

ESERCITAZIONE NUMERICA INTEGRATIVA – BIOADSORBIMENTO - A.A. 2022/23

PARTE 1 – Identificazione di un modello di equilibrio in grado di descrivere l'evoluzione dell'isoterma di adsorbimento per un sistema singolo metallo al variare del pH.

Sono stati condotti degli esperimenti di bioadsorbimento di un metallo in modalità operativa batch utilizzando come materiale bioadsorbente il lievito *Saccharomyces cerevisiae*. Gli esperimenti sono stati condotti per due differenti valori di pH al variare della concentrazione iniziale C_0 (mg/L) del metallo in soluzione. Tutti gli altri parametri che possono influenzare il processo di bioadsorbimento sono stati mantenuti costanti. Nel file allegato, sono riportati, per i diversi esperimenti di bioadsorbimento in batch a pH 3 e 5, i valori delle concentrazioni iniziali (C_0) e quelli raggiunti all'equilibrio (C_f , di equilibrio) del metallo in fase liquida. I dati sono pertanto presentati come segue:

Tabella 1- dati di equilibrio a pH 3 e 5

pH	C_0	C_f (g/m ³)
3	$C_{0,1}$	$C_{1,1}$
3	$C_{0,2}$	$C_{1,2}$
3	$C_{0,3}$	$C_{1,3}$
3	...	...
3	$C_{0,N}$	$C_{1,N}$
5	$C_{0,2,1}$	$C_{2,1}$
5	$C_{0,2,2}$	$C_{2,2}$
5	$C_{0,2,3}$	$C_{2,3}$
5	...	...
5	$C_{0,2,N}$	$C_{2,N}$

Tutti gli esperimenti sono stati condotti utilizzando una quantità di biomassa $m=0.35$ g con una percentuale di umidità del 79%, e un volume di liquido $V=80$ mL.

Punto 1

Utilizzando i dati riportati in tabella, si ricavano i valori della concentrazione q (mg/g) del metallo in fase solida raggiunti nei diversi esperimenti all'equilibrio.

Per rispondere a tale domanda, è sufficiente tener conto che la biomassa utilizzata non contiene inizialmente il metallo. Tenendo conto che la massa di metallo nel nostro sistema complessivamente non cambia ma viene solo trasferita tra fase solida e fase liquida, possiamo quindi scrivere, per ogni esperimento:

$$VC_0 = VC_f + mq$$

Da cui

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{m}$$

È quindi sufficiente aggiungere una nuova colonna nella nostra tabella all'interno della quale calcolare con la precedente formula la q raggiunta al termine di ogni esperimento di bioadsorbimento:

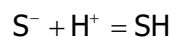
pH	C ₀	C _f (g/m ³)	q (g/m ³)	
3	C _{0,1}	C _{1,1}	q _{1,1} =V(C _{0,1} - C _{1,1})/m	
3	C _{0,2}	C _{1,2}	q _{1,2} =V(C _{0,2} - C _{1,2})/m	
3	C _{0,3}	C _{1,3}	q _{1,3} =V(C _{0,3} - C _{1,3})/m	
3	...	...	...	
3	C _{0,1,N}	C _{1,N}	q _{1,N} =V(C _{0,1,N} - C _{1,N})/m	
5	C _{0,2,1}	C _{2,1}	q _{2,1} =V(C _{0,2,1} - C _{2,1})/m	
5	C _{0,2,2}	C _{2,2}	q _{2,2} =V(C _{0,2,2} - C _{2,2})/m	
5	C _{0,2,3}	C _{2,3}	q _{2,3} =V(C _{0,2,3} - C _{2,3})/m	
5	...	...	...	
5	C _{0,2,N}	C _{2,N}	q _{2,N} =V(C _{0,2,N} -C _{2,N})/m	

Punto 2

Si traccino nella stessa finestra grafica le isoterme di adsorbimento a pH 3 e 5.

Punto 3

Si assuma che il bioadsorbimento del metallo sulla superficie della biomassa abbia luogo attraverso la formazione di un legame tra il metallo inizialmente presente in soluzione ed un unico sito S sulla superficie della biomassa. Si assuma inoltre che l'equilibrio di bioadsorbimento possa essere convenientemente descritto per mezzo delle due seguenti reazioni:



Le relazioni di equilibrio per le due precedenti reazioni possono essere scritte come segue:

$$k_M = \frac{[SM]}{[S^-][M^+]}; \quad k_H = \frac{[SH]}{[S^-][H^+]}$$

Utilizzando le precedenti due relazioni di equilibrio e imponendo la conservazione per il sito S, si dimostri che la concentrazione del metallo in fase solida all'equilibrio può essere espressa, nelle ipotesi avanzate, come segue:

$$q_{\text{mod}} = \frac{q_{\text{max}} k_M C}{1 + k_M C + k_H 10^{-\text{pH}}}$$

Dove $q=[SM]$, $q_{\text{max}}=[S]_{\text{TOT}}$ e $C=[M^+]$. Si noti come il modello proposto permetta di descrivere come l'isoterma di adsorbimento cambia al variare del pH.

Punto 4

Si valuti se il modello derivato è in grado di descrivere i dati sperimentali forniti per le isoterme di adsorbimento a pH=3 e pH=5. Tale valutazione può essere condotta andando a stimare i valori dei parametri q_{max} , k_M e k_H che permettono di minimizzare la distanza tra le predizioni del modello e i dati sperimentali. La distanza tra predizioni del modello e dati sperimentali può essere quantificata come segue:

$$F(q_{\max}, k_M, k_H) = [q_{1,1} - q_{\text{mod}}(C_{1,1})]^2 + [q_{1,2} - q_{\text{mod}}(C_{1,2})]^2 + \dots + [q_{1,N} - q_{\text{mod}}(C_{1,N})]^2 + \\ + [q_{2,1} - q_{\text{mod}}(C_{2,1})]^2 + [q_{2,2} - q_{\text{mod}}(C_{2,2})]^2 + \dots + [q_{2,N} - q_{\text{mod}}(C_{2,N})]^2$$

Dove la funzione $q_{\text{mod}}(C)$ è quella fornita dal modello derivato e include i parametri incogniti $q_{\max}$, k_M e k_H . Risulta pertanto chiaro come la somma degli scarti quadratici sia funzione solo dei 3 parametri da stimare: $q_{\max}$, k_M e k_H .

Possiamo quindi procedere come segue:

- Aggiungiamo un'ulteriore colonna alla nostra tabella, all'interno della quale andiamo a calcolare le predizioni del modello derivato per valori assegnati dei parametri $q_{\max}$, k_M e k_H . NOTA BENE: a tal fine è necessario fissare in celle separate in excel i valori assegnati ai parametri; questi valori saranno poi richiamati al momento di calcolare i valori di q predetti dal modello per ogni C di equilibrio e per ogni valore di pH. La tabella assume quindi la seguente struttura:

pH	C_0	C_f (mg/L)	q (mg/g)	q_{mod} (mg/g)
3	$C_{0,1}$	$C_{1,1}$	$q_{1,1}=V(C_{0,1}-C_{1,1})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{1,1}) = \frac{q_{\max} k_M C_{1,1}}{1 + k_M C_{1,1} + k_H 10^{-3}}$
3	$C_{0,2}$	$C_{1,2}$	$q_{1,2}=V(C_{0,2}-C_{1,2})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{1,2}) = \frac{q_{\max} k_M C_{1,2}}{1 + k_M C_{1,2} + k_H 10^{-3}}$
3	...	...	...	...
3	$C_{0,1,N}$	$C_{1,N}$	$q_{1,N}=V(C_{0,1,N}-C_{1,N})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{1,N}) = \frac{q_{\max} k_M C_{1,N}}{1 + k_M C_{1,N} + k_H 10^{-3}}$
5	$C_{0,2,1}$	$C_{2,1}$	$q_{2,1}=V(C_{0,2,1}-C_{2,1})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{2,1}) = \frac{q_{\max} k_M C_{2,1}}{1 + k_M C_{2,1} + k_H 10^{-5}}$
5	$C_{0,2,2}$	$C_{2,2}$	$q_{2,2}=V(C_{0,2,2}-C_{2,2})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{2,2}) = \frac{q_{\max} k_M C_{2,2}}{1 + k_M C_{2,2} + k_H 10^{-5}}$
5	...	...	...	...
5	$C_{0,2,N}$	$C_{2,N}$	$q_{2,N}=V(C_{0,2,N}-C_{2,N})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{2,N}) = \frac{q_{\max} k_M C_{2,N}}{1 + k_M C_{2,N} + k_H 10^{-5}}$

- Una volta calcolati i valori q_{mod} predetti dal modello con le concentrazioni di equilibrio e i valori di pH corrispondenti ai diversi esperimenti condotti, possiamo quindi calcolare gli scarti quadratici, che dovranno essere poi sommati per determinare la nostra funzione distanza:

pH	C_0	C_f (mg/L)	q (mg/g)	q_{mod} (mg/g)	$(q-q_{\text{mod}})^2$
3	$C_{0,1}$	$C_{1,1}$	$q_{1,1}=V(C_{0,1}-C_{1,1})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{1,1}) = \frac{q_{\max} k_M C_{1,1}}{1 + k_M C_{1,1} + k_H 10^{-3}}$	$[q_{1,1}-q_{\text{mod}}(C_{1,1})]^2$
3	$C_{0,2}$	$C_{1,2}$	$q_{1,2}=V(C_{0,2}-C_{1,2})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{1,2}) = \frac{q_{\max} k_M C_{1,2}}{1 + k_M C_{1,2} + k_H 10^{-3}}$	$[q_{1,2}-q_{\text{mod}}(C_{1,2})]^2$
3	...	...	...	...	...
3	$C_{0,1,N}$	$C_{1,N}$	$q_{1,N}=V(C_{0,1,N}-C_{1,N})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{1,N}) = \frac{q_{\max} k_M C_{1,N}}{1 + k_M C_{1,N} + k_H 10^{-3}}$	$[q_{1,N}-q_{\text{mod}}(C_{1,N})]^2$
5	$C_{0,2,1}$	$C_{2,1}$	$q_{2,1}=V(C_{0,2,1}-C_{2,1})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{2,1}) = \frac{q_{\max} k_M C_{2,1}}{1 + k_M C_{2,1} + k_H 10^{-5}}$	$[q_{2,1}-q_{\text{mod}}(C_{2,1})]^2$

5	C _{0,2}	C _{2,2}	$q_{2,2}=V(C_{0,2}-C_{2,2})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{2,2}) = \frac{q_{\text{max}} k_M C_{2,2}}{1 + k_M C_{2,2} + k_H 10^{-5}}$	$[q_{2,2}-q_{\text{mod}}(C_{2,2})]^2$
5	...	...	...	...	
5	C _{0,2,N}	C _{2,N}	$q_{2,N}=V(C_{0,2,N}-C_{2,N})/m$	$q_{\text{mod}}(C_{2,N}) = \frac{q_{\text{max}} k_M C_{2,N}}{1 + k_M C_{2,N} + k_H 10^{-5}}$	$[q_{2,N}-q_{\text{mod}}(C_{2,N})]^2$

Il successivo passo è chiedere al risolutore excel di rendere minima la cella nella quale è riportata la somma degli scarti quadratici variando i valori riportati nel foglio di calcolo per i tre parametri q_{max} , k_M e k_H .

PARTE 2 – Analisi dati di titolazione potenziometrica

Utilizzando la stessa biomassa impiegata per gli esperimenti di adsorbimento del metallo (PARTE 1), è stato condotto un esperimento di titolazione potenziometrica. L'esperimento è stato condotto utilizzando come base titolante NaOH. Ai fini dell'esperimento, è stato inizialmente preparato un volume iniziale di soluzione di nitrato di sodio $V_0=50$ mL con una concentrazione $[\text{NaNO}_3]=0.1\text{M}$. In tale volume è stata dispersa una quantità di biomassa $m=1$ g. Alla sospensione così ottenuta, è stato aggiunto un volume $V_{\text{HCl,agg}}=1.5$ mL di una soluzione di HCl con concentrazione $[\text{HCl}]=1\text{M}$ in modo da ridurre il pH. La titolazione è stata quindi condotta aggiungendo progressivamente volumi noti di una soluzione di NaOH con concentrazione $[\text{NaOH}]=0.1$ M.

Per ogni volume di soluzione titolante aggiunto, è stato misurato il pH raggiunto in condizioni di equilibrio. I dati di titolazione potenziometrica sono stati quindi forniti riportando nel foglio excel allegato l'andamento del volume di soluzione titolante aggiunto contro il valore del pH misurato:

Tabella – Dati sperimentali titolazione potenziometrica

$V_{\text{NaOH agg.}} \text{ (mL)}$	pH
$V_0=0$	pH_0
V_1	pH_1
V_2	pH_2
...	
V_N	pH_N

Punto 1

Utilizzando i dati forniti, si determini l'andamento della quantità di carica netta positiva Q (moli/g) sulla superficie della biomassa, calcolata per unità di biomassa, al variare del pH.

Per rispondere a tale quesito è sufficiente sfruttare la condizione di elettroneutralità, imponendo che il numero di moli di cariche negative sia uguale al numero di moli di cariche positive. Nell'esperimento condotto, questo si riduce a scrivere la seguente equazione:

$$n_{\text{Na}^+} + n_{\text{H}^+} + Qm = n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{OH}^-} + n_{\text{NO}_3^-}$$

che può essere riscritta come segue:

$$V_{\text{TOT}}[\text{Na}^+] + V_{\text{TOT}}[\text{H}^+] + Qm = V_{\text{TOT}}[\text{Cl}^-] + V_{\text{TOT}}[\text{OH}^-] + V_{\text{TOT}}[\text{NO}_3^-]$$

Da cui si ricava:

$$Q = \frac{([Cl^-] + [OH^-] + [NO_3^-] - [Na^+] - [H^+])V_{TOT}}{m}$$

Utilizzando i dati forniti per l'esperimento condotto, le concentrazioni dei diversi ioni che appaiono nella precedente equazione possono essere calcolate come segue:

$$[Na^+] = \frac{V_{NaOH,agg}[NaOH] + V_0[NaNO_3]}{V_{TOT}}; \quad [Cl^-] = \frac{V_{HCl,agg}[HCl]}{V_{TOT}}; \quad [NO_3^-] = \frac{V_0[NaNO_3]}{V_{TOT}}$$

$$[H^+] = 10^{-pH}; \quad [OH^-] = 10^{-(14-pH)}$$

$$V_{TOT} = V_0 + V_{HCl,agg} + V_{NaOH,agg}$$

Possiamo quindi procedere calcolando, per ogni punto dell'esperimento di titolazione, i valori di V_{TOT} e quelli delle concentrazioni dei diversi ioni utilizzando le precedenti espressioni. La nostra tabella assume quindi la seguente forma:

$V_{NaOH,agg.} (mL)$	pH	V_{TOT}	$[Na^+]$	$[NO_3^-]$	$[Cl^-]$	$[H^+]$	$[OH^-]$
V_1	pH_1	V_1	$[Na^+]_1$	$[NO_3^-]_1$	$[Cl^-]_1$	$10^{-pH,1}$	$10^{-(14-pH,1)}$
V_2	pH_2	V_2	$[Na^+]_2$	$[NO_3^-]_2$	$[Cl^-]_3$	$10^{-pH,2}$	$10^{-(14-pH,2)}$
...	...	...	...	...	...	...	...
V_N	pH_N	V_N	$[Na^+]_N$	$[NO_3^-]_N$	$[Cl^-]_N$	$10^{-pH,N}$	$10^{-(14-pH,N)}$

Una volta note le concentrazioni degli ioni, possiamo quindi calcolare la Q utilizzando la formula precedentemente ricavata imponendo l'elettro-neutralità. La tabella diventa quindi:

$V_{NaOH,agg.} (mL)$	pH	V_{TOT}	$[Na^+]$	$[NO_3^-]$	$[Cl^-]$	$[H^+]$	$[OH^-]$	Q
V_1	pH_1	V_1	$[Na^+]_1$	$[NO_3^-]_1$	$[Cl^-]_1$	$10^{-pH,1}$	$10^{-(14-pH,1)}$	Q_1
V_2	pH_2	V_2	$[Na^+]_2$	$[NO_3^-]_2$	$[Cl^-]_3$	$10^{-pH,2}$	$10^{-(14-pH,2)}$	Q_2
...	...	...	...	...	...	...	...	...
V_N	pH_N	V_N	$[Na^+]_N$	$[NO_3^-]_N$	$[Cl^-]_N$	$10^{-pH,N}$	$10^{-(14-pH,N)}$	Q_N

A questo punto è possibile tracciare l'andamento della quantità di carica netta positiva in funzione del pH.

Punto 2

Si fornisca una stima del numero di siti attivi presenti sulla parete della biomassa e che potrebbero essere coinvolti nel processo di adsorbimento di un metallo. Si fornisca per ogni sito attivo una stima del pK di dissociazione acida.

Una stima del numero di siti attivi può essere facilmente determinata andando ad identificare il numero di punti di flesso che si trovano nell'andamento di Q in funzione del pH. Ogni punto di flesso è determinato dalla dissociazione acida di un sito attivo e corrisponde ad un punto di minimo locale nel diagramma della derivata prima di Q rispetto al pH. Per determinare quanti siti attivi sono presenti, possiamo quindi procedere determinando a partire dai dati in tabella i valori della derivata di Q rispetto al pH, dQ/dpH . A tal fine, approssimiamo la derivata con il rapporto incrementale e la nostra tabella assume la seguente forma:

$V_{\text{NaOH agg. (mL)}}$	pH	V^{TOT}	$[\text{Na}^+]$	$[\text{NO}_3^-]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	Q	-dQ/dpH
V_1	pH_1	V_1	$[\text{Na}^+]_1$	$[\text{NO}_3^-]_1$	$[\text{Cl}^-]_1$	$10^{-\text{pH},1}$	$10^{-(14-\text{pH},1)}$	Q_1	n.a.
V_2	pH_2	V_2	$[\text{Na}^+]_2$	$[\text{NO}_3^-]_2$	$[\text{Cl}^-]_3$	$10^{-\text{pH},2}$	$10^{-(14-\text{pH},2)}$	Q_2	$-(Q_2-Q_1)/(\text{pH}_2-\text{pH}_1)$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
V_N	pH_N	V_N	$[\text{Na}^+]_N$	$[\text{NO}_3^-]_N$	$[\text{Cl}^-]_N$	$10^{-\text{pH},N}$	$10^{-(14-\text{pH},N)}$	Q_N	$-(Q_N-Q_{N-1})/(\text{pH}_N-\text{pH}_{N-1})$

NOTA BENE: avendo considerato l'opposto di dQ/dpH in tabella, ogni punto di flesso corrisponderà ad un massimo e non ad un minimo locale.

Possiamo quindi tracciare il grafico di -dQ/dpH e individuare il numero dei massimi locali presenti. Tale numero rappresenta una stima del numero di siti attivi che potrebbero essere coinvolti nel processo di bioadsorbimento. I valori di pH in corrispondenza dei quali si trovano i punti di flesso nell'andamento di Q al variare del pH (o, equivalentemente, i massimi locali nell'andamento di -dQ/dpH al variare del pH) rappresentano una stima dei pK di dissociazione acida.

Punto 3

Si assuma che l'andamento della quantità di carica Q al variare del pH sia determinato dalle seguenti reazioni di protonazione dei siti identificati al precedente punto:

- 1) $\text{S}_1^- + \text{H}^+ = \text{S}_1\text{H}$
- 2) $\text{S}_2^- + \text{H}^+ = \text{S}_2\text{H}$
- 3) $\text{S}_3 + \text{H}^+ = \text{S}_3\text{H}^+$

Si dimostri la quantità di carica netta positiva Q sulla parete della biomassa può essere espressa, in tali ipotesi, come segue:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -\frac{S_{1,\text{TOT}}}{1 + k_{\text{H},1}[\text{H}^+]} - \frac{S_{2,\text{TOT}}}{1 + k_{\text{H},2}[\text{H}^+]} + \frac{S_{3,\text{TOT}}k_{\text{H},3}[\text{H}^+]}{1 + k_{\text{H},3}[\text{H}^+]}$$

Dove $S_{1,\text{TOT}}$, $S_{2,\text{TOT}}$ ed $S_{3,\text{TOT}}$ sono le concentrazioni totali dei tre siti, mentre $k_{\text{H},1}$, $k_{\text{H},2}$ e $k_{\text{H},3}$ sono le costanti di equilibrio delle tre reazioni di protonazione.

L'espressione riportata per l'andamento della carica Q può essere facilmente determinata tenendo conto che:

$$Q = -[\text{S}_1^-] - [\text{S}_2^-] + [\text{S}_3\text{H}^+]$$

Le concentrazioni al secondo membro della precedente espressione possono quindi essere determinate risolvendo, per ogni sito, il bilancio di moli e l'equazione di equilibrio per la relativa reazione di protonazione.

Punto 4

A causa della eterogeneità della parete cellulare, la dissociazione acida di un gruppo funzionale non avviene esattamente in corrispondenza di un unico valore di pH, ma piuttosto all'interno di un intervallo di valori di pH. Al fine di tener conto dell'eterogeneità della parete cellulare, il modello derivato al precedente punto può essere modificato come segue:

$$Q = Q_A + Q_B + Q_C = -\frac{S_{1,TOT}}{1 + (k_{H,1}[H^+])^{m_1}} - \frac{S_{2,TOT}}{1 + (k_{H,2}[H^+])^{m_2}} + \frac{S_{3,TOT} (k_{H,3}[H^+])^{m_3}}{1 + (k_{H,3}[H^+])^{m_3}}$$

Dove il coefficiente m_i ($i=1, 2, 3$) è uguale ad 1 nel caso in cui la dissociazione del sito S_i ha luogo in corrispondenza di un unico valore di pH, mentre è minore di 1 nel caso in cui la dissociazione acida ha luogo in un intervallo di valori di pH a ridosso del punto di flesso della funzione $Q(pH)$.

Si valuti se il precedente modello è in grado di riprodurre correttamente i dati di titolazione potenziometrica forniti. A tal fine, si stimino i valori dei parametri del modello ($S_{1,TOT}$, $S_{2,TOT}$, $S_{3,TOT}$, $k_{H,1}$, $k_{H,2}$, $k_{H,3}$, m_1 , m_2 , m_3) attraverso regressione non lineare utilizzando la somma degli scarti quadratici come funzione obiettivo da minimizzare.

Procediamo quindi andando a calcolare nella nostra tabella i valori di Q predetti dal modello per fissati valori dei parametri (riportati in celle separate), e calcoliamo successivamente gli scarti quadratici che andremo a sommare. E' comodo in Excel andare a costruire una nuova tabella nella quale sono riportati inizialmente solo i valori sperimentali di Q al variare del pH in due colonne distinte. A queste colonne, possiamo quindi aggiungere altre colonne con i termini Q_A , Q_B e Q_C del modello. Da questi possiamo calcolare la Q predetta dal modello e quindi gli scarti quadratici che saranno poi sommati.

pH	Q exp (mol/g)	Q _A (mol/g)	Q _B (mol/g)	Q _C (mol/g)	Q modello (mol/g)
pH ₁	Q ₁	$Q_{A,1} = -\frac{S_{1,TOT}}{1 + (k_{H,1}10^{-pH_1})^{m_1}}$	$Q_{B,1} = -\frac{S_{2,TOT}}{1 + (k_{H,2}10^{-pH_1})^{m_2}}$	$Q_{C,1} = \frac{S_{3,TOT} (k_{H,3}10^{-pH_1})^{m_3}}{1 + (k_{H,3}10^{-pH_1})^{m_3}}$	$Q_{A,1}+Q_{B,1}+Q_{C,1}$
pH ₂	Q ₂	$Q_{A,2} = -\frac{S_{1,TOT}}{1 + (k_{H,1}10^{-pH_2})^{m_1}}$	$Q_{B,2} = -\frac{S_{2,TOT}}{1 + (k_{H,2}10^{-pH_2})^{m_2}}$	$Q_{C,2} = \frac{S_{3,TOT} (k_{H,3}10^{-pH_2})^{m_3}}{1 + (k_{H,3}10^{-pH_2})^{m_3}}$	$Q_{A,2}+Q_{B,2}+Q_{C,2}$
...	...	...	...	...	...
pH _N	Q _N	$Q_{A,N} = -\frac{S_{1,TOT}}{1 + (k_{H,1}10^{-pH_N})^{m_1}}$	$Q_{B,N} = -\frac{S_{2,TOT}}{1 + (k_{H,2}10^{-pH_N})^{m_2}}$	$Q_{C,N} = \frac{S_{3,TOT} (k_{H,3}10^{-pH_N})^{m_3}}{1 + (k_{H,3}10^{-pH_N})^{m_3}}$	$Q_{A,N}+Q_{B,N}+Q_{C,N}$

NOTA BENE: visto l'elevato numero di parametri da stimare, è molto importante fornire dei valori dei parametri affidabili. A tal fine, si suggerisce di tracciare in una stessa finestra grafica l'andamento sperimentale della Q al variare del pH e quello predetto dal modello. È possibile in tal modo valutare graficamente come al variare dei parametri si modifica la distanza tra dati sperimentali e predizioni del modello.