



# CHIMICA FISICA & AMBIENTE

Studio delle ...

- sorgenti di emissione, reazioni, trasporto e “destino” delle specie chimiche in aria, acqua e suolo,
- effetti sulla salute umana e sull'intero ecosistema

# 1. Introduzione: Termodinamica e Inquinamento Ambientale

---

La termodinamica fornisce strumenti per modellare la distribuzione di inquinanti.

---

Si analizzano gli scambi di materia ed energia tra aria, acqua, suolo e biota.

---

Importante per prevedere il bioaccumulo e gli effetti tossici.

## 2. Compartimenti dell'Ecosistema

---

Atmosfera, idrosfera, litosfera e biosfera interagiscono costantemente.

---

Gli inquinanti si distribuiscono tra questi compartimenti in modo dinamico.

---

I gradienti di energia e concentrazione guidano questi spostamenti.

# 1. Categorie Principali di Inquinamento

Inquinamento atmosferico: gas serra, particolato, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO.

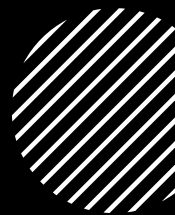
Inquinamento idrico: metalli pesanti, pesticidi, microplastiche.

Inquinamento del suolo: idrocarburi, solventi, rifiuti industriali.



2.

## Inquinamento Chimico, Fisico e Biologico



Chimico: composti tossici, metalli, composti organici persistenti.

Fisico: rumore, calore, radiazioni, vibrazioni.

Biologico: patogeni, cariche batteriche, specie invasive.



### 3. Origine e Sorgenti degli Inquinanti



Sorgenti antropiche: industria, trasporti, agricoltura, discariche.

Sorgenti naturali: incendi, vulcani, processi biologici.

Distinzione tra inquinamento puntuale e diffuso.

### 3. Entropia e Irreversibilità

- L'entropia misura il disordine di un sistema e la sua produzione segnala irreversibilità.
- Ogni trasformazione reale (es. decomposizione chimica di un inquinante) produce entropia.
- La termodinamica del non equilibrio consente di calcolare la produzione entropica in tempo reale.
- Indicatori basati su entropia aiutano a valutare l'impatto ecologico e l'efficienza dei processi ambientali.

## 4. Sistemi Aperti: Scambi di Materia ed Energia

I sistemi aperti scambiano continuamente materia ed energia con l'esterno.

Esempi: laghi, fiumi, suolo, atmosfera e biosistemi.

La presenza di inquinanti altera gli scambi naturali e modifica i gradienti interni.

L'approccio termodinamico è utile per definire flussi di contaminanti e identificare le sorgenti.

## 5. Termodinamica degli Inquinanti

---

Gli inquinanti si distribuiscono in base a potenziali chimici, gradienti di concentrazione e condizioni termodinamiche.

---

La fugacità è un parametro utile per stimare la tendenza di una sostanza a trasferirsi da un compartimento all'altro.

---

$\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sono grandezze fondamentali per valutare persistenza e trasformazioni chimiche.

---

Modelli termodinamici permettono di prevedere scenari di contaminazione e strategie di mitigazione.

## 6. Flussi, Gradienti e Accoppiamenti

I flussi di massa ed energia sono guidati da gradienti termodinamici ( $T$ ,  $P$ ,  $\mu$ ).

L'accoppiamento tra flussi diversi (es. trasporto + reazione chimica) è descritto dalle relazioni di Onsager.

Questi concetti sono applicabili al movimento degli inquinanti tra aria, acqua, suolo e organismi.

Permette di quantificare i trasporti multipli e le interazioni tra sostanze contaminanti.



# APPROFONDIMENTO

---

# DISTRIBUZIONE DEGLI INQUINANTI NELL'ECOSISTEMA

*Termodinamica e Teoria della Fugacità*

TERMODINAMICA

FUGACITÀ

ECOSISTEMI

# Che cos'è un Ecosistema?

*"Un ecosistema è un sistema ecologico funzionale formato dall'insieme degli organismi viventi (biocenosi) e dell'ambiente fisico-chimico (biotopo) in cui vivono, uniti da un complesso di relazioni e flussi di materia ed energia."*

## Sistema aperto

Scambia materia ed energia con l'esterno attraverso confini permeabili

## Omeostasi

Capacità di mantenere l'equilibrio attraverso meccanismi di retroazione

## Scala variabile

Da una pozza d'acqua a un oceano: il principio è lo stesso

## Interdipendenza

Ogni componente influenza gli altri: rimozione di una specie cambia l'intero sistema

## Dinamismo

Continuamente perturbato e soggetto a successioni ecologiche nel tempo

## Vulnerabilità

Gli inquinanti alterano struttura e funzione attraverso i compartimenti abiotici

# Definizione e Classificazione dei Compartimenti

*Un compartimento ambientale è una porzione dell'ecosistema fisicamente e chimicamente omogenea, con confini definiti, in cui le concentrazioni degli inquinanti possono essere trattate come uniformi per scopi modellistici.*

## I — ATMOSFERA

- Fase: gassosa + particolato
- Volume:  $\sim 6 \times 10^9 \text{ m}^3$  (Unit World)
- T: 15–25 °C; P: 1 atm
- Parametro chiave:  $ZA = 1/(RT)$

## II — IDROSFERA

- Fase: liquida acquosa
- Volume:  $\sim 7 \times 10^8 \text{ m}^3$
- pH: 6–8; salinità: 0–35‰
- Parametro chiave:  $ZW = 1/H$

## III — SUOLO

- Fase: solido + acqua + aria
- Volume:  $\sim 4.5 \times 10^7 \text{ m}^3$
- $f_{oc} = 0.01\text{--}0.05$  (minerale)
- Parametro chiave:  $ZS = \rho K_d/H$

## IV — SEDIMENTI

- Fase: solido + acqua interstiziale
- Volume:  $\sim 2 \times 10^5 \text{ m}^3$
- $f_{oc} = 0.05\text{--}0.20$  (più ricco)
- Parametro chiave:  $ZS_{ed} = p f_{oc} K_{oc}/H$

## V — BIOTA

- Fase: lipidi + acqua + proteine
- Volume:  $\sim 7 \times 10^4 \text{ m}^3$
- Lipid fraction: 0.05 (pesce)
- Parametro chiave:  $ZB = BCF/H$

# Chemical Risk Assessment — Introduzione

La Valutazione del Rischio Chimico (ERA — Environmental Risk Assessment) è il processo scientifico-regolatorio che stima la probabilità che una sostanza chimica produca effetti avversi sull'ecosistema o sulla salute umana in specifiche condizioni di esposizione.

## RISCHIO

Probabilità che si verifichi un effetto avverso in una specifica situazione

## PERICOLO

Proprietà intrinseca di una sostanza di causare danno (indipendente dall'esposizione)

## ESPOSIZIONE

Concentrazione a cui un organismo o ecosistema è effettivamente esposto

## DOSE

Quantità di sostanza che raggiunge il bersaglio biologico per unità di tempo

$$\text{RISCHIO} = f(\text{PERICOLO}, \text{ESPOSIZIONE})$$

# Le Quattro Fasi della Valutazione del Rischio

**FASE 1**

**Identificazione del Pericolo**

**FASE 2**

**Stima dell'Esposizione → PEC**

**FASE 3**

**Valutazione degli Effetti → PNEC**

**FASE 4**

**Caratterizzazione del Rischio → RCR**

# Inquinanti Organici Persistenti (POP)

## POPs

Clorobifenili (PCB), diossine,  
pesticidi organoclorurati

## Metalli

Hg, Pb, Cd, As — cicli  
biogeochimici alterati

## IPA

Idrocarburi policiclici  
aromatici — combustione

## Farmaci

Antibiotici, ormoni —  
disruttori endocrini

*Caratteristiche chiave: lipofilia elevata • resistenza alla degradazione • bioaccumulo • tossicità*

# Fondamenti Termodinamici

## 1° Legge

L'energia totale si conserva.  $\Delta U = Q - W$ . Ogni trasferimento di inquinante tra compartimenti avviene con bilancio energetico preciso.

## 2° Legge

L'entropia dell'universo aumenta. Il sistema tende spontaneamente verso stati di massima dispersione degli inquinanti.

## Energia Libera di Gibbs

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Se  $\Delta G < 0$  il processo è spontaneo. Governa la ripartizione tra fasi.

## Potenziale Chimico

$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a)$ . All'equilibrio  $\mu$  è uguale in tutti i compartimenti per ogni specie chimica.

# Energia Libera di Gibbs e Ripartizione

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

*All'equilibrio tra due fasi  $\alpha$  e  $\beta$ :  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \rightarrow a_i^\alpha = a_i^\beta$*

Grandezza	Simbolo	Significato fisico
Energia libera molare	G [J/mol]	Lavoro massimo estraibile a T, P costanti
Entalpia di soluzione	$\Delta H_{sol}$	Calore di dissoluzione dell'inquinante
Entropia di mixing	$\Delta S_{mix}$	Dispersione statistica tra compartimenti
Coefficiente di attività	$\gamma$	Deviazione dall'idealità in miscele reali
Attività chimica	$a = \gamma \cdot x$	Concentrazione termodinamicamente efficace

# Potenziale Chimico e Coefficienti di Ripartizione

Il coefficiente di ripartizione K tra due fasi è direttamente derivabile dall'energia libera:

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$$

**Kow**

Ottanolo-Acqua

$$\log Kow = 0.5-8$$

↑ K → maggiore affinità per la fase

**Kaw**

Aria-Acqua (Henry)

$$H = KawRT$$

↑ K → maggiore affinità per la fase

**Koc**

Carbonio org.-Acqua

$$\log Koc \approx 0.81 \cdot \log Kow$$

↑ K → maggiore affinità per la fase

**Kbw**

Biota-Acqua (BCF)

$$BCF = Kow^{0.85} / 1.4$$

↑ K → maggiore affinità per la fase

# La Teoria della Fugacità — Origini

1901

G.N. Lewis introduce il concetto di fugacità come 'tendenza alla fuga' di un componente da una fase termodinamica.

1979

Donald Mackay applica la fugacità alla chimica ambientale per modellare la distribuzione dei contaminanti.

1981

Pubblicazione del modello Level I e Level II per la valutazione del destino dei contaminanti organici.

1990s

Sviluppo dei modelli Level III e IV con trasporto, reazione e dinamica temporale.

2000+

Integrazione con GIS, big data e modelli climatici per la valutazione del rischio globale.

# Fugacità

La fugacità è una quantità termodinamica correlata al potenziale chimico e all'attività che caratterizza la tendenza di uno specifico composto chimico a «fuggire» da una fase.

Se la fugacità in aria di un composto è più bassa che in acqua, il composto passerà preferenzialmente nell'aria.

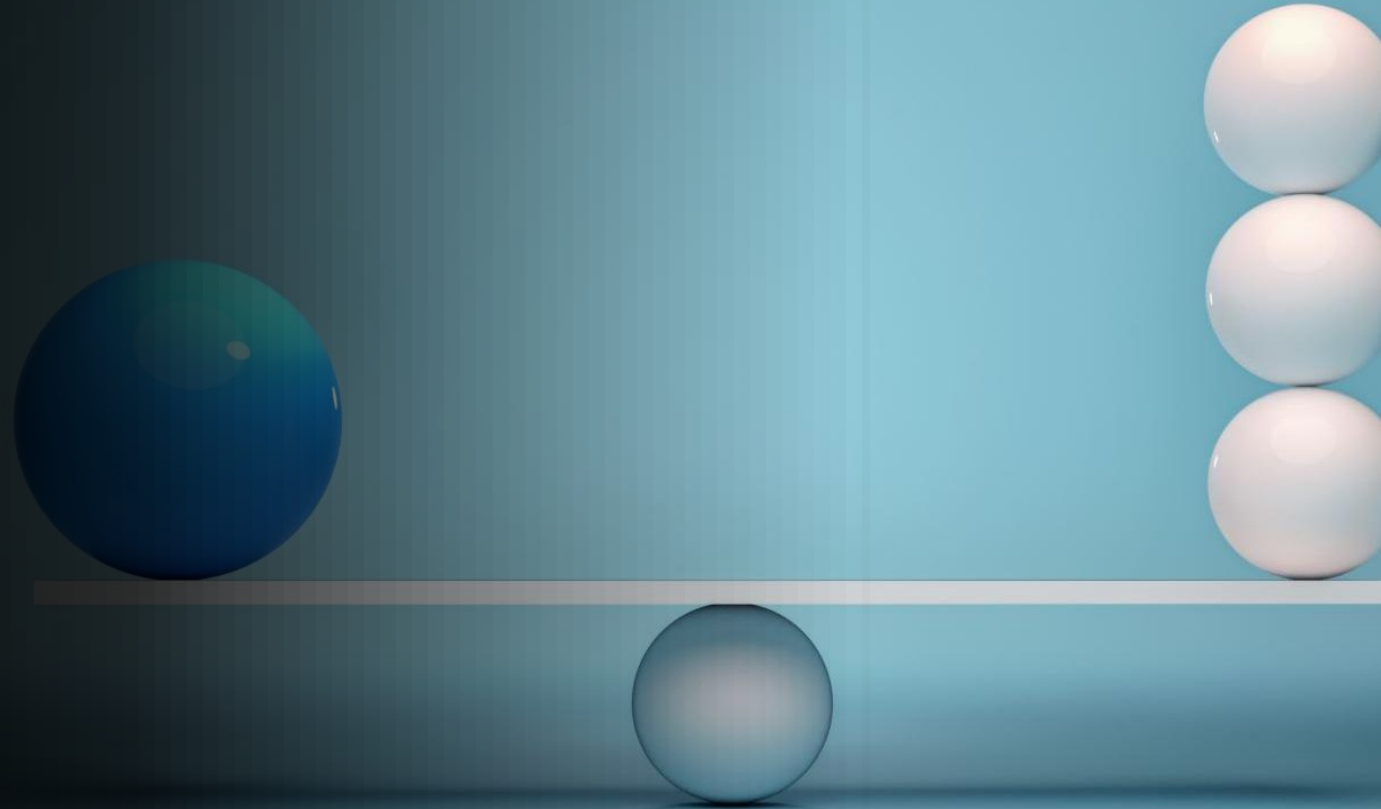
## Potenziali chimici nei processi ambientali

- Una reazione sia chimica che fisica va sempre nella direzione che comporta una riduzione di energia del sistema considerato.
- Il prodotto (i) di una reazione deve avere un potenziale chimico inferiore a quello che avevano i suoi reagenti.
- Un processo di adsorbimento tra due componenti, si realizza perché il complesso che si forma ha un livello energetico inferiore di quello posseduto dai due componenti separati.

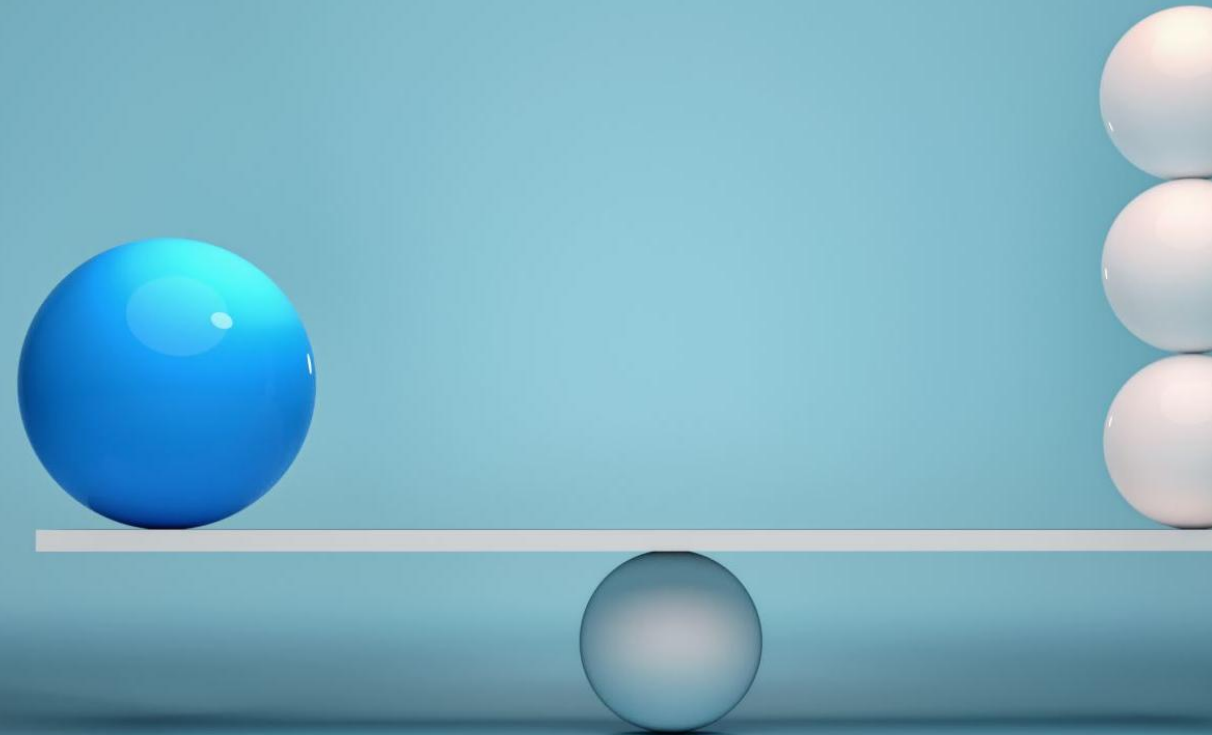
# Potenziali chimici nei processi ambientali

---

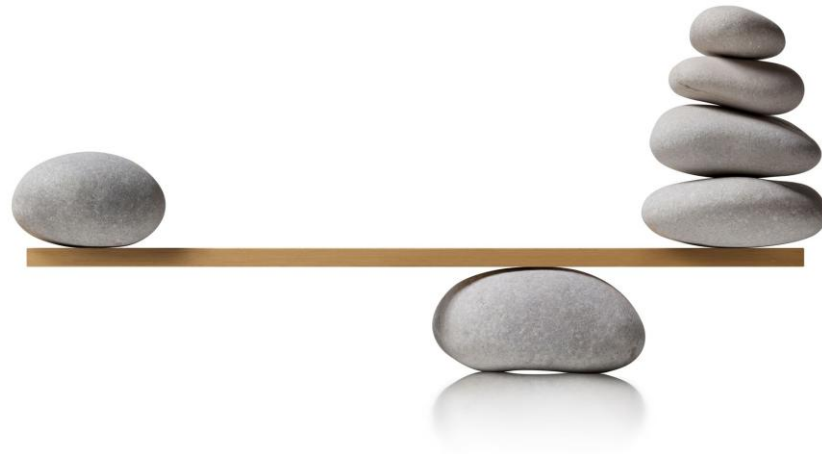
- Una reazione sia chimica che fisica va sempre nella direzione che comporta una riduzione di energia del sistema considerato.
- Il prodotto (i) di una reazione deve avere un potenziale chimico inferiore a quello che avevano i suoi reagenti.
- Un processo di adsorbimento tra due componenti, si realizza perché il complesso che si forma ha un livello energetico inferiore di quello posseduto dai due componenti separati.



- Tutte le reazioni e tutti gli scambi di materia in ecotossicologia debbono seguire i principi termodinamici già discussi: ogni sistema tenderà sempre a portarsi nelle condizioni di minima energia che corrispondono all'equilibrio del sistema stesso.



# Equilibrio e Potenziali Chimici





$$\mu_{HCB\text{ acqua}} = \mu_{HCB\text{ puro liquido}}^0 + RT \ln \gamma_{HCB\text{ acqua}} x_{HCB\text{ acqua}}$$

La differenza di potenziale é la forza motrice che determina lo spostamento dell'esaclorobenzene dalla fase acquosa alla fase aria e cio' si verificherà fino a quando il potenziale chimico dell'HCB non sarà identico nelle due fasi (equilibrio).

$$RT \ln \gamma_{HCB_{acqua}} x_{HCB_{acqua}} = RT \ln \gamma_{HCB_{aria}} x_{HCB_{aria}}$$

e, quindi:

$$RT \ln \frac{x_{HCB_{acqua}}}{x_{HCB_{aria}}} = - \left( RT \ln \gamma_{HCB_{acqua}} - RT \ln \gamma_{HCB_{aria}} \right)$$

costante di ripartizione  $K_{acqua/aria}$

- Il termine  $RT\ln y_i$  é rappresenta l'energia libera parziale molare in eccesso.
- Tanto piu' grande é il suo valore tanto piu' il composto si trova in una posizione «instabile» e tanto maggiore sarà la sua "tendenza" ad spostarsi verso una fase più «stabile».



## La Costante della Legge di Henry

- Un parametro molto importante per l'analisi ambientale é il rapporto tra la pressione parziale di un composto nell'atmosfera e la sua concentrazione nella fase acquosa in soluzioni diluite. Per composti neutri tale rapporto é una costante ed é definita la costante della Legge di Henry.

- La costante di Henry quantifica la tendenza relativa di un composto a fuggire dal sistema acquoso e immettersi nella fase gassosa in opposizione a quella di disciogliersi nella fase liquida. Composti con elevati valori di  $K_H$  tenderanno a volatilizzarsi, composti con bassi valori tenderanno a condensarsi nel mezzo acquoso.



# Compartimenti Ambientali

Ecosfera

Atmosfera

Acqua

Suolo

Sedimento

Animali e piante



# Il modello ecologico a cinque compartimenti

Il sistema ecologico comprende: aria, acqua, suolo, sedimento, biomassa.

Ogni compartimento è interconnesso tramite interfacce dinamiche.

Il modello rappresenta un sistema perfuso da contaminanti in movimento tra i compartimenti.



## Scambio e migrazione dei contaminanti

---

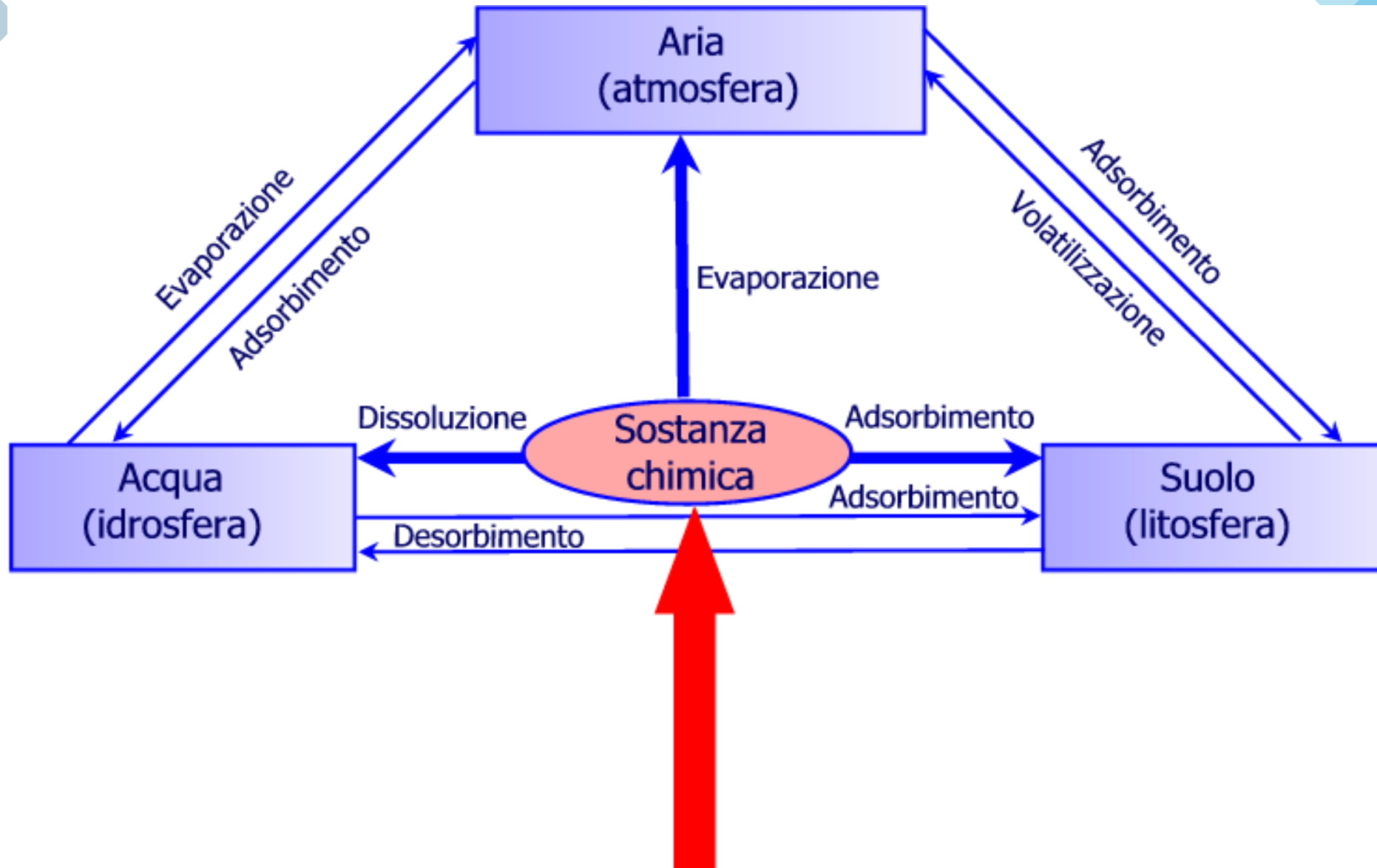
I contaminanti migrano tramite volatilizzazione, diffusione, adsorbimento, biodisponibilità.

---

Le interfacce compartimentali (aria-acqua, suolo-acqua, ecc.) sono punti chiave per il trasferimento.

---

Esempio: un pesticida nel suolo può passare nell'aria, nell'acqua o nella biomassa.



# Condizioni di equilibrio e non equilibrio

---

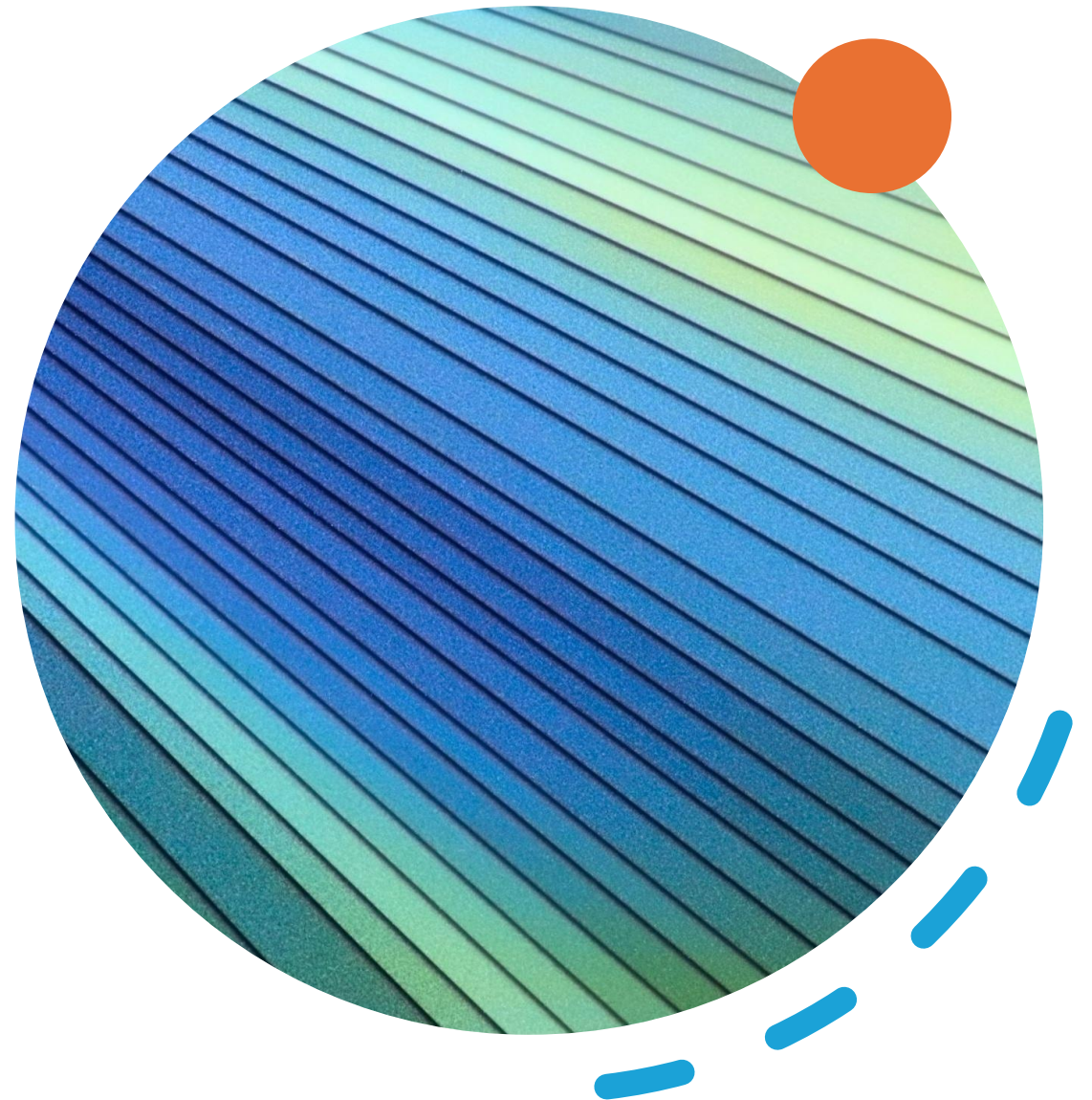
In equilibrio: le concentrazioni nei compartimenti sono stabili e prevedibili.

---

In non-equilibrio: esistono gradienti di concentrazione che causano flussi tra compartimenti.


---

Condizioni dinamiche richiedono modelli cinetici per prevedere la distribuzione.



# Determinanti molecolari della distribuzione

Caratteristiche chimiche chiave:  $K_{ow}$ , pressione di vapore, solubilità in acqua, costante di Henry.



Questi parametri determinano l'affinità di un contaminante per ciascun compartimento.



Utili nei modelli basati sulla fugacità per predire il comportamento ambientale.

# Utilità del modello nei contesti ambientali

Valutazione del  
rischio  
ecotossicologico di  
nuove sostanze.

Supporto alle  
decisioni in interventi  
di bonifica  
ambientale.

Pianificazione del  
monitoraggio e  
gestione sostenibile  
delle sostanze  
chimiche.

# Fugacità e Distribuzione degli Inquinanti

---



# Introduzione alla teoria della fugacità

---

- Cos'è la fugacità: misura del potenziale di un composto di fuggire da una fase all'altra.
- Analogia: simile alla pressione parziale, ma applicabile a gas, liquidi e solidi.
- Utilizzo: descrivere la distribuzione degli inquinanti negli ecosistemi.



# Cosa si intende per fugacità?

La fugacità ( $f$ ) misura la 'tendenza' di una sostanza a trasferirsi tra compartimenti.

Ha le stesse unità della pressione (Pa) e riflette un potenziale chimico efficace.

In equilibrio, la fugacità è uguale tra compartimenti

È un concetto centrale nei modelli ambientali a più compartimenti.

# Struttura dei modelli a fugacità

---

- I compartimenti ambientali (aria, acqua, suolo, ecc.) hanno ciascuno una capacità della fugacità  $Z$ .

---

- La quantità di sostanza è data da:  $n = Z \times f \times V$ .

---

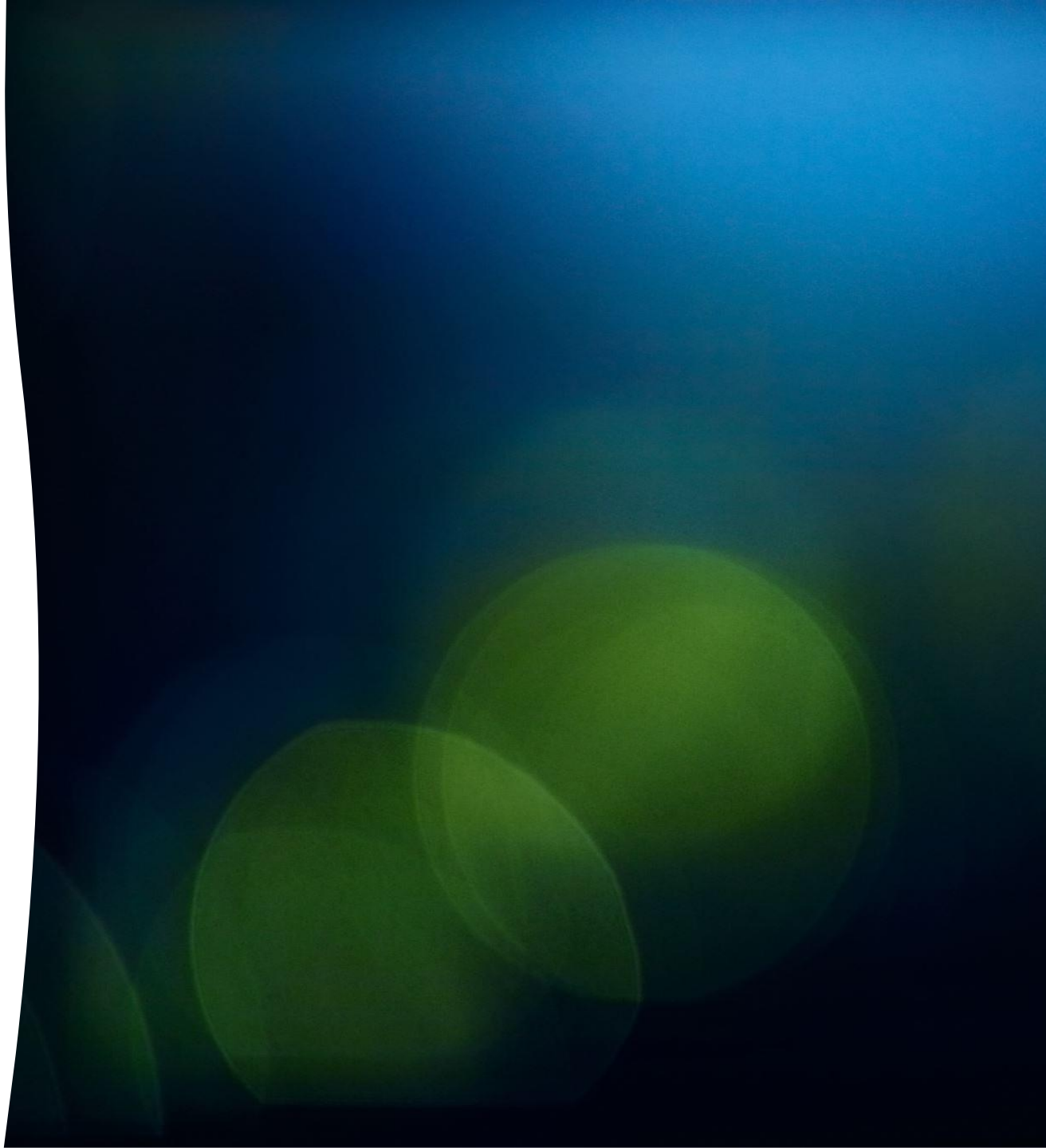
- Obiettivo: determinare la distribuzione della sostanza tra compartimenti.

---

- Si utilizzano diversi livelli di modellazione (I, II, III, IV).

# Inquinanti e compartimenti ambientali: il problema

---

- Gli inquinanti migrano tra aria, acqua, suolo, sedimenti, biota.
- 
- Comprendere la loro distribuzione è cruciale per il rischio ambientale.
- 
- Senza modelli predittivi, l'esposizione a lungo termine è difficile da stimare.
- 

# Due concetti fondamentali

- Potenziale chimico ( $\mu$ ): energia libera molare, determina il flusso tra compartimenti.

- Fugacità (f): tendenza a migrare fuori da una fase.

- Base dei modelli multi-compartimentali.

# Cos'è il potenziale chimico ( $\mu$ )

- Forza motrice per il trasferimento di materia.
- Formula:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
- Il flusso avviene da  $\mu$  alto a  $\mu$  basso.

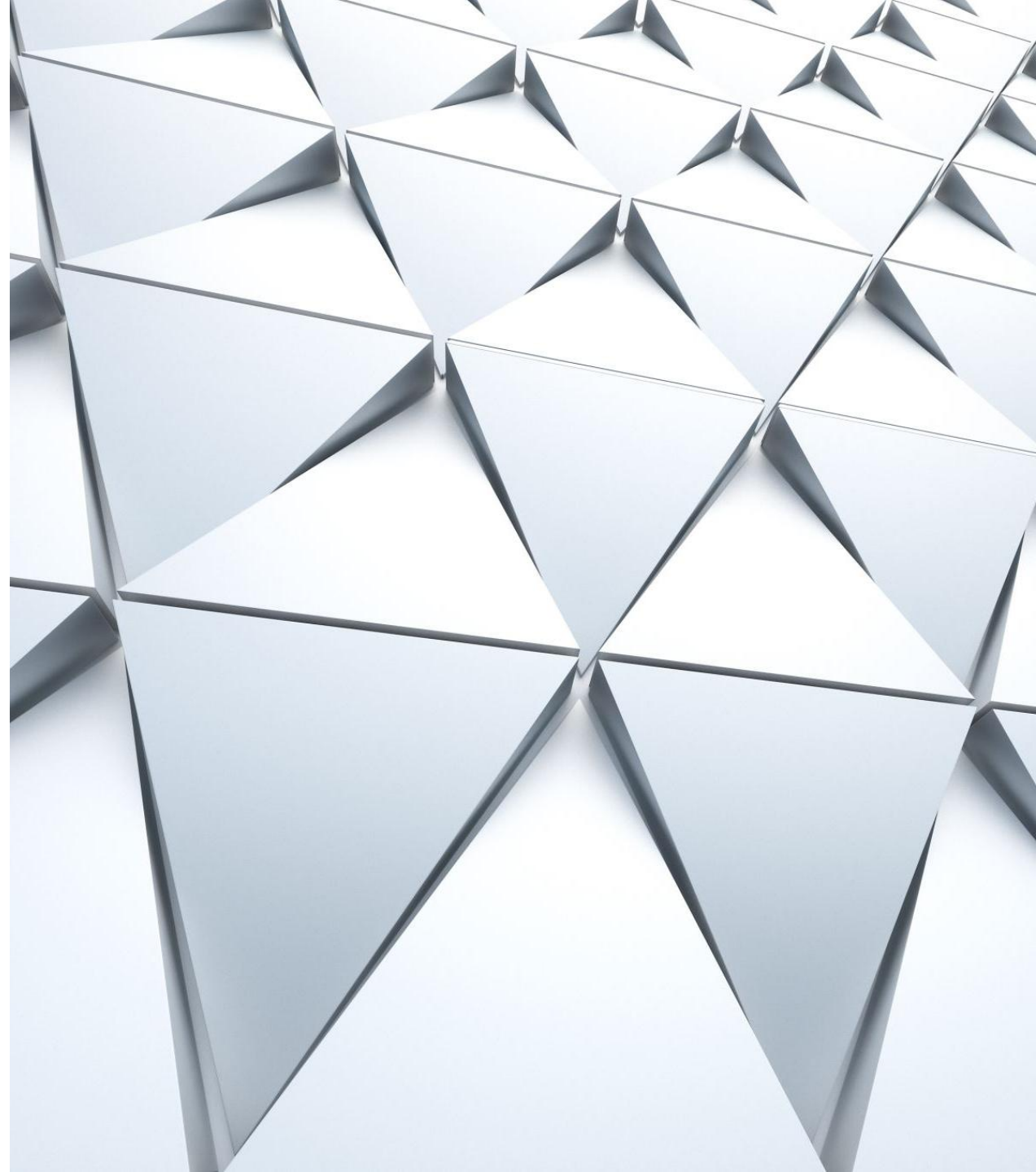


# Implicazioni ambientali del potenziale chimico

- Inquinanti si distribuiscono in modo da eguagliare  $\mu$ .

- Il flusso continua finché  $\mu$  si eguaglia tra i compartimenti.

- Esempio: solvente organico dal suolo all'aria.



# Cos'è la fugacità (f)

---

- Misura simile alla pressione parziale per gas, estendibile a liquidi e solidi.
- 

- Formula:  $\mu = \mu^0 + RT \ln f$
- 

- Unità: Pascal (Pa).

# Perché usare la fugacità

- Permette confronto tra compartimenti diversi.
- Utile per inquinanti persistenti (POP, pesticidi).
- Rende il calcolo della distribuzione più diretto.

# Modelli ambientali a compartimenti

- Compartimenti: aria, acqua, suolo, sedimenti, biota.
- Equilibrio:  $f_{\text{aria}} = f_{\text{acqua}} = f_{\text{suolo}} = \dots$
- Calcolata la fugacità, si ricavano le concentrazioni.

# La capacità di fugacità (Z)

---

- Formula:  $C = Z \cdot f$
- 


- C = concentrazione, f = fugacità, Z = capacità ( $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$ ).
- 

- Ogni compartimento ha Z diverso.

# La capacità di fugacità (Z)

---

---

- $Z_{\text{aria}}$  è basso: concentrazione bassa anche a fugacità elevata.
  - $Z_{\text{acqua}}$  dipende da solubilità e temperatura.
  - $Z_{\text{suolo}}$  e  $Z_{\text{sedimenti}}$  aumentano con la sostanza organica.
- 



# Da fugacità a concentrazione

- Z dipende da:

- Solubilità

- Costante di Henry

- Kow

- Densità, contenuto lipidico o organico

- Permette simulazioni realistiche.

## Esempio: distribuzione di un pesticida

---

- Pesticida idrofobo, log Kow alto:

---

- Bioaccumulo nei lipidi

---

- Bassa solubilità in acqua

---

- Fugacità costante → C diverse secondo Z.

## Applicazioni pratiche

---

- Modelli a fugacità (livelli I–IV di Mackay):

---

- Previsione destino ambientale

---

- Strategie di bonifica

---

# Conclusioni

- •  $\mu$  e  $f$  descrivono il comportamento degli inquinanti.
- • Consentono modelli quantitativi locali e globali.
- • Strumenti chiave per gestione ambientale e rischio.

# Capacità della fugacità $Z$ del compartimento

- •  $Z = C/f \rightarrow$  capacità di contenere il contaminante per unità di fugacità.
- •  $Z$  dipende dalle proprietà del contaminante e del mezzo:
  - - Aria  $\rightarrow$  pressione di vapore
  - - Acqua  $\rightarrow$  solubilità
  - - Suolo/sedimento  $\rightarrow K_{ow}$ , contenuto organico
- • Permette di confrontare compartimenti diversi in base alla loro 'affinità'.

# Strumenti per la valutazione dell'impatto ambientale

- Per comprendere e gestire l'inquinamento ambientale si utilizzano approcci integrati.
- Tre strumenti chiave:
  - • Modelli di dispersione
  - • Analisi di rischio ambientale
  - • Biomonitoraggio
- Aiutano a prevedere, valutare e verificare la contaminazione ambientale.

# Modelli Livello I e II

- • Livello I:
  - - Sistema chiuso, equilibrio ideale, senza degradazione.
  - - Utile per stime rapide di distribuzione teorica.
- • Livello II:
  - - Aggiunge rimozioni per degradazione o processi fisici.
  - - Ancora in equilibrio, ma include perdite stazionarie.

# Modelli Livello III e IV

- • Livello III:
  - - Sistema aperto, flussi in ingresso e uscita.
  - - Fugacità variabile tra compartimenti, stato stazionario.
- • Livello IV:
  - - Modello dinamico, fugacità e concentrazioni variano nel tempo.
  - - Usa equazioni differenziali per simulare eventi transitori.

# Comparti ambientali e modelli di livello

Modelli di  
fugacità:

- Livello I:  
equilibrio

- Livello II:  
trasferimenti

- Livello III: stato  
stazionario

- Livello IV:  
dinamico

Comparti: aria,  
acqua, suolo,  
sedimenti, biota

# Applicazione della fugacità agli inquinanti



Previsione del  
comparto di accumulo:




- Composti volatili →  
aria (alta fugacità)



- Composti idrofobi →  
sedimenti/soilo (bassa  
fugacità)



Equazione:  $C = f \times Z$

A large orange circle is positioned on the left side of the slide, partially overlapping the text area.

# Vantaggi della teoria della fugacità

---

Punti di forza:

---

- Simulazioni ambientali semplici

---

- Integrazione di dati chimico-fisici

---

- Utile per analisi del rischio

---

Più intuitiva di modelli solo basati  
su partizione

# Capacità di fugacità - definizione

Z (CAPACITÀ DI FUGACITÀ): QUANTITÀ CHE UN MEZZO PUÒ CONTENERE PER UNITÀ DI FUGACITÀ.



UNITÀ:  $(\text{MOL}/\text{M}^3)/\text{Pa}$



FORMULA:  $C = F \cdot Z$



DIPENDE DA: PROPRIETÀ DEL COMPOSTO E DEL MEZZO.

# Calcolo della capacità Z nei diversi comparti

$$Z_{\text{aria}} = 1 / RT$$

$$Z_{\text{acqua}} = 1 / H$$

(H = cost. Henry)

Suolo/sedimenti:  
funzione del  
contenuto  
organico

Biota: dipende  
dal contenuto  
lipidico

# Applicazioni pratiche della capacità Z

Distribuzione: concentrazione nei  
comparti da un'unica fugacità

Esposizione: stima di  
concentrazione e bioaccumulo

Scenari: emissioni, pesticidi,  
sversamenti

# Interpretazione ecotossicologica della capacità Z

Alta Z → comparto  
trattiene più  
contaminante

Bassa Z →  
contaminante  
migra

Esempi: idrofobi  
→ sedimenti,  
solubili → acqua

Implicazioni:  
hotspot  
ecotossicologici,  
bonifica

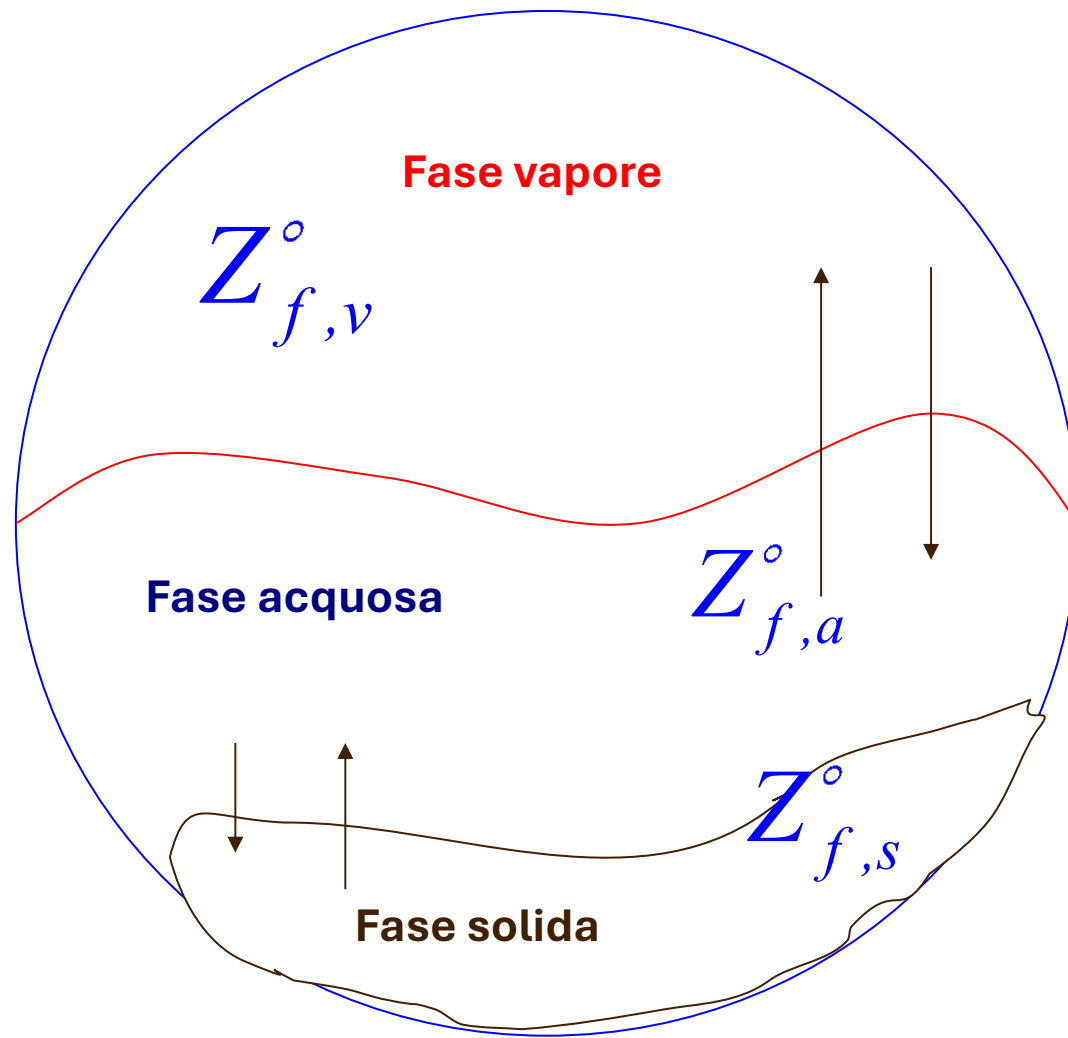
## Esempio di applicazione della fugacità

- All'equilibrio il valore di  $f$  per l'ossigeno in acqua a temperatura ambiente é di  $2,026 \times 10^4$  Pa e la sua concentrazione di  $0,3$  moli/m<sup>3</sup> in aria la concentrazione é di  $8$  moli/m<sup>3</sup> con, ovviamente, la stessa fugacita`.

$$Z_w = C_w / f = 0,3 / 2,026 \cdot 10^4 = 1,48 \cdot 10^{-5}$$

$$Z_a = C_a / f = 8,0 / 2,026 \cdot 10^4 = 39,49 \cdot 10^{-5}$$

A valori più alti di  $Z$  corrispondono valori piu' elevati di concentrazione, in quella specifica fase.



## Quale è il significato di Z?

- Z è il numero di moli di una sostanza che possono essere aggiunte in  $1\text{m}^3$  di un mezzo o di una fase in modo da innalzarne la fugacità di 1 Pa.
- Esprime la capacità del mezzo di solubilizzare una certa sostanza chimica
- Il rapporto tra i valori di Z per una sostanza chimica tra due fasi è equivalente al coefficiente di ripartizione K.

## Analogie

Il calore diffonde sempre da sistemi a temperatura più elevata a quelli a temperatura più bassa, analogamente la massa diffonde da livelli a più elevata fugacità a quelli a più bassa fugacità.

Capacità della fugacità ( $\text{mol/m}^3 \text{ Pa}$ )

Quantità (numero di moli) di una sostanza che può essere aggiunta in  $1\text{m}^3$  di un mezzo o in una fase in modo da innalzarne la fugacità di 1 Pa.

Capacità termica ( $\text{J/m}^3 \text{ K}$ )

Quantità di calore (in Joules) che può essere aggiunta in  $1\text{m}^3$  di un mezzo o in una fase in modo da innalzarne la temperatura di 1 grado Kelvin.

Z dipende da vari fattori:

- natura del soluto
- natura del compartimento
- temperatura
- pressione (ma l'effetto può essere trascurabile)
- concentrazione (ma l'effetto è trascurabile a basse concentrazioni)

## **Sistemi che possono essere studiati mediante la fugacità:**

Differenti fasi di rilevanza ambientale:

- vapori
- soluzioni acquose
- fasi assorbite
- biota
- solidi liquidi puri
- ottanolo (sostanza organica di riferimento)

La condizione di equilibrio per la distribuzione di un soluto in un sistema caratterizzato da differenti fasi può essere definita dalla seguente espressione:

dove  $v$  = vapore,  $a$  = acqua,  $s$  = assorbito,  $b$  = biota,  $p$  = sostanza pura,  $o$  = ottanolo



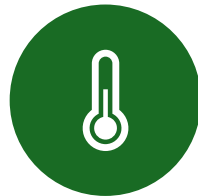
# Trasporto delle Sostanze nell'Ambiente



- È possibile suddividere l'ambiente in otto compartimenti:
- Aria ( $6 \times 10^9 \text{ m}^3$ )
  - Aerosol ( $0.12 \text{ m}^3$ )
- Suolo ( $45000 \text{ m}^3$ :  $22500 \text{ m}^3$  solido;  $9000 \text{ m}^3$  aria;  $13500 \text{ m}^3$  acqua)
  - Biota terrestre
- Acqua ( $7 \times 10^6 \text{ m}^3$ )
  - Biota acquatico (pesci) ( $7 \text{ m}^3$  5% lipidi)
  - sedimento sospeso ( $35 \text{ m}^3$ )
  - sedimento depositato  $21000 \text{ m}^3$  ( $7770 \text{ m}^3$  solidi;  $13230 \text{ m}^3$  acqua)



**Parametri *del modello***  
**«ambiente» utilizzati**  
**per il calcolo della**  
**fugacità.**



un volume di atmosfera  
di  $10^{10} \text{ m}^3$ , cui sottende



un territorio (suolo) di  
 $10^5 \text{ m}^3$ ,



un volume d'acqua di  
 $10^6 \text{ m}^3$ ,



un volume di biota,  
organismi viventi in quel  
volume d'acqua, di  $3,5$   
 $\text{m}^3$



un volume di sedimento  
di  $10^4 \text{ m}^3$ .

# L' Equazione Generale di Bilancio

**Creazione – Distruzione + Flow in – Flow out = Accumulo**



**Equazione cinetica**

***Velocità di*    *Velocità di*    *Velocità di*    *Velocità di*    *Velocità di*  
Produzione – Decomposizione + Flow in – Flow out = Accumulo**

# Concetto di Bilancio Ambientale

Definizione:

L'equazione di bilancio descrive la variazione nel tempo della quantità di una sostanza (massa, energia, contaminante) in un sistema aperto.

Formula generale

$$\text{Accumulo} = \text{Ingresso} - \text{Uscita} + \text{Generazione} - \text{Consumo}$$

# Termini della Formula di Bilancio

- 
- Ingresso: quantità che entra nel sistema (es. scarichi, flussi atmosferici)
- 
- Uscita: quantità che esce (es. deflussi, evaporazione)
- 
- Generazione: produzione interna per reazioni chimiche o biologiche
- 
- Consumo: degradazione o trasformazione interna
- 
- Accumulo: variazione netta della concentrazione nel tempo

# Bilancio di Entropia e Impatti Ambientali

- In termodinamica del non equilibrio, si può scrivere un bilancio di entropia:
- $dS/dt = S_{in} - S_{out} + S_{gen}$
- dove  $S_{gen}$  è l'entropia generata internamente per irreversibilità.
- Utile per valutare:
  - - Degrado ambientale
  - - Efficienza di processi
  - - Irreversibilità nei sistemi naturali

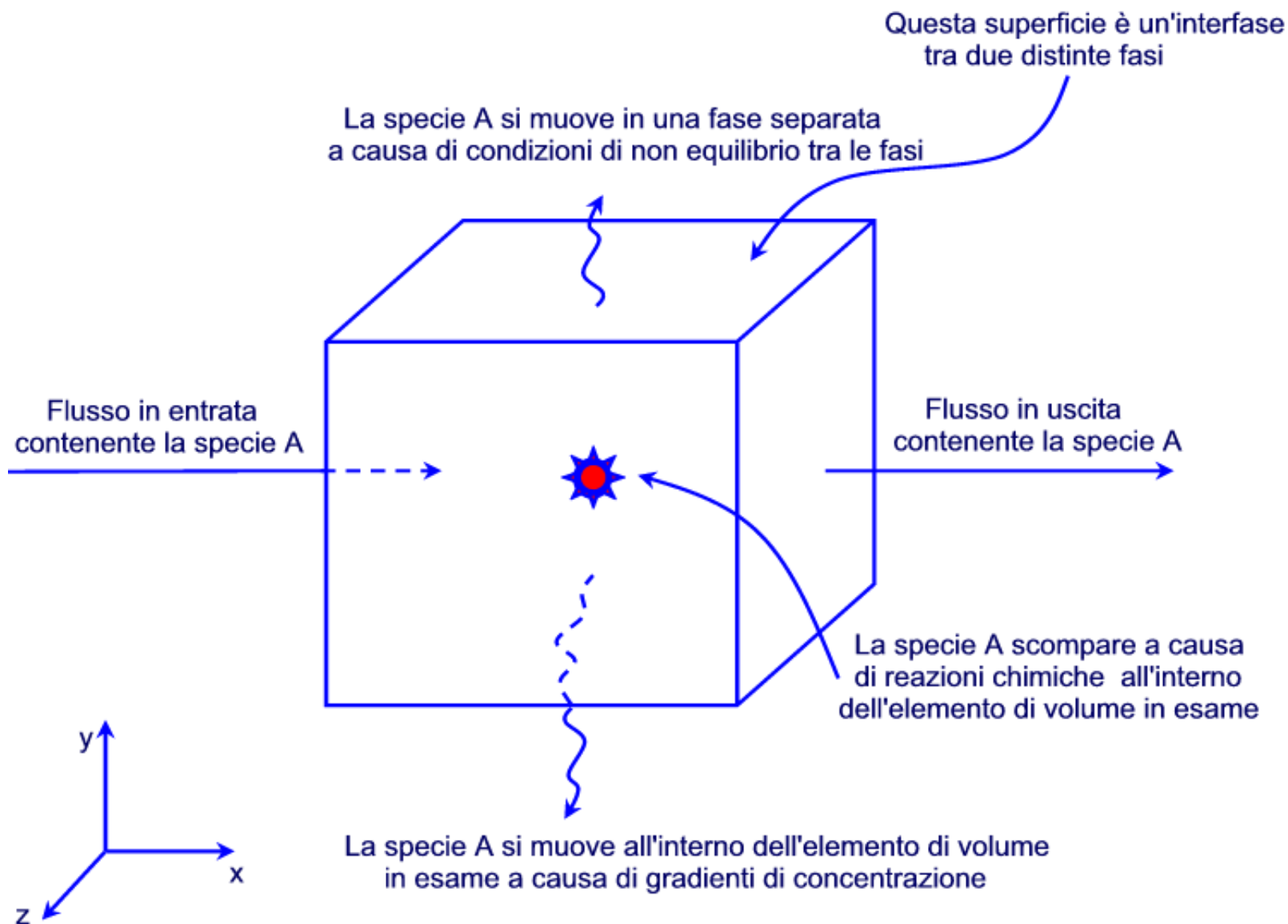
# Sistemi Stazionari vs. Transitori

- Stato stazionario: accumulo nullo, le condizioni sono costanti nel tempo.

Esempio: fiume con deflusso costante.

- Stato transitorio: le variabili cambiano nel tempo.

Esempio: contaminazione accidentale o variazioni stagionali.



1 ppb di una sostanza chimica A in acqua sarà data dalla seguente espressione:

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ mg A/m}^3 = 1 \mu\text{g A/L}$$

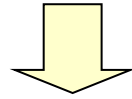
1 ppb di una sostanza chimica A nel suolo sarà data dalla seguente espressione:

$$1 \text{ ppb} = 1 \mu\text{g A/Kg suolo}$$

## Processi di trasporto nell'ambiente

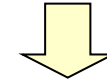


### a) processi diffusivi



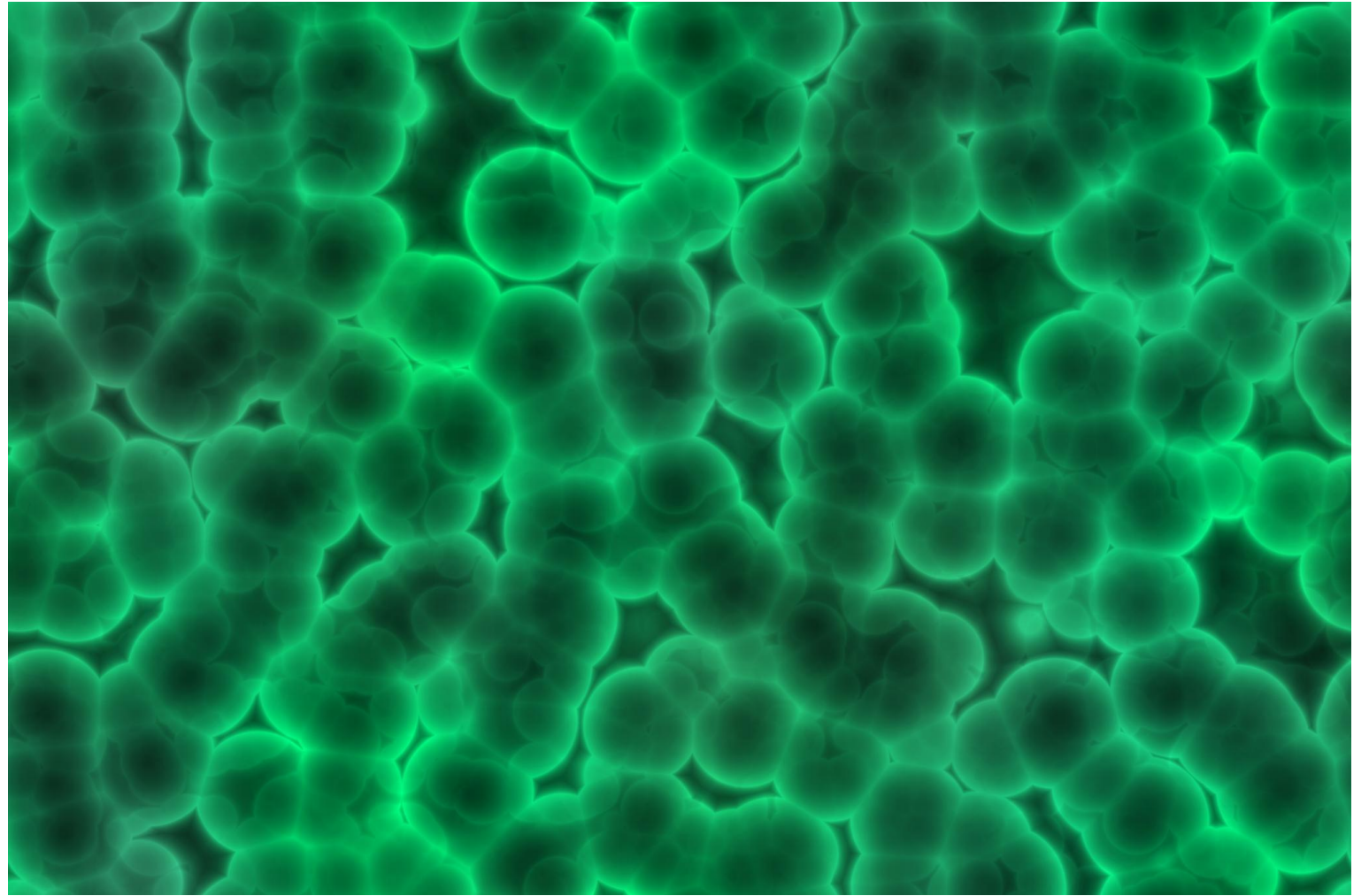
- volatilizzazione dal suolo all'aria;
- volatilizzazione dall'acqua all'aria;
- assorbimento o adsorbimento da parte di sedimenti di sostanze presenti nell'acqua;
- assorbimento diffusione dell'acqua da parte dei pesci durante la respirazione.

### b) processi non diffusivi



- deposizione di inquinanti dall'aria all'acqua o al suolo come polveri, pioggia o neve;
- deposizione di sostanze chimiche dall'acqua a sedimenti associata a materia e in sospensione che si deposita sul letto del sedimento;
- ingestione di cibo contaminato dal biota.

# Persistenza, Bioaccumulo e Tossicità



# Cos'è la Persistenza Ambientale

- Definizione:
- La persistenza è la capacità di una sostanza chimica di resistere alla degradazione nell'ambiente (aria, acqua, suolo, sedimenti).
  
- Caratteristiche principali:
  - - Non si decompone facilmente per via di processi biologici, chimici o fotolitici.
  - - Tempo di dimezzamento lungo (half-life > 60 giorni in suolo/acqua).
  - - Può rimanere nell'ambiente per anni o decenni.
  
- Esempi:
  - - DDT, PCB, diossine.
  
- Implicazioni:
  - - Più una sostanza è persistente, più a lungo può esercitare effetti tossici.

# Cos'è il Bioaccumulo

- Definizione:
- Il bioaccumulo è il processo attraverso cui una sostanza chimica si accumula nei tessuti di un organismo a concentrazioni superiori rispetto all'ambiente circostante.
  
- Meccanismi coinvolti:
  - - Assorbimento diretto da acqua o suolo.
  - - Assunzione tramite la dieta.
  
- Fattori influenzanti:
  - - Lipofilia (log Kow elevato).
  - - Persistenza chimica.
  - - Capacità metabolica dell'organismo.



# Indicatori Chiave e Misure

- Persistenza:
  - - Half-life ( $t_{1/2}$ ) in differenti matrici.
  - - Indice di degradabilità.
- Bioaccumulo:
  - - BCF (Bioconcentration Factor): concentrazione nei tessuti / concentrazione nell'ambiente acquatico.
  - - BAF (Bioaccumulation Factor): include anche l'assunzione alimentare.
- Valori critici:
  - - BCF > 2000: sostanza potenzialmente bioaccumulabile.
  - -  $t_{1/2}$  > 60 gg in acqua dolce = sostanza persistente.

# Impatto Ambientale e Normative

- Conseguenze ambientali:
  - - Biomagnificazione: concentrazione crescente lungo la catena trofica.
  - - Tossicità cronica: effetti a lungo termine su fauna e uomo.
- Normative rilevanti:
  - - REACH (UE): sostanze PBT (Persistenti, Bioaccumulabili, Tossiche).
  - - Stockholm Convention: eliminazione dei POPs (inquinanti organici persistenti).
- Gestione del rischio:
  - - Sostituzione con sostanze alternative.
  - - Monitoraggio ambientale continuo.