

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

Articolazione preliminare (da 2017-18) (in rosso *si* STAN (6 CFU) *no* Chimici (4 CFU))

1	Introduzione al corso								
2	Chimica ambientale, contaminazione chimica, pressioni antropiche								
3	Chimica dell'atmosfera - ozono stratosferico – “2013 Year of the Air”								
4	Chimica della troposfera - componenti gassose								
5	Rapporti sullo stato dell'ambiente italiano e del FVG								
6	Chimica della troposfera - particolato atmosferico 1								
7	Chimica della troposfera - particolato atmosferico 2 (composizione e casi di studio)								
8	Composizione atmosferica e clima - l'IPCC, l'effetto serra e i cambiamenti climatici								
9	Fonti energetiche fossili e sequestro di CO2								
10	Biocombustibili								
11	Fonti rinnovabili; f. idroelettrica, eolica, marina, geotermica								
12	Introduzione alla produzione di energia fotovoltaica								
13	Il vettore idrogeno e cenni alle problematiche ambientali dell'energia nucleare								
14	Acque: proprietà chimico-fisiche dell'acqua; gas disciolti OD, BOD, COD								
15	Acque: pE, inquinanti dei corpi idrici								
16	Acque: pH, sistemi carbonatici, durezza								
17	Acque: acque di falda - potabilizzazione								
18	Acque: trattamento di reflui - acque costiere								
19	Suoli e sedimenti: parametri di caratterizzazione e composizione								
20	Suoli e sedimenti: contaminazione e tecnologie di messa in sicurezza e bonifica								
21	Rifiuti: caratterizzazione, discariche, incenerimento. La Direttiva quadro sui rifiuti								
22	Introduzione alla valutazione del ciclo di vita (LCA)								
23	Convegno "Bioeconomy and Bio-Based industry for the Rural Renaissance of Regions (3BiR3)" (23-24/05/19)								
24	Ricapitolazione del corso ed indicazioni per studio e preparazione all'esame								
	visita Depuratore								
	visita Termovalorizzatore								

**Oggetto: R: Richiesta visita impianti a Trieste per studenti corso universitario
Chimica ambientale**

Egr. prof. Barbieri, saremmo molto lieti di accogliervi negli impianti di depurazione.

Fino all'anno scorso l'**impianto di depurazione di Zaule** era l'impianto "destinato" alle visite scolaresche e corsi universitari. Trattasi di un classico impianto a fanghi attivi, performante e ben strutturato.

Da metà dell'anno scorso è in pieno esercizio il **nuovo impianto di depurazione di Servola**, un gioiello di tecnologia con sistemi a biofiltrazione, un altissimo grado di automazione e una modulabilità del trattamento. Saremmo lieti di accompagnarvi dove preferite in base alle esigenze del corso.

Per il periodo non c'è problema, se vuole ci sentiamo per le vie brevi per definire la giornata.

Unica nota, per accedere al depuratore di Servola bisogna effettuare dei permessi presso l'Autorità Portuale sia per le persone che i mezzi di trasporto, le darò maggiori dettagli quando ci sentiamo. L'accesso al depuratore di Zaule non ha questa problematica.

Cordiali saluti. XXX Responsabile Impianti Depurazione – Direzione Acqua

Spettabile ACEGASAPSAMGA - Gruppo Hera,

chiedo se possibilmente nel mese di maggio entro il 25/05 o nella prima settimana di giugno siano possibili visite a impianto di trattamento reflui e/o termovalorizzatore di Trieste per circa 25 studenti (numero da confermare a breve) di un corso universitario (Chimica Ambientale). 3

Rimango in attesa di Vs cortese riscontro e saluto pierluigi barbieri

Termovalorizzatore

Data:

07/03/2019 (11:17:31 CET)

Da: didattica miramare

A: barbierp@units.it

Allegati:

AAA_Modulo_scuole_2018.pdf

Buongiorno, le scrivo per la visita al termovalorizzatore Errera le date disponibili sono il 10-17 maggio dalle 9-11 o dalle 11-13, le chiedo gentilmente di farmi sapere entro domani quale data preferisce e le allego il modulo da inviare ad acegas. Per la visita al depuratore verrà contattato direttamente sa Acegas.

Ringrazio e invio cordiali saluti

Oggetto: richiesta di partecipazione ad attività didattica poli didattici di Trieste

Il/i sottoscritto/i _____

in qualità di _____

della Scuola _____

via _____ Comune _____

tel. _____ fax _____ email _____

richiede/richiedono che la/le classe/i _____ n° alunni _____, accompagnatori n. _____ raggiungendo le sedi della visita con mezzi propri, possa/possano svolgere la seguente attività didattica (barrare la casella interessata):

- Acquedotto G. Randaccio "acqua in passerella" con laboratorio "Analisi delle acque";
- Acquedotto G. Randaccio "acqua in passerella";
- Termovalorizzatore Errera, visita e laboratori

Si segnalano tre date preferenziali _____

Dichiara/dichiarano di assumersi ogni responsabilità nei riguardi degli studenti che usufruiranno della visita guidata indicata. In particolare dichiara/dichiarano di assumersi ogni responsabilità per la custodia e il mantenimento della disciplina degli studenti, ai fini della loro sicurezza durante la visita agli impianti. Inoltre si impegna/impegnano a portare a conoscenza preventiva degli studenti e a far loro rispettare le seguenti norme:

- obbligo a seguire i percorsi organizzati dai tecnici dell'Azienda;
- divieto di toccare qualsiasi macchinario;
- divieto di toccare qualsiasi componente degli impianti (es. valvole, pulsanti ecc.);
- divieto di indossare e/o portare scarpe e/o altri indumenti che potrebbero impigliarsi nei macchinari. Solo nel caso di inderogabili impedimenti la visita prenotata potrà essere disdetta telefonando con 48 ore di anticipo al n. 049 828 05 83. La mancata disdetta darà luogo all'addebito di 150 Euro.

Si allega l'elenco dei nominativi degli alunni che partecipano alla visita.

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

<https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20121206120858/http://www.bis.gov.uk/assets/goscience/docs/p/perfect-storm-paper.pdf> 2009

<https://www.oxfordmartin.ox.ac.uk/event/2036> 2015

FOOD, ENERGY, WATER AND THE CLIMATE: A PERFECT STORM OF GLOBAL EVENTS?

**By John Beddington CMG FRS
Chief Scientific Adviser to HM Government**

**Government Office for Science
Kingsgate House
66-74 Victoria Street
London
SW1E 6SW**

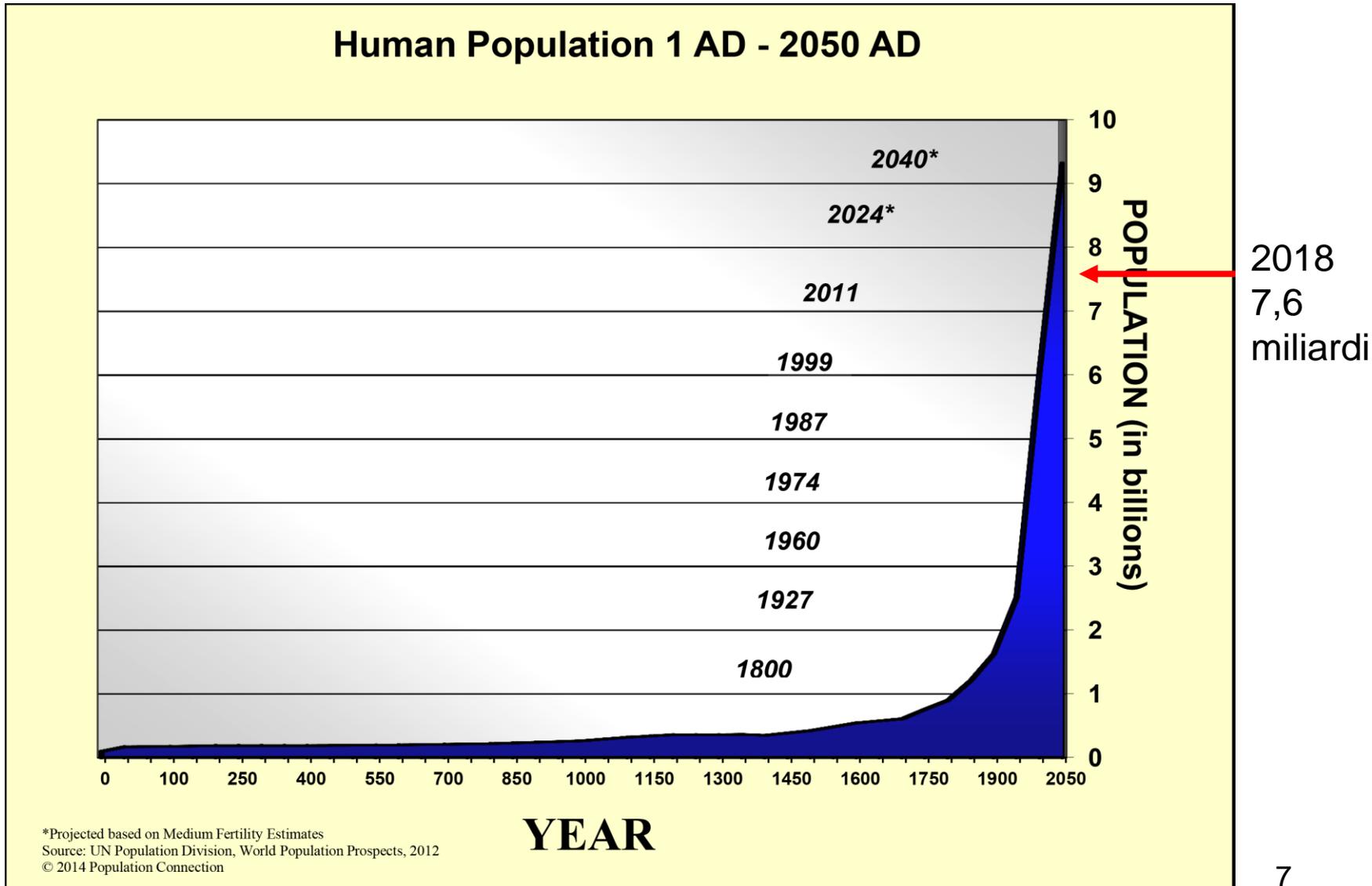
mpst.beddington@bis.gsi.gov.uk

SUMMARY

There is an intrinsic link between the challenge we face to ensure food security through the 21st century and other global issues, most notably climate change, population growth and the need to sustainably manage the world's rapidly growing demand for energy and water. It is predicted that by 2030 the world will need to produce 50 per cent more food and energy, together with 30 per cent more available fresh water, whilst mitigating and adapting to climate change. This threatens to create a 'perfect storm' of global events.

Science and technology can make a major contribution, by providing practical solutions. Securing this contribution requires that high priority be attached both to research and to facilitating the real world deployment of existing and emergent technologies. On food, we need a new, "greener revolution". Techniques and technologies from many disciplines, ranging from biotechnology and engineering to newer fields such as nanotechnology, will be needed. On water, managing and balancing supply and demand for water across sectors requires a range of policy and technological solutions. Meeting the demand for energy, while mitigating and adapting to climate change, will require a mix of behavioural change and technological solutions.

«La tempesta ambientale perfetta»

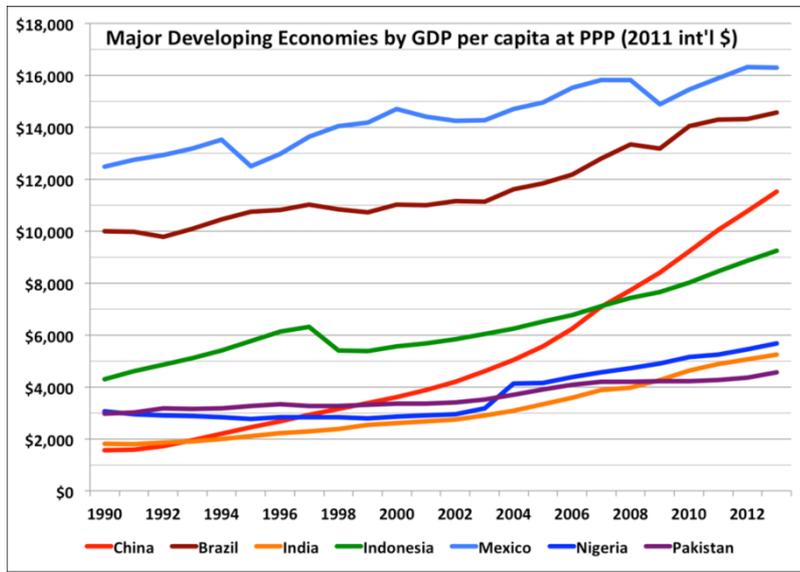


Ogni giorno nascono 200.000 persone da sfamare, vestire, accudire

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

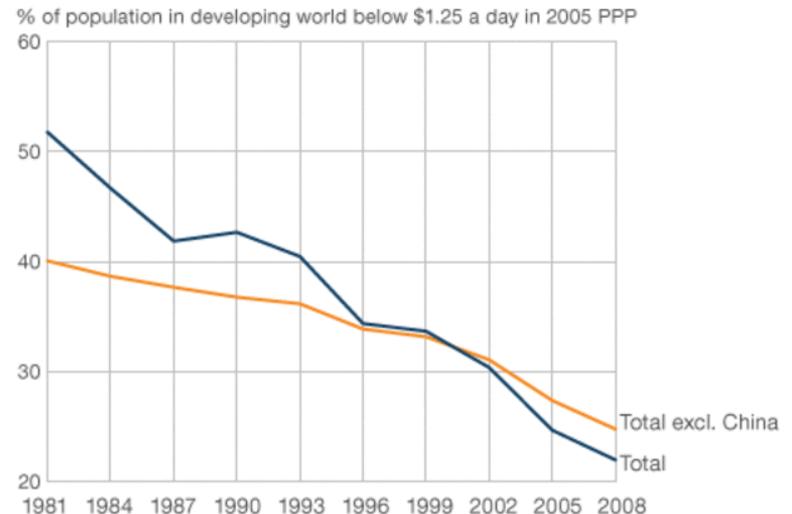
Molte persone terribili condizioni di povertà, ma mai nella storia tanti han vissuto così bene

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



Living below \$1.25 poverty line

	1981	2008
Developing countries	1.94 bn	1.29 bn
Developing countries excl. China	1.1 bn	1.12 bn



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

Economic growth, carrying capacity, and the environment

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

<https://pdfs.semanticscholar.org/01ea/c2548adbb9f2adcf0c414d3c27d20ec609dd.pdf>

“...The environmental resource base upon which all economic activity ultimately depends includes ecological systems that produce a wide variety of services. This resource base is finite. Furthermore, imprudent use of the environmental resource base may irreversibly reduce the capacity for generating material production in the future. All of this implies that there are limits to the carrying capacity of the planet...”

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.

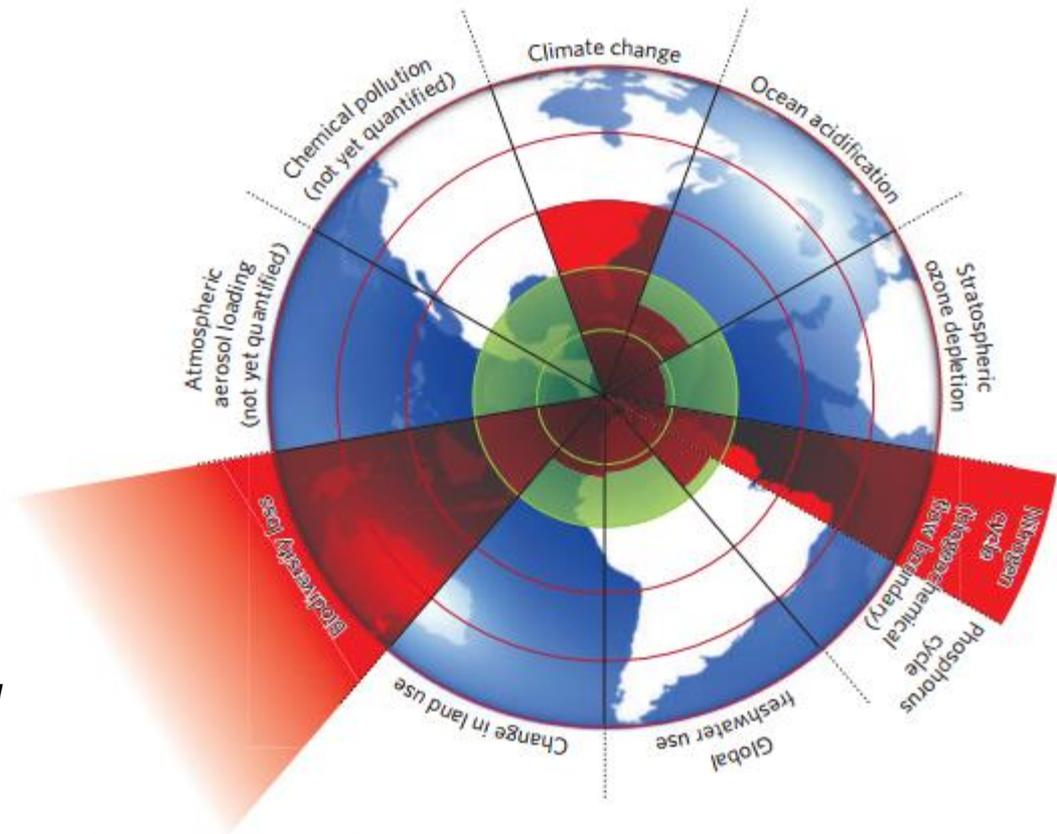
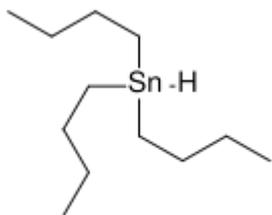


Figure 1 | Beyond the boundary. The inner green shading represents the proposed safe operating space for nine planetary systems. The red wedges represent an estimate of the current position for each variable. The boundaries in three systems (rate of biodiversity loss, climate change and human interference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

- http://steadystate.org/wp-content/uploads/2009/12/Rockstrom_Nature_Boundaries.pdf

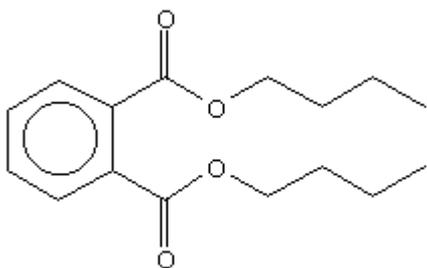




Imposex



Buco dell'Ozono



Interferenti endocrini



HF, Metalli pesanti



Fitotossicità,
accumulo nell'ambiente¹⁵

Rifiuti





Calcolare l'impronta ecologica: 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>

Prodotti «Safe by design»

Chimica dell'atmosfera



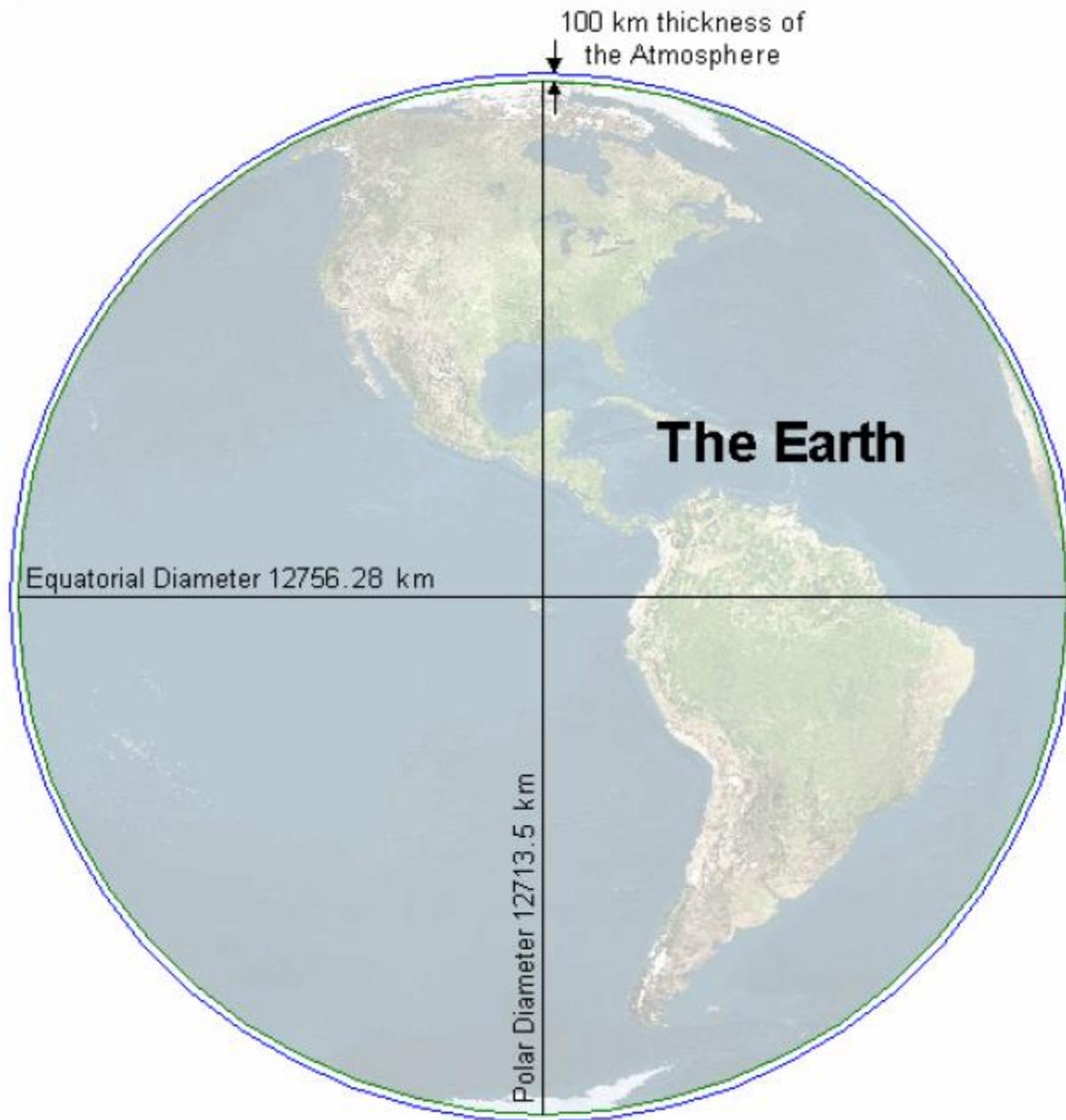
Tracce di Ossigeno

Biossido di carbonio

Metano

Ammoniaca

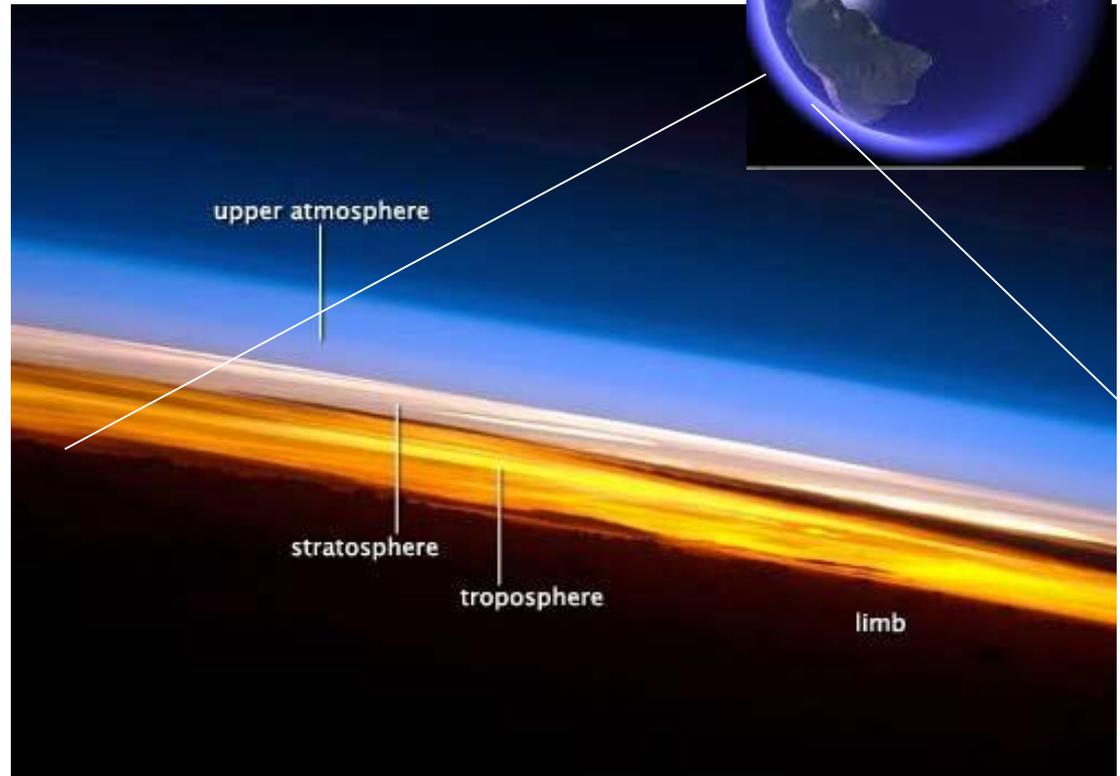




Caratteristiche dell'atmosfera

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 CO₂ per fotosintesi e di O₂ per respirazione;
- ↪ fonte di N₂ 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



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 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 ₂	95 %	98 %	98 %
N ₂	2.7 %	1.9 %	1.9 %
O ₂	0.013	Tracce	Tracce
T superficie (°C)	- 53	477	290 ± 50



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

MIXING RATIO

Il *mixing ratio* C_X di un gas X (chiamata anche *frazione molare*) 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 vantaggio di questa unità di misura quello di essere indipendente praticamente dalla pressione. Per cui rimane costante al cambiare della densità dell'aria.

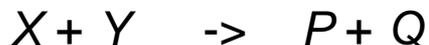
Il Mixing ratio di gas in tracce è espresso comunemente in *parti per milione in volume (ppmv o ppm)* *parti per bilione volume (ppbv o ppb)*, o *parti per trillione volume (pptv or ppt)*; 1 ppmv = 1×10^{-6} mol/mol, 1 ppbv = 1×10^{-9} mol/mol, e 1 pptv = 1×10^{-12} mol/mol.



NUMBER DENSITY

La densità numerica 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^{-3}** .

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



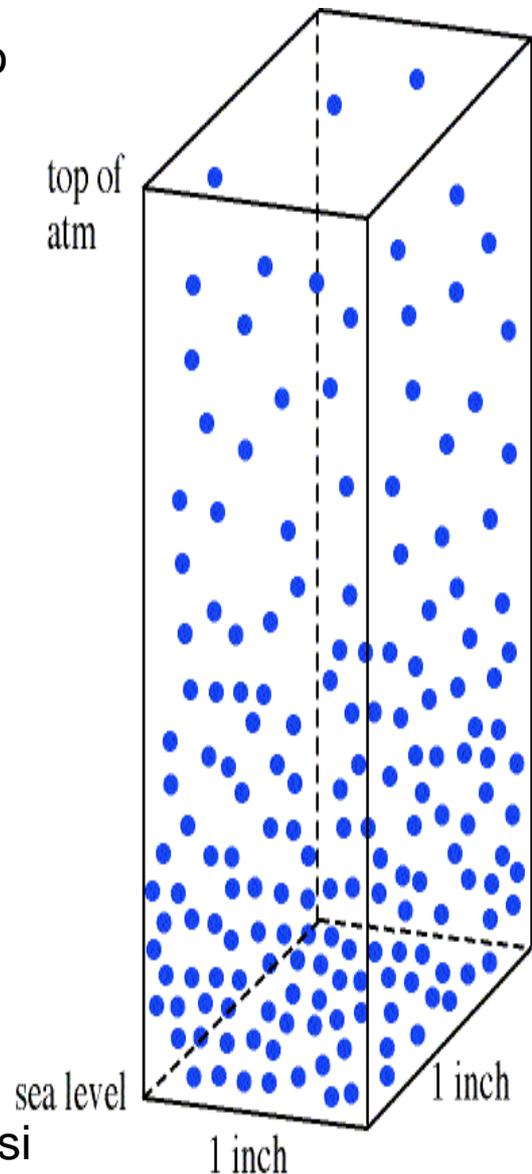
Il tasso di perdita di X sarà proporzionale alla frequenza delle collisioni che portano ad una reazione chimica.

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

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

Dove K è una costante e I parametri tra parentesi le concentrazioni.

Generalmente, i *radicali*, che hanno alta reattività, sono espressi in termini di densità numerica.

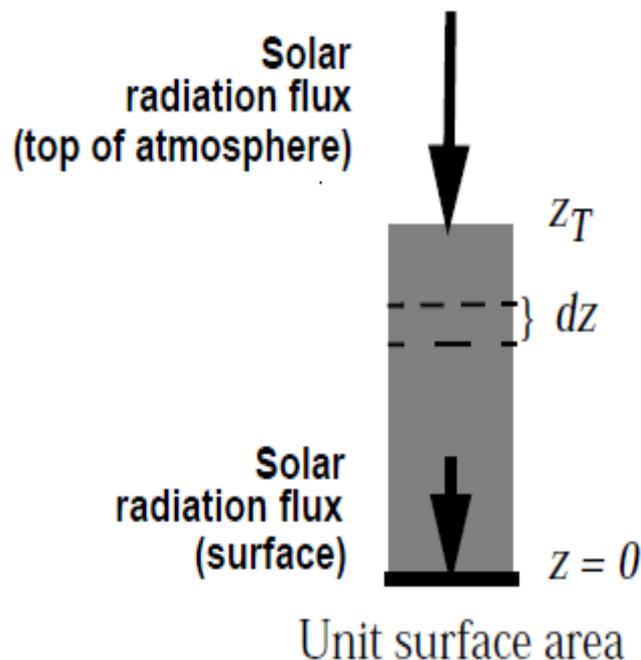


COLONNA DI ATMOSFERA

Un'altra importante applicazione è misurare l'assorbimento o lo scattering di un fascio di luce dovuto a un gas reattivo in atmosfera (prima che arrivi sulla superficie terrestre)

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

L'integrale della densità numerica su tutta l'altezza della colonna definisce come colonna di atmosfera (riferita a unità di area superficiale - *atmospheric column*) della specie chimica 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*

La densità numerica di un gas e la sua frazione molare/mixing ratio sono collegati dalla densità numerica dell'aria.

$$n_x = C_x n_a \quad (n_a \text{ numero di molecole d'aria per volume})$$

$$PV = NRT$$

$$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad N = \text{numero di moli}$$

La densità numerica dell'aria n_a è collegata a N e V

$$n_a = Av N/V \quad Av = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecole, Numero di Avogadro.}$$

$$n_a = AvP/RT$$

$$n_x = (AvP/RT)C_x$$

Da questa equazione si evince che n_x 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 :

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

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 N_2	(78.08 %)
Ossigeno (O_2)	(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_2O , H_2 , Xe, SO_2 , O_3 , NO_2 , NH_3 , 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) : ≈ 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 ₄	$1.6 \cdot 10^{-4}$	Biogenico	Fotochimico
CO	$\sim 1.2 \cdot 10^{-5}$	Fotochimico, antropogenico	Fotochimico
N ₂ O	$3 \cdot 10^{-5}$	Biogenico	Fotochimico
NO _x	$10^{-10} - 10^{-6}$	Fotochimico, fulmini, antropogenico	Fotochimico
HNO ₃	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotochimico	"wash out"- precipitazioni
NH ₃	$10^{-8} - 10^{-7}$	Biogenico	Fotochimico, "wash out"- precipitazioni
H ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	Fotochimico	Fotochimico
H ₂ O ₂	$10^{-8} - 10^{-7}$	Fotochimico	"Wash out"- precipitazioni
HO·	$10^{-10} - 10^{-12}$	Fotochimico	Fotochimico
HO ₂ ·	$10^{-10} - 10^{-12}$	Fotochimico	Fotochimico
H ₂ CO	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotochimico	Fotochimico
CO	$10^{-9} - 10^{-8}$	Antropogenico, biogenico	Fotochimico
SO ₂	10^{-8}	Antropogenico, biogenico, fotochimico	Fotochimico
SO ₃	$10^{-9} - 10^{-8}$	Antropogenico, fotochimico, vulcanico	Fotochimico
I ₂	0 - tracce	—	—
CCl ₂ F ₂	$2.8 \cdot 10^{-5}$	Antropogenico	Fotochimico
H ₃ CCCl ₃	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	Antropogenico	Fotochimico

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

Colin Baird – Michael Cann

Chimica ambientale

Capitolo 1:

La chimica della stratosfera:
lo strato dell'ozono

Programma (preliminare) del corso (1)

- CHIMICA ATMOSFERICA E INQUINAMENTO DELL'ARIA
- La chimica della stratosfera; Regioni dell'atmosfera ; unità di concentrazione ambientali usate per i gas atmosferici; Fisica, chimica e biologia dei raggi UV; Assorbimento della luce da parte delle molecole; ossigeno (O_2) e ozono (O_3) atmosferici; I filtri solari.
- lo strato dell'ozono: Variazioni dell'energia della luce in funzione della lunghezza d'onda; Formazione e distruzione dell'ozono nella stratosfera; meccanismi, velocità; cloro e bromo atomici come catalizzatori
- Il buco nell'ozono e l'esaurimento dell'ozono alle latitudini temperate; Le unità Dobson; La storia del buco nell'ozono al di sopra dell'Antartide; La riduzione dell'ozono in zone temperate; Le reazioni responsabili della formazione del buco nell'ozono; L'aumento delle radiazioni UV a livello del terreno; Gli agenti chimici che causano la distruzione dell'ozono; CFC e altre sostanze contenenti cloro e fluoro

La chimica della stratosfera: lo strato dell'ozono

«Primo» problema
ambientale globale

The Nobel Prize in Chemistry 1995



Paul J. Crutzen
Prize share: 1/3



Mario J. Molina
Prize share: 1/3



F. Sherwood Rowland
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 1995 was awarded jointly to Paul J. Crutzen, Mario J. Molina and F. Sherwood Rowland *"for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone"*.

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/

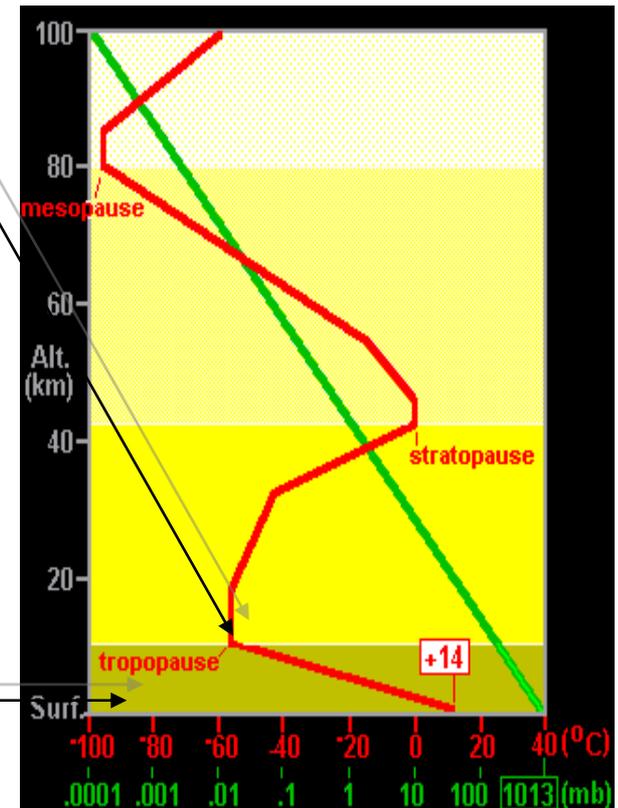
Stratificazione dell'atmosfera

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*



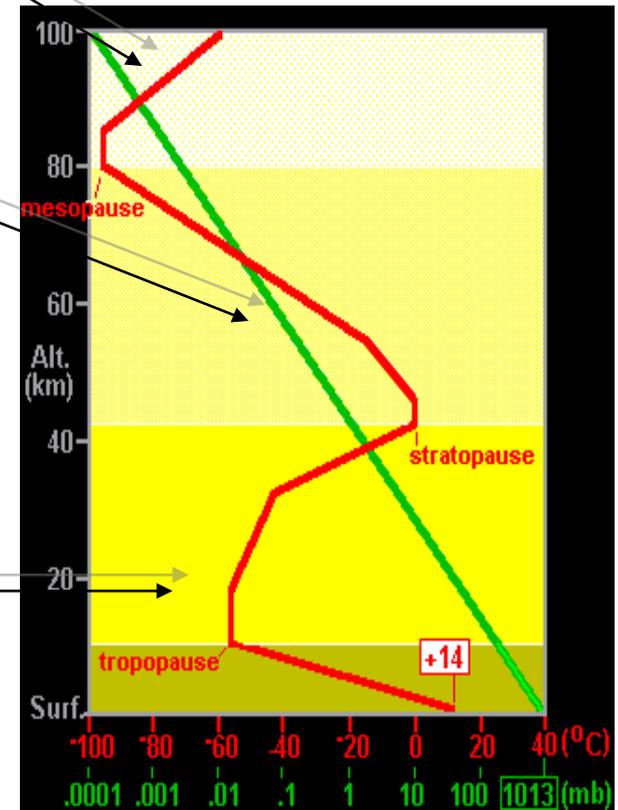
Stratificazione dell'atmosfera

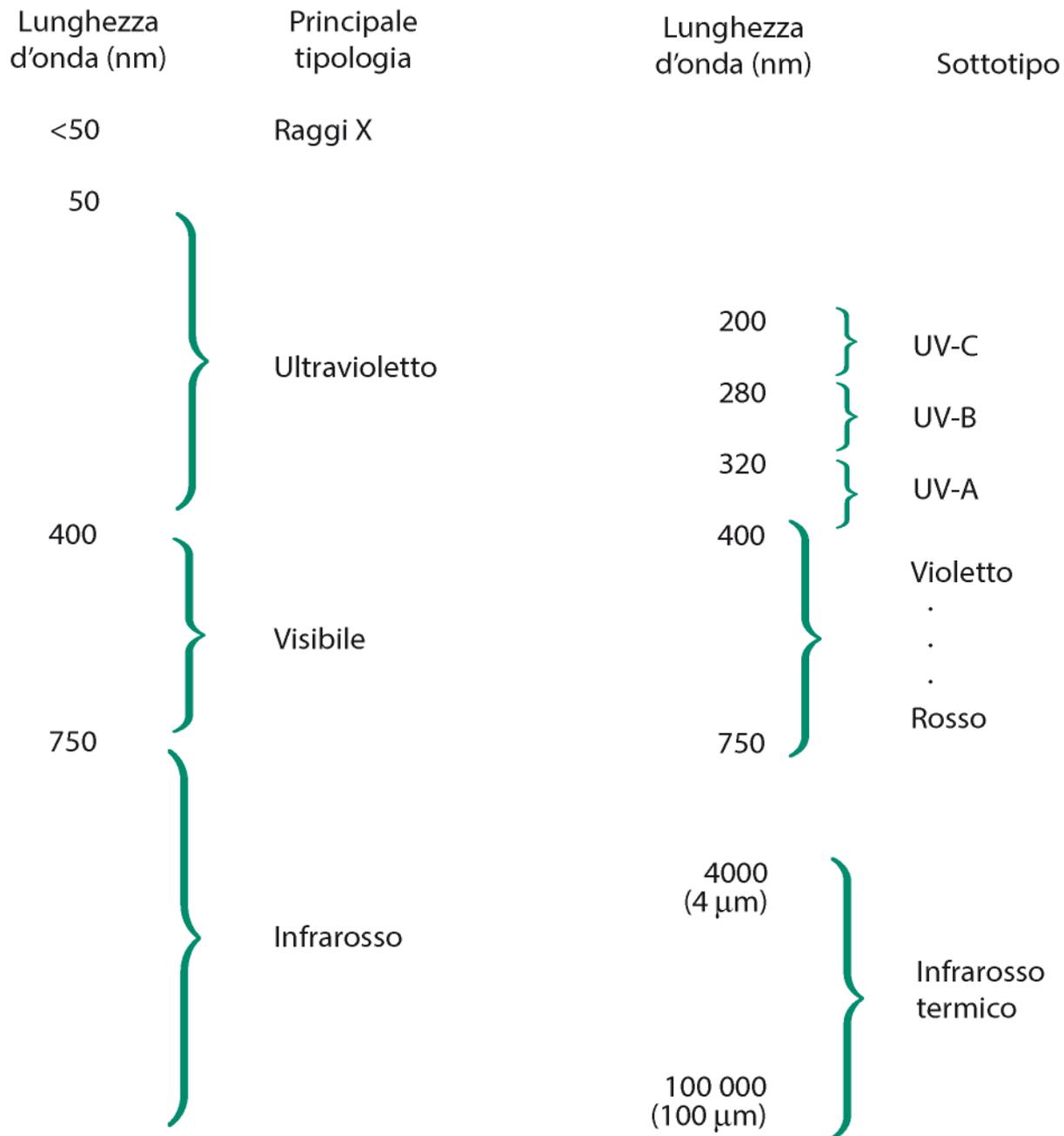
Termosfera:, la parte superiore della mesosfera, il gas rarefatto può raggiungere a causa dell'*elevata energia delle radiazioni solari incidenti* (lunghezza d'onda inferiore 200 nm) temperature molto elevate.

Mesosfera: immediatamente sopra la stratosfera, è caratterizzata dall'*assenza di specie chimiche che assorbono grosse quantità di energia* per cui si ha una forte diminuzione della temperatura ad una altezza di 85 km si registrano valori attorno -92°C .

Stratosfera: si estende dalla tropopausa a circa 50Km di altezza. *La T aumenta sino a un massimo di -2°C per l'assorbimento di radiazioni ultraviolette* da parte di O_3 (fino a 10 ppm in volume).

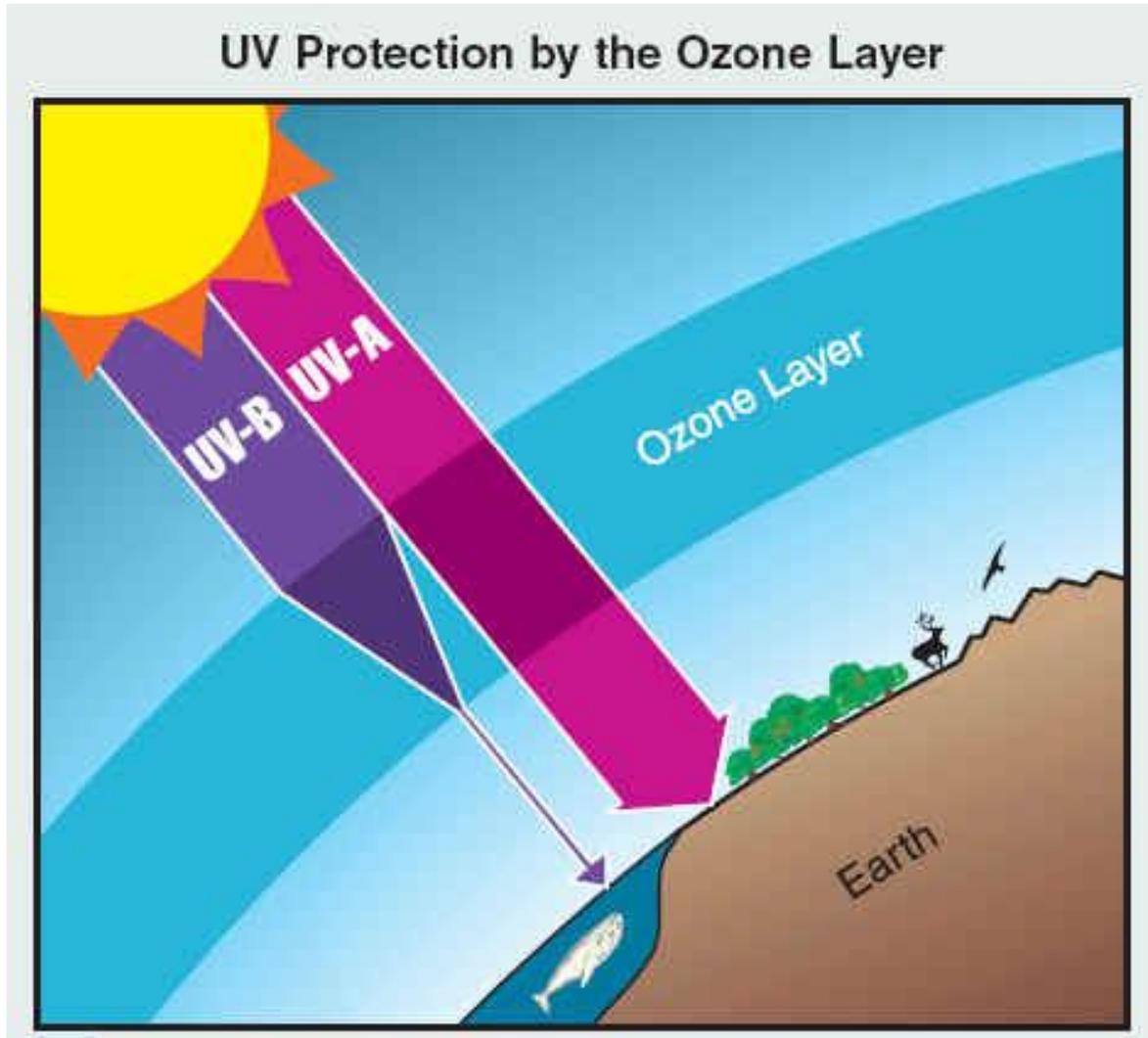
— Trend della *temperatura*
— Trend della *pressione*





Radiazione solare incidente sulla terra

Ozono Stratosferico



L'ozono ha una essenziale funzione protettiva (assorbe radiazioni UV 230-320 nm nella stratosfera).

Regions of Light Absorption of Solar Radiation

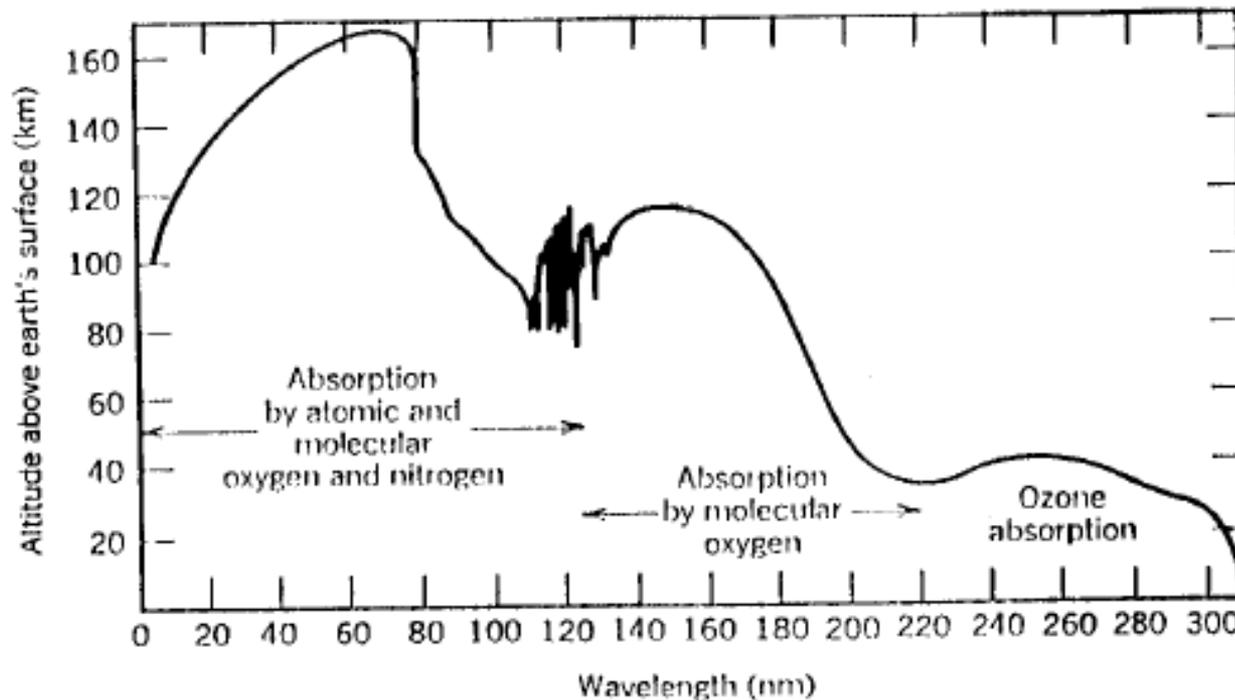
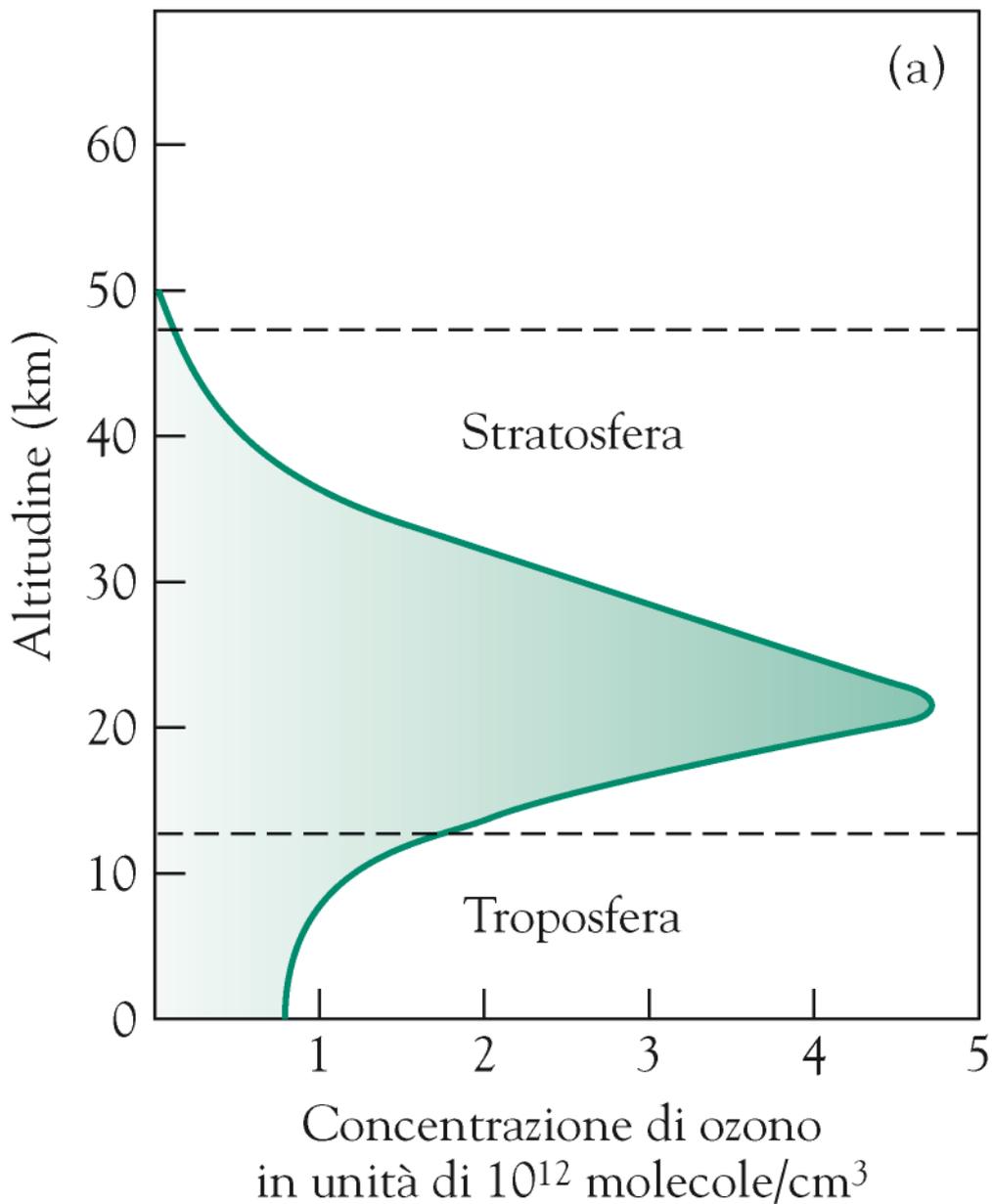
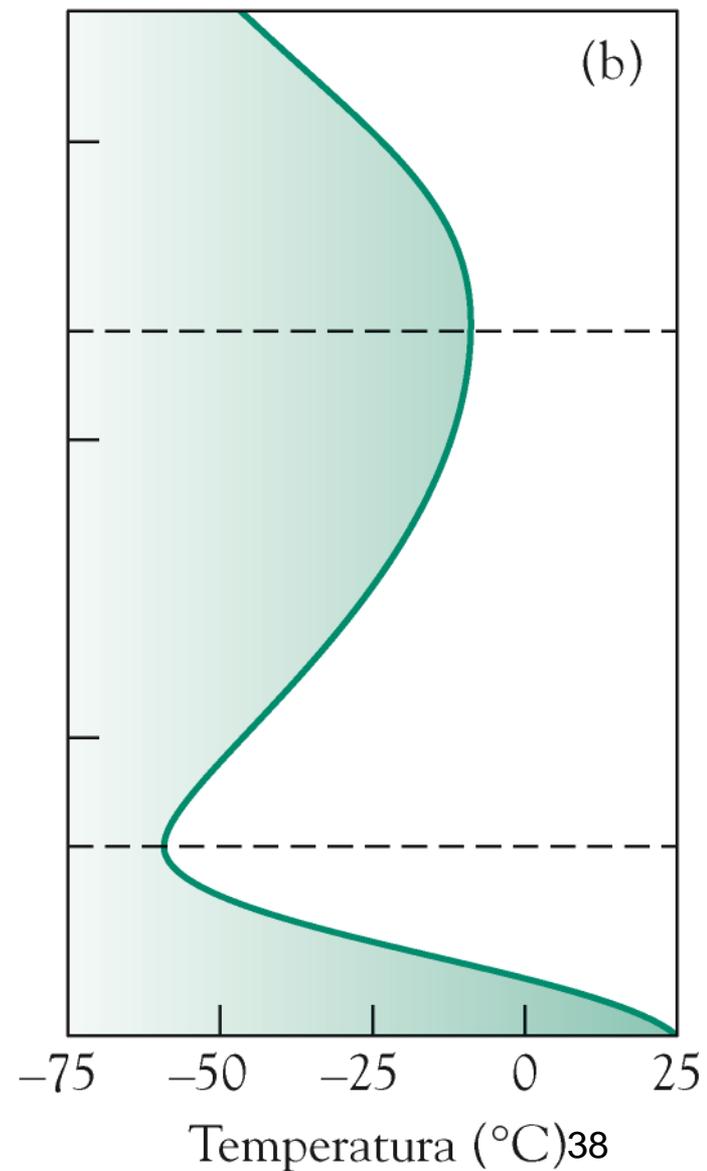


FIGURE 3.2. Approximate regions of maximum light absorption of solar radiation in the atmosphere by various atomic and molecular species as a function of altitude and wavelength with the sun overhead (from H. Friedman, in *Physics of the Upper Atmosphere*, J. A. Ratcliffe, Ed., Academic Press, New York, 1960).

Regioni dell'atmosfera



Strato dell'ozono



Spettro di assorbimento dell'O₂

O₂ gassoso **sopra la stratosfera**

filtra la maggior parte della componente UV della luce solare tra 120 e 220 nm; Le restanti radiazioni di questo intervallo filtrate **nella stratosfera**

Rad. più energetiche filtrate, anche da N₂.

Sulla superficie NON arrivano radiazioni con $\lambda < 220$ nm

<http://earth.huji.ac.il/data/pics/lecture%203%20O2%20absorption%20spectrum.pdf>

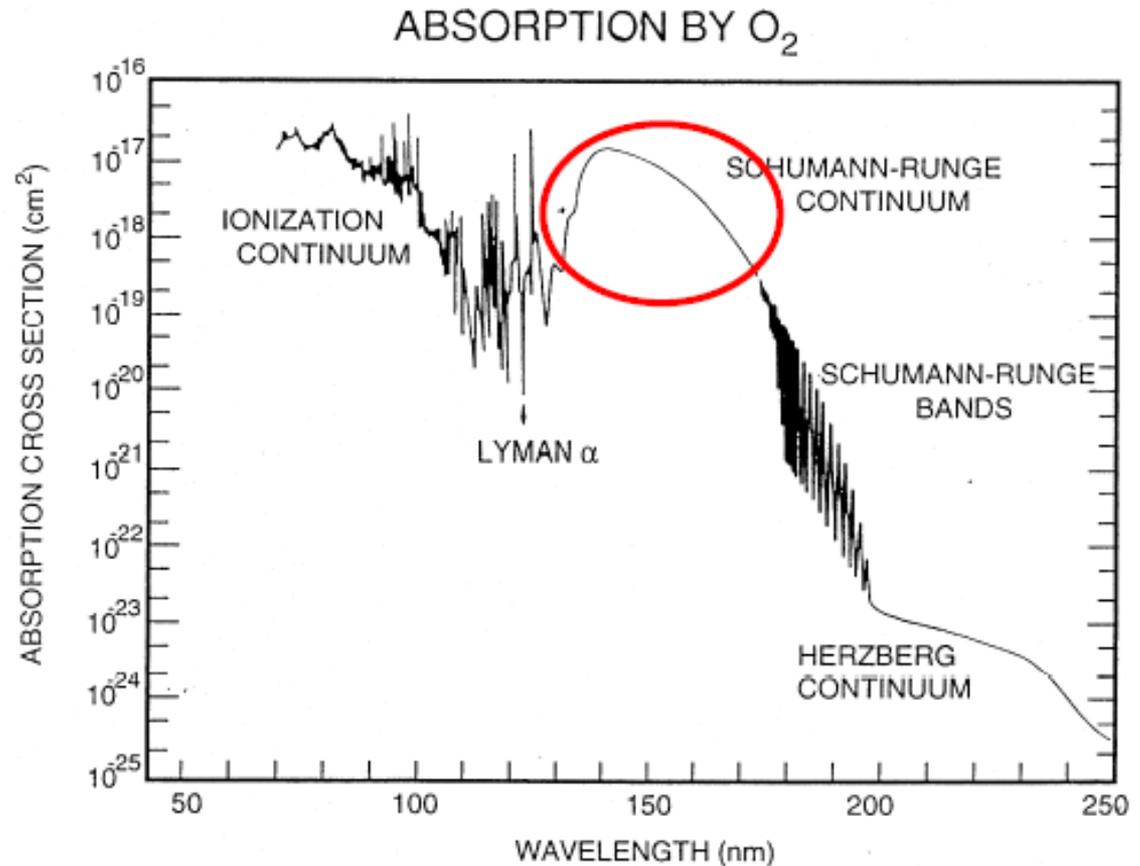


Figure 8.12 Absorption cross section as a function of wavelength for molecular oxygen. After Brasseur and Solomon (1986)

La sezione d'urto di assorbimento (**absorption cross section**) è una misura per la probabilità di un processo di assorbimento. Più in generale, il termine «sezione d'urto» è usato in fisica per quantificare la probabilità di una certa interazione particella-particella (ad esempio, dispersione, assorbimento elettromagnetico, ecc.). Si noti che la luce in questo contesto è descritta come costituita da particelle, fotoni.)

Spettro di assorbimento dell'O₃

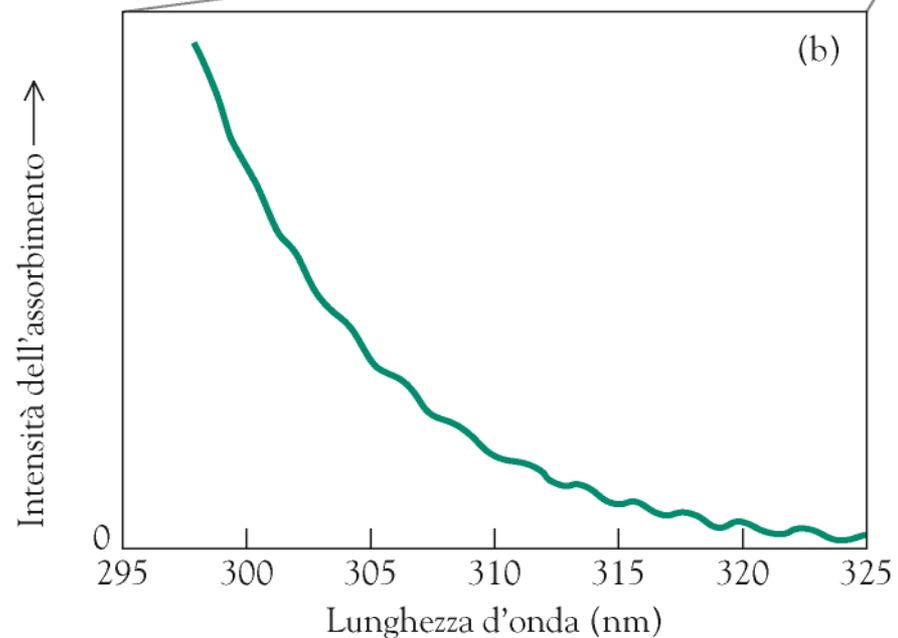
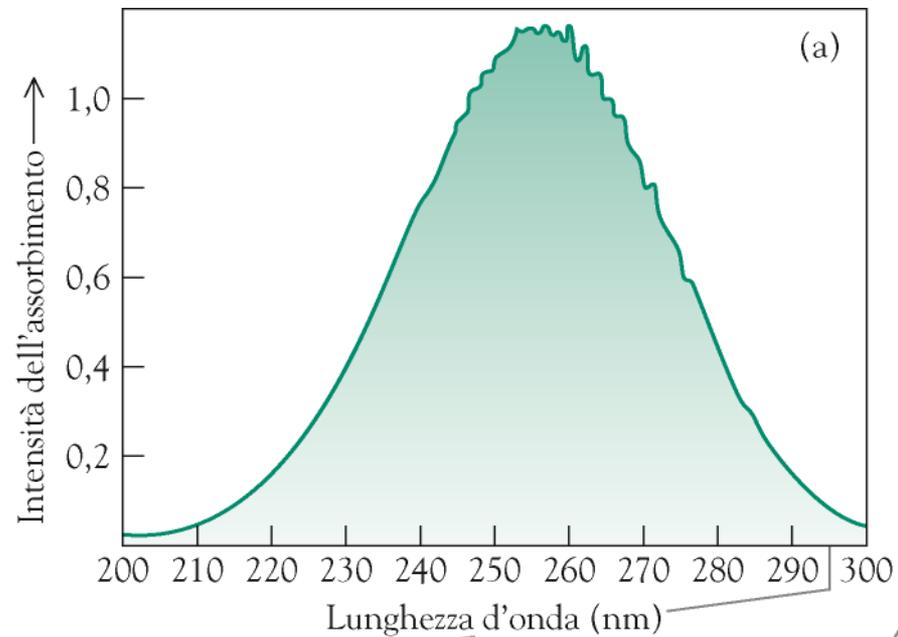
Anche Radiazioni con λ **220-240 nm filtrate da O₂**
220-320 nm filtrate da O₃ presente in
regioni intermedie e inferiori di stratosfera

200-280 UV-C

Capacità di ozono di assorbire radiazione 280-320 nm (UV-B) è limitata.

Quantità di UV con queste lunghezze 'onda che giunge su superficie terrestre (10-30%) dipende da latitudine

Non ci sono in atmosfera componenti che assorbono radiazioni a 320-400 nm., che quindi arrivano alla superficie.



Processi Fotochimici

Lo studio di reazioni fotochimiche presenta molte difficoltà, sia nell'ambiente sia nelle simulazioni di laboratorio. Le quantità coinvolte sono molto basse.

Reazioni fotochimiche → reazioni catalizzate dalla luce (radiazioni elettromagnetiche solari ad alta energia, in particolare UV) che non avverrebbero altrimenti nelle comuni condizioni di T e P atmosferiche.

Anche in assenza un catalizzatore chimico, avvengono a T molto inferiori rispetto a quelle che altrimenti sarebbero necessarie.

Svolgono un ruolo assai importante nel determinare la natura e il destino ultimo delle specie chimiche nell'atmosfera.

Il biossido di azoto, NO_2 , è una delle specie più attive fotochimicamente riscontrabili in un'atmosfera inquinata ed è un partecipante essenziale nel processo di formazione di smog.

Può assorbire la luce di energia $h\nu$, producendo una molecola elettronicamente eccitata (indicata con *):



- molecole eccitate
- radicali liberi
- ioni

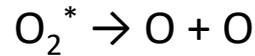
tre specie reattive ed instabili coinvolte enormemente nei processi chimici atmosferici

Processi di cessione di energia da parte di molecole eccitate

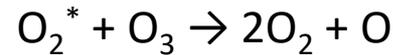
- Cessione di E ad altra molecola o atomo (M) per *quenching* fisico e seguente dissipazione di E sotto forma di calore:



- Dissociazione della molecola eccitata (produce gran parte di O atomico nell'atmosfera superiore):



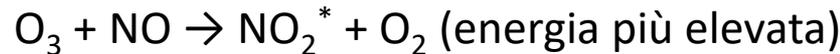
- Reazione diretta con altre specie



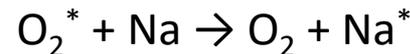
- Luminescenza (perdita di energia per emissione di radiazione elettromagnetica)



Si parla di chemiluminescenza quando le specie eccitate si formano da una reazione chimica. Es:



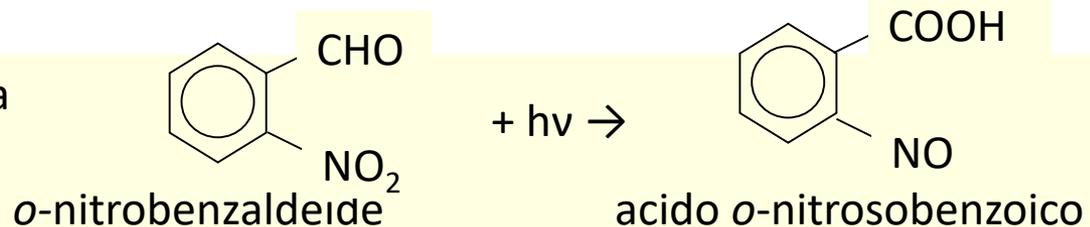
- Trasferimento di energia intermolecolare



- Trasferimento di energia intramolecolare



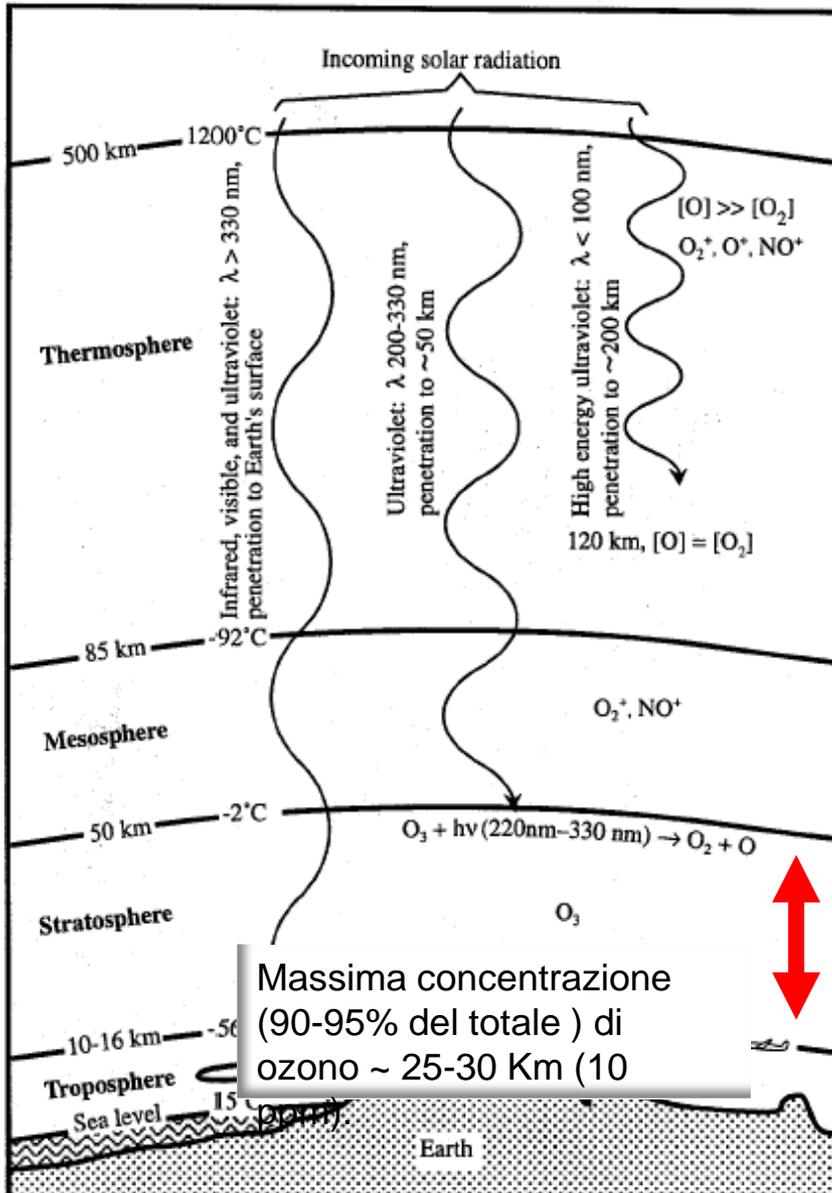
- Isomerizzazione spontanea



- Fotoionizzazione attraverso perdita di un elettrone



Radiazione solare incidente sulla terra

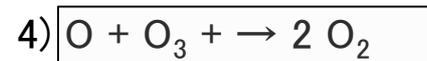


Ozono stratosferico ha essenziale funzione protettiva (assorbe radiazioni UV 230–320 nm nella stratosfera).

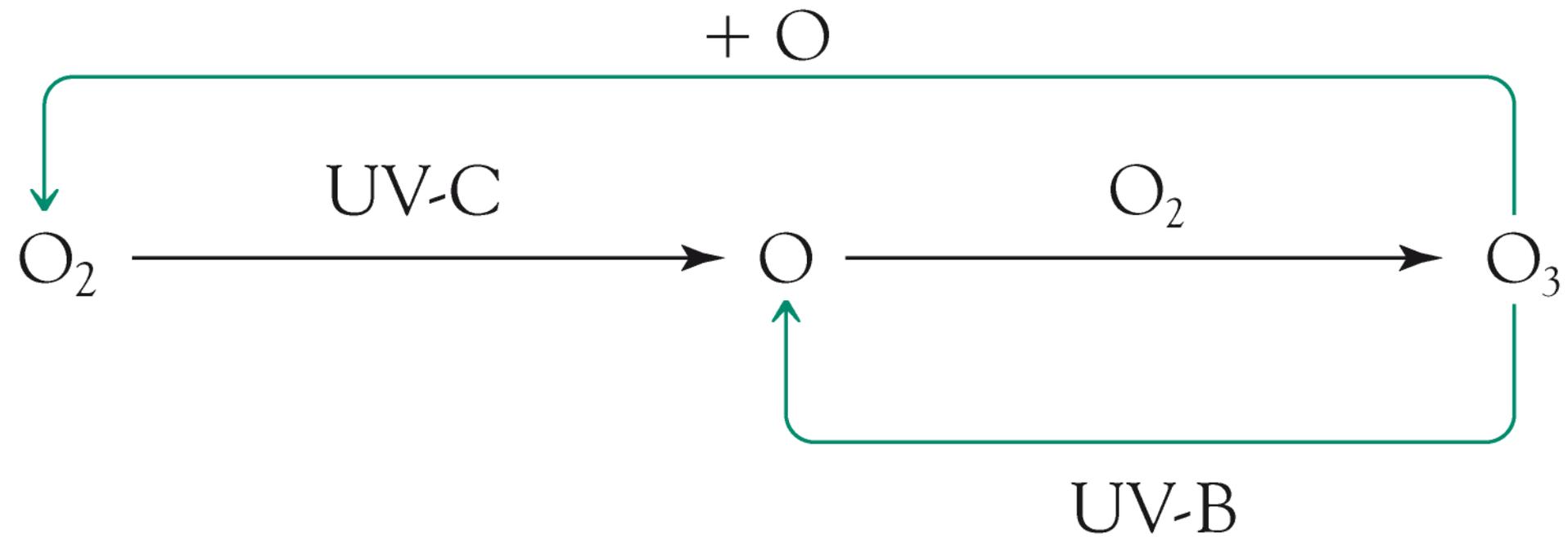
Viene prodotto per via fotochimica (Ciclo di Chapman):

- 1) $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$; $\lambda < 240$ nm
- 2) $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$ (M = N₂ opp. O₂)
- 3) $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$; $\lambda \sim 230-320$

Il ciclo di Chapman però produrrebbe teoricamente troppo O₃ rispetto a quello misurato, viene quindi introdotta una nuova reazione



Tale reazione però è troppo lenta per giustificare la concentrazione di O₃ sperimentale.



Circolazione di Brewer-Dobson: distribuzione dell'ozono con la latitudine.

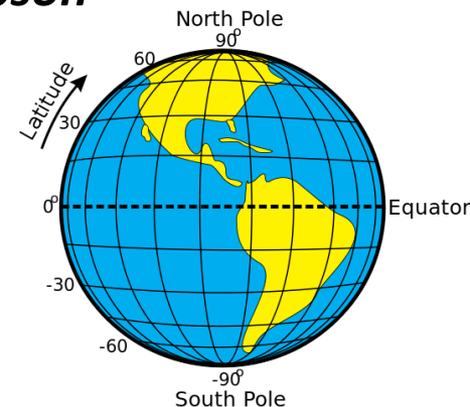
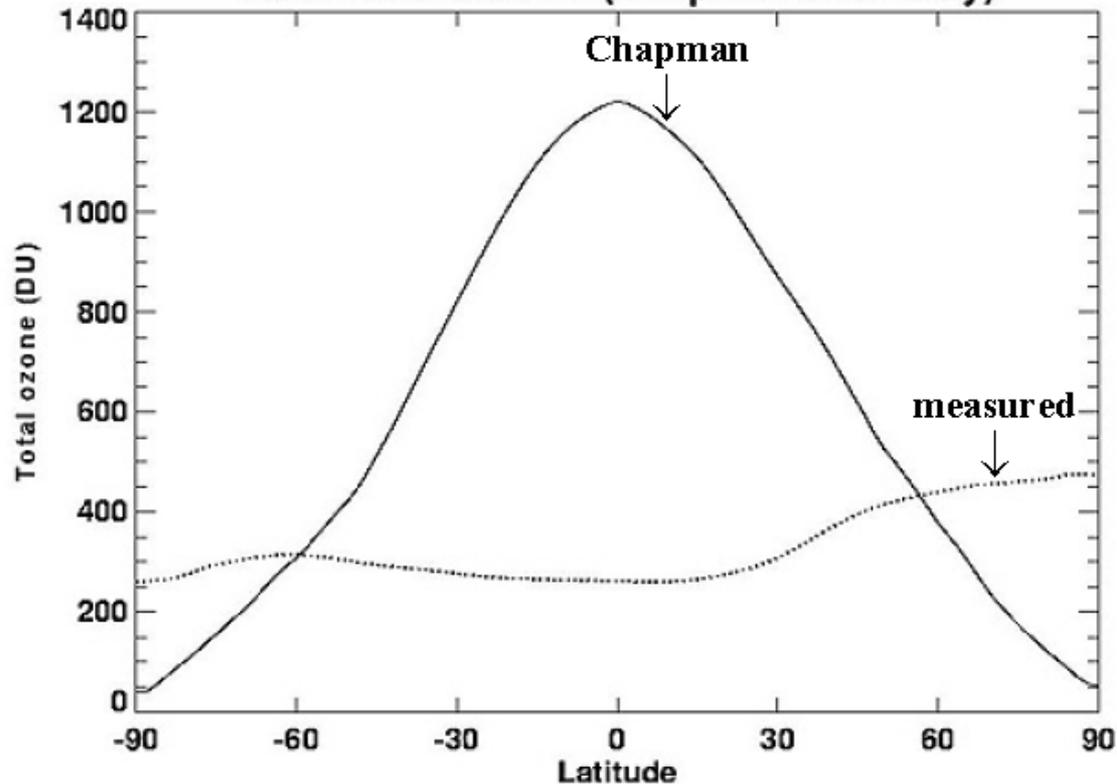
Essendo associata alla radiazione solare, **la produzione dell'ozono è maggiore nella fascia tropicale.**

In ogni caso **si riscontra sperimentalmente una maggiore concentrazione di O_3 nelle aree polari stratosferiche rispetto alle aree tropicali.**

La maggior concentrazione di O_3 a queste più elevate latitudini è stata spiegata con la **lenta circolazione atmosferica che muove le masse d'aria dai tropici verso i poli.**

Questa circolazione è conosciuta come circolazione di **Brewer-Dobson**

March total column (Chapman chemistry)

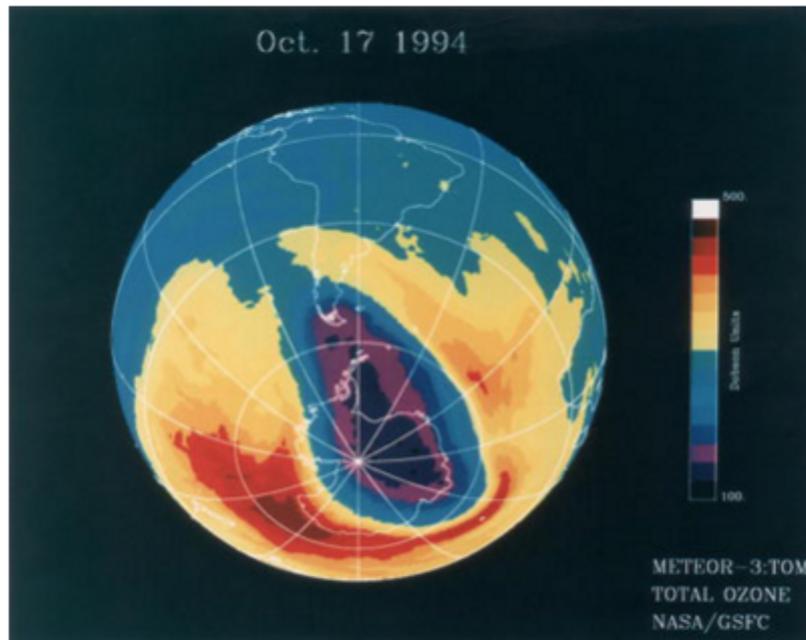


Per motivi storici si fa spesso uso dell'unità Dobson (DU), che corrisponde allo spessore, in centesimi di mm, che si otterrebbe concentrando tutto l'ozono in uno straterello all'altezza del suolo, a condizioni standard di temperatura e di pressione (0 °C, 1 atm).

How Scientists Measure the Ozone

PREV

NEXT



We can get measurements of the ozone layer from instruments on satellites in space. One of the TOMS instruments gave scientists data to create this image depicting ozone levels. [SPACE FRONTIERS/STRINGER/HULTON ARCHIVE/GETTY IMAGES](#)

Scientists are able to study the amount of ozone in a given vertical column of atmosphere by using various instruments. One such instrument is an **ozonesonde** ("sonde" comes from Old English, meaning messenger), which includes a balloon that carries the instrument up more than 21 miles (33.8 kilometers) high to the stratosphere [source: NOAA]. In the stratosphere, it sucks in and holds air to test the amount of ozone gas using an **electrochemical concentration cell (ECC)**. The ECC uses potassium iodide, which reacts with ozone to create an electrical current, to measure the amount of ozone present [source: [NOAA](#)]. Although the balloon can burst when it reaches too high of an altitude, the device includes a parachute to reduce damage when it lands.

In addition to these ozonesondes, aircraft that can fly especially high can also reach the lower stratosphere

to measure the ozone in the air. Also, UV detectors on the ground measure how much UV light has penetrated the ozone layer to reach the surface of the earth, which gives us clues as to how much ozone is in the atmosphere. Both ground stations and planes can use lasers to detect ozone, as well.

Radiazione solare incidente sulla terra: Ciclo di Chapman

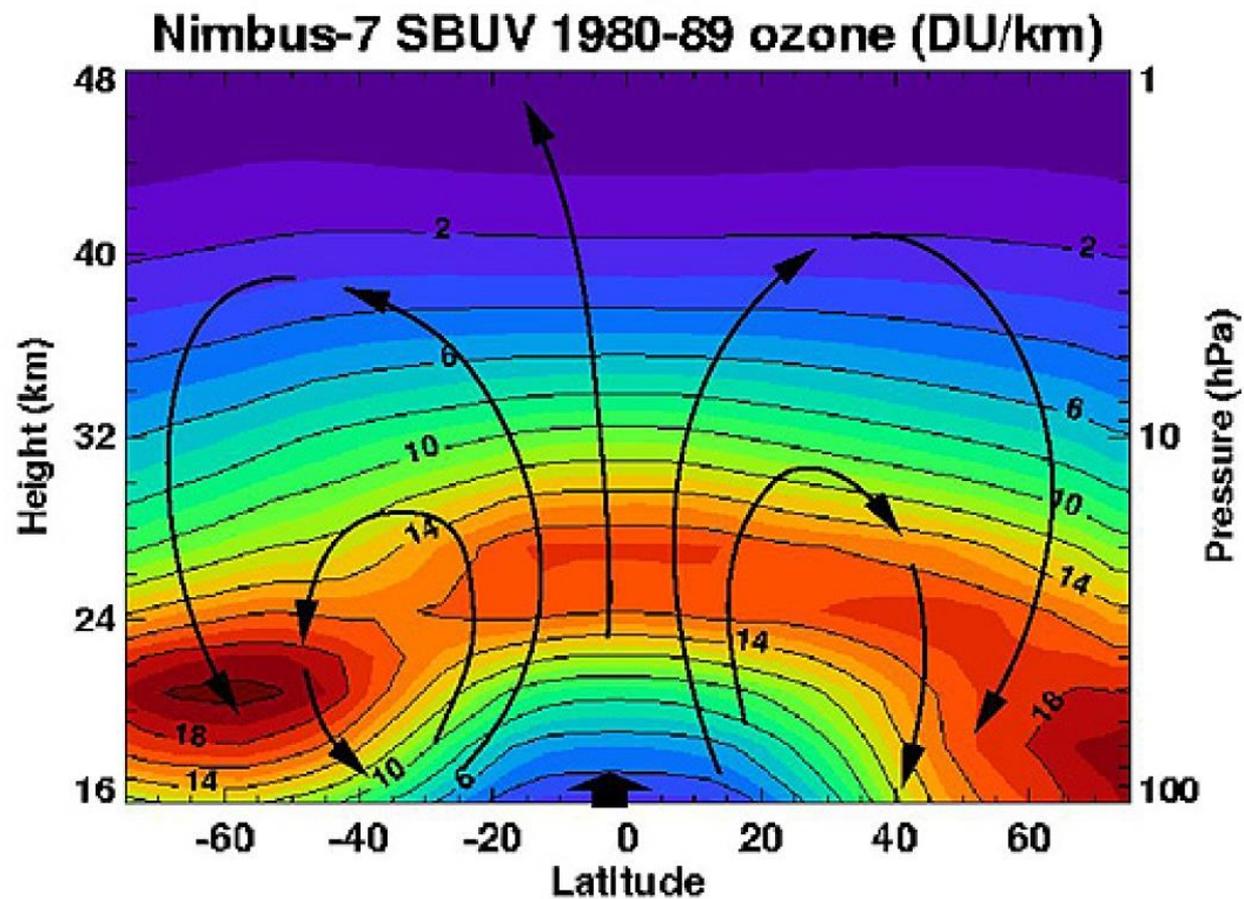
Per effetto delle correnti stratosferiche l'ozono inoltre viene trasportato dalle regioni tropicali a quelle polari dove è quindi presente in quantità superiore.

Il CICLO di CHAPMAN e le reazioni da lui individuate indicano una quantità di ozono che:

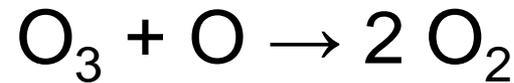
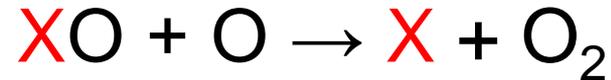
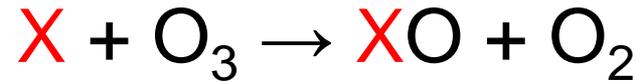
- 1) Troppo elevata nell'area tropicale
- 2) Troppo bassa alle medie e alte latitudini
- 3) Il bilancio teorico complessivo di ozono rimane più elevato rispetto a quello determinato sperimentalmente.

La CIRCOLAZIONE di BREWER-DOBSON spiega la ridistribuzione dell'ozono verso le maggiori latitudini, rimane da comprendere *quali ulteriori reazioni intervengono* per giustificare la minor quantità di ozono presente *in stratosfera*.

Circolazione di Brewer-Dobson: distribuzione dell'ozono con la latitudine.



Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono



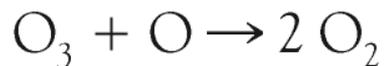
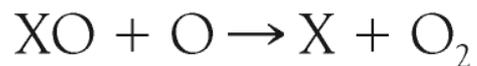
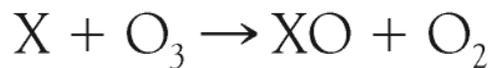
Nella stratosfera sono state identificate diverse “famiglie catalitiche” (X):

HO_x : l'idrogeno stratosferico non deriva dall'acqua troposferica (la bassa stratosfera è estremamente secca, ma dalla fotolisi del metano immesso in stratosfera nell'area equatoriale dalla circolazione Brewer-Dobson).

NO_x : tra le fonti principali (90%) l'N₂O immesso in stratosfera dalla circolazione Brewer-Dobson.

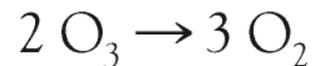
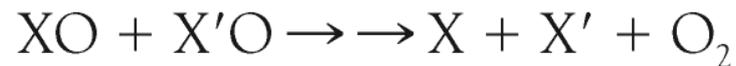
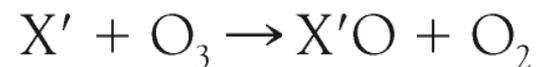
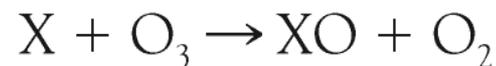
ClO_x BrO_x : derivano principalmente dai CFC che non essendo rimossi in troposfera possono attraversare la tropopausa dato che non condensano e sono poco reattivi.

Meccanismo I



reazione
complessiva

Meccanismo II

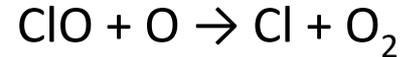
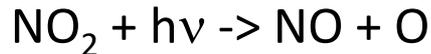
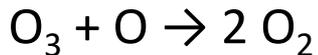


reazione
complessiva

Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono

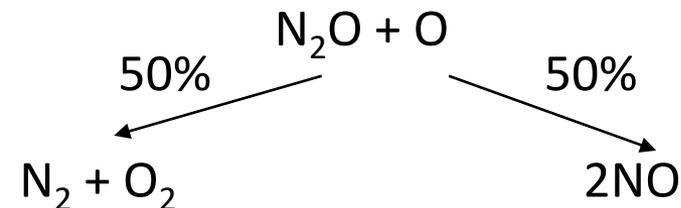
Ozono Stratosferico

La reale concentrazione dell'ozono stratosferico deve tenere in considerazione altri cicli fotochimici: Ciclo dell' NO_x e ciclo del ClO_x presenti in piccole quantità ma capaci di modificare il bilancio dell' O_3



La principale fonte di NO in stratosfera è data dalla reazione di $\text{O}(^1\text{D})$ con N_2O di origine troposferica.

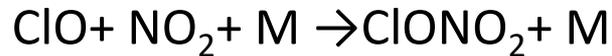
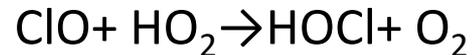
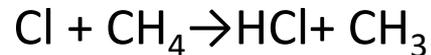
Da un punto di vista cinetico questa *seconda reazione è più veloce.*



Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono

In stratosfera avvengono molte reazioni che comportano la **trasformazione dei catalizzatori in forme meno reattive** (che possono avere tempi di vita di ore o settimane) chiamate **molecole riserva**: H_2O , HNO_3 , HCl , HOCl , ClONO_2 . Queste molecole possono a loro volta essere rimosse dalla stratosfera verso la troposfera ristabilendo l'equilibrio catalitico.

Es.

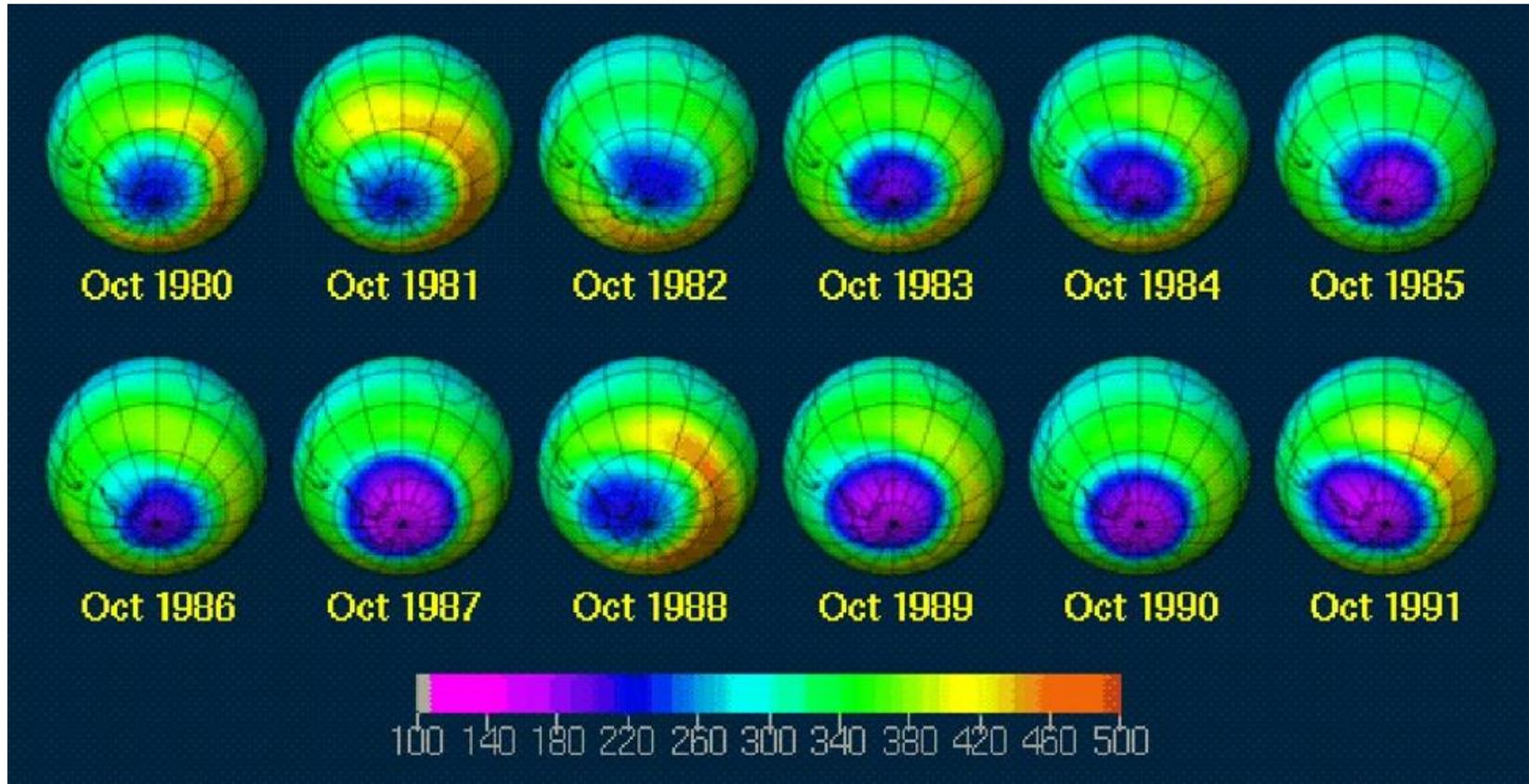


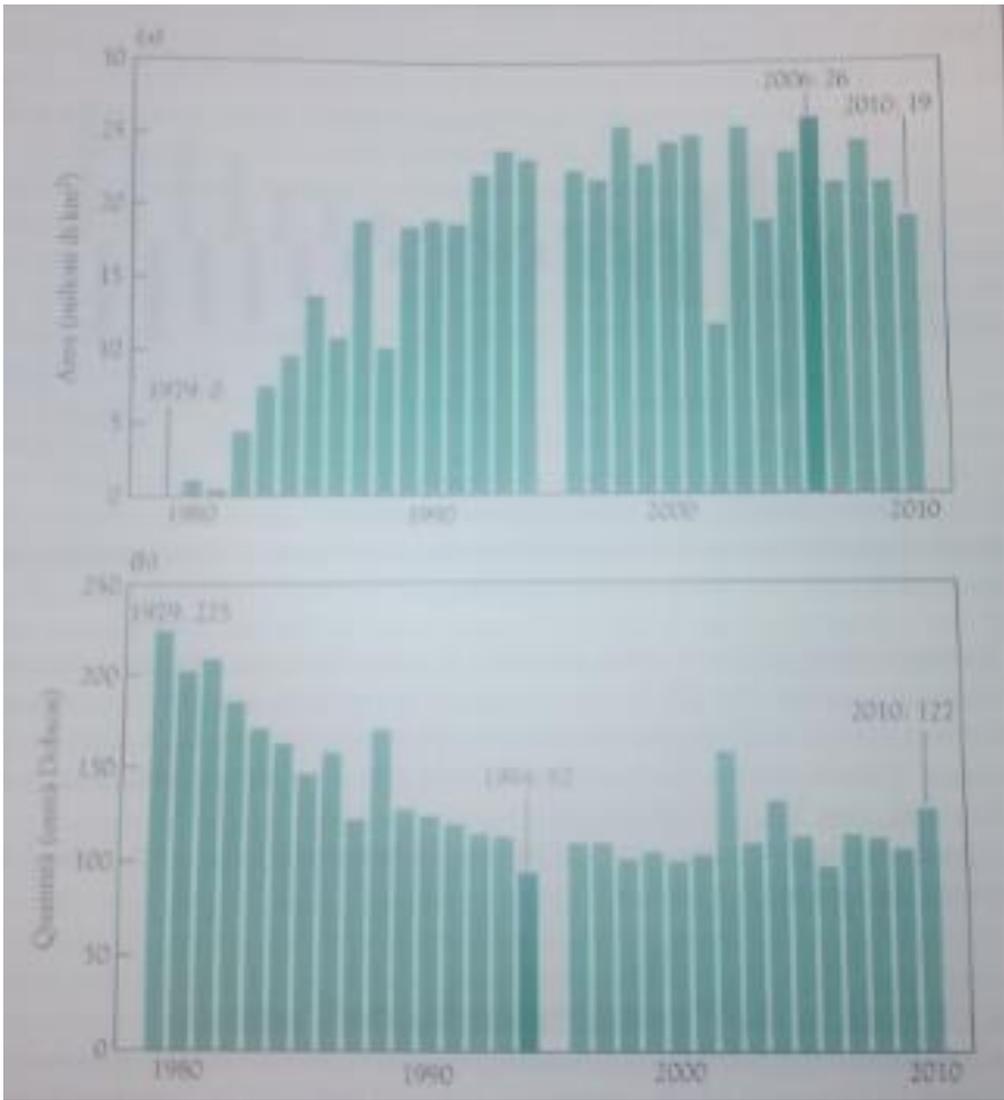
La **concentrazione di ozono in stratosfera è il risultato del bilancio fra reazioni di formazione e distruzione**. Se non intervengono altri fattori, la quantità di ozono raggiunge quindi un cosiddetto **stato stazionario** soggetto a normali **oscillazioni stagionali** poichè regolato dalla quantità di luce e di ossigeno presente.

Il Buco dell'ozono

A partire dalla metà degli anni '70 è stata notata una progressiva e consistente diminuzione della quantità stratosferica di ozono misurata ogni mese di ottobre sopra l'Antartide.

La causa della formazione del "buco" dell'ozono è stata individuata nell'immissione in atmosfera di massicce quantità di composti di origine antropogenica, i clorofluorocarburi (CFC).



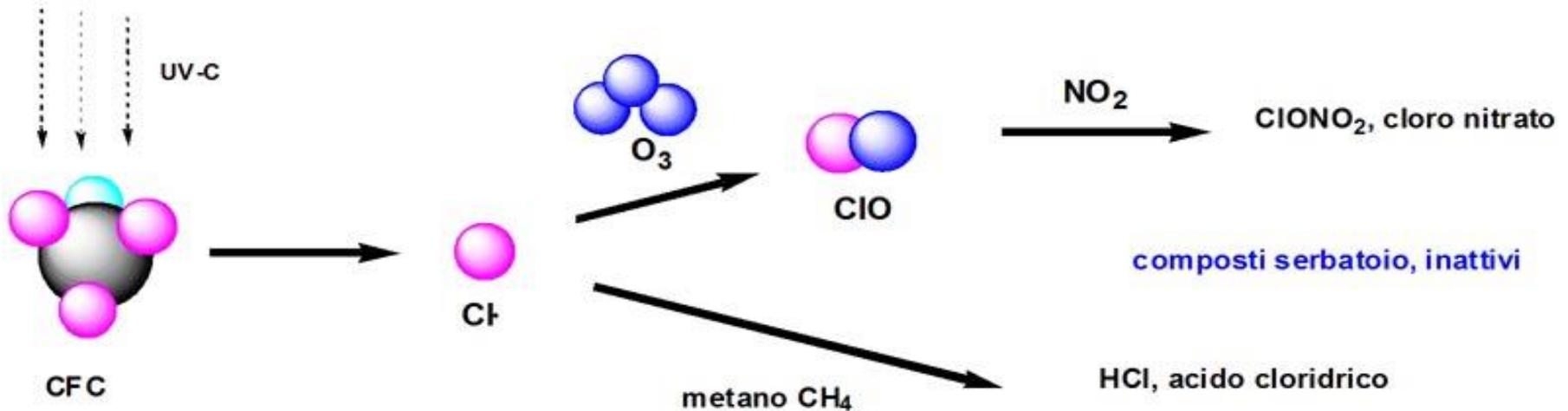
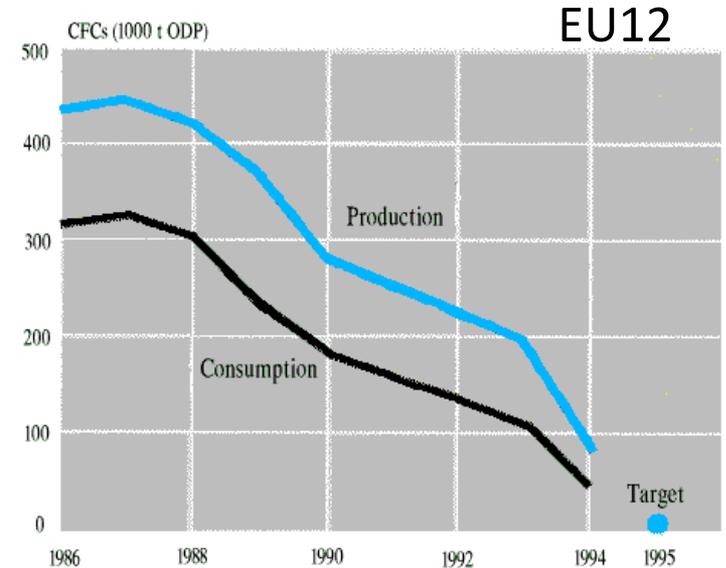


Area in milioni di km²

Quantità (unità Dobson)

Il Buco dell'ozono

I **clorofluorocarburi** sono composti chimici di origine sintetica composti da carbonio, cloro e fluoro, non tossici e chimicamente inerti. Proprio per queste ottime caratteristiche, il loro utilizzo è stato massiccio: sono stati **impiegati come liquidi refrigeranti nei frigoriferi e nei condizionatori, come solventi, negli estintori, come isolanti termici, come propellenti, nella produzione di schiume espanse**



Fortunatamente la maggior parte di cloro radicale formatosi dai CFC viene trasformata in stratosfera in acido cloridrico HCl e cloronitrato ClONO₂, composti innocui per l'ozono (molecole riserva).

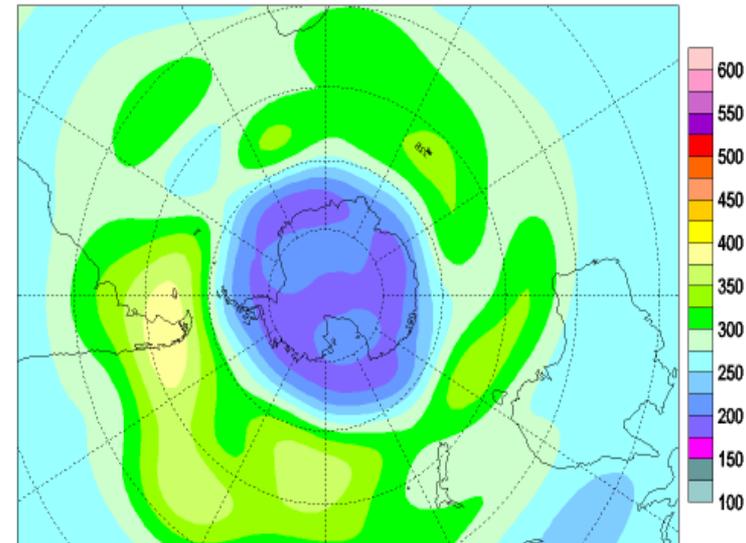
Il Buco dell'ozono

I clorofluorocarburi provocano una diminuzione primaverile massiccia di ozono sull'Antartide.

La causa risiede nelle particolari **condizioni climatiche che si instaurano durante l'inverno: temperature bassissime e formazione di PSC (nubi stratosferiche polari) e vortici.**

All'interno di queste nubi, viene promossa la formazione di grandi quantità di cloro molecolare gassoso che al primo sole primaverile si dissocia formando cloro monoatomico radicale ed innescando così la reazione di distruzione di quasi tutto l'ozono stratosferico sopra l'Antartide.

Total ozone (DU) / Ozone total (UD), 2006/09/01

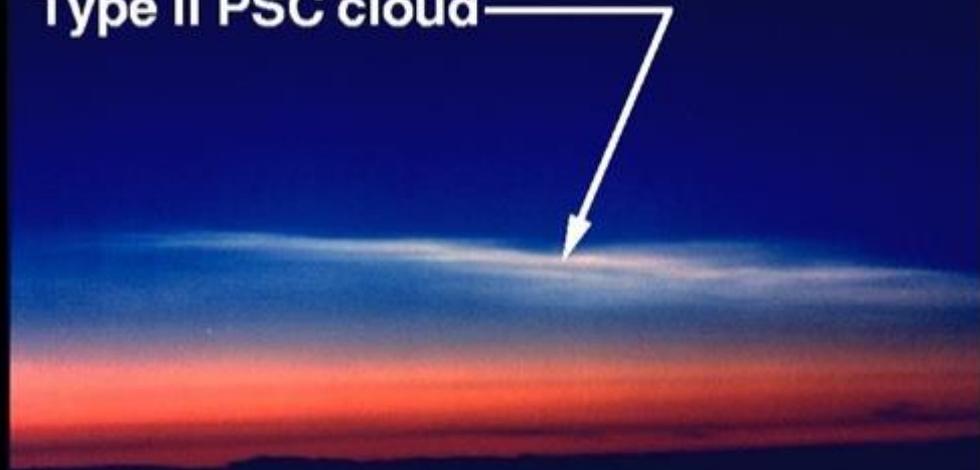


Polar Stratospheric Clouds

Type I PSC: Nitric acid trihydrate ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
 Ternary solution (H_2O , H_2SO_4 , HNO_3)
Formation Temp: 195 K
Particle diameter: $1\mu\text{m}$
Altitudes: 10- 24 km
Settling rates: 1km/30 days

Type II PSC: Water Ice
Formation Temp: 188 K
Particle diameter: $> 10\mu\text{m}$
Altitudes: 10- 24 km
Settling rates: $> 1.5\text{ km/day}$

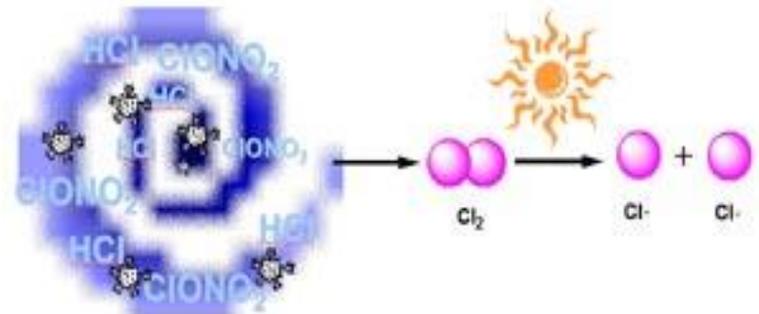
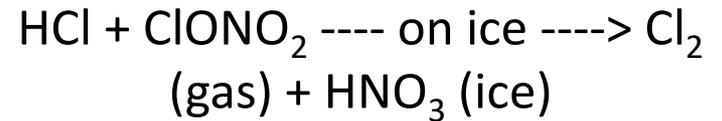
Type II PSC cloud



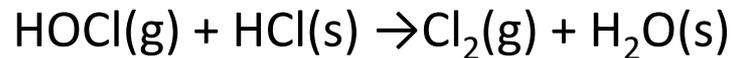
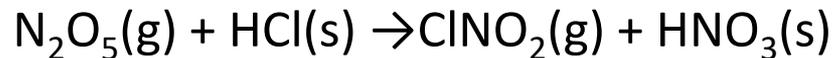
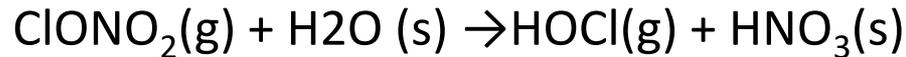
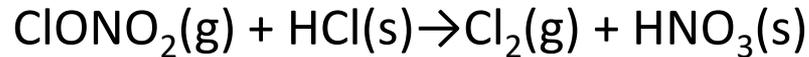
Heterogeneous reactions take place on PSCs, releasing chlorine from HCl and ClONO_2 into reactive forms (ClO) that can rapidly destroy ozone.

PSC over Norway, January 1989, taken from the NASA DC- 8

In tarda primavera le PSC scompaiono, i meccanismi di distruzione catalitica si arrestano ed il "buco" si richiude.



REAZIONI ETEROGENEE NELLE PSCS



HCl e ClONO₂ sono scarsamente reattivi allo stato gassoso ma reagiscono quando sono concentrati nelle PSC.

Cambiamenti delle concentrazioni medie di ozono alle differenti latitudini (a media 1996-2005; b) 1979-1995)

