

Fugacità e concentrazione

$$C = Z f$$

Costruzione del modello

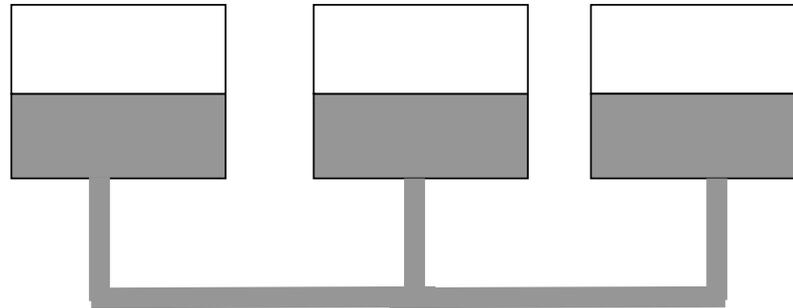
- ❑ Definizione del sistema di riferimento: **definizione del “mondo unitario”**
- ❑ Definizione delle ipotesi di validità: **definizione dello stato stazionario**
- ❑ Definizione dei parametri necessari: **determinazione del valore di Z per ogni comparto ambientale**

Calcolo delle fugacità per i vari livelli

Livello I

Quantità fissa di composto chimico.

si considera un'immissione fissa di sostanza che si distribuisce tra i vari comparti di un sistema chiuso; all'equilibrio si ha lo stesso livello (fugacità) in ogni comparto.



Livello I: chiuso, all'equilibrio, non reagente

$$\text{ALL'EQUILIBRIO: } f_1 = f_2 = f_3 = \dots = f_n$$

I livelli sono uguali e non cambiano nel tempo. Non ci sono reazioni, né flussi in ingresso o in uscita a causa della quantità fissa di acqua. Il Livello I corrisponde dunque a un sistema che non fluisce. Le connessioni tra le vasche sono sufficienti ad assicurare un'altezza uguale (trasporto interfase rapido).

L'applicazione del *Livello I* ha come obiettivo:

- la determinazione di f , ovvero il calcolo della fugacità che corrisponde a M moli di un composto chimico rilasciato nell'ambiente;
- la concentrazione relativa in ogni comparto, controllata dai valori di Z ;
- la quantità in ogni comparto controllata da prodotto VZ .

calcolati i valori di Z per ogni comparto

fissati i valori delle grandezze necessarie

applicazione modello al *Livello I*

Supponiamo:

- quantità costante, M moli, di un composto chimico aggiunte al “mondo unitario”
- tempo sufficiente per permettere l’equilibrio tra i vari comparti
- non sono permesse reazioni, né l’esistenza di un flusso di prodotti in ingresso o in uscita

La quantità di composto chimico nel mezzo i , m_i , è $C_i V_i$ oppure $f_i V_i Z_i$ ma f_i è uguale in tutti i mezzi.

$$M = \sum m_i = \sum f_i V_i Z_i = f \sum V_i Z_i$$

quindi

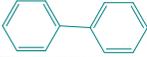
$$f = \frac{M}{\sum V_i Z_i}$$

Calcolo la concentrazione del composto presente nell'ambiente nei vari comparti:

$$C_i = f Z_i$$

$$m_i = C_i V_i \text{ o } f V_i Z_i$$

Immessi 100 kg di bifenile:
Dove si ripartisce?

FUGACITY FORM I		Z VALUES		
SUBSTANCE PROPERTIES				
TEMP. = 25 °C = 298 K(T) MOL.WT. = 154.2 g/mol				
WATER SOLUBILITY = 7 g/m ³ (or mg/L) = 4.5 10 ⁻² mol/m ³ (C ^S)				
VAPOUR PRESSURE = 1.3 Pa(PS) 1 atm = 101325 Pa				
OCTANOL-WATER PARTITION COEFF. log K _{OW} = 3.9 K _{OW} = 7943				
PARTITION COEFFICIENTS				
AIR-WATER H = P ^S / C ^S = 1.3 / 4.5x10 ⁻² = 28.88				
	ϕ	FRACTION ORGANIC CARBON K _{OC} (eg 0.41 K _{OW})	K _P = ϕ K _{OC} (L/kg)	DENSITY ρ kg/L
SOIL-WATER	0.02 eg 0.02	3257	65.13	1.5
SEDIMENT-WATER	0.04 eg 0.04	3257	130.3	1.5
SUSP. SED.-WATER	0.04 eg 0.04	3257	130.3	1.5
FISH-WATER	K _B = 0.048	K _{OW} = 381.3		1.0
Z VALUES				
AIR Z = 1 / RT = 1 / 8.314 x 298 = 4.04 x 10 ⁻⁴				
WATER Z _W = 1 / H = 3.492 x 10 ⁻²				
SOIL Z = K _P ρ Z _W = 3.412				
SEDIMENT Z = K _P ρ Z _W = 6.825				
SUSP. SED. Z = K _P ρ Z _W = 6.825				
FISH Z = K _B Z _W = 13.31				

FUGACITY FORM 2 LEVEL I TOTAL AMOUNT M = mol					
ENVIRONMENTAL COMPARTMENT	VOLUME V m ³	Z mol/m ³ Pa	VZ	CONCENTRATION C = fZ mol/m ³	AMOUNT m = CV mol
AIR	6 x 10 ⁹	4.04 x 10 ⁻⁴	2 420 400	8.83 x 10 ⁻⁸	529.8
WATER	7 x 10 ⁶	3.49 x 10 ⁻²	244 438	7.64 x 10 ⁻⁶	53.48
SOIL	4.5 x 10 ⁴	3.4117	153 526	7.47 x 10 ⁻⁴	33.61
SEDIMENT	2.1 x 10 ⁴	6.823	143 283	1.49 x 10 ⁻³	31.29
SUSPENDED SEDIMENT	35	6.823	2 388	1.49 x 10 ⁻³	5.22 x 10 ⁻²
FISH	7	13.31	93.17	2.91 x 10 ⁻³	2.04 x 10 ⁻²
TOTAL	—	—	2 961 979	—	648.51

$$\text{FUGACITY } f = \frac{M}{\sum VZ} = \frac{648.51}{296179} = 2.19 \times 10^{-4}$$

SUGGESTED VOLUMES	
AIR	1000 m LONG x 1000 m WIDE x 6000 m DEEP = 6 x 10 ⁹ m ³
WATER	1000 m LONG x 700 m WIDE x 10 m DEEP = 7 x 10 ⁶ m ³
SOIL	1000 m LONG x 300 m WIDE x 15 cm DEEP = 4.5 x 10 ⁴ m ³
SEDIMENT	1000 m LONG x 700 m WIDE x 3 cm DEEP = 2.1 x 10 ⁴ m ³
SUSP. SEDIMENT	= WATER VOL. x 5 x 10 ⁻⁶ = 35 m ³
FISH	= WATER VOL. x 1 x 10 ⁻⁶ = 7 m ³

81.7%

8.3%

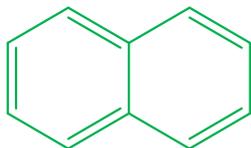
5.2%

4.8%

8.1%

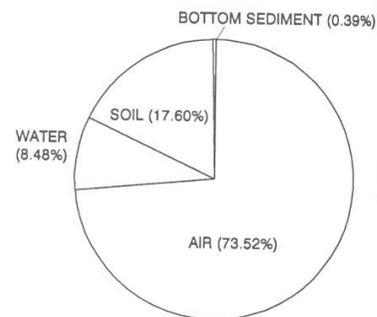
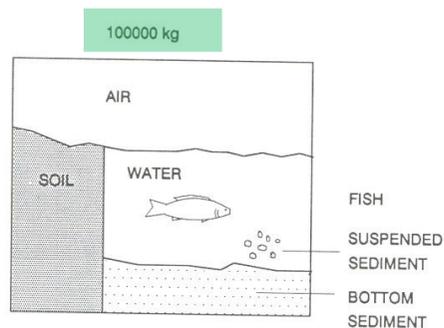
3.4%

= 100 000 g / 154.2 g/mol



Chemical name: Naphthalene

Level I calculation: (six compartment model)



Distribution of mass

physical-chemical properties:

MW: 128.18

M.P.: 80.5°C

Fugacity ratio: 0.284

vapor pressure: 10.4 Pa

solubility: 31 g/m³

log K_{OW} : 3.37

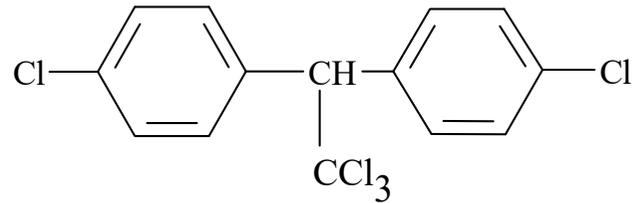
$$\frac{Z_S}{Z_W} = 46$$

$$\frac{Z_{BS}}{Z_W} = 91$$

Compartment	Z mol/m ³ Pa	Concentration				Amount	
		mol/m ³	mg/L (or g/m ³)	ug/g	kg	%	
Air	4.034E-04	5.736E-09	7.352E-07	6.202E-04	73524	73.524	
Water	2.325E-02	3.306E-07	4.238E-05	4.238E-05	8475.7	8.476	
Soil	1.073E+00	1.525E-05	1.955E-03	8.146E-04	17596.1	17.596	
Biota (fish)	2.725E+00	3.875E-05	4.967E-03	4.967E-03	0.9935	9.93E-04	
Suspended sediment	6.705E+00	9.532E-05	1.222E-02	8.146E-03	12.219	1.22E-02	
Bottom sediment	2.146E+00	3.050E-05	3.910E-03	1.629E-03	391.024	0.3910	
Total					100000	100	

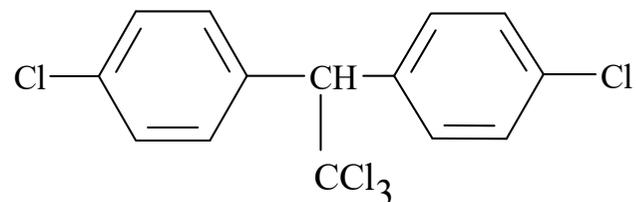
f = 1.422E-05 Pa

DDT



Temperatura (°C)	25
Peso molecolare	354.5
Tensione di vapore (Pa)	0.000026
Solubilità (g/m ³)	0.0033
Solubilità (mol/m ³)	9.3088 10 ⁻⁶
Log K _{ow}	6.36
Ottanolo - acqua (K _{ow})	2290868
Carbonio organico - acqua (K _{oc})	941547
Aria - acqua (K _{aw})	1.12 10 ⁻³
Suolo - acqua (K _{sw})	28246.41
Sedimenti - acqua	56492.81
Quantità di composto (mol)	100
Fugacità (Pa)	1.12898 10 ⁻⁷
Totale del prodotto VZ	8.85756 10 ⁸

Proprietà delle fasi e composizione



Fase	Aria	Acqua	Suolo	Sedimenti	Sed. sosp.	Biota
Volume (m ³)	6 10 ⁹	7 10 ⁶	4.5 10 ⁴	2.1 10 ⁴	35	7
Densità (kg/m ³)	1.19	1000	1500	1500	1500	100
FOC	0	0	0.02	0.04	0.04	0
Z (mol/Pa m ³)	4.03 10 ⁻⁴	3.58	1.01 10 ⁴	2.02 10 ⁴	2.02 10 ⁴	3.94 10 ⁴
VZ (mol/Pa)	2.42 10 ⁶	2.51 10 ⁶	4.55 10 ⁸	4.25 10 ⁸	7.08 10 ⁵	2.76 10 ⁵
Fugacità (Pa)	1.13 10 ⁻⁷	1.13 10 ⁻⁷	1.13 10 ⁻⁷	1.13 10 ⁻⁷	1.13 10 ⁻⁷	1.13 10 ⁻⁷
Conc. (mol/m ³)	4.55 10 ⁻¹¹	4.04 10 ⁻⁸	1.14 10 ⁻³	2.28 10 ⁻³	2.28 10 ⁻³	4.44 10 ⁻³
Conc. (g/m ³)	1.61 10 ⁻⁸	1.43 10 ⁻⁵	0.405	0.810	0.810	1.58
Conc. (mg/g)	1.61 10 ⁻⁵	1.43 10 ⁻⁵	0.270	0.540	0.540	1.58
Quantità (mol)	0.273	0.283	51.4	48.0	0.0799	0.0311
Quantità (%)	0.273	0.283	51.4	48.0	0.0799	0.0311

Esempio

Le acque di scarico di un bagno a base di solvente per il trattamento di parti di aereo in un hangar di manutenzione di un aeroporto vengono trattate mediante sedimentazione prima di essere immesse nella fognatura dello stesso aeroporto. Il solvente usato è 1,1,1-tricloroetano (PM 133.4) e di esso vengono utilizzate nella giornata di lavoro, 32.7 kg. Al termine della giornata i tecnici provvedono al trattamento ma, ai fini della resa del processo di depurazione è importante sapere la concentrazione del solvente nell'acqua, nel fango (solidi sedimentabili) e nella frazione colloidale. Ai fini della sicurezza per gli operatori, è anche importante conoscere la concentrazione nell'atmosfera dell'hangar che, essendo un capannone chiuso, è dotato di scarsa ventilazione naturale. Bisognerà, infatti, modificare il sistema di ricambio dell'atmosfera confinata essendo di soli 3 ricambi al giorno.

Il volume della vasca di accumulo è di 100 m^3 , quello dell'hangar di 3329 m^3 .

Il fango sedimentato è al 95% in peso d'acqua (5% di solidi) e la concentrazione dei colloidi nell'acqua è di 10 mg l^{-1} . Il volume dei fanghi è di 1 m^3 e quello dei colloidi in acqua di 100 m^3 . L'isoterma di adsorbimento del tricloroetano dà una K_d di $10^{-2} (\text{m}^3\text{g}^{-1})$; quella dei solidi colloidali è $2 \cdot 10^{-2} (\text{m}^3\text{g}^{-1})$.

Calcolare la concentrazione dell'1,1,1,-tricloroetano nei quattro comparti tenendo conto che la temperatura del sistema è di 25 °C.

Risposta

Il composto è volatile ed assorbibile facilmente e, quindi, raggiungerà entro 24 ore del processo condizioni di equilibrio. A questo punto la fugacità del solvente nella fase aria sarà eguale a quella delle altre tre fasi. Calcolare la capacità di fugacità di ogni singola fase.

Per la fase aria la capacità Z_a è $Z_a = 1/RT$.

$$R = 8.314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$Z_a = 1/RT = 1/(8.314 * 298) = 4.04 \cdot 10^{-4}$$

Per la fase acqua la capacità Z_w è $Z_w = 1/K_H$. Nei testi troviamo la costante della legge di Henry (dimensionale) per il 1,1,1,-tricloroetano pari a $23.2 \cdot 10^{-3}$ ($\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$). Essendo 1 atm uguale a $1.013 \cdot 10^5$ Pa, il valore della costante di Henry, sarà $2.35 \cdot 10^3$ ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) e, quindi:

$$Z_w = 1/K_H = 1/(2.35 \cdot 10^3) = 4.25 \cdot 10^{-4}$$

Per la fase solidi sospesi la capacità Z_{ss} è $Z_{ss} = (K_d \rho_s) / K_H$

ρ_s = densità della matrice adsorbente ($\rho_s = 50 \cdot 10^3 \text{ g m}^{-3}$)

$K_d = 10^{-2} \text{ m}^3 \text{g}^{-1}$, il valore della capacità sarà:

$$Z_{ss} = (10^{-2}) \cdot (50 \cdot 10^3) / 2.35 \cdot 10^3 = 2.13 \cdot 10^{-1}$$

Per la fase solidi colloidali la capacità Z_{sc} è ancora $Z_{sc} = (K_d \rho_s) / K_H$.

$\rho_s = 10 \text{ g m}^{-3}$.

$K_d = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{g}^{-1}$, il valore della capacità sarà:

$$Z_{sc} = (2 \cdot 10^{-2}) \cdot (10) / 2.35 \cdot 10^3 = 8.51 \cdot 10^{-5}$$

Costruiamoci ora la tabella dei valori necessari per il calcolo della fugacità comune all'equilibrio.

Comparto	V	Z	VZ	C	moli	%
	m ³	mol /m ³ Pa	mol/Pa	mol /m ³	mol	
				C = fZ		
Aria	10000	4.04 10 ⁻⁴	4.04	0.0230	230.09	93.87
Acqua	100	4.25 10 ⁻⁴	4.25 10 ⁻¹	0.0242	2.42	0.99
SS	1	2.13 10 ⁻¹	2.13 10 ⁻¹	12.131	12.13	4.95
SC	100	8.51 10 ⁻⁵	8.51 10 ⁻³	0.0048	0.48	0.20
∑ VZ			4.304			
∑ M					245.12	
∑ %						100.0

Il valore della fugacità comune è dato da

$$f = \sum M / \sum VZ = 245.12/4.304 = 56.95$$

La concentrazione relativa maggiore → fanghi

In termini assoluti → atmosfera (93 % solvente)

La concentrazione nell'atmosfera è 3.068 mg m⁻³

Questi calcoli portano a due classi di informazioni: dove si partiziona la maggior parte di soluto e in quale comparto si può trovare la concentrazione massima.

La concentrazione assoluta e la quantità in ogni fase sono arbitrariamente determinati dalla selezione del volume e dalla quantità totale nel sistema.

Composti chimici caratterizzati da un K_{ow} superiore a 10^5 tendono a raggiungere concentrazioni elevate nei pesci, *i.e* si bioaccumulano.

Limiti:

- * ignora le trasformazioni
- * ignora eventuali input o output
- * assume che il trasferimento tra comparti sia molto rapido
- * Non può servire per predire concentrazioni. Rappresenta comunque una fotografia della situazione.

Se un composto è reattivo come i fenoli e sopravvive 10 ore → legato alla veloce biodegradabilità → minore importanza → vengono trattati nel I livello come i PCB che sopravvivono 10 anni. Chiaramente risolto il modo con cui un composto si degrada non è però risolto il problema della tossicità dei prodotti trasformati

Un composto si esaurisce ad esempio per evaporazione nel comparto aria e fluisce per advezione nel vento → cambia il punto di vista dell'inquinamento.

Come valuto un impianto che emette in continuo un composto?

Noi siamo più preoccupati riguardo ai composti persistenti e tossici perchè anche piccole emissioni possono risultare in una grande quantità presente nell'ambiente. I composti persistenti hanno la possibilità/opportunità di fare un viaggio tortuoso. Se nel suolo, può evaporare e migrare sulle particelle in atmosfera, depositare sulla vegetazione, mangiate dalle mucche, trasferite al latte e consumate dagli umani.

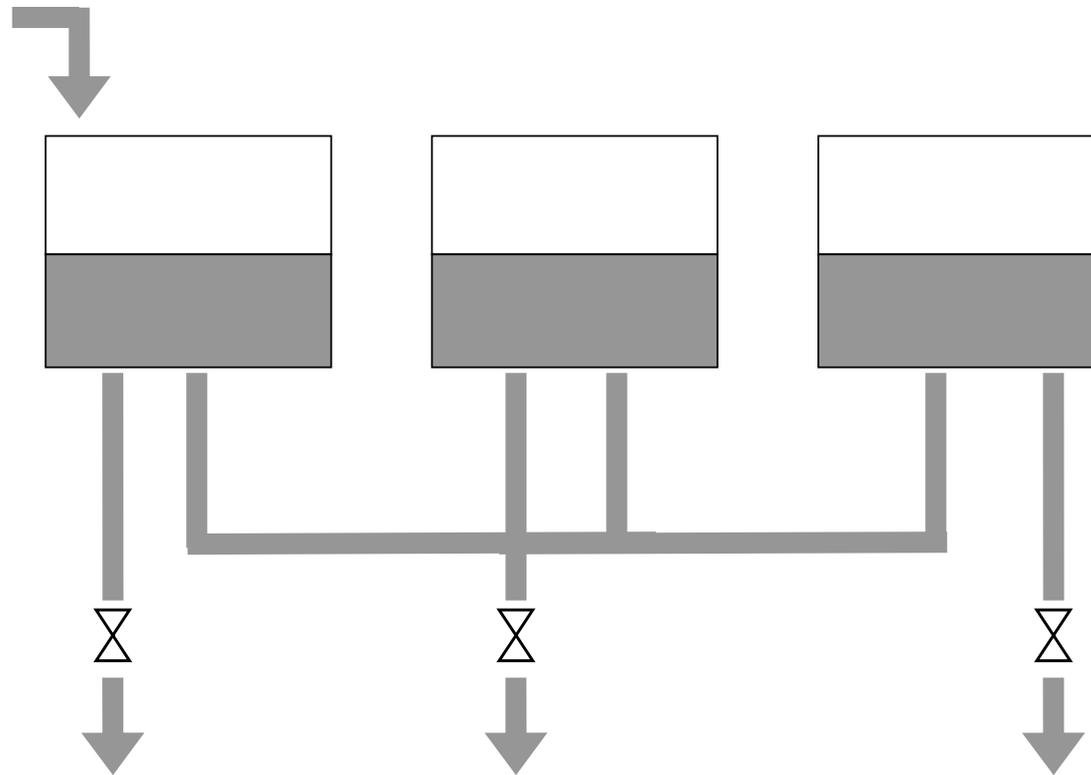
Conoscere

Quanto un composto sopravvive

Cosa causa la sua rimozione

Livello II

Immissione continua di sostanza che si distribuisce tra i vari comparti di un sistema aperto; corrisponde a un flusso in ingresso fisso bilanciato dalla somma delle varie perdite dovute a reazioni. Anche in questo caso le connessioni tra le vasche sono sufficienti ad assicurare un trasporto interfase rapido; Sistema all'equilibrio: si ha lo stesso livello (fugacità) in ogni comparto.



Le vasche sono in equilibrio, ma il loro contenuto è in continua evoluzione, i livelli sono a valori tali che la quantità netta nel sistema rimanga fissa.

Livello II:

aperto
all'equilibrio
reagente

1. ESAME DELLA REATTIVITÀ DELLA MOLECOLA
2. ESAME DEGLI SCAMBI DI MASSA CON L'ESTERNO
3. VALUTAZIONE DELLA PERSISTENZA
4. IDENTIFICAZIONE DEI COMPARTI DOVE I PROCESSI DEGRADATIVI SONO PIÙ RILEVANTI

È possibile calcolare un tempo di residenza medio dell'acqua o soluto nel sistema.

Livello II: corrisponde dunque a un sistema in equilibrio, in stato stazionario che fluisce.

input costante di materiale \Leftrightarrow flusso in uscita costante

E (moli /h)

somma di tutte le reazioni possibili
all'interno dei vari comparti, incluso
l'advezione.

Una volta raggiunto l'equilibrio tra i comparti:

- » calcolo della concentrazione relativa in ogni comparto
- » tempo di residenza (persistenza di un composto chimico nell'ambiente)

N.B. Il trasporto tra le varie fasi è veloce rispetto alle reazioni ipotizzate

Obiettivo
modello di fugacità al Livello II

Determinare:

- f , ovvero il calcolo della fugacità prevalente
- la concentrazione relativa in ogni comparto, controllata dai valori di Z , identica al *Livello I*
- la velocità di degradazione relativa dovuta alla presenza di reazioni chimiche o all'advezione (V_{zk} o GZ)
- la persistenza complessiva o il tempo di residenza medio ($\text{moli}/E \Rightarrow \text{moli} / (\text{moli h}^{-1})$)
- l'importanza relativa delle emissioni locali rispetto al flusso advettivo in ingresso

Presenza di sole reazioni chimiche

Supponiamo che la perdita di un composto già presente avvenga *solo* attraverso *reazioni* chimiche.

Reazioni importanti per le trasformazioni di composti chimici nell'ambiente sono:

- * la fotolisi
- * l'idrolisi
- * la biodegradazione
- * l'ossidazione
- * reazioni con altri composti presenti

presenza di reazioni → vita media e persistenza è limitata.

Si ipotizza che questi processi siano governati da una cinetica dello pseudo primo ordine rispetto ai composti in esame.

$$\text{velocità} = k C$$

$$(\text{mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}) = (\text{h}^{-1}) (\text{mol m}^{-3})$$

Le velocità di degradazione dello pseudo primo ordine sono allora additive

	Fotolisi	Ossidazione	Biodegrad.	Totale
Aria				
costante di velocità (h ⁻¹)	0.01	0.001		0.011
velocità di reazione (mol/m ³ h)	4.56 10 ⁻¹¹	4.56 10 ⁻¹²		5.02 10 ⁻¹¹
velocità di reazione totale (mol/h)	45.6	4.56		50.2
percentuale	0.456	0.0456		0.502
Suolo				
costante di velocità (h ⁻¹)	0.005	0.001	0.01	0.016
velocità di reazione (mol/m ³ h)	1.07 10 ⁻⁶	2.5 10 ⁻⁷	2.15 10 ⁻⁶	3.43 10 ⁻⁶
velocità di reazione totale (mol/h)	0.97	0.19	1.93	3.09
percentuale	0.00965	0.00193	0.00193	0.0309
Acqua				
costante di velocità (h ⁻¹)	0.01	0.005	0.001	0.016
velocità di reazione (mol/m ³ h)	3.77 10 ⁻⁸	1.88 10 ⁻⁸	3.77 10 ⁻⁹	6.03 10 ⁻⁸
velocità di reazione totale (mol/h)	26.4	13.2	2.64	42.2
percentuale	0.264	0.132	0.264	0.422
Biota				
costante di velocità (h ⁻¹)			0.10	0.10
velocità di reazione (mol/m ³ h)			7.5 10 ⁻⁵	7.5 10 ⁻⁵
velocità di reazione totale (mol/h)			0.025	0.025
percentuale			0.000248	0.000248
Sedimenti				
costante di velocità (h ⁻¹)			0.005	0.005
velocità di reazione (mol/m ³ h)			2.15 10 ⁻⁶	2.15 10 ⁻⁶
velocità di reazione totale (mol/h)			4.50	4.50
percentuale			0.0450	0.0450

Reazioni ambientali:

IDROLISI
FOTOLISI OSSIDAZIONE
BIODEGRADAZIONE



Velocità di reazione: numero di moli
che reagiscono nell'unità di tempo e
di volume:

$$r = -\frac{dC}{dt} \quad \text{mol h}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

Nel livello II vengono prese in considerazione solo cinetiche del I° ordine

Cinetica del I ordine: $r = -\frac{dC}{dt} = k_T C$

Additività delle costanti di velocità

Se nel comparto i -esimo avvengono più reazioni contemporaneamente:

OSSIDAZIONE	$r_{\text{oss}} = k_{T,\text{oss}} C_i$
IDROLISI	$r_{\text{idr}} = k_{T,\text{idr}} C_i$
FOTOLISI	$r_{\text{fot}} = k_{T,\text{fot}} C_i$

Si può esprimere una velocità globale all'interno del comparto i -esimo (moli h⁻¹ m⁻³):

$$r_{\text{totale}} = k_{T,\text{oss}} C_i + k_{T,\text{idr}} C_i + k_{T,\text{fot}} C_i = (k_{T,\text{oss}} + k_{T,\text{idr}} + k_{T,\text{fot}}) C_i = k_{Ri} C_i$$

La velocità di rimozione dal comparto globale (mol h⁻¹)

→ Hp: CSTR

$$V_i C_i \sum k_j = V_i C_i k_{Ri}$$

dove $\sum k_j = k_{Ri}$

Bilancio di massa su tutti i comparti rispetto all'*input* E (mol h⁻¹):

$$E = \sum V_i C_i k_{Ri}$$

sostituendo C_i con f_iZ_i otteniamo

$$E = \sum f_i Z_i V_i k_{Ri}$$

ma f_i sono uguali in tutti i comparti, allora

$$E = f \sum Z_i V_i k_{Ri}$$

indichiamo con D_{Ri} (mol/ Pa h)

$$D_{Ri} = Z_i V_i k_{Ri}$$

$$E = f \sum D_{Ri}$$

posso ricavare f

$$f = \frac{E}{\sum Z_i V_i k_{Ri}}$$

- * la concentrazione ($f Z_i$) = Livello I
- * la quantità m_i ($V_i C_i$)
- * il totale M ($\sum m_i$)
- * la velocità di reazione ($C_i k_{Ri}$)

I processi degradativi dominanti occorrono dove il prodotto $V_i Z_i k_{Ri}$ (D_{Ri}) è maggiore.

La costante di velocità complessiva per le trasformazioni

$$k_R = \frac{\text{velocità di reazione totale}}{\text{quantità totale nel sistema}} = \frac{\sum V_i C_i k_{Ri}}{\sum V_i C_i} = \frac{E}{M} = \frac{\text{moli h}^{-1}}{\text{moli}}$$

Il tempo di residenza nell'ambiente dovuto alle reazioni

$$\tau_R = \frac{M}{E} = \frac{\sum V_i C_i}{\sum V_i C_i k_{Ri}} = 1/k_R \text{ (h)}$$

TRASPORTI = Processi Advettivi

Gli scambi con l'esterno vengono indicati con il termine **ADVEZIONE**

L'avvezione indica un trasporto di una sostanza per mezzo del movimento della fase in cui risiede; essi possono essere notevoli per le fasi soggette a ricambi (aria, acqua).

- 1) flusso in ingresso e in uscita dell'aria;
- 2) flusso in ingresso e in uscita dell'acqua;
- 3) flusso in ingresso e in uscita di particelle presenti in aria;
- 4) flusso in ingresso e in uscita di particelle e di biota presenti in acqua;
- 5) trasporto di aria dalla troposfera alla stratosfera (movimenti verticali di aria fuori dall'ambiente con una velocità stimata di $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1}$);
- 6) ricoprimento dei sedimenti (inaccessibili) ovvero la velocità con cui il materiale adsorbito dal particolato viene sepolto dai sedimenti ($4.6 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1}$);
- 7) flusso di acqua dalla superficie del suolo all'acqua di falda;
- 8) consumo di cibo contenente inquinanti da parte del biota.

Viene introdotto nel modello come una costante di velocità del primo ordine k_{Ai}

t_r = tempo di residenza = tempo che una sostanza trascorre all'interno di un sistema in condizioni stazionarie = V_i / G_i

G_i ($m^3 h^{-1}$) = flusso in entrata e in uscita da ciascuna fase = flusso di advezione del mezzo = portata e V_i (m^3) è il volume del comparto:

$$k_{Ai} = G_i / V_i \rightarrow G_i = k_{Ai} * V_i$$

inverso del tempo di ricambio della fase:

La velocità di perdita per advezione = $N_i = G_i C_i$ (mol/h) = (m^3/h) x (mol/m^3)

$$N_i = k_{Ai} V_i C_i \quad (\text{moli } h^{-1})$$

Introducendo la fugacità

$$G_i Z_i f = D_{Ai} \quad \text{dove} \quad D_{Ai} = G_i Z_i$$

D_{Ai} \rightarrow parametri di trasporto (mol/Pa.h), moltiplicati per la fugacità descrivono velocità di trasporto.

$$G_i \text{ (m}^3\text{/h)} = \text{portata}$$

I tempi di residenza nei vari comparti, utilizzati per il calcolo di G_i , sono:

- * 100 h in aria - tempi di residenza minori tendono a rendere predominante il meccanismo di perdita per advezione;
- * 1000 h in acqua (miscela laghi e fiumi);
- * 50000 h per la reazione di ricopertura dei sedimenti (considerata come perdita per advezione).
- * Nessuna perdita per advezione viene associata al suolo.

Se solo advezione

$$I = E + \sum G_i C_{Bi} = \sum G_i C_i = \sum V_i k_{Ai} C_i = f \sum V_i Z_i k_{Ai}$$

$$\text{Immissione + "background"} = f \sum G_i Z_i$$

$$f = \frac{I}{\sum V_i Z_i k_{Ai}} = \frac{I}{\sum G_i Z_i}$$

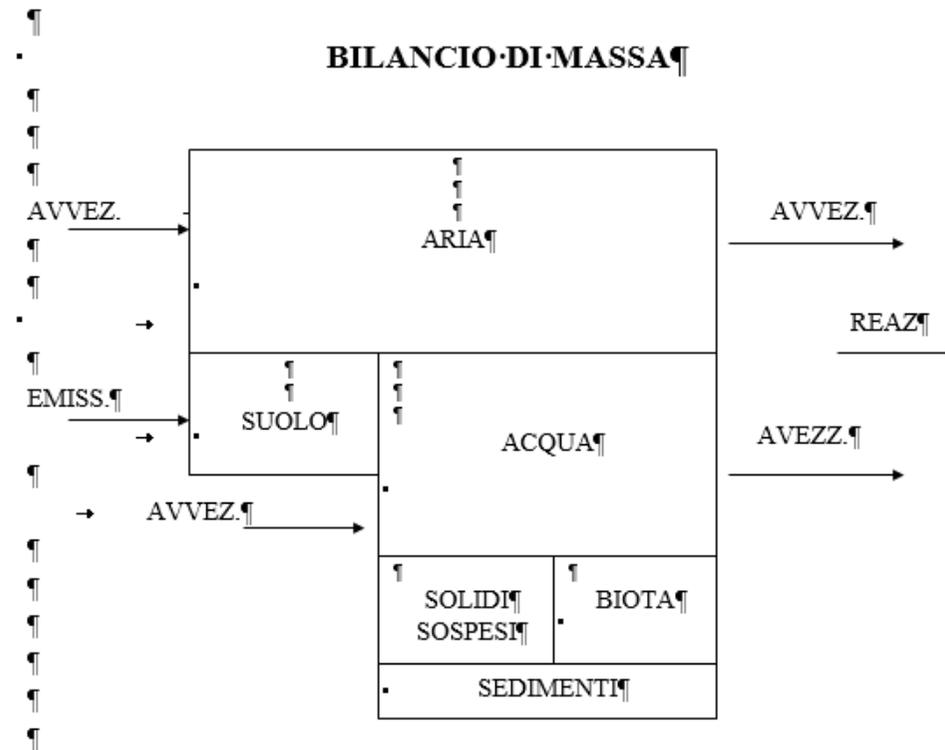
La costante di velocità k_A e il tempo di residenza τ_A relativi al caso in cui esista solo l'advezione sono:

$$k_A = \frac{\sum V_i C_i k_{Ai}}{\sum V_i C_i} = 1/\tau_A \quad \left[\frac{\text{mol} \times \text{h}^{-1}}{\text{mol}} \right]$$

quindi τ_A sarà dato dalla relazione:

$$\tau_A = \frac{\sum V_i C_i}{\sum V_i C_i k_{Ai}}$$

Reazioni + Advezione



Immissione = Emissione + Advezione Aria + Advezione Acqua

$$I = E + G_{BA} C_A + G_{BW} C_W$$

$$I = E + \sum G_{Bi} C_i$$

Uscita advezione = $k_A C_A V_A + k_W C_W V_W = \sum k_{Ai} C_i V_i$

Reazioni = $\sum k_{Ri} C_i V_i$

$$E + \sum G_i C_{Bi} = \sum V_i C_i (k_{Ri} + k_{Ai})$$

$$(\text{mol h}^{-1}) + (\text{m}^3 \text{ h}^{-1}) (\text{mol m}^{-3}) = \text{m}^3 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Esprimendo C_i in funzione della fugacità: $C_i = Z_i f_i$

Ottengo:
$$E + \sum G_{Bi} C_i = \sum (k_{Ai} + k_{Ri}) V_i Z_i f_i$$

All' **EQUILIBRIO TERMODINAMICO** la fugacità è uguale in tutte le fasi ($f = f_i$)

Allora:
$$E + \sum G_{Bi} C_i = f \sum (k_{Ai} + k_{Ri}) V_i Z_i$$

Si ricava il valore della **FUGACITÀ**:

$$f = \frac{E + \sum G_i C_{Bi}}{\sum V_i C_i (k_{Ri} + k_{Ai})} = \frac{I}{\sum D}$$

NOTA f CALCOLO VALORI AMBIENTALI

COMPOSIZIONE:

$$\text{Concentrazione} = C_i = Z_i f$$

$$\text{Moli} = C_i V_i = Z_i f V_i$$

SOSTANZA USCENTE:

$$\text{Moli /h (reazione)} = k_{Ri} C_i V_i = k_{Ri} Z_i f V_i$$

$$\text{Moli /h (avvezione)} = k_{Ai} C_i V_i = k_{Ai} Z_i f V_i$$

TEMPO DI RESIDENZA

E' possibile calcolare la persistenza solo per l'advezione o solo per le reazioni. Un tempo di residenza lungo per le reazioni e una persistenza per advezione molto bassa implica che il composto chimico non è distrutto sul luogo, ma fluisce in un'altra regione

il tempo di residenza medio può anche essere espresso come

$$1/\tau_0 = 1/\tau_R + 1/\tau_A$$

TEMPO DI RESIDENZA TOTALE:

$$\frac{\text{moli totali nell'ambiente}}{\text{mol/h totali uscenti}} = \frac{\sum v_i Z_i f}{\sum v_i Z_i f k_{Ri} + \sum v_i Z_i f k_{Ai}}$$

TEMPO DI RESIDENZA REATTIVO:

$$\frac{\text{moli totali nell'ambiente}}{\text{mol/h totali uscenti per reazioni}} = \frac{\sum v_i Z_i f}{\sum v_i Z_i f k_{Ri}}$$

TEMPO DI RESIDENZA ADVETTIVO:

$$\frac{\text{moli totali nell'ambiente}}{\text{mol/h totali uscenti per advezione}} = \frac{\sum v_i Z_i f}{\sum v_i Z_i f k_{Ai}}$$

RELAZIONE TRA I TEMPI DI RESIDENZA:

$$1/\tau_0 = 1/\tau_R + 1/\tau_A$$

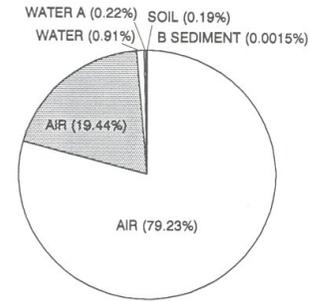
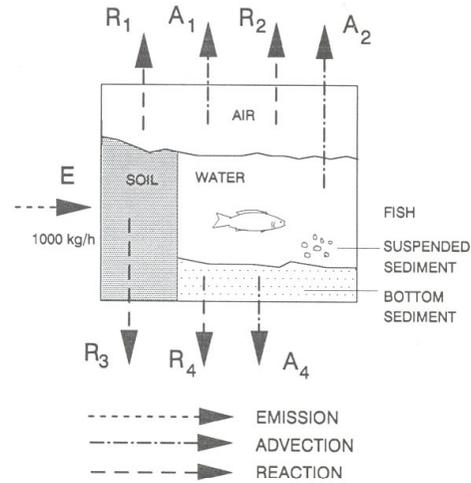
Obiettivo
modello di fugacità al Livello II

Determinare:

- f , ovvero il calcolo della fugacità prevalente
- la concentrazione relativa in ogni comparto, controllata dai valori di Z , identica al *Livello I*
- la velocità di degradazione relativa dovuta alla presenza di reazioni chimiche o all'advezione (V_{zk} o GZ)
- la persistenza complessiva o il tempo di residenza medio ($\text{moli}/E \Rightarrow \text{moli} / (\text{moli h}^{-1})$)

Chemical name: Naphthalene

Level II calculation: (six compartment model)



Distribution of removal rates



$$D_{Ri} = Z_i V_i k_i$$

$$k_i = \ln 2 / t_{1/2}$$

Compartment	D Values			Conc'n mol/m ³	Loss Reaction kg/h	Loss Advection kg/h	Removal %
	Half-Life h	Reaction mol/Pa h	Advection mol/Pa h				
Air	17	1.64E+09	4.03E+08	1.52E-09	792.344	194.370	98.671
Water	170	1.90E+07	4.65E+06	8.74E-08	9.134	2.241	1.137
Soil	1700	3.94E+06		4.03E-06	1.8963		0.1896
Biota (fish)				1.02E-05			
Suspended sediment				2.52E-05			
Bottom sediment	5500	2.70E+04	4.29E+03	8.06E-06	1.30E-02	2.07E-03	1.51E-03
Total		1.67E+09	4.08E+08		803.39	196.61	100
R + A			2.08E+09			1000	

f = 3.759E-06 Pa
Total Amt= 26436 kg

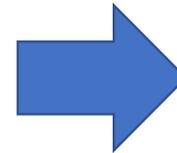
Overall residence time = 26.44 h
Reaction time = 32.91 h
Advection time = 134.46 h

$$D_{Ai} = G_i Z_i$$

$$G_i = V_i k_{Ai}$$

D Values

Half-life h	Reaction mol/Pa h	Advection mol/Pa h
17	1.64E+09	4.03E+08
170	1.90E+07	4.65E+06
1700	3.94E+06	



Loss Reaction kg/h	Loss Advection kg/h	Removal %
792.344	194.370	98.671
9.134	2.241	1.137
1.8963		0.1896

Total 1.67E+09 4.08E+08
R + A 2.08E+09

f = 3.759E-06 Pa
Total Amt= 26436 kg

Loss Reaction	Loss Advection	Removal %
803.39	196.61	100
	1000	

Overall residence time = 26.44 h
Reaction time = 32.91 h
Advection time = 134.46 h

Livello II
Solo reazioni

Ricordando che la velocità di trasformazione è data da $N = VCk = VZfk$ mol/h e $t_{1/2}$ per determinare le k

Dati:

Volumi dei comparti: Aria = 10 000 m³

Acqua = 100 m³

Sedimenti = 10 m³

t_{1/2} Aria 4.17 giorni 100.08 ore

Acqua 3.125 giorni 75 ore

Sedimenti 2.08 giorni 49.92 Ore

Z:

Za = 4 10⁻⁴

Zw = 0.1

Zs = 1.0

Emissione E = 25 mol/h

Trovare le concentrazioni e le quantità

Fase	V	Z	k	VZk oD _{Ri}
aria	10000	4 10 ⁻⁴	0.00692	0.0277
acqua	100	0.1	0.00924	0.0924
sedimenti	10	1.0	0.01388	0.1388
			Σ D _{ri} = 0.2589	

$$f = E / \sum D_{ri} = \frac{25 \text{ mol/h}}{0.2589 \text{ mol/Pa h}} = \mathbf{96.56 \text{ Pa}}$$

Fase	C = f Z	mol = C*V	Velocità = VCk (mol/h)
aria	0.0386	386	2.67
acqua	9.66	966	8.93
sedimenti	96.6	966	13.4
		S mol = 2318	

$$\text{Persistenza globale} = \text{moli / E (h)} = \frac{2318 \text{ mol}}{25 \text{ mol/h}} = \mathbf{92.72 \text{ h}}$$

Solo Advezione

Dati:

Volumi dei comparti: Aria = 10 000 m³
 Acqua = 100 m³
 Sedimenti = 10 m³

Aria G_A 1000 m³/h C_{BA} 0.01 mol/ m³
Acqua G_W 1 m³/h C_{BW} 1 mol/ m³

Z:

$$Z_a = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$Z_w = 0.1$$

$$Z_s = 1.0$$

Emissione $E = 4$ mol/h

Trovare le concentrazioni e le quantità

$$I = E + G_A C_{BA} + G_W C_{BW} = 4 + 1000 \cdot 0.01 + 1 \cdot 1 = 15 \text{ (mol/h)}$$

$$\Sigma GZ = 0.5$$

Fase	V	Z	G (m ³ /h)	C _B	GZ
aria	10000	4 · 10 ⁻⁴	1000	0.01	0.4
acqua	100	0.1	1	1	0.1
sedimenti	10	1.0			

$$f = I / \sum GZ_i = \frac{15 \text{ mol / h}}{0.5 \text{ mol / Pa h}} = \mathbf{30 \text{ Pa}}$$

$$\text{Tempo di residenza} = \text{moli / I (h)} = \frac{450 \text{ mol}}{15 \text{ mol / h}} = \mathbf{30 \text{ h}}$$

Fase	C = f Z	mol = C*V	GC
aria	0.012	120	12
acqua	3	300	3
sedimenti	30	30	0
		S mol = 450	S GC = 15

Reazione + advezione

Dati:

Volumi dei comparti: Aria = 10 000 m³
 Acqua = 100 m³
 Sedimenti = 10 m³

Aria G_A 1000 m³/h C_{BA} 0.01 mol/ m³
 Acqua G_W 1 m³/h C_{BW} 1 mol/ m³

$t_{1/2}$ Aria 4.17 giorni 100.08 ore
 Acqua 3.125 giorni 75 ore
 Sedimenti 2.08 giorni 49.92 Ore

Z:

Za = 4 10⁻⁴
 Zw = 0.1
 Zs = 1.0

Emissione E = 29 mol/h

Trovare le concentrazioni e le quantità

Fase	V	Z	D _A	D _R	C	m	Df rate
aria	10000	4 10 ⁻⁴	0.4	0.0277	0.021	210	22.55
acqua	100	0.1	0.1	0.0924	5.27	527	10.14
sedim.	10	1.0	0	0.1386	52.7	527	7.31
		<i>somma</i>	<i>0.5</i>	<i>0.2587</i>		<i>1264</i>	<i>40.00</i>

$$\Sigma D = 0.7587$$

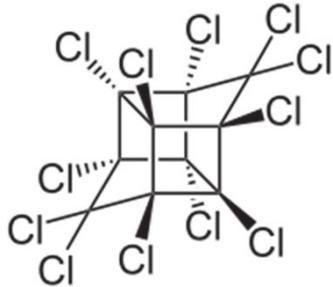
$$I = E + G_A C_{BA} + G_W C_{BW} = 29 + 10 + 1 = 40 \text{ (mol/h)}$$

$$f = I / \Sigma D_i = \frac{40 \text{ mol/h}}{0.7587 \text{ mol/Pa h}} = 52.7 \text{ Pa}$$

$$\text{Tempo di residenza medio} = \text{moli / I (h)} = \frac{1264 \text{ mol}}{40 \text{ mol/h}} = 31.6 \text{ h}$$

Fase	D_A mol/h Pa	D_R mol/h Pa	$D_A + D_R$ mol/h Pa	$f D_A$ mol/h	$f D_R$ mol/h	Df mol/h
aria	0.4	0.0277	0.4277	21.08	1.46	22.55
acqua	0.1	0.0924	0.1924	5.7	4.87	10.14
sedim.	0	0.1386	0.1386	0	7.31	7.31

Importanza dei processi di perdita



Mondo unitario in equilibrio e immissione di un antiparassitario (Mirex) di un **mole per ora**.

Nel sistema entrano, per **ADVEZIONE** non contaminate da Mirex:

$$\text{Aria} = 5.0 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{Acqua} = 2.9 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$$

REAZIONI

Acqua:

reazione di fotolisi ($k_f = 1.64 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$)

reazione di ossidazione ($k_{ox} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$)

Atmosfera

reazioni di passaggio nella stratosfera: $k = 1.7 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$

Sedimenti

burden nel sedimento: $k_b = 4,6 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$

Calcolare:

fugacità

la concentrazione del Mirex per singolo ambito

concentrazione in mg g^{-1}

i tempi di persistenza.

I parametri che caratterizzano il Mirex sono:

Peso molecolare	545.54 g/mol
Tensione di vapore	1.33×10^{-4} Pa
Solubilità in acqua (C_w)	1.28×10^{-7} mol/m ³
$K_{ow} \rightarrow \log K_{ow}$	$7.6 \times 10^6 \rightarrow 6.88$
Fattore di bioconcentrazione (K_{BF})	3.65×10^5 ($0.048 * K_{ow}$)
Coeff. di ripartizione carbonio organico (K_{oc})	3.12×10^6 ($0.41 * K_{ow}$)

Soluzione:

Prepariamo una tabella con i dati essenziali, calcolando i valori di **Z** mediante i dati della tabella precedente e secondo quanto riportato precedentemente:

	V (m ³)	Z moli m ⁻³ Pa ⁻¹	k (h ⁻¹)	PROCESSI	VZk _R
ARIA	6.0 x10 ⁹	4.04 x 10 ⁻⁴	1.70 x 10 ⁻⁶	Trasp. Stratosf.	4.11
ACQUA	7.0 x10 ⁶	9.62 x 10 ⁻⁴	1.64 x10 ⁻⁴	Fotolisi	1.30
			2.60 x10 ⁻⁵	Ossidazione	-
SUOLO	4.5 x10 ⁴	90	0.0	-	0.00
SEDIMENTI	2.1 x10 ⁴	180	4.60 x10 ⁻⁶	burden	17.4
SED. SOSPESI	35	180	0.0	-	0.00
PESCI	7	351	0.0	-	0.00
Σk _i	-	-	1.99 x10 ⁻⁴	-	-
ΣV _i Z _i K _i	-	-	-	-	22.8

Ricordiamo che

$$f = \frac{E + \sum G_i C_{Bi}}{\sum V_i Z_i (k_{Ri} + k_{Ai})} = \frac{E + \sum G_i C_{Bi}}{\sum V_i Z_i k_{Ri} + \sum V_i Z_i k_{Ai}}$$

Nel nostro caso, essendo: $G_A/V_A = k_{AA}$ e $G_W/V_W = k_{AW}$

f diventa:

$$f = \frac{E + G_A C_{BA} + G_W C_{BW}}{\sum V_i Z_i k_i + V_A Z_A k_{AA} + V_W Z_W k_{AW}}$$

ma C_{BA} e C_{BW} hanno valore zero (non entra Mirex per advezione nel sistema) per cui il valore della fugacità è:

$$f = \frac{1 + 0}{22.7 + 20200 + 2.8} = 4.99 \times 10^{-5}$$

Le concentrazioni (in moli/metro cubo) per singolo ambito sono date da $f \times Z$:

$$\text{aria} = 2 \times 10^{-8}$$

$$\text{suolo} = 4.6 \times 10^{-3}$$

$$\text{acqua} = 4.77 \times 10^{-8}$$

$$\text{pesce} = 1.85 \times 10^{-2}$$

$$\text{sedimento sospeso} = 9.20 \times 10^{-3}$$

$$\text{sedimento} = 9.20 \times 10^{-3}$$

Per calcolare le concentrazioni in mg g^{-1} basta trasformare i valori in moli per metro cubo ricordando che il peso molecolare del Mirex è di 545.54 e tenendo in conto le diverse densità degli ambiti considerati.

Il tempo di residenza τ_R si calcola dalla relazione:

$$\tau_R = M/E = \sum V_i C_i / \sum V_i Z_i k_{Ri} = 488 / 0.036 = 13540 \text{ ore} = 564 \text{ giorno}$$

$$\tau_A = M/E = \sum V_i C_i / \sum V_i Z_i k_{Ai} = 488 / 0.96 = 509 \text{ ore} = 21 \text{ giorni}$$

$$1/\tau_o = 1/\tau_R + 1/\tau_A = 489 \text{ ore} = 20 \text{ giorni}$$