

# **Valutazione del rischio chimico**

CdL Magistrale Interateneo in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio  
Università di Udine e Università di Trieste

CdL Magistrale in Chimica  
Università di Trieste

Docente  
Pierluigi Barbieri

**SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12**

# *Valutazione del rischio chimico*

Processo chimico



(Emissioni)



(Dispersione  
Trasferimenti di fase  
trasformazioni ambientali)



**Esposizione** / PEC



**Valutazione  
del rischio**



Valutazione degli **effetti** dell'esposizione  
a sostanze singole e a miscele /  
NOAEC /tossicologia

# PROCESSI DI TRASPORTO, ACCUMULO E TRASFORMAZIONE

- Fenomeni che determinano le concentrazioni di sostanze nell'ambiente/nei comparti ambientali e negli organismi
  - Acqua
  - Sedimento
  - Suolo
  - Aria
  - Biota

Entrati nell'ambiente, *i chemicals* sono trasportati e si distribuiscono nell'ambiente e possono trasformarsi in *altri chemicals*

- Trasporto interno al comparto (*intramedia transport*)
- Trasporto tra comparti (tra aria e acqua, tra suolo e acqua etc.)
- **Degradazioni** chimiche (idrolisi), fisiche (fotodegradazione) e biodegradazioni o biotrasformazioni (le degradazioni sono di solito benefiche, ma non sempre - prodotti più tossici dei reagenti)
- Processi di bioaccumulo / trasformazione abiotica / biotrasformazione / (valutazione della biodisponibilità)

# Processi di trasporto

## Meccanismi di trasporto

Trasporto **interno** al comparto (*intramedia t.*) dalla sorgente in un comparto (rilevante per i comparti mobili (aria e acque superficiali e profonde))

Trasporto **tra** comparti (rilevante verso i comparti stazionari, suolo e sedimenti)

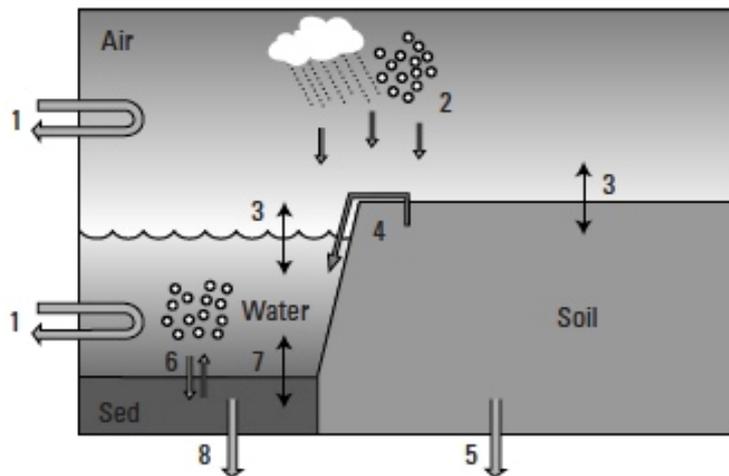


Figure 3.1. Intramedia and intermedia transport processes. 1, 5, 8: advective and dispersive intramedia transport, 2, 3, 4, 6, 7: advective and dispersive intermedia transport.

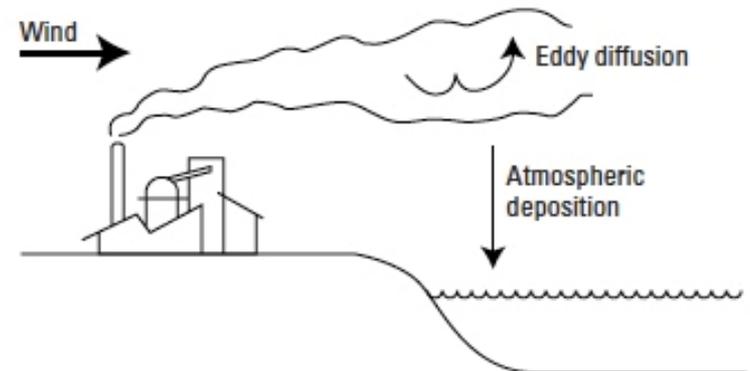


Figure 3.2. After release into air, a chemical is carried downwind and diluted (*intramedia transport*); atmospheric deposition carries the chemical from air to water and soil (*intermedia transport*).

# Equilibrio di partizione tra fasi

In un sistema a più fasi, una specie chimica tende a migrare da una fase all'altra se le fasi non sono all'equilibrio. I sistemi evolvono verso un valore minimo dell'energia libera di Gibbs,  $G$ : in un sistema multifase la migrazione continua finché non si raggiunge questo minimo (sistema all'equilibrio).

L'equilibrio è caratterizzato come il punto in cui il potenziale chimico  $\mu$  (il cambiamento dell'energia libera di Gibbs per una fase con un cambiamento del quantitativo della specie chimica) è uguale per tutte le fasi.

Modo diverso di considerare il fenomeno è dire che all'equilibrio la specie in tutte le fasi hanno la stessa **fugacità**. La fugacità misura la tendenza di una specie chimica a fuggire dalla fase in cui si trova (tendenza alla fuga o pressione di fuga).

La fugacità è il cambiamento dell'energia libera di Gibbs ( $J/mol$  o  $Pa\ m^3/mol$ ) con la concentrazione ( $mol/m^3$ ) ed è espressa in unità di pressione ( $Pa$ )

• Donald Mackay "Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach", 2nd Edition (2001)

• Rene P. Schwarzenbach Philip M. Gschwend Dieter M. Imboden "Environmental organic chemistry" 2nd Edition (2003)

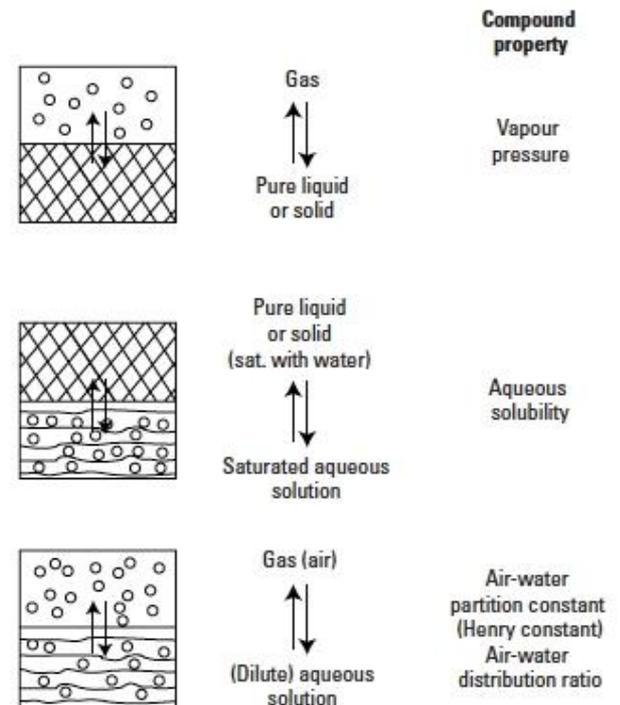


Figure 3.3. Important compound properties showing the equilibrium partitioning between two phases. From Schwarzenbach [2]. With permission.

## La fugacità

La fugacità è un vecchio concetto della chimica e può essere definita come la tendenza di una sostanza a sfuggire da una fase (ad esempio dall'acqua). Si misura in unità di pressione e, sostanzialmente, rappresenta la pressione parziale prodotta dalla sostanza in ciascuna fase di un sistema multicompartimentale. In condizioni di equilibrio, la fugacità è uguale in tutti i comparti del sistema, ma le concentrazioni sono diverse, determinate dalle diverse affinità della sostanza per i vari comparti.

Ai bassi livelli in cui i contaminanti ambientali si trovano nell'ambiente, la fugacità è legata linearmente alla concentrazione da una costante di proporzionalità, la capacità di fugacità  $Z$ .

Per ogni comparto ambientale vale la:

$$C = fZ$$

dove:

$C$  = concentrazione (moli/m<sup>3</sup>)

$f$  = fugacità (Pa)

$Z$  = capacità di fugacità (moli/(m<sup>3</sup>·Pa)).

Le proprietà fisico-chimiche di una sostanza alla temperatura di interesse (peso molecolare, costante di Henry, solubilità in acqua, tensione di vapore, coefficiente di ripartizione tra ottanolo e acqua, temperatura di fusione), consentono il calcolo delle capacità di fugacità per ciascun comparto ambientale.

### **CAPACITA' DI FUGACITA' (Z, moli / m<sup>3</sup> Pa):**

rappresenta la potenzialità dell'unità di volume del comparto ambientale di trattenere il composto chimico, o in altri termini, la massima concentrazione potenzialmente trattenuta dall'unità di volume del comparto alla pressione unitaria.

$$C = Z f$$

- \* **Comparto aria:**  $Z = 1/RT$        $R = 8.31 \text{ Pa m}^3/\text{mol } ^\circ\text{K}$
- \* **Comparto acqua:**  $Z = 1/H$      $H = \text{cost. di Henry (Pa m}^3/\text{mol)}$
- \* **Fasi adsorbenti:**  $Z = (k_p d) / H$ 
  - $k_p = \text{coefficiente di ripartizione tra fase solida e acqua,}$
  - $k_p = C_s/C_w \text{ (cm}^3/\text{g o l/kg)}$
- \* **Biota:**  $Z = (k_b d) / H$        $d = \text{densità}$ 
  - $k_b = \text{fattore di bioconcentrazione (adimensionale)}$
  - $\log k_b = 0.85 \log k_{ow} - 0.7$
  - $k_{ow} = \text{coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua}$

La quantità totale di sostanza ( $Q_T$ ) presente nel sistema è data dalla somma delle quantità ( $Q_i$ ) presenti in ciascun singolo comparto:

$$Q_T = \sum Q_i = \sum C_i V_i = \sum f_i Z_i V_i.$$

Ma, in condizioni di equilibrio, la fugacità è uguale in tutti i comparti, quindi:

$$Q_T = f \sum Z_i V_i$$

$$f = Q_T / (\sum Z_i V_i)$$

In un determinato sistema i volumi dei singoli comparti sono noti e le  $Z_i$  sono calcolabili. Quindi si può calcolare  $f$  in condizioni di equilibrio.

La quantità presente in ciascun comparto è quindi calcolabile secondo l'equazione:

$$Q_i = f V_i Z_i$$

In conclusione, il modello di fugacità nella sua forma più semplice (livello I), consente la determinazione di quantità e concentrazioni di una data sostanza in tutte le fasi di un sistema multicompartimentale chiuso, all'equilibrio ed in stato stazionario, a seguito dell'immissione di una quantità nota della sostanza stessa.

# Trasporto tra comparti

Diffusione e avvezione

<http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/am/10029/10245/1/672720001.pdf>

Le più importanti interfasie e processi di trasporto sono

- Dilavamento (*leaching*) dai suoli e tombamento nei sedimenti
- Deposizioni atmosferiche secche e umide
- Volatilizzazione e assorbimento di gas
- Ruscellamento (*runoff*) nei suoli
- Scambio sedimento-acqua

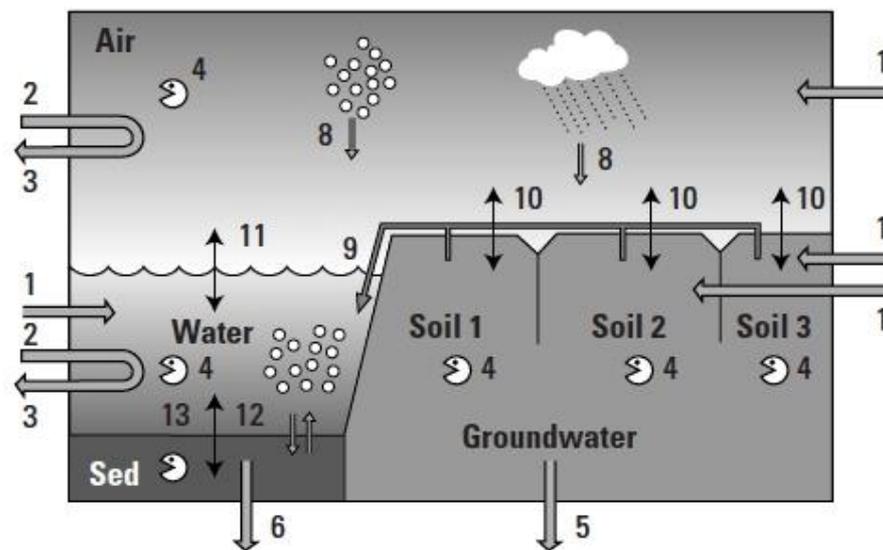


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption and desorption. From [61]

# Multimedia Environmental Models

The Fugacity Approach

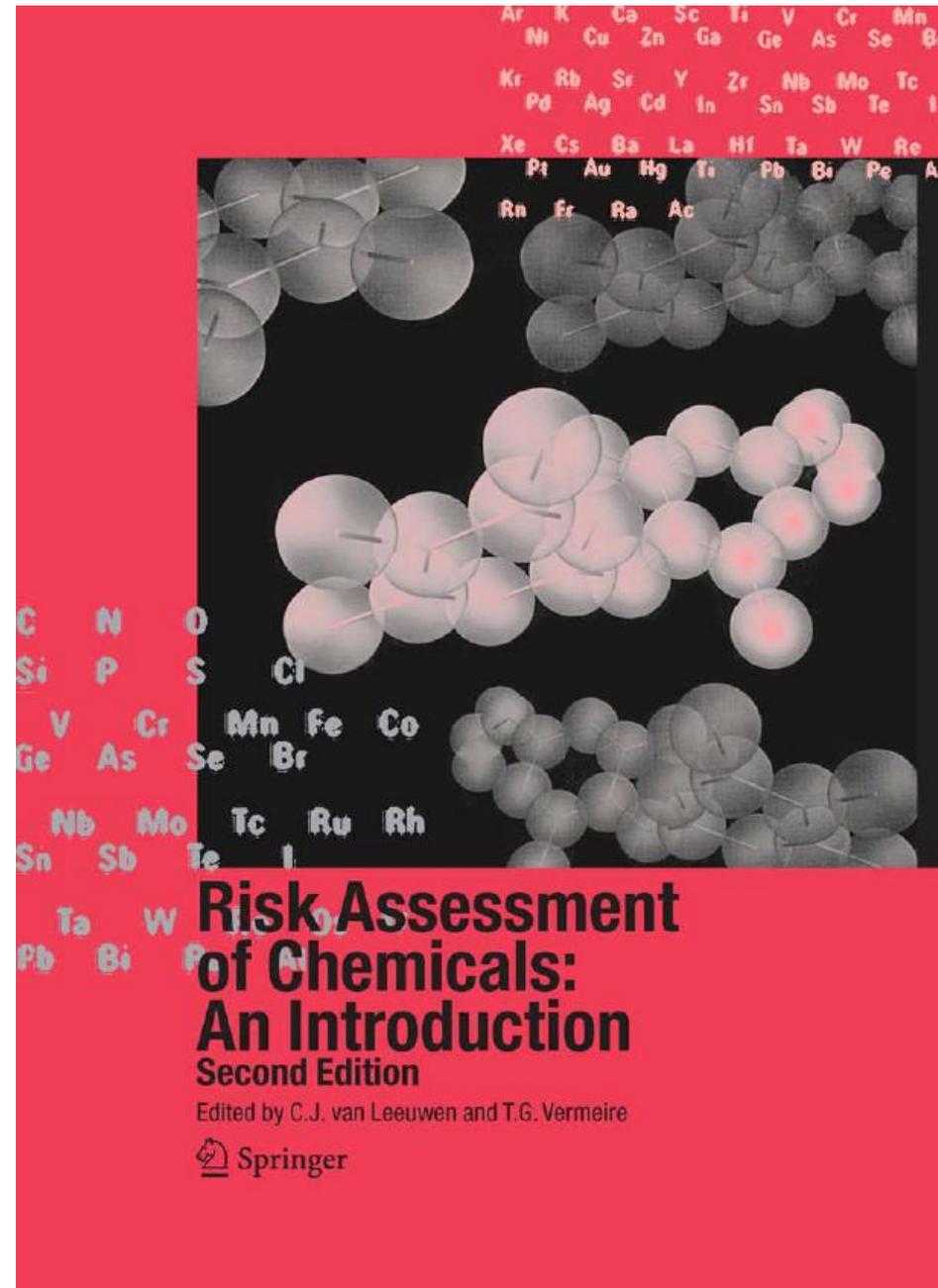
*Second Edition*

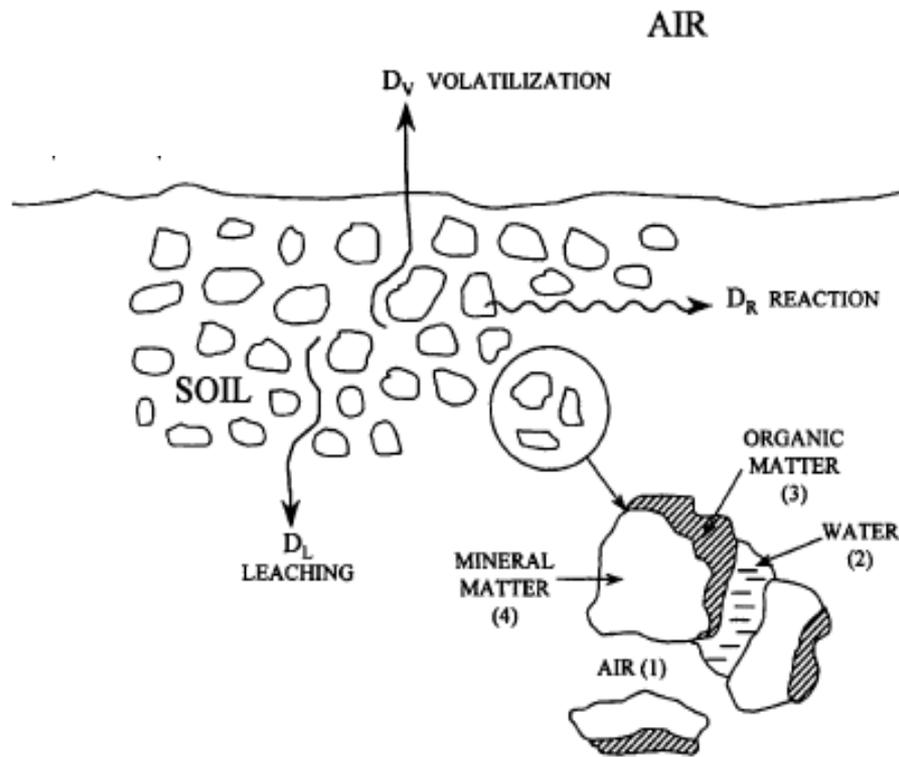
Donald Mackay



**LEWIS PUBLISHERS**

Boca Raton London New York Washington, D.C.





# 1. Trasporto per lisciviazione (leaching) da suoli e seppellimento in sedimenti

Gestione di suoli e sedimenti mirata a salubrità degli ecosistemi si focalizza su strati superiori di questi comparti

Trasporto di *chemicals* dagli strati superiori verso il basso è visto come **processo di rimozione** advettivo e dispersivo dalla sorgente (come in aria o acqua)

Trasporto di *chemicals* da suolo superficiale a acque sotterranee, avviene per lisciviazione con acque di percolazione

Nei modelli multicomparto la lisciviazione è semplificata assumendo l'equilibrio della specie chimica tra fase solida e acque interstiziali (*pore water*) sempre e ovunque: si tratta come un processo di rimozione di primo ordine:

$$LEACH = \left( \frac{RAIN \cdot FR_{inf}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} \cdot AREA_{soil} \right) \cdot C_{soil}$$

[moli/s]

[m<sup>3</sup>/s]

[moli/m<sup>3</sup>]

- LEACH* = removal of the chemical from the upper soil layer (mol/s)
- RAIN* = rate of wet precipitation (m/s)
- FR<sub>inf</sub>* = fraction of rain water that infiltrates into the soil
- AREA<sub>soil</sub>* = soil area (m<sup>2</sup>)
- FR<sub>w</sub>* = volume fraction of the water phase of soil
- FR* = volume fraction of the solid phase
- K<sub>p</sub>* = soil-water partition coefficient (L/kg)
- RHO<sub>s</sub>* = density of the solid phase of soil (kg/L)
- C<sub>soil</sub>* = concentration in soil (mol/m<sup>3</sup>). 12

Una processo del primo ordine è un processo **la cui velocità dipende linearmente dalla concentrazione di una specie chimica.**

l'equazione differenziale che descrive la cinetica del primo ordine è data da:

$$- dC/dt = kC^1 = kC$$

in cui k ha dimensione  $s^{-1}$ .

Scrivendo l'espressione

$$- dC/dt = kC$$

come

$$- dC/C = kdt \text{ ovvero } dC/C = -kdt$$

e integrando ambo i membri si ottiene:

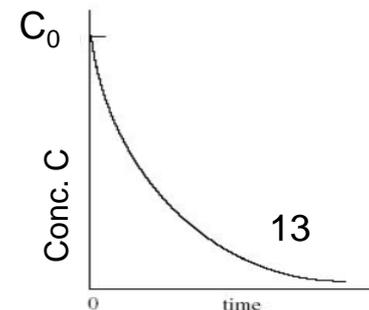
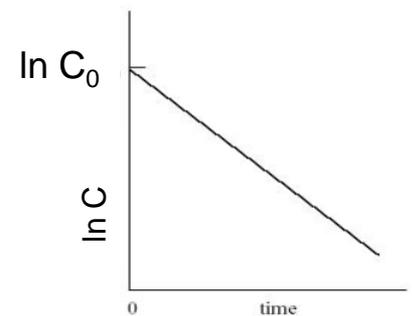
$$\int_{C_0}^C dC/C = - \int_{t_0}^t kt$$

Da cui

$$\ln C - \ln C_0 = -kt \text{ ovvero } \ln C/C_0 = -kt \quad (1)$$

Riarrangiando

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$



Una grandezza importante nello studio delle cinetiche di reazione è il **tempo di dimezzamento**  $t_{1/2}$  che è il tempo necessario affinché la concentrazione (o il numero di moli) della specie di interesse si dimezzi ovvero:

$$C = \frac{1}{2} C_0$$

Sostituendo nella (1) a C il valore  $\frac{1}{2} C_0$  ed indicando il tempo con  $t_{1/2}$  si ha:

$$\ln \frac{1}{2} C_0 / C_0 = -kt_{1/2}$$

ovvero

$$\ln 1/2 = -kt_{1/2}$$

e dalle proprietà dei logaritmi  $\ln 1 - \ln 2 = -kt_{1/2}$

essendo  $\ln 1 = 0$  si ha  $-\ln 2 = -kt_{1/2}$

moltiplicando per -1

$$\ln 2 = 0.693 = kt_{1/2}$$

Pertanto  **$t_{1/2} = 0.693/k$**

Pertanto in una reazione del primo ordine il tempo di dimezzamento è indipendente dalla concentrazione iniziale ed è inversamente proporzionale alla costante di reazione k.

## (continua...) Lisciviazione (*leaching*) da suoli

La lisciviazione è importante per composti con  $k_p$  piccolo

$$LEACH = \left[ \frac{RAIN \cdot FR_{inf}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} \cdot AREA_{soil} \right] \cdot C_{soil}$$

$Leach = dC/dt \rightarrow t_{1/2}$  tempo di emivita

$$t_{1/2} = 0.693/cost = f(K_p)$$

Tempo di dimezzamento breve  
comporta rimozione rapida

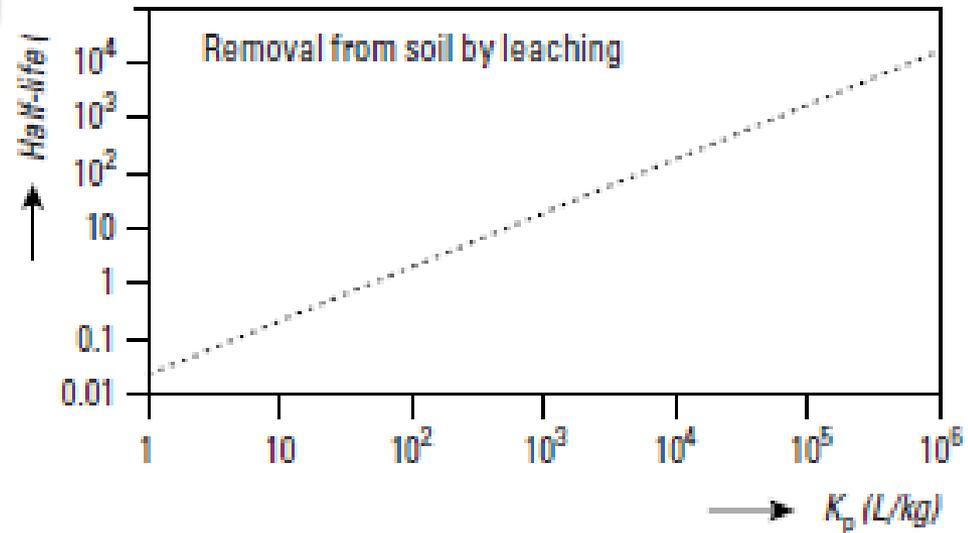


Figure 3.9. Half-lives for the removal of substances by leaching from a top layer of soil at different values of the soil-water partition coefficient  $K_p$ . Mixing depth=5 cm;  $FR_w=FR_s=0.4$ ;  $RAIN=760$  mm/y;  $FR_{inf}=0.4$ .

## (continua) «Seppellimento» dei sedimenti

- Fenomeni di trasporto avvengono anche nei **sedimenti**, in cui acque superficiali penetrano nel sedimento, portando la specie chimica dallo strato superficiale a strati inferiori e viceversa, con descrizione analoga a quella proposta per i suoli.
- In **aree in cui c'è sedimentazione continua**, si verifica un altro fenomeno, quello del «**seppellimento**» dei sedimenti. Il sedimento è continuamente sepolto sotto materiale appena depositato. Possiamo considerare che la contaminazione del sedimento superficiale sia trasportata verso strati più profondi. Il trasporto è descritto da processo di rimozione del primo ordine.

$$BURIAL = \left[ NETSED \cdot AREA_{sed} \right] C_{sed}$$

*BURIAL* = apparent burial mass flow from the sediment compartment (mol/s)

*NETSED* = net sedimentation rate (m/s)

*AREA<sub>sed</sub>* = area of the sediment-water interface (m<sup>2</sup>)

*C<sub>sed</sub>* = bulk concentration in sediment (mol/m<sup>3</sup>).

## 2. Trasporto di inquinanti per deposizioni atmosferiche secche ed umide

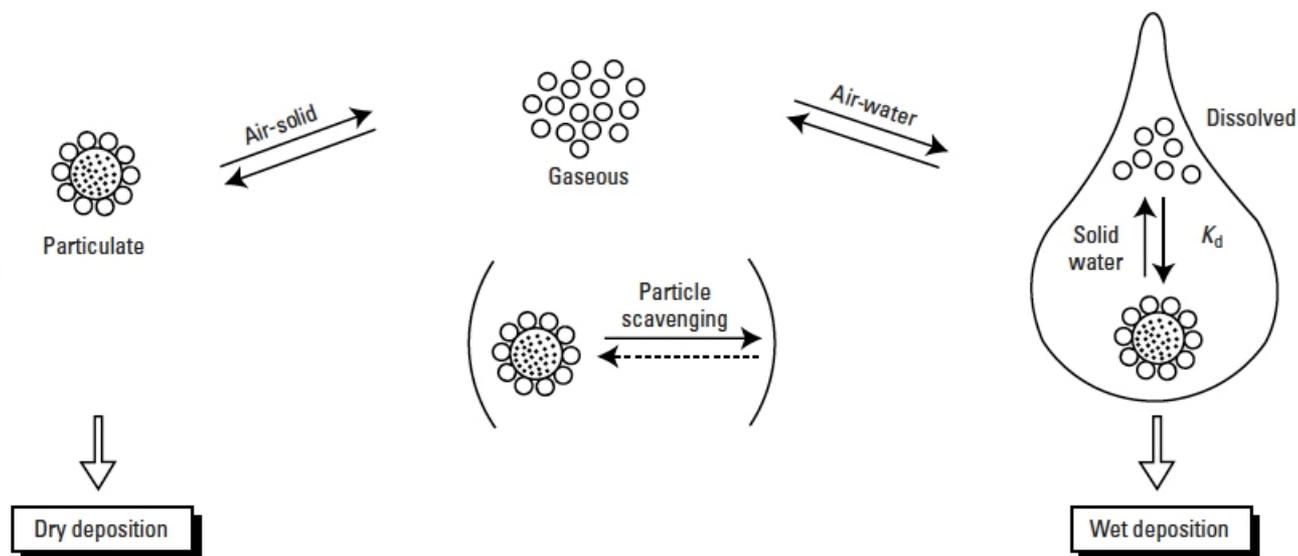
- Specie chimiche possono essere trasportate dall'atmosfera a suoli o acque con meccanismi mediati da precipitazioni e di deposizione secca

### Deposizioni umide

*Rain out* (entro nubi)  
*Wash out* (sotto le nubi)

### Deposizioni secche

Deposizione di aerosol  
Assorbimento di gas



## Deposizioni «bulk»



Fig.2

Fig.3



## Wet and Dry Deposition Sampler



- MICROINQUINANTI ORGANICI ➔ VETROPYREX SILANIZZABILE (Fig.3)
- MICROINQUINANTI INORGANICI ➔ POLIETILENE PEHD (Fig.2)

- ***Rain out, wash out*** e **deposizioni di aerosol** sono **processi advettivi monodirezionali** (da atm -> suolo e/o acqua), anche se la fugacità della specie chimica in aria è minore che nell'acqua o nel suolo.
- ***L'assorbimento di gas è un meccanismo diffusivo per cui bisogna considerare un assorbimento netto della specie chimica, se la fugacità in aria è maggiore di quella di suolo/acqua; se accade l'opposto ( $f_w$  o  $f_s > f_a$ ) si ha volatilizzazione della specie chimica.***

In caso di sversamento del contaminante in acqua, possiamo avere simultaneamente volatilizzazione e assorbimento e conta la differenza netta.

# Deposizioni secche

Questo processo di trasporto può essere visto come passaggio di corrente elettrica attraverso una *serie* di resistenze:

- passaggio aria-interfase;
- diffusione attraverso l'interfase;
- trasporto dall'interfase alla superficie solida.

La **velocità di deposizione  $v_d$**  dipende

- (1) **dalla turbolenza atmosferica,**
- (2) **dalla composizione chimica e**
- (3) **(a) dalla struttura fisica sia della superficie recettrice, che**  
**(b) del materiale che si deposita.**

Per gas solubili o reattivi chimicamente (es.  $\text{HNO}_3$ ) la resistenza è bassa, specialmente se la superficie è umida.

Per sostanze idrofobiche la resistenza di foglie di alberi e piante è bassa, perché la cuticola è un serbatoio accessibile (cere etc.) ->  $v_d$  alte.

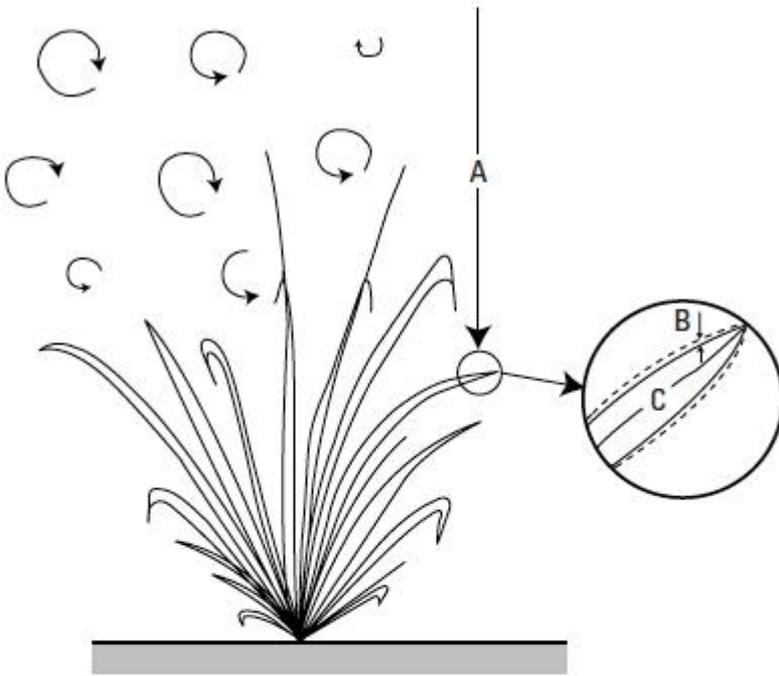


Figure 3.11. Three-step mechanism of dry deposition. A. Transport from the mixed layer to the laminar sublayer in the immediate vicinity of the surface. This transport is controlled by turbulent diffusion in the mixed layer. B. Transport through the laminar sublayer is typically in the order of 0.1-1 mm. For gases this process is controlled by molecular diffusion, for aerosols by Brownian diffusion. C. Absorption to the surface. The chemical nature and biological reactivity of both the receiving surface and depositing material determines how much material is actually removed at the surface. From Fowler [12].

- Nelle **deposizioni secche** gli inquinanti possono essere rimossi (**scavenging**) in forma gassosa da vegetali o suoli oppure possono essere adsorbiti su particolato, la cui rimozione dipende da parametri fisici delle particelle (la dimensione è il più importante).

- **Particelle** piccole tendono a comportarsi come gas;
- quelle **di dimensioni maggiori (>2um)** sono rimosse dall'atmosfera efficientemente **per deposizione per gravità**.
- per **particelle con diametri di 0,1-10 um** è importante **l'impatto inerziale** (*dipende dalla velocità dell'aria e dall'intensità della turbolenza*).

Poiché il *tempo di vita in atmosfera dipende dalle dimensioni delle particelle* è importante caratterizzare le dimensioni di esse alle sorgenti.

- Il tasso di deposizione di una specie chimica verso acqua o suolo è descritto da

$$DRYDEP_{\text{aerosol}} = \left[ v d_{\text{aerosol}} \cdot AREA_{\text{water or soil}} \right] \cdot C_{\text{air}} \cdot FR_{\text{aerosol}}$$

$DRYDEP_{\text{aerosol}}$  = rate of removal of the chemical from the atmosphere by dry deposition of aerosol particles (mol/s)

$v d_{\text{aerosol}}$  = deposition velocity of aerosol particles (m/s)

$AREA_{\text{water or soil}}$  = area of the air-water or air-soil interface (m<sup>2</sup>)

$C_{\text{air}}$  = bulk concentration in air (mol/m<sup>3</sup>)

$FR_{\text{aerosol}}$  = fraction of the chemical associated with aerosol

Equazione di Junge sulla partizione di una specie chimica tra fase gassosa e aerosol/particolato (RAoC 2ed. pag-.80)

$$FR_{\text{aerosol}} = \frac{c \Theta}{P_L^s + c \Theta}$$

where

$FR_{\text{aerosol}}$  = fraction of the chemical in air associated with aerosol

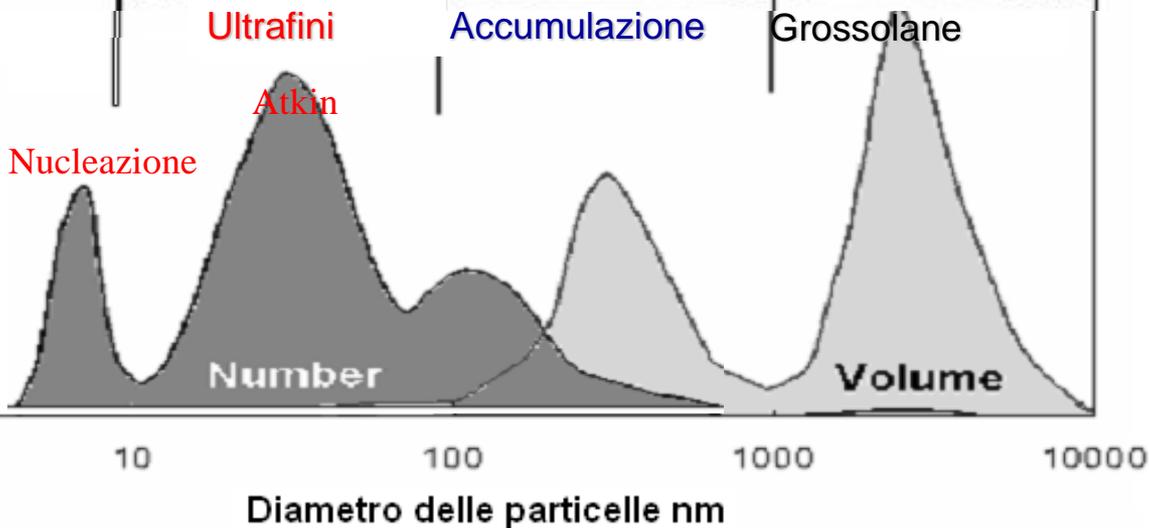
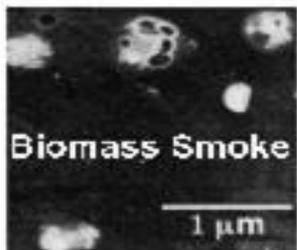
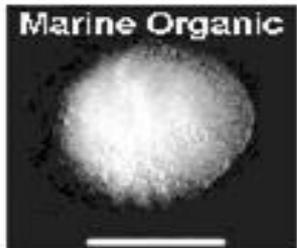
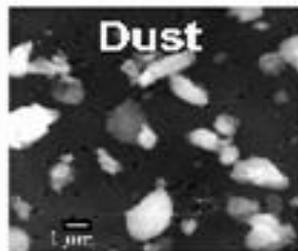
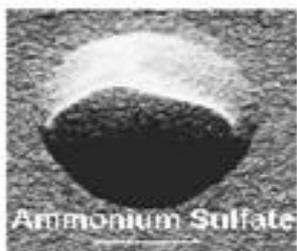
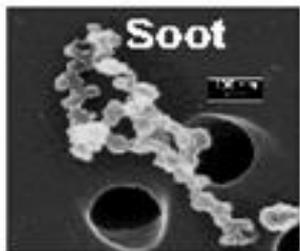
$\Theta$  = aerosol surface area per volume unit ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

$P_L^s$  = vapour pressure of the pure compound in the liquid state (Pa)

$c$  = constant (Pa·m).

The constant  $c$  depends on the heat of condensation and molecular weight for many organics. It is assumed to be 0.17 Pa·m. The local pollution climate determines the aerosol surface density. A typical value for aerosol surface area under rural conditions is  $3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{m}^3$ . For more polluted urban/industrialized areas  $\Theta$  is estimated to be  $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

G  
A  
S



Distribuzione  
Dimensionale  
Modale

Aerosol and Air Quality Research, 20: 800–809, 2020  
doi: 10.4209/aaqr.2019.08.0414  
Assessment and Comparison of Multi-annual Size  
Profiles of Particulate Matter Monitored at an Urban-  
Industrial Site by an Optical Particle Counter with a  
Chemometric Approach  
Sabina Licen, Sergio Cozzutto, Pierluigi Barbieri

## (continua) Deposizioni umide

Processi di *scavenging*

- **Wash out** o pulizia *below cloud* (gas e particelle assorbiti da precipitazioni di gocce di pioggia)
- **Rain out** o pulizia *in cloud* (gas e particelle sono inglobati nelle goccioline delle nubi e vengono rimossi con le successive precipitazioni)

L'efficacia del processo di rimozione umida varia significativamente; dipende da

- fattori meteorologici come durata, intensità e tipo di precipitazione (pioggia, neve etc.), dimensioni e numerosità delle goccioline;
- dalla *solubilità* della specie chimica nella pioggia o neve

Va bene per specie con costante di Henry bassa (gas solubili) e per particelle con diametro > 1 $\mu$ m. Importante per rimozione di aerosol.

Per gas poco solubili con costante di Henry alta, la gocciolina assorbirà quantità piccole di contaminante.

*Wash out è importante se conc below cloud > conc in cloud*

## (continua) Deposizioni umide 2

Il tasso/velocità di rimozione è descritto da un processo di primo ordine in cui compare il «*coefficiente di scavenging*»  $\lambda$  con componenti per gas e per aerosol

$$WETDEP = \left[ \Lambda \cdot AREA \cdot z_{air} \cdot C_{air} = (\Lambda_{gas} + \Lambda_{aerosol}) \cdot AREA \cdot z_{air} \right] \cdot C_{air}$$

$WET-DEP$	= rate of removal of the chemical from the atmosphere by wet deposition (mol/s)
$\Lambda$	= overall scavenging coefficient (1/s)
$\Lambda_{gas}$	= gas scavenging coefficient (1/s)
$\Lambda_{aerosol}$	= aerosol scavenging coefficient (1/s)
$AREA$	= total (water and soil) interfacial area (m <sup>2</sup> )
$z_{air}$	= height of the mixed air layer (m)
$C_{air}$	= concentration in air (mol/m <sup>3</sup> ).

In molti casi basta considerare la fase pioggia in equilibrio con la fase gas ed allora

$$\Lambda_{gas} = \frac{RAIN}{z_{air}} \cdot \frac{FR_{gas}}{K_{air-water}} = \frac{RAIN}{z_{air}} \cdot \frac{1 - FR_{aerosol}}{K_{air-water}}$$

$\Lambda_{gas}$	= gas phase scavenging coefficient (1/s)
$RAIN$	= rain intensity (m/s)
$z_{air}$	= height of the mixed air layer (m)
$FR_{gas}$	= fraction of the chemical in the gas phase
$K_{air-water}$	= dimensionless air-water distribution constant (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
$FR_{aerosol}$	= fraction of the chemical in the aerosol phase.

Intensità pioggia

fino a 1 mm/h, si parla di "**pioviggine**";  
 da 1 a 2 mm/h "**pioggia debole**";  
 da 2 a 5 mm/h "**pioggia moderata**";  
 da 6 a 10 mm/h "**pioggia forte**";  
 da 11 a 30 mm/h "**rovescio**";  
 oltre 31 "**nubifragio**»

Per la stima di  $\Lambda_{\text{aerosol}}$ , Mackay ha suggerito che ciascuna goccia spazza un volume di circa 200000 volte maggiore il suo volume

$$\Lambda_{\text{aerosol}} = \frac{RAIN}{z_{\text{air}}} \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot FR_{\text{aerosol}}$$

$RAIN$  = rain intensity (m/s)

$z_{\text{air}}$  = height of the mixed air layer (m)

$FR_{\text{aerosol}}$  = fraction of the chemical in the aerosol phase.

*Sostanze diverse hanno diversa tendenza ad associarsi al particolato e a diverse classi dimensionali dello stesso, quindi le eqz. che descrivono DRYDEP e WETDEP dipendono molto dalla specie chimica.*

# Trasporto 3. Volatilizzazione e assorbimento di gas

Trasferimento di una sostanza chimica tra acqua o suolo e aria e viceversa, è descritto con un *approccio a doppia resistenza*. La resistenza al trasferimento è concentrata su due strati sottili per ciascun lato dell'interfase

Trasporto attraverso doppio strato avviene per diffusione molecolare ed è lento rispetto a trasporto fino all'interfase.

Diffusione netta dalla fase in cui la fugacità è maggiore a quella in cui  $f$  è minore.

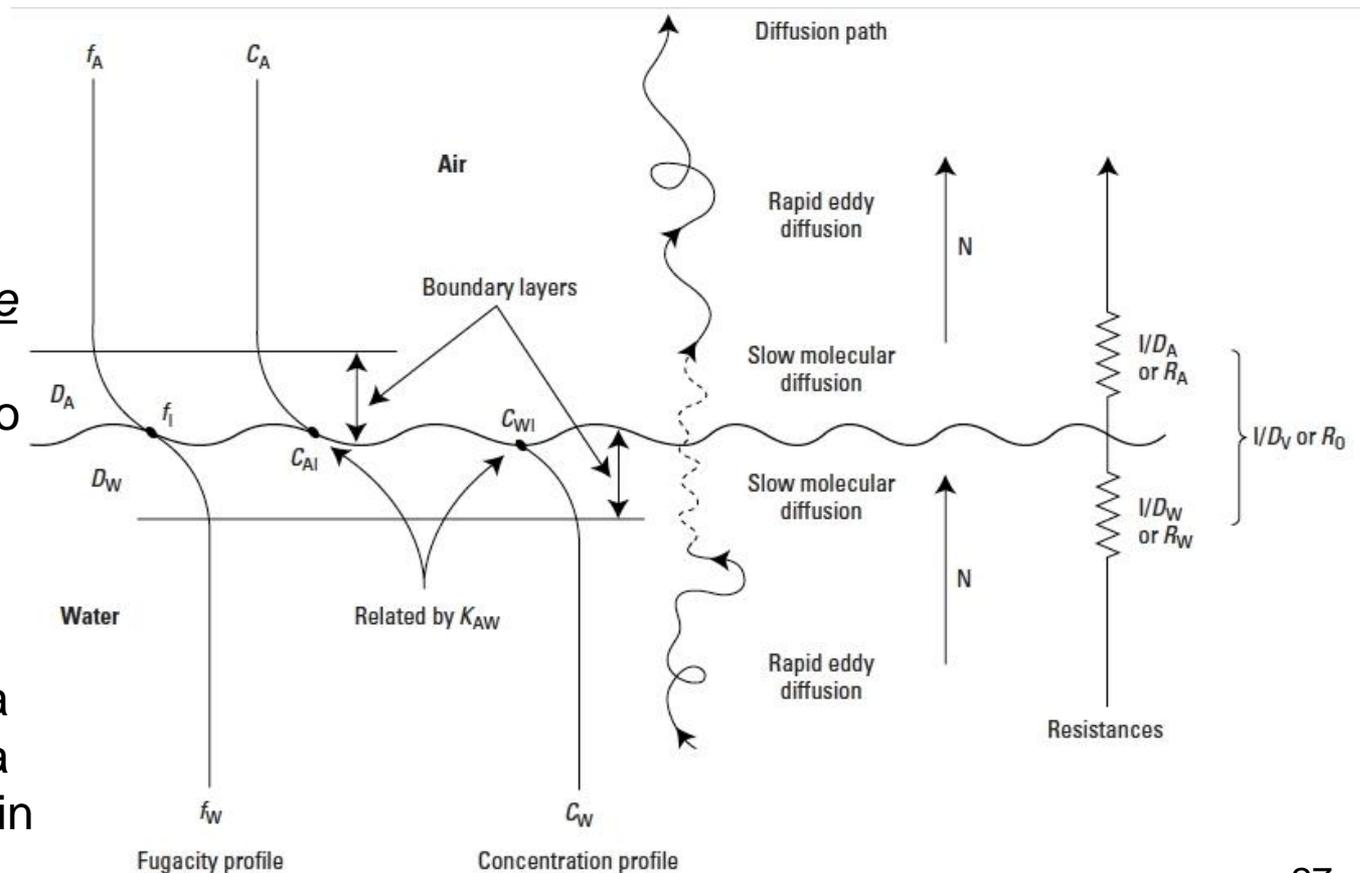


Figure 3.12. Mass transfer of a chemical between two phases, air and water, according to the two resistances concept described by Mackay [1]. With permission.

**All'interfase le conc. della specie chimica in aria e acqua sono all'equilibrio** e le fugacità sono uguali. Il trasferimento di massa (volatilizzazione o assorbimento di gas) è quantificato con un **coefficiente di trasferimento complessivo** (dimensioni m/s).

(come se la **specie chimica** fosse **spinta attraverso l'interfase** da un pistone che si muove **con velocità uguale al coefficiente di trasferimento di massa**).

$$\begin{aligned} \text{VOLAT or ABSORB} &= \text{AREA}_{\text{water}} \cdot K_{\text{water}} \cdot (C_{\text{water}} - C_{\text{air}} / K_{\text{air-water}}) \\ &= \text{AREA}_{\text{water}} \cdot K_{\text{air}} \cdot (C_{\text{air}} - C_{\text{water}} \cdot K_{\text{air-water}}) \end{aligned}$$

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Los Angeles

Il flusso può essere espresso sulla base dell'una o dell'altra fase

Volatilization of Organic Compounds  
in an Aerated Stirred Tank Reactor

*Volatilization of Organic Compounds in an  
Aerated Stirred Tank Reactor*

<http://www.seas.ucla.edu/stenstro/d/d11.pdf>

A dissertation submitted in partial satisfaction of  
the requirements for the degree Doctor of Philosophy  
in Civil Engineering

by

Judy Ann Libra

$$\begin{aligned}
 VOLAT \text{ or } ABSORB &= AREA_{\text{water}} \cdot K_{\text{water}} \cdot (C_{\text{water}} - C_{\text{air}} / K_{\text{air-water}}) \\
 &= AREA_{\text{water}} \cdot K_{\text{air}} \cdot (C_{\text{air}} - C_{\text{water}} \cdot K_{\text{air-water}})
 \end{aligned}$$

Il flusso può essere espresso sulla base dell'una o dell'altra fase

$$K_{\text{water}} = \frac{kaw_{\text{air}} \cdot kaw_{\text{water}}}{kaw_{\text{air}} + kaw_{\text{water}} / K_{\text{air-water}}}$$

$$K_{\text{air}} = \frac{kaw_{\text{air}} \cdot kaw_{\text{water}}}{kaw_{\text{air}} \cdot K_{\text{air-water}} + kaw_{\text{water}}}$$

$K_{\text{water}}$  = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)

$K_{\text{air}}$  = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)

$kaw_{\text{air}}$  = partial mass-transfer coefficient for the air side of the air-water interface (m/s)

$kaw_{\text{water}}$  = partial mass-transfer coefficient for the water side of the air-water interface (m/s)

$K_{\text{air-water}}$  = dimensionless air-water distribution constant ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ).

$VOLAT$  = rate of removal from water by volatilization (mol/s)

$ABSORB$  = rate of absorption to water from air (mol/s)

$AREA_{\text{water}}$  = area of the air-water interface ( $\text{m}^2$ )

$K_{\text{water}}$  = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)

$K_{\text{air}}$  = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)

$K_{\text{air-water}}$  = dimensionless air-water distribution constant ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$C_{\text{water}}$  = concentration in water ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

$C_{\text{air}}$  = concentration in air ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

I coefficienti di trasferimento di massa parziali sono direttamente proporzionali ai coefficienti di diffusione della specie chimica in aria e acqua e inversamente proporzionali allo spessore degli strati sottili; han valori molto simili per diverse specie chimiche ( $kaw_{\text{air}}$  ca  $10^{-3}$  ;  $kaw_{\text{water}}$  ca  $10^{-5}$ )

**Volatilizzazione:** processo di rimozione del primo ordine

$$VOLAT = \left[ K_{\text{water}} \cdot AREA_{\text{water}} \right] C_{\text{water}} = \left[ \frac{kaw_{\text{air}} \cdot kaw_{\text{water}}}{kaw_{\text{air}} + kaw_{\text{water}} / K_{\text{air-water}}} \cdot AREA_{\text{water}} \right] C_{\text{water}}$$

costante di velocità di volatilizzazione

$$k_{\text{volat}} = K_{\text{water}} \cdot AREA_{\text{water}} / VOLUME_{\text{water}} = K_{\text{water}} / DEPTH_{\text{water}}$$

- $k_{\text{volat}}$  = pseudo first-order rate constant for volatilization from water (1/s)
- $K_{\text{water}}$  = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- $AREA_{\text{water}}$  = area of the air-water interface (m<sup>2</sup>)
- $VOLUME_{\text{water}}$  = volume of the water compartment (m<sup>3</sup>)
- $DEPTH_{\text{water}}$  = depth of the water column (m).

- Specie chimiche con diverse costanti della legge di Henry volatilizzano a diverse velocità

VOLAT=  $dC/dt$   $\rightarrow$   $t_{1/2}$  tempo di emivita

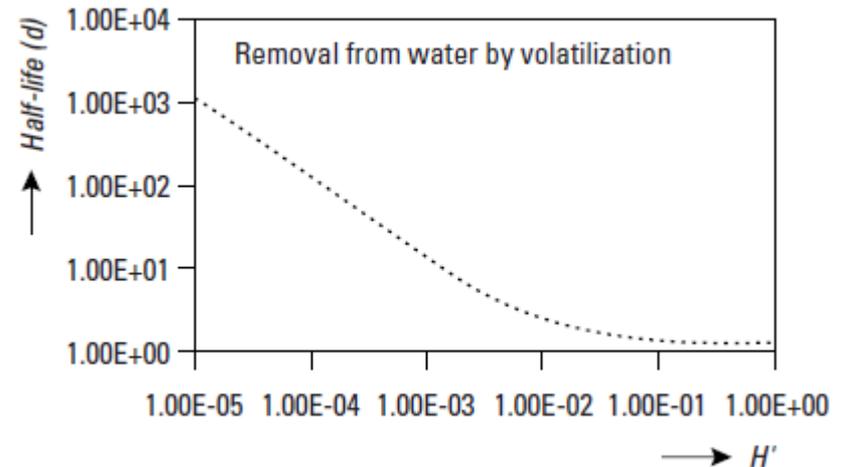


Figure 3.13. Half-lives for the removal of a substance by volatilization from a body of water (depth 2 m), plotted for different values of the dimensionless Henry's law constant.

Approcci simili per la volatilizzazione da suoli o superfici di vegetali

## Trasporto 4. Run-off (deflusso) dal suolo

Parte delle acque piovane che raggiunge il suolo defluisce verso le acque superficiali

Nelle aree urbane - pavimentate - precipitazioni vanno essenzialmente nella rete fognaria -> ITR (STP); in aree rurali le precipitazioni defluiscono nelle acque superficiali direttamente.

Con il deflusso, particelle di suolo sono dilavate (erose); specie chimiche disciolte o associate con particelle di suolo, sono così trasferite dal suolo all'acqua. Assumendo che ci sia equilibrio tra acque che defluiscono e suolo, il trasferimento di massa è descritto da:

$$RUN-OFF = \left[ \frac{RAIN \cdot FR_{run}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} + EROSION_{soil\ i} \right] \cdot AREA_{soil} \cdot C_{soil}$$

*RUN-OFF* = mass flow of chemical due to run-off from soil to water (mol/s)

*RAIN* = rate of wet precipitation (m/s)

*FR<sub>run</sub>* = fraction of rainwater that infiltrates into soil i

*FR<sub>w</sub>* = volume fraction of the water phase of soil

*FR<sub>s</sub>* = volume fraction of the solid phase of soil

*K<sub>p</sub>* = soil-water partition coefficient (L/kg)

*RHO<sub>s</sub>* = density of the solid phase of soil (kg/L)

*EROSION<sub>soil i</sub>* = rate at which soil is washed from soil i into surface water (m/s)

*AREA<sub>soil</sub>* = soil area (m<sup>2</sup>)

*C<sub>soil</sub>* = concentration in soil (mol/m<sup>3</sup>)

## Trasporto 4. Scambio sedimento-acqua

Il trasporto all'interfase tra sedimento ed acqua è trattato in analogia con quanto visto per gli scambi aria/acqua e aria/aerosol.

Ci sono componenti advettive (sedimentazione e risospensione) e componenti diffusive (adsorbimento su e desorbimento da sedimento)

Per stimare la velocità di trasporto advettivo per sedimentazione del particolato sospeso serve sapere la concentrazione della specie chimica su di esso.

Per molti scopi si possono assumere condizioni di equilibrio tra particolato e acqua, e la rimozione per sedimentazione è descritta da

$$SED = SETTL_{vel} \cdot AREA \cdot SUSP \cdot C_{susp} = SETTL_{vel} \cdot AREA \cdot SUSP \cdot K_p \cdot C_{water}$$

$SED$  = removal of the chemical from water by sedimentation (mol/s)  
 $SETTL_{vel}$  = gross settling velocity of suspended particles (m/s)  
 $AREA$  = area of the sediment-water interface ( $m^2$ )  
 $SUSP$  = concentration of suspended particles in the water column ( $kg/m^3$ )

$C_{susp}$  = concentration in suspended particles (mol/kg)  
 $K_p$  = suspended matter-water partition coefficient ( $m^3/kg$ )  
 $C_{water}$  = concentration in water ( $mol/m^3$ ).

Considerando anche la risospensione dei sedimenti, l'equazione per la rimozione netta di una specie chimica dall'acqua per sedimentazione diventa

$$NETSED = AREA \cdot (SETTL_{vel} \cdot SUSP \cdot K_p \cdot C_{water} - RESUSP_{rate} \cdot C_{sed})$$

$RESUSP_{rate}$  = resuspension rate (m/s)  
 $C_{sed}$  = concentration in sediment matter (mol/m<sup>3</sup>).

Hg nel golfo di Trieste

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771499904663>

<http://hrcak.srce.hr/file/180840>

**Trasporto diffusivo tra sedimento e acqua** descritto analogamente a quello tra aria ed acqua e tra aria e suolo, con modello a doppio film

$$ADSORB_{sed} = \frac{kws_{water} \cdot kws_{sed}}{kws_{water} + kws_{sed}} \cdot AREA_{sed} \cdot C_{water}$$

il quoziente tra i coeff. Di trasferimento di massa per ads. e des. è uguale al coeff di partizione sedimento/acqua-> desorb =

$$DESORB_{sed} = \left[ \frac{kws_{water} \cdot kws_{sed}}{kws_{water} + kws_{sed}} / K_{sed-water} \right] \cdot AREA_{sed} \cdot C_{sed}$$

- $ADSORB_{sed}$  = removal of the chemical from water by direct adsorption onto the sediment (mol/s)
- $kws_{water}$  = partial mass-transfer coefficient on the water side of the sediment-water interface (m/s)
- $kws_{sed}$  = partial mass-transfer coefficient on the pore water side of the sediment-water interface (m/s)
- $AREA_{sed}$  = total area of the system (air-water and air-soil interfaces in m<sup>2</sup>)
- $C_{water}$  = concentration in water (mol/m<sup>3</sup>).

- $DESORB_{sed}$  = removal of the chemical from sediment by direct desorption to water (mol/s)
- $K_{sed-water}$  = dimensionless sediment-water partition coefficient
- $C_{sed}$  = concentration in sediment (mol/m<sup>3</sup>).

Hydrophobic Organic Contaminants

Es. Field measurement of diffusional mass transfer of HOCs at the sediment-water interface Eek, E., Cornelissen, G., Breedveld, G.D. 2010 Environmental Science and Technology

Coeff. di trasferimento di massa dalla parte dell'acqua  $kws_{water}$  ca. 0,01 m/h

Secondo Mackay, il trasferimento di massa alle acque interstiziali dal sedimento è trattato come diffusione nella fase acquosa di un mezzo poroso con diffusività effettiva di  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$  e lunghezza del percorso di diffusione di 2 cm, generando  $kws_{sed}$  di 0,0001 m/h

Va tenuto conto della **bio-perturbazione**, fenomeno non governato da principi termodinamici (Louis J. Thibodeaux "Environmental Chemodynamics: Movement of Chemicals in Air, Water, and Soil, 2nd Edition" Wiley 1996)