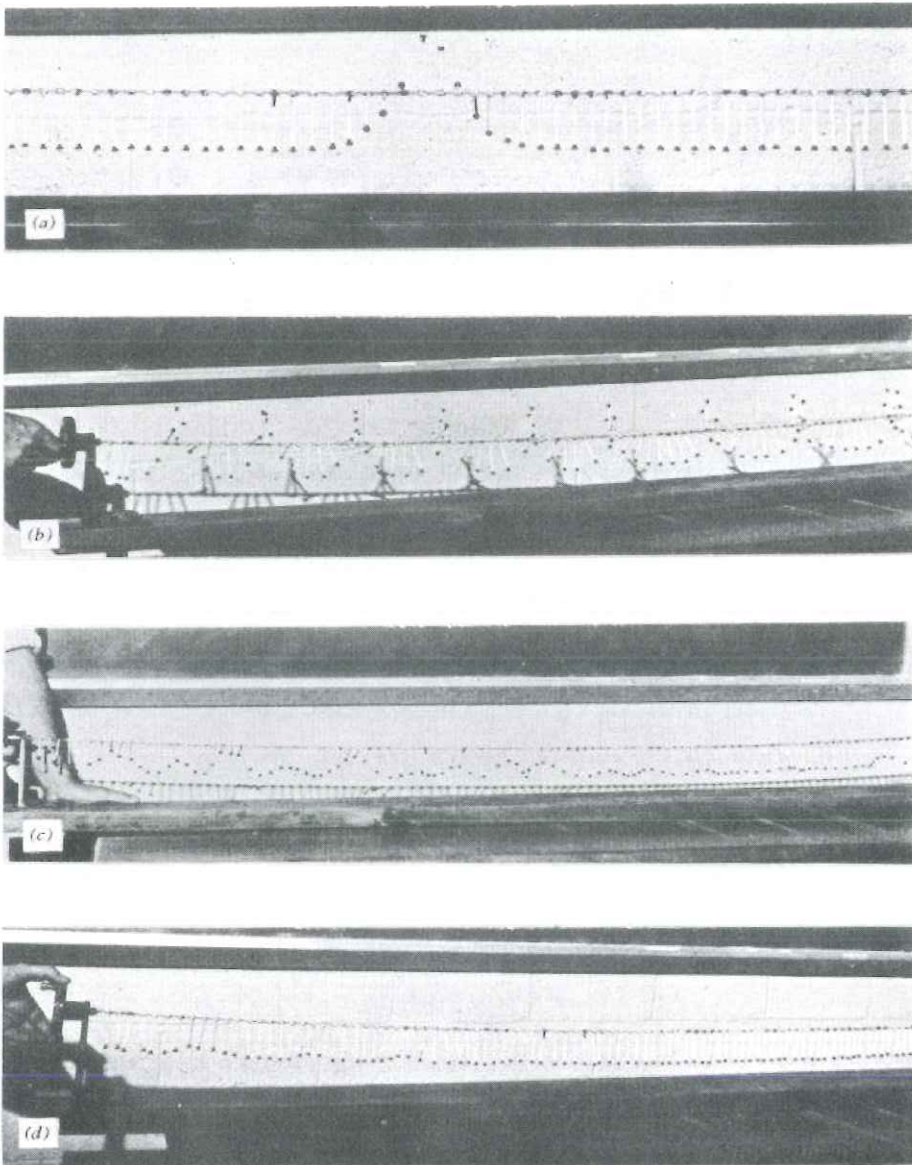


Figure 3: Photographs of the mechanical model of fig. 1: (a) single soliton solution, (b) evenly spaced array of solitons, large (c) and small (d) amplitude plasma wave solutions (After A. C. Scott [19], courtesy of A. Barone, see [2])

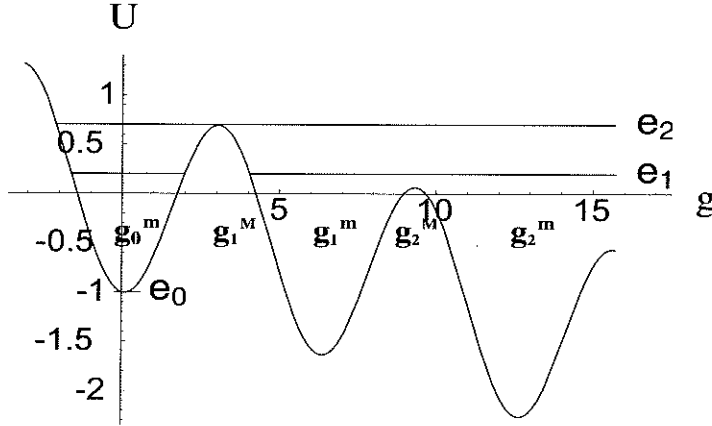


Figure 4: The potential energy U for $\gamma = .1$ and three mechanical-energy levels for $\mu = 0$ (no dissipation).

If $v^2 \neq 1$ we perform the redefinitions [compare with (11)]

$$\begin{aligned} \xi &:= -\text{sign}(v) \frac{\tilde{\xi}}{\sqrt{v^2-1}} & g(\xi) &:= -\tilde{g}(\xi) \quad \text{if } v^2 > 1, \\ \xi &:= \text{sign}(v) \frac{\tilde{\xi}}{\sqrt{1-v^2}} & g(\xi) &:= \tilde{g}(\xi) - \pi \quad \text{if } v^2 < 1, \\ \xi &:= \tilde{\xi} = x & g(\xi) &:= \tilde{g}(\xi) - \pi \quad \text{if } v = 0; \end{aligned} \quad (17)$$

we obtain

$$g'' + \mu g' + U_g(g) = 0, \quad \xi \in \mathbb{R}, \quad (18)$$

which can be regarded as the 1-dimensional equation of motion w.r.t. the ‘time’ ξ of a particle with unit mass, a ‘potential energy’ $U(g) = -(\cos g + \gamma g)$ (see Fig. 4) and a viscous force with viscosity coefficient

$$\mu := \frac{\alpha}{\sqrt{|v^{-2} - 1|}} \quad (19)$$

[in other words, in the equation α, v appear only through their combination (19)]. One immediately finds that the ‘mechanical energy’ is not ‘time’ independent, but decreases according to

$$e' = -\mu g'^2 \leq 0 \quad (20)$$

U admits local minima (resp. maxima) in the points

$$g_k^m := \sin^{-1} \gamma + 2k\pi \quad (\text{resp. } g_k^M := \pi - \sin^{-1} \gamma + 2k\pi),$$

and their corresponding values of U are

$$\begin{aligned} U(g_k^m) &= - \left[\gamma (\sin^{-1} \gamma + 2k\pi) + \sqrt{1 - \gamma^2} \right], \\ U(g_k^M) &= - \left[\gamma (-\sin^{-1} \gamma + (2k+1)\pi) - \sqrt{1 - \gamma^2} \right]; \end{aligned}$$

they linearly decrease with k .

We have to look for solutions of (18) such that g' is bounded all over $\mathbb{R}$. Multiplying (18) by g' and integrating over an interval $[\xi, \bar{\xi}]$ we find

$$\frac{1}{2}g'^2(\xi) = \frac{1}{2}g'^2(\bar{\xi}) + \left[U(g(\bar{\xi})) - U(g(\xi)) \right] + \mu \int_{\xi}^{\bar{\xi}} g'^2(\xi') d\xi'. \quad (21)$$

1. The constant (in ξ) solutions corresponding to the local minima, maxima of the potential energy become $g(\xi) \equiv g_k^m$, $g(\xi) \equiv g_k^M$. The latter are the solutions for which there exists a $\bar{\xi}$ such that $g(\bar{\xi}) = g_k^M$ and $g'(\bar{\xi}) = 0$ (actually this happens for all $\bar{\xi} \in \mathbb{R}$). The particular ones $g(\xi) \equiv g_0^m$, $g(\xi) \equiv g_0^M$ correspond to the energy levels $e = e_0 := U(g_0^m)$, $e = e_2 := U(g_0^M)$ in Fig. 4. These solutions translate into the following constant solutions for the original problem: (mod. 2π)

$$\varphi^s(x, t) \equiv -\sin^{-1}\gamma \quad \varphi^u(x, t) \equiv \sin^{-1}\gamma + \pi \quad (22)$$

(the former are stable, the latter unstable).

2. If there exists some 'time' $\bar{\xi}$ such that $g(\bar{\xi}) = g_k^M$ and $g'(\bar{\xi}) < 0$ (particle located at some maximum of U and moving leftwards), then necessarily³

$$g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} \infty, \quad g'(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} -\infty,$$

so for our scopes we can readily exclude this case.

3. If there exists no 'time' $\bar{\xi}$ such that $g(\bar{\xi})$ is a local maximum of U , then necessarily the motion is confined in some interval $]g_{k-1}^M, g_k^M[$ and $|g'(\xi)|$ by (21) keeps bounded. We have already treated the constant $g(\xi) \equiv g_k^m$ solutions, so let us consider the others.

If $\mu = 0$ (note that this is the case not only if $\alpha = 0$, but also if $\alpha > 0$ and $v = 0$, i.e. for a static φ) and:

- (a) $e < U(g_k^M)$, then $g(\xi)$ will be periodic, oscillating 'for ever' around g_k^m ; in fig. 4 this corresponds to $e=e_1$ with $g \in]g_{-1}^M, g_0^M[$. The corresponding solutions φ of the original problem will describe again unstable oscillations around the unstable equilibrium position if $v^2 < 1$, and unstable 'plasma wave' oscillations around the stable equilibrium position if $v^2 > 1$.
- (b) $e = U(g_k^M)$, then $g(\xi) \rightarrow g_k^M$ for both $\xi \rightarrow \pm\infty$; in fig. 4 this corresponds to $e=e_2$ with $g \in]g_{-1}^M, g_0^M[$. If $v^2 > 1$ this will yield again an unstable solution φ , because the latter corresponds to all

³In fact, since $U(g_k^M) > U(g)$ for all $g > g_k^M$, each term at the rhs of (21) is positive for all $\xi < \bar{\xi}$, implying that $|g'(\xi)| > |g'(\bar{\xi})| > 0$ for all $\xi < \bar{\xi}$. Hence the first limit in the previous relation. Now for $g(\xi)$ growing without bound as $\xi \rightarrow -\infty$ the local maxima of $U(g(\xi))$ decrease linearly, implying at least a linear growth of the rhs of (21), whence the second limit.

the pendula standing upwards at infinity, whereas if $v^2 < 1$ this will yield a new type of solution φ of the original problem, a kind of rigidly bounded soliton-antisoliton pair. Whether this is stable or not should be investigated.

If μ (and therefore α) is positive, then necessarily⁴

$$g'(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} 0, \quad g'(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} 0.$$

As a consequence, using the equation of motion (18), as $\xi \rightarrow \pm\infty$ g must go to one of the following values: g_{k-1}^M, g_k^m, g_k^M . If in addition there exists some 'time' $\bar{\xi}$ such that $g'(\bar{\xi}) < 0$ (particle moving leftwards), then necessarily⁵

$$g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} g_k^M \text{ or } g_{k-1}^M, \quad g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} g_k^m.$$

Such a g translates into an unstable solution φ of the original problem, because it yields a maximum of the energy density h , i.e. it corresponds to all pendula standing upwards, for either $\xi \rightarrow \infty$ or $\xi \rightarrow -\infty$ [depending which of the two possible definitions of g in (11) is adopted].

We are left with the last, most interesting possibility, namely a solution $\hat{g}$ such that

$$\hat{g}(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} g_{k-1}^M \quad \hat{g}(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} g_k^M \quad (23)$$

and $\hat{g}'(\xi) > 0$ for all ξ . This will translate into an unstable solution φ (almost all pendula standing upwards) if $v^2 > 1$ [see (11)], candidate stable solutions $\hat{\varphi}^\pm$ (almost all pendula hanging downwards) if $v^2 < 1$. The latter will describe the propagation of an (anti)soliton with velocity v [fig. 3 (a)]. That such a solution exists can be argued as follows. Impose just (23)₁. Consider first the case $\mu = 0$: the mechanical energy of the particle has the constant value $e = U(g_{k-1}^M)$, the corresponding solution will reach and overcome g_k^M after a finite time. Second, it is easily expected and not difficult to show [6] that for sufficiently large μ the corresponding solution will never reach g_k^M , but rather invert its motion at some $g < g_k^M$ and go to g_k^m as $\xi \rightarrow \infty$. By continuity, we expect that there exists a special value $\hat{\mu}(\gamma)$ such that the corresponding solution $\hat{g}$

⁴The second limit follows from (20) and the existence of the lowest bound $U(g_k^m)$ for e , using standard methods in stability theory. As for the first limit, note that $I(\xi) := \int_{\xi}^{\xi} g'^2(\xi') d\xi'$ is nonnegative and monotonic. If *per absurdum* $I(\xi)$ did not converge to a finite $I_M > 0$ but diverged as $\xi \rightarrow -\infty$, then so would do the rhs(21) (because the term in square bracket is bounded for $g \in [g_{k-1}^M, g_k^M]$), the lhs and hence $|g'|$, in contradiction with the motion being confined in the interval. $I(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} I_M$ implies *a fortiori* the first limit, as claimed.

⁵The first limit follows from excluding g_k^m , which would imply the constant $g(\xi) \equiv g_k^m$ solution. As for the second limit, we can readily exclude g_{k-1}^M by the decrease law (20); we have to exclude g_k^M by the same law, if $g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} g_k^M$, and by the existence of $\bar{\xi}$, if $g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} g_{k-1}^M$.

fulfills also (23)₂. As an immediate consequence of the definition of μ the propagation velocity v (for $v^2 < 1$) is determined [see formula (27) below]. One can determine $\hat{\mu}(\gamma)$ perturbatively in γ [6]; at lowest order one finds $\hat{\mu}(\gamma) = \pi\gamma/4 + \dots$, which gives a v coinciding with (2), but higher orders will correct the latter formula.

4. It remains to consider the cases that there exists some 'time' ξ_k such that $g(\xi_k) = g_k^M$ (particle located at some maximum of U), but $g'(\xi_k) > 0$ (particle moving rightwards) at all such 'times'. Then necessarily $g'(\xi) > 0$ for all (finite) $\xi < \xi_k$.⁶ As a consequence, it will be

$$\begin{aligned} &\text{either } g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} -\infty \quad \text{and} \quad g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \infty \\ &\text{or } g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} g_l^M \quad \text{and} \quad g(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \infty \end{aligned} \quad (24)$$

with some $l < k$, with $|g'(\xi)|$ remaining bounded.

Consider first the case (24)₁. Employing as before a continuity argument in μ and the invariance of Eq. (18) under $g \rightarrow g + 2\pi$, we actually infer that for any $g'_0 > 0$ there exists a special value $\check{\mu}(\gamma, g'_0)$ and a finite time $\check{\Xi}(\gamma, g'_0)$ such that the corresponding solution $\check{g}(\xi; g'_0, \gamma)$ fulfills

$$\begin{aligned} \check{g}(0; g'_0, \gamma) &= g_{k-1}^M & \check{g}'(0; g'_0, \gamma) &= g'_0 \\ \check{g}(\check{\Xi}; g'_0, \gamma) &= g_k^M & \check{g}'(\check{\Xi}; g'_0, \gamma) &= g'_0 \end{aligned}$$

and consequently, more generally,

$$\check{g}(\xi + \Xi) = \check{g}(\xi) + 2\pi. \quad (25)$$

Since, as one can expect and as we shall prove in [6], the dependence of Ξ on g'_0 is strictly monotonic, one can choose Ξ instead of g'_0 as an independent variable. Again, this may translate into stable solutions $\check{\varphi}$ for (1) only if $v^2 < 1$, and, as an immediate consequence of the definition of μ , the propagation velocity v is determined [see formula (29) below]. Therefore $\check{\varphi}$ will describe an array of (anti)solitons travelling with such a velocity [fig. 3 (d)]. The (anti)soliton solutions $\hat{\varphi}$ can also be regarded and obtained as $g'_0 \downarrow 0$ limits of $\check{\varphi}$.

As for the cases (24)₂, we have hints [6] that the corresponding g will approach a $\check{g}$ as $\xi \rightarrow \infty$.

We collect our main results in

Proposition 1 *Mod. 2π , stable, travelling-wave solutions of (1) (where $1 > \gamma > 0$ and $\alpha \geq 0$) having bounded derivatives at infinity can be only of the following types (with $\xi := (x - vt)/\sqrt{|1 - v^2|}$):*

⁶Otherwise, *per absurdum* denote by $\bar{\xi}$ the largest $\bar{\xi} < \xi_k$ such that $g'(\bar{\xi}) = 0$. Then by (18) it is necessarily $-U_g(g(\bar{\xi})) = g''(\bar{\xi}) \geq 0$. Since it cannot be $U_g(g(\bar{\xi})) = 0$, it must necessarily be $g''(\bar{\xi}) > 0$, what implies $g'(\xi) < 0$ in a left neighbourhood of $\bar{\xi}$ (namely $\bar{\xi}$ is a time of inversion of the motion); by (20), going further backwards in time e will not decrease, and therefore there will be a $\xi'_k < \bar{\xi} < \xi_k$ such that $g(\xi'_k) = g_k^M$ and $g'(\xi'_k) < 0$.

1. The static solution $\varphi^s(x, t) \equiv -\sin^{-1} \gamma$.
2. The soliton/antisoliton solutions $\hat{\varphi}^\pm(x, t) = \hat{g}(\pm\xi)$

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \hat{\varphi}^\pm(x, t) = -\sin^{-1} \gamma \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \hat{\varphi}^\pm(x, t) = -\sin^{-1} \gamma \pm 2\pi \quad (26)$$

travelling rightwards/leftwards resp. with velocity

$$v = \pm \frac{\hat{\mu}(\gamma)}{\sqrt{\alpha^2 + \hat{\mu}^2(\gamma)}} \equiv \pm \hat{v}; \quad (27)$$

at lowest order in γ the function $\hat{\mu}$ is given [6] by $\hat{\mu}(\gamma) = \pi\gamma/4 + \dots$

3. For any period $\Xi \in]0, \infty[$ the “arrays of solitons/antisolitons” solutions $\check{\varphi}^\pm(x, t) = \check{g}(\pm\xi)$, where

$$\check{g}(\xi + \Xi) = \check{g}(\xi) + 2\pi \quad (28)$$

travelling rightwards/leftwards resp. with velocity

$$v = \pm \frac{\check{\mu}}{\sqrt{\alpha^2 + \check{\mu}^2}} \equiv \pm \check{v}. \quad (29)$$

$\check{\mu}$ (as well as $\check{g}$ itself) is a function of γ, Ξ .

4. The “half-array of solitons/antisolitons” solutions $\varphi^\pm(x, t) = g(\pm\xi)$

$$\lim_{\xi \rightarrow -\infty} g(\xi) = -\sin^{-1} \gamma \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} g(\xi) = \infty. \quad (30)$$

travelling rightwards/leftwards resp. with velocity $\pm \check{v}$.

Remark 1. We emphasize that, in contrast with the unperturbed soliton (and array of solitons) solutions, where v was a free parameter (of modulus less than 1), v for the corresponding perturbed soliton (and array of solitons) solutions is predicted as the function of γ, α, g'_0 given by formulae (27), (29).

Remark 2. Note that $\check{g}$ is a solution of (18) also if we identify $\xi + \Xi$ with ξ , i.e. define ξ (and therefore also x) as a point on a circle of length a multiple $m\Xi$ of Ξ , $m = 1, 2, \dots$. The corresponding solution φ of (1) will be defined for x belonging to a circle of length $m\Xi\sqrt{1-v^2}$, as well!

Remark 3. The “half-array of (anti)solitons” solutions have no analog in the pure sine-Gordon case.

Remark 4. In the list we may have to add for either $\alpha = 0$ and $v^2 < 1$, or $\alpha > 0$ and $v = 0$, the mentioned solutions $\varphi(x, t) = g(\pm\xi)$ such that

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi(x, t) = -\sin^{-1} \gamma = \lim_{x \rightarrow \infty} \hat{\varphi}(x, t), \quad (31)$$

in case investigation should establish their stability. They would describe rigidly bounded soliton-antisoliton pairs moving with velocity v .

Acknowledgments

We are indebted to C. Nappi for much information on the present state-of-the-art of research on the Josephson effect, bibliographical indications and stimulating discussions. It is also a pleasure to thank P. Renno for his encouragement and comments, A. Barone and R. Fedele for their useful suggestions.

References

- [1] A. Barone, F. Esposito, C. J. Magee, A. C. Scott, *Theory and applications of the sine-Gordon equation*, Riv. Nuovo Cimento **1** (1971), 227-267.
- [2] A. Barone, G. Paternó *Physics and Applications of the Josephson Effect*, Wiley-Interscience, New-York, 1982; and references therein.
- [3] See e.g.: A. C. Scott, F. Y. F. Chu, and D. W. McLaughlin, *The soliton: a new concept in applied science*, Proc. IEEE **61** (1973), 1443-1483.
- [4] A. D'Anna, G. Fiore *Global Stability properties for a class of dissipative phenomena via one or several Liapunov functionals*, Nonlinear Dynamics and System Theory **5** (2005), 9-38. math-ph/0311009
- [5] M. De Angelis, A. M. Monte, P. Renno, *On fast and slow times in models with diffusion*, Math. Models and Methods Appl. Sc. **12**, (2002) 1741-1749.
- [6] G. Fiore, *Soliton and other travelling-wave solutions for a perturbed sine-Gordon equation*, Preprint 05-49 Dip. Matematica e Applicazioni, Università "Federico II"; DSF/42-2005.
- [7] M.B. Fogel, S. E. Trullinger, A. R. Bishop, J. A. Krumhansl, *Classical particle like behavior of sine-Gordon solitons in scattering potentials and applied fields*, Phys. Rev. Lett. **36** (1976), 1411-1414; *Dynamics of sine-Gordon solitons in the presence of perturbations*, Phys. Rev. B **15** (1977), 1578-1592.
- [8] W. J. Johnson, *Nonlinear wave propagation on superconducting tunneling junctions*, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin (1968).
- [9] Josephson B. D. *Possible new effects in superconductive tunneling*, Phys. Lett. **1** (1962), 251-253; *The discovery of tunneling supercurrents*, Rev. Mod. Phys. B **46** (1974), 251-254; and references therein.
- [10] D. J. Kaup, *A perturbation expansion from the Zakharov-Shabat inverse scattering transform*, SIAM J. Appl. Math. **31** (1976), 121-133; *Closure of the squared Zakharov-Shabat eigenstates*, J. Math. Anal. Appl. **54** (1976), 849-864; A. C. Newell *The inverse scattering transform, nonlinear waves, singular perturbations and synchronized solitons*, Rocky Mountain J. Math. **8** (1978), 25; D. J. Kaup and A. C. Newell *Solitons as particles and oscillators, and in Slowly Changing Media: A Singular Perturbation Theory*, Proc. Roy. Soc. London, Series A, **361** (1978), 413-446.

- [11] V. I. Karpman, E. M. Maslov, *A perturbation for the Korteweg-de Vries equation*, Phys. Lett. **60A** (1977), 307-308; *Perturbation theory for solitons*, Soviet Physics JETP **46** (1977), 281-291.
- [12] J. P. Keener, D. W. McLaughlin, *Solitons under perturbations*, Phys. Rev. **A16** (1977), 777-790; *A Green's function for a linear equation associated with solitons*, J. Math. Phys. **18**(1977), 2008-2013.
- [13] D. W. McLaughlin, A. C. Scott, *Fluxon interactions*, Appl. Phys. Lett. **30** (1977), 545-547; *Perturbation analysis in fluxon dynamics*, Phys. Rev. **A18** (1978), 1652-1680.
- [14] K. Nakajima, Y. Onodera, T. Nakamura, R. Sato, *Numerical Analysis of vortex motion in Josephson structure*, J. Appl. Phys. **45** (1974), 4095-4099.
- [15] S. Pagano, C. Nappi, R. Cristiano, E. Esposito, L. Frunzio, L. Parlato, G. Peluso, G. Pepe, U. Scotti di Uccio *A long Josephson Junction based Device for Particle Detection* in: *Nonlinear superconducting devices and high-Tc materials*, Editors: R. D. Parmentier, N. F. Pedersen, World Scientific, Singapore, 1995, 437-450.
- [16] J. Satsuma, N. Yajima, *Initial Value Problems of One-dimensional Self-Modulation of Nonlinear Waves in Dispersive Media*, Prog. Theor. Phys. Suppl. **55** (1974), 284-295.
- [17] A. C. Scott, *Waveform stability of a nonlinear Klein-Gordon Equation*. Proc. IEEE **57** (1969), 1338.
- [18] A. C. Scott, *A nonlinear Klein-Gordon Equation*. Am. J. Phys. **37** (1969), 52-61.
- [19] A. C. Scott, *Active and Nonlinear Wave Propagation in Electronics*. Wiley-Interscience, New-York, 1970, Chapters 2,5.
- [20] J.L. Shohet, B.R. Barmish, H.K. Ebraheem, and A.C. Scott, *The sine-Gordon equation in reversed-field pinch experiments*, Physics of Plasmas **11** (2004), 3877-3887.

Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie. Nota II. Immobilizzazione di Zinco e di Piombo

R. Sersale e G. Frigione

Presentata dal Socio Riccardo Sersale
(Adunanza del 4 novembre 2005)

Parole chiave: Cemento d'alto forno, Cemento Portland, Cemento pozzolanico, Piombo, Rifiuti urbani, Scoria d'alto forno, Solidificazione/Stabilizzazione, Zinco.

Key words: Blast Furnace Cement, Blast Furnace Slag, Lead, Municipal Wastes, Portland cement, Pozzolanic cement, Solidification/Stabilization, Zinc.

Riassunto - Facendo seguito ad una precedente Nota, con la quale abbiamo dato conto dei risultati dell'immobilizzazione di Bario e di Cromo in matrici cementizie, riferiamo oggi sui risultati dell'immobilizzazione di Zinco e Piombo nelle medesime matrici. Sono state adottate le stesse modalità operative descritte nella precedente Nota e la medesima metodologia di lisciviazione. L'immobilizzazione più efficace di Zinco e Piombo, riscontrata con le matrici di scoria d'alto forno impastata con sola acqua – stante il suo alto contenuto di CaO e la conseguente funzione attivante – è stata attribuita all'elevata compattezza ed al basso pH. Un alto pH favorisce infatti il passaggio in soluzione dei cationi tossici, a causa del loro comportamento anfotero, e la conseguente, più facile, lisciviabilità. La più bassa cessione di cationi immobilizzati, riscontrata per i cementi di miscela rispetto al cemento Portland, è stata attribuita ad una più compatta microstruttura del gel di C-S-H.

Summary - Following up a previous paper, concerning Barium and Chromium immobilisation in cement matrices, this paper gives an account on Zinc and Lead immobilisation in the very same matrices. The operating modalities and the same leaching test reported in the previous paper have been used. The more efficient Zinc and Lead immobilisation, noticed using matrices prepared with granulated blastfurnace slag, mixed with water alone and activated owing to the high CaO content, has been attributed to the high compactness and to the low pH. A high pH favours in fact the passing into solution of toxic metals, because of the amphoteric behaviour enhancing leaching. The lower release of immobilised cations, pointed out using blended cements, in comparison to Portland cement, has been attributed to a more compact microstructure of the C-S-H gel.

Premessa

In una precedente Nota (1) dedicata all'immobilizzazione di bario e di cromo, abbiamo sottolineato l'opportunità di impiegare matrici cementizie per immobilizzare, prima dello smaltimento, le specie tossiche solubili, contenute nei rifiuti solidi urbani inceneriti. Mediante incenerimento, infatti, il volume originario dei rifiuti si riduce del 90%, i costituenti sono convertiti in forme stabili, meno rischiose

Avevamo anche reso noto (1) che era nostra intenzione estendere le ricerche ad altri cationi tossici, ritenuti dall'Agenzia di Protezione Ambientale degli U.S.A. (EPA) i principali inquinanti delle ceneri di rifiuti solidi urbani: zinco, piombo, cadmio, cobalto, nichel, vanadio, arsenico. Ciò ci disponiamo a fare, adottando le medesime matrici cementizie, coerenti o macinate, addizionate del 10% delle ceneri in esame, le stesse modalità operative e l'identica procedura di lisciviazione della tossicità, raccomandata dall'EPA (1).

In questa Nota diamo pertanto conto dei risultati dell'immobilizzazione dello zinco e del piombo, dopo una riflessione sulle conoscenze offerte dalla letteratura.

Il piombo è considerato dall'EPA un inquinante primario. La microscopia a raggi X ha posto in luce che nelle ceneri di rifiuti solidi urbani, il piombo si concentra in piccoli noduli occlusi in particelle più grandi, costituite da silicati di calcio, magnesio, potassio e da allumosilicati. Le forme chimiche del piombo sono risultate: il metallo, l'ossido, forse il solfato e silicati complessi (3).

Lo zinco si rinviene invece largamente disperso in particelle piccole e più grandi, associate a silicio, alluminio, oppure calcio, magnesio, ferro, potassio, sodio. Cloruri alcalini, e forse anche il cloruro di zinco, si concentrano sulla superficie dei granelli di cenere.

Il piombo (Pb^{+2}) può sostituire il Ca^{+2} nei cristalli di ettringite. Qualche dubbio sussiste sulla sua immobilizzazione nel gel semicristallino di C-S-H, mediante incorporazione nella struttura a strati.

I sali di piombo rimangono comunque sulla superficie delle particelle di cemento e sono facilmente rimosse per lisciviazione (4).

Lo zinco (Zn^{+2}) può anch'esso esser ospitato nella struttura dell'ettringite mediante sostituzione cristallografica e prendere il posto di Ca^{+2} . Può anche esser immobilizzato mediante incorporazione nel gel di C-S-H (5). Secondo Ziegler e Johnson (6) è l'idrossido di calcio la fase principale coinvolta nella reazione di fissazione dello zinco, mentre il C-S-H non sembra coinvolto nel meccanismo di fissazione. Secondo Moudilou *et al* (7) la calcite secondaria giuoca un ruolo preponderante nell'immobilizzazione dello zinco. Adsorbimento nel C-S-H e sostituzione ionica di Pb^{+2} al posto di Ca^{+2} si possono anche postulare.

Deja (8) valutando il livello di immobilizzazione dei metalli pesanti con la procedura di lisciviazione TANK (9) ha posto in luce che il grado di immobiliz-

zazione dello zinco e del piombo, da parte di matrici preparate con scoria d'alto forno granulata attivata con alcali, è molto elevato. Tuttavia, significative differenze sono state trovate fra i campioni di scoria attivata con vetro solubile ($MS = 2,0$), rispetto a quelli attivati con carbonato sodico. Presumibilmente, ciò è conseguenza delle microfessure presenti nelle paste attivate con carbonato sodico, una via di più facile migrazione dei metalli pesanti.

L'aumento della percentuale di scoria d'alto forno in seno al cemento d'altoforno, secondo Gheorghe *et al* (10) sembra favorire l'immobilizzazione dello zinco e del piombo.

Nei procedimenti di stabilizzazione/solidificazione che impiegano cementi, ai fini di un miglioramento della fissazione di elementi tossici, sono state impiegate parecchie aggiunte attive: silicati, argille, polveri alcaline.

L'impiego di cemento Portland da solo, o la sostituzione di parte del legante con ceneri volanti di classe F, povere cioè in CaO , risulta dannoso per la fissazione del piombo. La cenere volante costituisce un substrato preferenziale per la fissazione del piombo, ma l'alta superficie specifica aumenta il contatto legante/lisciviante e ne favorisce il rilascio (11).

La minore attitudine del cemento Portland ad immobilizzare il piombo è stata attribuita alla reazione con i prodotti di idratazione del cemento. Tale reazione non soltanto ritarda l'idratazione del cemento, ma riprecipita il piombo sulla matrice cementizia, aumentandone di conseguenza la lisciviabilità (4).

L'impiego dello SPINOR, un cemento ultrafine ($3 \mu m$ diametro medio), costituito da scoria d'alto forno granulata (75%) e cemento Portland ordinario (25%), si è rivelato il più idoneo alla fissazione del piombo (12). L'aggiunzione di metacaolino modifica porosità e solubilità dei sali di piombo neoformati.

In possesso di queste risultanze, non tutte concordanti, passiamo a dar conto della nostra sperimentazione.

Parte sperimentale

Immobilizzazione dello zinco

La Fig. 1 mostra l'andamento della cessione di zinco da parte di matrici preparate con scoria d'alto forno granulata, a contenuto di CaO relativamente alto, impastata con sola acqua, o attivata con alcali. La cessione di zinco da parte delle matrici coerenti risulta nulla. I prodotti di macinazione delle stesse matrici impastate con sola acqua, dopo 60 giorni di permanenza in acqua, cedono zinco in minor misura di quelle attivate con soluzione alcalina. La differenza di comportamento, a favore delle matrici di scoria impastata con sola acqua, si giustifica con la considerazione che, fatte salve tutte le altre variabili, un ruolo determinante è giuocato dall'elevamento dell'ambiente alcalino che, favorendo la solubilizzazione dello zinco, ne aumenta il rilascio.

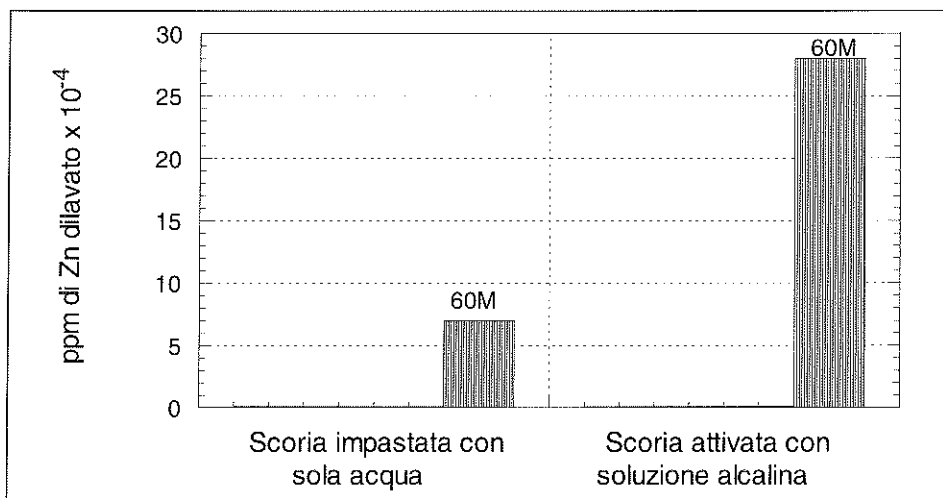


Figura 1 - Cessione di Zinco da parte di matrici confezionate con scoria impastata con sola acqua e scoria attivata con alcali, rispettivamente.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.
Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

La Fig. 2 mostra l'andamento della cessione di zinco da parte di matrici preparate con cemento d'alto forno ad alto contenuto di scoria (Tipo III/B), con cemento pozzolanico (Tipo IV/B) e con cemento Portland ordinario (Tipo I), rispettivamente.

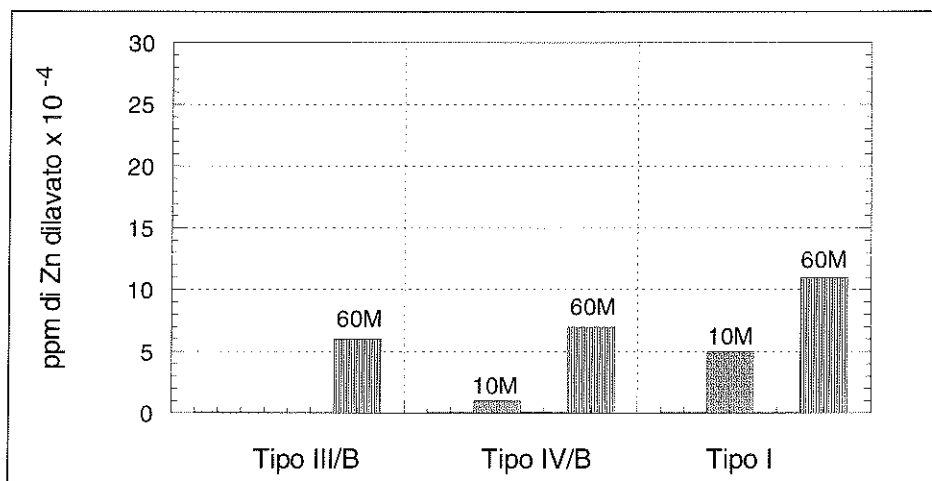


Figura 2 - Cessione di Zinco da parte di matrici confezionate con cementi Tipo III/B, Tipo IV/B e Tipo I.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.
Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

Le matrici coerenti si rivelano tutte perfettamente atte ad immobilizzare lo zinco, denunziando un rilascio nullo. I prodotti di macinazione delle matrici di cemento Portland, dopo 60 giorni di permanenza in acqua, cedono zinco in quantità un po' maggiore rispetto a quelle preparate con cementi di miscela. Anche in questo caso, l'elevamento dell'ambiente alcalino, al crescere del contenuto di clinker nel cemento, favorendo la solubilizzazione dello zinco, ne aumenta il rilascio.

Immobilizzazione del piombo

La Fig. 3 mostra l'andamento della cessione del piombo da parte di matrici preparate per impasto di scoria d'alto forno con sola acqua, o attivata con alcali. Per le matrici coerenti, il rilascio di piombo da parte della scoria impastata con sola acqua è nullo dopo 10 e dopo 60 giorni di permanenza in acqua. Per i loro prodotti di macinazione, l'aumentata cessione del piombo, dopo 60 giorni di permanenza in acqua, risulta ragionevole.

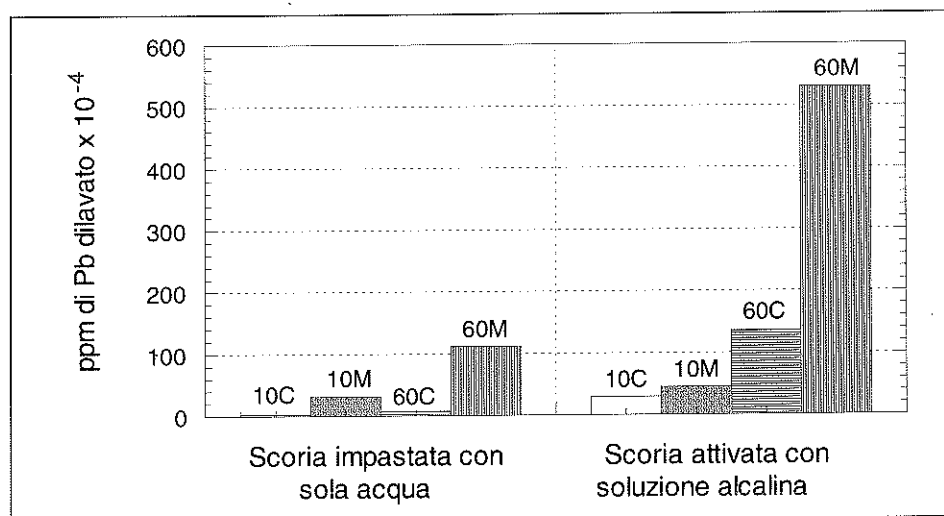


Figura 3 - Cessione di Piombo da parte di matrici confezionate con scoria impastata con sola acqua e scoria attivata con alcali, rispettivamente.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.

Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

Le matrici di scoria attivata con soluzione alcalina pongono in evidenza, anche questa volta l'influenza negativa dell'elevamento del pH del sistema che favorisce la solubilizzazione del piombo, con probabile formazione di piombito, facilmente dilavabile. A conferma di ciò sta il fatto che passando da 10 a 60

giorni di permanenza in acqua, la cessione del piombo cresce vistosamente per i prodotti di macinazione delle matrici di scoria attivata con alcali, poiché il decorso del tempo ne favorisce la solubilizzazione.

La Fig. 4 diagramma i risultati conseguiti preparando le matrici con cementi di miscela e con cemento Portland, rispettivamente. Vieni posto in luce il comportamento, leggermente migliore a breve termine (10 giorni di permanenza in acqua) nelle matrici coerenti in cemento Portland. Tale comportamento è da attribuire alla maggiore velocità di idratazione del cemento Portland. La situazione si inverte a tempi più lunghi di permanenza in acqua dei prodotti di macinazione, poiché, con il decorso del tempo, l'ambiente più alcalino del cemento Portland favorisce la precipitazione dei prodotti di solubilizzazione del piombo sulle superfici dei granuli, favorendone la lisciviabilità.

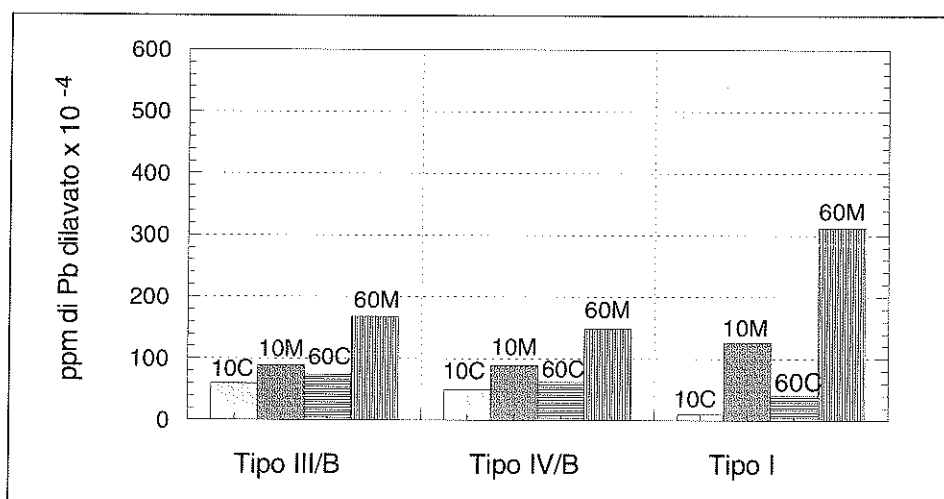


Figura 4 - Cessione di Piombo da parte di matrici confezionate con cementi Tipo III/B, Tipo IV/B e Tipo I.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.
Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

Conclusioni

L'insieme delle risultanze sperimentali e delle deduzioni che è ragionevole trarne, converge nell'indicare che le matrici preparate per impasto con sola acqua di scoria d'alto forno granulata, a contenuto di CaO relativamente alto, si rivelano le più idonee all'immobilizzazione dello zinco e del piombo, presenti nelle ceneri di rifiuti solidi urbani. Per l'immobilizzazione di zinco e piombo, il comportamento anfotero in ambiente alcalino, responsabile della solubilità, sconsiglia l'impiego di matrici di scoria attivata con alcali.

Adatte all'immobilizzazione di zinco e piombo si rivelano le matrici di cementi di miscela, più di quelle di cemento Portland, sia per la minore alcalinità del sistema, sia per la microstruttura.

Bibliografia

1. SERSALE R., FRIGIONE G.; *Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie. Nota I. Immobilizzazione di Bario e di Cromo*. Rend. Acc. Sci. Fis. Mat., Napoli, 72 (2005).
2. PERA J., AMBROISE J.; *Incineration of wastes and the environment*. In: *Use of incinerator ash*. R.K. Dhir, T.D. Dyer, K.A. Paine Eds. T. Telford Publ., London (2000).
3. GAGNEPAIN B., FLAMAND R., GAUTHIER D., FLAMANT G.; *Characterization of Cr, Pb, Zn, in municipal waste incineration ashes by microscopic and spectroscopic methods*. In: *Use of incinerator ash*. R.K. Dhir, T.D. Dyer, K.A. Paine Eds. T. Telford Publ., London (2000).
4. CARTLEDGE F.K., BUTLER L.G., CHALASANI D., EATON H.L., FREY F.P., HERRERA E., TITTLEBAUM M.E, YANG S-L.; *Immobilisation mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents*. Environ. Sci. Technol. 24, 867-873 (1990).
5. GOUGAR M.L.D., SCHEETZ B.E. and ROY D.M.; *Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization. A review*. Waste Management, 16, 4, 295-303 (1996).
6. ZIEGLER F., JOHNSON C.A.; *The solubility of calcium zincate*. Cement Concrete Res., 31, 9, 1327-1332 (2001).
7. MOUDILOU E., DEFOSSE C., BOLLOTTE B., SCARDI P., TOURAY J.C.; *Trapping mechanisms of trace metals (Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) in the leached layer of pure cement pastes. Evidences from in situ studies*. 11th ICCI, 4, 2254-2262. Durban (2003).
8. DEJA J.; *Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders*. Cement Concrete Res., 32, 12, 1971-1979 (2002).
9. RANKERS R.H., HOHBERG I.; *Leaching tests for concrete containing fly-ash-evaluation and mechanism*. Stud. Environ Sci., 48, 275-286 (1991).
10. GHEORGHE M., VOINITCHI D., TEODORESCU R.; *The hardening and leaching properties of cementitious matrix and the concrete with electroplating waste admixtures*. In: *Sustainable Concrete Construction*. R.K. Dhir, T.D. Dyer, J.E. Halliday Eds. T. Telford Publ. (2002).
11. SHIEH Y.S.; 2nd Int. Symp. Stabilisation/Solidification hazardous radioactive and mixed wastes. Williamsburg V.A. (1990).
12. THEVENIN G., PERA J.; *Interactions between lead and different binders*. Cement Concrete Res., 29, 10, 1605-1610 (1999).

Physico-chemical Characterization of Mixed Micellar Aggregates Formed by β octylglucoside and Sodium Decylsulfate in Aqueous Solution

Gerardino D'Errico, Anna Maria Tedeschi, Luigi Paduano, Vincenzo Vitagliano

Presentata dal Socio Vincenzo Vitagliano
(Adunanza del 2 dicembre 2005)

Riassunto - È stata studiata, mediante varie tecniche sperimentali, la formazione di micelle miste di β -octilglucoside e sodio decilsolfato in soluzione acquosa. La concentrazione critica micellare (*c.m.c.*) della miscela di tensioattivi è stata determinata mediante misure di tensione superficiale. I risultati sono in discreto accordo con il modello delle soluzioni regolari, evidenziando interazione favorevole tra i due tensioattivi. Il numero di aggregazione delle micelle miste, ottenuto mediante misure di quenching di fluorescenza, varia con regolarità tra quelli dei due tensioattivi. In ultimo, misure di risonanza paramagnetica elettronica (EPR), impiegando il catione TEMPO-colina come sonda molecolare, hanno consentito di investigare l'idrofobicità ed il grado di strutturazione dei tensioattivi nelle micelle miste.

Abstract - The mixing behavior of β -octylglucoside and sodium decylsulfate in aqueous solution has been studied by various experimental techniques. The critical aggregation concentration (*c.m.c.*) of surfactants' mixtures has been determined by surface tension measurements. The results adapt reasonably well to the regular solution model, a favorable interaction between the two surfactants being found. The aggregation number of surfactants' mixtures, obtained by fluorescence quenching measurements, varies almost regularly between those of the two surfactants. Furthermore measurements of the Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), employing the cationic molecule TEMPO-choline as spin probe, allowed the investigation of the hydrophobicity and surfactants' packing in the mixed micelles.

Keywords: Surfactants, Mixed micelles, Surface tension, Electron paramagnetic resonance.

Introduction

In many technological, industrial and domestic applications, mixtures of surfactants allow to obtain performances that are difficult to realize using a sin-

gle surfactant. In fact, the composition and concentration of the mixture can be optimized for each particular case¹.

The physicochemical properties of aqueous surfactant mixtures are connected to a synergic or antagonist interaction between the different components in the micellar aggregates. A large number of studies has been conducted on these systems, with the aim of relating their properties to those of the corresponding binary mixtures water-surfactant²⁻¹¹. Particularly, V. Vitagliano and co-workers have been very active in this field¹²⁻¹⁶. However, given the practically infinite number of possible combinations between surfactants presenting different polar heads (which can be ionic or nonionic, with different molecular structure) or different apolar tails, the general scientific understanding of the subject is not yet satisfactory.

In recent years, the use of alkylglycosides is considerably increased due to their good dermatological compatibility and biodegradability, which makes them environmentally friendly surfactants¹⁷. They are prepared from renewable raw materials¹⁸, namely starch and fat or their derivatives (e.g., glucose, maltose, and fatty alcohols). Furthermore, alkylglycosides are increasingly exploited in biotechnological applications, such as the extraction procedure of membrane protein. In fact, with respect to other surfactants formerly used in this field, alkylglycosides seem to better preserve the native structure of proteins^{19,20}.

In the present work, the mixing behaviour of β -octylglucoside and sodium decylsulfate is investigated. These surfactants, presenting similar critical micellar concentration, *c.m.c.*, allow to easily put in evidence synergic or antagonist effects in mixed micelle formation²¹. The system has been investigated by various experimental techniques, such as tensiometry, fluorescence quenching and electron paramagnetic resonance (EPR). The first two experimental techniques allow to analyse the variation of the *c.m.c.* and surfactant aggregation number, *N*, with the mixed micelle composition. EPR spectroscopy, employing the cationic molecule TEMPO-choline as spin probe, allows to analyze the structural properties of the mixed micelles, in terms of the higher hydrophobicity of the surfactants and better packing of the surfactants in the micelles.

Experimental section

Materials

The surfactants Octyl- β -D-glucopyranoside (C₈G) and Sodium Decylsulfate (C₁₀OS) were purchased from Fluka. The fluorescent molecular probe pyrene and the fluorescence quencher dodecylpyridinium bromide were purchased from Aldrich. The stable nitroxide radical 4-(*N,N*-dimethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)) ammonium-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl chloride (TEMPO-choline,

TC, see Fig. 1) was purchased from Molecular Probe. All chemicals were of analytical grade and were used without further purification. Doubly distilled and degassed water was used as solvent. All solutions were prepared by weight.

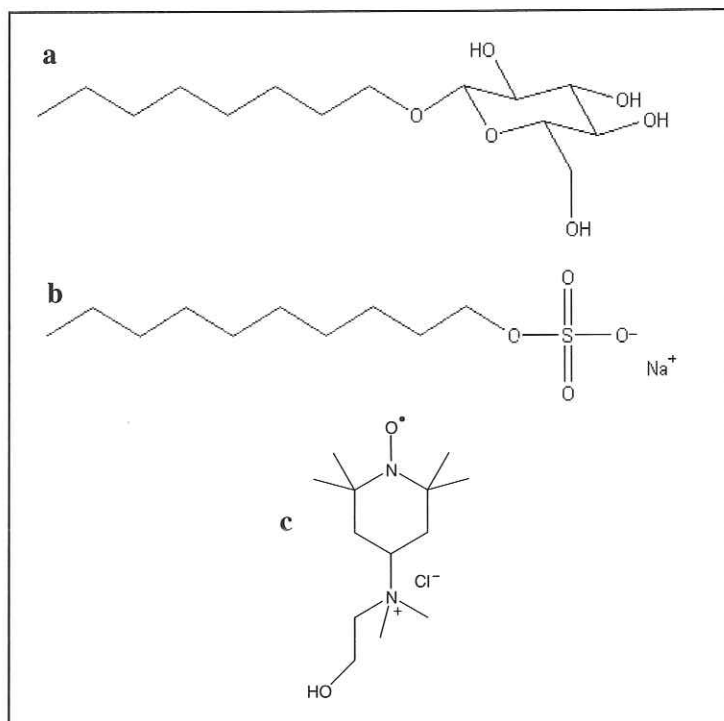


Figure 1 - (a) β -octylglucoside, (b) sodium decylsulfate, (c) TEMPO-choline molecules.

Surface Tension

Surface tension measurements were used to determine the *c.m.c.* of $\text{C}_8\text{G}-\text{C}_{10}\text{OS}$ mixtures in water. The surface tension, γ , was measured with an accuracy of 0.1 mN m^{-1} , by the DeNouy ring method, using a KSVSigma 70 digital tensiometer, equipped with an automatic device to select the rising velocity of the platinum ring and to set the time between two measurements. The temperature was kept constant at 25°C by pumping water from an outside cryogenic bath (Lauda) into a double-walled jacket surrounding the circular vessel containing about $10\text{--}12 \text{ cm}^3$ of solution. The tensiometer was calibrated with water and acetone.

A set of tensiometric titrations was performed. In each titration the mole fraction of the surfactant mixture, $x_{\text{C}_8\text{G}}$, was kept constant. $x_{\text{C}_8\text{G}}$ is defined as:

$$x_{C_8G} = \frac{m_{C_8G}}{m_{C_8G} + m_{C_{10}OS}} \quad (1)$$

where m_{C_8G} and $m_{C_{10}OS}$ are the C_8G and $C_{10}OS$ stoichiometric molalities in the system, respectively. Titrations were performed at $x_{C_8G}=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$, where $x_{C_8G}=0$ and $x_{C_8G}=1$ correspond to the binary systems water- $C_{10}OS$ and water- C_8G , respectively. Titrations were performed as follows: small amounts of a water- C_8E_5 - C_8TAB mixture with concentration well above the *c.m.c.* were added to a weighed amount of water initially put into the tensiometer circular vessel. By this procedure, in each titration surface tension was measured as a function of total surfactant molality ($m=m_{C_8G} + m_{C_{10}OS}$), at constant x_{C_8G} .

Fluorescence quenching

The surfactant aggregation number in C_8G - $C_{10}OS$ aqueous mixtures, N , was determined by analysing the reduction of the pyrene fluorescence due to the presence of dodecylpyridinium bromide acting as quencher²². The variation of pyrene fluorescence spectrum was investigated by a Jasco Spectrofluorimeter model FP-750 using an excitation wavelength of 290 nm.

A set of fluorescence quenching measurements was performed. In each measurement the mole fraction of the surfactant mixture, x_{C_8G} , was kept constant. Measurements were performed at $x_{C_8G} = 0, 0.3, 0.5, 0.8, 1$. The following experimental procedure was employed: an aqueous solution containing the surfactants at a molality ($\sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) well above the *c.m.c.*, the quencher and pyrene ($2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) was initially put into the spectrofluorimetric cuvette, thermostated at $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Weighed amounts of a solution containing the same components, at the same concentration, except the quencher, were subsequently added, the pyrene fluorescence spectra being registered after each addition.

According to the Tachiya model²³, a simple relation applies between the pyrene fluorescence intensities at a fixed wavelength with and without the quencher, I and I_0 respectively, and the quencher molar concentration, $[Q]$:

$$I = I_0 \exp(-[Q]/[M]) \quad (2)$$

where $[M]$ is the micelle molar concentration. The surfactant stoichiometric concentration, C_0 , and $[M]$ are related by the equation:

$$[M] = (C_0 - C_{\text{mon}})/N \quad (3)$$

where C_{mon} is the molar concentration of the free monomer and N is the mean aggregation number of the micelles. By using Eqs. (2) and (3) and in the reasonable hypothesis that $C_{\text{mon}} \cong c.m.c.$, $N/(C_0 - c.m.c.)$ is the slope of the straight line obtained reporting $\ln(I_0/I)$ as a function of $[Q]$. Thus the fit of Eqs. (2) and (3) to the experimental $\ln(I_0/I)$ values allows the determination of the mean aggregation number, N . Since all the considered solutions were sufficiently diluted, the surfactant molalities were used instead of the molar concentrations. The uncertainty on the N values, evaluated by repeating the measurements several times for selected systems, is $\sim 10\%$.

Electron paramagnetic resonance

A microstructural description of the mixed C_8G - $C_{10}OS$ aggregates was achieved through electron paramagnetic resonance (EPR) measurements. Spectra were obtained employing a Bruker ELEXYS e500 X-band spectrometer, which is a recent acquisition of our Department. Various sets of EPR measurements were performed. In each set the mole fraction of the surfactant mixture, x_{C_8G} , was kept constant, while the total surfactant concentration, m , ranged from infinite dilution to concentration well above the *c.m.c.* Measurement sets were performed at $x_{C_8G} = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 1$.

EPR requires the use of a molecular probe, whose spectroscopic parameters are directly related to the properties of the micro-environment in which it is embedded²⁴⁻²⁸. In the present study the cationic cyclic nitroxide 4-(*N,N*-dimethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)) ammonium-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl chloride (TEMPO-choline, TC, see Fig. 1) was used. A stock aqueous solution of TC ($1.0 \cdot 10^{-4}$ mol kg⁻¹) was prepared by weight. This solution was used as solvent for preparing surfactant aqueous mixtures to be investigated. The TC molality was chosen in such a way that only one spin probe molecule can interact per micellar aggregate, thus avoiding spin-exchange between different TC molecules. The sample solutions were put in capillary quartz tubes (0.5 mm i.d.) for the EPR measurements. Since we checked that the presence of oxygen in solutions could modify the EPR linewidth, the samples were saturated with nitrogen and successively sealed in 1.00 mm i.d. quartz capillaries.

The EPR spectrometer parameters were as follows: modulation amplitude 0.16 G to avoid signal over modulation, time constant 1.28 ms, receiver gain 60dB, microwave power 2 mW (20 dB) to prevent saturation effects. All measurements were performed at 25 °C.

In all considered mixtures, the TC EPR spectra showed the typical triplet of narrow lines due to hyperfine coupling of the unpaired electron with the ¹⁴N nucleus. The small linewidth (approximately 1 G, see Fig. 2), indicates a fast isotropic tumbling of the spin probe in the systems under consideration. According

to the classical theory of motional narrowing of EPR lines the nuclear spin state dependence of the width of the hyperfine line of a nitroxide, ΔB , is described by the formula:

$$\Delta B(m_1) = A + Bm_1 + Cm_1^2 \quad (4)$$

where m_1 is the nitrogen nuclear spin quantum number. As described in a previous work²⁶, the values of A , B , C can be determined by means of a least square fitting routine of experimental spectra using Eq. (4). In turn, their values allow to calculate the isotropic nitrogen hyperfine coupling constant, A_N , and the tumbling correlation time of the spin-probe, τ_C . The precision on τ_C values is about 10%, while the experimental error on A_N values is estimated to be about 0.02 G.

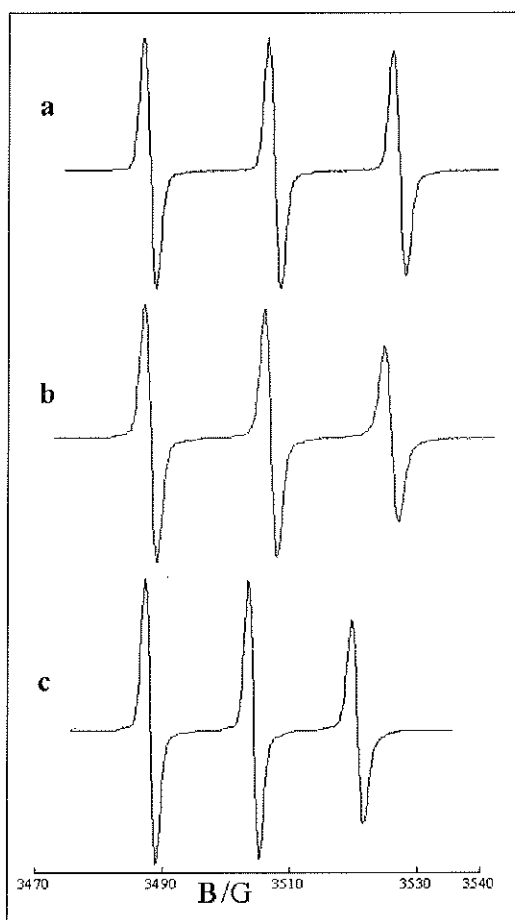


Figure 2 - TC EPR spectra in water-surfactant mixtures ($m=0.3 \text{ mol kg}^{-1}$) at 25 °C. (a) water- C_8G , (b) water- $\text{C}_8\text{G}-\text{C}_{10}\text{OS}$ ($x_{\text{C}_8\text{G}} = 0.5$), (c) water- C_{10}G .

Results and discussion

The mixed micellization process is usually described in terms of the pseudo-phase separation model²⁹, since more sophisticated models, such as the chemical equilibrium and the multi-step equilibrium model, appeared to be cumbersome without giving actual improvement in the interpretation of the experimental data. In the pseudo-phase separation model the critical micelle concentrations, *c.m.c.*, is seen as a saturation concentration, above which a micro-dispersed micellar pseudo-phase, in equilibrium with the aqueous solution, forms. In the present work the experimental data will be interpreted in terms of this model. In the following, the results concerning the binary system water-C₈G will be initially discussed; in fact, the knowledge of the physico-chemical properties of the micellar systems formed by each single surfactant is of considerable help to study the mixed system. The C₁₀OS micellization process in aqueous solution was previously studied in our laboratory^{26,30}.

The surface tension data for the binary system water-C₈G, reported as a function of the surfactant molality, *m*, are shown in Fig. 3 on a semilogarithmic scale. With increasing *m*, the surface tension, γ , decreases; as the *c.m.c.* (0.024 mol kg⁻¹) is reached, the curve changes its slope and approaches a constant value, $\gamma_{c.m.c.} = 30.2 \text{ mN m}^{-1}$.

At the *c.m.c.*, the area per surfactant molecule at the air-solution interface, *A*, was estimated through the relation³¹:

$$A = -\frac{1}{N_A} \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln m} \right)_{T,p} \right]^{-1} \quad (5)$$

where N_A is the Avogadro number, *R* is the gas constant, and *T* is the temperature. The surface tension derivative at the *c.m.c.* was evaluated by differentiating a polynomial equation fitted to the premicellar data. For C₈G, the measured interfacial area was $A = (47 \pm 2) \text{ \AA}^2$.

The measurements for the ternary mixtures water-C₈G-C₁₀OS, performed at constant $x_{\text{C}_8\text{G}}$, present similar γ trends. The data of selected tensiometric titrations are reported as examples in Fig. 3. The *c.m.c.* values are collected in Table 1 and reported in Fig. 4 as a function of $x_{\text{C}_8\text{G}}$. The *c.m.c.*'s of surfactant mixtures are lower than those of pure surfactants; this is particularly evident at low $x_{\text{C}_8\text{G}}$. This result can be interpreted in terms of two effects: at low $x_{\text{C}_8\text{G}}$, the incorporation of nonionic surfactants in C₁₀OS-rich aggregates reduces the electrostatic repulsion between the ionic headgroups; at high $x_{\text{C}_8\text{G}}$, the incorporation of ionic surfactants in C₈G-rich aggregates reduces the steric hindrance between the glucosidic headgroups of the glucosidic surfactants.

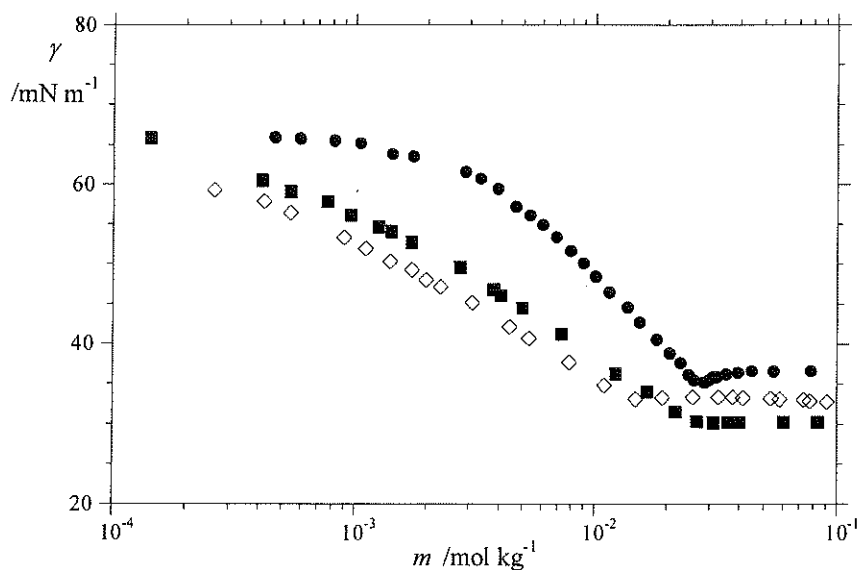


Figure 3 - Surface tension as a function of the surfactant molality at 25°C.
 (■) water-C₈G, (●) water-C₁₀OS, (◇) water-C₈G-C₁₀OS ($x_{C_8G} = 0.5$).

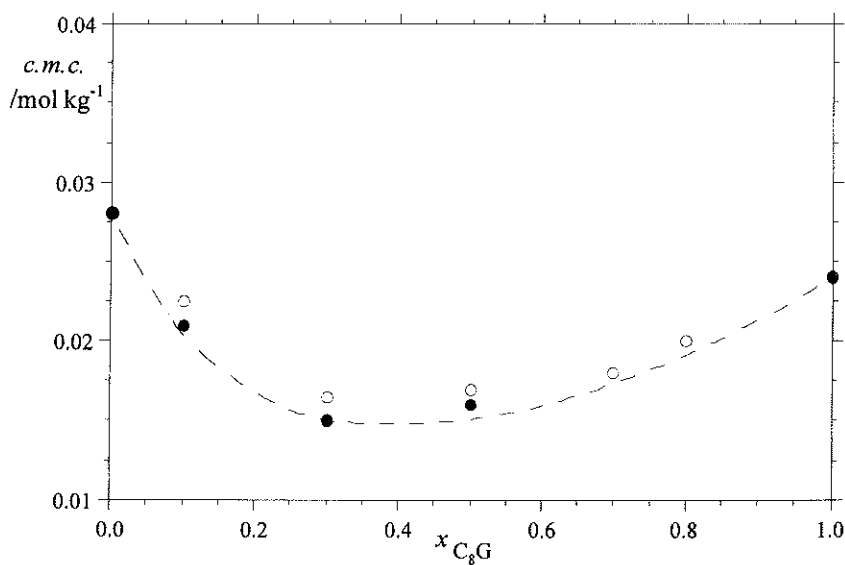


Figure 4 - Critical micellar concentration, *c.m.c.*, as a function of the surfactant mole fraction, x_{C_8G} , at 25°C.

(●) Surface tension data, (○) EPR data.

The dashed line represent the prediction of the regular solution model ($\beta = -1.9$).

In the pseudo-phase separation model for mixed micellization, the partitioning of the two surfactants between the pseudo-phases is described by defining the “surfactant mole fraction” of the aqueous and micellar pseudo-phases, named X_{C_8G} and Y_{C_8G} , respectively:

$$X_{C_8G} = \frac{m_{C_8G}^F}{m_{C_8G}^F + m_{C_{10}OS}^F} \quad (6)$$

$$Y_{C_8G} = \frac{m_{C_8G}^M}{m_{C_8G}^M + m_{C_{10}OS}^M} \quad (7)$$

where m_i^F and m_i^M represent the molality of surfactant i in the aqueous and micellar pseudo-phases, respectively. It is interesting to observe that at the *c.m.c.*, which corresponds to micelles' infinite dilution, X_i coincides with x_i .

Because of the equilibrium constraints between the two pseudo-phases, Y_i and X_i are related to the *c.m.c.* of the surfactant mixture as follows:

$$Y_{C_8G} y_{C_8G} \text{ c.m.c.}_{C_8G} = X_{C_8G} \text{ c.m.c.} \quad (8)$$

$$Y_{C_{10}OS} y_{C_{10}OS} \text{ c.m.c.}_{C_{10}OS} = X_{C_{10}OS} \text{ c.m.c.} \quad (9)$$

where y_i is the activity coefficient of component i in the micelles, while that in the monomeric phase, which is usually quite diluted, is assumed to be 1. *c.m.c.* _{i} is the critical micellar concentration of surfactant i in the binary system water-surfactant. Clint³², the first author to propose a thermodynamic model for mixed micellization, modeled the *c.m.c.* values and the partitioning of the surfactants between the aqueous and micellar pseudo-phases considering ideal mixing of the components, i.e. $y_i = 1$. This is normally a good approximation in the case in which there is no electrostatic contribution in the interaction between surfactants. When ionic surfactants are mixed with nonionic surfactants, the electrostatic interactions between the headgroups become significant and the mixture deviates from ideality. In this case the most used model is that developed by Robingh and Holland³³; this model is based on the regular solution theory and introduces a fitting parameter, the so-called interaction parameter, β , which quantifies the degree of interaction between the components. In such a case, the following relations hold:

$$\ln y_{C_8G} = Y_{C_{10}OS}^2 \beta \quad (10)$$

$$\ln y_{C_{10}OS} = Y_{C_8G}^2 \beta \quad (11)$$

where β is an interaction parameter. This parameter is connected to the deviation from ideality of the mixture and takes into account the interaction energies, in the micelle, between surfactants of the same species (w_{ii}) or of two different species (w_{ij}), thus being:

$$\beta = \frac{w_{11} + w_{22} - 2w_{12}}{k_B T} \quad (12)$$

where k_B is the Boltzman constant. In the regular solution approach, the micellar composition at the *c.m.c.* can be predicted, provided the activity coefficients in the micelles and the pure component *c.m.c.*'s are known. Particularly, interpolation of the data reported in Fig. 4, using Eqs. (8)-(11) through an iterative procedure, allows to compute $\beta = (-1.9 \pm 0.4)$ and, consequently, to know the variation of Y_i with X_i for the system under consideration. The *c.m.c.* line corresponding to this β value is shown in Fig. 4. The good agreement between the experimental data and those predicted through the regular solution approach indicates that, in this system, entropy changes on mixing are mainly due to a randomizing of the two surfactants into the micelle. The negative value of β indicates a synergism between the two surfactants in mixed micelle formation, as pointed out by Hua and Rosen³⁴. The X_{C_8G} and Y_{C_8G} are plotted in Fig. 5. In the entire composition range, micelles contain a larger fraction of nonionic surfactant than the solution bulk, thus Y_{C_8G} is always higher than X_{C_8G} ; this indicates that the nonionic surfactant shows a stronger tendency to enter the mixed aggregates than the anionic surfactant, probably because the introduction of C_8G molecules in the micelle decreases the repulsion between the $C_{10}OS$ ionized heads¹⁶.

The surfactants' aggregation number, N , determined through fluorescence quenching experiments, is shown in Fig. 6 as a function of the surfactant mole fraction. Concerning the binary systems, N is much higher for C_8G than for $C_{10}OS$. For the ternary mixtures N values run between those of the binary systems; particularly, it is similar to that of $C_{10}OS$, increasing only for mixed micelles with very high C_8G content. Fluorescence quenching data confirm the main role of C_8G to be the reduction of the electrostatic repulsion between $C_{10}OS$ headgroups.

A better microstructural characterization of the systems has been achieved by EPR spectroscopy, using the cationic cyclic nitroxide TEMPO-choline, TC, as spin probe. The TC spectroscopic parameters are directly related to the properties of the micro-environment in which it is embedded and/or the specific interaction TC can have with surfactant monomers and/or mixed micellar aggregates³⁵. Specifically, the magnetic parameter called Nitrogen hyperfine coupling constant, A_N , is related to the local polarity, while the dynamic parameter called rotational correlation time, τ_c , is related to the micro-viscosity. The TC EPR pa-

rameters' variation in solution was quantitatively analyzed, both experimentally and by an *ab initio* computational method, in a previous study²⁷. TC was already employed to study the binary system water-C₁₀OS, finding that, because of the positive charge, a fraction of the TC cations condenses onto the C₁₀OS micellar surface, acting as counterion²⁸. This is evident in Fig. 7, in which the TC EPR parameters are reported as a function of the C₁₀OS molality. The trend of both A_N and τ_C shows a slope change at the micellisation onset, allowing the determination of the c.m.c. At higher surfactant concentration τ_C increases, indicating that a fraction of TC ions is immobilized onto the micellar surface, and A_N decreases, indicating the TC NO-moiety, which is responsible for the EPR signal, to be embedded in the outer layer of the micellar hydrophobic core. By further increasing the surfactant molality, both parameters stabilize, indicating that the NO-moiety is not exposed to the aqueous medium and, consequently, it is not sensitive to the inter-micellar interactions²⁷.

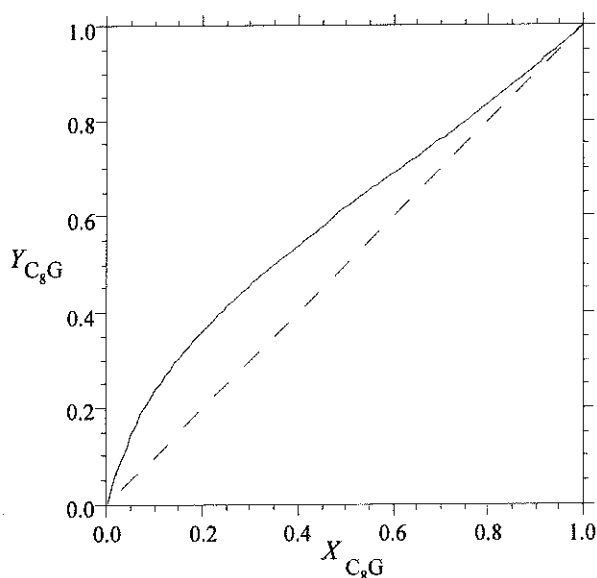


Figure 5 - Surfactant mole fraction of the micellar pseudo-phase, Y_{C_8G} , as a function of that in the aqueous pseudo-phase, x_{C_8G} , in water-C₈G-C₁₀OS mixtures at 25°C.

In this work, we extended the EPR investigation to the binary system water-C₈G and to the ternary system water-C₈G-C₁₀OS. The results for the C₈G aqueous mixtures are reported in Fig. 7. In all the concentration range, the spectroscopic parameters of TC are constant, assuming values remarkably close to those measured in water. Thus, EPR data do not put in evidence any interaction

between TC and the nonionic surfactant both in monomeric and in micellized form.

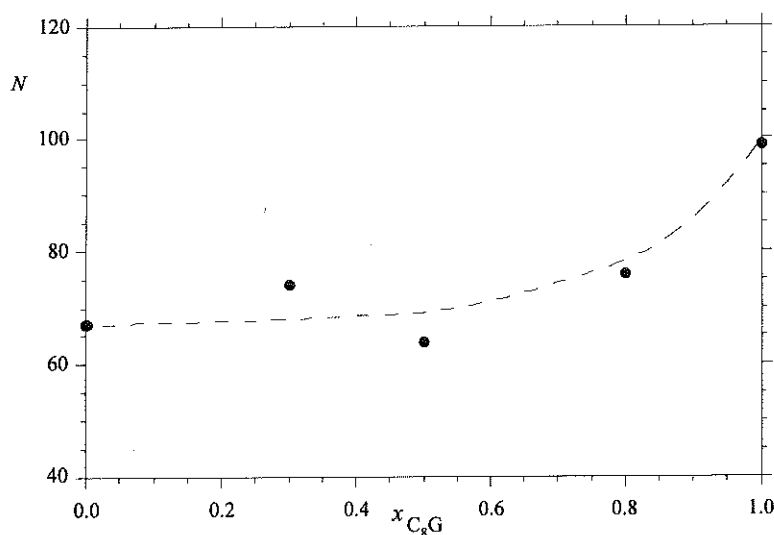


Figure 6 - Surfactant aggregation number, N , in water- C_8G - $C_{10}OS$ mixtures as a function of the surfactant mole fraction, x_{C_8G} , at 25°C.

For the system water- C_8G - $C_{10}OS$, different sets of measurements at constant x_{C_8G} were performed with increasing the total surfactant molality, m . An example of the experimental results is reported in Fig. 7. For all sets of measurements relative to the ternary system, a trend of the experimental data similar to that of the water- $C_{10}OS$ binary system was found, indicating that also for C_8G - $C_{10}OS$ mixed aggregates a fraction of TC condenses on the micellar surface acting as counterion. The *c.m.c.*'s measured by the EPR technique are in good agreement with those obtained by tensiometry (see Fig. 4).

From a quantitative viewpoint, the partitioning of a guest molecule, such as TC, between the aqueous and the micellar pseudo-phases can be described in terms of the distribution coefficient³⁶:

$$K_{dM} = \frac{n_{TC}^M / n^M}{n_{TC}^W / n^W} \quad (13)$$

where n^W is the number of water moles in the system and n^M is the number of moles of total micellised surfactant (in our case, on the basis of 1 kg of water, $n^W = 55.5$ and $n^M = m - c.m.c.$); n_{TC}^W and n_{TC}^M represent the moles of TC in the

aqueous and in the micellar medium, respectively, and can be easily computed from the relative fraction of the two species, considering that the sum $n_{TC} = n_{TC}^W + n_{TC}^M = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol is the total number of TC moles in the system.

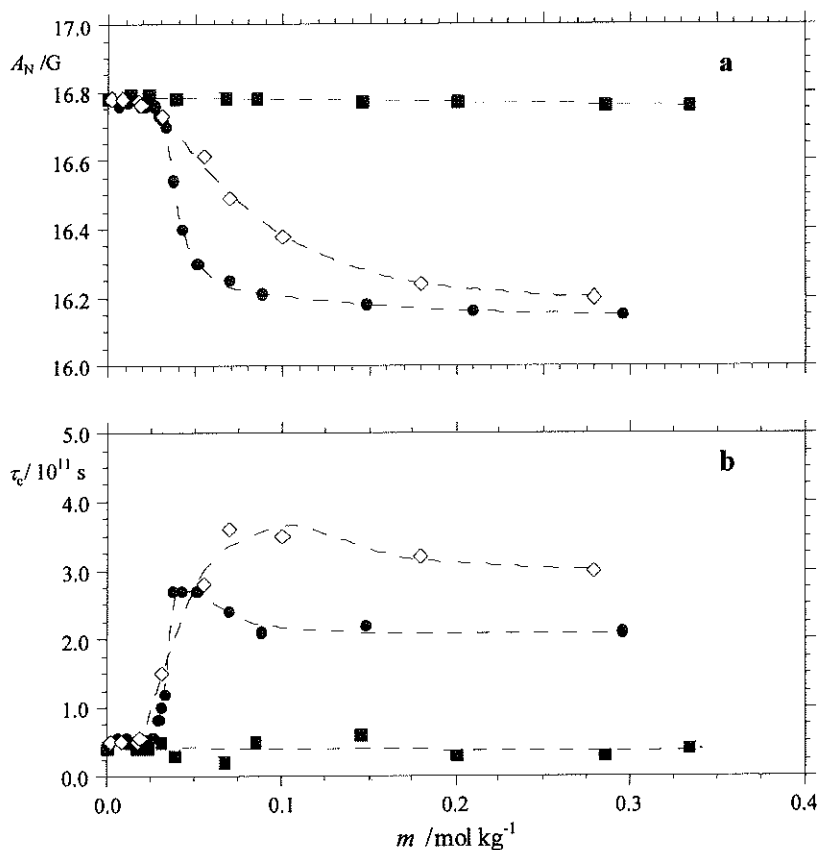


Figure 7 - (a) Nitrogen hyperfine coupling constant, A_N , and (b) correlation time, τ_c , of TC as a function of the surfactant molality at 25°C.

(■) water-C₈G, (●) water-C₁₀OS, (◇) water-C₈G-C₁₀OS ($x_{C_8G} = 0.5$).

For all the analysed samples, the TC EPR spectra present a three-line signal with narrow line shapes, with no evidence of spectra superimposition. This experimental evidence indicates that the nitroxide is in motional narrowing regime, its motion is isotropic and its chemical exchange rate between the aqueous medium and the micelles is very high with respect to the separation between their EPR signals. In these conditions, the experimental A_N values are an aver-

age between that of TC localized in the aqueous bulk, A_N^W , and that of TC interacting with the mixed micelles, A_N^M , according to the relation³⁶:

$$A_N = \frac{n_{TC}^W}{n_{TC}} A_N^W + \frac{n_{TC}^M}{n_{TC}} A_N^M \quad (14)$$

Considering Eqs. (13) and (14), it is possible to write:

$$A_N = \frac{(A_N^M - A_N^W) K_{dM}}{K_{dM} + \frac{n^W}{n^M}} + A_N^W \quad (15)$$

Hence, A_N^M and K_{dM} can be determined by fitting Eq. (15) to the experimental data. The values obtained for the ternary mixtures water-C₈G-C₁₀OS, together with the measured τ_C^M , are reported in Fig. 8 as a function of the mixture concentration, x_{C_8G} .

The K_{dM} trend can be explained in terms of the tendency that TC presents to condense on the mixed aggregate surface. Inspection of Fig. 8 shows that K_{dM} dramatically decreases with the introduction of nonionic surfactants in the C₁₀OS aggregates, as a result of the charge density reduction. However, K_{dM} is not affected by a further increasing of the C₈G content in the system; this suggests that the insertion of few C₈G molecules in the aggregate is enough to strongly reduce the electrostatic repulsion between C₁₀OS headgroups, further insertion being almost ineffective. Interestingly, a significant fraction of TC molecules condense onto C₈G-C₁₀OS mixed aggregates also at very high x_{C_8G} values, suggesting that, besides the electrostatic attraction, the driving force of TC-mixed micelles interaction presents also an hydrophobic component.

A_N^M , which accounts for the local polarity of the TC solubilization site and the possibility of the TC NO-moiety to form hydrogen bonds, is almost constant for $0.0 \leq x_{C_8G} \leq 0.5$, significantly increasing for $x_{C_8G} > 0.5$. This evidence indicates that initial insertion of C₈G in the mixed aggregates does not alter the local polarity of the TC solubilization site. With increasing of the C₈G content, the TC ion interacting with the C₁₀OS headgroups experiences a more polar environment; particularly, the TC NO moiety can form hydrogen bonds with the neighbor C₈G hydrophilic heads and/or with the water molecules hydrating the glucosidic moiety, leading to A_N^M values very close to those measured in polar solvents.

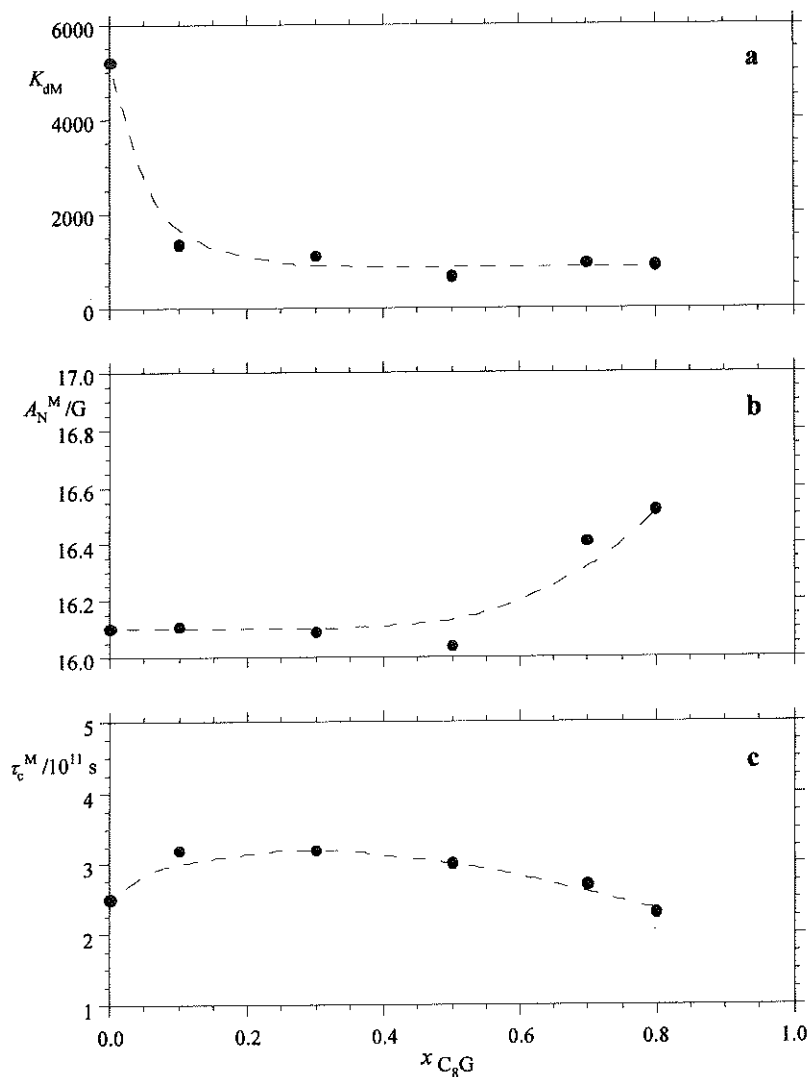


Figure 8 - (a) Distribution coefficient, K_{dM} , (b) Nitrogen coupling constant, A_N^M , and (c) correlation time, τ_c^M , of micelle-bound TC ions in water- C_8G - $C_{10}OS$ mixtures vs. the surfactant mole fraction, x_{C_8G} .

τ_c^M , which is related to the mobility of micelle-bound TC ions, assumes very similar values in the whole x_{C_8G} range; however, deeper analysis of Fig. 8 reveals that τ_c^M slightly increases at low x_{C_8G} values, while it decreases for $x_{C_8G} > 0.5$. The initial τ_c^M increase indicates the inclusion of a small amount of

the C₈G monomers in the mixed aggregates to reduce the dynamics of headgroups on the aggregate surface, which in turn reduces the local TC motion. This result suggest a better packing of surfactants in the mixed micelles, due to the reduction of the electrostatic repulsion among the anionic C₁₀OS headgroups. The weak decrease of τ_C^M at high x_{C_8G} values evidences that the micelle-bound TC ions in C₈G-rich aggregate experience a lower microviscosity. This could be due to the large amount of water molecules hydrating the glucosidic headgroups.

It is interesting to note that, at very high x_{C_8G} values, K_{dM} is almost constant, while A_N^M and τ_C^M tend to the values registered in water. This evidence supports the hypothesis that TC could interact also with the pure C₈G micelles, but that the TC solubilization site presents properties very similar to those of bulk water, so that the no variation of both EPR parameters in water-C₈G system is evident.

Conclusions

Mixed micellization is a complex phenomenon regulated by a subtle balance of all the interactions that can take place between the different surfactants (electrostatic attraction/repulsion, hydrophobic interaction, hydrogen bonding). Furthermore, characterization of these systems is a difficult task, which can be successfully accomplished only by a combined analysis of the results obtained by various experimental techniques. Particular importance present those techniques which allow to gain information on the microstructure of the system. From this viewpoint, the EPR spin probing investigation is very well suited for studying the behaviour of micro-compartmentalized systems, in terms of local polarity and micro-viscosity.

The results of the present work show that alkylglycosides easily form mixed micelles with alkyl sulfates. A favorable interaction between the two surfactants in the micelles is found, whose main origin is the reduction of the electrostatic repulsion among the sulfate headgroups due to the insertion of a glycosidic moiety. Mixed aggregates form at lower concentration and appear to be more compact and structured with respect to micelles formed by the single components. It is interesting to note that in the mixed micelles both surfactants preserve peculiar properties, i.e. ionic surfactants interact with oppositely charged ions and glycosidic surfactants maintain a strong hydration. In the mixed aggregates the hydrophobic core is wrapped by a thick layer constituted by hydrated glycosidic moiety and sulfate ions; this layer could host polar and charged molecules, or polar and charged portion of guest molecules whose apolar portion is accommodated in the micelle's hydrophobic core. Consequently, the properties

of the mixed micelles studied in the present study can be easily tuned in order to obtain a mild protein extraction from biological membranes.

Furthermore, from an applicative viewpoint, our results indicate that alkylglycosides could be introduced in detergent formulations, partially substituting anionic surfactants nowadays used, improving the environment compatibility without altering the product performances.

References

1. M. Abe, Ed., *Mixed Surfactant Systems*, Marcel Dekker, New York, 2004.
2. N. Funasaki, and S. Sakae: Surface tension of aqueous solutions of surfactant mixtures. The composition of mixed micelles. *J. Phys. Chem.*, 83, 2471-2475 (1979).
3. J. Carlfors, and P. Stilbs: The composition of mixed micelles of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants as derived from nuclear magnetic resonance self-diffusion measurements. *J. Phys. Chem.*, 88, 4410-4414 (1984).
4. N. J. Turro, P. L. Kuo, and P. Somasundaran: Surface and bulk interactions of ionic and nonionic surfactants. *J. Phys. Chem.*, 90, 288-291 (1986).
5. N. Nishikido: A simple rule for describing the composition dependence of the aggregation number of mixed micelles. *J. Colloid Interface Sci.*, 120, 495-501 (1986).
6. K. Zana, K. Meguro, Y. Esumi: Aggregation behavior of mixed fluorocarbon and hydrocarbon surfactants in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 120, 162-171 (1987).
7. S. Bucci, C. Fagotti, and V. Degiorgio: Small-angle neutron-scattering study of ionic-nonionic mixed micelles. *Langmuir*, 7, 824-826 (1991).
8. P. Somasundaran, L. Huang, and C. Maltesh: Adsorption behavior of cationic and nonionic surfactant mixtures at the alumina-water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 177, 222-228 (1996).
9. H. Zhang, and P. Dubin: Analysis of polydispersity of mixed micelles of TX-100/SDS and C12E8/SDS by capillary electrophoresis. *J. Colloid Interface Sci.*, 186, 264-270 (1997).
10. P. Stilbs, and P. C. Griffiths: FT-PGSE NMR study of mixed micellization of an anionic and a sugar-based nonionic surfactant. *J. Phys. Chem. B*, 101, 915-918 (1997).
11. M. Rosen: Molecular interactions and the quantitative prediction of synergism in mixtures of surfactants. *Prog. Colloid Polym.*, 109, 35-41 (1998).
12. M. Castaldi, L. Costantino, O. Ortona, L. Paduano, and V. Vitagliano: Mutual diffusion measurements in a ternary system: ionic surfactant-nonionic surfactant-water at 25 °C. *Langmuir*, 14, 5994-5998 (1998).
13. D. Ciccarelli, L. Costantino, G. D'Errico, L. Paduano, and V. Vitagliano: Mixed micellar aggregates of anionic and nonionic surfactants with short hydrophobic tails. A PGSE-NMR study. *Langmuir*, 14, 7130-7139 (1998).

14. O. Ortona, G. D'Errico, V. Vitagliano, and L. Costantino: Mixed micellar aggregates of nonionic and anionic surfactants with short hydrophobic tails: a microcalorimetric study. *J. Colloid Interface Sci.*, 249, 481-488 (2002).
15. G. D'Errico, D. Ciccarelli, O. Ortona, and V. Vitagliano: Mixed micellar aggregates of nonionic surfactants with short hydrophobic tails. *J. Mol. Liquids*, 100, 241-253 (2002).
16. G. D'Errico, O. Ortona, L. Paduano, A. M. Tedeschi, and V. Vitagliano: Mixed micellar aggregates of cationic and nonionic surfactants with short hydrophobic tails. An intradiffusion study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5317-5324 (2002).
17. D. Balzer: Alkylpolyglucosides, their physicochemical properties and their uses. *Tenside, Surfactants, Deterg.*, 28, 419-427 (1991).
18. S. Matsumura K. Imai, K. Kawada, and T. Uchibori: Surface activities, biodegradability and antimicrobial properties of n-alkyl glucosides, mannosides, and galactosides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 996-1001 (1990).
19. C. Baron, and T. E. Thompson: Solubilization of bacterial membrane proteins using alkyl glucosides and dioctanoyl phosphatidylcholine. *Biochim. Biophys. Acta*, 382, 276-285 (1975).
20. T. VanAken, S. Foxall-VanAken, S. Castleman, and S. Ferguson-Miller: Alkyl glycoside detergents: synthesis and applications to the study of membrane proteins. *Methods in Enzymol.* 125, 27-35 (1986).
21. M. L. Sierra, and M. Svensson: Mixed Micelles Containing Alkylglycosides: Effect of the Chain length and the Polar Head Group. *Langmuir*, 15, 2301-2306 (1999).
22. N.J. Turro, and A. Yekta: Luminescent probe for detergents solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 5951-5952 (1978).
23. M. Tachiya: Dynamics of fluorescence quenching in micellar solutions. *Kagaku Gijutsu Kenkyusho Hokoku*, 85, 409-418 (1990).
24. M. F. Ottaviani, M. Brustolon, and N. J. Turro: Interaction between starburst dendrimers and SDS micelles studied by continuous-wave and pulsed electron spin resonances. *Appl. Magn. Res.*, 13, 347-363 (1997).
25. P. C. Griffiths, A. Y. F. Cheung, G. J. Finney, C. Farley, A. R Pitt, and Barney L. Bales: Electron Paramagnetic Resonance and Small-Angle Neutron Scattering Studies of Mixed Sodium Dodecyl Sulfate and (Tetradecylmalono)bis(N-methylglucamide) Surfactant Micelles. *Langmuir*, 18, 1065-1072 (2002).
26. M. Tedeschi, L. Franco, M. Ruzzi, C. Corvaja, and G. D'Errico: Micellar aggregation of alkyltrimethylammonium bromide surfactants studied by electron paramagnetic resonance of an anionic nitroxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4204-4209 (2003).
27. M. Tedeschi, G. D'Errico, E. Busi, R. Basosi, V. Barone: Micellar aggregation of sulfonate surfactants studied by electron paramagnetic resonance of a cationic nitroxide: an experimental and computational approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 2180-2188 (2002).

28. M. Tedeschi, G. D'Errico, E. Busi, R. Basosi, L. Paduano: Influence of the headgroup molecular structure on the anionic surfactant-PVP interaction studied by electron paramagnetic resonance of a cationic nitroxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 5077-5083 (2003).
29. K. Shinoda, and E. Hutchinson: Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions. *J. Phys. Chem.*, 66, 577-582 (1962)
30. P. Roscigno, G. D'Errico, O. Ortona, R. Sartorio, and L. Paduano: A comparison study between sodium decyl sulfonate and sodium decyl sulfate with respect to the interaction with poly(vinylpyrrolidone). *Colloid & Polym. Sci.*, 122, 113-121 (2003).
31. J. W. Gibbs, *Collected Works*, Vol. 1, Yale Univ. Press, New Haven, CT, 1948.
32. J. H. Clint, and T. Walker: Thermodynamics of micellization of homologous series of n-alkyl methyl sulfoxides and n-alkyl methyl sulfoxides and n-alkyl(dimethyl) phosphine oxides. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 71, 946-954 (1975).
33. P. M. Holland, and D. N. Rubingh: Nonideal multicomponent mixed micelle model. *J. Phys. Chem.*, 87, 1984-1990 (1983).
34. X. Y. Hua, and M. J. Rosen: Synergism in binary mixtures of surfactants: I. Theoretical analysis. *J. Coll. Inter. Sci.*, 90, 212-219 (1982).
35. L. J. Berliner, *Spin Labelling: Theory and Applications*, Academic Press, New York, 1976.
36. Rizzi, C. Mathieu, B. Tuccio, R. Lauricella, J. C. Boutellier, and P. Tordo: Stable phosphorylated cyclic aminoxyl radicals in SDS micelles. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2777-2781 (1999).

On Polluted Chemostat Models

Nota di P. Fergola¹, C. Tenneriello¹, Z. Ma², M. Cerasuolo¹

Presentata dal Socio S. Rionero
(Adunanza del 2 dicembre 2005)

Abstract - Many papers have been published in the last years concerning the problem of the influence of toxicants on the growth of microorganism populations in a chemostat-like environment. Here we present some of the main results together with a different modelling approach.

Riassunto- Molti lavori sono stati pubblicati negli ultimi anni concernenti il problema dell'influenza di sostanze tossiche sulla crescita di popolazioni in un ambiente di tipo chemostato. Qui, presentiamo alcuni dei risultati principali insieme con un diverso approccio di modellizzazione.

1 Introduction

Chemostat-type equations successfully apply to describe the dynamics of microorganism populations living in aquatic ecosystems like lakes or sea bay. These deterministic models, in fact, can describe well enough the growth of species receiving nutrient inputs from streams or from nutrient regeneration. Moreover, by neglecting temperature, acidity and light fluctuations and assuming spatial homogeneity, they can be represented by O.D.E. systems, autonomous or non-autonomous, according to the hypotheses made on the parameters describing the environment.

Taking into account that, nowadays, the most part of the natural aquatic systems are actually polluted, it appears more realistic to study "polluted" chemostat models. So, much attention has been paid in these last years to the problem concerning the interaction between toxicants and populations and, in

¹Dipartimento di Matematica ed Applicazioni "R. Caccioppoli", Università degli Studi di Napoli Federico II, Via Cintia, Complesso Monte S. Angelo, 80126 Napoli

²Department of Applied Mathematics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

particular, to the competition of populations of microorganisms for a critical nutrients in the presence of toxicants. This problem has been variously considered in the context of population dynamics by several authors.

Furthermore, it is of relevant interest in several important areas of ecotoxicology (in waste water bioremediation treatments), in biotechnology and laboratory bio-reactors processes (the commercial production of genetically altered organisms in continuous culture) and in the context of allelopathic competitions where toxicants are produced by one or both the competitors.

The large number of papers produced in this research field, in the last years, and the obtained results testify the relevance both of the applicative features of the considered problems and of the used mathematical methods.

This paper will be essentially devoted to mathematical models concerning different biological situations. These models are inspired by [1] which is based on the following assumptions.

- i) the environment is of chemostat type with one population and one critical nutrient;
- ii) an external input of toxicants in the environment there exists generating a toxicant concentration at the interior of each individuals of the population;
- iii) the effect of toxicants on the population is both of lethal and of inhibitory type.

Furthermore, a new modelling direction based on the so-called “semi-empirical” models is presented.

2 A polluted chemostat model with one critical nutrient and one population.

Here we consider a first type of model [1] in which it is assumed that toxicants influence the growth rate of the population through its functional response and the death rate. According to the modelling ideas used by Hallam & *al.* in [2], the model of “polluted chemostat” is introduced. It is constituted by the following four dimensional nonlinear and nonautonomous ODEs’ system

$$\begin{cases} \dot{S} = (S^0 - S)D - m_1 U(C_0)R(S)N \\ \dot{N} = N[m_0 U(C_0)R(S) - D - D_1(C_0) - Nf(N)] \\ \dot{C}_0 = kC_e - gC_0 - mC_0 \\ \dot{C}_e = -k_1 C_e N - hC_e + g_1 C_0 N + V(t) \end{cases} \quad (1)$$

where:

- $S(t)$ is the nutrient concentration at time t ;
- $N(t)$ is the density of the population at time t ;
- $C_0(t)$ is the concentration of toxicant in the organism's body at time t ;
- $C_e(t)$ is the concentration of toxicant in the environment at time t ;
- S^0 is the constant input concentration of the limiting nutrient ($S^0 > 0$);
- D is the constant washout rate ($D > 0$);
- m_0 (> 0) is the maximum specific growth rate of population;
- m_1 (> 0) is the maximum specific yield rate of nutrient;
- $D_1(C_0)$ is the death rate of the population, $D_1 \in C[R^+; R^+]$;
- $Nf(N)$ denotes the intrinsic density dependence of population, $f \in C[R^+, R^+ - \{0\}]$;
- kC_e is the organism's net uptake of toxicant from the environment, $k > 0$;
- $-gC_0$ is the egestion rate of toxicant in the organism, $g > 0$;
- $-mC_0$ is the depuration rate of the toxicant in the organism, $m > 0$;
- $-k_1C_eN$ is the loss of the toxicant in the environment due to the uptake of toxicant by the population, $k_1 > 0$;
- $-hC_e$ denotes the toxicant loss from the environment itself, $h > 0$;
- g_1C_0N denotes the increase of toxicant in the environment coming from the egestion of total population, $g_1 > 0$;
- V is the exogenous rate of toxicant input into the environment at time t and we suppose that V is bounded: $0 \leq V(t) \leq V_1 < +\infty$.

Moreover, $U(C_0)$ is a continuous monotone decreasing function which denotes the effect of toxicant on the functional response, $U(0) = 1$, $U(C_0) = 0$ as $\alpha \leq C_0 \leq 1$ with $0 < \alpha \leq 1$, and

$$R(S) = \frac{S}{a + S} \quad (2)$$

is the functional response (Michaelis-Menten) of the population, and a (> 0) is the half saturation constant.

Remark 1. $C_0(t)$ and $C_e(t)$ will keep their physical meaning, provided that the following inequalities are satisfied

$$g \leq k \leq g + m, \quad V(t) \leq V_1 \leq h. \quad (3)$$

In fact under the condition (3) it can be shown [3] that

$$0 \leq C_0(t) \leq 1, \quad 0 \leq C_e(t) \leq 1. \quad (4)$$

Generally speaking, it is well known that the problem of survival or extinction is of relevant interest in the context of population dynamics. The mathematical formulation of this problem has to be based on suitable mathematical definitions of the concepts both of survival and extinction.

We observe that if, in order to ensure the survival of the population, we only require that

$$\limsup_{t \rightarrow +\infty} N(t) = l > 0 \quad (5)$$

i.e.

$$\forall \epsilon > 0 \quad \forall \bar{t} > 0 \quad \exists t > \bar{t} \quad \text{such that} \quad N(t) > l - \epsilon,$$

then we obtain a definition that is not always biologically meaningful because it can not distinguish the cases that the population is persistent or actually extinct.

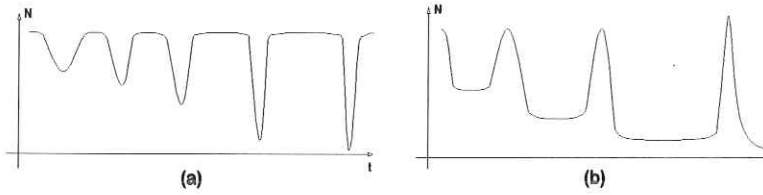


Figure 1: Two different kinds of weak persistence

For example, in Figure 1, both populations satisfy the condition (5) but the population in (a) is almost strong persistent while the one in (b) is almost or actually extinct. In order to distinguish them, the concept of persistence in the mean has been introduced ([4], [5], [6]).

Definitions 1. A population is said

strongly persistent, if $\liminf_{t \rightarrow +\infty} N(t) > 0$,

weakly persistent, if $\limsup_{t \rightarrow +\infty} N(t) > 0$ but $\liminf_{t \rightarrow +\infty} N(t) = 0$,

to go to extinction, if $\lim_{t \rightarrow +\infty} N(t) = 0$,

weakly persistent in the mean, if $\langle N \rangle^* > 0$,

barely persistent, if $\limsup_{t \rightarrow +\infty} N(t) > 0$ but $\langle N \rangle^* = 0$,

where

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t N(\tau) d\tau, \\ \langle N \rangle^* &= \limsup_{t \rightarrow +\infty} \langle N \rangle, \quad \langle N \rangle_* = \liminf_{t \rightarrow +\infty} \langle N \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Remark 2. If the capacity of the environment is so large that the toxicant uptake and the egestion do not affect the concentration of toxicant in the environment, the terms $-k_1 C_e N$ and $g_1 C_0 N$ in system (1) can be neglected. Therefore the fourth equation becomes

$$\dot{C}_e = -hC_e + V(t). \quad (7)$$

Notice that equation (7) and the third equation in system (1) are both linear and it is easy to express C_0 by means of $V(t)$. Therefore, in this case, instead of system (1) we may only consider the first two equations in (1)

$$\begin{cases} \dot{S} = (S^0 - S)D - m_0 U(C_0)R(S)N \\ \dot{N} = N[m_0 U(C_0)R(S) - D - D_1(C_0) - yNf(yN)] \end{cases} \quad (8)$$

where $y = \frac{m_0}{m_1}$ and $\frac{N}{y}$ has been written as N . In order that (4) hold, further conditions, depending on

$V(t)$, must be added on the known function $C_0(t)$.

The main results contained in [1] are represented by the following two threshold-type theorems, giving sufficient conditions for the persistence and extinction of population.

Theorem 1. Let $b = \frac{m_0}{D + D_1(0)}$. If $b \leq 1$, or $b > 1$ but $\frac{a}{b-1} > S^0$, then $\lim_{t \rightarrow \infty} N(t) = 0$.

Theorem 2. Suppose that $b > 1$ and $\frac{a}{b-1} \leq S^0$ and set

$$A = m_0 R(S_0)U(C_0) - D_1(C_0) >^*.$$

Then, the population, for any positive initial value,

(i) goes to extinction if $A < D$,

(ii) is weakly persistent in the mean if $A > D$,

(iii) is at most barely persistent if $A = D$.

Remark 3. From Theorem 1 it follows that the condition $b = \frac{m_0}{D + D_1(0)} > 1$, i.e. $m_0 > D + D_1(0)$, is necessary but not sufficient to avoid the extinction. Therefore for the persistence of the population it is necessary to check that, in absence of toxic substances, m_0 is greater than the loss due to the washout and the mortality.

Moreover, we point out that the threshold conditions expressed in Theorem 2 explicitly require, as it is reasonable, a comparison between the washout constant D and the toxicant and nutrient concentrations. The same modelling ideas of [1] have been extended in [7] to the more general situation of N populations competing for a critical nutrient.

3 Two populations and two nutrients

In (1) only one critical nutrient explicitly appears and the usual uptake function is given by (2). If two complementary critical nutrients are considered, the problem arises to choose a suitable uptake function which substitutes (2). The so called “additive model” proposed in [8] can solve this problem [9]. Let us consider the case in which two species of microorganisms compete for two complementary nutrients in a chemostat-type environment and the organic matter is fixed by means of the two nutrients. The proposed model is constituted by the following four ordinary differential equations

$$\begin{cases} \dot{R} = (R^0 - R)D - \frac{m_{01}}{y_{R1}} f_1(R, S)N_1 - \frac{m_{02}}{y_{R2}} f_2(R, S)N_2 \\ \dot{S} = (S^0 - S)D - \frac{m_{01}}{y_{S1}} f_1(R, S)N_1 - \frac{m_{02}}{y_{S2}} f_2(R, S)N_2 \\ \dot{N}_1 = N_1[m_{01}f_1(R, S) - D] \\ \dot{N}_2 = N_2[m_{02}f_2(R, S) - D] \end{cases} \quad (9)$$

where $f_i, (\in C(\mathbb{R}^2))$ $i = 1, 2$, has the following expression

$$f_i(R, S) = \begin{cases} \frac{RS}{K_{Si}R + RS + K_{Ri}S} & \text{if } (R, S) \in \mathbb{R}^2 - \{(0, 0)\}, \\ 0 & \text{if } (R, S) = (0, 0). \end{cases} \quad (10)$$

and where

y_{Ri}, y_{Si} are the constant yields of species $i, i = 1, 2$, per unit of the two resources R and S respectively consumed, $(y_{Ri}, y_{Si} > 0)$;

K_{Ri}, K_{Si} are half saturation constants for species $i, i = 1, 2$, per unit of the two resources R and S , respectively consumed, $(K_{Ri}, K_{Si} > 0)$

m_{0i} the same meaning of m_0 in [1], $i = 1, 2$.

Here we will remember only those properties of the functions $f_i, i = 1, 2$, which allow to make some geometric considerations which simplify the computation of the equilibria of system (9)

- (i) $0 < f_i(R, S) < 1$ for all $(R, S) \in \mathbb{R}_+^2 = \{u \in \mathbb{R}^2 : u_i > 0, i = 1, 2\}$;

(ii) The curve

$$f_i(R, S) = \frac{D}{m_{0i}} \quad \text{with } D < m_{0i} \quad (\text{coherently with (i)}) \quad (11)$$

is the hyperbole

$$(R - R_i^{(c)})(S - S_i^{(c)}) = R_i^{(c)} S_i^{(c)} \quad (12)$$

where

$$R_i^{(c)} = \frac{DK_{Ri}}{m_{0i} - D}, \quad S_i^{(c)} = \frac{DK_{Si}}{m_{0i} - D} \quad (i = 1, 2);$$

(iii)

$$\bar{R} > 0 \Rightarrow \lim_{S \rightarrow \infty} f_i(\bar{R}, S) = \frac{\bar{R}}{\bar{R} + K_{Ri}}, \quad f_i(\bar{R}, 0) = 0$$

$$\bar{S} > 0 \Rightarrow \lim_{R \rightarrow \infty} f_i(R, \bar{S}) = \frac{\bar{S}}{\bar{S} + K_{Si}}, \quad f_i(\bar{S}, 0) = 0 \quad (13)$$

$$\lim_{\substack{R \rightarrow \infty \\ S \rightarrow \infty}} f_i(R, S) = 1, \quad (i = 1, 2).$$

Based on (9), two corresponding models have been considered with an instantaneous nutrient recycling and a time-dependent nutrient input. Furthermore, the first one is a delayed system [10] and the other one contains pollutants [11]. Here we analyze the second one by assuming that the competition of two species of microorganisms, feeding on two complementary nutrients, takes place in a polluted chemostat-like environment where together with nutrient inputs also the nutrients recycling of the organic dead matter is considered. In order to describe this new situation a function $P_i(R, S, C_{0i})$, depending on the three variables R , S and C_{0i} , $i = 1, 2$, has been introduced.

Precisely, the function P_i has been assumed as the product of the functions f_i and U_i , i.e.

$$P_i(R, S, C_{0i}) = f_i(R, S)U_i(C_{0i}), \quad i = 1, 2 \quad (14)$$

where³

$$U_i(C_{0i}) = \begin{cases} \sqrt{1 - \frac{C_{0i}^2}{\alpha_i^2}}, & C_{0i} \in I_i = [0, \alpha_i] \subset \mathbb{R}_+, \quad 0 < \alpha_i < 1 \\ 0 & C_{0i} \in I_i = [\alpha_i, 1]. \end{cases} \quad (15)$$

About the function $D_i(C_{0i})$ denoting the death rate of the populations due to the toxicants, it has been assumed the linear behavior

$$D_i(C_{0i}) = \gamma_i C_{0i}$$

³A similar function has been used in [1] to prove some stability results.

where γ_i , $i = 1, 2$, is a positive constant.

In order to take into account the nutrient recycling coming from the bacterial decomposition of dead biomass we add suitable additive terms in the nutrients equations. By assuming that the time required for the recycling is small enough compared with the extension of the overall process, these contributions have been modelled in the form

$$\sum_{i=1}^2 b_{Ri} \gamma_i C_{0i} N_i, \quad \sum_{i=1}^2 b_{Si} \gamma_i C_{0i} N_i \quad (16)$$

where

b_{Ri} , b_{Si} represent the fractions of dead biomass recycled as nutrients R and S from the i -th species ($0 \leq b_{Ri} \leq 1, 0 \leq b_{Si} \leq 1$).

Finally, by observing that nutrients concentrations in the water streams of aquatic ecosystems can fluctuate in time, it has been assumed that the nutrient inputs in the model are time dependent functions

$$R^0 + b_1 e_1(t), \quad S^0 + b_2 e_2(t) \quad \text{with} \quad e_i : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+, \quad i = 1, 2, \quad (17)$$

where b_1 , b_2 , R^0 and S^0 are positive constants and the functions e_i , $i = 1, 2$, are bounded functions such that $\inf_{t \in \mathbb{R}^+} e_i(t) = 0$.

So we have analyzed the following non-autonomous system

$$\begin{cases} \dot{R} = D(R^0 + b_1 e_1(t) - R) - \sum_{i=1}^2 \frac{m_{0i}}{y_{Ri}} f_i(R, S) U_i(C_{0i}) N_i + \sum_{i=1}^2 b_{Ri} \gamma_i C_{0i} N_i \\ \dot{S} = D(S^0 + b_2 e_2(t) - S) - \sum_{i=1}^2 \frac{m_{0i}}{y_{Si}} f_i(R, S) U_i(C_{0i}) N_i + \sum_{i=1}^2 b_{Si} \gamma_i C_{0i} N_i \\ \dot{N}_1 = N_1 [-(D + D_1(C_{01})) + m_{01} f_1(R, S) U_1(C_{01}) - \delta_{11} N_1 - \delta_{12} N_2] \\ \dot{N}_2 = N_2 [-(D + D_2(C_{02})) + m_{02} f_2(R, S) U_2(C_{02}) - \delta_{21} N_1 - \delta_{22} N_2] \\ \dot{C}_{01} = k_1 C_e - (g_1 + m_1) C_{01} \\ \dot{C}_{02} = k_2 C_e - (g_2 + m_2) C_{02} \\ \dot{C}_e = -h C_e + V(t) - \sum_{i=1}^2 \frac{m_i^0}{m_e} N_i (k_{1i} C_e - g_{1i} C_{0i}) \end{cases} \quad (18)$$

where the meaning of the new parameters is

g_i is the velocity of rejection of toxic substances for each individuals of species i , $i = 1, 2$;

m_i^0 is the biomass of each individuals of population i ;

m_e is the mass of the environment;

δ_{ii} is the coefficient of intraspecific competition of the species i , $i = 1, 2$;

δ_{ij} is the coefficient of interspecific competition of the two species i and j with $i, j = 1, 2$, $i \neq j$.

We observe that system (18) is similar to that one studied in [12].

A sufficient condition for the survival of the population is obtained as follows. The high number of variables (and equations) and the fact that this system is non autonomous, make very difficult to get informations about the survival or control of the populations by means of the analysis of stability properties of the solutions. In order to avoid these difficulties, we limit our attention only to the asymptotic behavior of population variables. Such an analysis becomes possible by investigating on the system (18) the so called property of "Partial Ultimate Boundedness" introduced by P.Fergola and C.Tenneriello in [13].

Denoting by $\underline{x} = (N_1, N_2, R, S, C_1, C_2, C_e)$ the vector state, by $\underline{x}(t) = \underline{x}(t, t_0, \underline{x}_0)$ the vector solution of (18) corresponding to the initial data $(t_0, \underline{x}_0)$ and by $\underline{N}$ the vector (N_1, N_2) , we give the following

Definition 1. *The solutions $\underline{x}(t)$ of the system (18) are said to be ultimately $\underline{N}$ -bounded with respect to the region $\mathbb{R}_+^7 = \{\underline{x} \in \mathbb{R}^7, x_i > 0, i = 1, \dots, 7\}$, if there exists a compact region Ω , $\Omega \subset \mathbb{R}_{+0}^2$, such that for any $(t_0, \underline{x}(t_0)) \in \mathbb{R}_{+0} \times \mathbb{R}_{+0}^7$, a finite time T exists such that $N_1(t), N_2(t) \in \Omega$, for all $t \geq T$.*

According to this definition the following result has been proved

Lemma 1. *Let $n_i^* = \frac{M_i - D}{\delta_{ii}} > 0$, $i = 1, 2$, and let*

$$S^* = S^0 - \frac{1}{D} \sum_{i=1}^2 \frac{M_i}{y_{Si}} n_i^*; \quad R^* = R^0 - \frac{1}{D} \sum_{i=1}^2 \frac{M_i}{y_{Ri}} n_i^*.$$

Then

$$\liminf_{t \rightarrow \infty} S(t) \geq S^*; \quad \liminf_{t \rightarrow \infty} R(t) \geq R^*,$$

and therefore an ε and a t^ exist such that $S(t) \geq S^* - \varepsilon > 0$ and $R(t) \geq R^* - \varepsilon > 0$ for all $t > t^*$.*

Moreover by setting

$$\zeta = \sup_{t \geq t^*} \left[\sum_{i=1}^2 Q_i^2(R(t), S(t), C_{0i}(t)) \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$Q_i \equiv Q_i(R, S, C_{0i}) = [m_{0i} f_i(R, S) U_i(C_{0i}) - \theta_i] - \gamma_i C_{0i},$$

we proved the following

Theorem 3. *Let assume that $n_i^* = \frac{m_{0i} - D}{\delta_{ii}} > 0$, $i = 1, 2$,*

$$S^* = S^0 - \frac{1}{D} \sum_{i=1}^2 \frac{m_{0i}}{y_{Si}} n_i^* > 0; \quad R^* = R^0 - \frac{1}{D} \sum_{i=1}^2 \frac{m_{0i}}{y_{Ri}} n_i^* > 0$$

and that

$$\begin{aligned} (i) \quad & \eta = \min\{\delta_{11}, \delta_{22}\} - \max\{\delta_{12}, \delta_{21}\} > 0; \\ (ii) \quad & (\theta_1 - D) \frac{\delta_{21}}{\delta_{11}} < \theta_2 - D < (\theta_1 - D) \frac{\delta_{22}}{\delta_{12}}; \\ (iii) \quad & N_i^* > \frac{\zeta}{\eta}; \quad N_i^* = \frac{\delta_{jj}(\theta_i - D) - (\theta_j - D)\delta_{ij}}{\delta_{ii}\delta_{jj} - \delta_{ij}\delta_{ji}}, \quad i, j = 1, 2; \quad i \neq j; \end{aligned}$$

where θ_i , $i = 1, 2$, are positive constants such that $\theta_i > D$.

Then the solutions of (18) are ultimately $\underline{N}$ -bounded with respect to $\mathbb{R}_+^7$ and both species N_1 and N_2 survive.

By considering the given system as a perturbed generalized Lotka-Volterra system for N_i , $i = 1, 2$, the proof of the theorem is achieved by the usual arguments of Liapunov Direct Method and it is based on the choice of the Lotka-Volterra function

$$V(N_1, N_2) = \sum_{i=1}^2 \left(N_i - N_i^* - N_i^* \ln \frac{N_i}{N_i^*} \right) \quad (19)$$

as Liapunov function.

In particular it has been proved that the N -part of the solutions ultimately enter in a compact set Ω whose structure depends on function V . In fact the set Ω is given by

$$\Omega(\beta) = \{ \underline{N} : \underline{N} \in \mathbb{R}_+^2, V \leq \beta \}$$

where

$$\beta = \sup_{\underline{N} \in B_\alpha} V(\underline{N}),$$

$$B_\alpha = \{ \underline{N} : \underline{N} \in \mathbb{R}_+^2, \|\underline{N} - N^*\| \leq \alpha(\varepsilon) \}$$

with $\alpha(\varepsilon) = (2\eta)^{-1} \left(\zeta + \sqrt{\zeta^2 + 4\varepsilon\eta} \right)$, ε being an arbitrary positive real number.

Remark 4. The result expressed by the previous theorem represents a sufficient condition for the survival of the population N_i , $i = 1, 2$. In fact, because of the choice of the function V in (19), the distance of the set Ω from N_i -coordinate hyperplanes is bounded from below by a positive number δ . Therefore $\liminf_{t \rightarrow \infty} N_i(t) \geq \delta$.

Very similar results have been proved in [14], where, by neglecting the nutrient recycling, assuming constant nutrient inputs and supposing that the environment toxicant concentration is constant, a simpler problem has been analyzed.

4 Time periodic nutrient and toxicant inputs with delayed nutrient recycling

The problem of nutrient recycling has been considered as a delayed process influencing the dynamics of a polluted chemostat-like environment. The mathematical modelling of the recycling process has been studied in [15] involving a finite delay, whereas a distributed one has been considered in [16].

In [16], the growing process of populations has been modelled by means of two distributed delays with different kernels. In both these papers nutrient and toxicant inputs are considered time periodic functions.

The results proved in [15] are similar to those proved in [16]. They concern with persistence of populations, the existence and global stability of a periodic, positive solution. Finally, the main step of a mathematical procedure is proposed in order to control the sizes of the population densities.

We recall that a delayed nutrient recycling process has also been studied in [17] in absence of toxicants. For sake of brevity we will analyze in details only the results proved in [16] where the mathematical model studied is as follows:

$$\begin{cases} \dot{S} &= D(S^0 + e(t) - S) - \sum_{i=1}^n m_i R_i(S) U_i(C_{0i}) N_i + \\ &+ \sum_{i=1}^n b_i \int_0^\infty l_i(\theta) (e_i + \gamma_i C_{0i}(t - \theta)) N_i(t - \theta) d\theta \\ \dot{N}_i &= N_i [-D - e_i - \gamma_i C_{0i} - k_i^* N_i + \\ &+ m_{0i} \int_0^\infty q_i(\theta) U_i(C_{0i}(t - \theta)) R_i(S(t - \theta)) d\theta] \quad i = 1, \dots, n \\ \dot{C}_{0i} &= k_i C_e - (g_i + m^i) C_{0i} \quad i = 1, \dots, n \\ \dot{C}_e &= -h C_e + V(t) \end{cases} \quad (20)$$

where

$e(t)$ denotes the time fluctuation of nutrient input and it is a continuous and T-periodic function with $e_* = \min_{t \in [0, T]} e(t) > -S^0$ and $\int_0^T e(t) dt = 0$;

$V(t)$ is the exogenous rate of toxicant input into the environment at time t and it is a non-negative, continuous and periodic function with period T;

$k_i^* (> 0)$ is the density-dependent coefficient of the i-th population;

$e_i (> 0)$ is the natural death rate of the population i;

b_i is the fraction of nutrient recycled by bacterial decomposition of dead biomass from the i-th population ($0 \leq b_i \leq 1 \quad i = 1, \dots, n$).

The functions l_i and q_i are nonnegative and continuous on $[0, +\infty)$ and satisfy

$$\begin{aligned} \int_0^\infty l_i(\theta) d\theta &= 1 & \int_0^\infty q_i(\theta) d\theta &= 1 \\ \int_0^\infty l_i(\theta) \theta d\theta &< \infty & \int_0^\infty q_i(\theta) \theta d\theta &< \infty \end{aligned}$$

Remark 5. Let us consider the system

$$\begin{cases} \dot{C}_{0i} = k_i C_e - (g_i + m^i) C_{0i} & i = 1, \dots, n \\ \dot{C}_e = -h C_e + V(t) \end{cases} \quad (21)$$

It can be proved (see, for instance, [18]) that there exists a unique periodic solution of (21) denoted by $(C_{01}(t), \dots, C_{0n}(t), C_e(t))$, which is uniformly attractive for the solutions of (21).

As a consequence of Remark 5, we can visualize the concentrations of toxicant inside the bodies of populations as $(C_{01}(t), \dots, C_{0n}(t))$ and reduce (20) to

$$\begin{cases} \dot{S} = D(S^0 + e(t) - S) - \sum_{i=1}^n m_i R_i(S) U_i(C_{0i}) N_i + \\ \quad + \sum_{i=1}^n b_i \int_0^\infty l_i(\theta) (e_i + \gamma_i C_{0i}(t - \theta)) N_i(t - \theta) d\theta \\ \dot{N}_i = N_i [-D - e_i - \gamma_i C_{0i} - k_i^* N_i + \\ \quad + m_{0i} \int_0^\infty q_i(\theta) U_i(C_{0i}(t - \theta)) R_i(S(t - \theta)) d\theta] \quad i = 1, \dots, n \end{cases} \quad (22)$$

The main results contained in this paper are represented by sufficient conditions for permanence or extinction of populations and on global asymptotic stability of periodic solutions.

Let $\epsilon \geq 0$ be arbitrarily fixed. Then set

$$\begin{aligned} e^* &= \max_{t \in [0, T]} e(t) & e_* &= \min_{t \in [0, T]} e(t) \\ U_i^* &= \max_{t \in [0, T]} U_i(C_{0i}(t)) & U_{i*} &= \min_{t \in [0, T]} U_i(C_{0i}(t)) \\ C_i^* &= \max_{t \in [0, T]} C_{0i}(t) & C_{i*} &= \min_{t \in [0, T]} C_{0i}(t) \\ M_i(\epsilon) &= \max\{0, (U_i^* \alpha_i + \epsilon - D - e_i - \gamma_i C_{i*}/k_i)\} & i &= 1, \dots, n \\ M_0(\epsilon) &= \epsilon + S^0 + e^* + \sum_{i=1}^n b_i (e_i + \gamma_i C_i^*) (M_i(\epsilon) + \epsilon) / D \end{aligned} \quad (23)$$

Lemma 2. If $M_i(\epsilon) = 0$ for some $\epsilon > 0$, $i \geq 1$, then population i goes to extinction as t tends to infinity.

Moreover let

$$\begin{aligned} B_{0*} &= S^0 + e_* - \sum_{i=1}^n m_i U_i^* R_i(M_0(0)) M_i(0) / D \\ B_{i*} &= \min_{t \in [0, T]} \{-D - e_i - \gamma_i C_{0i}(t) + \alpha_i U_{i*} R_i(B_{0*})\}. \end{aligned} \quad (24)$$

Conditions for the permanence of populations are given by the following

Theorem 4. Suppose that $B_{0*} > 0$ and $B_{i*} > 0$ hold. Let ϵ be such that $0 < \epsilon < B_{i*}$, $i = 1, \dots, n$, then for given $A_i > A_{i*} > 0$, $i = 0, \dots, n$, there exists a $\bar{t} > 0$ such that for any solution $(S(t, \sigma, \phi), N(t, \sigma, \phi))$ of system (22) with

$$A_{i*} \leq \phi_i(\theta) \leq A_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad \theta \in (-\infty, 0],$$

we have

$$(B_{i*} - \epsilon)/(2k_i) \leq N_i(t, \sigma, \phi), \quad i = 1, \dots, n, \quad \text{for } t \geq \sigma + \bar{t} \quad (25)$$

Related to the existence of periodic solution of (22), the following theorem holds true.

Theorem 5. Under the assumptions of Theorem 4, system (22) has a positive T -periodic solution. Moreover, a positive periodic solution $(\tilde{S}(t), \tilde{N}_1(t), \dots, \tilde{N}_n(t))$ of system (22) is globally asymptotically stable if

- (i) $R_i''(S) < 0$, $i = 1, \dots, n$, for $S > 0$
- (ii) $D > \sum_{i=1}^n a_i U_i^* R_i'(0)$
- (iii) $k_i > m_i U_i^* + b_i(e_i + \gamma_i C_i^*) \quad i = 1, \dots, n$

Finally, we recall that in [16] has also been presented a procedure by which one can control some parameters of system (22) so that the populations stay eventually in a chosen set. This is shown by the following

Theorem 6. Suppose that the assumptions of Theorem 4 hold. Assume further

- (i) $N_i^* = (a_i - D - e_i)/k_i > 0 \quad i = 1, \dots, n$
- (ii) $\zeta_i = \frac{k_i N_i^* + D + e_i + \gamma_i C_i^* - \alpha_i U_{i*} R_i(B_{0*})}{k} > N_i^* \quad i = 1, \dots, n$

Then a number ϵ exists such that each positive solution $S(t), N_1(t), \dots, N_n(t)$ of (22) satisfies

$$|N_i(t) - N_i^*| < (\zeta_i + \epsilon)/k_i$$

for all large t .

5 Time dependent washout and nutrient input with n populations

For all the polluted chemostat models mentioned above, there is a common basic assumption, that the content of the environment is very large compared with the density of populations, so that the toxicant uptake and egestion from the populations can be neglected. In this case, the concentration of toxicant in the environment can be easily obtained by integrating a linear differential equation.

When the content of the environment is not large enough, we need to take into account the toxicant uptake and egestion from the populations. In this case, two nonlinear terms will appear in the equation of toxicant in the environment which make the study of the model having some essential difficulties.

If the nutrient input rate and the washout rate are assumed to be any continuous and bounded functions, a polluted chemostat model with n-competitive populations can be written [19] as follows:

$$\begin{cases} \dot{S} &= (S^0(t) - S)D(t) - \sum_{i=1}^n \frac{m_{0i}}{y_i} R_i(S)U_i(C_{0i})N_i \\ \dot{N}_i &= N_i[m_{0i}U(C_{0i})R_i(S) - D(t) - D_i(C_{0i}) - N_i f_i(N_i)] \quad i = 1, \dots, n \\ \dot{C}_{0i} &= k_i C_e - (g_i + m^i)C_{0i} \quad i = 1, \dots, n \\ \dot{C}_e &= -hC_e + V(t) - \sum_{i=1}^n k_i^1 C_e N_i + \sum_{i=1}^n g_i^1 C_{0i} N_i \end{cases} \quad (26)$$

When the density of the populations is small enough, threshold results have been obtained for system (26) as follows.

Theorem 7. *Let*

$$A_i^* = \langle m_{0i} \frac{S^*}{S^* + a_i} U_i(C_{0i}^*) - D_i(C_{0i}^*) - D(t) \rangle^*$$

where

$$S^* = S^*(t) = e^{-\int_0^t D(\tau) d\tau} \int_0^t D(\tau) S^0(\tau) e^{\int_0^\tau D(\theta) d\theta} d\tau$$

$$C_{0i}^* = C_{0i}^*(t) = e^{(g_i + m^i)t} \int_0^t k_i e^{(g_i + m^i + h)s} \int_0^s V(\tau) e^{h\tau} d\tau ds$$

1. If $A_i^* > 0$ for some $i \in [1, 2, \dots, n]$, then there is at least a population N_j , $j \in [1, 2, \dots, n]$, which is weakly persistent in the mean. i.e. $\langle N_j \rangle^* > 0$ for some positive initial value $N_j(0)$;
2. If $A_i^* < 0$ for all $i \in [1, 2, \dots, n]$, then all the populations will go to extinction for any positive initial values, provided their density is small enough.

For the following special case

$$\lim_{t \rightarrow \infty} V(t) = 0, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} S^0(t) = \bar{S}^0 > 0, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \bar{D} > 0 \quad (27)$$

the hypothesis of the small density of the populations is not necessary and the results are more complete.

That is proved by the following

Theorem 8. *If conditions (27) are satisfied the following results hold true*

1. *if $\bar{A}_i > 0$, there is at least a population with some positive initial value weakly persistent in the mean;*
2. *if $\bar{A}_i < 0$, the population N_i with any positive initial value goes to extinction;*
3. *if $\bar{A}_i = 0$, the population N_i with any initial value is at most barely persistent.*

where

$$\bar{A}_i = \frac{m_i \bar{S}^0}{\bar{S}^0 + a_i} - D_i(0) - \bar{D}.$$

If the nutrient input is an arbitrary continuous and bounded function of t and the washout rate is a time variable function then according to the previous models we can consider the following system (see, [20])

$$\begin{cases} \dot{S} &= (S^0(t) - S)D(t) - \sum_{i=1}^n \frac{m_{0i}}{y_i} R_i(S)U_i(C_{0i})N_i \\ \dot{N}_i &= N_i[m_{0i}U_i(C_{0i})R_i(S) - D(t) - D_i(C_{0i}) - N_i f_i(N_i)] \quad i = 1, \dots, n \\ \dot{C}_{0i} &= k_i C_e - (g_i + m^i)C_{0i} \quad i = 1, \dots, n \\ \dot{C}_e &= -hC_e + V(t) \end{cases} \quad (28)$$

$$S(0) \geq 0, \quad N_i(0) \geq 0, \quad 0 \leq C_{0i} \leq 1, \quad 0 \leq C_e(0) \leq 1;$$

where

$S^0(t)$ is the input rate of the nutrient concentration at time t ;

$D(t)$ is the washout or dilution rate at time t and it is a continuous function of t and

$D(t) \geq D_0 > 0$ for all $t \geq 0$;

$D_i(C_{0i})$ is the death rate of the i -th population, D_i is assumed to be a continuous increasing function of C_{0i} ;

$N_i f_i(N_i)$ denotes the intrinsic density dependence of population N_i .

Related to (28) a threshold theorem, can be proved, giving sufficient conditions for the persistence and the extinction of the i -th population.

Theorem 9. Let $A_i(0) = (m_{0i}R_i(S^*)U_i(C_{0i}^*) - D_i(C_{0i}^*) - D(t))^*$

1. if $A_i(0) < 0$, then the i -th population, N_i , goes to extinction, i.e. $\lim_{t \rightarrow +\infty} N_i(t) = 0$, $i \in \{1, 2, \dots, n\}$;
2. if $A_i(0) = 0$, then $\langle N_i \rangle^* = 0$, therefore the i -th population at most is barely persistent;
3. if $A_i(0) > 0$, then there is at least a population of model (28) which is weakly persistent in the mean, i.e. there exist at least a $j \in \{1, 2, \dots, n\}$ such that $\langle N_j \rangle^* > 0$.

We observe that the above result generalizes Theorem 2.

6 Discussion

The chemostat polluted models cited in this paper are related to some modelling ideas used by Hallam & al. (see, [2]) in the general context of the ecotoxicological problems.

A crucial role in the construction of such these models is played by the choice of the mathematical functionals which describe the nutrient uptake rates, the yields of populations, the influence of toxicants on the growth of populations.

We also observe that the main assumptions made and related to the plausibility of modelling by means of ODE's are quite reasonable when the biological processes in consideration take place in a laboratory context, where many factors and parameters can be easily controlled and kept constant.

These modelling approach has been introduced for polluted chemostat-like environment with one or two complementary critical nutrients and one or two populations. Threshold toxicant sufficient conditions have been found for the extinction and different kinds of persistence of populations. Time dependent nutrient and toxicant inputs have been considered, in presence of nutrient recycling, instantaneous or delayed. Time dependent washout and nutrient input have been also analyzed for a polluted chemostat model with n populations.

From the mathematical point of view, we have verified with standard procedures that all the systems considered in this paper have solutions satisfying the properties of global existence in the future, positiveness, boundedness, uniqueness. Biologically meaningful steady-state or periodic solutions have been found and an extensive analysis of their stability properties has been performed, by using linearization principle, limiting systems method and Liapunov Direct Method. In particular in [10] and [21] suitable Lyapunov functionals have been constructed, ensuring the global asymptotic stability of the unperturbed solutions. Based on the concept of partial ultimate boundedness, a procedure is also been presented

allowing to control the density of the populations by means of the control of the system parameters.

Finally, some comments can be devoted to a so called semi-empirical modelling approach. It can be interesting to point out that in suitable special conditions the modelling approach can be meaningfully simplified by reducing the number of the equations. In fact, a different approach can be used which allows of disregarding the relationship between the toxicant concentrations of individual organisms and of the environment, by modelling directly the inhibitory effect of the environmental toxicants on the overall population. We observe that, in the hypothesis of Remark 2, the function $C_e(t)$ can be estimated from the integration of a system like (1), provided that the exogenous rate of toxicant $V(t)$ is known.

Therefore, if we assume that the function $C_e(t)$ can be known "a priori" on the basis of empirical data, several so-called "semi-empirical" polluted chemostat models can be proposed, consisting of only two ordinary differential equations. By supposing that the effect of the pollutant $C_e(t)$ is of inhibitory type and that it is reflected into the reduction of the ability of the growing organism to uptake the critical nutrient, the commonly accepted chemostat models ([22], [23]), can be written, with the already used notation,

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = (S^0 - S)D - N \frac{S}{a + S} U(C_e), & S(0) = S_0 \\ \frac{dN}{dt} = -DN + N \frac{S}{a + S} U(C_e), & N(0) = N_0 \end{cases} \quad (29)$$

where $U(C_e)$ is a decreasing function such that $U(0) = 1$.

In (29) the function $C_e(t)$ could be built taking into account the data of experimental observations and, consequently, suitable functional models could be proposed to represent the time-varying toxicant concentration. In some new papers, now in progress, this new "semi-empirical" approach has been successfully used.

References

- [1] P.Fergola, C.Tenneriello, Z.Ma, X.Wen, *Effects of toxicants on chemostat model*, Cybernetics and system '94, Vienna, April 5-8, 1994.
- [2] T.G.Hallam, C.E.Clark, G.S.Jordan, *Effects of toxicants on a population: A qualitative approach II. First order kinetics* J. Math. Biol., 1983.
- [3] Z.Ma, G.Cui, W.Wang, *Persistence and extinction of a population in a polluted environment*, Math.Biosci., 101, 95-99, 1990.
- [4] T.Hallam, Z.Ma, *Persistence in population models with demographic fluctuations*. J. Math. Biol., 24, 327-339, 1986.

- [5] Z.Ma, B.Song, T.G.Hallam, *The threshold of survival for systems in a fluctuating environment*. Bull. Math. Biol., 51, No.3, 311-323, 1989.
- [6] H.Liu, Z.Ma, *The threshold of survival for system of two species in a polluted environment*. J. Math. Biol., 30,49-61, 1991.
- [7] P.Fergola, C.Tenneriello, Z.Ma, X.Wen, *Effects of toxicants on chemostat model with n-population competing for a critical nutrient*, Dynamical System and Application, 1997.
- [8] R.V.O'Neill, D.L.De Angelis, J.J.Pastor, B.J.Jackson, W.M.Post, *Multiple nutrient limitations in ecological models*, Eco.Mod., 46, 147-163, 1989.
- [9] P.Fergola, S.Rionero, C.Tenneriello, *A qualitative analysis of an additive chemostat model of microorganisms competing for two complementary nutrients* Ricerche di Matematica Vol. XLI - Supplemno. 133-157, 1992.
- [10] P.Fergola, S.Rionero, C.Tenneriello, *A qualitative analysis of an additive chemostat model of microorganisms competing for two complementary nutrients with delayed recycling*, Waves and Stability in Continuous Media; Bologna, World scientific; 1993.
- [11] P.Fergola, C. Tenneriello, B.Buonomo, *On the survival of populations in polluted chemostat environment*, Studi Urbinati, vol.1, 1997.
- [12] P.Fergola, C.Tenneriello, Z.Ma, X.Wen, *Polluted chemostat models with periodic nutrient and fluctuating toxicant input*, Proc. of VIII Intern. Meet. on Waves and Stability in continuous media, Palermo, 1995.
- [13] P.Fergola, C.Tenneriello, *Lotka-Volterra models: partial stability and partial ultimate boundedness*, Biomathematics and related computational problems (Naples, 1987), 283-294, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1988.
- [14] P.Fergola, B.Buonomo, C.Ruggieri, *Chemostat type equations modelling a polluted environment*, Mathematical and Computer Modeling, vol.24, n.2, 1996.
- [15] P.Fergola, C.Tenneriello, W.Wang, *Chemostat equation for a polluted environment with delayed nutrient recycling*, Proc. of the Int. Conf. on Math. Biol., Hang Zhou, 1997.
- [16] P.Fergola, C.Tenneriello, W. Wang, *Dynamics of Populations in Polluted Chemostat*, Proceedings "IN-COWASCOM '97", Bari, Italy, 1997.
- [17] P.Fergola, L. Jiang, Z. Ma, *On Dynamics of a Chemostat Model with delayed Nutrient Recycling*, Proc. Of Fifth Intern. Conference on Mathematical Population Dynamics, Zakopane, Poland, June 21-26, 1998, to appear.
- [18] M.Farkas, Periodic Motions, Springer-Verlang, 1994.

- [19] P.Fergola, C.Tenneriello, S.Guo, Z.Ma, *The threshold of population survival in a polluted chemostat model*, Math. Comput. Modelling, Vol.28 No.9, pp.117-127, 1998.
- [20] P.Fergola, C.Tenneriello, Z.Ma, S.Guo, *Effects of toxicants on chemostat model with time variable nutrient input and washout*, System Science and Mathematical Sciences, Vol.11 No.4 1998.
- [21] P.Fergola, C. Tenneriello, W. Wang, *Global attractivity of periodic solutions of population models*, Journal of Mathematical Analysis and Applications, 1997.
- [22] L.A. Segel, *Modelling dynamic phenomena in molecules and cellular biology*, Cambridge University Press, 1989.
- [23] H. Smith, P. Waltman, *The theory of the chemostat*, Cambridge Studies in Mathematical Biology, 1995.

**Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici
con matrici cementizie.**
Nota III. Immobilizzazione di Rame e di Cobalto

R. Sersale e G. Frigione

Presentata dal Socio Riccardo Sersale
(Adunanza del 2 dicembre 2006)

Parole chiave: Cemento d'alto forno, Cemento Portland, Cemento pozzolanico, Cobalto, Rame, Rifiuti urbani, Scoria d'alto forno, Solidificazione/Stabilizzazione.

Key words: Blast Furnace Cement, Blast Furnace Slag, Cobalt, Copper, Municipal Wastes, Portland cement, Pozzolan cement, Solidification/Stabilization.

Riassunto - Proseguendo le ricerche sui tipi di cemento più idonei alla Solidificazione/Stabilizzazione di residui solidi urbani inceneriti, recanti cationi tossici, diamo conto dei risultati ottenuti con prove di lisciviazione normalizzate, rivolte ad accertare l'attitudine di cementi di scoria d'alto forno, impastata con acqua o attivata con alcali, di cementi di miscela e di cemento Portland, ad immobilizzare rame e cobalto. La migliore attitudine dei cementi di scoria esenti da clinker e di quelli di miscela, rispetto al cemento Portland, ad immobilizzare rame e cobalto, posta in luce dai risultati ottenuti, può ragionevolmente essere addebitata alla funzione determinante del gelo di C-S-H, uniformemente distribuito nelle loro matrici. Tale gelo che, con tutta probabilità, trattiene fisicamente i cationi, si rivela disposto ad incorporarli, più facilmente, rispetto ad una sostituzione cristallo-chimica da parte dei minerali del gruppo dell'ettringite.

Summary - Following up our researches on cement types more suitable for the Solidification/Stabilization of toxic cations present in the incinerated municipal wastes, in this paper we relate on the results collected through standard leachability tests for establishing the immobilization of copper and cobalt in cement matrices, prepared with granulated blast furnace slag, mixed with water alone or alkali activated, respectively, and with blended cements and Portland cement. The best bent of clinker-free slag cements, as well with blended cements, compared to Portland cement, that our results exhibits, can reasonably be ascribed to the determining rôle of the C-S-H gel, uniformly distributed in the corresponding matrices. Such a gel, in all probability, encapsulates the cations in a physical way, thus exceeding the crystal chemical substitution in ettringite minerals.

Premessa

Continuando la sperimentazione sistematica sull'impiego di matrici cementizie per immobilizzare, prima dello smaltimento, le specie tossiche solubili contenute nei rifiuti solidi urbani inceneriti (1) (2), diamo conto in questa Nota dei risultati conseguiti sull'immobilizzazione del rame e del cobalto, dopo una riflessione sulle conoscenze che la letteratura offre in proposito.

È noto che i processi di solidificazione/stabilizzazione sono largamente impiegati perché modificano lo stato fisico e chimico dei residui tossici e riducono la lisciviabilità dei componenti pericolosi per l'ambiente, allorché messi a dimora. Tali processi riposano sulle reazioni che decorrono per idratazione dei cementi, per reazioni fra alcuni idrati del cemento Portland e prodotti a comportamento "pozzolanico", o per attivazione di prodotti ad idraulicità latente. I composti di neoformazione determinano la collocazione delle particelle di rifiuto, che vengono incapsulate fisicamente o accomodate nel reticolo.

La lisciviabilità dei metalli tossici contenuti nei rifiuti così trattati si riduce per effetto della formazione di una matrice cementizia a bassa permeabilità. Ciò spiega l'interesse odierno di tali processi.

Risultati preliminari di Shrivastava *et al.* (3) hanno indicato che il rame sostituisce il calcio nel gelo di C-S-H. Moudilou *et al.* (4), al fine di stabilire la lisciviabilità a lungo termine di metalli tossici dal calcestruzzo di cemento Portland, hanno caratterizzato la distribuzione di metalli tossici all'interno di uno strato lisciviato di pasta di cemento indurita. Hanno stabilito che il C-S-H della zona interessata sembra la fase ospitante principale del rame, nichel e piombo e che anche adsorbimento e sostituzione ionica di Ca^{2+} da parte di cationi tossici bivalenti sono verosimili.

Brough *et al.* (5) hanno studiato l'idratazione di un campione di scoria altamente vetrosa, attivata con soluzione di silicato sodico (rapporto $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,0$). Hanno posto in luce che i prodotti d'idratazione sono amorfi e uniformemente distribuiti nelle malte e che, a tempi brevi, un gelo uniforme riempie lo spazio precedentemente occupato dall'acqua e gradualmente densificato con il procedere della reazione. Lo strato superficiale mostra un gelo di C-S-H Al sostituito, a rapporto Ca/Si notevolmente variabile ($0,50 \div 1,0$) e anche un prodotto a legami incrociati, compatibile con un gelo di silice modificato con Ca o Al. Il cuore più interno reca probabilmente anche idrotalcite attorno ai grani di scoria.

È noto che i clinkers possono contenere metalli tossici provenienti dalle materie prime impiegate, da combustibili fossili, da rifiuti urbani inceneriti. Pertanto, nel dubbio che le relative strutture cementizie possano, a lungo termine, cedere metalli tossici – caso particolarmente pericoloso da parte di calcestruzzi impiegati per la costruzione di tubazioni per il trasporto di acqua – la letteratura

recente si è rivolta a determinare la loro lisciviabilità, piuttosto che ad approfondirne i meccanismi di incapsulamento.

Gheorghe *et al.* (6) allo scopo di definire i tipi di cemento più appropriati ad immobilizzare i metalli pesanti contenuti in due distinti rifiuti industriali di galvanotecnica, hanno impiegato miscele di cemento portland e scoria d'alto forno granulata, in differenti rapporti. Tali rifiuti contenevano diversi metalli pesanti, fra i quali il rame in tenore di 500 e 40.800 mg/kg. I rapporti rifiuto/cemento andavano da 1 a 10, a 4 a 10. Dopo sette giorni di stagionatura delle matrici cementizie, è risultato che le concentrazioni della maggior parte dei metalli pesanti si situava al disotto, o era prossima, ai limiti ammessi dalla legislazione Rumena, nonostante l'elevato tenore di rame di uno dei due rifiuti esaminati.

Zain *et al.* (7) hanno proposto una collocazione sicura di una scoria grani-gliata di rame, classificata come rifiuto solido pericoloso e impiegata come abrasivo per la preparazione di superfici di acciaio da pitturare. Hanno utilizzato cemento Portland ordinario per inglobare scorie contenenti $0,33 \div 0,80\%$ di rame espresso come CuO, macinate e in proporzione compresa fra 0 e 10%. Hanno lisciviato provini sia tal quali, che dopo polverizzazione e posto in luce che nel lisciviato di una malta, recante fino al 10% di scoria di rame, le concentrazioni degli ioni rame, nichel, piombo e zinco risultavano al di sotto dei limiti imposti dal *Malaysian Environmental Quality Act*. Ciò consentiva una valida e sicura collocazione di tale scoria.

Asavapisit *et al.* (8) hanno utilizzato ceneri volanti attivate con alcali per solidificare/stabilizzare un fango di galvanotecnica contenente, fra gli altri metalli pesanti, 19,1 mg/kg di rame. Tale fango è stato stabilizzato impiegando 70% di cenere volante polverizzata e 30% in peso di calce. Sono stati aggiunti due attivatori alcalini (Na_2SiO_3 e Na_2CO_3) in proporzione compresa fra 0 e 8% in peso. Le prove di lisciviazione hanno posto in luce l'assenza di Cu, Pb e Cd nel lisciviato, raccolto secondo le procedure caratteristiche imposte dall'Agenzia di Protezione Ambientale degli USA (EPA).

Wang *et al.* (9), mediante fusione di un rifiuto municipale incenerito, hanno prodotto scorie vetrose che, se attivate, mostravano attività "pozzolanica" e potevano sostituire parzialmente il cemento. Hanno preparato cementi di miscela e studiata la lisciviabilità dei metalli pesanti in una pasta di cemento contenente 20% della scoria sintetica, recante 1.048 mg/kg di rame. Le concentrazioni di rame e degli altri metalli pesanti cadevano notevolmente al di sotto dei limiti imposti dall'EPA, dimostrando la loro scarsa mobilità.

Saccani *et al.* (10) hanno proposto un trattamento termico di vetrificazione di rifiuti urbani solidi inceneriti. Riferiscono che, dopo conveniente macinazione, l'aggiunta del 30% al cemento ne aumenta la resistenza a compressione su malta, induce più bassa porosità, riduce il tenore di portlandite e gli effetti di possibili reazioni alcali-silice, abbassa la permeabilità ai solfati e ai cloruri.

Con riferimento alla solidificazione/stabilizzazione del cobalto, la cui presenza può provenire sia da minerali delle argille, sia da calcare, Bonen *et al.* (11) avanzano l'ipotesi che la fase ettringite possa accomodare Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} al posto di M^{2+} nella struttura cristallina. Numerosi ricercatori postulano che parecchi cationi bivalenti possano sostituire lo ione Ca^{2+} nei minerali naturali del gruppo dell'ettringite.

Bensted *et al.* (12) riportano un analogo dell'ettringite, con Sr^{2+} che rimpiazza Ca^{2+} e Glasser (13) suggerisce che Ba^{2+} e Pb^{2+} , fra altri ioni, rimpiazzano, in linea generale, il calcio nelle fasi idrate del cemento. Kumarathasan *et al.* (14) asseriscono che Co^{3+} può sostituire anche Al^{3+} nei minerali del gruppo dell'ettringite.

Studi sulle strutture di tipo tobermorite e jennite ($\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$ 1,4 nmtobermorite) hanno proposto alcune idee sulla chimica potenziale del C-S-H, a seguito della somiglianza delle strutture (15). Su tale base Shrivastava *et al.* (3) hanno studiato un silicato di calcio idrato preparato per sintesi, identico al minerale tobermorite, al fine di determinarne le proprietà di scambio. Hanno posto in luce che Co e Ni prendono il posto di Ca^{2+} principalmente sulla superficie del C-S-H, piuttosto che dar luogo ad una sostituzione cristallina, come precedentemente ipotizzato, considerata la scarsa attitudine allo scambio cationico delle tobermoriti e jenniti sintetiche.

Parte sperimentale

Le matrici cementizie impiegate per la solidificazione/stabilizzazione del residuo tossico incenerito, sono le medesime di quelle utilizzate nelle Note (1) (2). Sono state addizionate del 10% in peso di cenere e liscivate con la medesima procedura operativa, raccomandata dall'EPA.

La Figura 1 riproduce l'andamento della cessione di rame da parte di matrici di scoria d'alto forno granulata, a contenuto di calce relativamente alto, impastata con sola acqua o attivata con soluzione di silicato sodico (rapporto $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,0$), rispettivamente. La più idonea a trattenere gli ioni rame si rivela la matrice prodotta per impasto di scoria con sola acqua. La matrice coerente, dopo dieci giorni di dilavamento, cede infatti meno ioni rame di quella, altrettanto coerente, preparata per attivazione della scoria con alcali. Analogo l'andamento della cessione di rame dopo sessanta giorni. Lo stesso andamento si registra pure dopo sessanta giorni di lisciviazione delle matrici macinate.

Altrettanto valide ad inglobare il rame si rivelano le matrici di cemento pozzolanico e di cemento d'alto forno (Fig. 2) ad alto contenuto di scoria, mentre più alta risulta la cessione di rame da parte delle matrici di cemento Portland.

Le Figure 3 e 4 riproducono l'andamento della cessione di cobalto da parte delle medesime matrici. Le matrici di scoria impastata con acqua, di scoria attivata con alcali, di cemento d'alto forno, di cemento pozzolanico, sia coerenti

che macinate, denunciano tutte un comportamento equivalente e si rivelano tutte idonee ad immagazzinare il cobalto. Anche questa volta il rilascio di cobalto da parte delle matrici di cemento Portland risulta maggiore di quello delle precedenti.

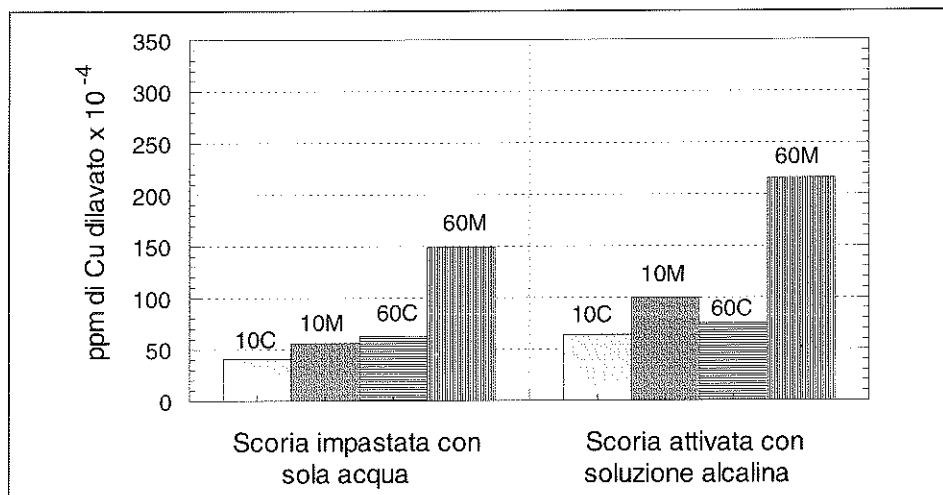


Figura 1 - Cessione di Rame da parte di matrici confezionate con scoria impastata con sola acqua e scoria attivata con alcali, rispettivamente.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.
Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

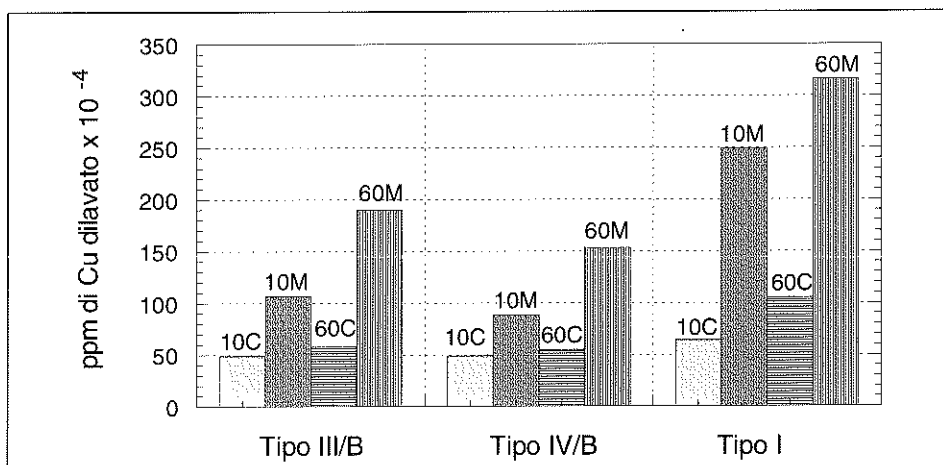


Figura 2 - Cessione di Rame da parte di matrici confezionate con cementi Tipo III/B, Tipo IV/B e Tipo I.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.
Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

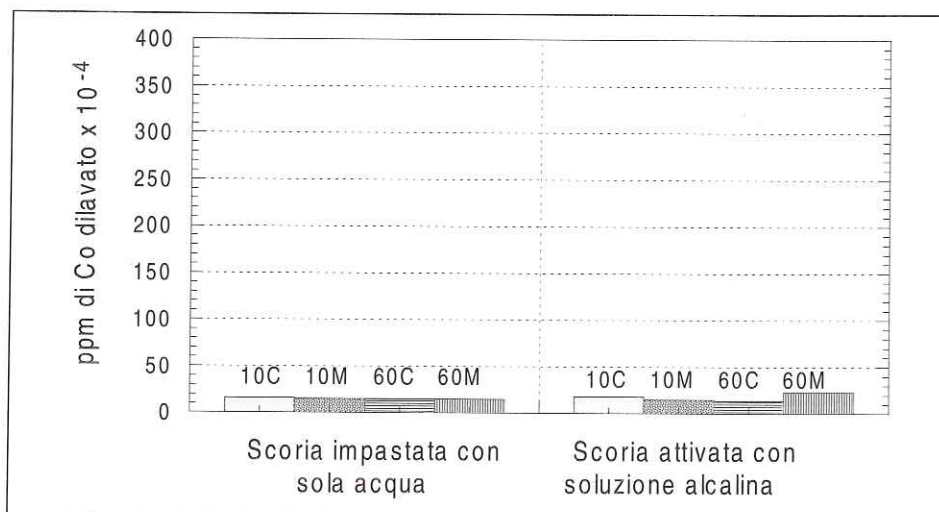


Figura 3 - Cessione di Cobalto da parte di matrici confezionate con scoria impastata con sola acqua e scoria attivata con alcali, rispettivamente.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.
Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

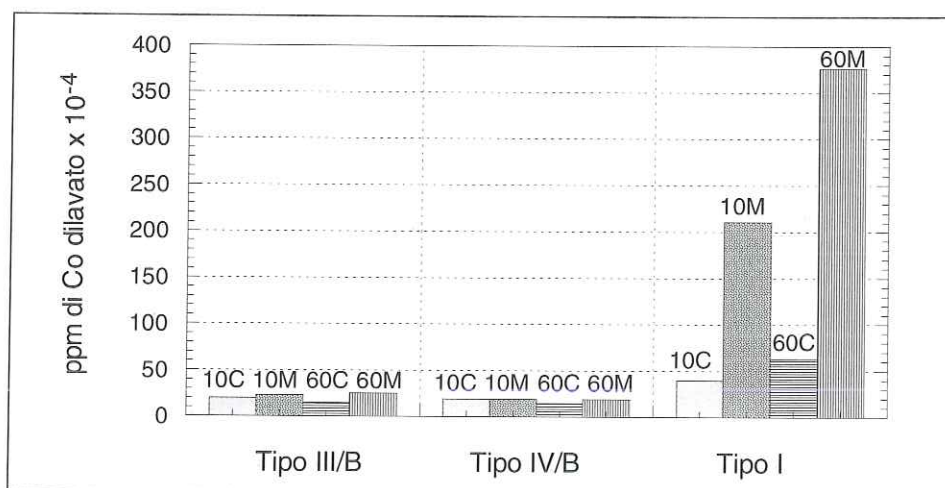


Figura 4 - Cessione di Cobalto da parte di matrici confezionate con cementi Tipo III/B, Tipo IV/B e Tipo I.

C = provini coerenti. M = granulato proveniente dalla macinazione dei provini.
Cessioni dopo 10 giorni (10) e 60 giorni (60).

Conclusioni

La migliore attitudine a trattenere ioni rame e cobalto contenuti nei rifiuti urbani inceneriti da parte delle matrici di scoria impastata con acqua, di scoria attivata con alcali, di cemento pozzolanico e di cemento d'alto forno, rispetto a quelle di cemento Portland, che la nostra sperimentazione pone in luce, può ragionevolmente essere attribuita alle corrispondenti microstrutture.

Nei cementi di scoria impastata con acqua e in quelli di scoria attivata con alcali, la prevalenza di costituenti amorfi e l'elevata compattezza, sottolineano il ruolo determinante del gelo di C-S-H, uniformemente distribuito nelle matrici, nel trattenere fisicamente o chimicamente i due metalli tossici.

Nei cementi di miscela, la quasi equivalenza di comportamento con i due precedenti leganti, convalida la funzione del gelo di C-S-H che la presenza di aggiunte attive favorisce, unitamente alla compattezza.

Il comportamento meno buono nel trattenere ioni tossici, che noi rileviamo per le matrici di cemento Portland, può altrettanto ragionevolmente essere attribuito ad una maggiore porosità della matrice e, con tutta probabilità, ad un più agevole immagazzinamento dei cationi tossici nel gelo di C-S-H, rispetto ad una loro fissazione nei prodotti cristallini di tipo ettringite, mediante reazioni di scambio cationico.

Bibliografia

1. SERSALE R., FRIGIONE G.; *Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie. Nota I. Immobilizzazione di Bario e di Cromo*. Rend. Acc. Sci. Fis. Mat., Napoli, LXXII (2005).
2. SERSALE R., FRIGIONE G.; *Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie. Nota II. Immobilizzazione di Zinco e di Piombo*. Rend. Acc. Sci. Fis. Mat., Napoli, LXXII (2005).
3. SHRIVASTAVA O.P., GLASSER F.P.; *Ion-exchange properties of $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Journ. Mater. Sci., 4, 1122-1124 (1985).
4. MOUDILOU E., DEFOSSE C., BOLLOTTE B., SCARDI P., TOURAY J.C.; *Trapping mechanisms of trace metals (Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) in the leached layer of pure cement pastes. Evidences from in situ studies (SEM-EDS, Local XRD, ICP-MS with laser ablation)*. 11th ICC, 4, 2254-2262. Durban (2003).
5. BROUGH A.R., ATKINSON A.; *Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure*. Cement Concr. Res., 32, 6, 865-879 (2002).
6. GHEORGHE M., VOINITCHI D., TEODORESCU R.; *The hardening and leaching properties of cementitious matrix and of the concrete with electroplating waste admixtures*. In: Sustainable Concrete Construction. R.K. Dhir, T.D. Dyer, J.E. Haliday Eds. T. Telford Publ., 373-382 (2002).

7. ZAIN M.F.M., ISLAM M.N., RADIN S.S., YAP S.G.; *Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag*. Cement Concr. Composites, 26, 845-851 (2004).
8. ASAVAPISIT S., CHOTKLANG D.; *Solidification of electroplating sludge using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binders*. Cement Concr. Res., 34, 2, 349-353 (2004).
9. WANG K.S., LIN K.L., HUANG Z.Q.; *Hydraulic activity of municipal solid incinerator fly-ash-slag blended eco-cement*. Cement Concr. Res., 31, 1, 97-103 (2001).
10. SACCANI A., SANDROLINI F., ANDREOLA F., BARBIERI L., CORRADI A., LANCELLOTTI I.; *Influence of the pozzolanic fraction obtained from vitrified bottom-ashes from MSWI on the properties of cementitious composites*. Materials Structures, 38, 367-371 (2005).
11. BONEN D., SARKAR S.L.; *The present state-of-the-art of immobilization of hazardous heavy metals in cement-based materials*. Proc. Eng. Foundation Conf., 481-498. Amer. Soc. Civil Eng., New York (1994).
12. BENSTED J., WARMA S.P.; *Sulfoaluminate phase*. Klei Keram, 23, 161-163 (1973).
13. GLASSER F.P.; *Chemistry of Cement Solidified Waste Forms. Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Form*. Spence Ed. 1-39 (1993).
14. KUMARATHASAN P., MC CARTY G.J., HASSETT D.J., PFLUGHOEFT-HASSET D.F.; *Oxyanion substituted ettringites synthesis and characterization; and their potential rôle in immobilization of As, B, Cr, Se and V. Fly ash and coal conversion by-products. Characterization, utilization and disposal VI Materials Research Society Symp. Proc.*, 178, 83-104 (1990).
15. GOUGER M.D.L., SCHEETZ B.E., ROY D.M.; *Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review*. Waste Management, 16, 4, 295-303 (1996).

ISTRUZIONI PER LA REALIZZAZIONE DEI DATTILOSCRITTI

Il *Rendiconto* pubblica, di norma in lingua italiana, le comunicazioni fatte dai soci in una delle adunanze ordinarie dell'Accademia. I soci possono presentare anche lavori di altri autori. In questo caso l'accettazione della *Nota* per la pubblicazione è condizionata al parere favorevole di una commissione designata dall'Accademia.

Nella stesura della *Nota* si raccomanda l'uso di Microsoft® Word 2000 o in alternativa di LaTeX™. Le *note* dovranno essere presentate su supporto cartaceo, in triplice copia, e su supporto magnetico (floppy disk o Cd-Rom). La stesura dovrà essere conforme al modello che è riportato in *Appendice* al volume annuale: non sono ammesse modifiche al modello fornito.

I disegni di formule e grafici, contenuti in un rettangolo ideale del formato massimo di 125x190 mm, non possono essere accettati se prodotti a mano libera, essi dovranno essere realizzati ad alto contrasto e stampati con una stampante laser dalla buona risoluzione (600 dpi). Le fotografie, anche di grafici e disegni, devono essere stampate ad alto contrasto. Una copia a bassa risoluzione o una fotocopia di ciascuna fotografia, grafico o disegno, sarà collocata opportunamente nel dattiloscritto accompagnata dalla relativa didascalia, l'originale sarà sempre allegato a parte. Le fotografie a mezzi toni e quelle a colori, devono rispondere a criteri di riproducibilità ed essere utilizzate solo se necessarie per la completezza dell'esposizione. Le intestazioni delle figure e le relative didascalie non devono confondersi col testo. È consentita la presentazione delle fotografie e dei disegni in formato digitale solo nel caso in cui la scansione sia effettuata ad alta risoluzione.

Ogni pagina, inclusa la prima, dovrà essere numerata progressivamente. I riferimenti bibliografici possono essere indicati nel testo numericamente, in ordine di citazione, o per autore, mantenendo lo stesso criterio di presentazione nella Sezione Riferimenti Bibliografici (*References*). I riferimenti dovranno, in ogni caso, riportare nell'ordine: i nomi degli autori, l'anno di pubblicazione, il titolo completo, il titolo della rivista, il numero e la pagina di inizio e di fine lavoro. La struttura del dattiloscritto, i caratteri da utilizzare, le loro dimensioni e le spaziature sono indicate nell'esempio in *Appendice*.

I dattiloscritti non conformi alle norme previste non potranno essere accettati per la pubblicazione.

Saranno forniti gratuitamente 50 estratti, senza copertina, di ciascuna *Nota*, anche nel caso in cui il numero degli autori sarà superiore a uno. Ulteriori estratti e/o la richiesta di una copertina personalizzata saranno a carico degli autori che ne dovranno fare esplicita richiesta all'atto della presentazione del dattiloscritto per opportuna comunicazione preventiva all'Editore che comunicherà l'ammontare della spesa.

APPENDICE

NORME PER LA STESURA DI UN DATTILOSCRITTO

Prima pagina.

Si lasciano vuoti quattro righi dall'alto.

Titolo: **Grassetto, Times New Roman (TNR) 13 con testo centrato.**

La Secca delle Formiche di Vivara (canale d'Ischia, Campania) Osservazioni Geomorfologico-strutturali e Faunistiche

A distanza di 1 rigo digitare gli autori della nota con **caratteri TNR 11:**

Nota di Vincenzo Rosso¹, Nicola Verde² e Pasquale Bianco^{1,*}

A distanza di 0.5 righe digitare il nome del presentatore e la data dell'adunanza con **caratteri TNR 9:**

Presentata dal socio Michele Russo
(Adunanza del 6 febbraio, 1999)

A distanza di 1.5 righe digitare in lingua inglese le Key words con **caratteri TNR 9** come indicato:

Key words: stratigraphy, island, DNA, proteinase, etc.

A distanza di 0.5 righe digitare, come indicato, due riassunti con **caratteri TNR 9** di cui uno in italiano e l'altro in inglese:

Esempio di prima pagina

**Analisi sismologiche fatte
nella terra d'Otranto nel decennio 1970-1980**
Nota di Vincenzo Rosso¹, Nicola Verde² e Pasquale Bianco^{1*}

Presentata dal socio Michele Russo
(Adunanza del 6 febbraio, 1999)

Key words : stratigraphy, Apulia, protein, hemoglobin etc.

Abstract - Abstract written in English language, in Times New Roman 9, justified; abstract written in English language, in Times New Roman 9, justified; abstract written in English language, in Times New Roman 9, justified; abstract written in English language, in Times New Roman 9, justified;

Riassunto - Scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano.

1 - INTRODUCTION

Primo capoverso dell'introduzione primo capoverso dell'introduzione, primo capoverso dell'introduzione, primo capoverso dell'introduzione, primo capoverso dell'introduzione, primo capoverso dell'introduzione, primo capoverso dell'introduzione.

(Al termine della prima pagina, a piè pagina si inserisce)

^{1,2...} Indirizzi e le varie affiliazioni; tanti quanti necessari per i vari autori

* Author to whom correspondence should be addressed

(qui termina la nota a piè pagina e la pagina 1)

BIBLIOGRAFICI (REFERENCES). I riferimenti, di cui si forniscono esempi per periodici e libri, **vanno scritti in TNR 9 con i titoli in corsivo:**

Hudson, T.H. and Grillo, F.G. (1993) *Reactivation of an inactive human X chromosome*. Science, **230**, 157-163.

Abrahams, R. and Marsden, J. (1978) *Foundation of mechanics*. Benjamin, New York, NY

Eventuali Ringraziamenti (Acknowledgements) per finanziamenti o altro vanno inseriti a piè di pagina al termine di RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI usando **TMS 9**.

Es:

Acknowledgements: i contributi economici, i ringraziamenti per notizie, altro.

Ricordare che come note a piè pagina della prima pagina, dopo una linea di divisione, vanno inseriti in **Times New Roman 9** i richiami e le eventuali annotazioni riguardanti il titolo e gli autori come nell'esempio:

¹ Dipartimento 1, indirizzo 1; Dipartimento 2, indirizzo 2 e così per i vari numeri che nel titolo distinguono gli autori.

* Author to whom correspondence should be addressed (Autore a cui indirizzare la corrispondenza)

