

# **CHIMICA AMBIENTALE**

CdL triennale in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente  
Pierluigi Barbieri

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

# Corso di Chimica ambientale

## *Un libro di testo*

Colin Baird, Michael Cann

### **Chimica ambientale**

Terza edizione italiana condotta sulla  
quinta edizione americana

A cura di Eudes Lanciotti, Massimo  
Stefani

2013

Pagine: 800 ISBN: 9788808173782

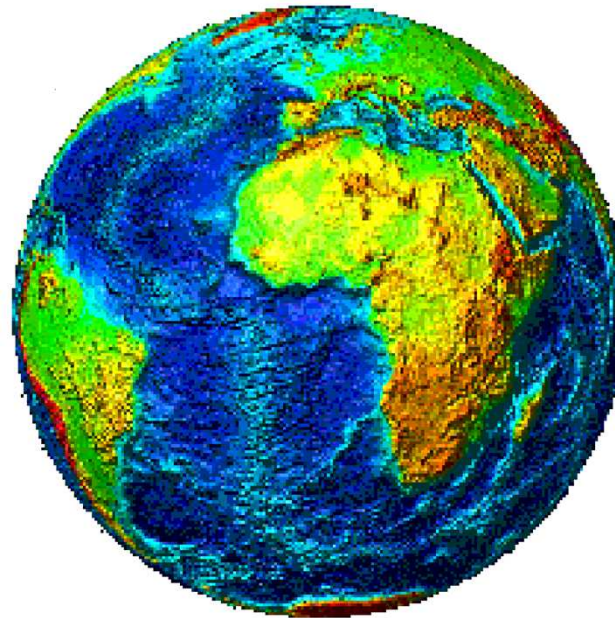


- <http://www.zanichelli.it/ricerca/prodotti/chimica-ambientale-baird-cann>

# Qual'è la definizione di Chimica dell'Ambiente?

**Ambiente** (am-bièn-te) s.m.

[...] L'insieme delle condizioni fisico-chimiche e biologiche che permettono e favoriscono la vita degli esseri viventi [...]

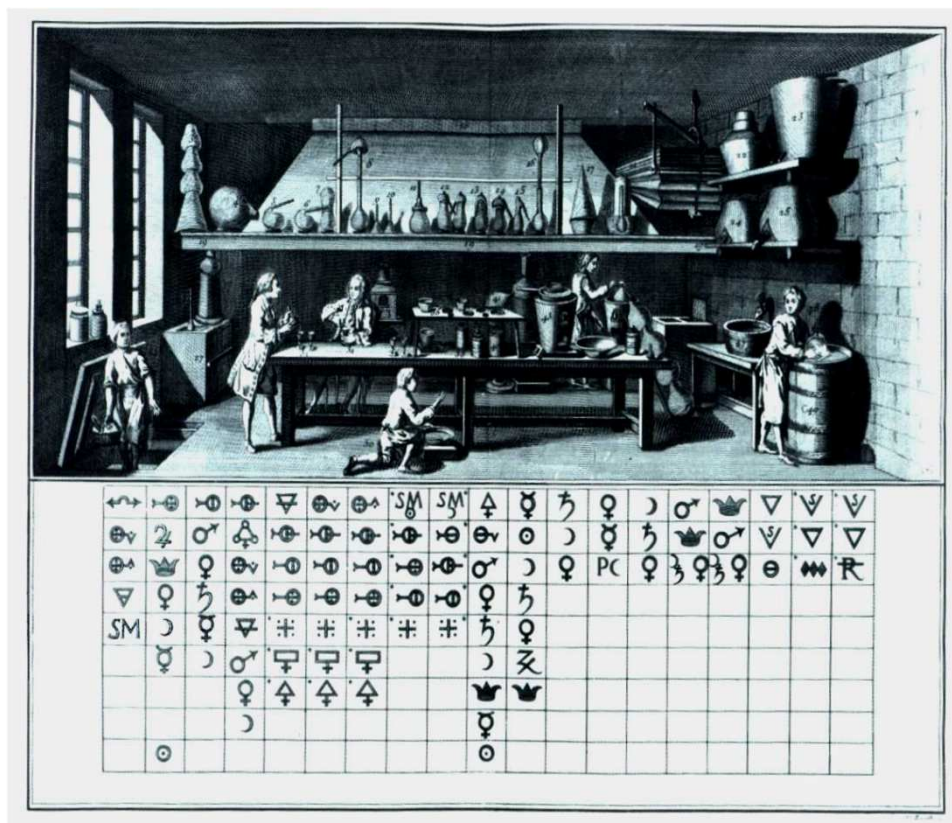


Si ringrazia  
Il prof. Ivano Vassura (UniBO)  
Per aver reso disponibili  
Alcune sue diapositive

# Qual'è la definizione di Chimica dell'Ambiente?

**Chimica** (chì-mi-ca) s.f.

Scienza che studia le proprietà, la struttura, la preparazione, la reattività, il riconoscimento e il dosaggio di tutte le sostanze sia naturali che artificiali, sia inorganiche che organiche



**La storia della chimica registra, in particolare nella seconda metà del XX secolo, un numero straordinario di successi con l'introduzione di migliaia di nuovi prodotti che hanno contribuito al miglioramento della qualità della vita...**

## ***OVERVIEW AND IMPORTANCE OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY***

**Environmental chemistry is a multidisciplinary study of chemical, biological, and integrated processes of the environment at large.** The natural environment includes components of air, water, soil and land, as well as biota found in those compartments. The man-made environment is represented by human settlements consisting of physical elements. The complex interactions that occur between the natural and physical environments are key to defining the broad definition of environmental chemistry, and vital for understanding the larger context of environmental science. Its scope is considerable, ultimately encompassing targeted areas of study including atmospheric chemistry, biogeochemistry, chemical toxicology, marine chemistry, soil and sediment chemistry, water chemistry, astrochemistry, fire chemistry, chemistry of energy, Earth and geochemistry, and climate change.

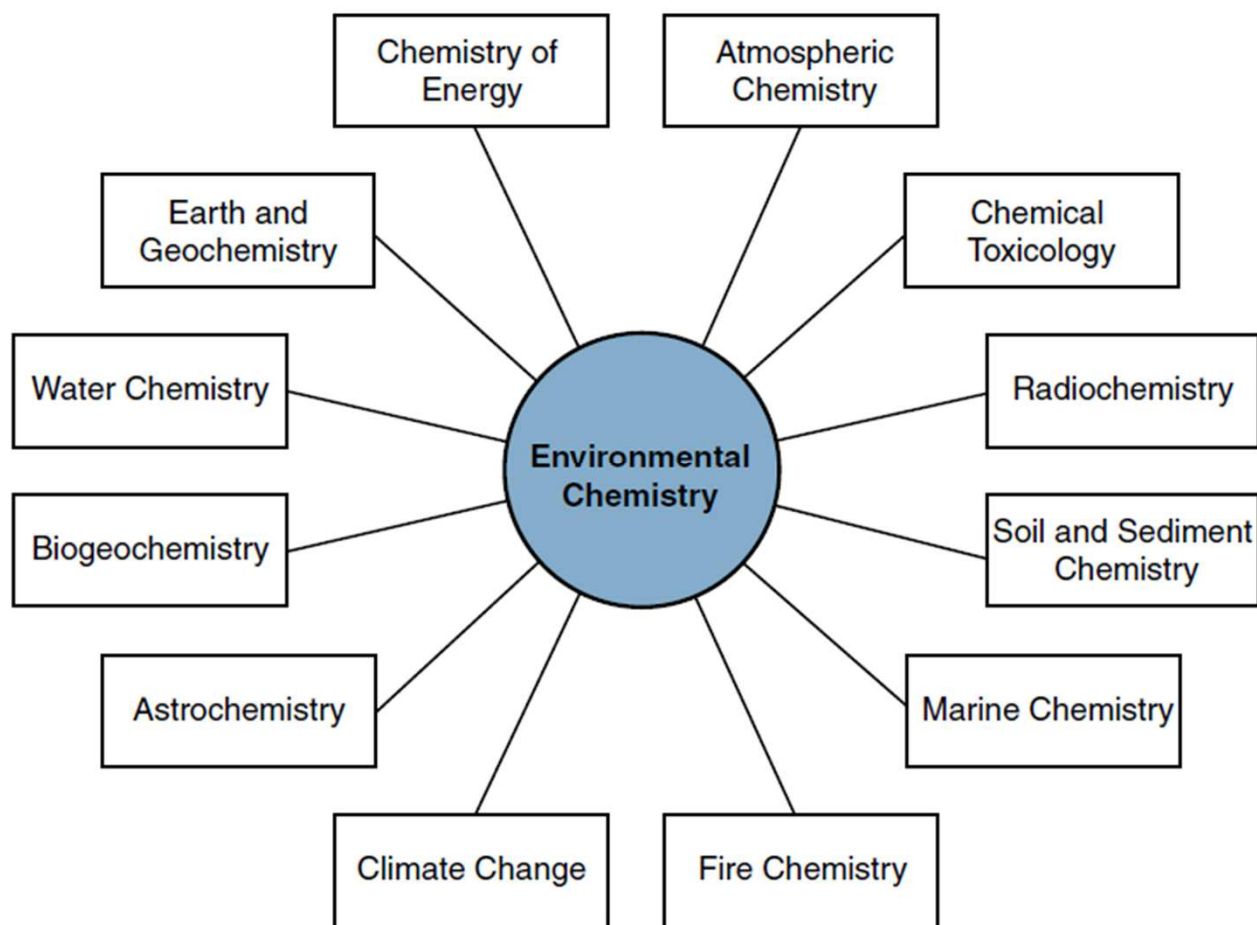
In order to gain a true understanding of the importance of environmental chemistry, and to foster knowledge on how living organisms interact with each other and their surroundings, **an integrated approach to facilitating links between the targeted areas above must be adopted.**

### **Key Concepts in Environmental Chemistry**

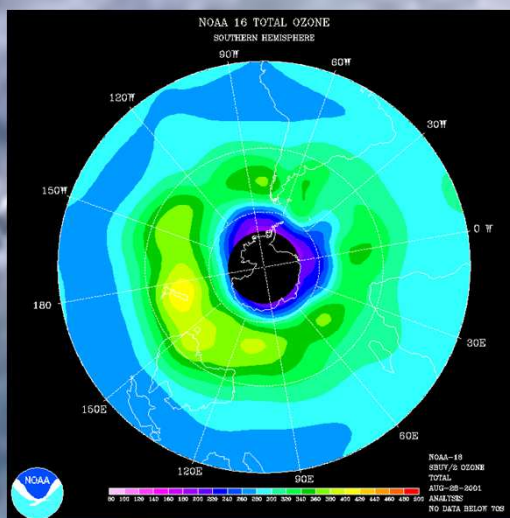
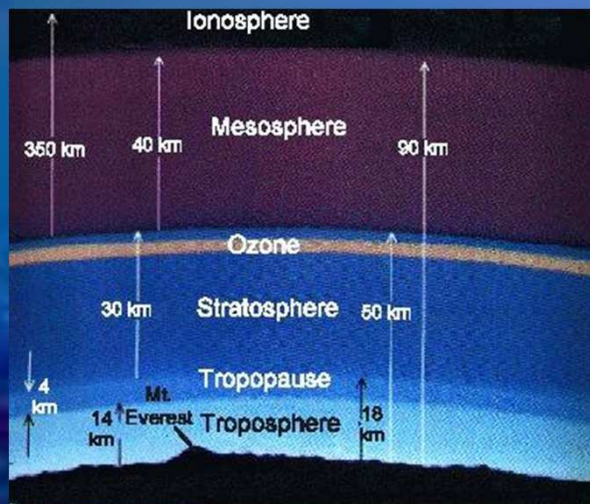
[Grady Hanrahan](#) Academic Press, 2012 - 365 pagine

# OVERVIEW AND IMPORTANCE OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

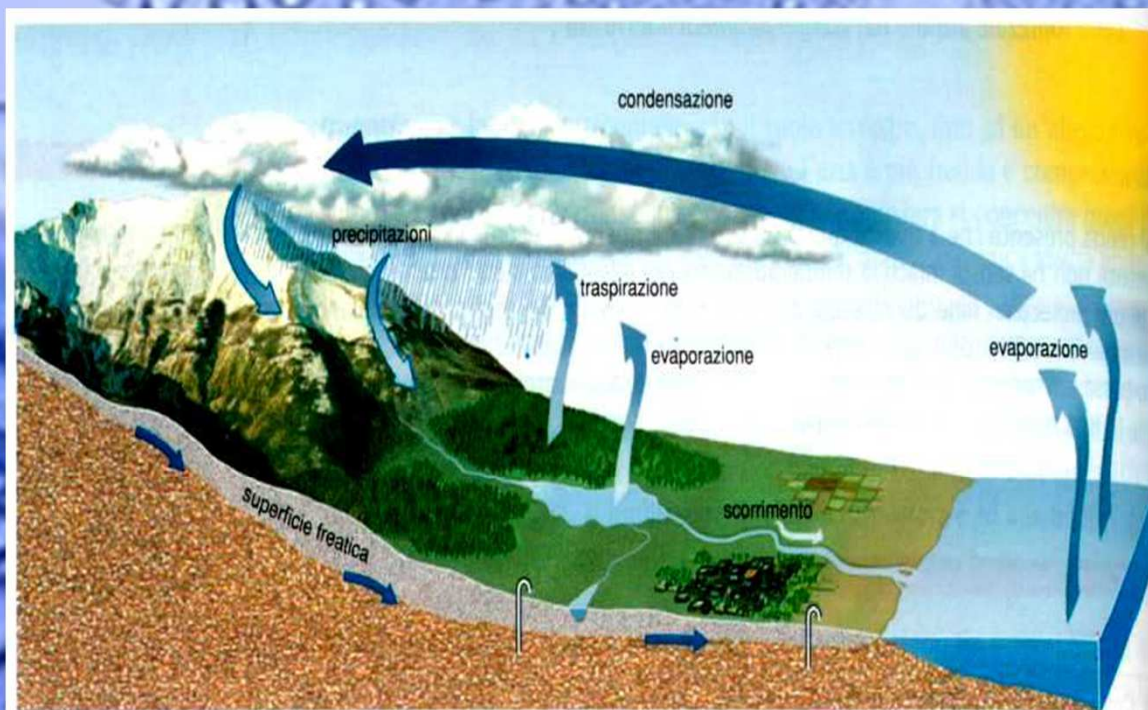
Environmental chemistry encompasses many targeted areas of specialization with each requiring an integrated approach to study.



# Chimica dell'atmosfera

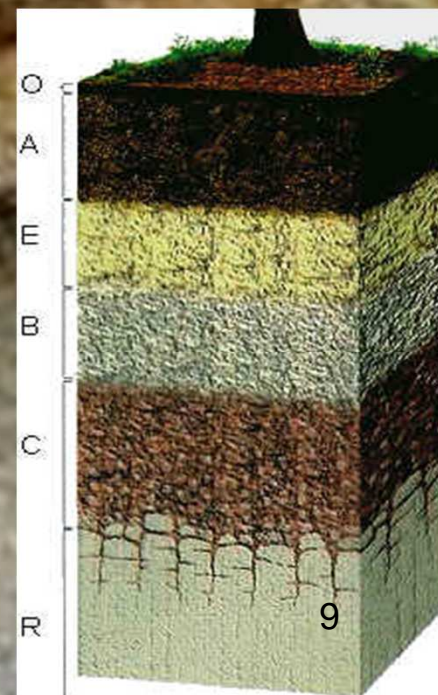
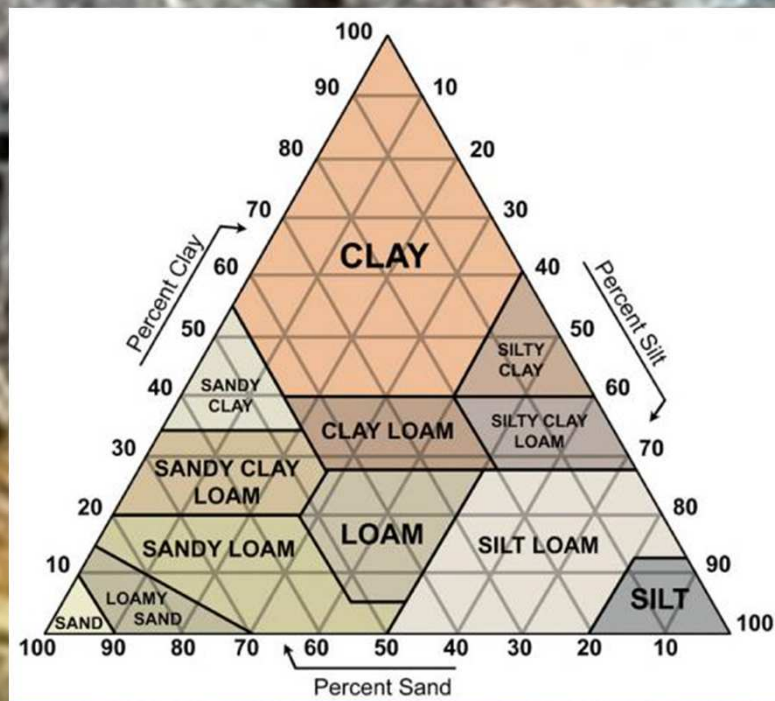


# Chimica dell'acqua





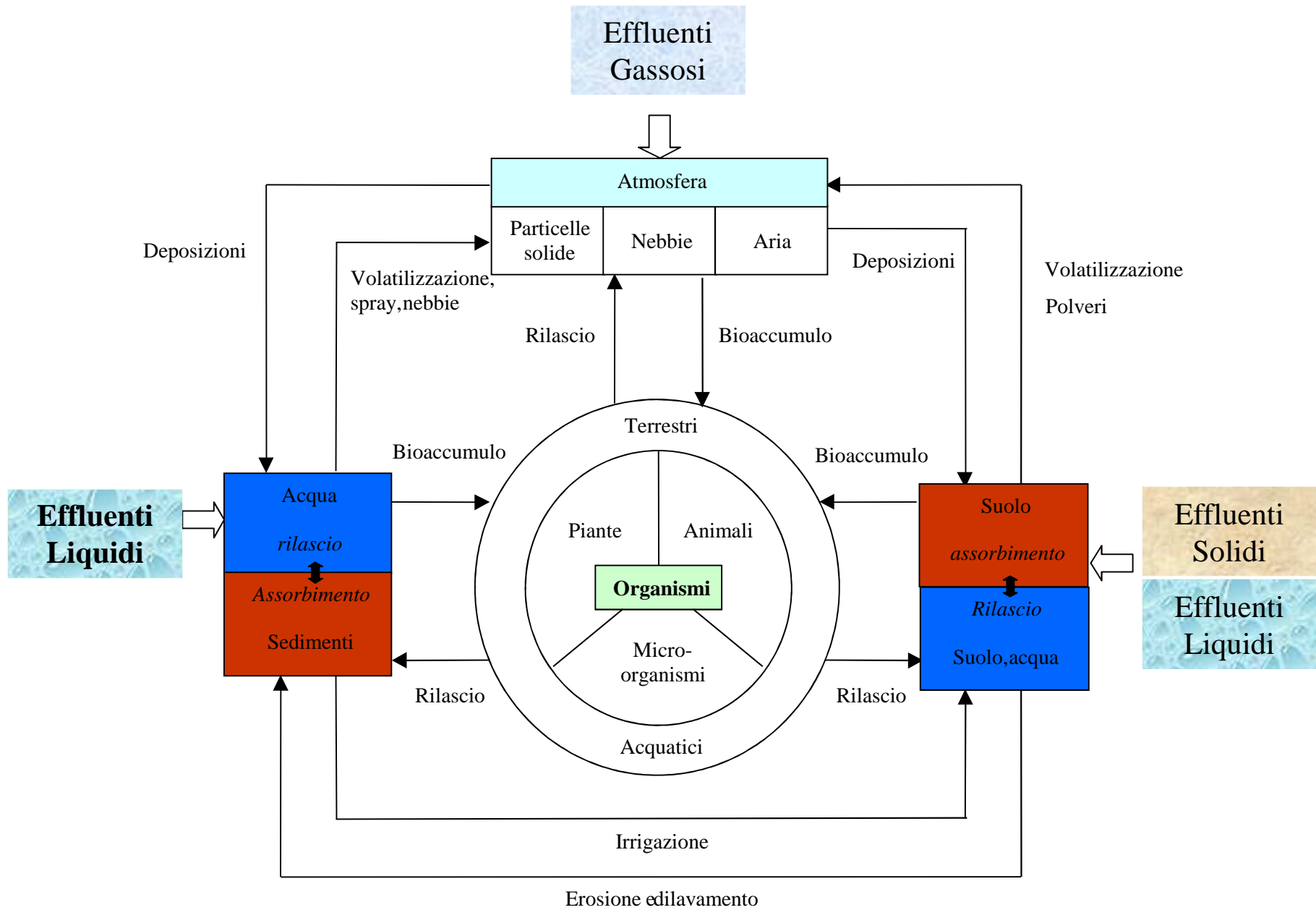
# Chimica del suolo



# OVERVIEW AND IMPORTANCE OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Environmental chemistry draws on a myriad of concepts from chemistry, biology, statistics, geology, and environmental science to assist in defining the sources, reactions, transport, effects, and fates of chemical species in various environmental matrices.





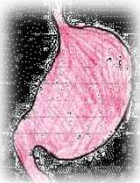
# Scenari di esposizione

L'esposizione umana a sostanze pericolose avviene **attraverso i vari compartimenti ambientali** per tre vie

**Inalazione**



**Ingestione**



**Assorbimento  
dermico**



# Inquinamento

## **Direttiva 96/51/CE**

### **INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPPC)**

Che ha come scopo è il raggiungimento di un elevato livello di protezione dell'ambiente nel suo complesso, definisce l'inquinamento come:

“l'introduzione diretta o indiretta, a seguito di attività umana, di sostanze, vibrazioni, calore o rumore nell'aria, nell'acqua o nel suolo, che potrebbero nuocere alla salute umana o alla qualità dell'ambiente, causare il deterioramento di beni materiali, oppure danni o perturbazioni a valori ricreativi dell'ambiente o ad altri suoi legittimi usi”

***Contaminante***: specie chimica che comporta una deviazione dalla normale composizione dell'ambiente, ma che non si classifica come inquinante fino a che non provoca un effetto dannoso.

***Inquinante***: una sostanza presente in grande quantità rispetto alla naturale concentrazione, come conseguenza di un'attività umana, e che ha un effetto dannoso per l'ambiente o verso qualcosa di valore in esso contenuto.

La Chimica Ambientale ha un ruolo rilevante nella caratterizzazione e nella riduzione degli Impatti ambientali:

$$I = P \times A \times T$$

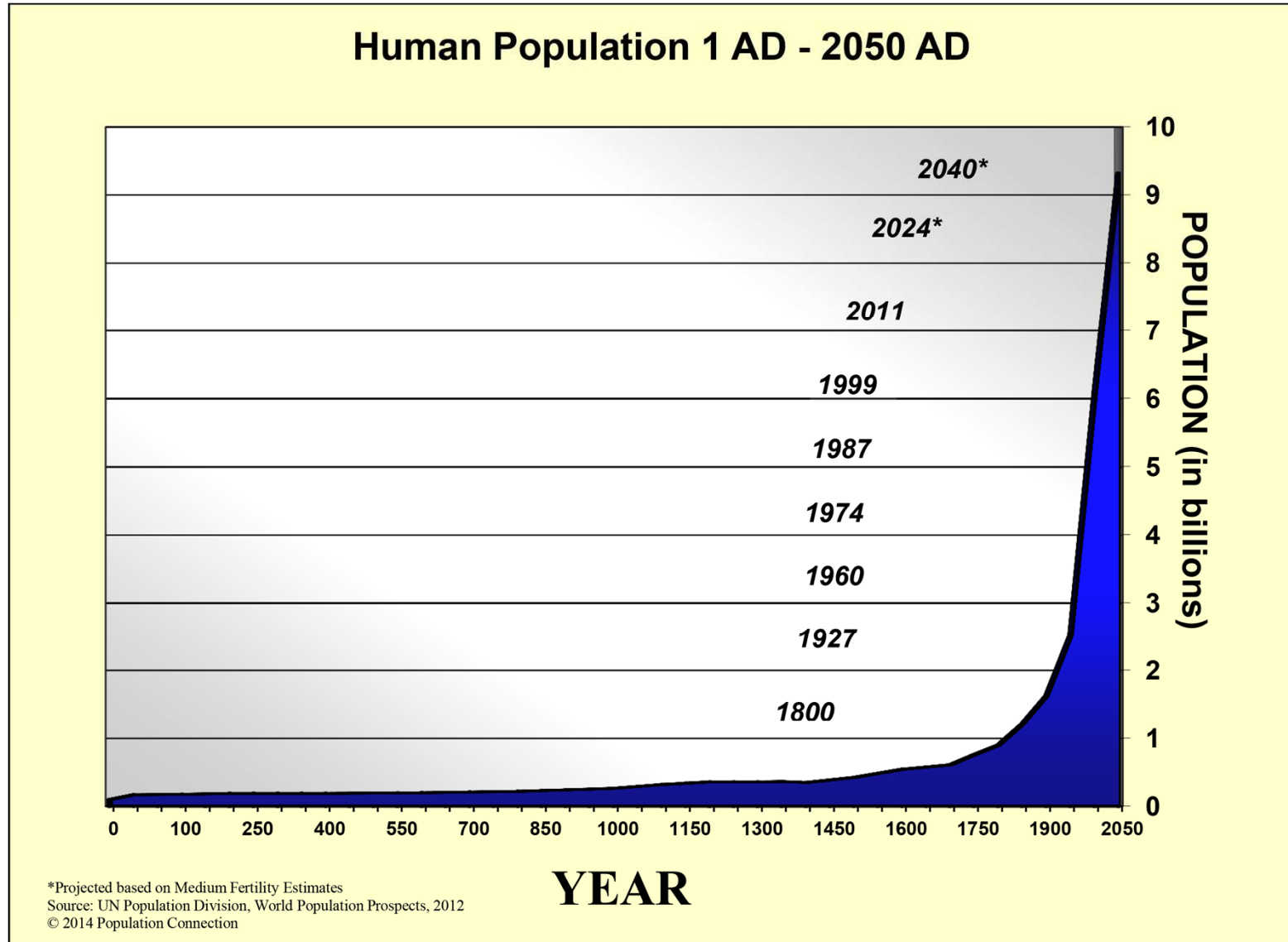
*Impatti*

*Popolazione*

*Consumo pro capite (affluenza)*

*Tecnologia*

# «La tempesta ambientale perfetta»

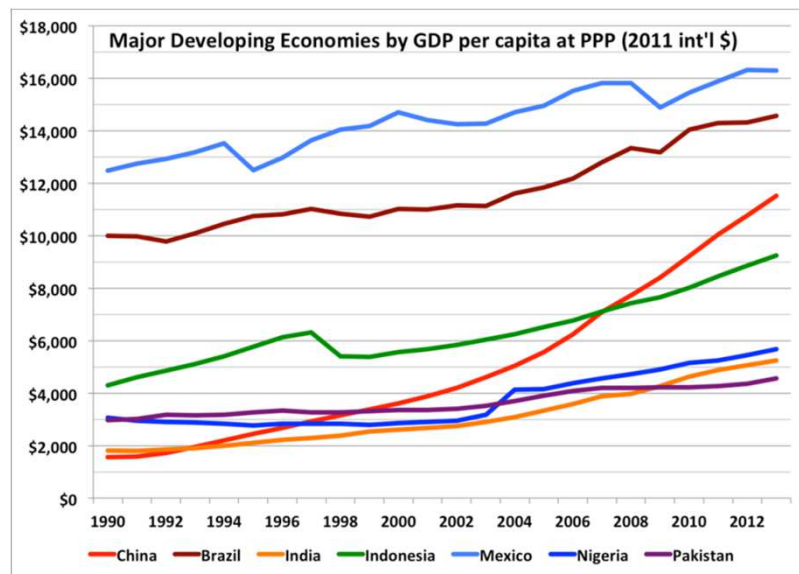


# Ogni giorno nascono 200.000 persone da sfamare, vestire, accudire

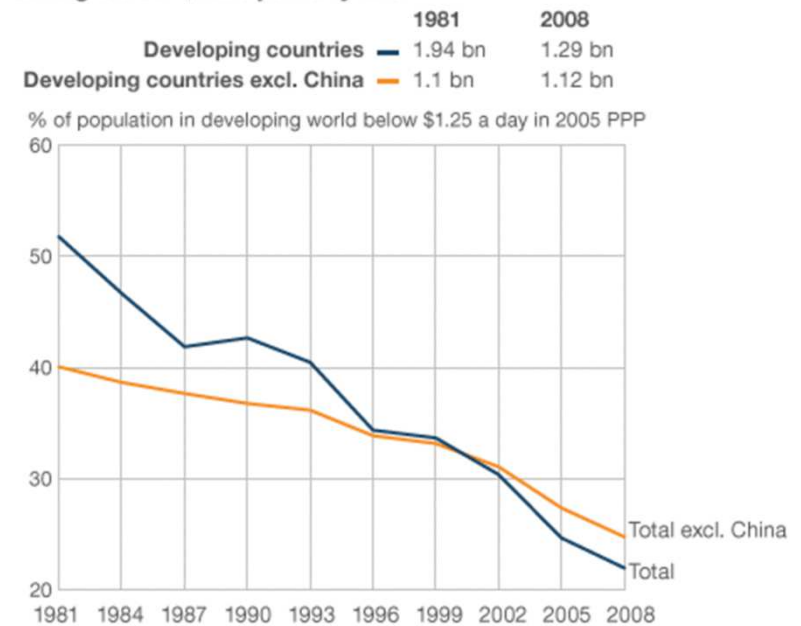
<http://www.worldometers.info/world-population/population-by-country/>

# Molte persone terribili condizioni di povertà, ma mai nella storia tanti han vissuto così bene

<http://www.bbc.com/news/magazine-17312819>



Living below \$1.25 poverty line



Source: World Bank



# Consumi e Produzione rifiuti dei paesi «occidentali/occidentalizzati»

Portano a consumo di risorse rinnovabili e non,  
e a produzione di inquinanti

**NON** sostenibili

Capacità portante dell'ambiente:... capacità di un [ambiente](#) e delle sue risorse di sostenere un certo numero di individui

- [https://it.wikipedia.org/wiki/Capacit%C3%A0\\_portante\\_dell%27ambiente](https://it.wikipedia.org/wiki/Capacit%C3%A0_portante_dell%27ambiente)

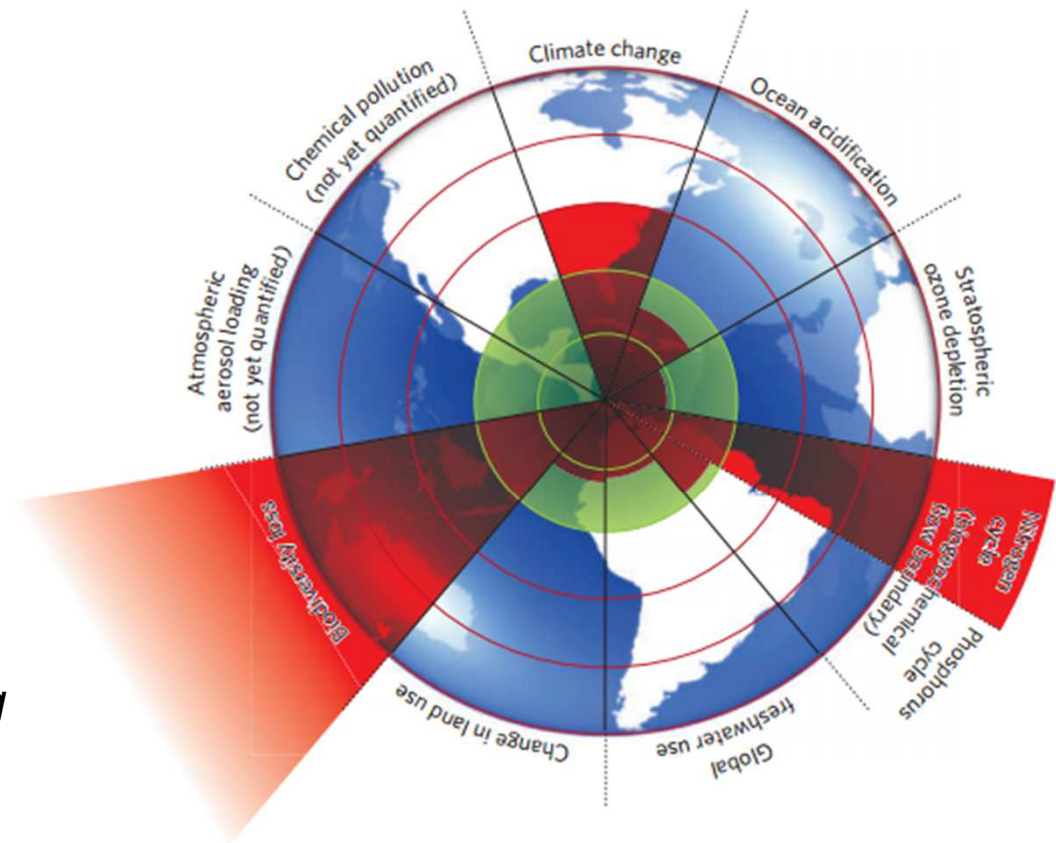
## ***Economic growth, carrying capacity, and the environment***

- Arrow, Kenneth; Bolin, Bert; Costanza, Robert; Dasgupta, Partha; et al. **Science** 268.5210 (Apr 28, 1995): 520

[http://www.sdu.dk/~media/Files/Om\\_SDU/Institutter/Miljo/fame/phd/jan11/Arrow\\_etal\\_Science\\_1995/Arrow\\_etal\\_Science\\_1995.pdf](http://www.sdu.dk/~media/Files/Om_SDU/Institutter/Miljo/fame/phd/jan11/Arrow_etal_Science_1995/Arrow_etal_Science_1995.pdf)

# A safe operating space for humanity

Rockström, J., W. Steffen, K. Noone, Å. Persson, F.S. Chapin, III, E.F. Lambin, T.M. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H.J. Schellnhuber, B. Nykvist, C.A. de Wit, T. Hughes, S. van der Leeuw, H. Rodhe, S. Sörlin, P.K. Snyder, R. Costanza, U. Svedin, M. Falkenmark, L. Karlberg, R.W. Corell, V.J. Fabry, J. Hansen, B. Walker, D. Liverman, K. Richardson, P. Crutzen, and J.A. Foley, 2009: *A safe operating space for humanity*. **Nature**, **461**, 472-475, doi:10.1038/461472a.

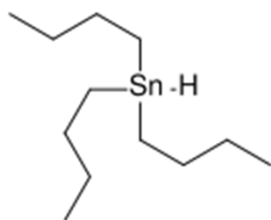


**Figure 1 | Beyond the boundary.** The inner green shading represents the proposed safe operating space for nine planetary systems. The red wedges represent an estimate of the current position for each variable. The boundaries in three systems (rate of biodiversity loss, climate change and human interference with the nitrogen cycle), have already been exceeded.

- [http://steadystate.org/wp-content/uploads/2009/12/Rockstrom\\_Nature\\_Boundaries.pdf](http://steadystate.org/wp-content/uploads/2009/12/Rockstrom_Nature_Boundaries.pdf)



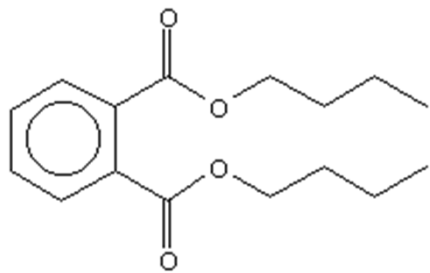
ILVA- Taranto 19



Imposex



Buco dell'Ozono



Interferenti endocrini



HF, Metalli pesanti



Fitotossicità,  
accumulo nell'ambiente<sup>23</sup>

# Rifiuti





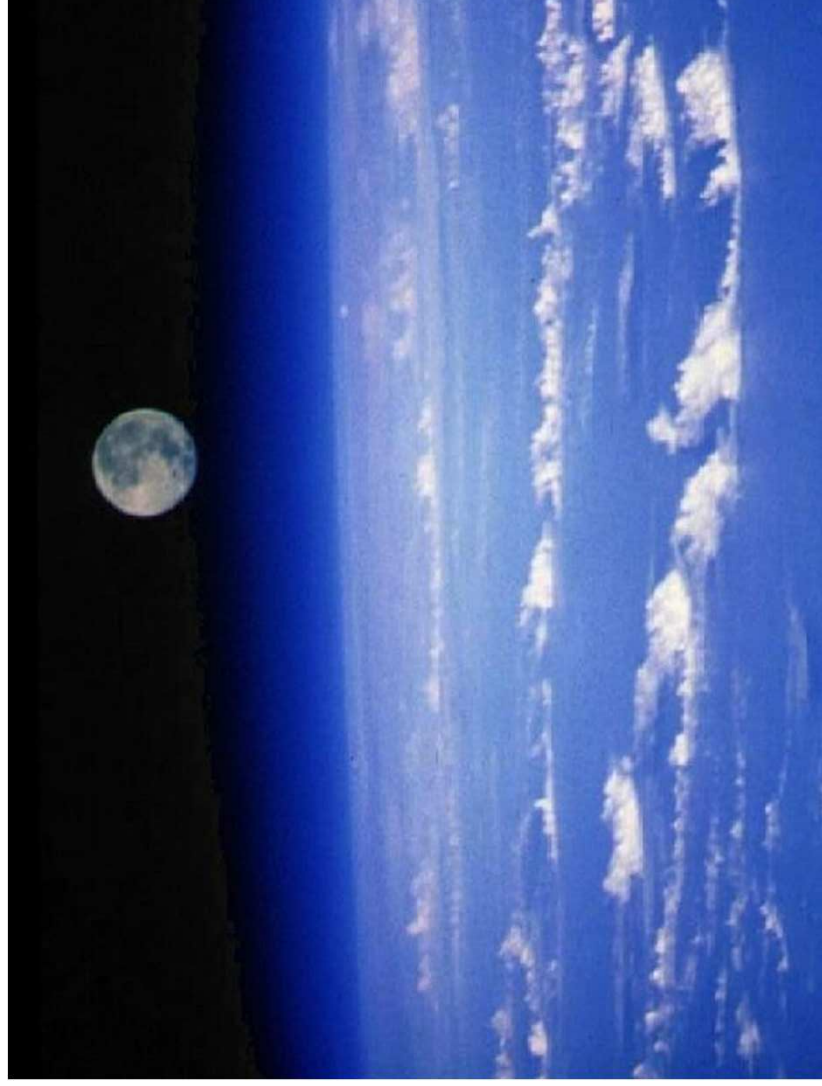


Calcolare l'impronta ecologica: [http://urizen-geography.nsm.du.edu/~psutton/Sutton\\_Courses/Geog\\_3890 Ecological Economics/SeminalEepapers/Wackernagel\\_Dissertation.pdf](http://urizen-geography.nsm.du.edu/~psutton/Sutton_Courses/Geog_3890_Ecological_Economics/SeminalEepapers/Wackernagel_Dissertation.pdf)

Anche criticata

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921800908003376>

# Chimica dell'atmosfera



Tracce di Ossigeno

Biossido di carbonio

Metano

Ammoniaca



# Ipotesi Gaia

(1979, James Lovelock, medico, biofisico e chimico inglese)

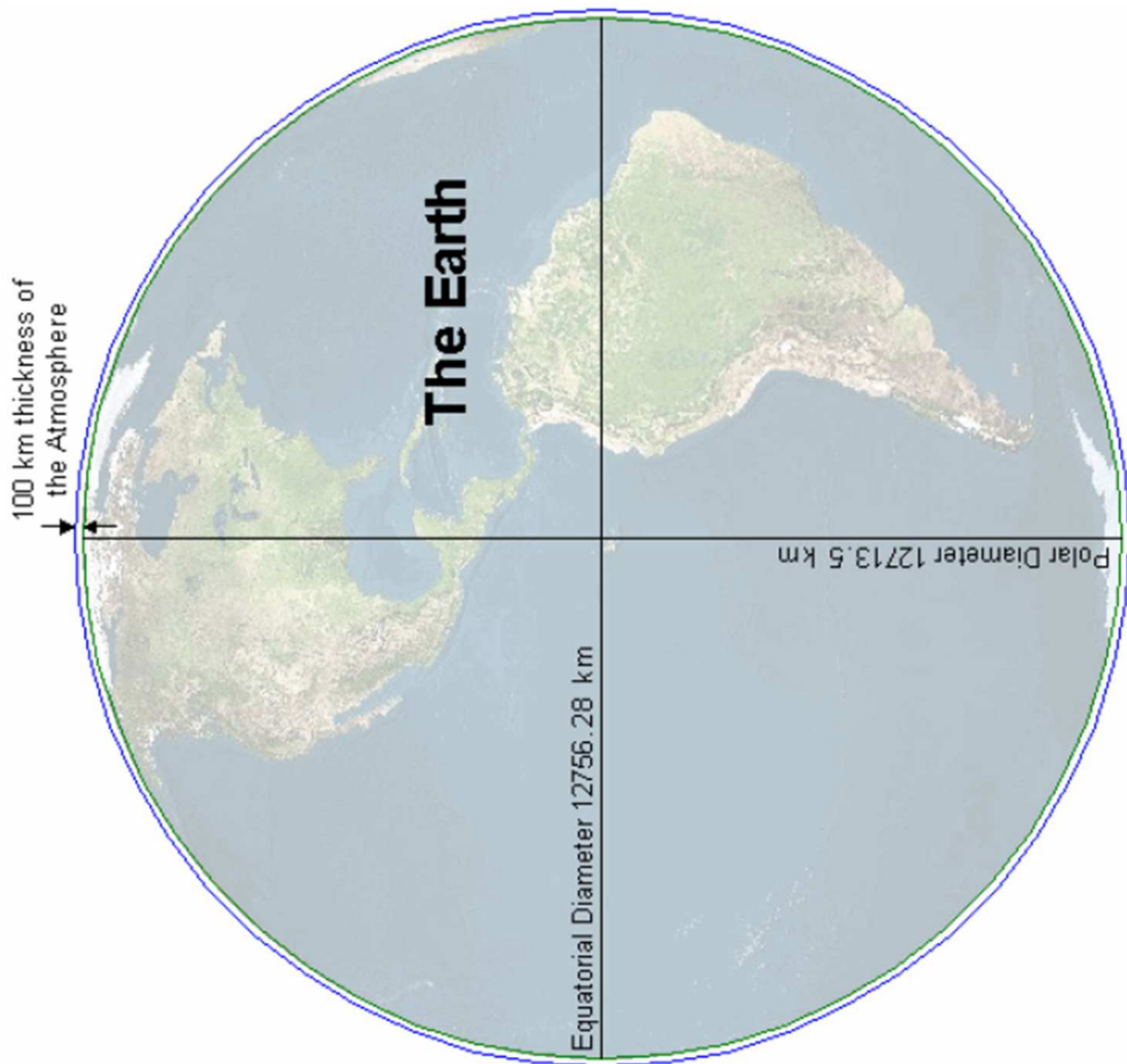
Gli organismi (spec. microrganismi) non solo si adattano all'ambiente fisico, ma la loro azione combinata negli ecosistemi produce un complicato sistema di controllo che mantiene condizioni favorevoli per la vita sulla terra.

Le condizioni uniche della terra, in particolare ciò che riguarda composizione atmosferica (alta % di ossigeno e bassa % di anidride carbonica) e condizioni in superficie (moderati valori di pH e temperatura), sono state determinate dall'attività tamponante delle prime forme di vita e poi di quelle più evolute.

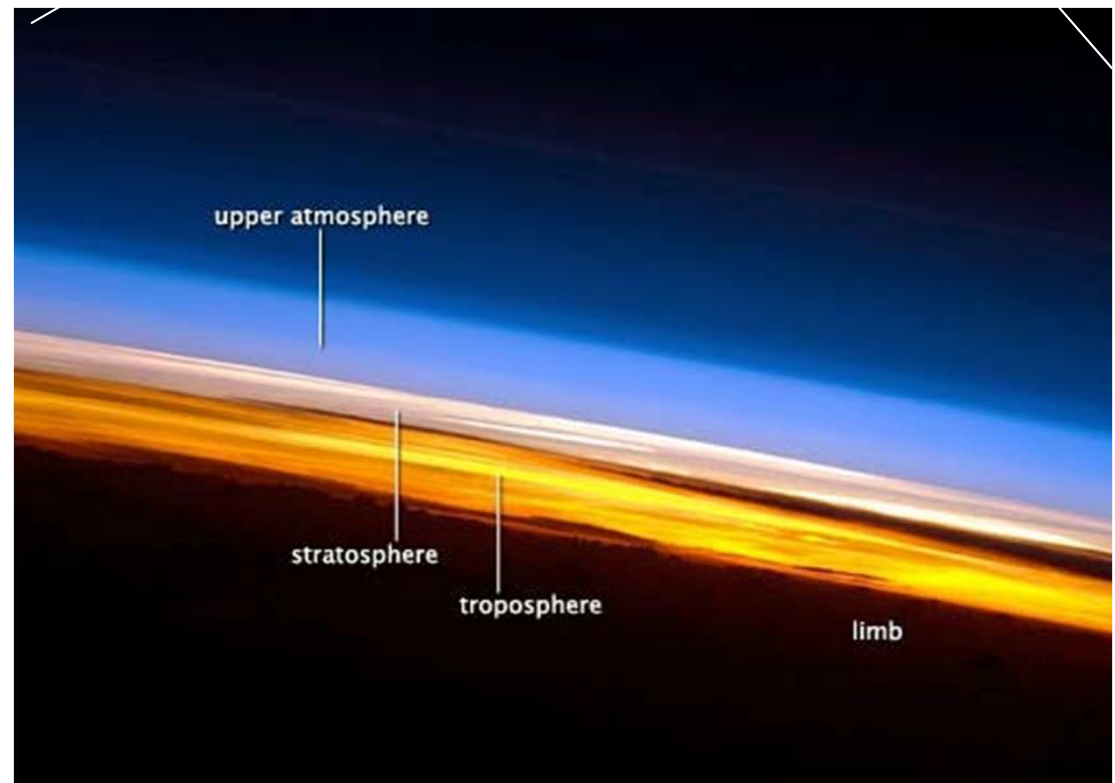
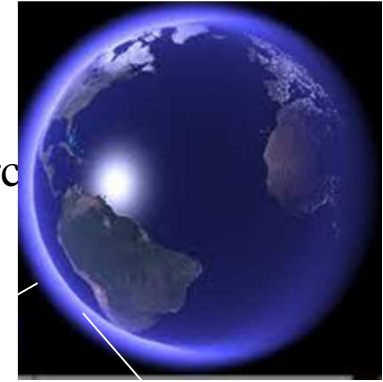
## Confronto delle condizioni atmosferiche e termiche di Marte, Venere ed un'ipotetica Terra priva di vita

Atmosfera	Marte	Venere	Terra senza vita
CO <sub>2</sub>	95 %	98 %	98 %
N <sub>2</sub>	2.7 %	1.9 %	1.9 %
O <sub>2</sub>	0.013	Tracce	Tracce
T superficie (°C)	- 53	477	290 ± 50

*Gaia* è per ora solo un'ipotesi difficilmente dimostrabile ma suggerisce l'importanza di scoprire e preservare gli equilibri e i sistemi tampone che consentono la vita.



Atmosfera: Involucro gassoso di varia composizione e natura, che circonda



## MIXING RATIO

Il *mixing ratio*  $CX$  di un gas X (chiamata anche *mole fraction*) è definita come il numero di moli di X per moli di aria. E' quindi espresso in moli/moli o v/v dato che il volume occupato da una mole di gas ideale è proporzionale al numero di moli.

Le pressioni nell'atmosfera sono sufficientemente basse da non discostarsi dalla legge dei gas perfetti per oltre l'1%

Il grosso vantaggio di questa unità di misura è quello di essere indipendente praticamente dalla pressione. Per cui rimane costante al cambiare della densità dell'aria.

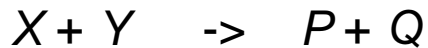
Il Mixing ratios di gas in tracce è espresso comunemente in *parti per milione in volume (ppmv o ppm)* *parti per bilione volume (ppbv o ppb)*, o *parti per trillione volume (pptv or ppt)*;  $1 \text{ ppmv} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ,  $1 \text{ ppbv} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$ , e  $1 \text{ pptv} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/mol}$ .



## NUMBER DENSITY

La densità di numero  $n_X$  di un gas X è definita come un numero di molecole X per unità di volume di aria. E' espressa comunemente come **numero di molecole per cm<sup>-3</sup>**.

Questa misura è critica per determinare le velocità di reazione in fase gassosa. Consideriamo ad esempio la reazione bimolecolare:

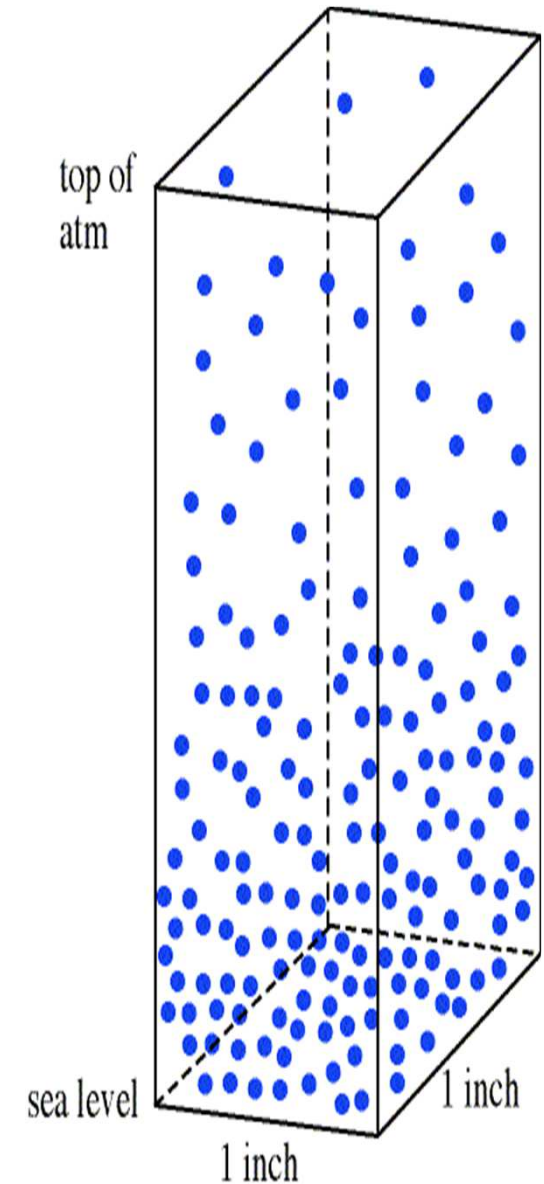


Il tasso di perdita di X sarà proporzionale alla frequenza delle collisioni che portano ad una reazione chimica.

La frequenza di collisione sarà proporzionale al prodotto delle densità di numero  $n_X n_Y$ :

Dove K è una costante e I paran  
concentrazioni. Generalmente, I  
reattività sono espressi in termini di densità di numero.

$$\frac{d}{dt}[X] = -k[X][Y]$$



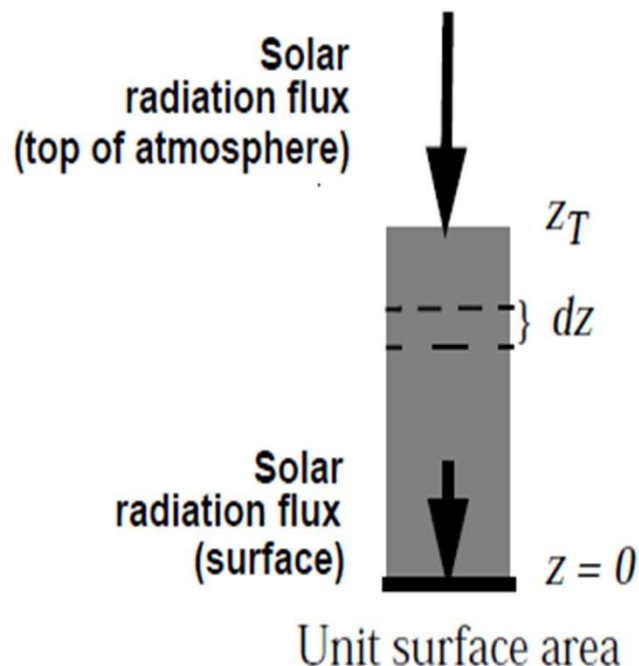


## ATMOSPHERIC COLUMN

Un'altra importante applicazione è misurare l'adsorbimento o lo scattering di un fascio di luce dovuto a un gas reattivo in atmosfera.

Il grado di adsorbimento o di scattering dipende dal numero di molecole di un gas rispetto un certo percorso e quindi della densità di numero del gas.

L'integrale del numero di densità su tutta l'altezza della colonna definisce la *atmospheric column* di X :



$$Column = \int_0^{z_T} n_X dz .$$

L'unità di misura sarà data dal numero di molecole su area.

## Realzione tra *Mixing ratio* e *number density*

Il numero di densità di un gas e il suo mixing ratio sono collegati dal numero di densità dell'aria.

$$nX = CXna$$

$$PV = NRT$$

$$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Il numero di densità dell'aria è collegato a  $N$  e  $V$

$$na = AvN/V \quad Av = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecole mol}^{-1} \text{ Numero di Avogadro.}$$

$$na = AvP/RT$$

$$nX = (AvP/RT)CX$$

*Da questa equazione si evince che  $nX$  non è conservato quando  $P$  o  $T$  cambiano.*

## PARTIAL PRESSURE

The *partial pressure*  $P_X$  of a gas  $X$  in a mixture of gases of total pressure  $P$  is defined as the pressure that would be exerted by the molecules of  $X$  if all the other gases were removed from the mixture. Dalton's law states that  $P_X$  is related to  $P$  by the mixing ratio  $C_X$  :

$$P_X = C_X P$$

For our applications,  $P$  is the total atmospheric pressure. Similarly, we use the ideal gas law to relate  $P_X$  to  $n_X$ :

$$P_X = (n_X / A_v) RT$$

The partial pressure of a gas measures the frequency of collisions of gas molecules with surfaces and therefore determines the exchange rate of molecules between the gas phase and a coexistent condensed phase. Concentrations of water vapor and other gases that are of most interest because of their phase changes are often given as partial pressures.

# Composizione dell'atmosfera secca

Componenti Principali (in volume percentuale) :

Azoto (78.08 %)

Ossigeno (20.95 %)

Componenti Secondari

argon (0.934 %)

biossido di carbonio (0.035 %)

Componenti in tracce < 0.002%

Neon ( $1.818 \cdot 10^{-3}$  %) elio ( $5.24 \cdot 10^{-4}$  %)

kripton ( $1.14 \cdot 10^{-4}$  %) metano ( $1.6 \cdot 10^{-4}$  %)

N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, Xe, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO.

- L'acqua sottoforma di vapore può contribuire fino ad oltre 1 %
- Alcuni valori tipici:
  - Atmosfera sopra aree marine tropicali:  $\approx 1,8$  %
  - Aria Polare  $\approx 0,1$  %
  - Aria stratosferica (30 Km) :  $\approx 0.01$  %

Gas in  
tracce in  
aria secca,  
% in  
volume

<i>Gas o specie</i>	<i>% in volume</i>	<i>Fonti principali</i>	<i>Processi di rimozione dall'atmosfera</i>
CH <sub>4</sub>	$1.6 \cdot 10^{-4}$	Biogenico	Fotochimico
CO	$\sim 1.2 \cdot 10^{-5}$	Fotochimico, antropogenico	Fotochimico
N <sub>2</sub> O	$3 \cdot 10^{-5}$	Biogenico	Fotochimico
NO <sub>x</sub>	$10^{-10} - 10^{-6}$	Fotochimico, fulmini, antropogenico	Fotochimico
HNO <sub>3</sub>	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotochimico	"Wash out"- precipitazioni
NH <sub>3</sub>	$10^{-8} - 10^{-7}$	Biogenico	Fotochimico, "wash out"- precipitazioni
H <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-5}$	Biogenico	Fotochimico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$10^{-8}$	Fotochimico	"Wash out"- precipitazioni
HO·	$10^{-10} - 10^{-12}$	Fotochimico	Fotochimico
HO <sub>2</sub> ·	$10^{-10} - 10^{-12}$	Fotochimico	Fotochimico
H <sub>2</sub> CO	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotochimico	Fotochimico
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$10^{-9} - 10^{-8}$	Antropogenico, biogenico	Fotochimico
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$10^{-8}$	Antropogenico, biogenico, fotochimico	Fotochimico
SO <sub>2</sub>	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	Antropogenico, fotochimico, vulcanico	Fotochimico
I <sub>2</sub>	0 - tracce	—	—
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	$2.8 \cdot 10^{-5}$	Antropogenico	Fotochimico
H <sub>3</sub> CCCl <sub>3</sub>	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	Antropogenico	Fotochimico

La presenza di alti livelli di inquinamento può dare luogo in ambito locale a significative variazioni di composizione delle componenti in tracce