

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

Processi di trasporto

Meccanismi di trasporto

TRASPORTO TRA COMPARTI (*INTERMEDIA T.*)

Advezione tra comparti sostanza chimica è trasportata da un comparto

all'altro per effetto di un carrier fisico (deposizioni, piogge, sedimentazione di particolato, percolazione di acque); fenomeno monodirezionale; *chemical* trasferito da dove si trova a dove fluisce.

Dispersione tra comparti segue gradienti di concentrazione (volatilizzazione e assorbimento di gas (aria-acqua, aria-suolo); la direzione dei moti dispersivi dipende dalle concentrazioni nei diversi comparti.

La driving force di questo trasporto tra comparti è la tendenza della specie chimica a esser in equilibrio tra le diverse fasi.

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 μ (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 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)

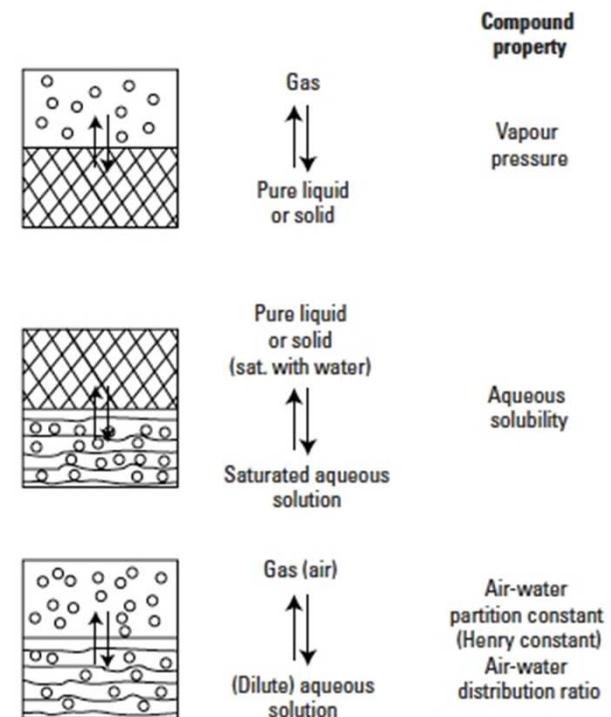


Figure 3.3. Important compound properties showing the equilibrium partitioning between two phases. From Schwarzenbach [2]. With permission.

Trasferimento di una specie chimica per partizione da aria a superficie terrestre

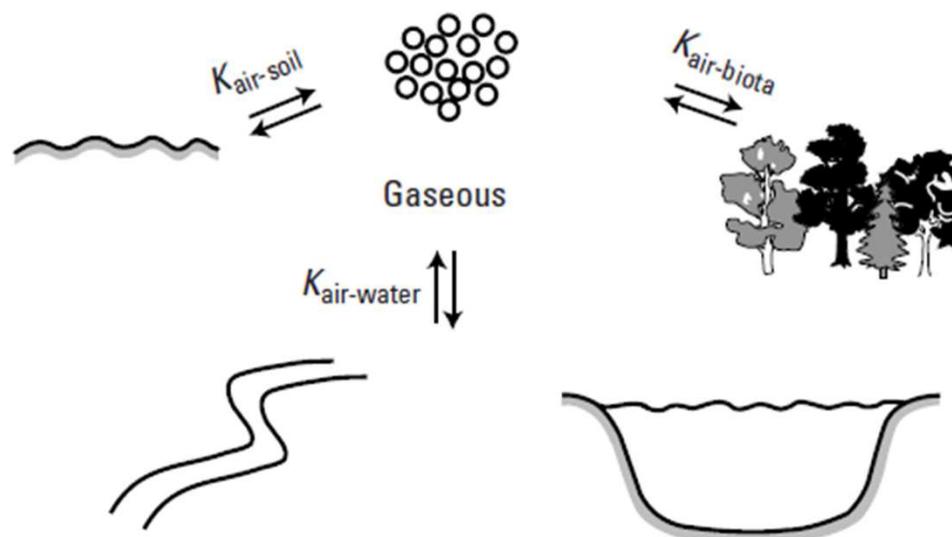
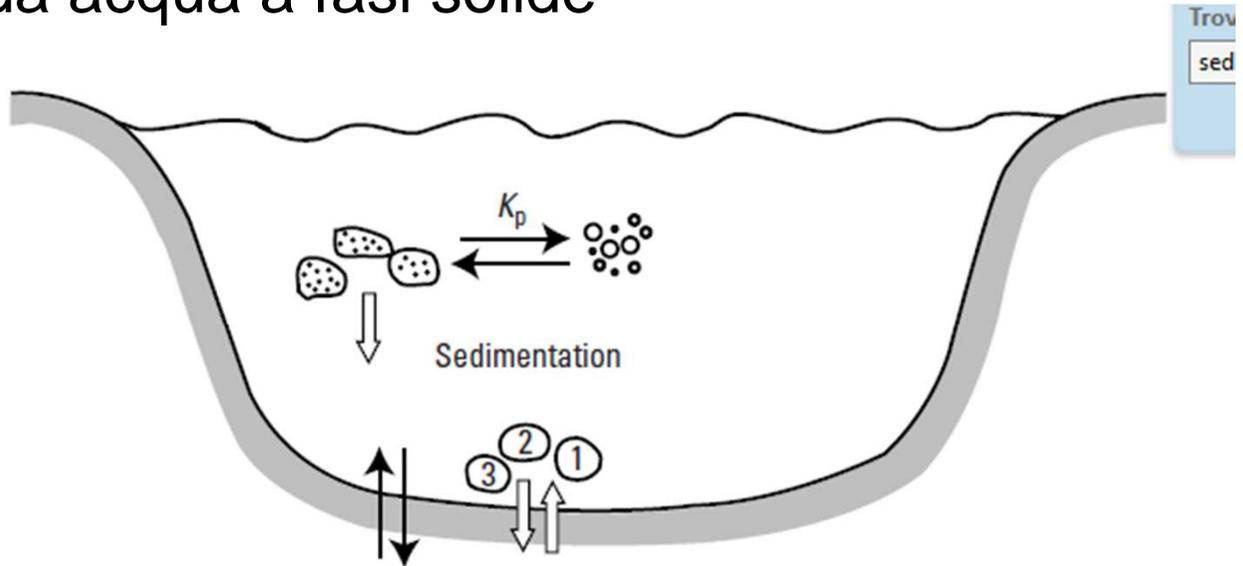
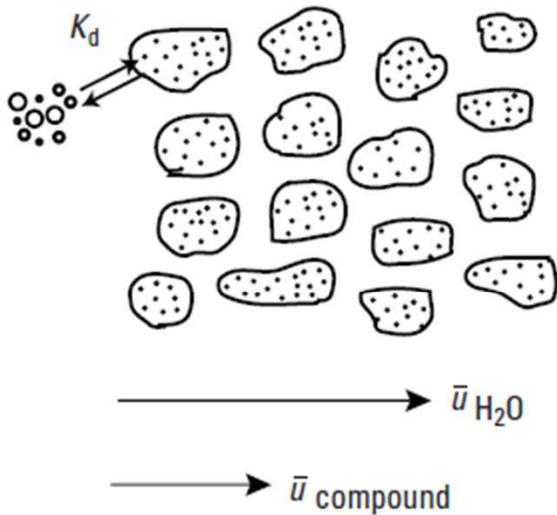


Figure 3.4. Gas exchange between the atmosphere and the earth's surface. From Schwarzenbach [2]. With permission.

Trasferimento di una specie chimica per partizione da acqua a fasi solide



Trasferimento attraverso mezzo poroso

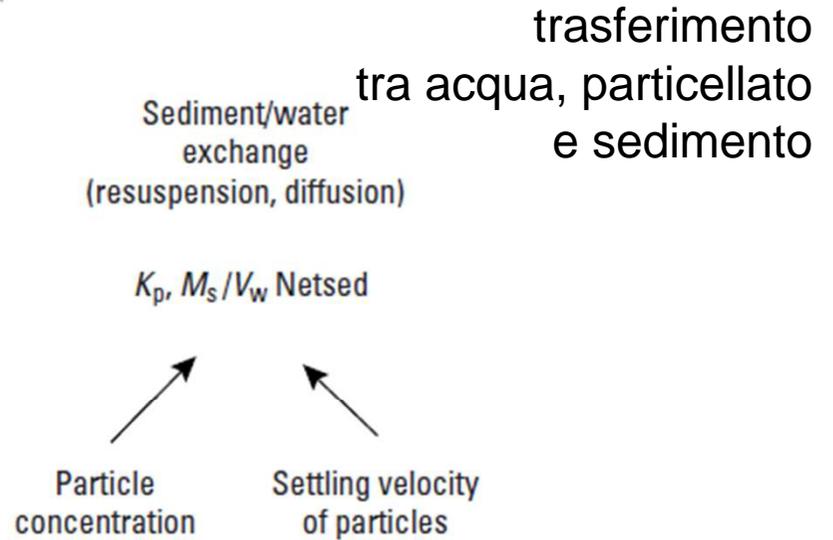
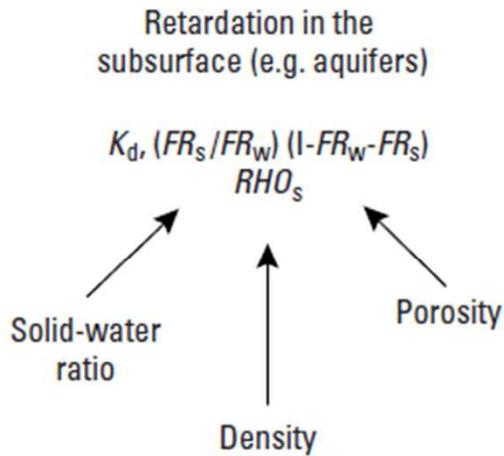


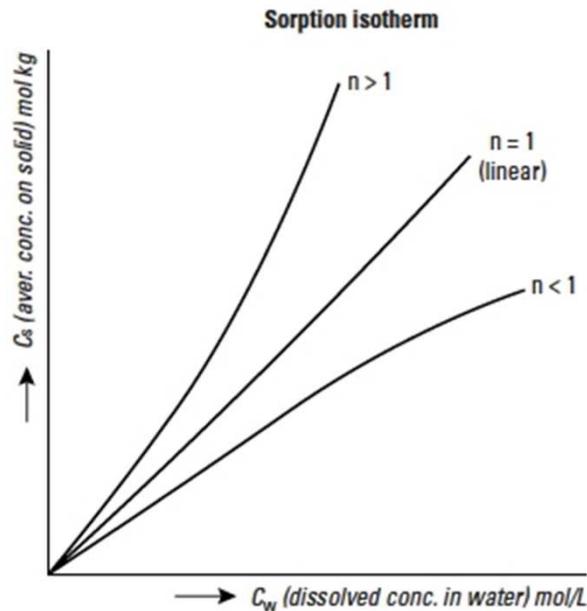
Figure 3.5. Solids-water exchange in natural waters. See text for the explanation of abbreviations. From Schwarzenbach [2]. With permission.

Equilibri

sedimento/acqua, particolato sospeso/acqua, suolo/acqua

Per *concentrazioni basse* di un *chemical* in un'acqua, il rapporto è costante

Per concentrazioni relativamente alte il rapporto C_s/C_w dipende dalla conc., la relazione diventa una isoterma di assorbimento non lineare



Freundlich isotherm: $C_s = K_d \cdot C_w^n$

Isoterma tipo Freundlich per fittare l'assorbimento non lineare osservato

Osservazione sperimentale che K_p di composti organici è proporzionale al quantitativo di materiale organico nella fase solida. Per specie organiche neutre, assunzione che ci sia un assorbimento idrofobico basato sul contenuto di carbonio organico nel solido e sul K_{ow}

$$\log K_p = \log (K_{oc} \cdot f_{oc}) = a \log K_{ow} + b + \log f_{oc}$$

$$\log K_p = \log K_{oc} + \log f_{oc}$$

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b$$

- K_p = solids-water partition coefficient (L/kg)
- K_{oc} = organic carbon referenced solids-water partition coefficient (L/kg)
- f_{oc} = organic carbon content of the solid (kg/kg)
- K_{ow} = *n*-octanol-water partition coefficient of the chemical.

Equilibri sedimento/acqua, particellato sospeso/acqua, suolo/acqua

$$\log K_p = \log (K_{oc} \cdot f_{oc}) = a \log K_{ow} + b + \log f_{oc}$$

- $f_{om} \approx 1.7 f_{oc}$ il contenuto di sostanza organica nei solidi ha valori abbastanza simili ed il rapporto $f_{om} / f_{oc} \approx 1.7$ (f_{om} è relativamente semplice da misurare)

Questo metodo di stima è valido per specie chimiche organiche non ioniche, e non è applicabile per

- Specie acide o basiche che si presentano in una forma di ioni
- Tensioattivi anionici e cationici
- Metalli

I coefficienti di partizione sono espressi con dimensioni “unità di volume d’acqua per unità di massa di solido (L/kg)”

Per specie ioniche (ad esempio metalli) la trattazione deve tener conto di diversi fattori

$$K_d = \frac{\text{sorbed metal concentration (mg / kg)}}{\text{dissolved metal concentration (mg / L)}}$$

EPA/600/R-05/074

July 2005

PARTITION COEFFICIENTS FOR METALS IN SURFACE WATER, SOIL, AND WASTE

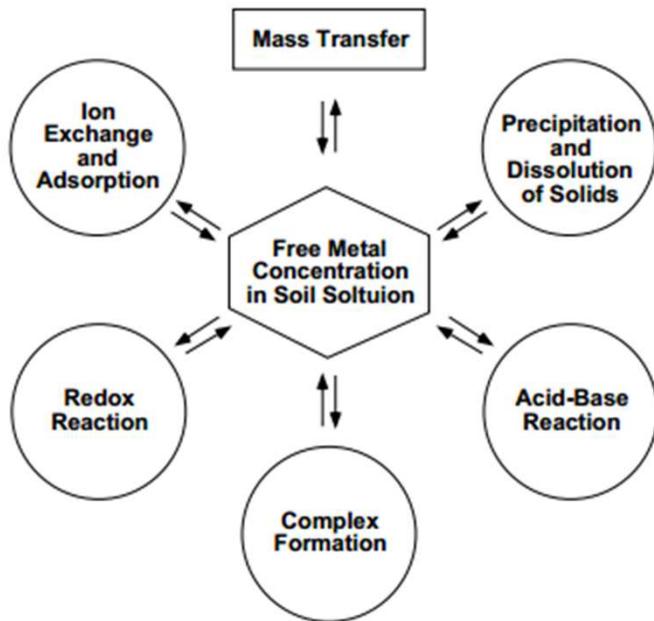


Figure 1. Principal controls on free trace metal concentrations in soils solution (Mattigod, et al., 1981).

Partition coefficients values are presented for partitioning between soil and water; partitioning between the suspended sediment load and the water in streams, rivers, and lakes; partitioning between riverine or lacustrine sediment and its porewater; and partitioning between dissolved organic carbon (DOC) and the inorganic solution species in the water of streams, rivers, and lakes. Some partition coefficients are also presented to represent metal partitioning between the solid phase of waste and its associated leachate.

Equilibri sedimento/acqua, particellato sospeso/acqua, suolo/acqua

La partizione di una certa specie chimica è descritta dalla costante di equilibrio tra comparti e dall'equazione del bilancio di massa

$$V_w \cdot C_{tot} = V_w \cdot C_w + M_s \cdot C_s$$

$$FR_{water} = \frac{C_w}{C_{tot}} = \frac{1}{1 + K_p \cdot M_s / V_w}$$

- C_s = concentration of the chemical in the solid phase (mol/kg)
- C_w = concentration of the chemical dissolved in the water phase (mol/L)
- C_{tot} = total concentration of the chemical in the aqueous system (mol/L)
- V_w = volume of the aqueous system (L)
- M_s = mass of the solid in the aqueous system (kg).

Più generalmente in un sistema acquoso eterogeneo, la frazione di specie chimica presente nella fase acquosa può esser calcolata come

$$FR_{water} = \frac{FR_w}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s}$$

- FR_{water} = fraction of the chemical present in the water phase of the heterogeneous system
- FR_w = volume fraction of the water phase in the system
- FR_s = volume fraction of the solid phase in the system
- K_p = partition coefficient (L/kg)
- RHO_s = density of the solid phase (kg/L).

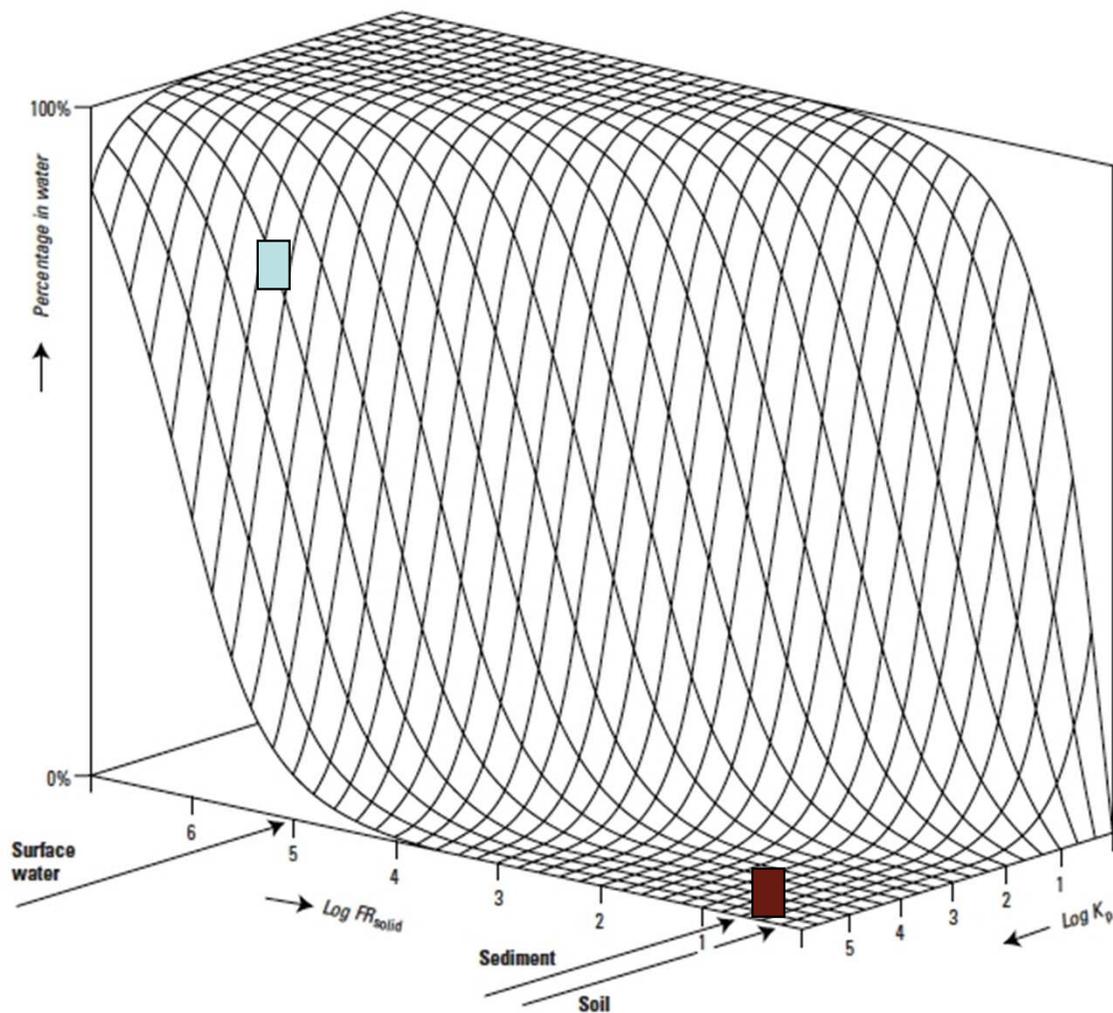


Figure 3.7. Fraction of a chemical in the water phase of a solid-water system as a function of the solid-water ratio (FR_{solid}) and the partition coefficient (K_p).

$$K_p = C_s / C_w$$

Per chemical con $K_p 10^5$ L/Kg

In *acque superficiali*, solo ca 10% sarà associato al particolato (10 mg/L, FR_w piccola);

In un *suolo* in cui $FR_w \approx FR_s \approx 40\%$, solo ca $10^{-6}\%$ sarà presente in fase acquosa.

Equilibrio aria-acqua e aria-suolo

La costante della legge di Henry può esser derivata dal rapporto tra tensione di vapore e solubilità in acqua del composto puro (tensione di vapore e solubilità si riferiscono allo stesso stato di aggregazione del composto L oppure S, e alla stessa T)

$$H = \frac{P_{L,S}^S}{S_{L,S}}$$

$$K_{\text{air-water}} = \frac{C_{\text{air}}}{C_{\text{water}}} = \frac{H}{R \cdot T} = \frac{P_{L,S}^S / S_{L,S}}{R \cdot T}$$

$$K_{\text{air-soil}} = \frac{C_{\text{air}}}{C_{\text{soil}}} = \frac{C_{\text{air}}}{C_{\text{water}}} \cdot \frac{C_{\text{water}}}{C_{\text{soil}}} = \frac{K_{\text{air-water}}}{K_p \cdot M_s / V_w}$$

H	= Henry's law constant (Pa·m ³ /mol)
$P_{L,S}^S$	= vapour pressure of the pure liquid or solid (Pa)
$S_{L,S}$	= solubility of the pure liquid or solid in water (mol/L)
$K_{\text{air-water}}$	= "dimensionless" air-water distribution ratio
R	= gas constant (8.314 Pa·m ³ /(mol·K))
T	= temperature at the air-water interface (K)
$K_{\text{air-soil}}$	= "dimensionless" air-soil distribution ratio
K_p	= soil-water partition coefficient (L/kg)
M_s	= mass of the solids in the aqueous system (kg)
V_w	= volume of the aqueous system (L)
C	= concentration (mol/L).

Equilibrio aria-aerosol

K_p aria-aerosol raramente riportati in letteratura, più comuni sono le frazioni di specie chimica associate all'aerosol. Usualmente c'è proporzionalità inversa tra frazione associata con l'aerosol e la pressione di vapore P_v della specie chimica.

Equazione di Junge

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

- $FR_{aerosol}$ = fraction of the chemical in air associated with aerosol
- Θ = aerosol surface area per volume unit (m^2/m^3)
- P_L^s = vapour pressure of the pure compound in the liquid state (Pa)
- c = constant (Pa·m).

c dipende dal calore latente di condensazione e dal peso molecolare; per molte specie organiche ed è stimato come 0,17 Pa m.

Θ è determinato dalle condizioni locali di inquinamento che determinano la l'area superficiale dell'aerosol per volume:

- per aree rurali ha un valore tipico di $3.5 \times 10^{-4} m^2/m^3$
- per aree urbane/industrializzate ha un valore tipico di $1.1 \times 10^{-3} m^2/m^3$

Il partizionamento gas/particella è **importante per specie organiche con $P_v < 10^{-3}$ Pa**

- Poiché la tensione di vapore dipende significativamente dalla temperatura, la frazione assorbita sul particolato dipende anch'essa dalla temperatura
- Esercizio: trova le tensioni di vapore di tre Idrocarburi Policiclici Aromatici e valutane la partizione aria/aerosol a 10, 20, 30 e 40 °C

Suggerimento: Clausius Clapeyron e
<http://www.umsl.edu/~chickosj/JSCPUBS/PHAs.pdf>

- Coefficienti di partizione ottanolo/aria, correlati con la pressione di vapore.
- Ruolo del carbonio organico nell'aerosol nella partizione gas/particella

Trasporto interno ad un comparto ambientale

Trasporto interno al compartimento in aria

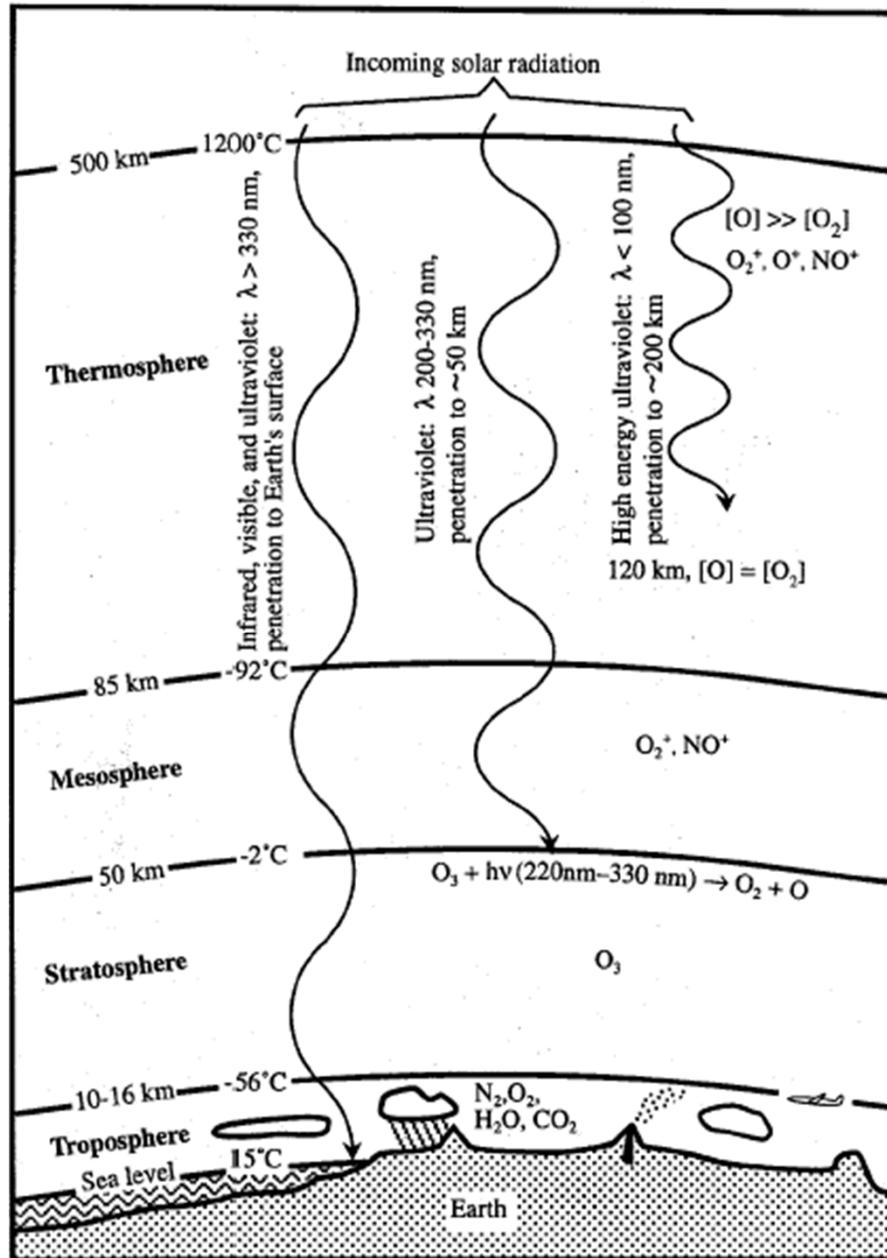
Trasporto, trasformazione e rimozione di specie chimiche sono confinati principalmente nel sottile “strato limite planetario” (*planet boundary layer-PBL*) dell’atmosfera (2-3 km dalla superficie). Trasporto advettivo provocato da venti orizzontali generati da gradienti di pressione atmosferica. Attrito per rugosità del terreno (turbolenza meccanica) cambia direzione e velocità dei venti e condiziona la velocità della diluizione delle emissioni. Moti verticali dell’aria riscaldata sulla superficie terrestre dalla radiazione solare fanno sì che l’aria fredda rimpiazza l’aria calda e generano altra turbolenza, miscelando la composizione dell’atmosfera; fenomeni in genere più significativi della diffusione molecolare.

Scale temporali e spaziali nel trasporto atmosferico risultano correlate (tempi di residenza)

Table 3.1. Correspondence between spatial and temporal scales of atmospheric transport.

Horizontal transport		Time	Vertical transport	
Local	0-10 km	seconds	boundary layer	0-3 km
	0-30 km	hours		
Mesoscale	< 1000 km	days	troposphere	< 12 km
Continental	< 3000 km	days		
Hemisphere		months		
Global		years	stratosphere	< 50 km

Attenzione è qui focalizzata sui primi 2 km circa



Azione protettiva dell'atmosfera nei confronti delle radiazioni più energetiche.

Trasporto interno al compartimento acquatico

Fondamenti del trasporto in sistemi acquatici superficiali

Scopi dei modelli, diversi per:

Complessità in relazione alla modellazione della diluizione (miscelazione del corpo recettore)

Complessità in relazione alla modellazione del destino della sostanza chimica dopo lo scarico

Modelli generali vs m. sito-specifici
M.allo stato stazionario vs calcoli dinamici.

Turbolenza / importante sapere il grado di miscelazione per valutare criticità.

Tre stadi di mescolamento:

Campo vicino (momento iniziale+galleggiamento)

Zona di mescolamento

Campo lontano

Scarico di effluente in un'acqua superficiale non genera una miscelazione istantanea

Turbolenza del recettore genera dispersione del contaminante fino a omogeneizzazione di conc
Vertical mix/Cross section mix/Longitudinal mix

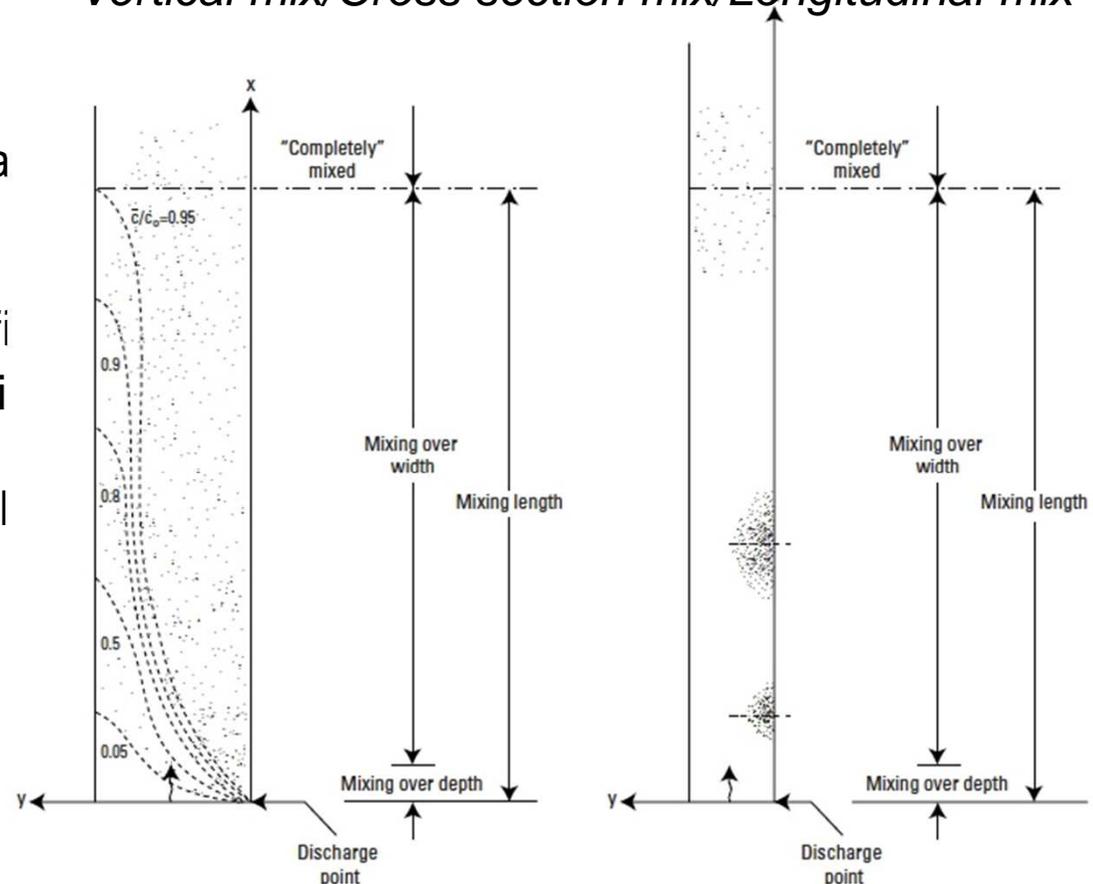


Figure 3.8. Stages in the mixing of effluent in river water. The dashed lines represent the relative (c/c_0) iso-concentration lines. From Van Mazijk and Veldkamp [5]. With permission.

Dispersione in laghi e mari: mescolamento completo potrebbe non esser mai raggiunto (dispersione “non vincolata”).

Se è d'interesse la mixing zone serve modello 2D (ampiezza + lunghezza); se si guarda a sversamento in un grande fiume, si può considerare modello 1D. Si considera composto completamente disciolto. Si considerano solo **processi di degradazione o trasformazione del primo ordine.**

Quando sono d'interesse processi sedimentazione/risospensione, di assorbimento o degradazione complessa, può esser appropriato un modello a scatola o a comparto. Pochi modelli considerano la stratificazione (importante per laghi, estuari, acque marine).

Dispersione e miscelamento di soluti e materiale sospeso in corsi d'acqua naturali turbolenti è stata descritta estesamente. La scelta tra modelli 1D e 2D dipende dalla lunghezza della zona di mescolamento.

Se in media la profondità di un fiume è il 0,4 volte (40% del) l'ampiezza, questa lunghezza è

$$L_{\text{mix}} = 0,4u_{\text{media}} w^2 / D_y$$

L_{mix} = lunghezza della zona di mescolamento

D_y = coeff. di dispersione traversa (m^2/s)

u_{media} = velocità di flusso medio sulla sezione del fiume (m/s)

w = ampiezza/larghezza del corpo idrico (m)

In dipendenza di ampiezza, flusso e turbolenza del sistema L_{mix} varia tra 500 m e 10-100 km (Reno o Mosella)

Trasporto tra comparti

Diffusione e avvezione

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

Le più importanti interfasi e processi di trasporto sono

Deflusso (leaching) dai suoli e tombamento nei sedimenti

Deposizioni atmosferiche secche e umide

Volatilizzazione e assorbimento di gas

Ruscellamento (runoff) nei suoli

Scambio sedimento-acqua

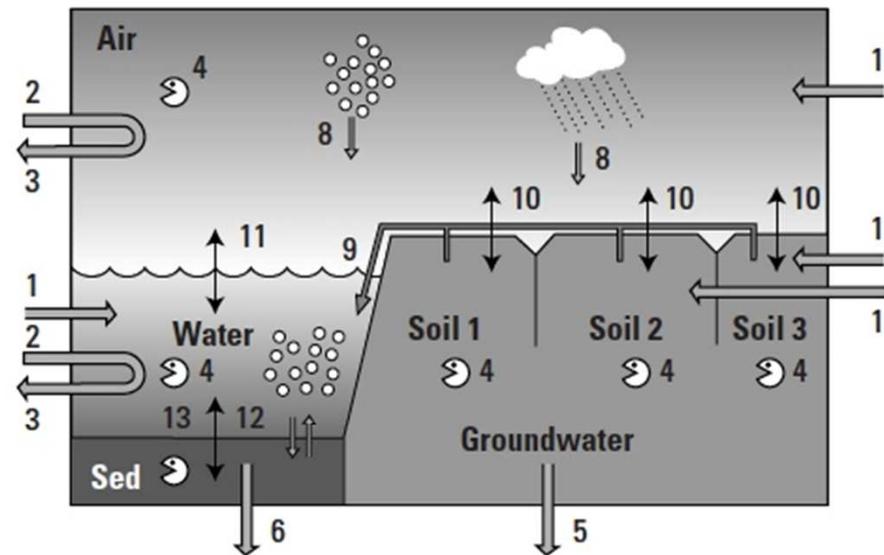


Figure 4.11. Diagram of a multimedia mass balance model concept. 1 = Emission, 2 = Import, 3 = Export, 4 = Degradation, 5 = Leaching, 6 = Burial, 7 = Wet deposition, 8 = Dry aerosol deposition, 9 = Run-off, 10, 11 = Gas absorption and volatilization, 12 = Sedimentation and resuspension, 13 = Sorption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

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

(Dettaglio di percolazione in mezzi porosi in *A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling* K.Spitz, J.Moreno, Wiley-1996)

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:

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

$LEACH$	=	removal of the chemical from the upper soil layer (mol/s)
$RAIN$	=	rate of wet precipitation (m/s)
FR_{inf}	=	fraction of rain water that infiltrates into the soil
$AREA_{soil}$	=	soil area (m ²)
FR_w	=	volume fraction of the water phase of soil
FR_s	=	volume fraction of the solid phase
K_p	=	soil-water partition coefficient (L/kg)
RHO_s	=	density of the solid phase of soil (kg/L)
C_{soil}	=	concentration in soil (mol/m ³).

Lisciviazione (leaching) da suoli

La lisciviazione è importante per composti con K_p piccolo

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

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

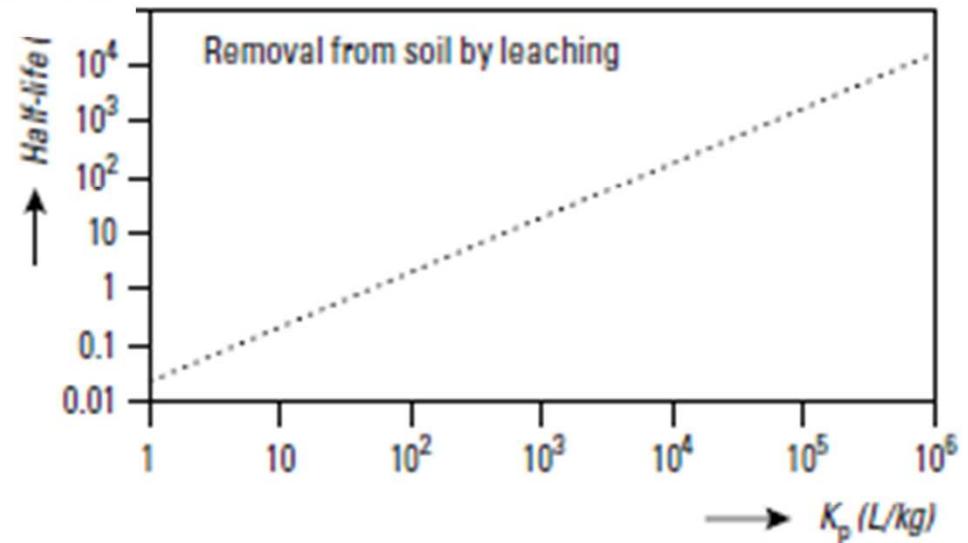


Figure 3.9. Half-lives for the removal of substances by leaching from a top layer of soil at different values of the soil-water partition coefficient K_p . Mixing depth=5 cm; $FR_w=FR_s=0.4$; RAIN=760 mm/y; $FR_{inf}=0.4$.

«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.

$$BURIAL = NETSED \cdot AREA_{sed} \cdot C_{sed}$$

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

NETSED = net sedimentation rate (m/s)

AREA_{sed} = area of the sediment-water interface (m²)

C_{sed} = bulk concentration in sediment (mol/m³).

Deposizioni atmosferiche secche ed umide

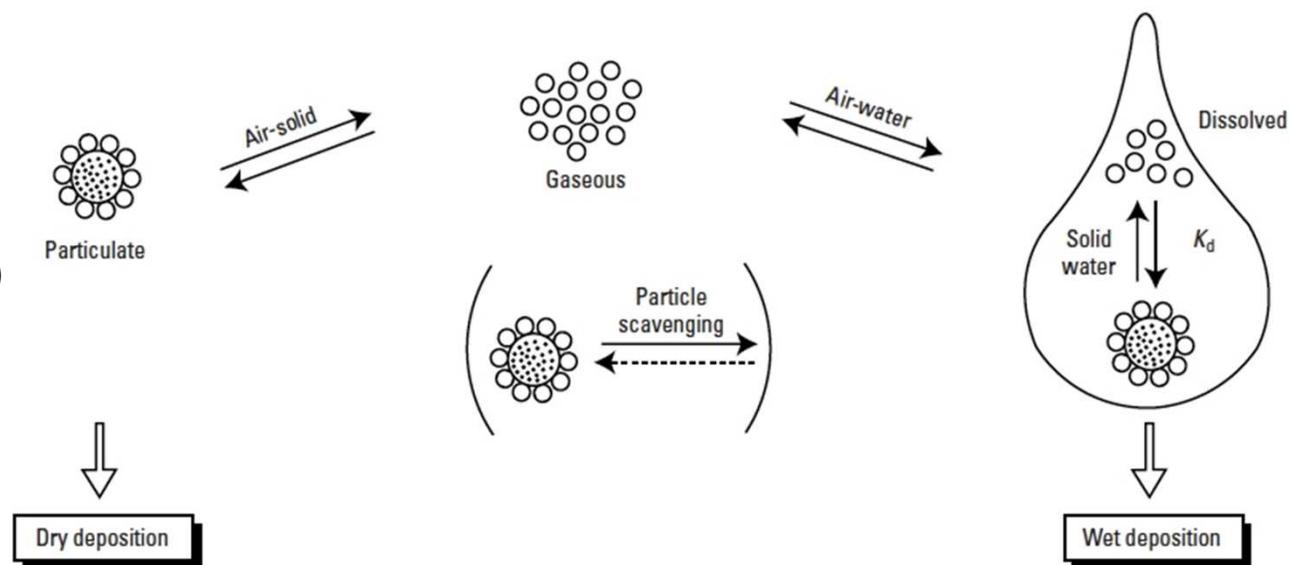
- Specie chimiche possono essere trasportate dall'atmosfera a suoli o acque con meccanismi mediati da precipitazioni e di deposizione secca

Deposizioni umide

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

Deposizioni secche

Deposizione di aerosol
Assorbimento di gas



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

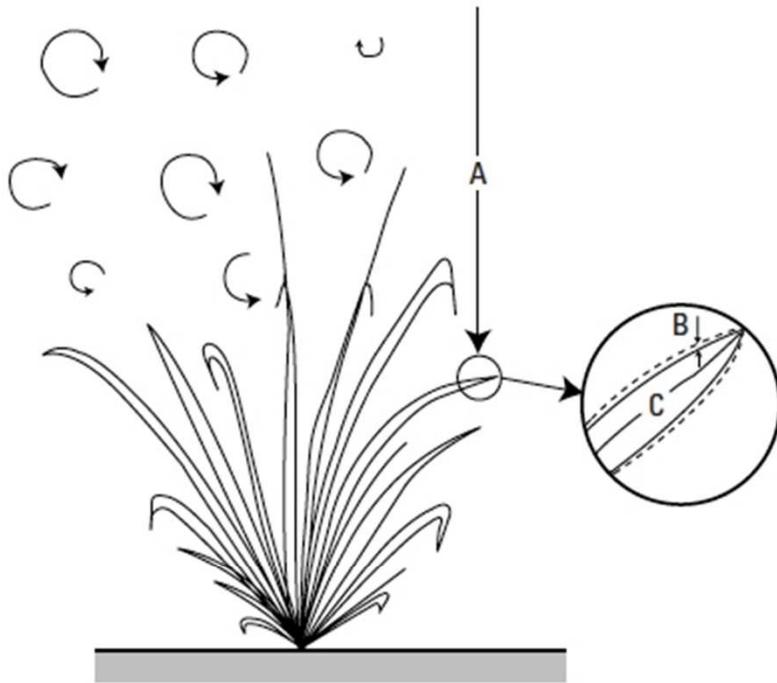


Figure 3.11. Three-step mechanism of dry deposition. A. Transport from the mixed layer to the laminar sublayer in the immediate vicinity of the surface. This transport is controlled by turbulent diffusion in the mixed layer. B. Transport through the laminar sublayer is typically in the order of 0.1-1 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].

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 dalla turbolenza atmosferica, dalla composizione chimica e dalla struttura fisica sia della superficie recettrice, che del materiale che si deposita.

Per gas solubili o reattivi chimicamente (es. 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.) $\rightarrow v_d$ alte.

- Nelle deposizioni secche gli inquinanti possono essere rimossi (scavenging) in forma gassosa da vegetali o suoli oppure possono esser 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 grazie alla gravità. L'impatto inerziale è importante per particelle con diametri di 0,1-10 um. Questo effetto 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

$$DRYDEP_{\text{aerosol}} = vd_{\text{aerosol}} \cdot AREA_{\text{water or soil}} \cdot C_{\text{air}} \cdot FR_{\text{aerosol}}$$

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

vd_{aerosol} = deposition velocity of aerosol particles (m/s)

$AREA_{\text{water or soil}}$ = area of the air-water or air-soil interface (m²)

C_{air} = bulk concentration in air (mol/m³)

FR_{aerosol} = fraction of the chemical associated with aerosol (Equation 3.9).

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 $> 1\mu\text{m}$. 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 $\text{conc below cloud} > \text{conc in cloud}$

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

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

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

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

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

Λ_{gas}	= gas phase scavenging coefficient (1/s)
<i>RAIN</i>	= 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 ³ /m ³)
$FR_{aerosol}$	= fraction of the chemical in the aerosol phase.

Per la stima di lambda 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_{air} = height of the mixed air layer (m)
FR_{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.

Volatilizzazione e assorbimento di gas

Trasporto tra acqua o suolo e aria e viceversa è descritto con un approccio a doppia resistenza (Whitman). 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.

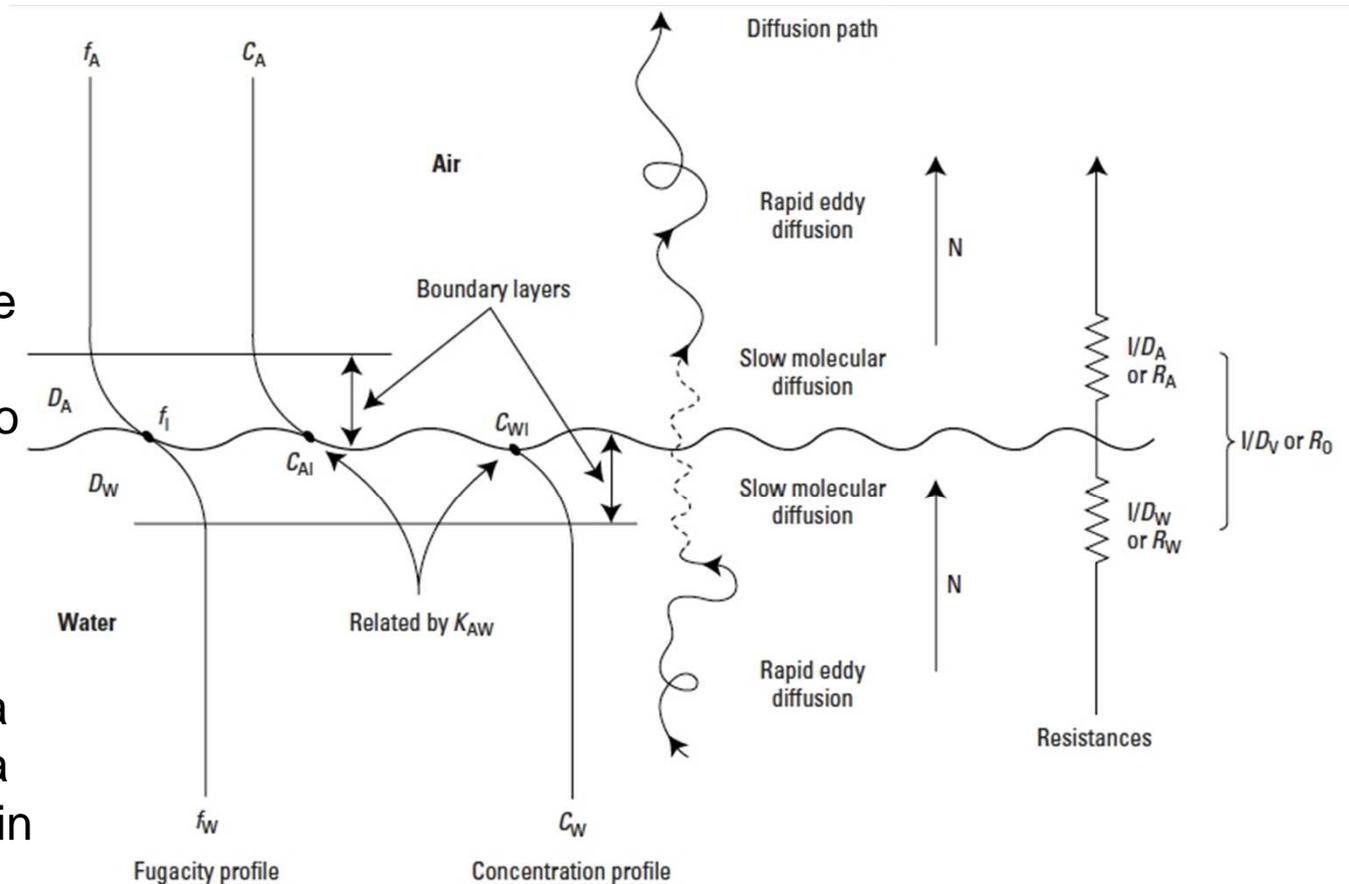


Figure 3.12. Mass transfer of a chemical between two phases, air and water, according to the two resistances concept described by Mackay [1]. With permission.

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).

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

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

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

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

- VOLAT* = rate of removal from water by volatilization (mol/s)
- ABSORB* = rate of absorption to water from air (mol/s)
- AREA*_{water} = area of the air-water interface (m²)
- K*_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- K*_{air} = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- K*_{air-water} = dimensionless air-water distribution constant (m³/m³)
- C*_{water} = concentration in water (mol/m³)
- C*_{air} = concentration in air (mol/m³).

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

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_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- K_{air} = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- kaw_{air} = partial mass-transfer coefficient for the air side of the air-water interface (m/s)
- kaw_{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 (m^3/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 (m^2)
- K_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- K_{air} = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- $K_{\text{air-water}}$ = dimensionless air-water distribution constant (m^3/m^3)
- C_{water} = concentration in water (mol/m^3)
- C_{air} = concentration in air (mol/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_{air} ca 10^{-3} ; kaw_{water} 10^{-5})

Volatilizzazione: processo di rimozione del primo ordine

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

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_{volat} = pseudo first-order rate constant for volatilization from water (1/s)
- K_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- $AREA_{\text{water}}$ = area of the air-water interface (m²)
- $VOLUME_{\text{water}}$ = volume of the water compartment (m³)
- $DEPTH_{\text{water}}$ = depth of the water column (m).

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

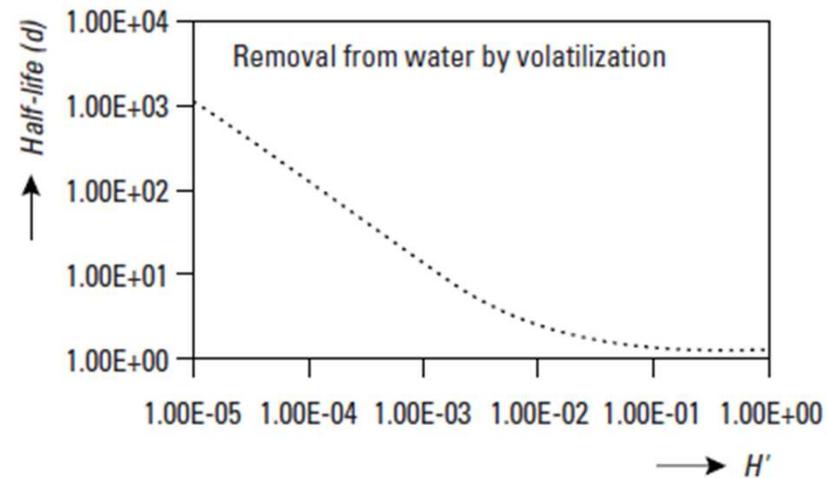


Figure 3.13. Half-lives for the removal of a substance by volatilization from a body of water (depth 2 m), plotted for different values of the dimensionless Henry's law constant.

Approcci simili per la volatilizzazione da suoli o superfici di vegetali