

DATABASE SOSTANZE – Modulo TOXI

All'interno del modulo TOXI è stato previsto un Database sostanze che potesse raccogliere al suo interno tutti composti tossici d'interesse per l'utente e le loro proprietà chimico-fisiche. Tutte le sostanze sono identificate da un particolare numero CAS che permette al modello di individuare immediatamente, all'interno del database, il composto selezionato per la valutazione dell'impatto ambientale.

Sarà compito dell'utente, quindi, definire all'interno del file di input *PIF.str* (vedi Allegato 4) il numero CAS in esame.

Per eseguire una simulazione sarà inoltre necessario inizializzare alcuni parametri ambientali contenuti nello stesso file *PIF.str*. Nella seguente relazione verranno descritte anche queste proprietà.

FORMATO FILE SOSTANZE

Dovrà essere compilato un file di tipo .xls che raccoglie tutte le sostanze in studio con le relative proprietà chimico-fisiche e le variabili che caratterizzano i fenomeni degradativi attesi per le stesse a contatto con un corpo idrico.

Ogni proprietà deve comparire nel file secondo un prestabilito ordine corrispondente alla denominazione adottata per ciascuna e riportata nella prima riga. Questa riga, descrittiva, serve all'utente come riferimento per rendere il file più comprensivo e riporta anche l'unità di misura della proprietà che identifica.

Le prime due colonne devono contenere rispettivamente il numero CAS delle sostanze e il nome delle stesse.

Nelle righe corrispondenti a ciascuna sostanza, sotto la denominazione delle proprietà, devono essere riportati i valori numerici delle variabili specifiche per la sostanza. Quando la variabile è trascurabile, si riporta il valore 0.

Per ciascun fenomeno (ionizzazione, adsorbimento, volatilizzazione, degradazione biologica, idrolisi, fotolisi, reazione di ossido-riduzione), quando è significativo per la sostanza, devono essere riportate tutte le proprietà che lo caratterizzano.

Alcune proprietà sono funzioni della temperatura si riporteranno quindi le costanti dell'equazione che le calcola.

Di seguito vengono specificate tutte le proprietà che compaiono nel file .xls, e riportati a titolo esemplificativo i valori numerici delle proprietà che caratterizzano l'Acrilonitrile.

Identificativo sostanza

Numero CAS	107131
Nome sostanza	Acrilonitrile

Proprietà chimico-fisiche

M = Peso molecolare [g/mole]	53,06
T _c = Temperatura critica [°K]	540
P _c = Pressione critica [bar]	46,8
T _b = Temperatura di ebollizione [°K]	350,5
T _m = Temperatura di solidificazione [°K]	189,6
ρ _l = Densità del liquido a 20 °C [g/m ³]	0,810
T _{OH} = Temperatura riferimento per H [°K]	298,15

H = Costante di Henry a T_{0H} [(Atm·m ³)/mole] ¹	1,37·10 ⁻⁴
$d \ln H / d(1/T) =$ Costante di temperatura per H	2800
S = Solubilità [g/L] a 20°C	73,5

¹ Avendo scelto di esprimere la costante di Henry in (Atm·m³)/mole, nel modello di volatilizzazione la costante universale dei gas $R = 8,2057 \cdot 10^{-5}$ (Atm·m³)/(mole·°K).

² K_{oc} ha unità di misura L/kg

Processi di speciazione

Ionizzazione	
$pK_A =$ Costante di ionizzazione acida [ad.]	
$pK_B =$ Costante di ionizzazione basica [ad.]	

Processi di trasporto

Volatilizzazione	
$T_{1/2,v} =$ Tempo di dimezzamento per volatilizzazione [day]	
$k_v =$ Costante volatilizzazione [m/day]	
$(\Sigma_v)_g =$ Volume atomico strutturale (Fuller et al., 1969) [ad.]	59,17
$\rho_{l,Tb} =$ Densità del liquido a T_b [g/m ³] ³	0,739

³ La densità della sostanza alla temperatura di ebollizione, $\rho_{l,Tb}$, serve per calcolare il volume molare ($V_{mol} = PM / \rho_{l,Tb}$).

Processi degradativi

Biodegradazione	
$T_{1/2,b} =$ Tempo di dimezzamento per biodegradazione [day]	
$k_{b0} =$ Costante biodegradazione del primo ordine [1/day] ⁴	4,62·10 ⁻³
$T_{0b} =$ Temperatura di riferimento per k_{b0} [°K]	293,15

⁴ Per la costante di biodegradazione può essere utilizzato l'approccio del secondo ordine dove la k_b viene stimata moltiplicando la densità di popolazione batterica attiva nei segmenti considerati, $P_{bac}(s)$ (in cells/ml), per una costante del secondo ordine tipica della sostanza, k_{b2} $k_b = k_{b2} \cdot P_{bac}(s)$. Il calcolo dovrà essere già effettuato nella compilazione del database, si riporta quindi k_b uguale per tutti segmenti. Una misura tipica stimata della popolazione batterica in acque naturali viene data nella relazione per la biodegradazione.

⁵ Il coefficiente di temperatura è uguale:

- 1,047 per $T \geq 19^\circ\text{C}$;
- $1,185 - 0,00729 \cdot T$ per $T \leq 19^\circ\text{C}$

Idrolisi	
$k_{h0} =$ Costante idrolisi [1/day]	
$T_{1/2,h} =$ Tempo di dimezzamento per idrolisi [day]	
$T_{0h} =$ Temperatura di riferimento per k_{h0} [°K]	
$E_h =$ Energia di attivazione per idrolisi [kcal/mole] ⁶	
$k_{H0} =$ Costante acida di idrolisi [l/(mole·day)]	
$k_{OH0} =$ Costante basica di idrolisi [l/(mole·day)]	

Idrolisi	
k_{N0} = Costante neutra di idrolisi [1/day]	
E_H = Energia di attivazione per idrolisi acida [kcal/mole]	
E_{OH} = Energia di attivazione per idrolisi basica [kcal/mole]	
E_N = Energia di attivazione per idrolisi neutra [kcal/mole]	

⁶ Avendo scelto di esprimere l'energia di attivazione in kcal/mole, nell'equazione di arrhenius la costante universale dei gas $R = 1,987 \cdot 10^{-3}$ kcal/(mole \cdot °K).

Fotolisi	
k_{ph0} = Costante fotolisi vicino alla superficie [1/day]	
$T_{1/2,ph}$ = Tempo di dimezzamento per fotolisi [day]	
I_0 = Radiazione solare totale per k_{ph0} [ly/day]	
D_0 = funzione di distribuzione della radianza superficiale [ad.]	
D = funzione di distribuzione della radianza [ad.] ⁷	
λ_{max} = lunghezza d'onda max. assorbimento della sostanza [nm]	

⁷ Valori tipici della funzione di distribuzione della radianza sono 1,4 ÷ 1,6.

Ossido – Riduzione	
k_{o0} = Costante ossidazione [1/day]	
k_{r0} = Costante riduzione [1/day]	

Adsorbimento	
$\log_{10} K_{ow}$ = Coeff. partizione ottanolo-acqua [ad.]	0,25
$\log_{10} K_{oc}$ = Coeff. partizione carbonio organico-acqua [ad.] ²	1,15
Correlazione $K_{oc} \div K_{ow}$ ($K_{oc} = A_0 + A_1 \cdot \log_{10} K_{ow}$)	$A_0 =$
	$A_1 =$

FORMATO FILE PARAMETRI AL CONTORNO

Nella tabella che segue sono riportate delle variabili da considerate come parametri al contorno, modificabili in funzione della simulazione da eseguire. Occupano un file a parte, commentato, che ne riporterà i valori nell'ordine stabilito Tali valori sono da considerare costanti su tutto il volume di acqua coinvolto dalla sostanza tossica che si disperde e il periodo di durata della simulazione.

Si riporta il valore 0 se la variabile è trascurabile.

pH	
m = Concentrazione solidi sospesi [mg/L]	
C_a = Concentrazione della sostanza in aria [mg/L]	
P = Pressione atmosferica [bar]	
f_{oc} = Frazione di carbonio organico [ad.]	
C_{PO_4} = Concentrazione di fosforo organico disciolto [μ g/L]	
DOC = Concentrazione carbonio organico disciolto [mg/L]	
C = Concentrazion clorofilla [mg/L]	

I parametri riportati di seguito dovranno essere inseriti direttamente all'interno del file di input *PIF.str* (vedi Allegato 4).

T_w = Temperatura acqua [$^{\circ}$ K]	
s = Salinità [‰, psu]	
h = Umidità aria [%]	
T_a = Temperatura aria [$^{\circ}$ K]	

DATABASE SOSTANZE – Modulo OIL

All'interno del modulo OIL è stato previsto un Database per i petroli che raccogliesse al suo interno i petroli d'interesse per l'utente e le loro proprietà chimico –fisiche. Gli oli vengono identificati da un numero sequenziale che permette al modello di individuare immediatamente, all'interno del database, il petrolio oggetto dello sversamento.

Sarà compito dell'utente, quindi, definire all'interno del file di input *PIF.str* (vedi Allegato 4) il numero sequenziale relativo al petrolio in esame.

FORMATO FILE PETROLI

Dovrà essere compilato un file di tipo .xls che raccoglie tutti i petroli in studio con le relative proprietà chimico-fisiche e le variabili che caratterizzano i fenomeni degradativi attesi.

Ogni proprietà deve comparire nel file secondo un prestabilito ordine corrispondente alla denominazione adottata per ciascuna e riportata nella prima riga. Questa riga, descrittiva, serve all'utente come riferimento per rendere il file più comprensivo e riporta anche l'unità di misura della proprietà che identifica.

Le prime due colonne devono contenere rispettivamente il numero sequenziale del petrolio e il nome dello stesso.

Nelle righe corrispondenti a ciascun petrolio, sotto la denominazione delle proprietà, devono essere riportati i valori numerici delle variabili specifiche per il petrolio. Quando la variabile è trascurabile, si riporta il valore 0.

Di seguito vengono specificate tutte le proprietà che compaiono nel file .xls, e riportati a titolo esemplificativo i valori numerici delle proprietà che caratterizzano

Identificativo sostanza

Numero sequenziale	1
Tipo petroli	Ekofisk

Proprietà chimico-fisiche del petrolio

ρ_{oil} = densità del petrolio [kg/m ³]	
V_M = Volume Molare [m ³ /mol]	
S_0 = Solubilità dell'olio puro [g/m ³]	
α = Costante di decadimento [1/s]	
K_d = coefficiente di trasferimento di massa per la dissoluzione [m/s]	
API = peso API [ad.]	
σ = Tensione superficiale del petrolio [kg · s ⁻²]	

FORMATO FILE PARAMETRI AL CONTORNO

Nella tabella che segue sono riportate delle variabili da considerare come parametri al contorno, modificabili in funzione della simulazione da eseguire.

I parametri riportati di seguito dovranno essere inseriti direttamente all'interno del file di input *PIF.str* (vedi Allegato 4).

Q_{oil} = massa di petrolio per particella [kg]	
T_w = Temperatura acqua [$^{\circ}$ K]	
T_a = Temperatura aria [$^{\circ}$ K]	
T_{oil} = Temperatura superficiale dell'olio [K]	
s = Salinità [‰, psu]	
h = Umidità aria [%]	