

# **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**

# Ricordiamo: 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 %)** <https://www.youtube.com/watch?v=rEbE5fcnFVs>

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) :  $\approx 0.01$  %

# Stratificazione dell'atmosfera

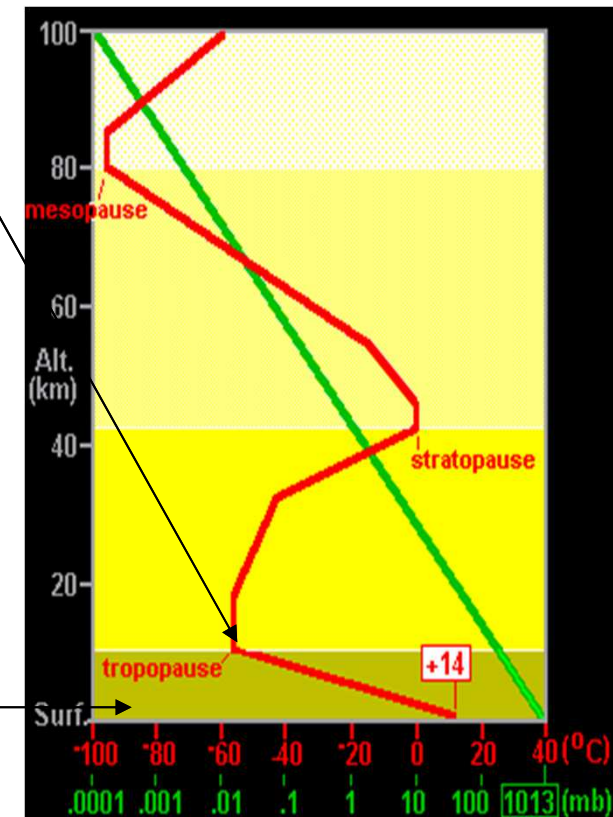
L'atmosfera è divisa in diversi strati sulla base della relazione tra temperatura/densità che risulta dalle interazioni tra processi fisici e fotochimici.

• **Tropopausa:** limite superiore della troposfera agisce da barriera che provoca **la condensazione dell'acqua a ghiaccio impedendo la foto-dissociazione negli strati superiori.**

• **Troposfera:** si estende dal livello del mare a 10-16 Km, caratterizzato da una **distribuzione omogenea dei gas maggiori a causa di un costante rimescolamento.** La temperatura diminuisce con l'allontanarsi dalla superficie radiante della terra. E' mediamente 15°C a livello del mare e -56°C nel limite superiore. La formazione delle nubi, evaporazione e precipitazioni comportano una **disomogeneità nella distribuzione dell'acqua.**

— Trend della **temperatura**

— Trend della **pressione**

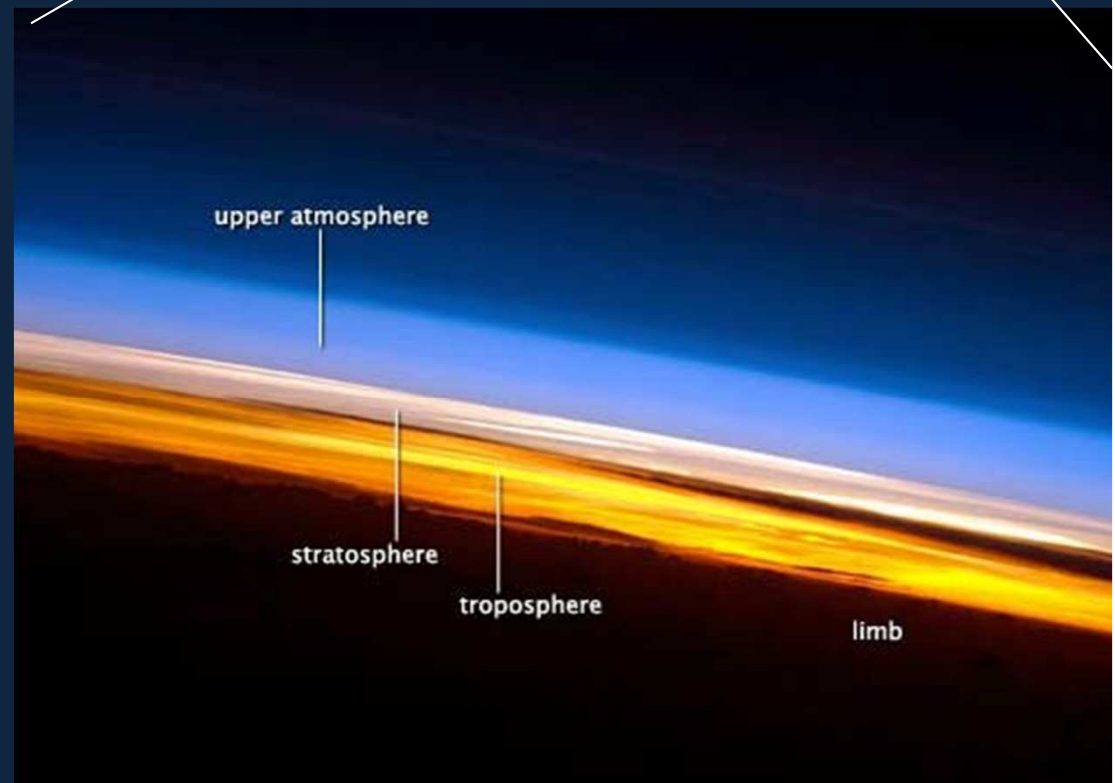


# Caratteristiche dell'atmosfera

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



- ↪ Filtro protettivo (assorbimento raggi cosmici, radiazioni solari);
- ↪ trasmette radiazioni tra 300-2500 nm (vicino UV, visibile, vicino IR) e tra 0.01-40 m (onde radio);
- ↪ riassorbe gran parte delle radiazioni infrarosse dalla terra, stabilizzandone la temperatura;
- ↪ fonte di CO<sub>2</sub> per fotosintesi e di O<sub>2</sub> per respirazione;
- ↪ fonte di N<sub>2</sub> per batteri fissatori;
- ↪ mezzo di trasporto dell'acqua da mare a terraferma (agisce come condensatore di un distillatore ad energia solare);
- ↪ scarica di specie inquinanti

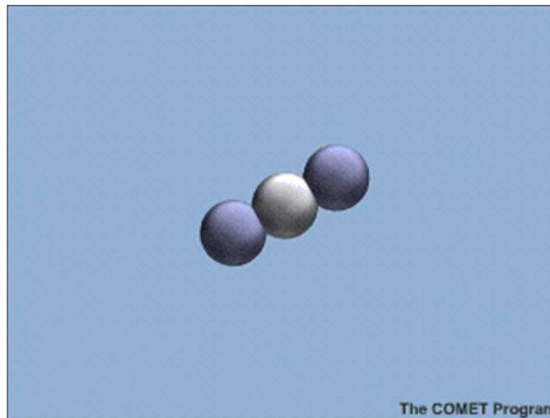


<https://www.youtube.com/watch?v=n4e5UPu1co0>

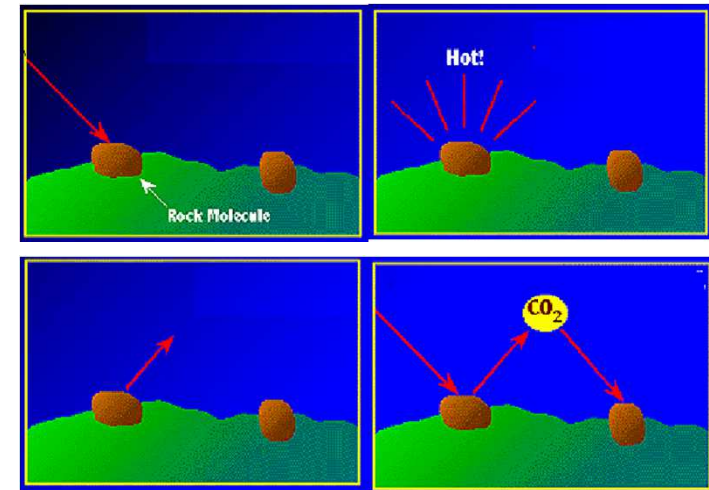
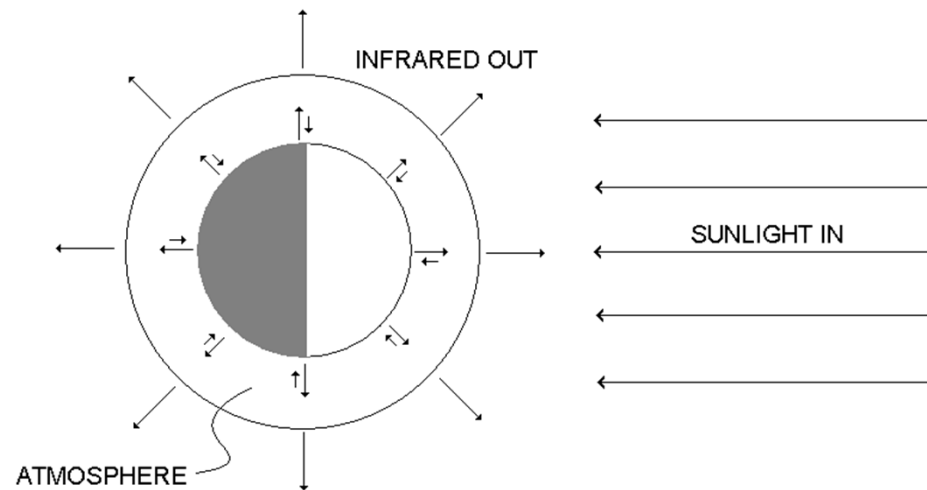
# *Effetto Serra*

## **Il meccanismo di base**

- Consideriamo un **semplice modello radiativo**, senza convezione, evaporazione e condensazione
- La radiazione solare scalda la superficie, che a sua volta scalda l'atmosfera
- L'atmosfera emette verso l'alto e verso il basso
- Il flusso infrarosso verso l'alto deve essere bilanciato non soltanto dal flusso in entrata dal sole ma anche quello infrarosso verso la terra
- La temperatura superficiale deve salire fin quando riesce a produrre una radiazione termica che bilancia il flusso termico solare



# Effetto Serra



L'atmosfera terrestre produce un **effetto serra naturale** di circa 34°C (se non ci fosse l'atmosfera la T media del pianeta sarebbe pari a -19°C).

Principale gas serra: **vapore d'acqua**, i cui livelli in atmosfera sono determinati dall'equilibrio naturale tra *evaporazione* e *precipitazioni* e non sono direttamente influenzati dalle attività umane.

## L'acqua in atmosfera

- ✓ Range in troposfera: 1-3% in volume (valore medio ~ 1%); diminuisce all'aumentare dell'altitudine
- ✓ Vapore acqueo assorbe radiazione IR più di CO<sub>2</sub>.
- ✓ Nuvole formate da vapore acqueo riflettono la luce del sole producendo abbassamento della temperatura.
- ✓ Di notte agisce come una "coperta" trattenendo il calore.
- ✓ Fortemente coinvolta nei trasferimenti di energia atmosferici.
- ✓ Coinvolta in molte reazioni (fotochimiche, acido-base, ecc)
- ✓ Può ridurre la visibilità formando particelle di aerosol ed interagire con gli inquinanti sia gassosi che allo stato solido.
- ✓ In stratosfera viene prodotta da ossidazione fotochimica del metano (la tropopausa è una barriera per il movimento dalla troposfera):



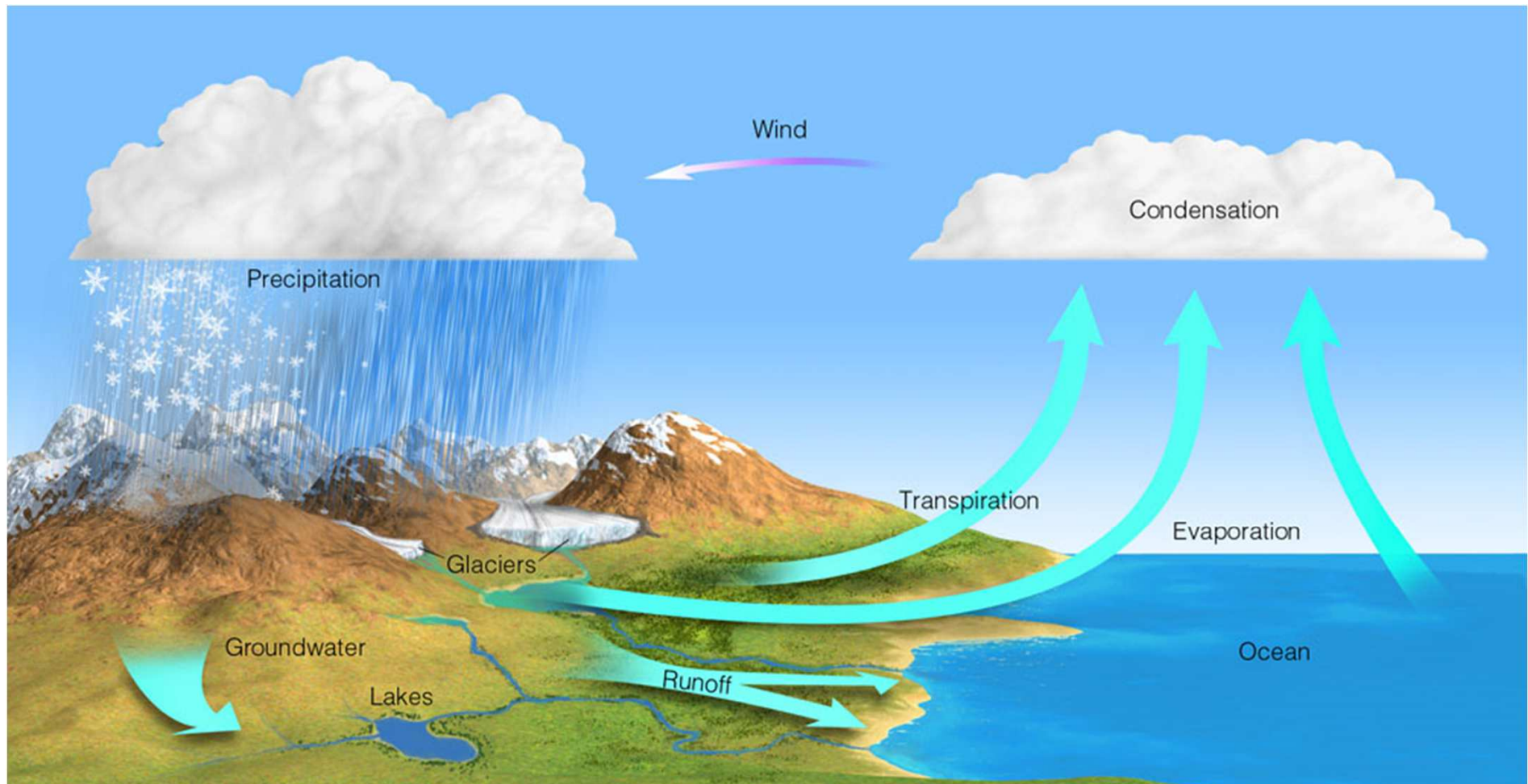
- ✓ È fonte del radicale idrossilico in stratosfera:  $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}$



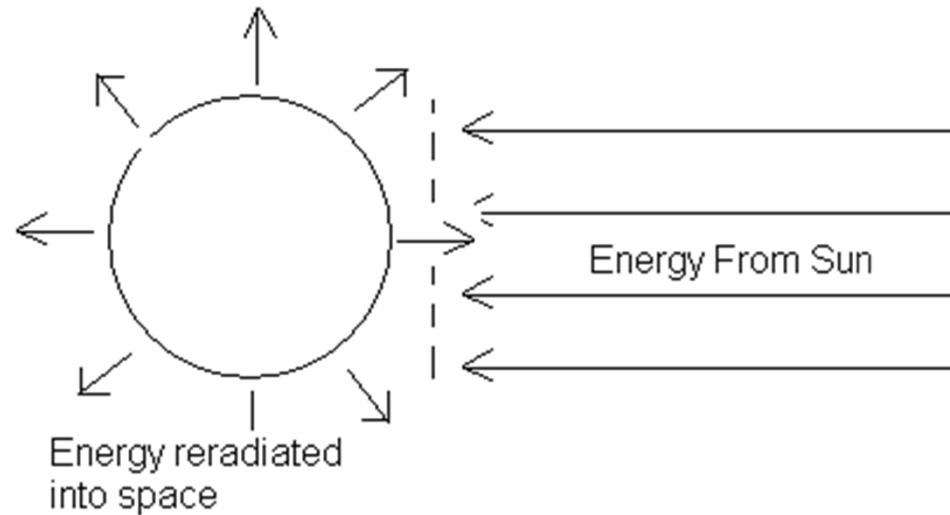
# Circolazione dell'acqua in atmosfera

- evaporazione
  - condensazione
  - precipitazione
  - ciclo idrologico
- 
- La quantità totale di acqua contenuta in atmosfera equivale alla quantità di pioggia sulla superficie terrestre misurabile in 1 settimana

# Circolazione dell'acqua in atmosfera



## Bilanci di energia nell'atmosfera



La legge di Stefan-Boltzmann, che l'energia (per secondo) irradiata da un corpo nero (oggetto ideale che assorbe radiazione e.m. incidente senza rifletterla) è proporzionale alla quarta potenza della sua temperatura

$$U = \sigma T^4$$

dove U è l'energia irradiata dall'unità di superficie nell'unità di tempo, T la temperatura assoluta espressa in Kelvin e  $\sigma$  è la costante di Stefan-Boltzmann che vale:  $5.66 \cdot 10^{-8} \text{ Watt m}^{-2}\text{K}^{-4}$

La legge, in questo enunciato, è valida solo per corpi neri ideali.

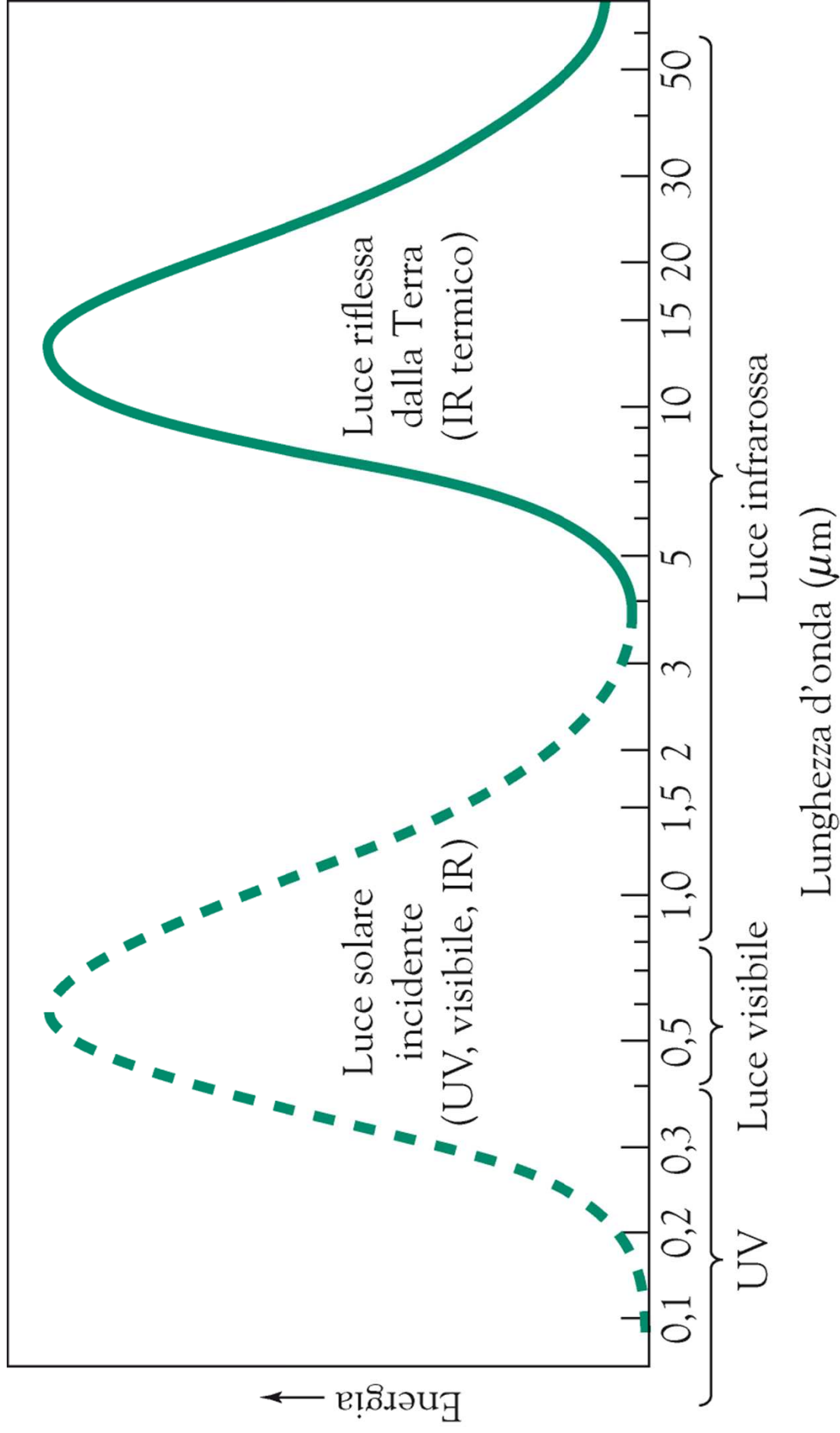
Quantità di energia proveniente dal Sole che incide perpendicolarmente su superficie posta a limite dell'atmosfera è circa  $1367 \text{ W/m}^2$  (costante solare)

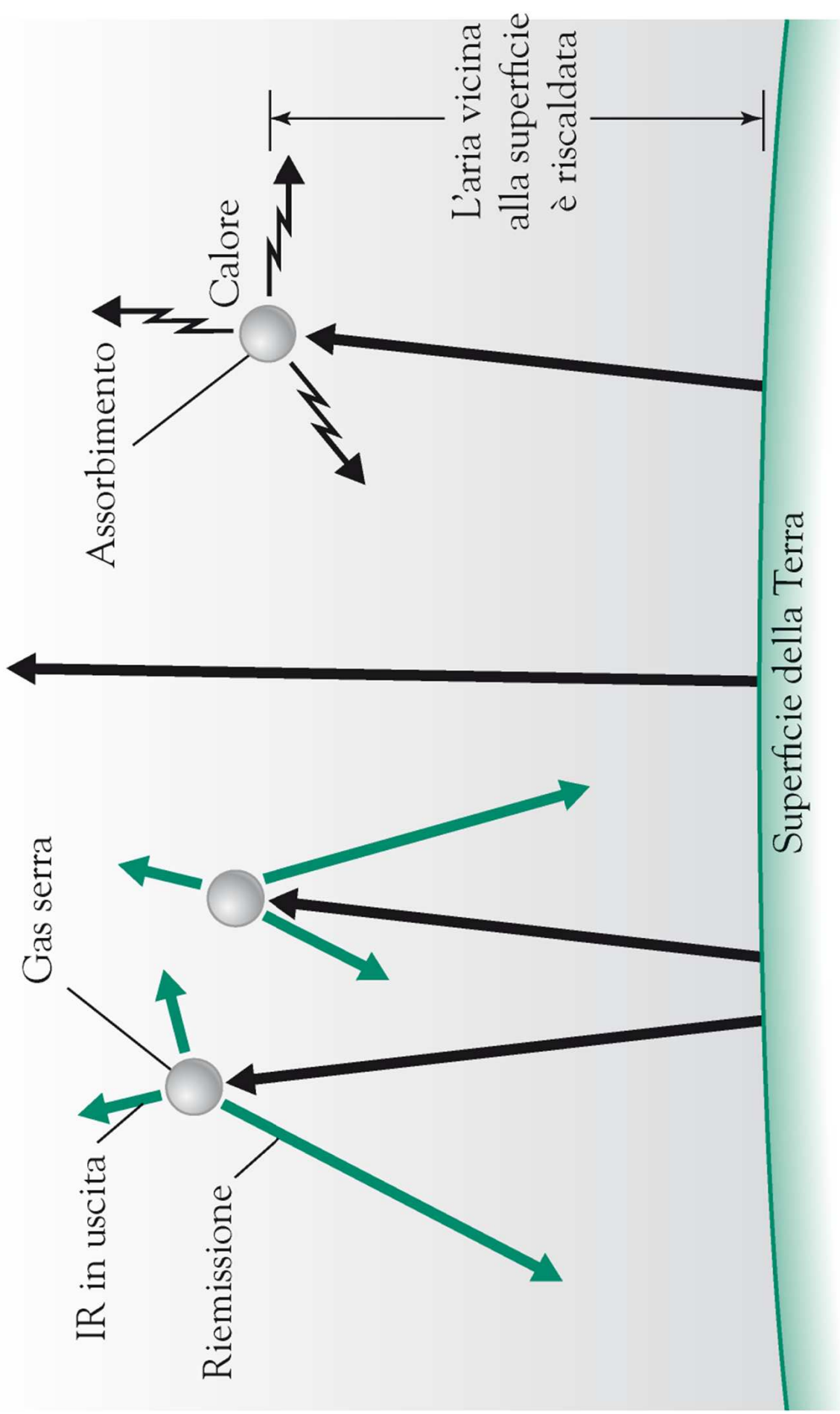
Energia si ridistribuisce su sfera con superficie pari a 4 volte la superficie su cui incide la radiazione solare  $4 \pi R_T^2$

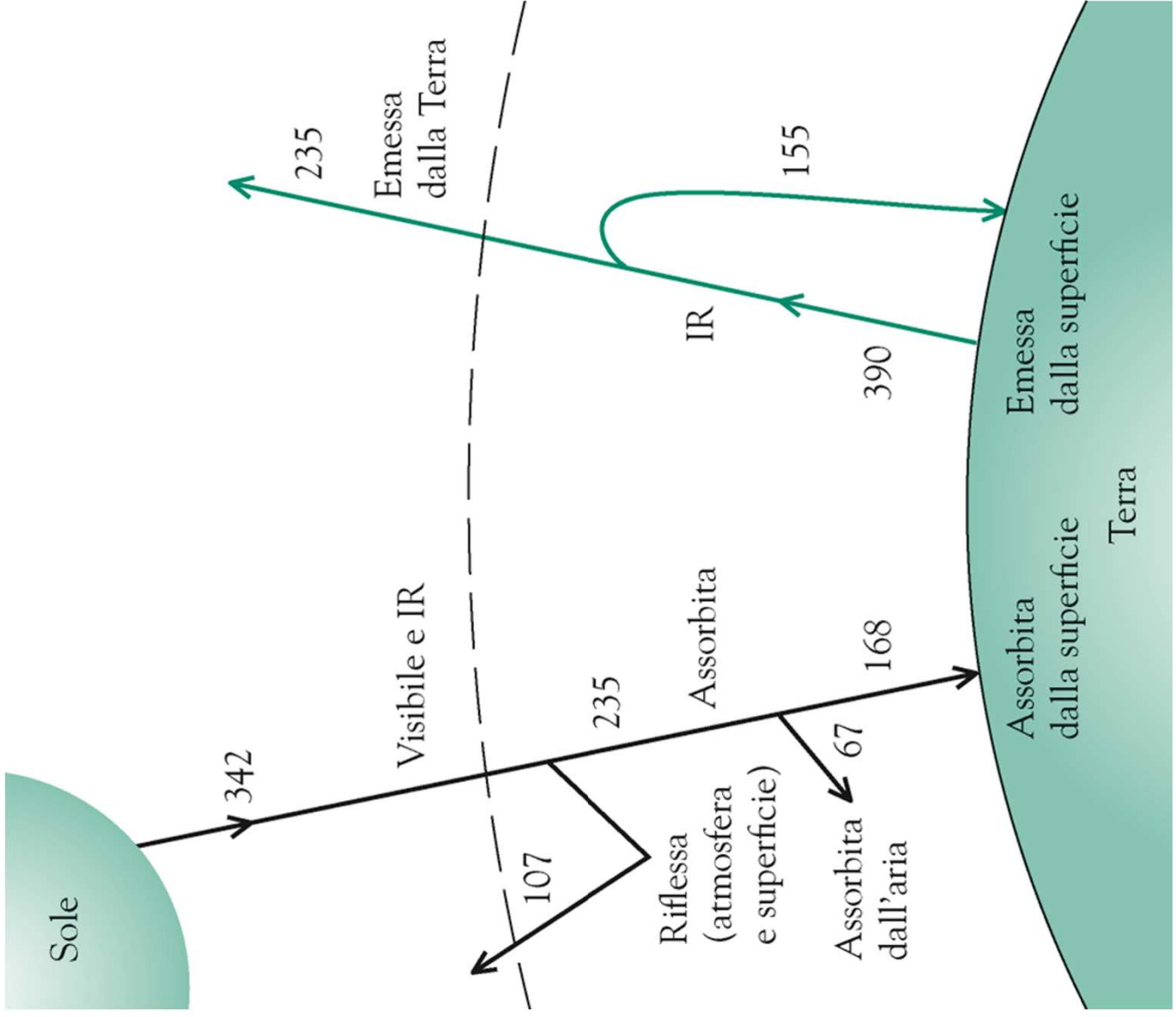
$$\frac{S}{4} = \sigma T^4 \quad 342 \text{ watts/m}^2 \text{ (in arrivo)}$$

$$(1-A) \frac{S}{4} = \sigma T^4 \quad 235 \text{ watts/m}^2 \text{ (assorbiti)}$$

$A = \text{Albedo planetario} - \text{Circa } 31\%$

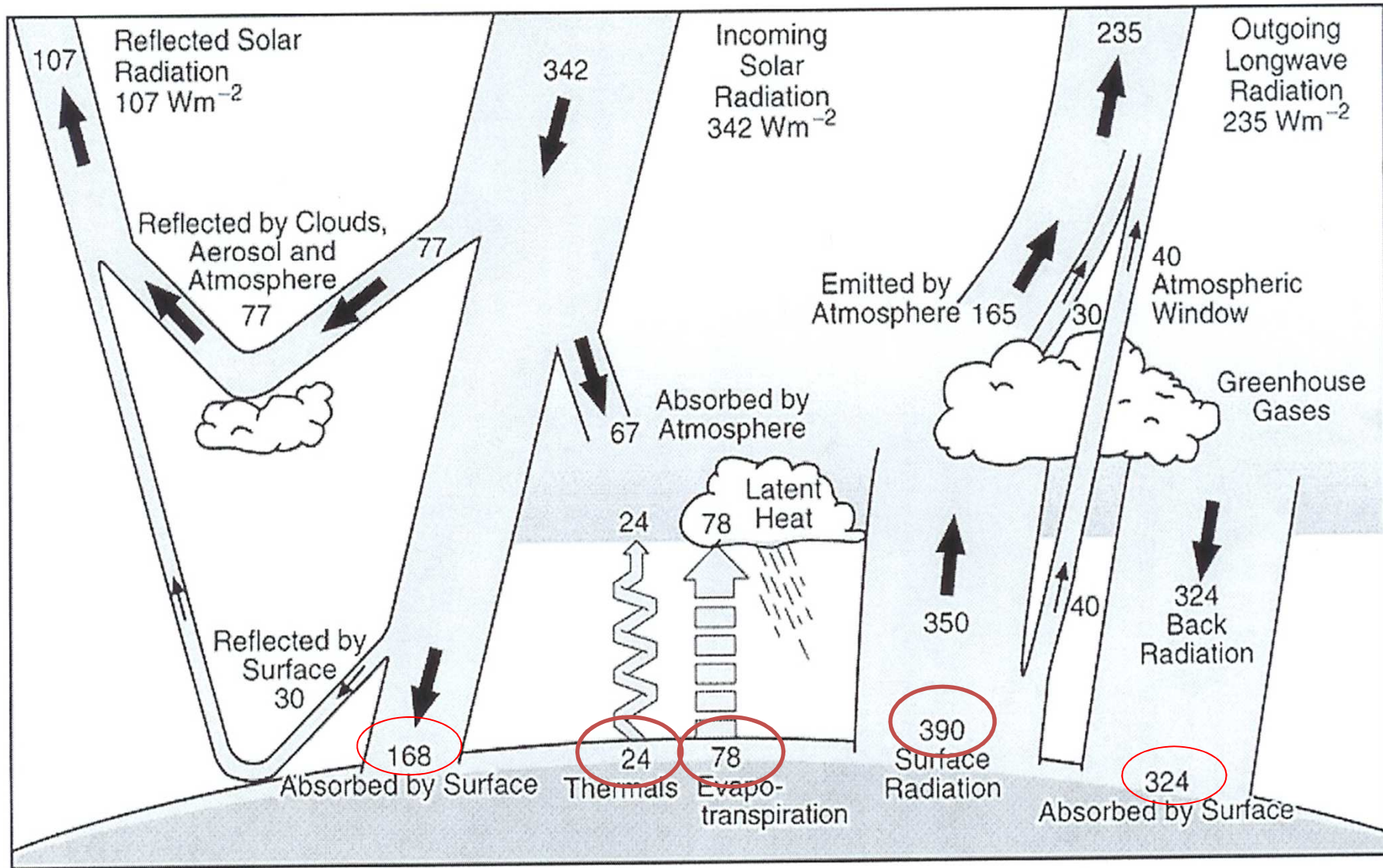




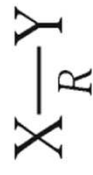




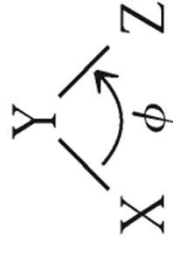
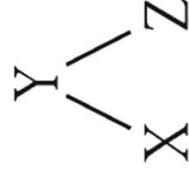
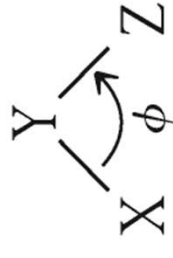
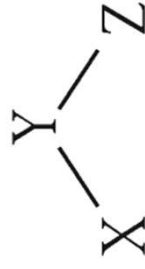
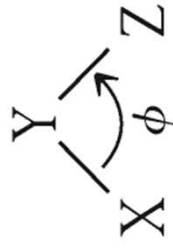
# Bilanci di energia nell'atmosfera



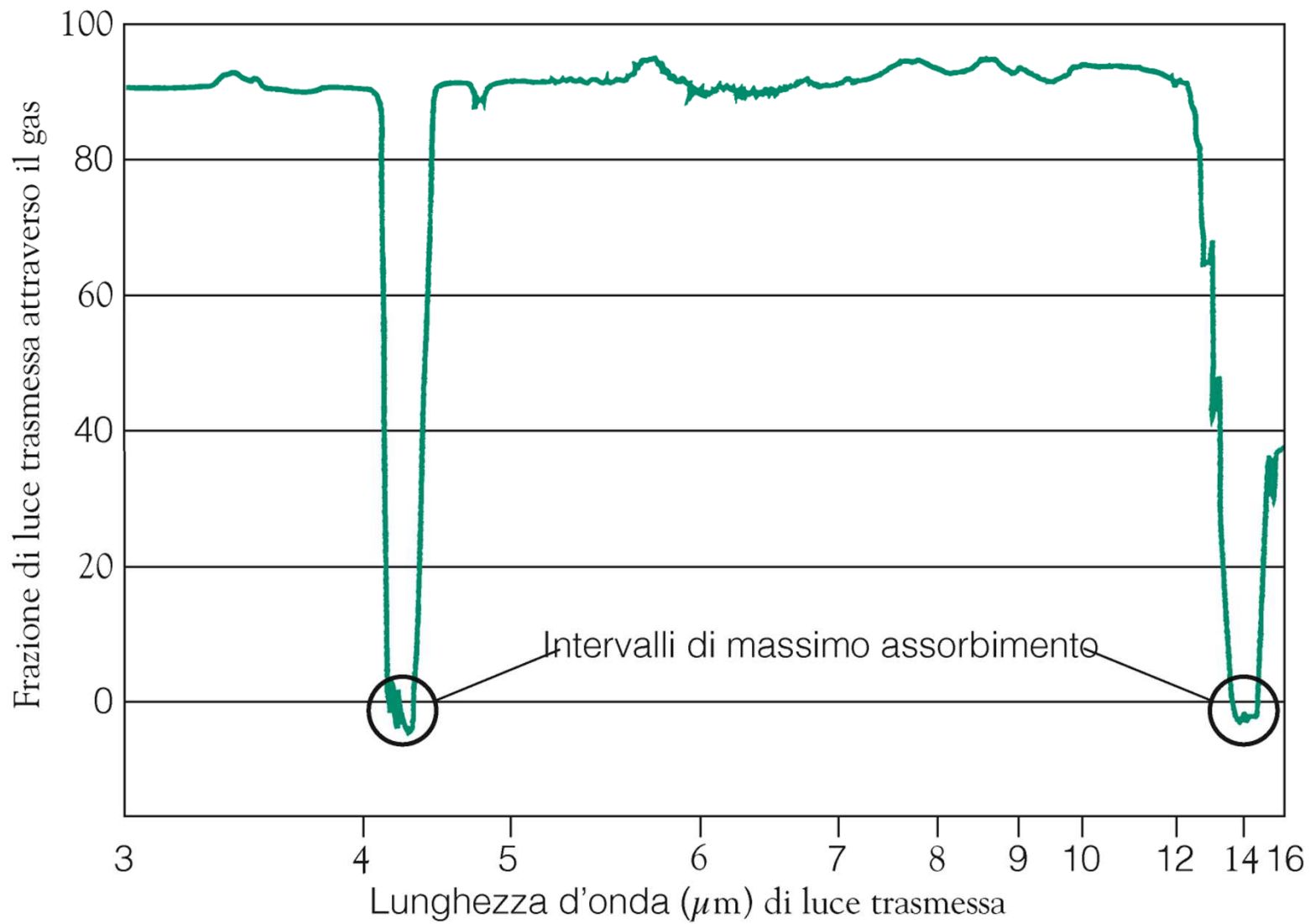
(a) Vibrazione da stiramento di legame



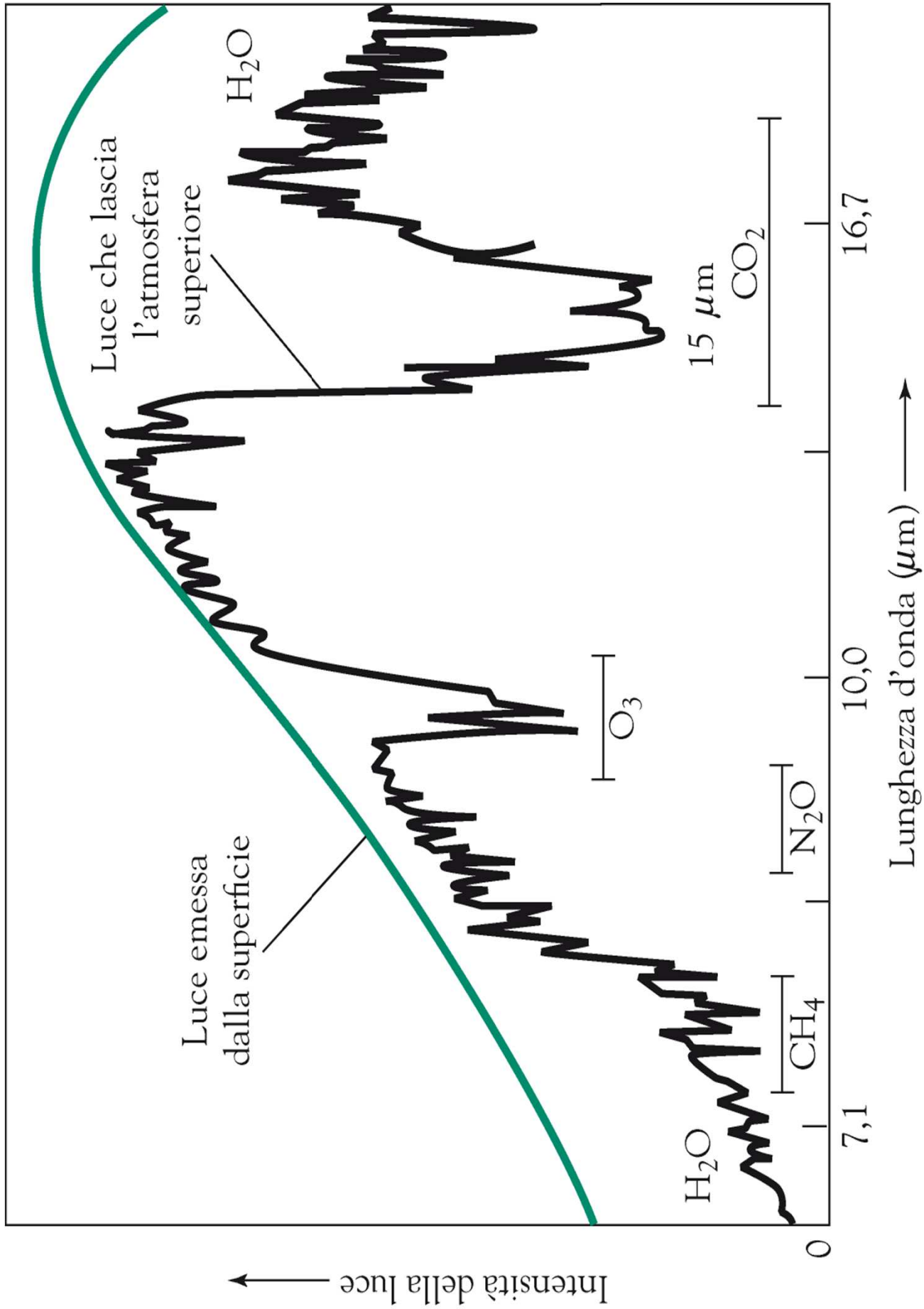
(b) Vibrazione da flessione di legame



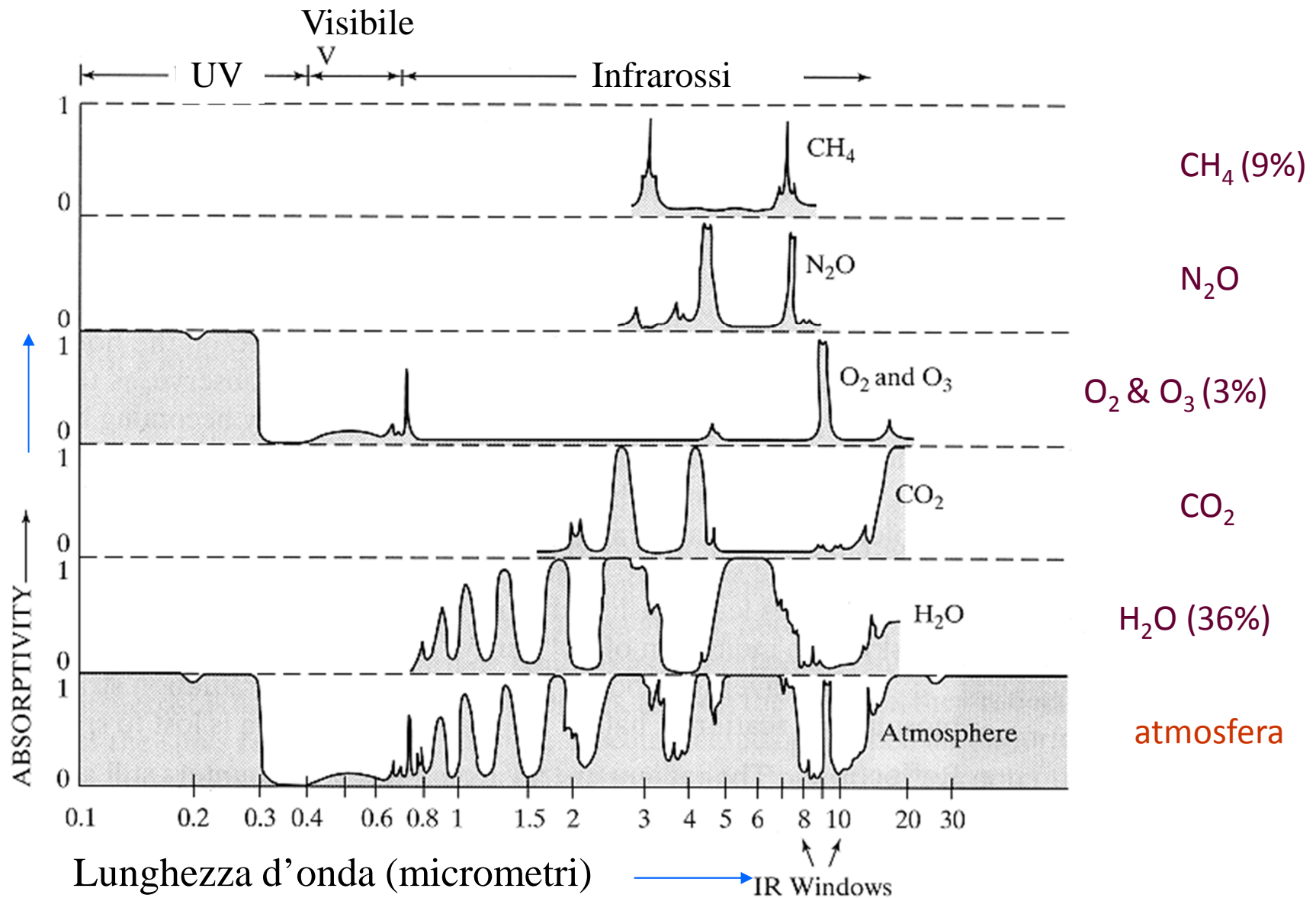




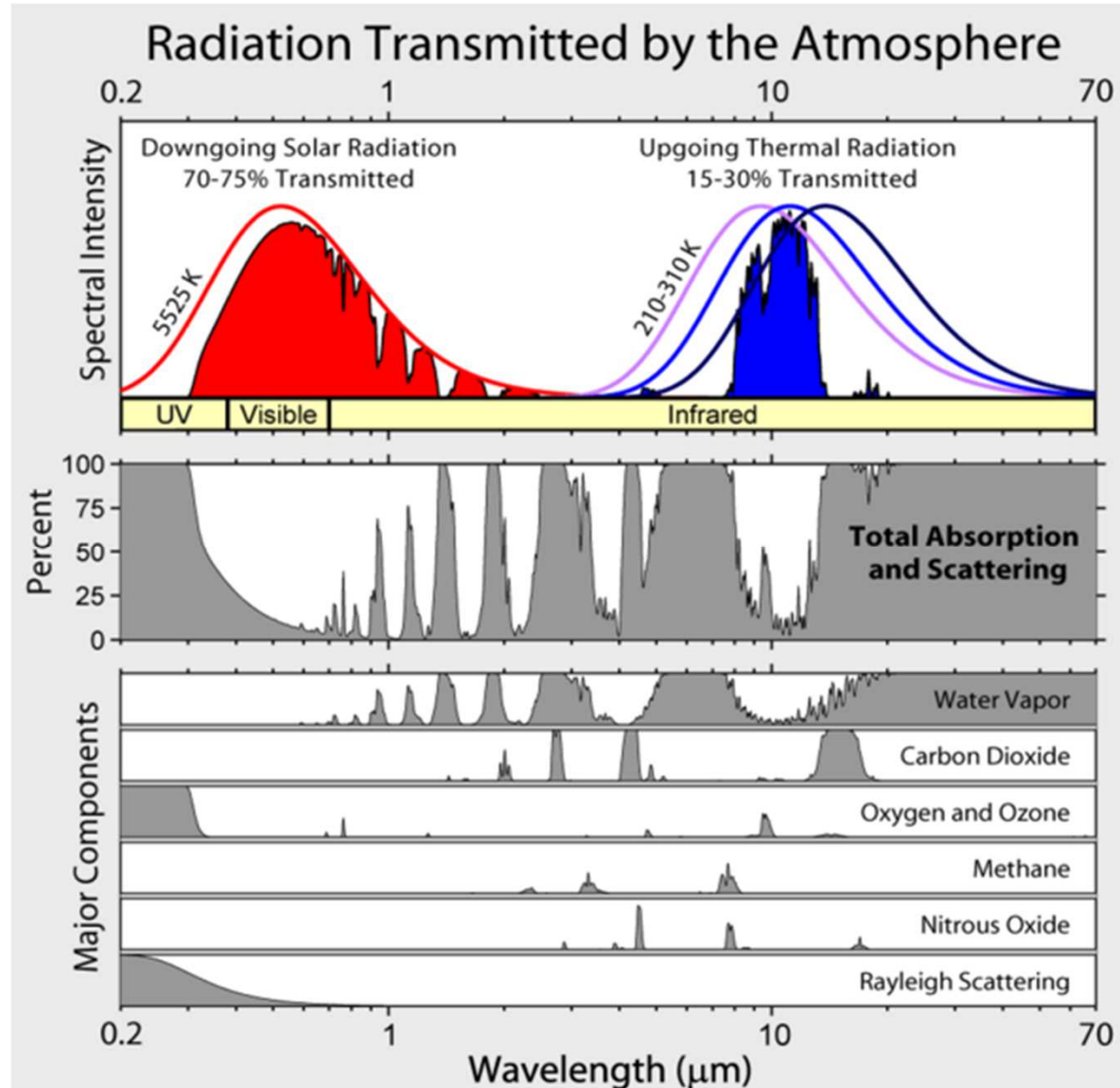
Spettro di assorbimento IR per il CO<sub>2</sub>; spettri registrati in numero d'onda (cm<sup>-1</sup>) = 1000/lunghezza d'onda in nm



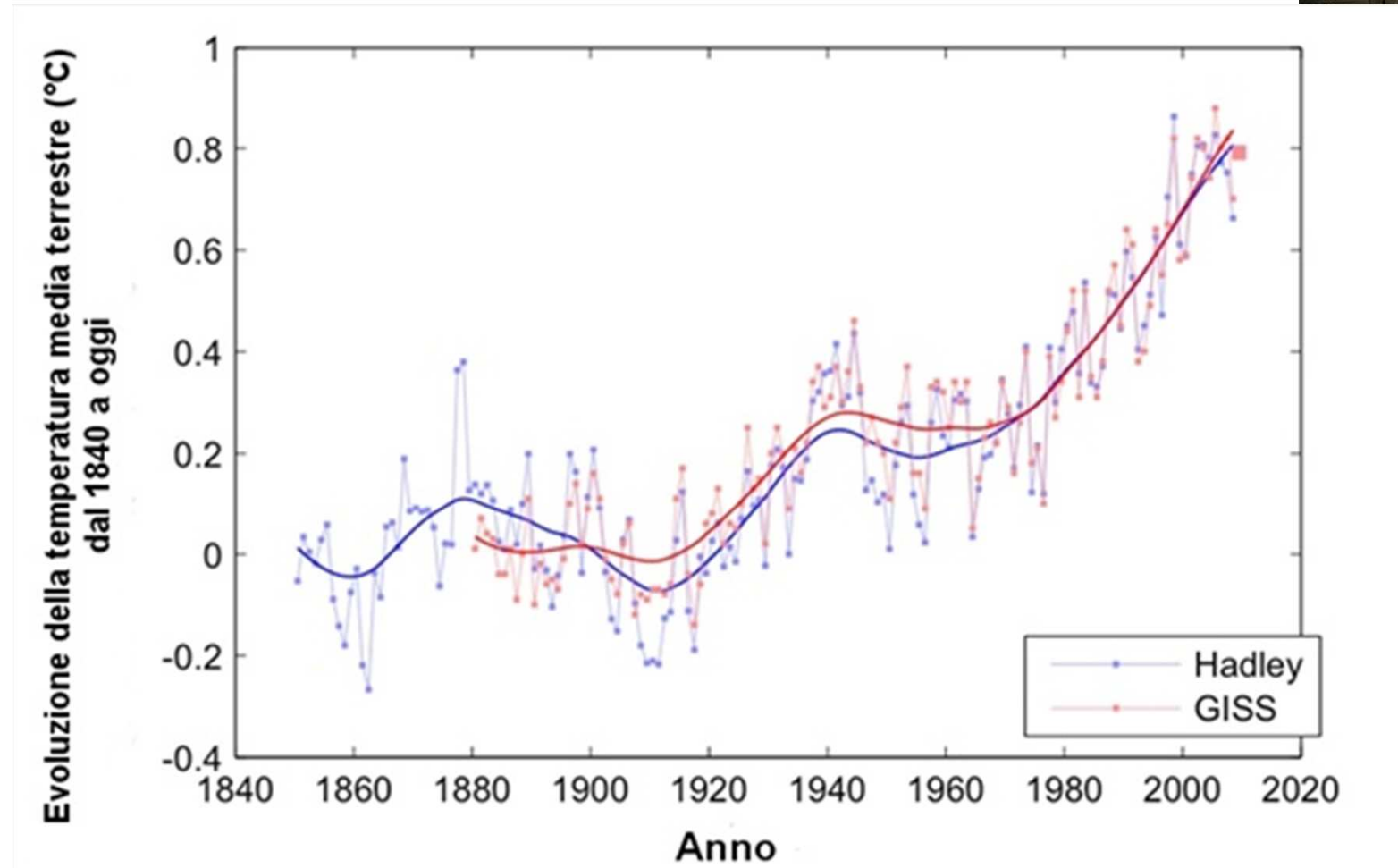
# Spettro di assorbimento dei gas atmosferici



# Radiazione IN/OUT



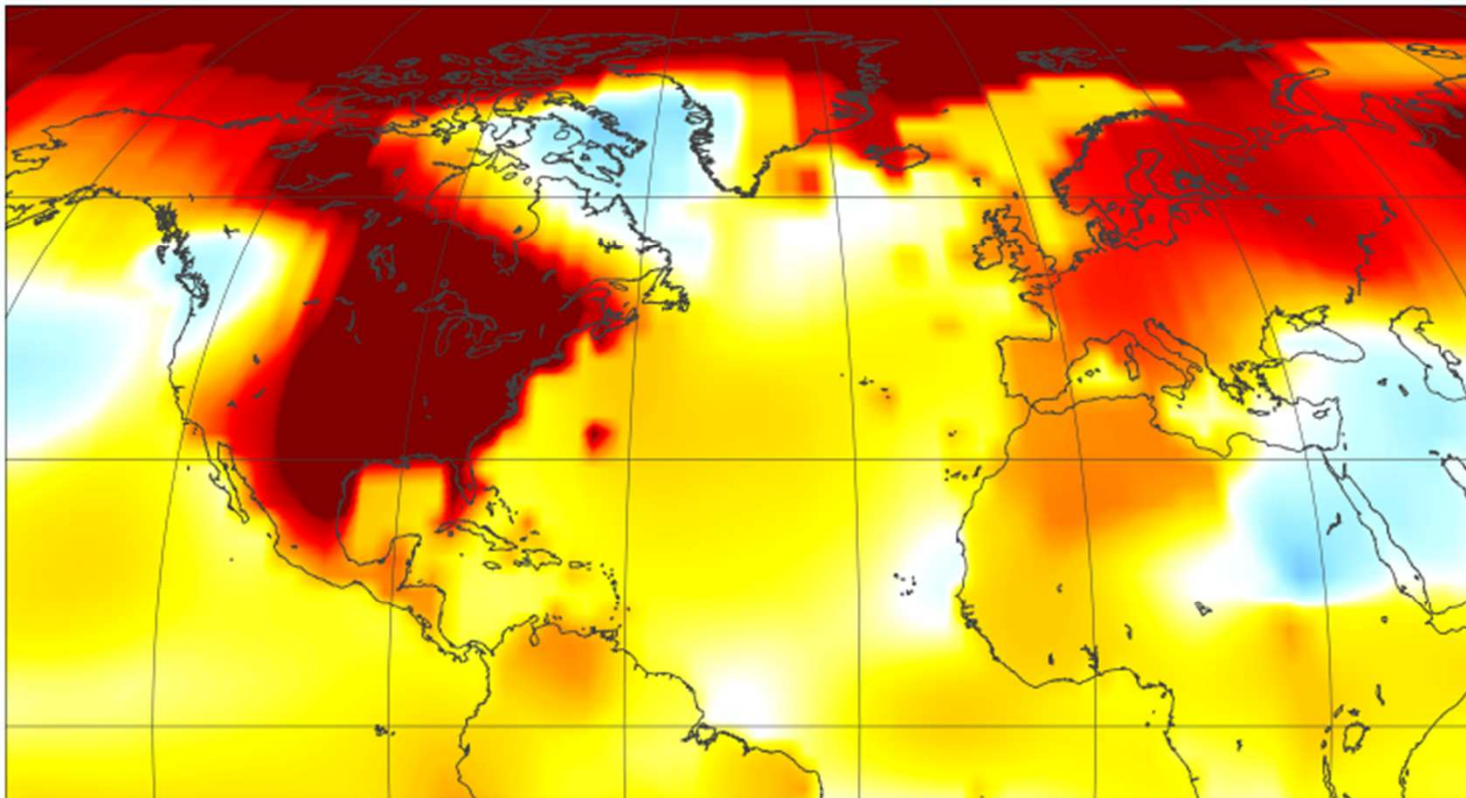
# Riscaldamento Globale



Dati forniti da 2 istituzioni di climatologia (UK Met Office Hadley Centre for Climate Science and Services e NASA/Goddard Institute for Space Studies (GISS)).



## February 2017 Was Second Warmest February On Record



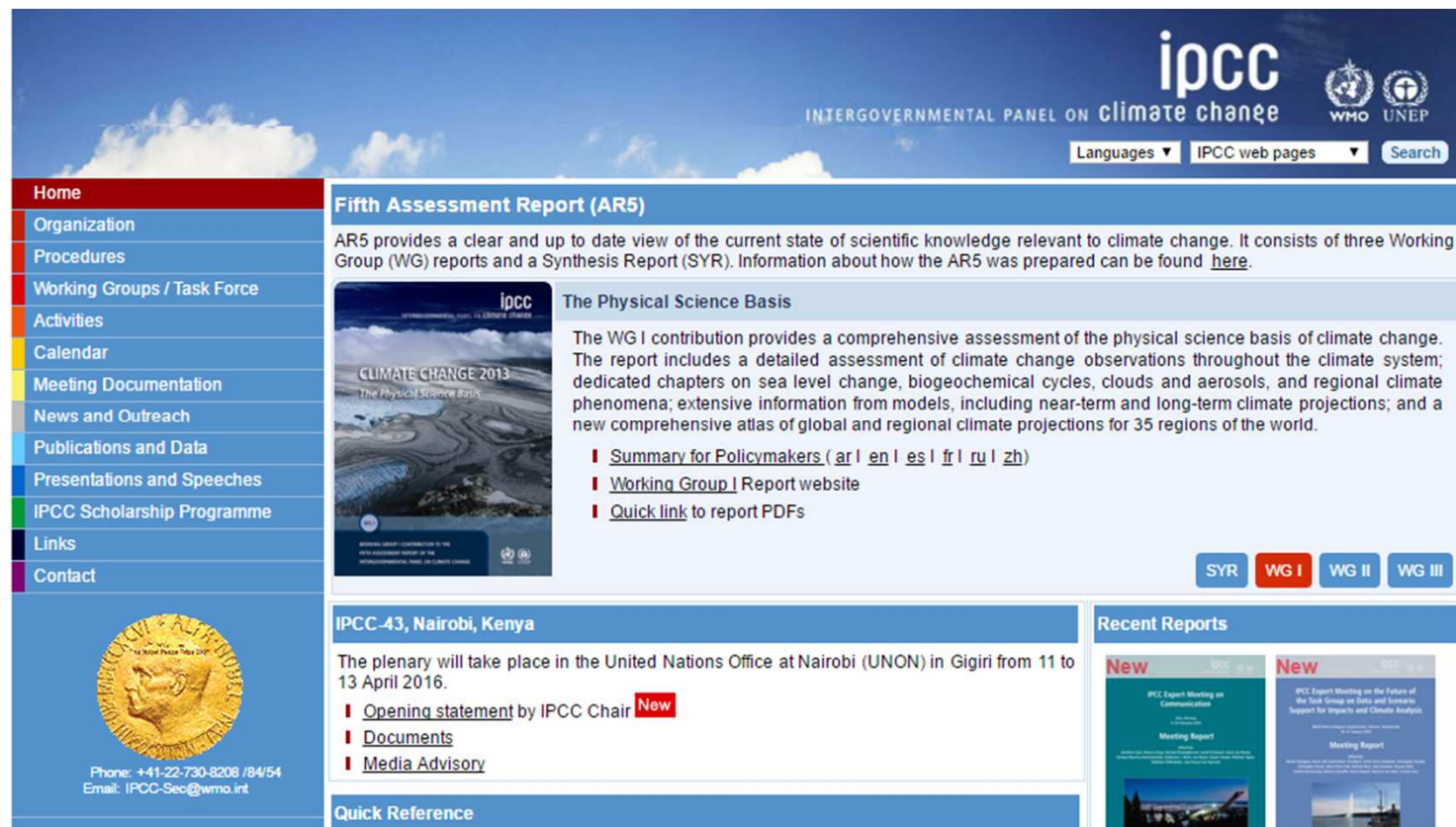
At 1.1°C above the 1951-1980 average, February 2017 was the second warmest February since modern record-keeping began almost 140 years ago.

(2017-03-15)



# Global Warming

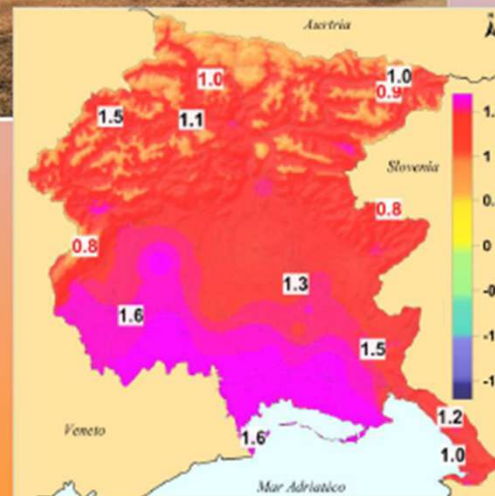
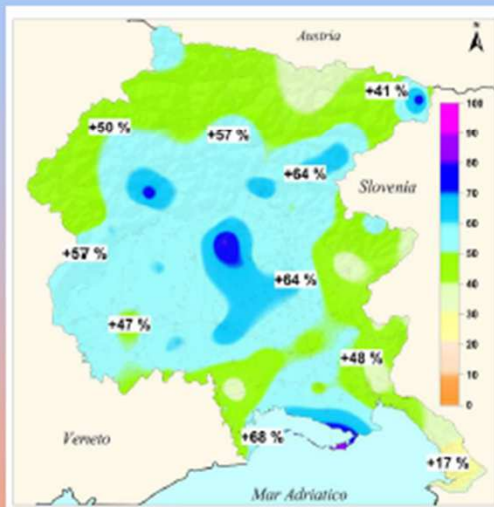
<http://www.ipcc.ch/>



The screenshot shows the IPCC website homepage. At the top right, the IPCC logo is displayed alongside the WHO and UNEP logos. Below the logos, there are dropdown menus for 'Languages' and 'IPCC web pages', and a 'Search' button. A navigation menu on the left side lists various sections: Home, Organization, Procedures, Working Groups / Task Force, Activities, Calendar, Meeting Documentation, News and Outreach, Publications and Data, Presentations and Speeches, IPCC Scholarship Programme, Links, and Contact. The main content area features a large blue banner for the 'Fifth Assessment Report (AR5)'. The banner text states: 'AR5 provides a clear and up to date view of the current state of scientific knowledge relevant to climate change. It consists of three Working Group (WG) reports and a Synthesis Report (SYR). Information about how the AR5 was prepared can be found [here](#).' Below the banner, there is a section for 'The Physical Science Basis' with a cover image of the report. The text describes the report's content: 'The WG I contribution provides a comprehensive assessment of the physical science basis of climate change. The report includes a detailed assessment of climate change observations throughout the climate system; dedicated chapters on sea level change, biogeochemical cycles, clouds and aerosols, and regional climate phenomena; extensive information from models, including near-term and long-term climate projections; and a new comprehensive atlas of global and regional climate projections for 35 regions of the world.' Below this text are links for 'Summary for Policymakers' (with language options: ar | en | es | fr | ru | zh), 'Working Group I Report website', and 'Quick link to report PDFs'. To the right of this section are buttons for 'SYR', 'WG I', 'WG II', and 'WG III'. Below the main content area, there is a section for 'IPCC-43, Nairobi, Kenya' with text: 'The plenary will take place in the United Nations Office at Nairobi (UNON) in Gigiri from 11 to 13 April 2016.' and links for 'Opening statement by IPCC Chair' (marked 'New'), 'Documents', and 'Media Advisory'. At the bottom left of the page, there is a gold medal image and contact information: 'Phone: +41-22-730-8208 /84/54' and 'Email: IPCC-Sec@wmo.int'. On the bottom right, there is a 'Recent Reports' section with two report covers visible.

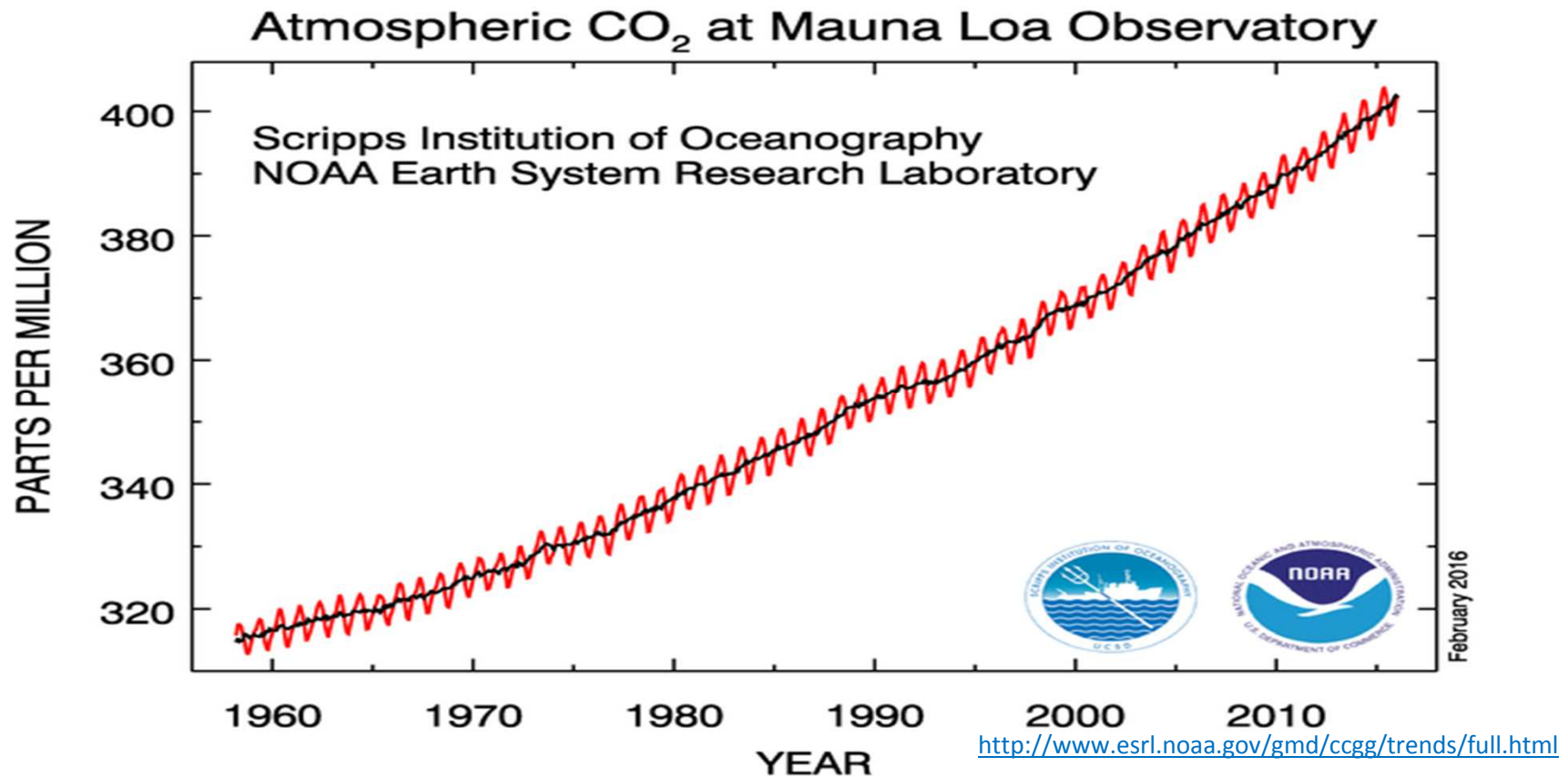
<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>

# cosa si registra in Friuli Venezia Giulia?





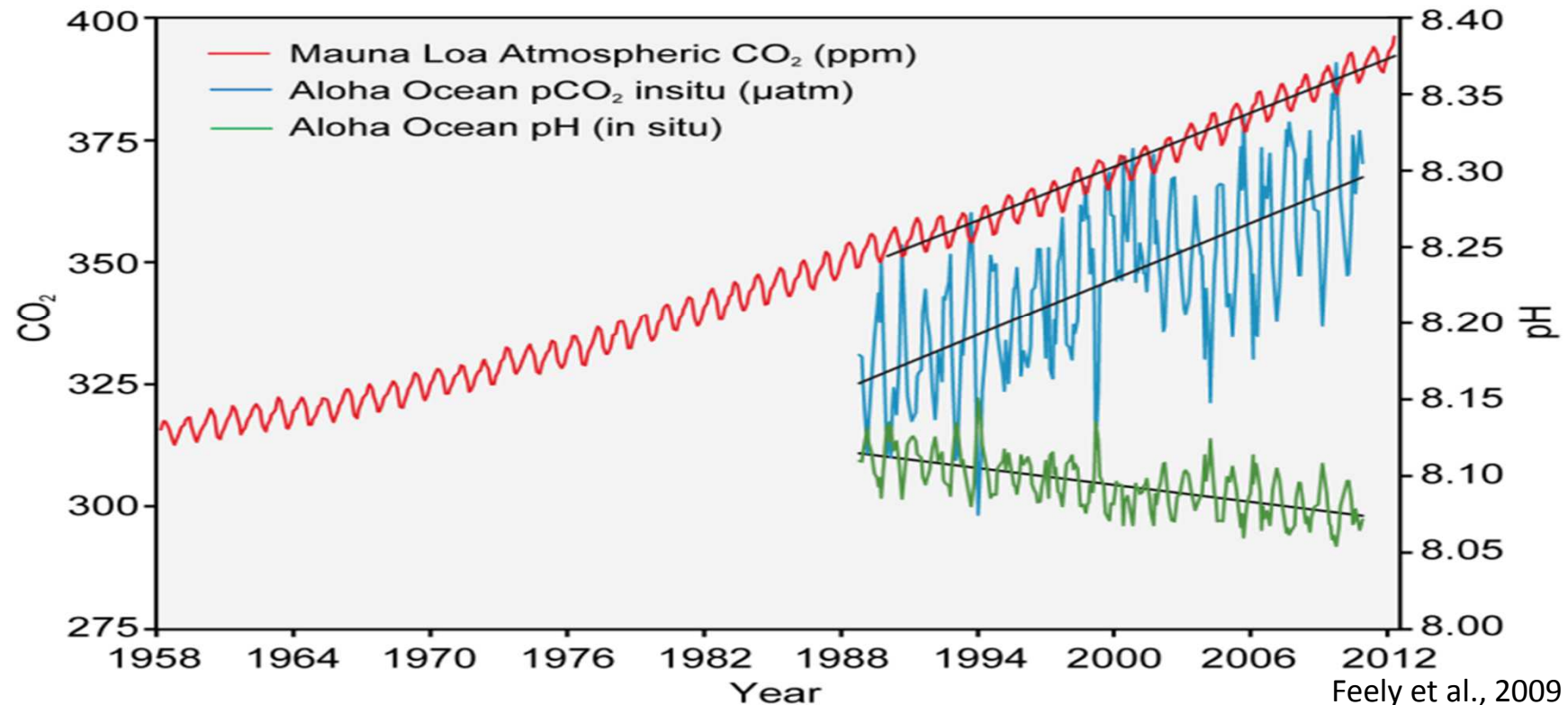
# L'incremento di CO<sub>2</sub> atmosferico



- Misure dirette di CO<sub>2</sub> dal 1958
- Aprile 2015: 400 ppm

# La diminuzione del pH marino

As Oceans Absorb CO<sub>2</sub>, They Become More Acidic

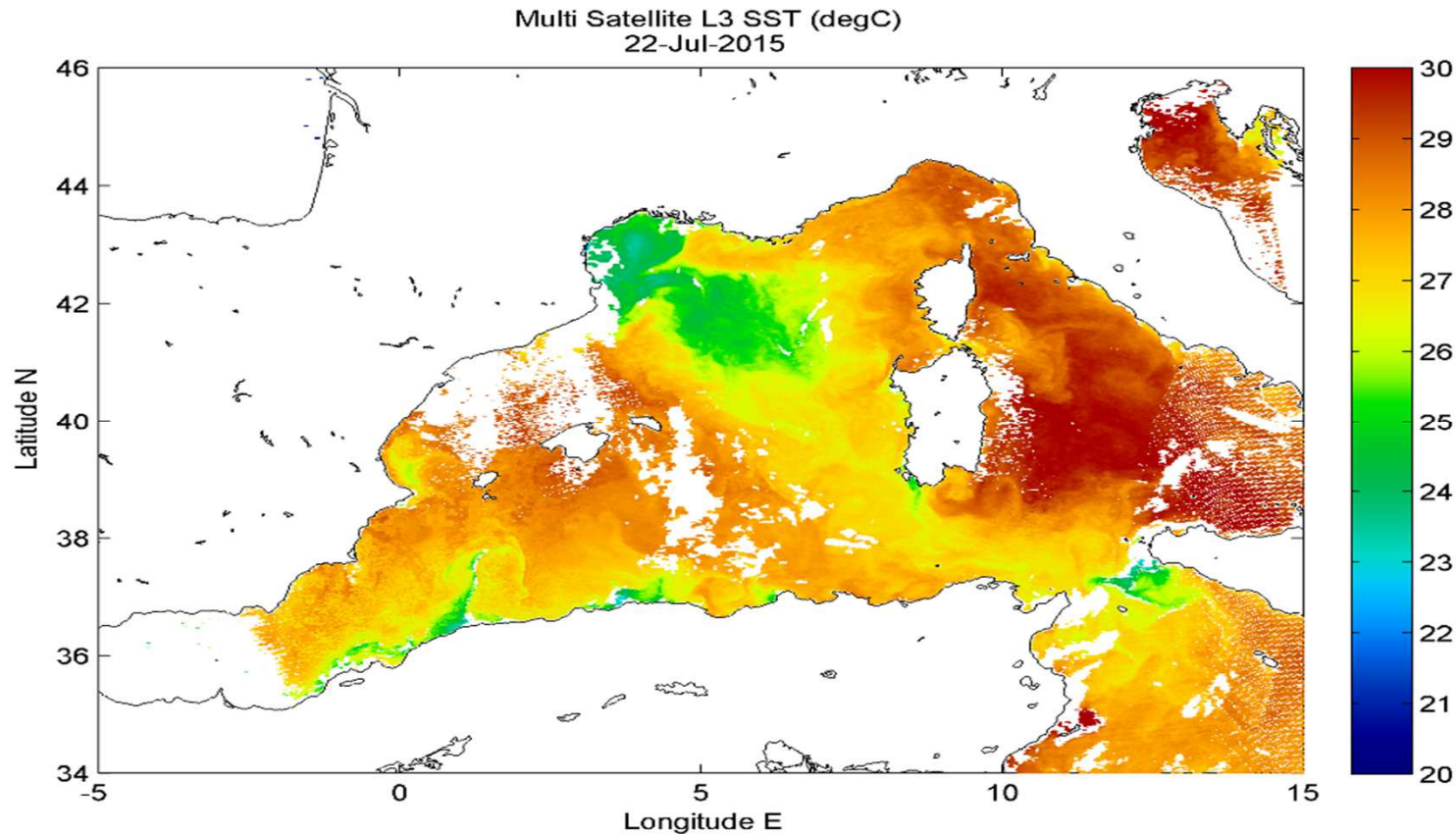


- Aumento di CO<sub>2</sub> in atmosfera
- Aumento di pCO<sub>2</sub> marino
- Diminuzione di pH marino
  - pH acqua di mare: 8.00-8.20
  - Diminuzione di: 0.10-0.15 unità
  - Aumento acidità del: 100-150 % entro il 2100

# Scopi della tesi

## DINAMICHE DEL SISTEMA CARBONATICO NEL MEDITERRANEO OCCIDENTALE CARATTERIZZAZIONE DEI CANALI DI SICILIA E SARDEGNA

Candidato:  
Alessandro Cipolla

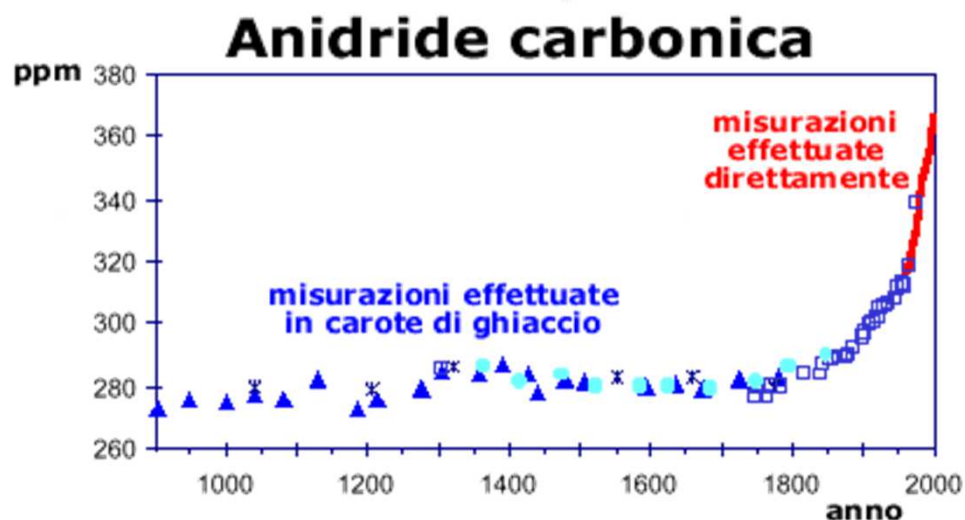


- Caratterizzare il sistema carbonatico ed i processi che lo influenzano nei Canali di Sicilia e di Sardegna
- Studi precedenti e nuovi dati
- Effetti ondata di calore

<https://mediterraneanmonitoring.wordpress.com/2015/08/12/the-legacy-of-the-mega-heatwave/>

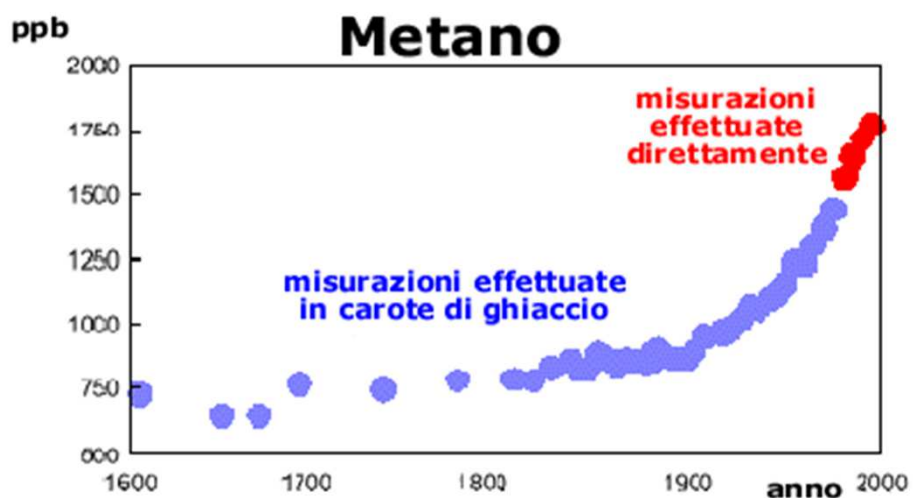
# Riscaldamento Globale

Dall'inizio della Rivoluzione Industriale, la concentrazione atmosferica dell'anidride carbonica è aumentata di oltre il 30%, la concentrazione del gas metano è più che raddoppiata.



Secondo il Segretariato delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici – UNFCCC

I combustibili fossili sono responsabili in misura del 96.7% delle emissioni dei gas serra (95% CO<sub>2</sub> e 20% CH<sub>4</sub>) di cui il 39,1% dovuti alla produzione di energia elettrica e il 26,7% dovuti ai trasporti.



# Gas serra

Le emissioni antropiche di gas serra vengono valutate in termini di CO2-equivalente secondo i coefficienti di conversione di seguito elencati

Gas serra	GWP, <u>Global Warming Potential</u>
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> )	1
Metano (CH <sub>4</sub> )	21
Protossido di azoto (N <sub>2</sub> O)	310
Idrofluorocarburi (HFC)	140 - 11.700 (in media 1.600)
Perfluorocarburi (PFC)	6.500 - 9.200 (in media 7.000)
Esafluoruro di zolfo (SF <sub>6</sub> )	23.900

I sei gas serra sopra elencati sono quelli presi in considerazione dal Protocollo di Kyoto (1997). Paesi industrializzati si sono impegnati a ridurre entro il 2008-2012 le loro emissioni annue complessive del 5,2% rispetto ai livelli del 1990.

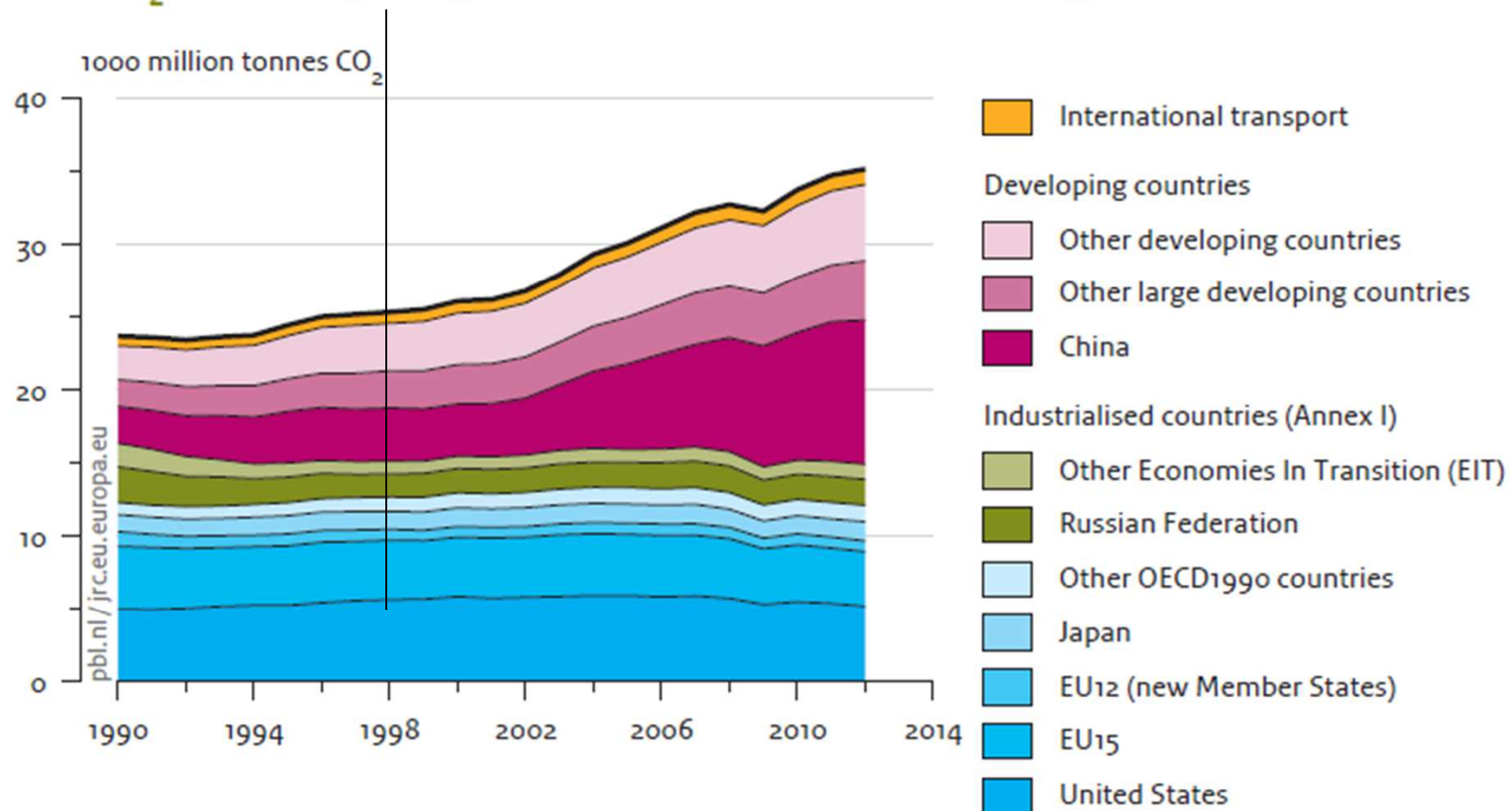
Gli obiettivi per i singoli Paesi sono differenziati: Russia, Ucraina e Nuova Zelanda 0%; Canada, Ungheria, Polonia e Giappone -6%; Usa -7%; Unione Europea -8%.



## Ratifica del Protocollo di Kyoto al 2009

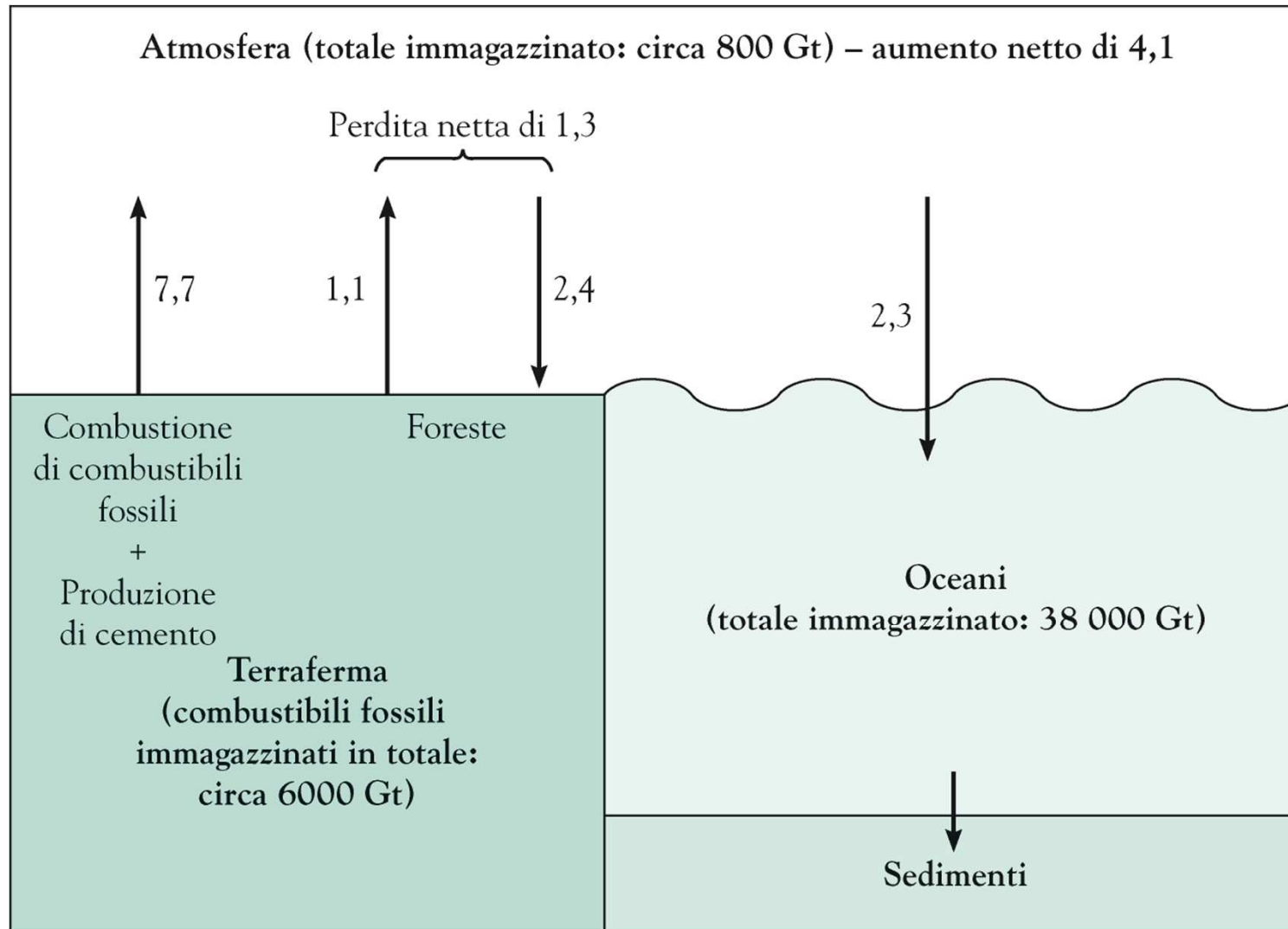


## Global CO<sub>2</sub> emissions per region from fossil-fuel use and cement production

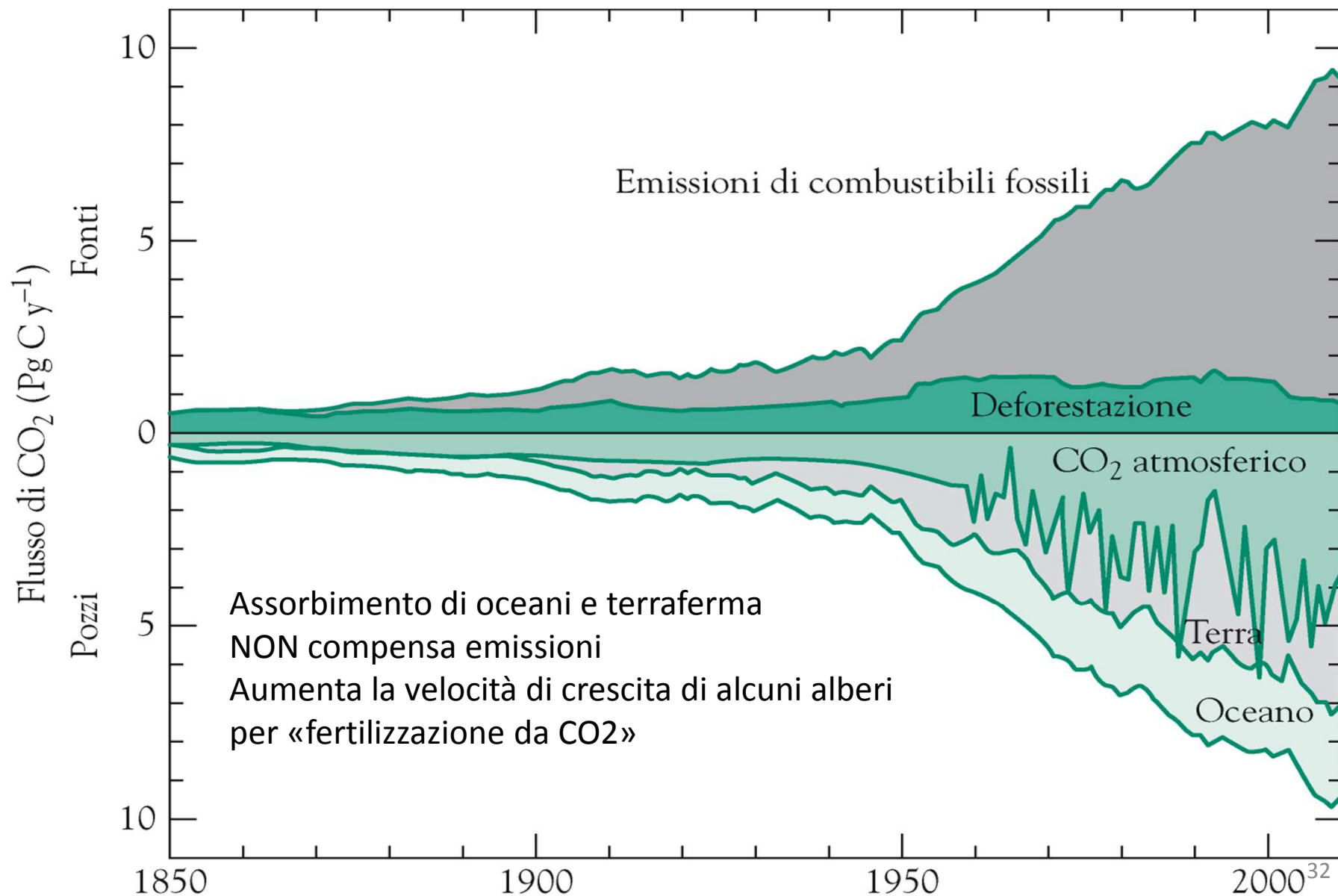


L'unico pozzo permanente per il CO<sub>2</sub> è la deposizione in profondità degli oceani o precipitazione in tali acque come CaCO<sub>3</sub> insolubile.

Poiché solo circa metà delle emissioni di CO<sub>2</sub> antropico viene allontanata rapidamente, il gas continua a accumularsi in atmosfera



Gran parte del contributo antropico della concentrazione atmosferica del CO<sub>2</sub> è dovuto all'uso di combustibili fossili. Una quota significativa è associata alla deforestazione mediante incendi.





**Acqua** è il principale gas serra terrestre. Innalzamento T aria per altri gas serra determina aumento di evaporazione -> ulteriore innalzamento della temperatura poiché acqua (g) è gas serra (rinforzo – retroazione (*feedback*) positiva). IR assorbito anche dall'acqua nelle nubi (goccioline, liquido)

(Ma nubi contribuiscono all'albedo...)

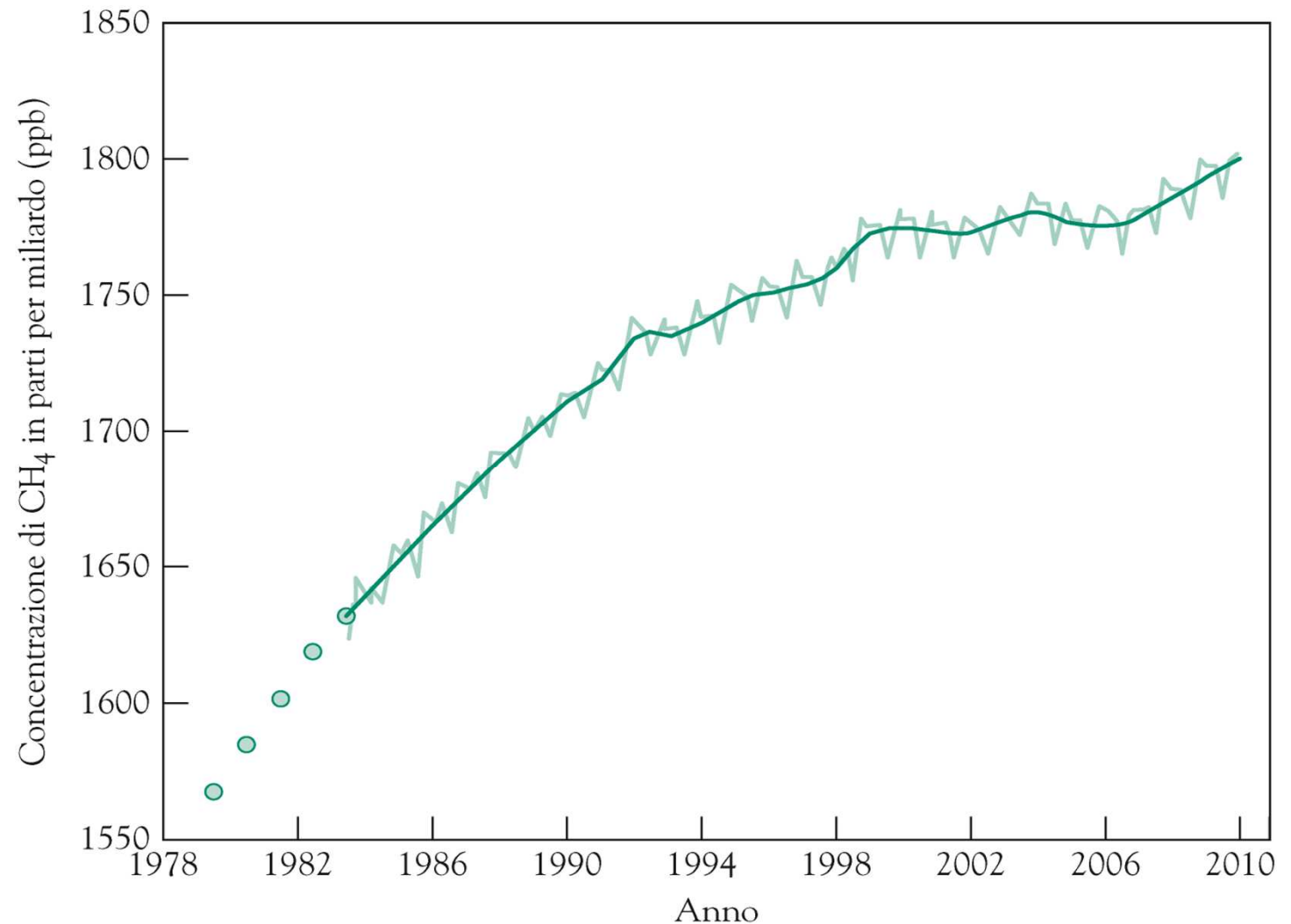
**Metano** assorbe nella parte inferiore alla regione finestra; tempo di vita in atmosfera un decennio ( $\text{CO}_2$  secoli). Pozzo principale è reazione con radicale OH e formazione  $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow \text{CO} \rightarrow \rightarrow \text{CO}_2$ ; altri pozzi reazioni con terreno e passaggio in stratosfera.

70%  $\text{CH}_4$  antropico

Fonti: decomposizione anaerobia (gas di palude) paludi, stagni, risaie, discarica, ruminanti, estrazione gas naturale.

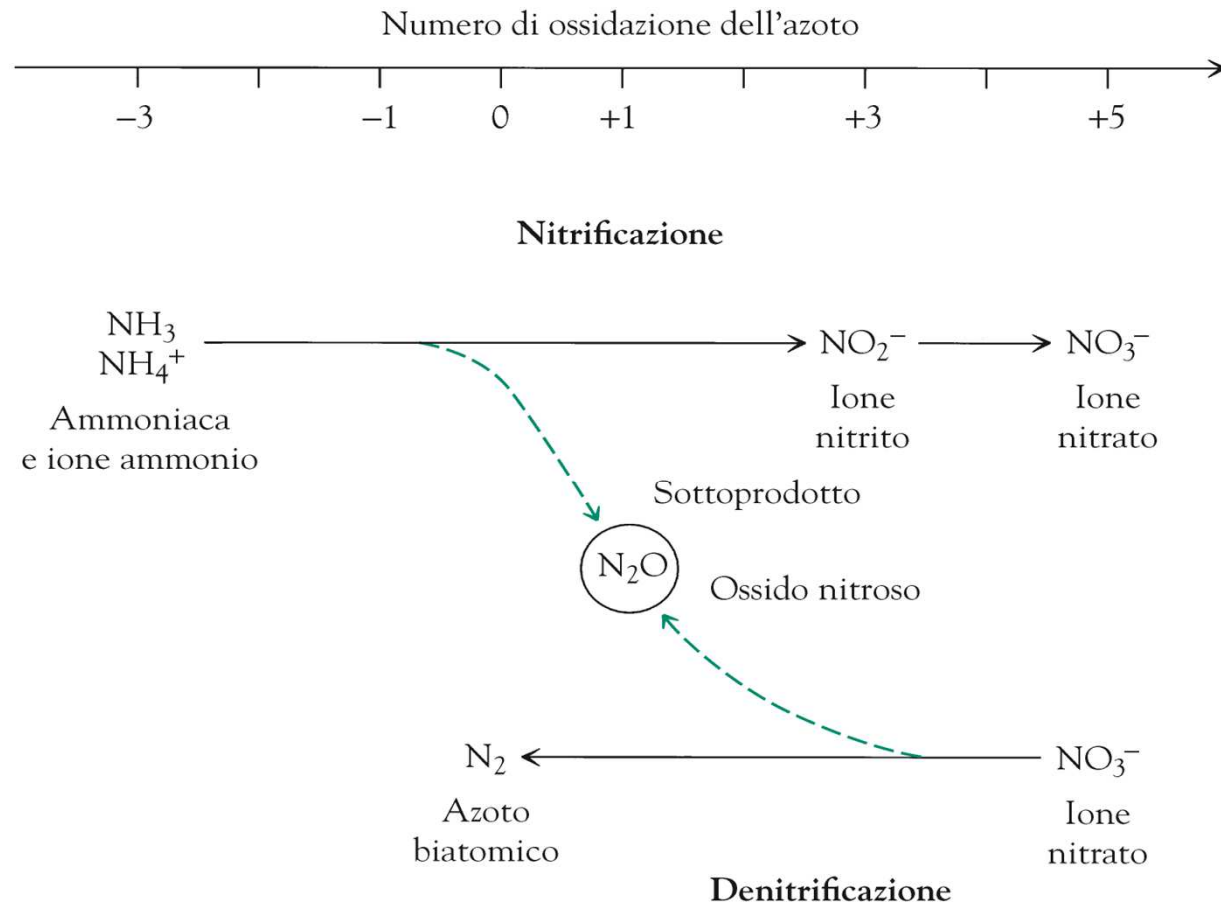
In futuro potrebbe aumentare:

Decadimento biomassa; permafrost; idrato (clatrato) di metano sui fondali



**N<sub>2</sub>O Ossido nitroso** o protossido d'azoto, principalmente liberato da oceani o terreni (exp. nelle regioni tropicali);

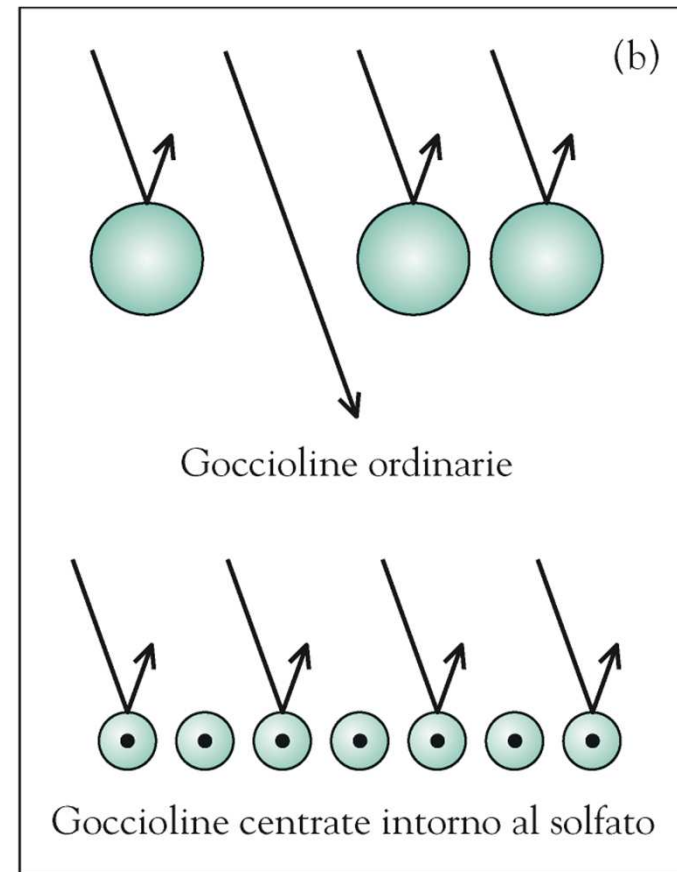
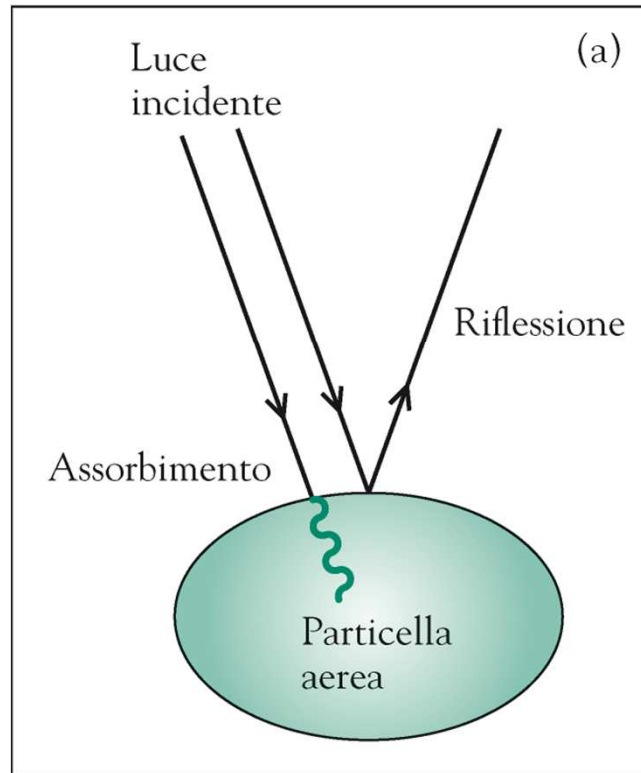
Non esistono pozzi per N<sub>2</sub>O in troposfera (finisce in stratosfera (N<sub>2</sub> + O))



CFC e SF<sub>6</sub> lunghi tempi di residenza; O<sub>3</sub>

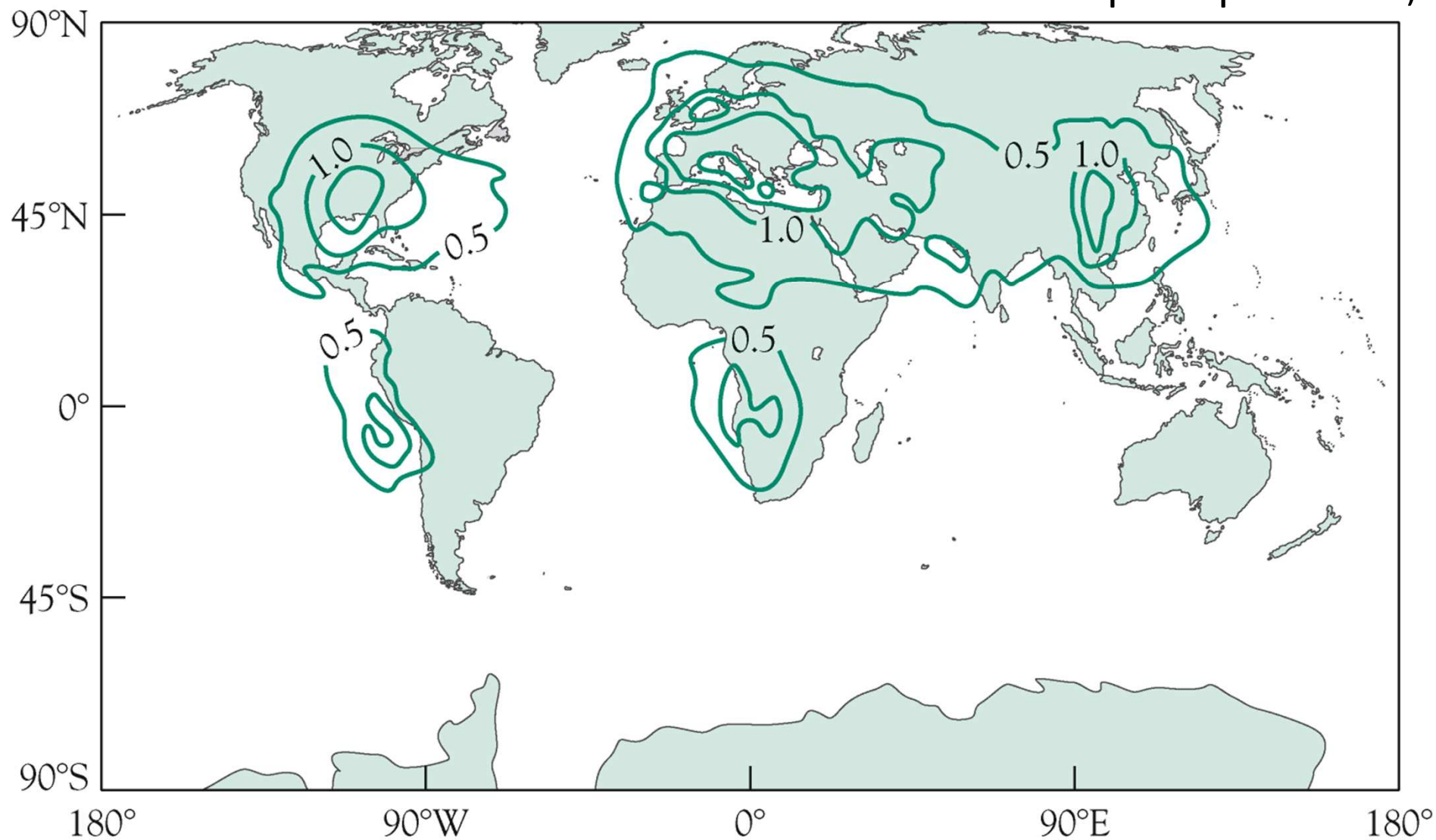
AEROSOL - particelle possono riflettere luce verso lo spazio (compensando parzialmente il riscaldamento) ; deviazione di radiazione da parte di una particella è nota come diffusione (scattering)

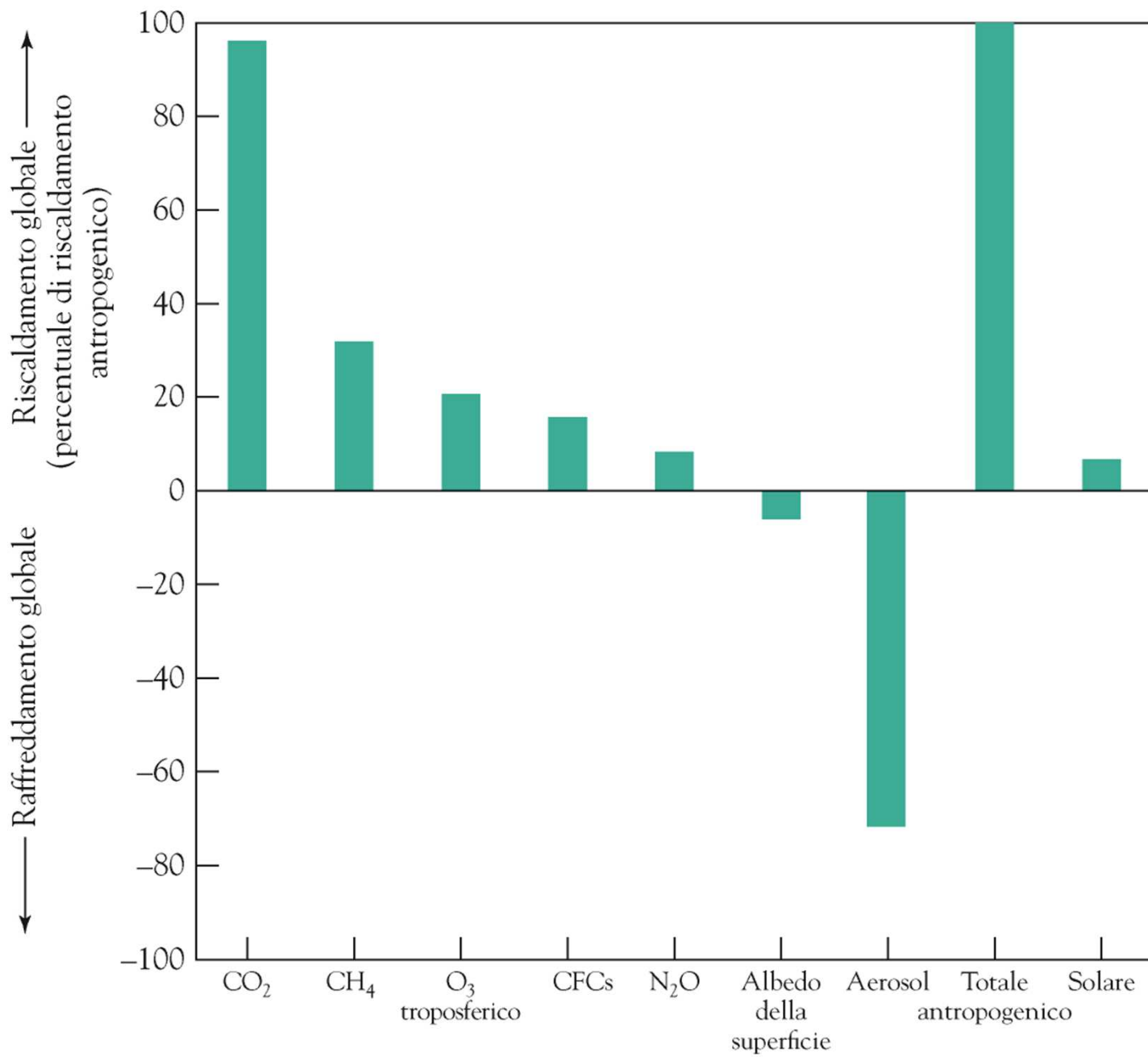
Frazione di luce solare riflessa è detta *albedo*

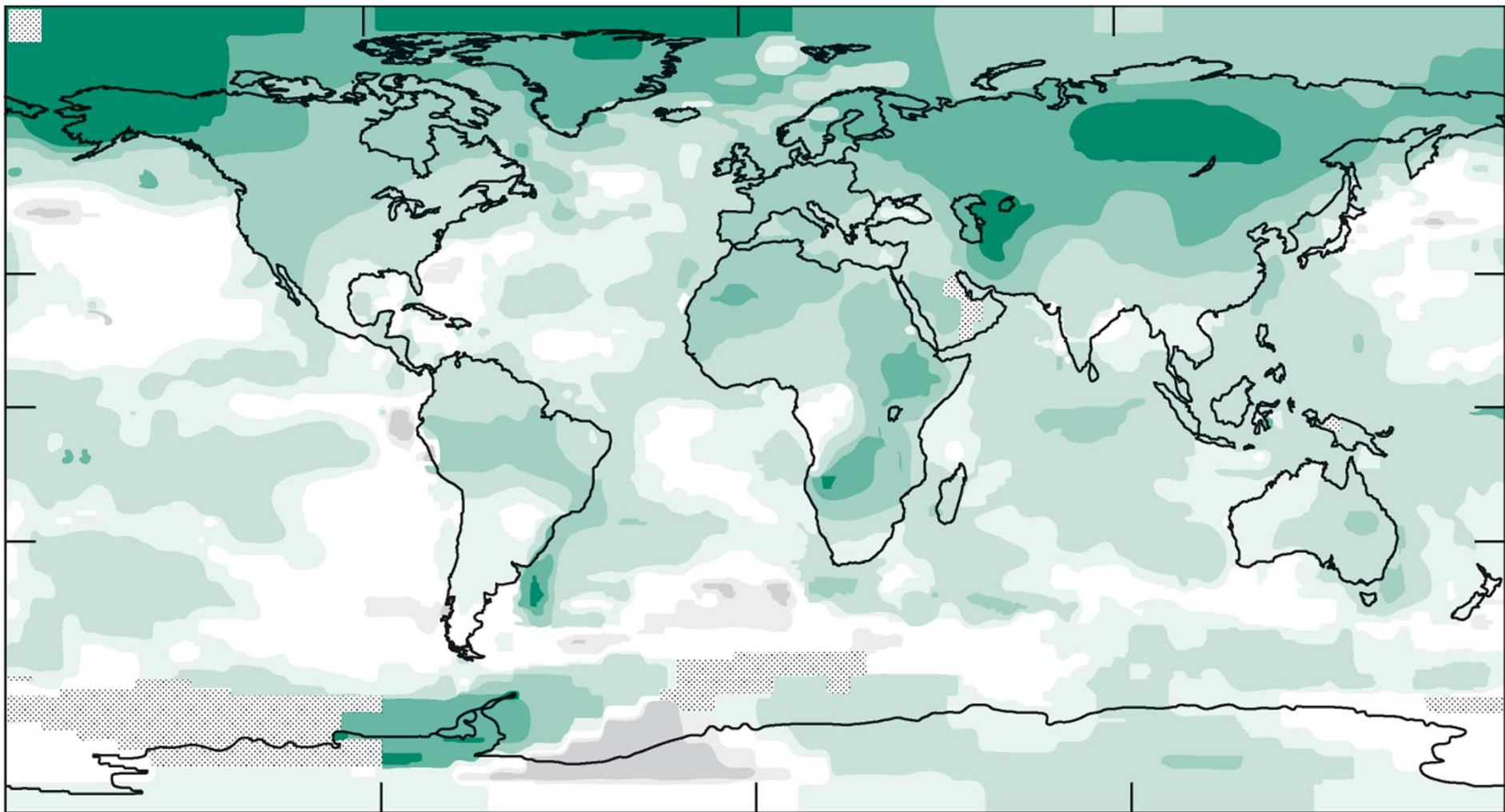


Energia assorbita viene trasformata in calore / riscaldamento dell'aria vicina alla particella  
Fuliggine (*soot*) nerofumo assorbe; Aerosol di solfato puri non assorbono. Solfato come nucleo per formazione di goccioline d'acqua dà contributo a incremento dell'albedo. *Wet scavenging*. Emissioni di SO<sub>2</sub> continuano a ritardare il dispiegarsi degli effetti del riscaldamento globale prodotto dall'aumento dei gas serra

Quantità di luce solare riflessa ( $W/m^2$ ) da aerosol antropici (emisfero Nord principalmente)







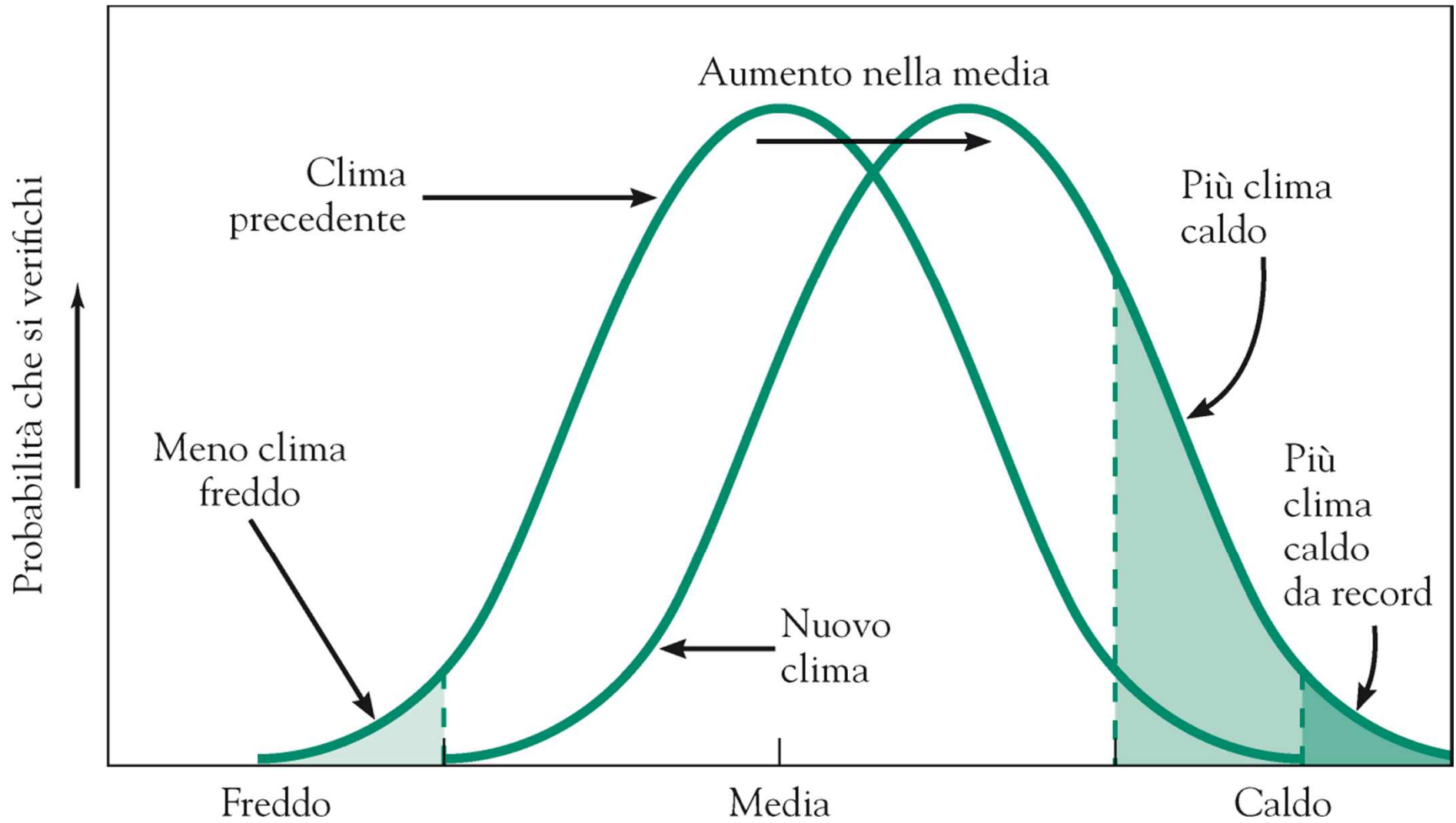
Cambiamento di temperatura (°C)

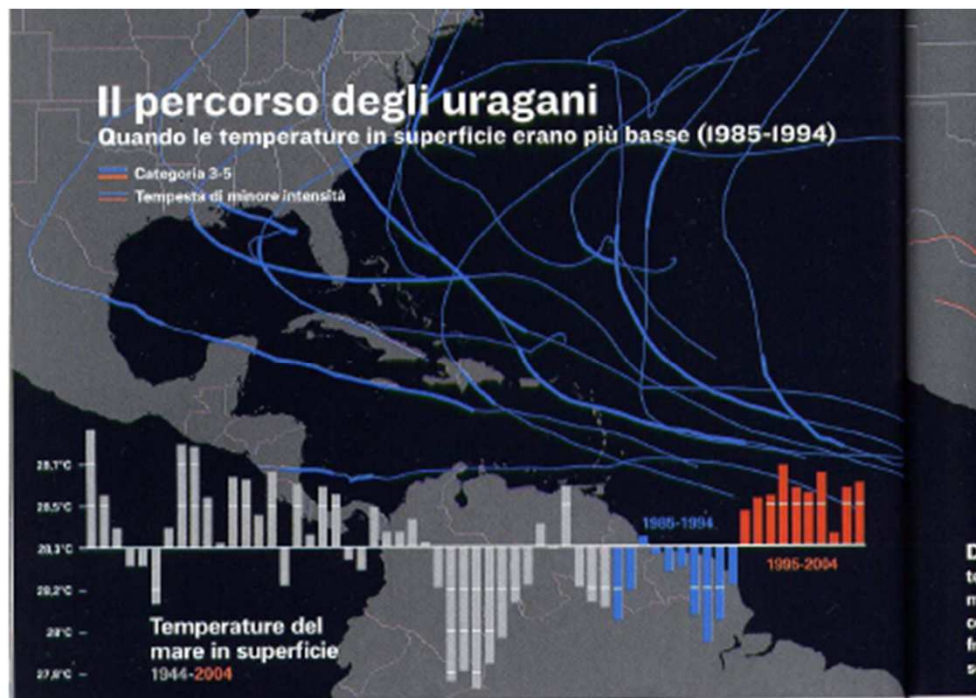
## Segni del riscaldamento globale

1. Nella maggior parte delle aree si è registrato aumento delle precipitazioni (in alcune regioni diminuzione)
2. Manifestazioni climatiche estreme sono sempre più comuni
3. Inverni accorciati di circa 11 giorni [primavera (comparsa gemme, foglie, fioriture) anticipa e autunno (caduta foglie) posticipa]
4. Copertura di ghiaccio sta regredendo
5. Riscaldamento dell'acqua sta uccidendo coralli
6. Malattie trasmesse da zanzare raggiungono latitudini più elevate
7. Aumento del livello degli oceani minaccia di sommergere isole del pacifico



# Segni del riscaldamento globale



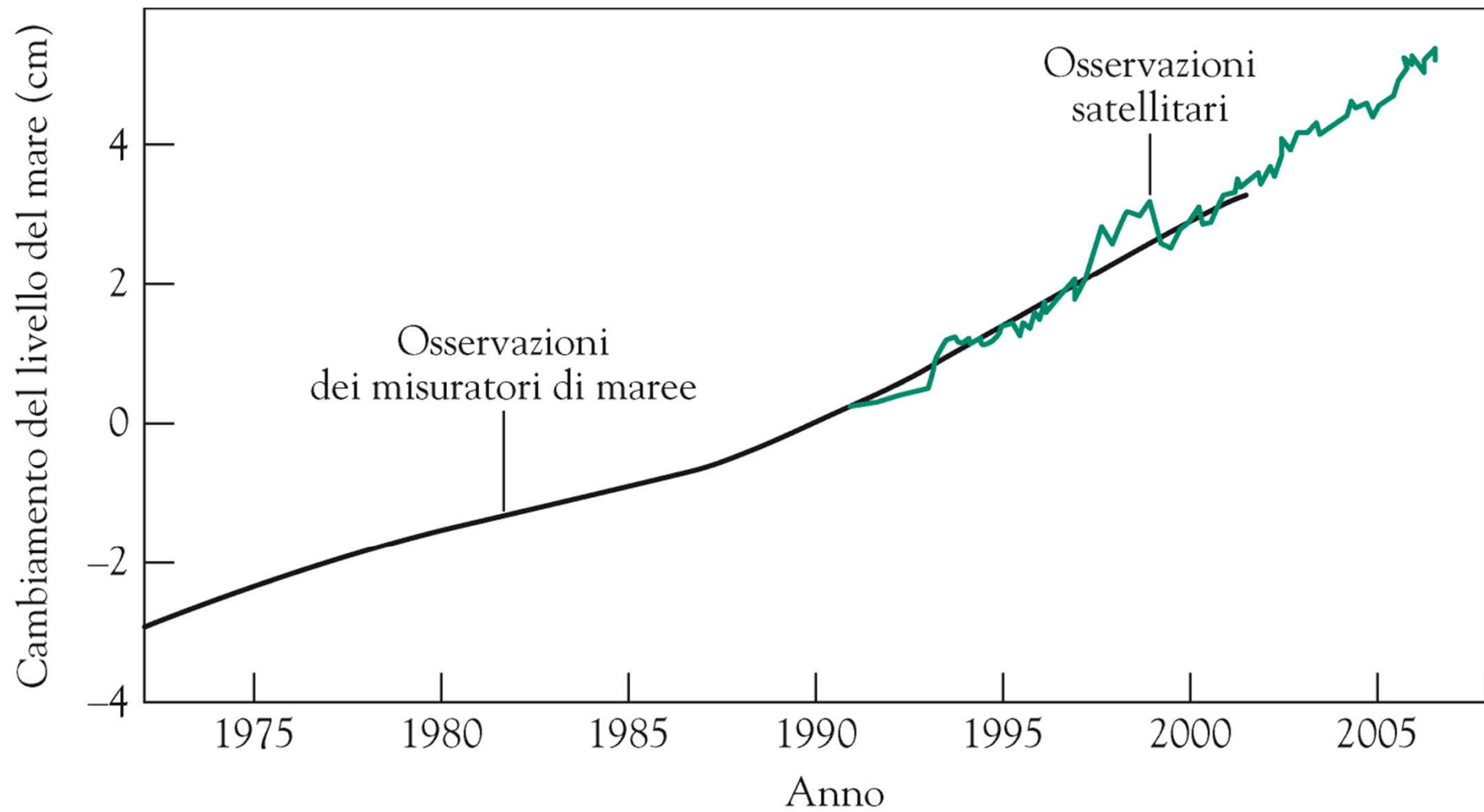


National Geographic  
Agosto 2005

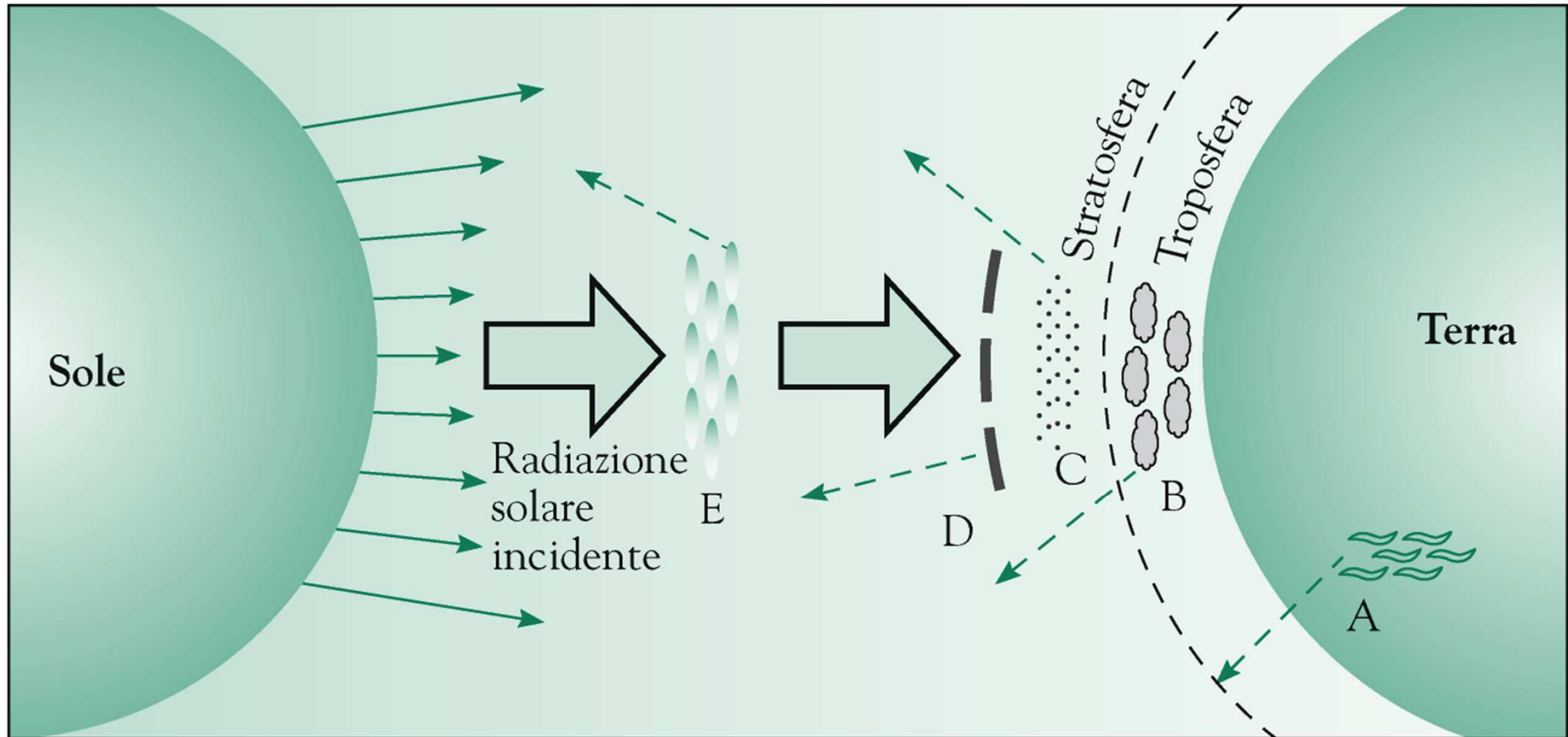
**E' L'effetto di un aumento della temperatura dell'acqua di soli 0,3°C**

**Si stimano costi per 43 miliardi di \$**





## SOLAR RADIATION MANAGEMENT



**D** Superfici metalliche riflettenti

**C** Aumento dell'aerosol di solfato in stratosfera

**B** sbiancamento delle nubi sopra oceani

**A** superfici riflettenti al suolo (verniciatura tetti, strade etc; deserti)

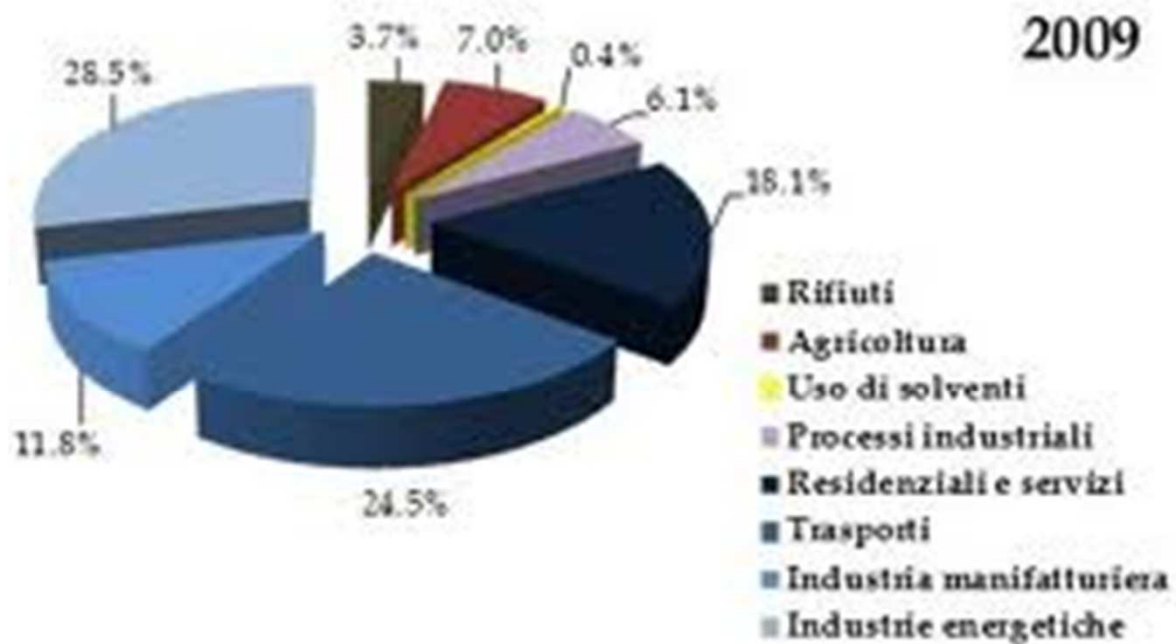
**Preoccupazioni:** diminuzione regionale piogge e ozono stratosferico



## Gas serra

Gas traccia	Aumento della concentrazione	Aumento della temperatura [K]
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> )	300 → 600 ppm	2 ... 4
Ozono troposferico (O <sub>3</sub> )	0,03 → 0,06 ppm	0,9
Clorofluoroidrocarburi (CFC)	0 → 1 ppbs	0,6
Protossido di azoto (N <sub>2</sub> O)	0,3 → 0,6 ppm	0,4
Metano (CH <sub>4</sub> )	1,7 → 3 ppm	0,3
Ammoniaca (NH <sub>3</sub> )	0 → 1 ppb	0,09
Tetraclorocarburo (CCl <sub>4</sub> )	0 → 1 ppb	0,08
Cloroformio (CHCl <sub>3</sub> )	0 → 1 ppb	0,06
Tetrafluorocarburo (CF <sub>4</sub> )	0 → 1 ppb	0,06
Acido nitrico (HNO <sub>3</sub> )	raddoppio	0,06
Metilcloruro (CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> )	0 → 1 ppb	0,03
Metilcloroformio (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	0 → 1 ppb	0,02
Etilene (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,2 → 0,4 ppb	0,01
Totale (con 3 K per il CO <sub>2</sub> )		5,6

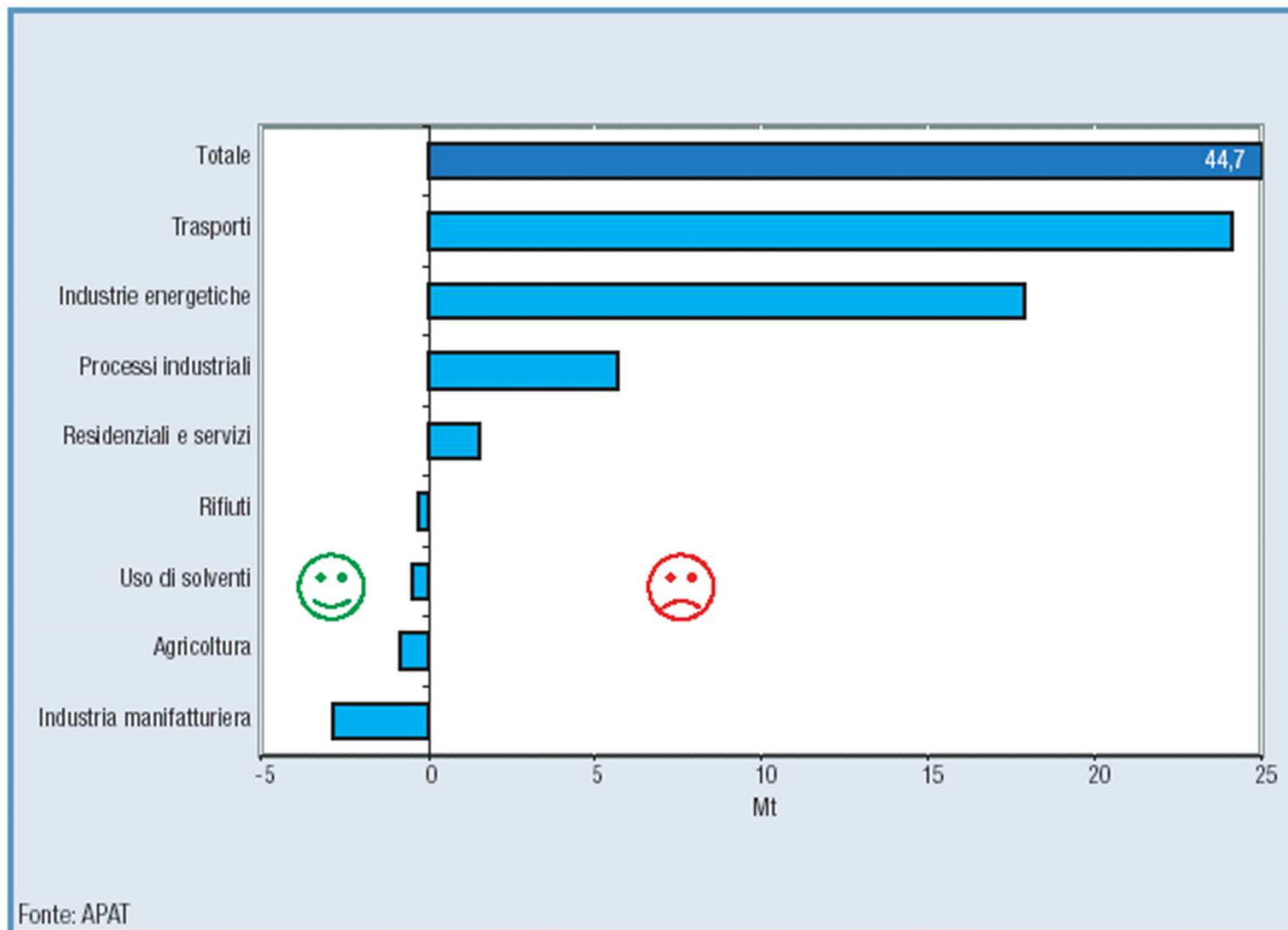
## Emissioni nazionali settoriali di gas serra



*Peso percentuale dei diversi settori alle emissioni nazionali di gas serra nel 2009*

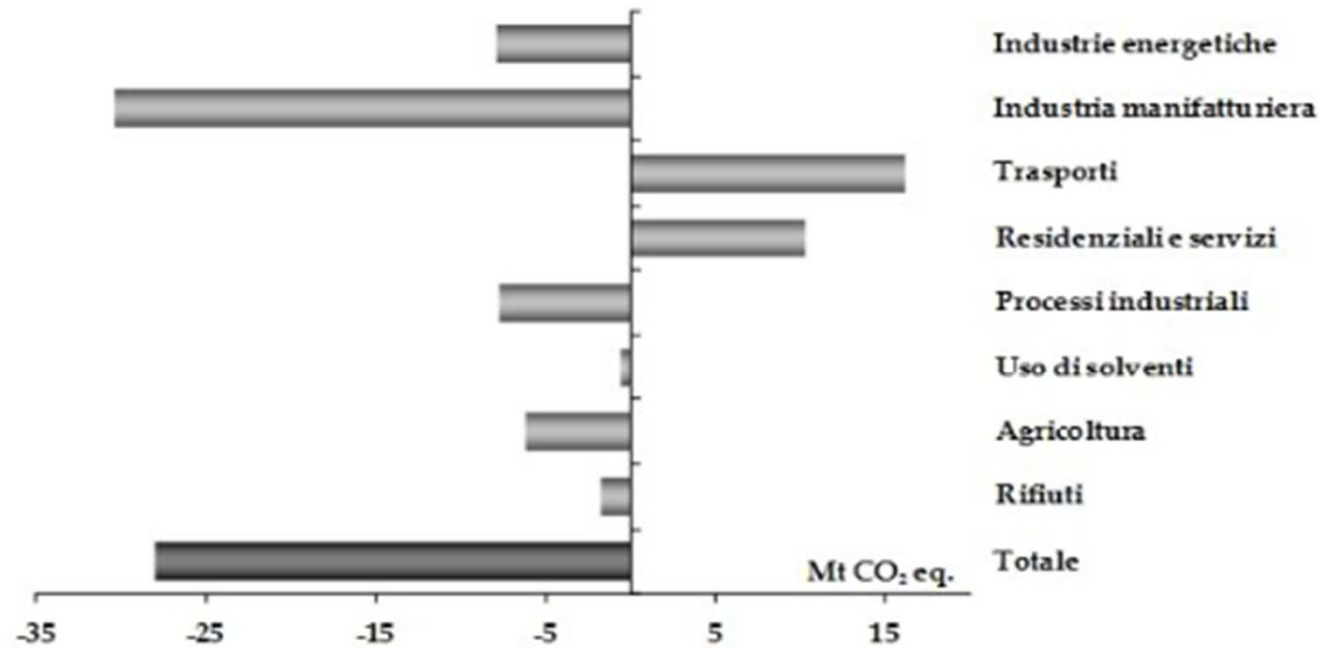


## Variazioni delle emissioni nazionali di gas serra per settore (dal 1990 al 2002)



Fonte APAT 2004

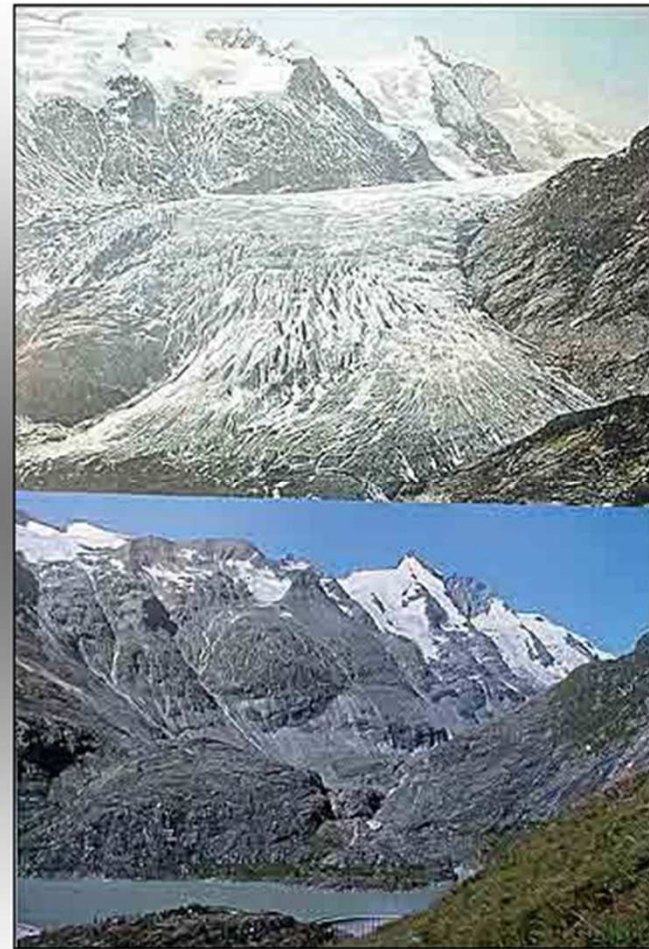
## Emissioni nazionali complessive di gas serra



*Variazioni assolute, 1990 - 2009, delle emissioni nazionali di gas serra per settore*

# Riscaldamento Globale

Riduzione dei ghiacciai montani





## Il percorso degli uragani

Quando le temperature in superficie erano più basse (1985-1994)

— Categoria 3-5  
— Tempesta di minore intensità



# National Geographic Agosto 2005

**E' L'effetto di un aumento  
della temperatura dell'acqua  
di soli 0,3°C**

**Si stimano costi per  
43 miliardi di \$**

Ora che sono più alte (1995-2004)

**DALLA CALMA AL CAOS** L'analisi di due decenni di uragani dimostra che quando le temperature della superficie marina erano più basse (1985-1994) i grandi uragani erano circa metà rispetto all'ultimo decennio, in cui le temperature di superficie sono salite da 0,5 a 1 grado centigrado in seguito a cambiamenti nelle correnti oceaniche che fanno circolare acqua e calore fra l'Atlantico settentrionale e i tropici. La frequenza degli uragani aumenta o diminuisce seguendo uno schema multidecennale (a sinistra) che gli scienziati stanno ancora studiando.

**Positive proof of global warming.**



**18th Century 1900 1950 1970 1980 1990**