

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennali in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura
e in
Chimica

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 %)

la curva di Keeling

biossido di carbonio (0.035 % (!?)) <https://www.youtube.com/watch?v=rEbE5fcnFVs>

Componenti in tracce < 0.002%

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

Elio ($5.24 \cdot 10^{-4}$ %)

Krypton ($1.14 \cdot 10^{-4}$ %)

Metano ($1.6 \cdot 10^{-4}$ %)

N₂O, H₂, Xe, SO₂, O₃, NO₂, NH₃, 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 %

<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>

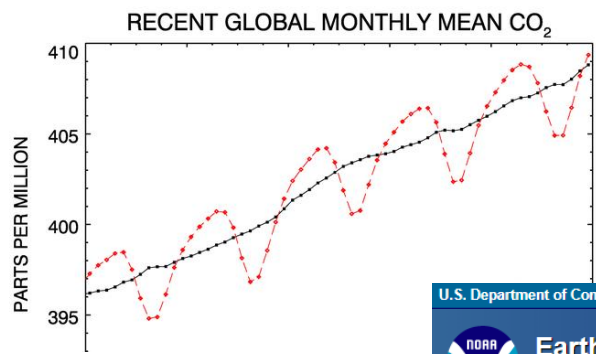
Trends in Atmospheric Carbon Dioxide

[Mauna Loa, Hawaii](#) | **Global** | [CO₂ Movie](#) | [CO₂ Emissions](#)

[Recent trend](#) | **Last 5 Years** | [Full Record](#) | [Growth Rate](#) | [Data](#)

Recent Global CO₂

December 2018: 409.36 ppm
December 2017: 406.53 ppm
Last updated: March 5, 2019



Trends in Atmospheric Carbon Dioxide

[Mauna Loa, Hawaii](#) | **Global** | [CO₂ Movie](#) | [CO₂ Emissions](#)

[Last Month](#) | [Last 1 Year](#) | **Last 5 Years** | [Full Record](#) | [Growth Rate](#) | [Data](#) | [Interactive Plots](#)

Recent Monthly Average Mauna Loa CO₂

February 2019: 411.75 ppm
February 2018: 408.32 ppm
Last updated: March 5, 2019

*On the Influence of Carbonic Acid
in the Air upon the Temperature of
the Ground*

Svante Arrhenius

Philosophical Magazine and Journal of Science
Series 5, Volume 41, April 1896, pages 237-276.

This photocopy was prepared by Robert A. Rohde for Global Warming Art (<http://www.globalwarmingart.com/>) from original printed material that is now in the public domain.

Arrhenius's paper is the first to quantify the contribution of carbon dioxide to the greenhouse effect (Sections I-IV) and to speculate about whether variations in the atmospheric concentration of carbon dioxide have contributed to long-term variations in climate (Section V). Throughout this paper, Arrhenius refers to carbon dioxide as "carbonic acid" in accordance with the convention at the time he was writing.

Contrary to some misunderstandings, Arrhenius does not explicitly suggest in this paper that the burning of fossil fuels will cause global warming, though it is clear that he is aware that fossil fuels are a potentially significant source of carbon dioxide (page 270), and he does explicitly suggest this outcome in later work.

THE
LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN
PHILOSOPHICAL MAGAZINE
AND
JOURNAL OF SCIENCE.

[FIFTH SERIES.]

APRIL 1896.

XXXI. *On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground.* By Prof. SVANTE ARRHENIUS*.

I. *Introduction: Observations of Langley on Atmospheric Absorption.*

A GREAT deal has been written on the influence of the absorption of the atmosphere upon the climate. Tyndall† in particular has pointed out the enormous importance of this question. To him it was chiefly the diurnal and annual variations of the temperature that were lessened by this circumstance. Another side of the question, that has long attracted the attention of physicists, is this: Is the mean temperature of the ground in any way influenced by the presence of heat-absorbing gases in the atmosphere? Fourier‡ maintained that the atmosphere acts like the glass of a hot-house, because it lets through the light rays of the sun but retains the dark rays from the ground. This idea was elaborated by Pouillet§; and Langley was by some of his researches led to the view, that "the temperature of the earth under direct sunshine, even though our atmosphere were present as now, would probably fall to -200° C., if that atmosphere did not possess the quality of selective

* Extract from a paper presented to the Royal Swedish Academy of Sciences, 11th December, 1895. Communicated by the Author.

† 'Heat a Mode of Motion,' 2nd ed. p. 405 (Lond., 1865).

‡ *Mém. de l'Ac. R. d. Sci. de l'Inst. de France*, t. vii. 1827.

§ *Comptes rendus*, t. vii. p. 41 (1838).

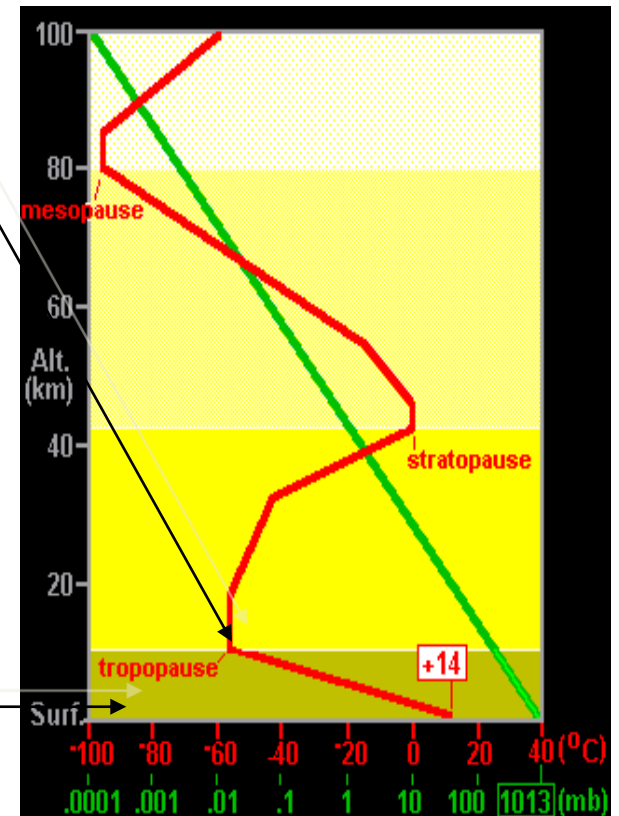
Stratificazione dell'atmosfera

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*

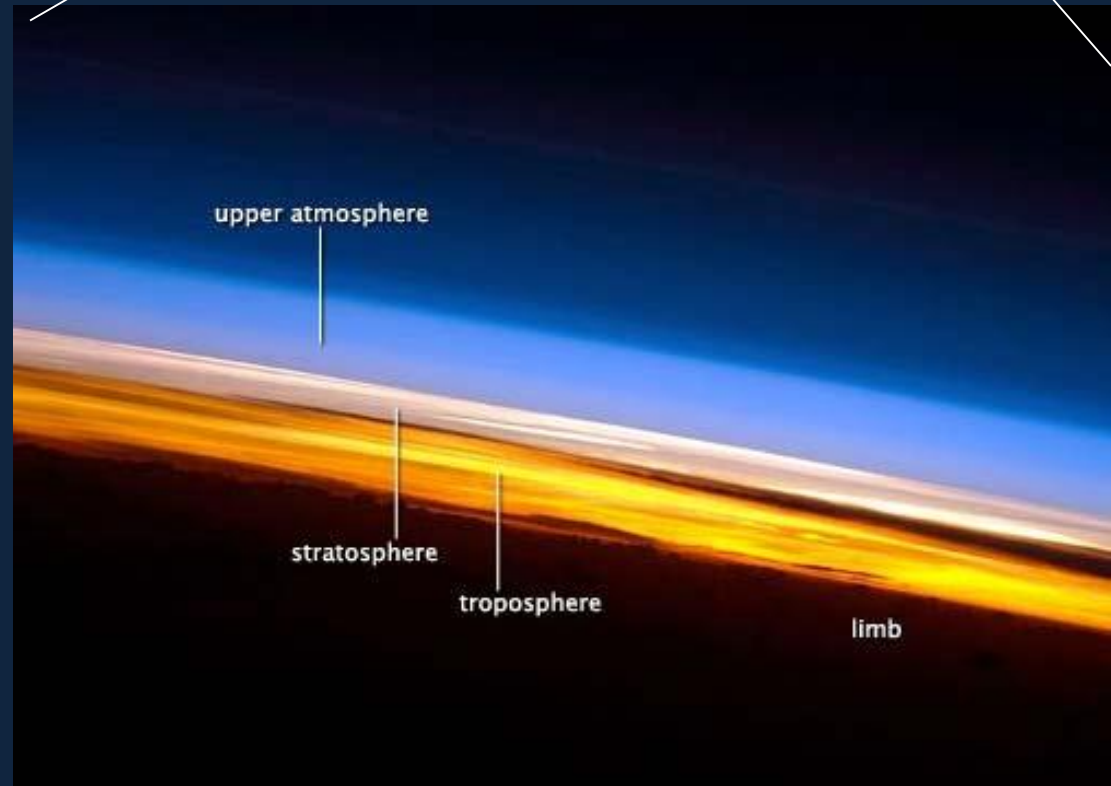


Caratteristiche dell'atmosfera

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_2 per fotosintesi e di O_2 per respirazione;**
- ↪ fonte di N_2 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



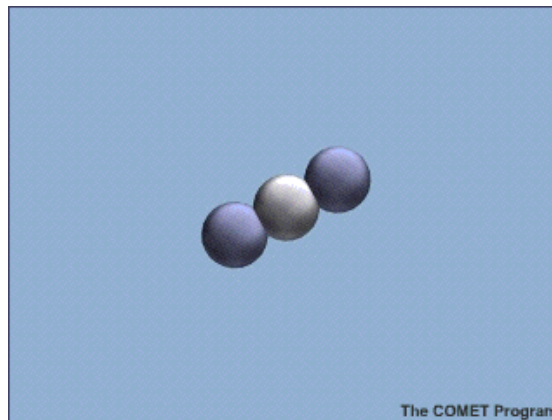
An Introduction to Climate Change in 60 Seconds
(by the Royal Society and the National Academy of
Sciences)

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

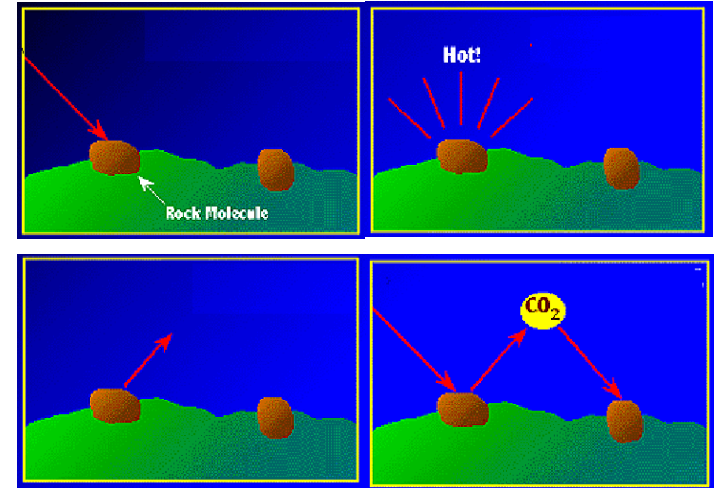
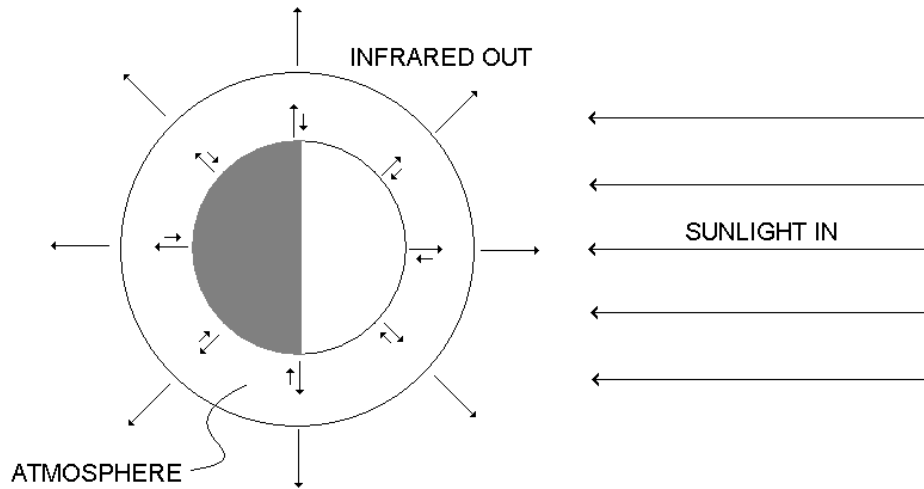
Effetto Serra

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 CO₂.
- ✓ 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):

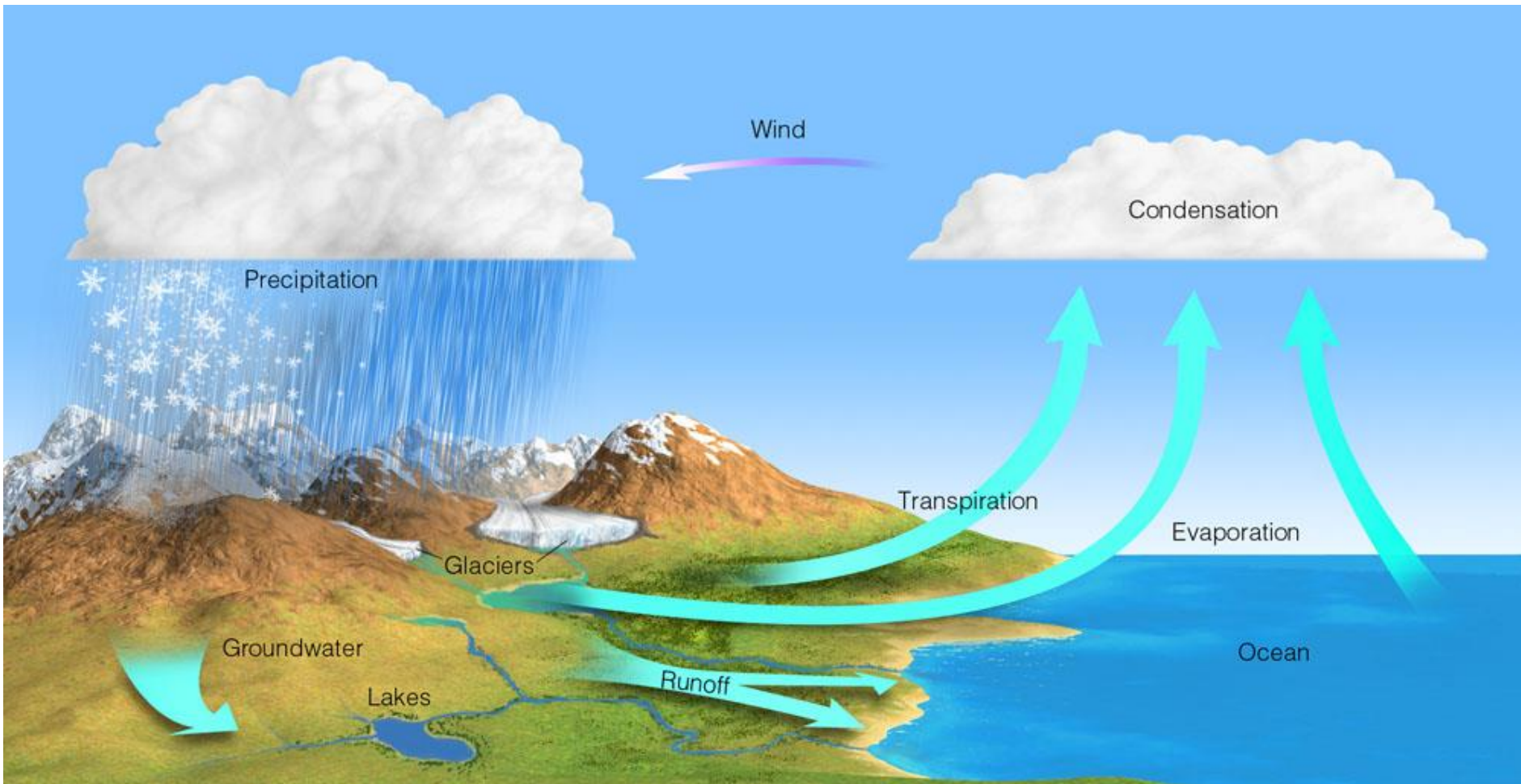


- ✓ È fonte del radicale idrossilico in stratosfera: $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}$

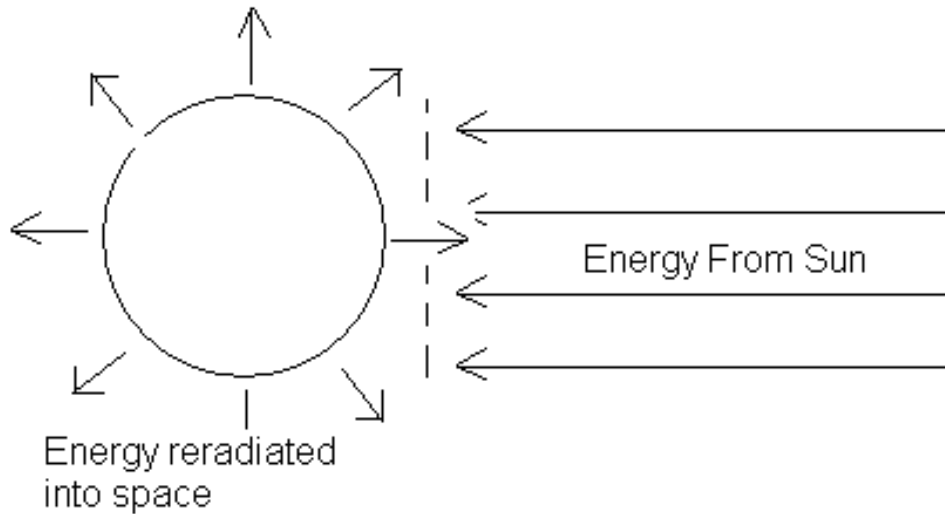
Circolazione dell'acqua in atmosfera

- 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 σ è la costante di Stefan-Boltzmann che vale: $5.66 \cdot 10^{-8} \text{ Watt m}^{-2}\text{K}^{-4}$

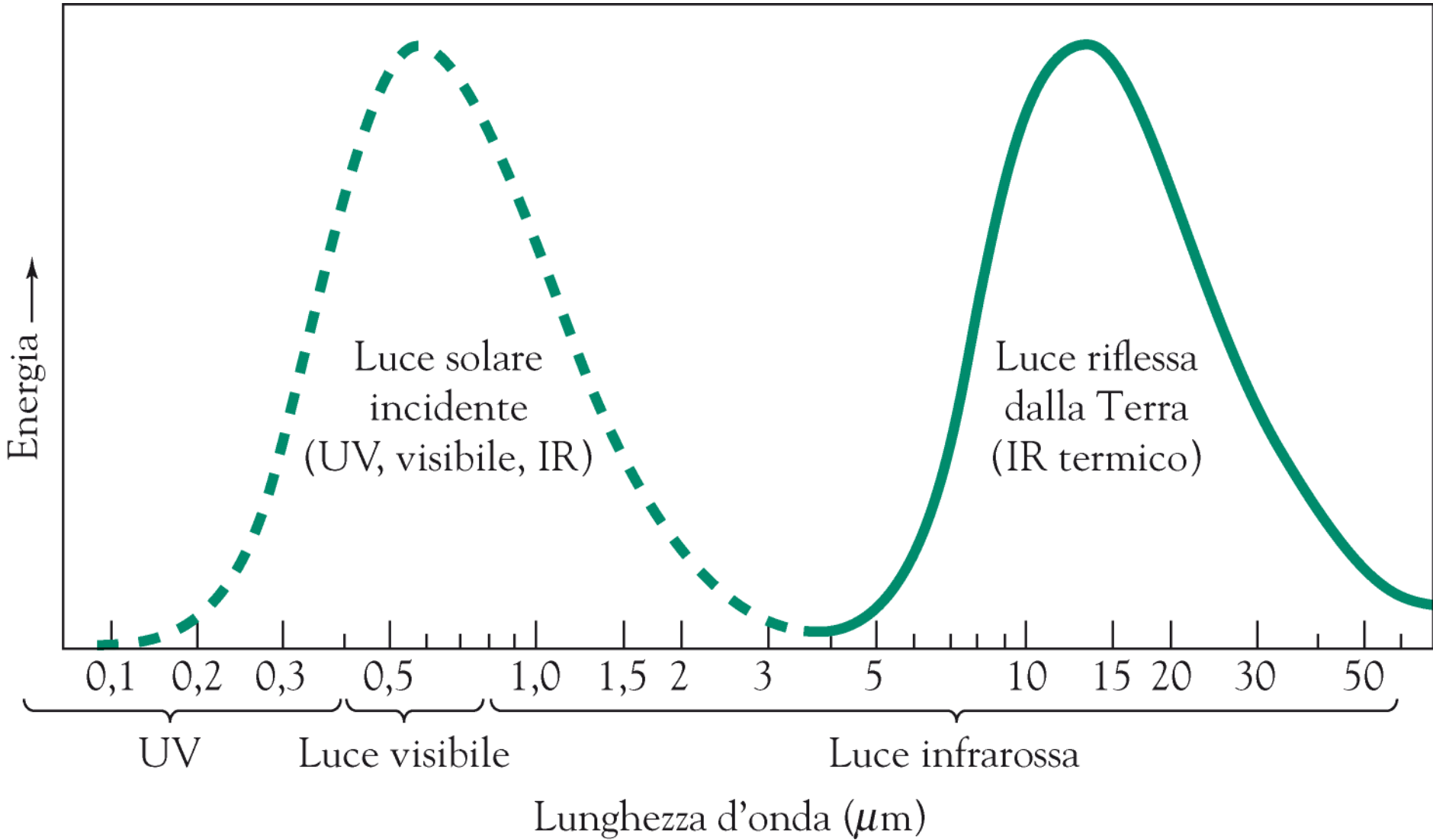
La legge, in questo enunciato, è valida solo per corpi neri ideali.

Quantità di energia proveniente dal Sole che incide perpendicolarmente su superficie posta a limite dell'atmosfera è circa 1367 W/m^2 (costante solare)
Energia si ridistribuisce su sfera con superficie pari a 4 volte la superficie su cui incide la radiazione solare $4 \pi R_T^2$

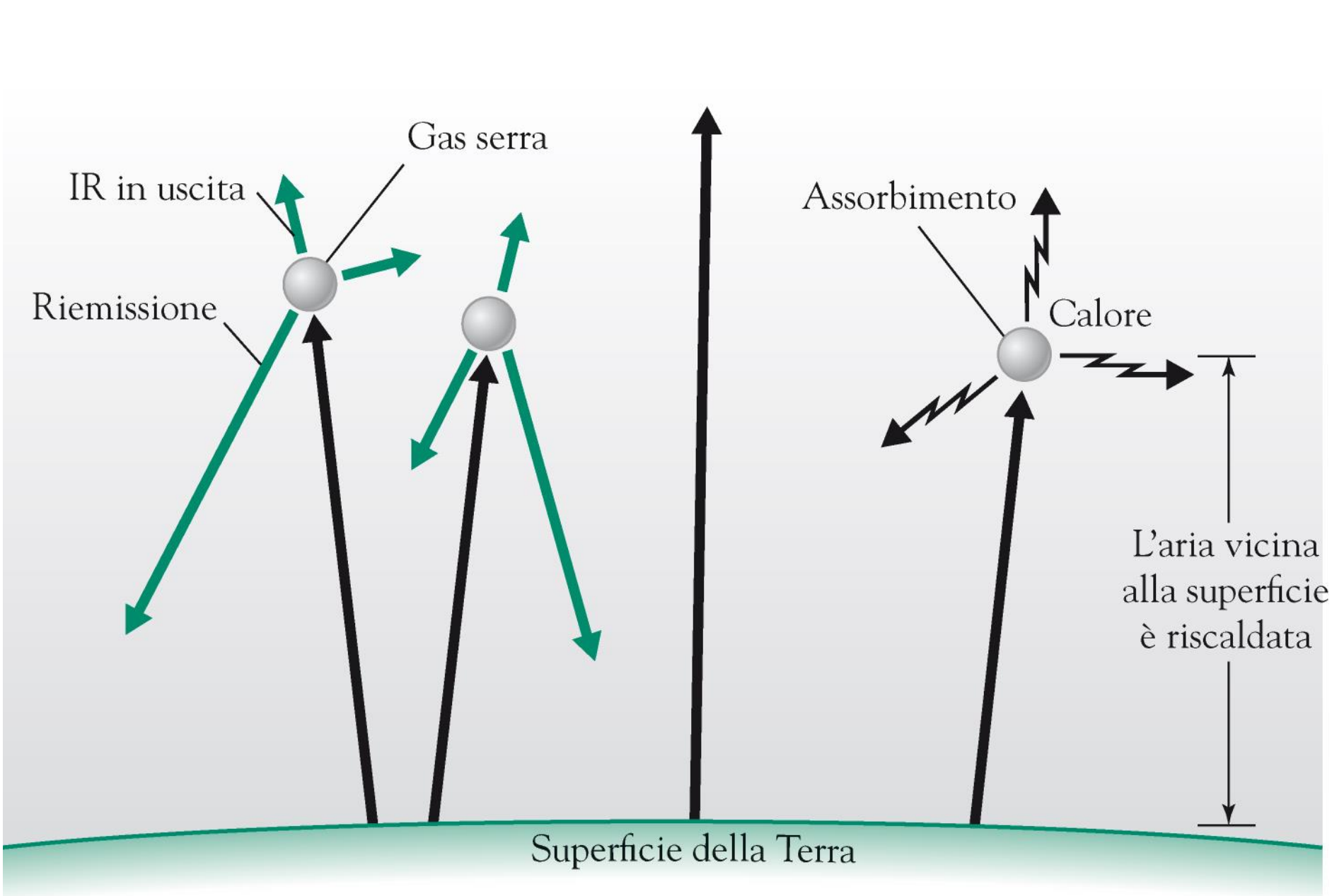
$$\frac{S}{4} = \sigma T^4 \quad 342 \text{ watts/m}^2 \text{ (in arrivo)}$$

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

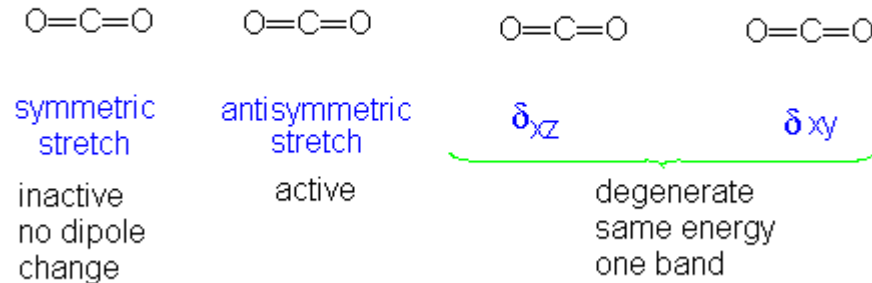
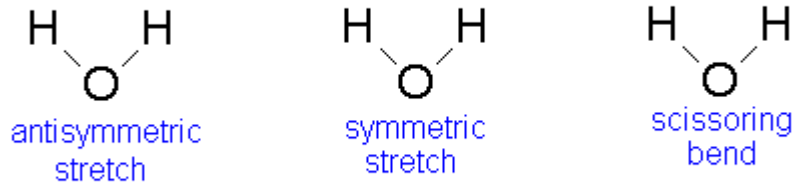
A = Albedo planetario – Circa 31%



Per un corpo nero $\lambda_{\text{picco}} = 2897/T$
 Sole superficie $T = 5800 \text{ K}$ emette con $\lambda_{\text{picco}} = 0,5 \mu\text{m}$ (verde)
 Terra superficie $T = 300 \text{ K}$ emette con $\lambda_{\text{picco}} = 10 \mu\text{m}$ (IR)



I «gas serra» assorbono radiazione IR modificando la loro energia vibrazionale

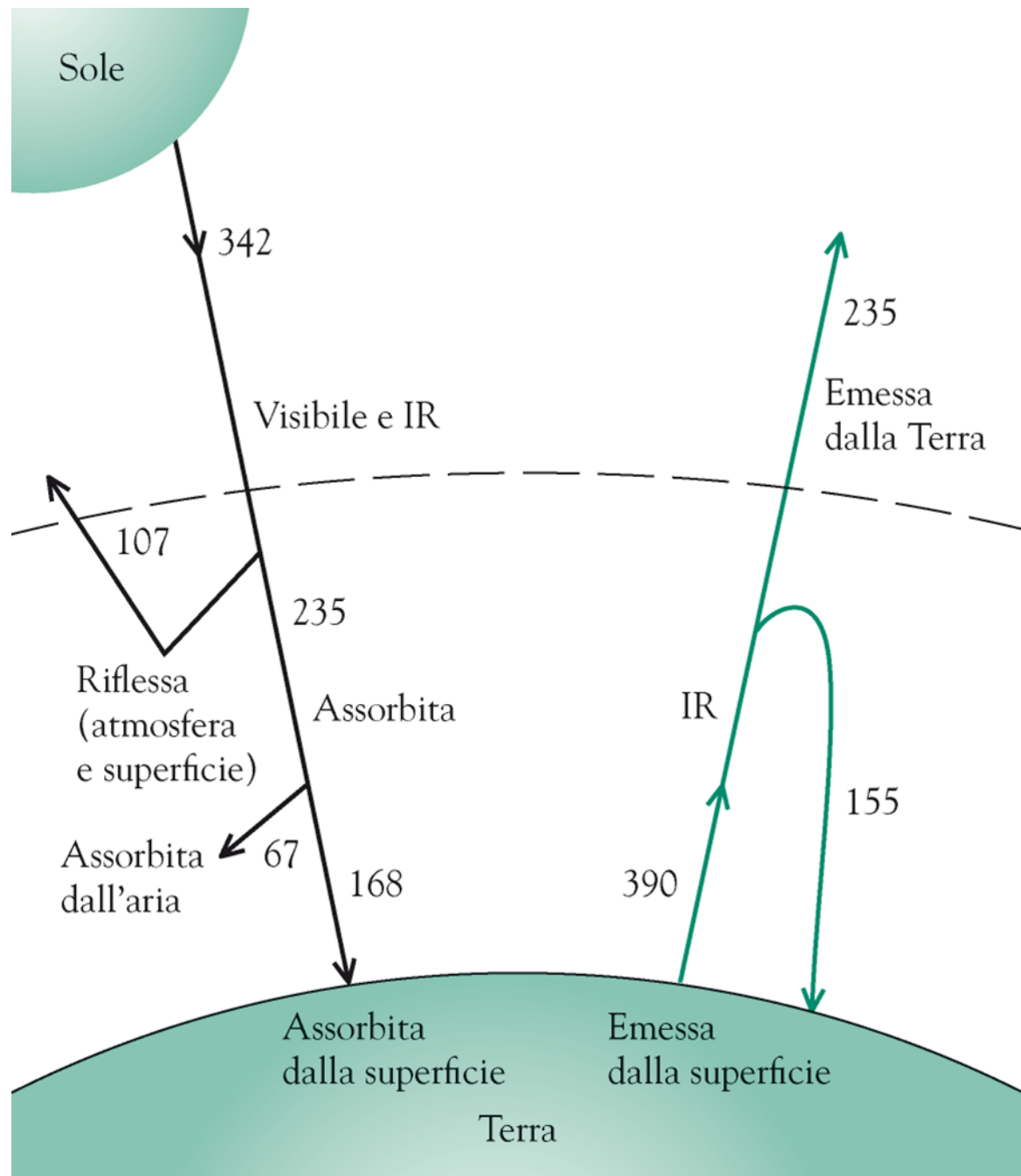


Assorbimento dell'energia infrarossa da parte di molecole che modificano il proprio momento dipolo elettrico (energia vibrazionale); L'energia assorbita viene rapidamente ridistribuita come calore fra molecole che collidono con molecola assorbente. Fotone riemesso ha direzione casuale quindi parte dell'energia è riemessa verso la superficie terrestre.

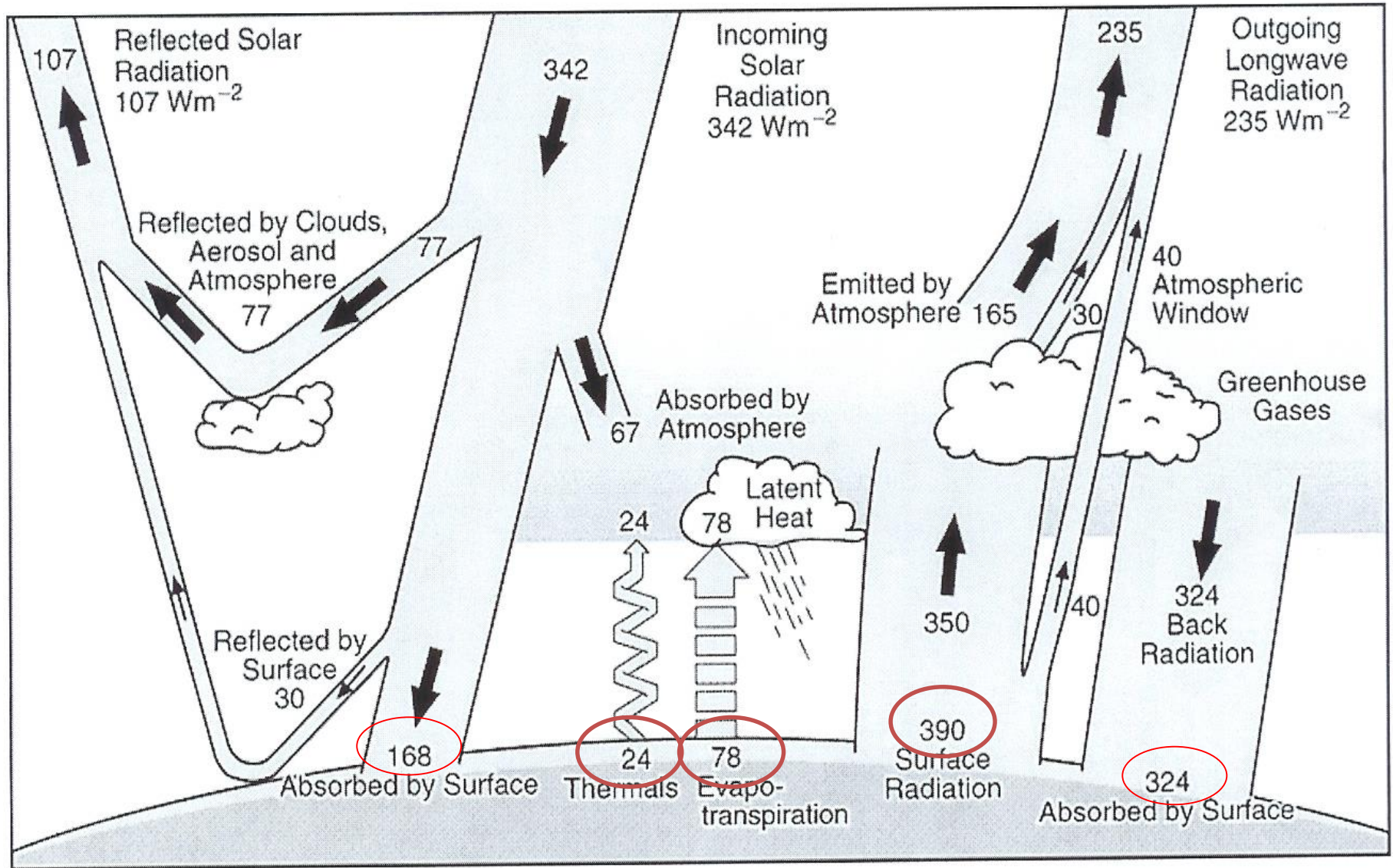
La massa d'aria non si riscalda senza limiti (più si riscalda più emette)
Fenomeno non aumenta indefinitamente

Il fenomeno per cui l'IR in uscita viene intercettata da parte di costituenti dell'atmosfera e dissipata come calore che aumenta la temperatura dell'atmosfera è chiamata effetto serra.

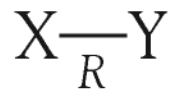
Acqua e diossido di carbonio responsabili per circa 2/3 e 1/3 dell'effetto.
(aria secca sopra i deserti è motivo del locale significativo raffreddamento notturno)



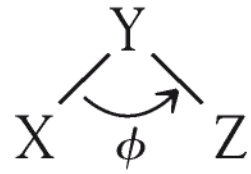
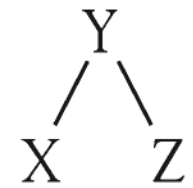
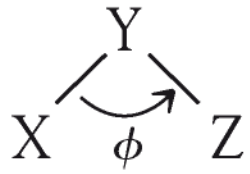
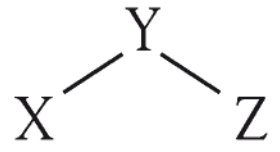
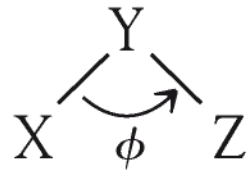
Bilanci di energia nell'atmosfera

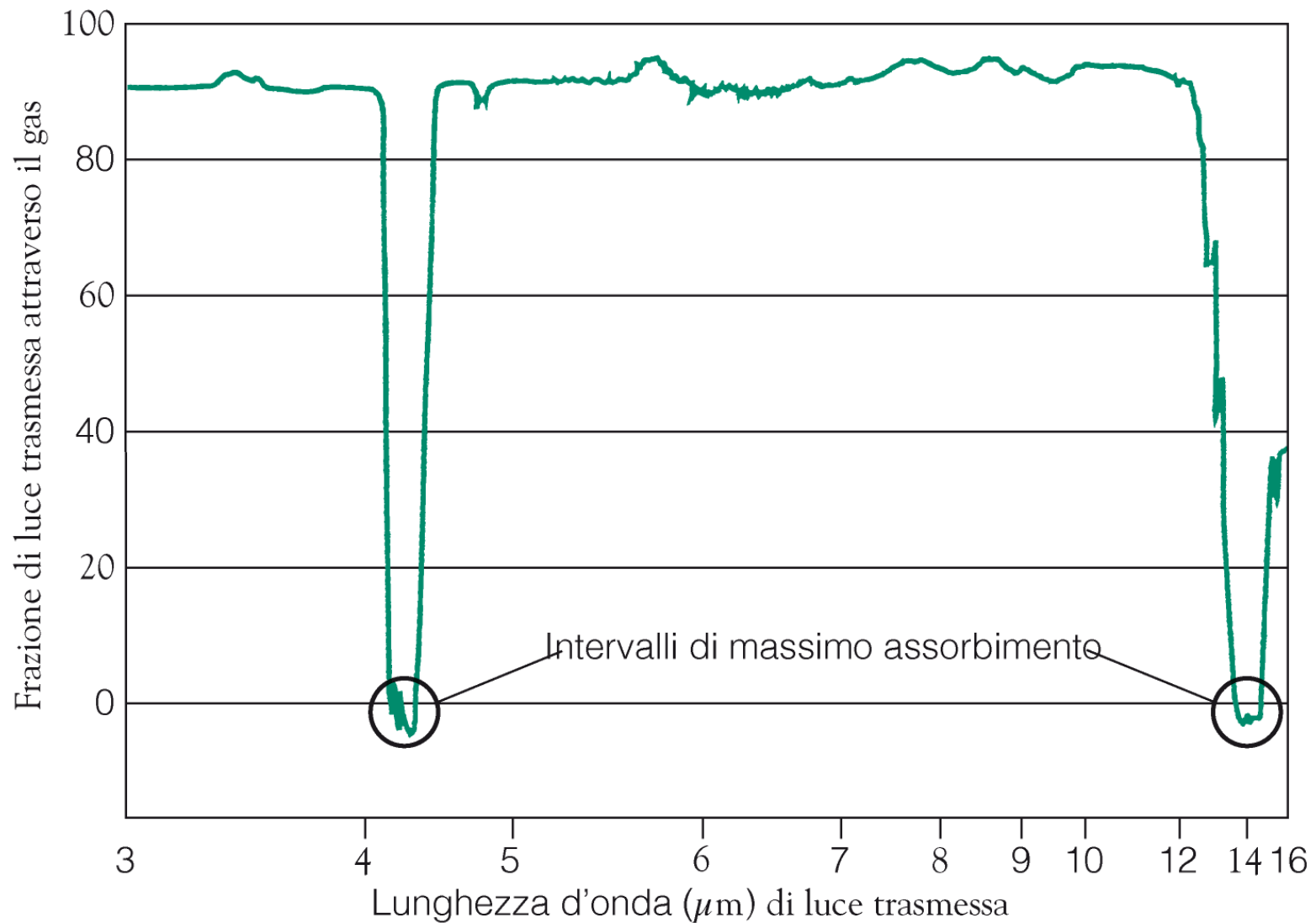


(a) Vibrazione da stiramento di legame

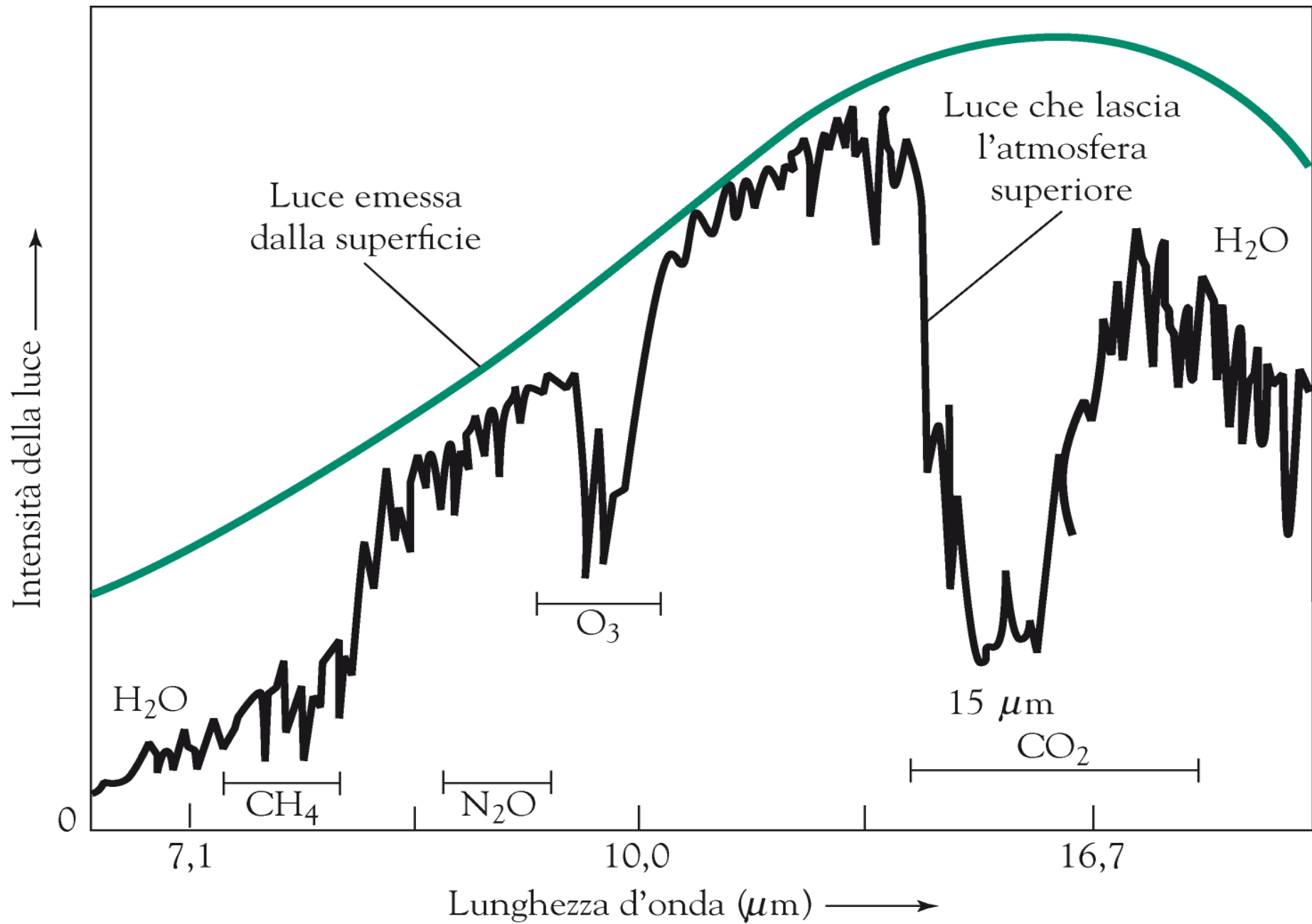


(b) Vibrazione da flessione di legame

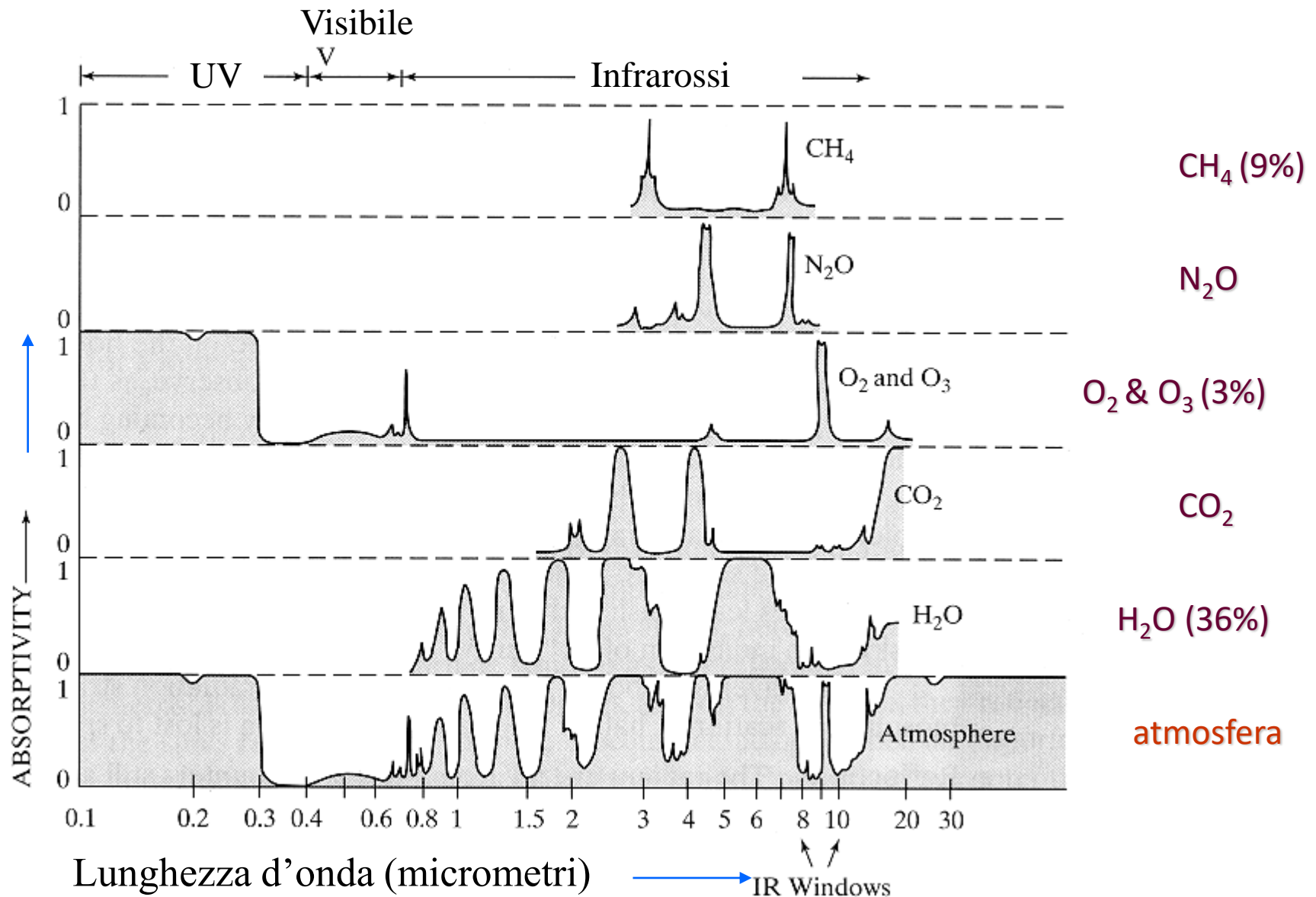




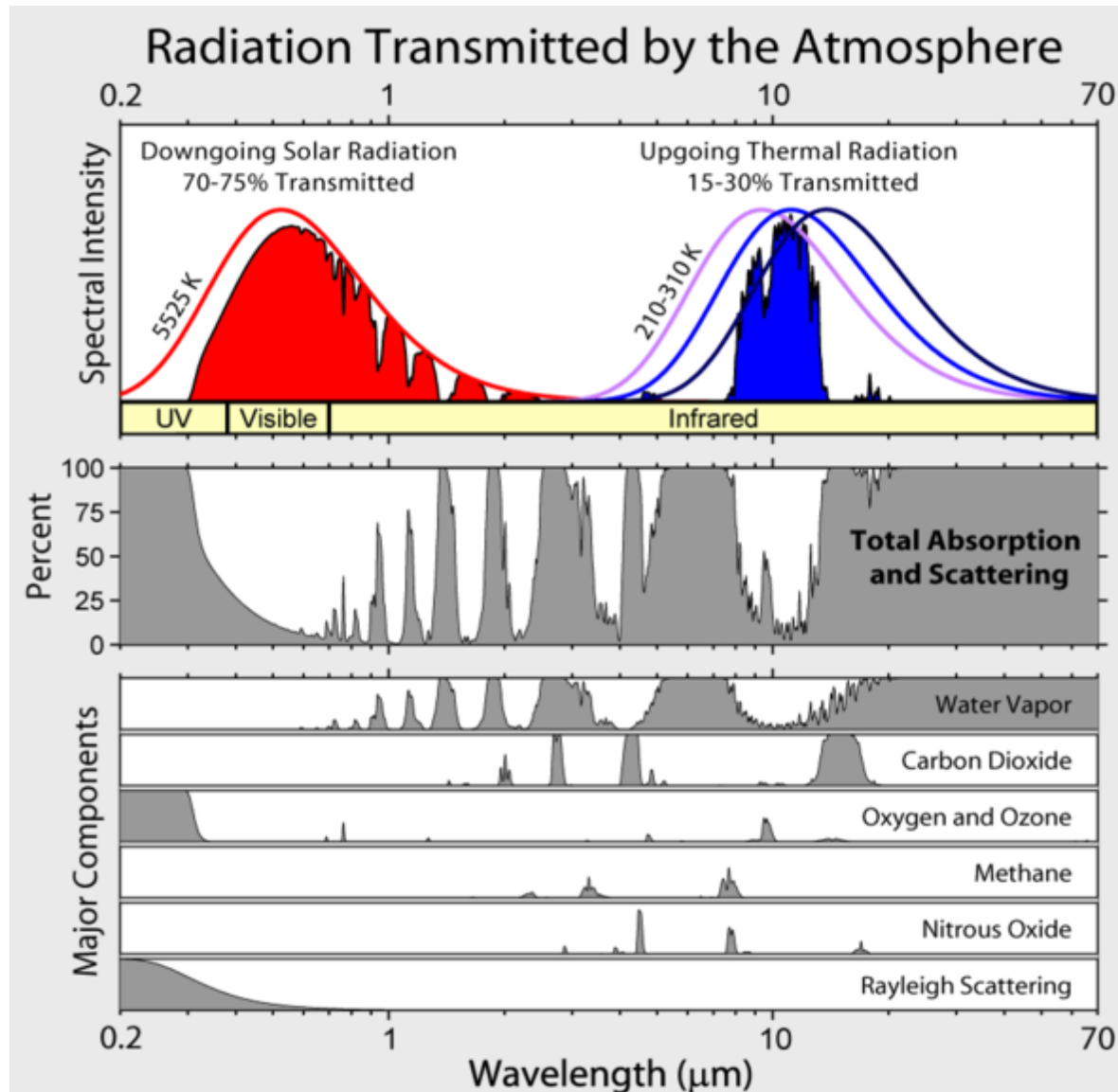
Spettro di assorbimento IR per il CO₂; spettri registrati in numero d'onda (cm⁻¹) = 1000/lunghezza d'onda in nm



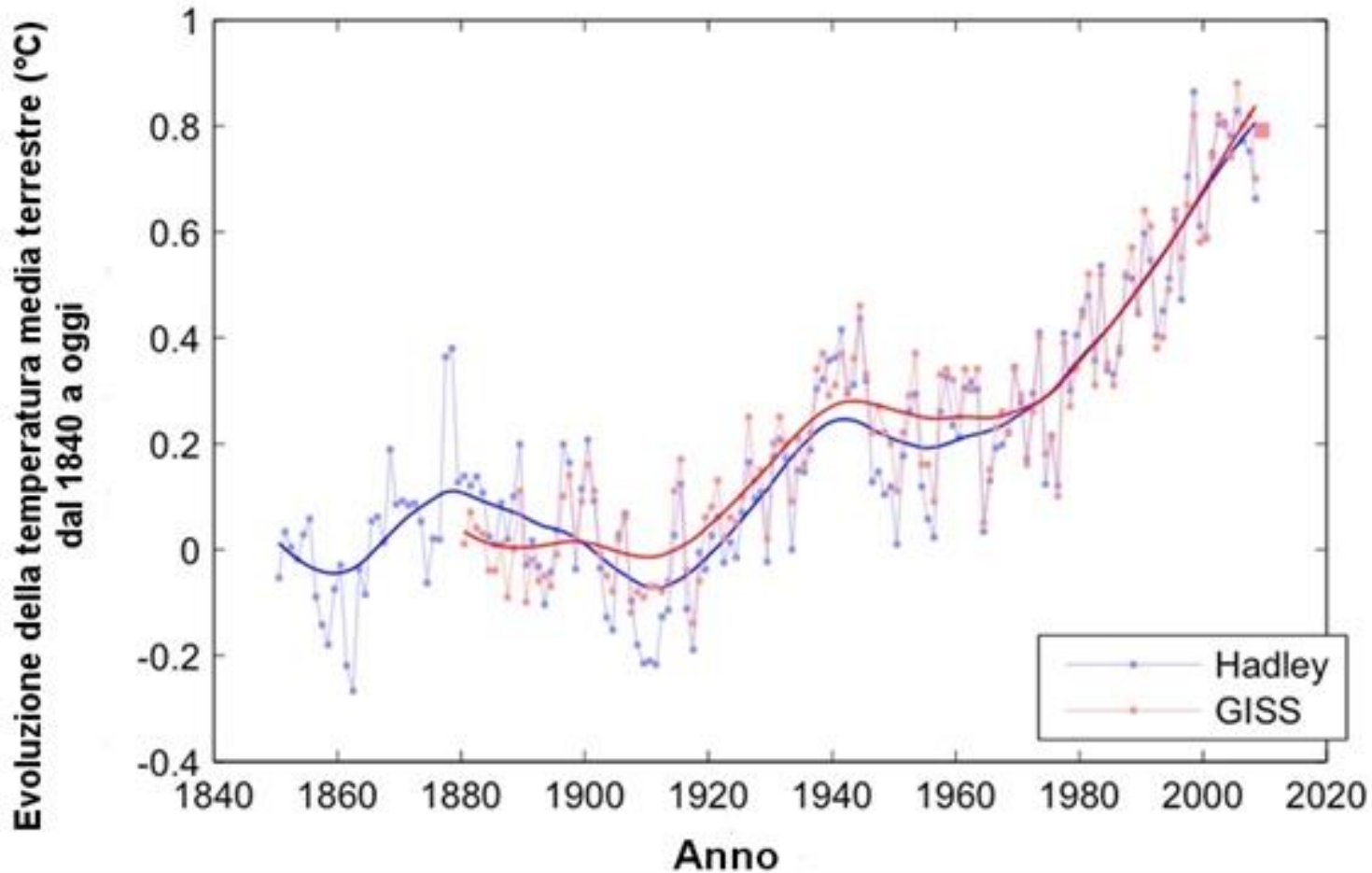
Spettro di assorbimento dei gas atmosferici



Radiazione IN/OUT

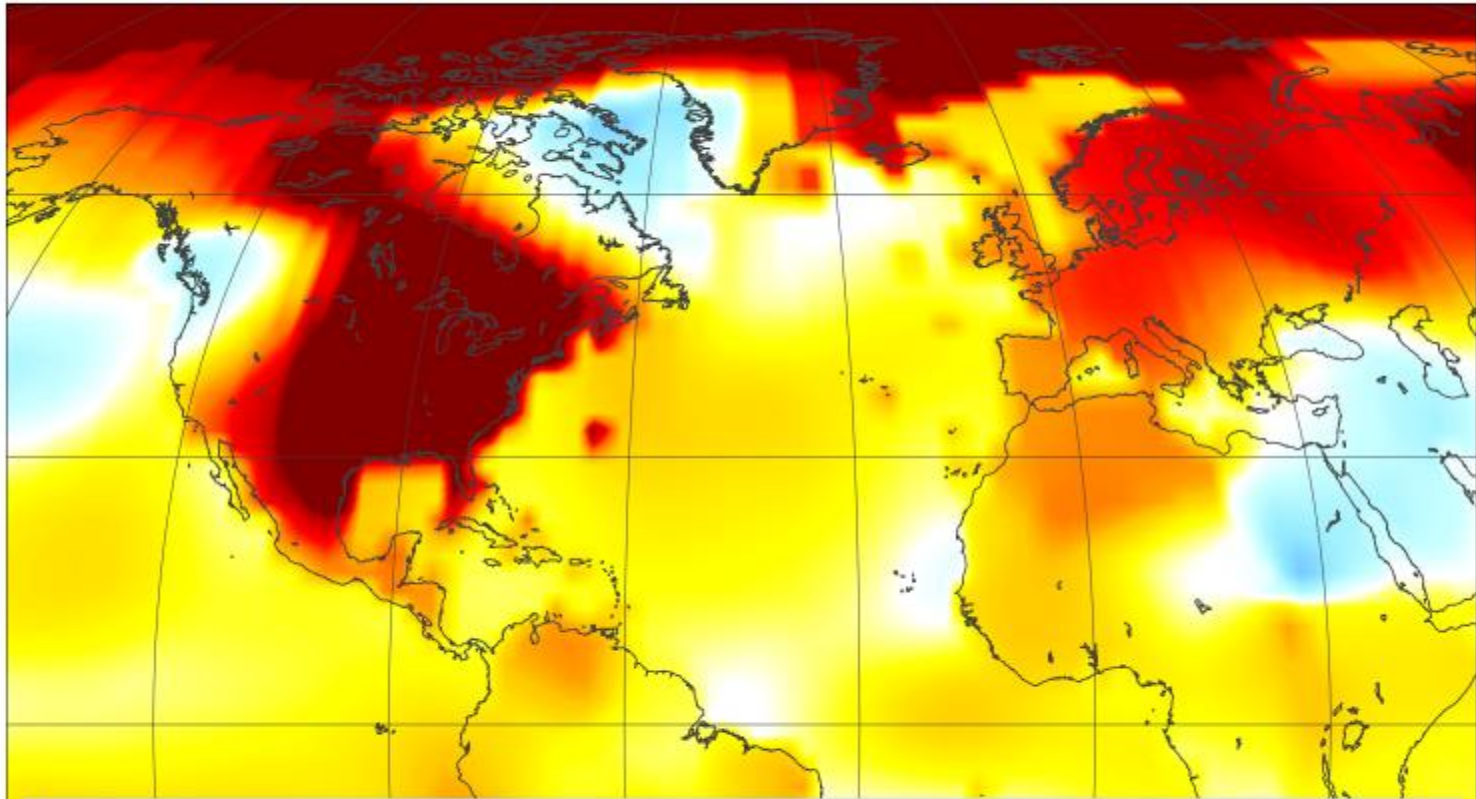


Riscaldamento Globale



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)



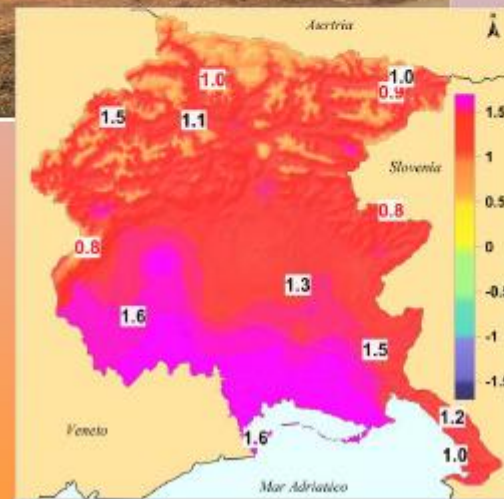
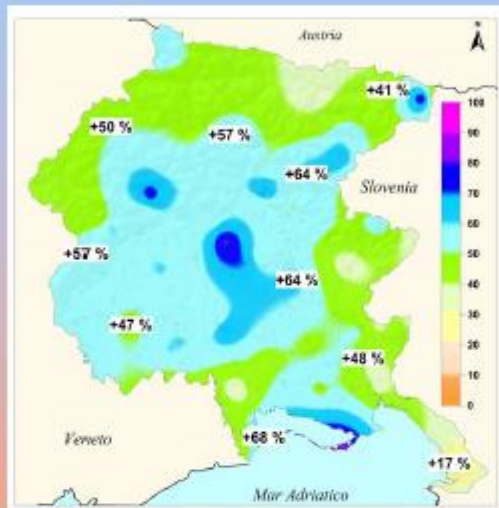
Global Warming

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

The screenshot shows the IPCC website homepage. At the top right, the IPCC logo is displayed alongside the WMO and UNEP logos. Below the logos, there are dropdown menus for 'Languages', 'IPCC web pages', and a 'Search' button. A vertical navigation menu on the left side includes links for 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 blue header for the 'Fifth Assessment Report (AR5)'. Below this, a paragraph states that AR5 provides a clear and up-to-date view of the current state of scientific knowledge relevant to climate change. A sub-section titled 'The Physical Science Basis' includes a thumbnail image of the report cover and a detailed description of the WG I contribution. Below the description are links for a 'Summary for Policymakers' (in multiple languages), the 'Working Group I Report website', and a 'Quick link' to report PDFs. At the bottom of this section are buttons for 'SYR', 'WG I', 'WG II', and 'WG III'. Another section titled 'IPCC-43, Nairobi, Kenya' provides information about the plenary meeting taking place in April 2016, with links for an 'Opening statement by IPCC Chair' (marked as 'New'), 'Documents', and 'Media Advisory'. A 'Quick Reference' section is also visible. On the right side, there is a 'Recent Reports' section with two 'New' report thumbnails. 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.

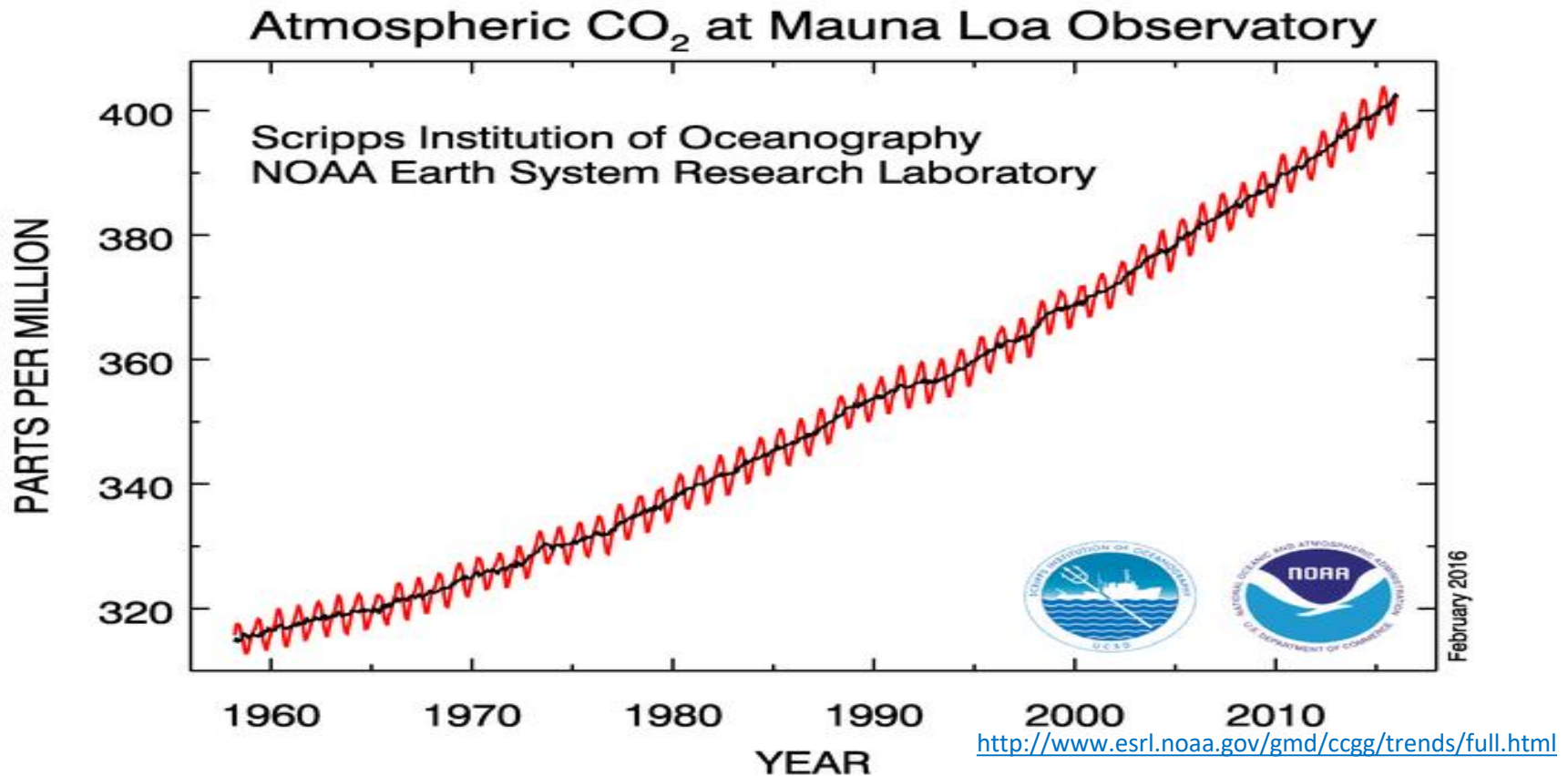
<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>

cosa si registra in Friuli Venezia Giulia?



ARPA FVG - OSMER Osservatorio Meteorologico Regionale - Settore Meteo del CFD di Protezione Civile FVG

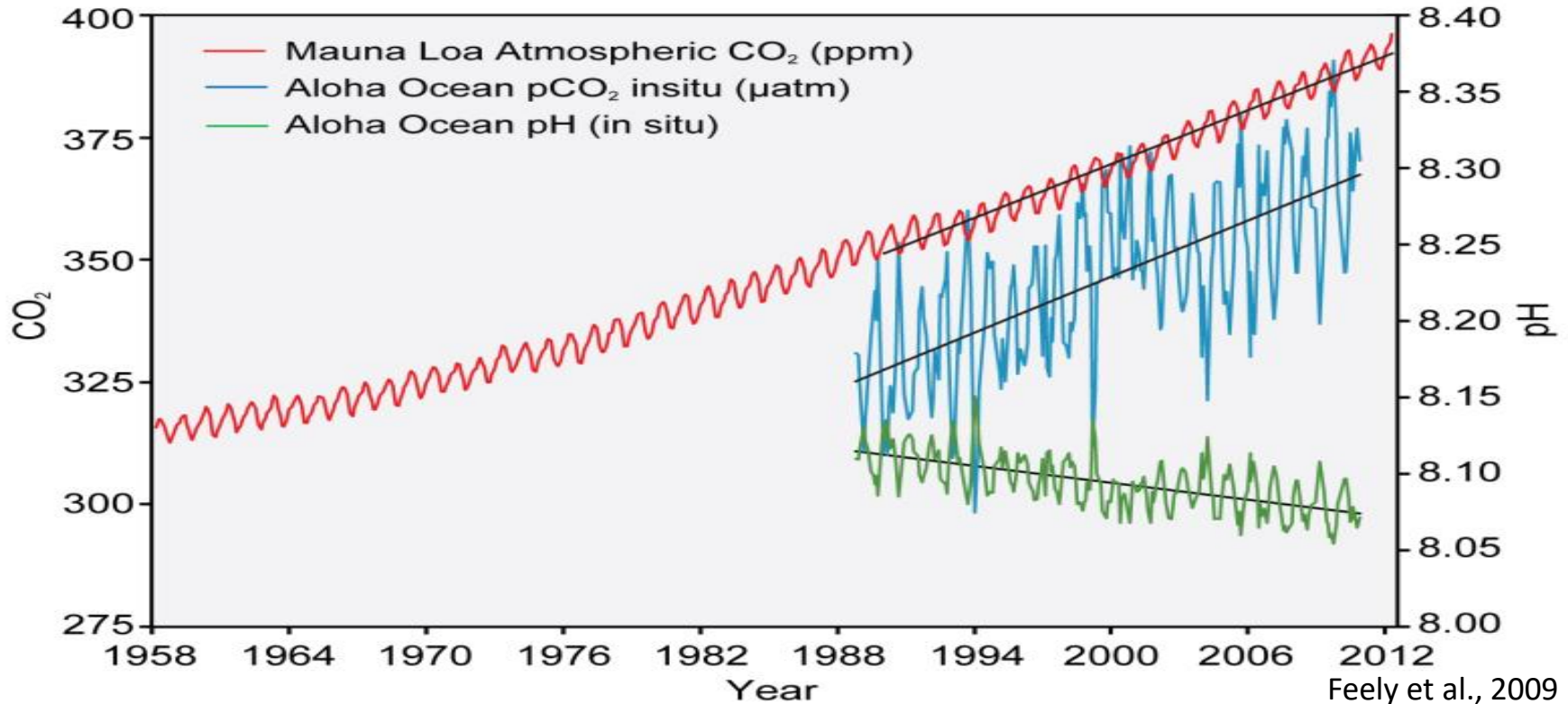
L'incremento di CO₂ atmosferico



- Misure dirette di CO₂ dal 1958
- Aprile 2015: 400 ppm

La diminuzione del pH marino

As Oceans Absorb CO₂, They Become More Acidic



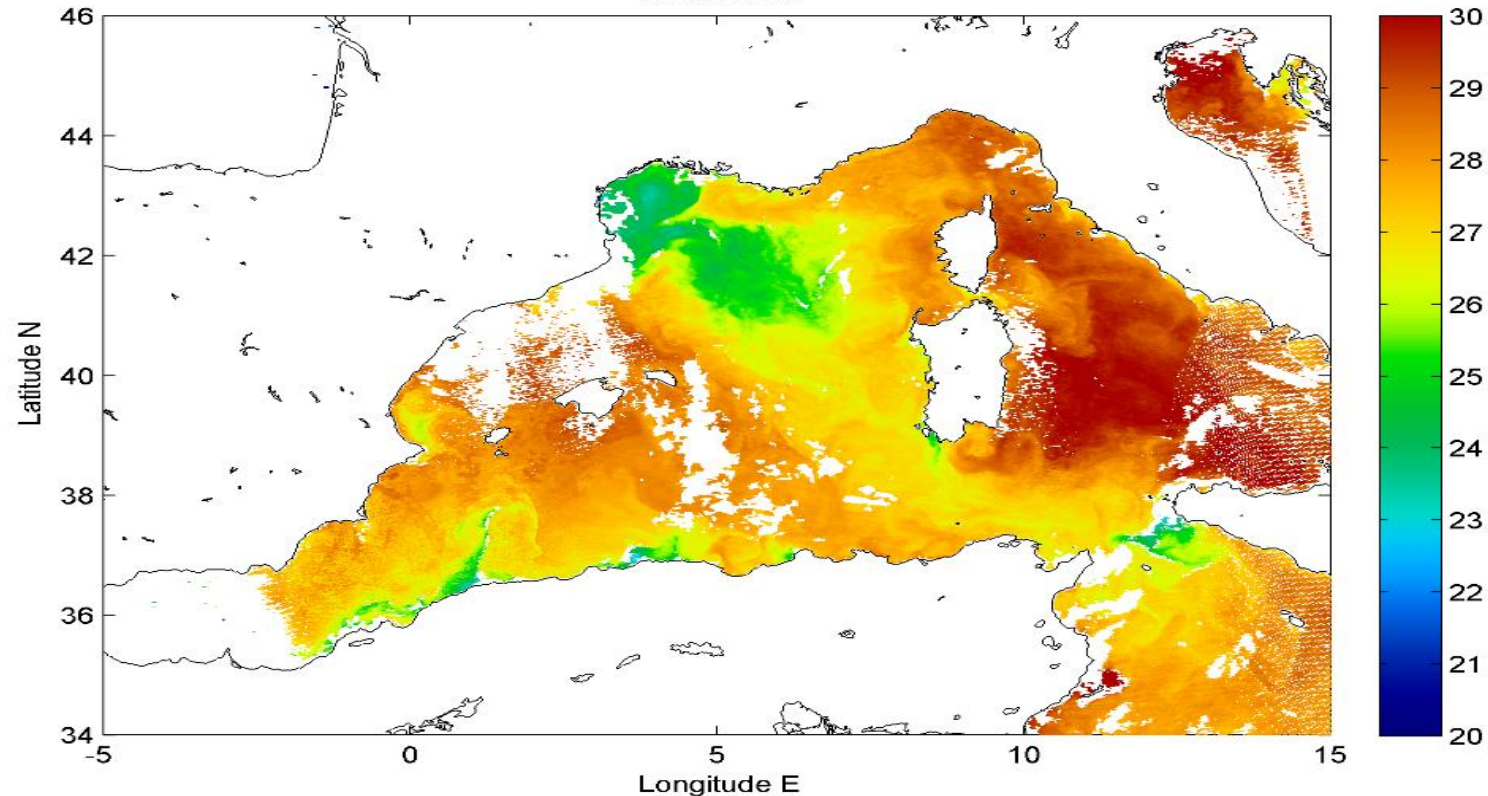
- Aumento di CO₂ in atmosfera
- Aumento di pCO₂ marino
- Diminuzione di pH marino
 - pH acqua di mare: 8.00-8.20
 - Diminuzione di: 0.10-0.15 unità
 - Aumento acidità del: 100-150 % entro il 2100

Scopi della tesi

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

Candidato:
Alessandro Cipolla

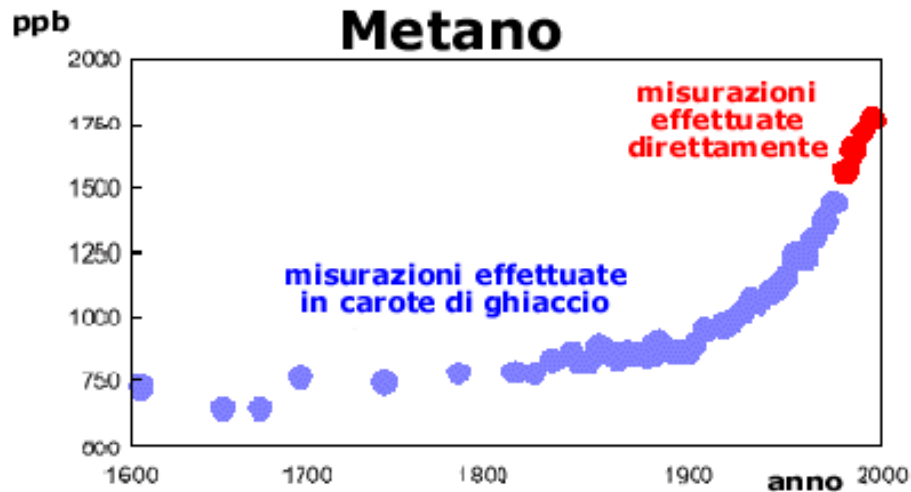
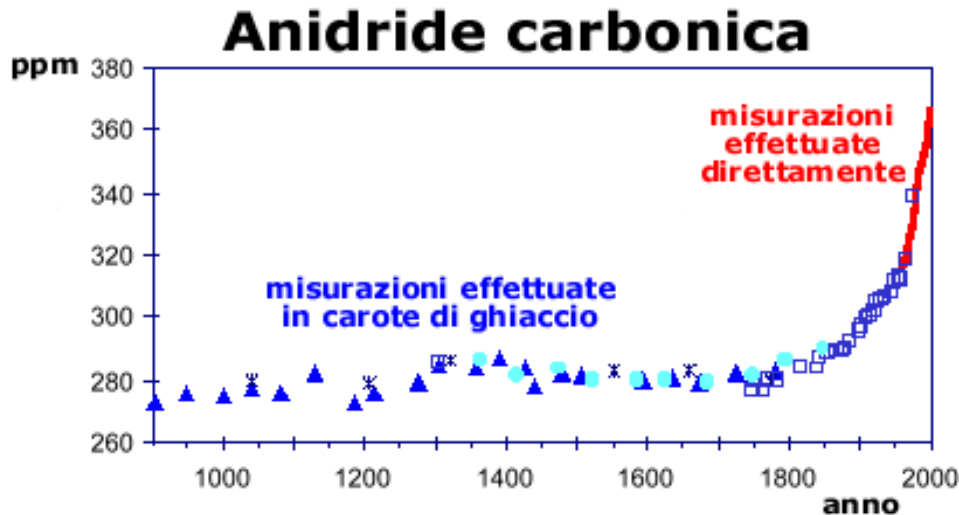
Multi Satellite L3 SST (degC)
22-Jul-2015



- 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

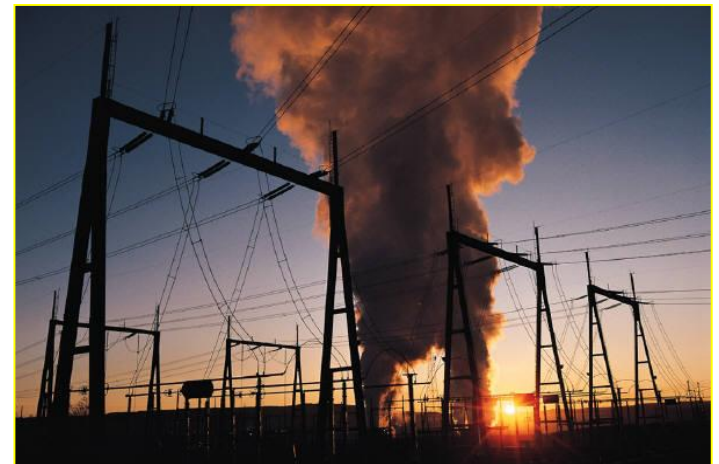
Riscaldamento Globale

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% CO₂ e 20% CH₄) 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 ₂)	1
Metano (CH ₄)	21
Protossido di azoto (N ₂ 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 ₆)	23.900

I sei gas serra sopra elencati sono quelli presi in considerazione dal Protocollo di Kyoto (1997).

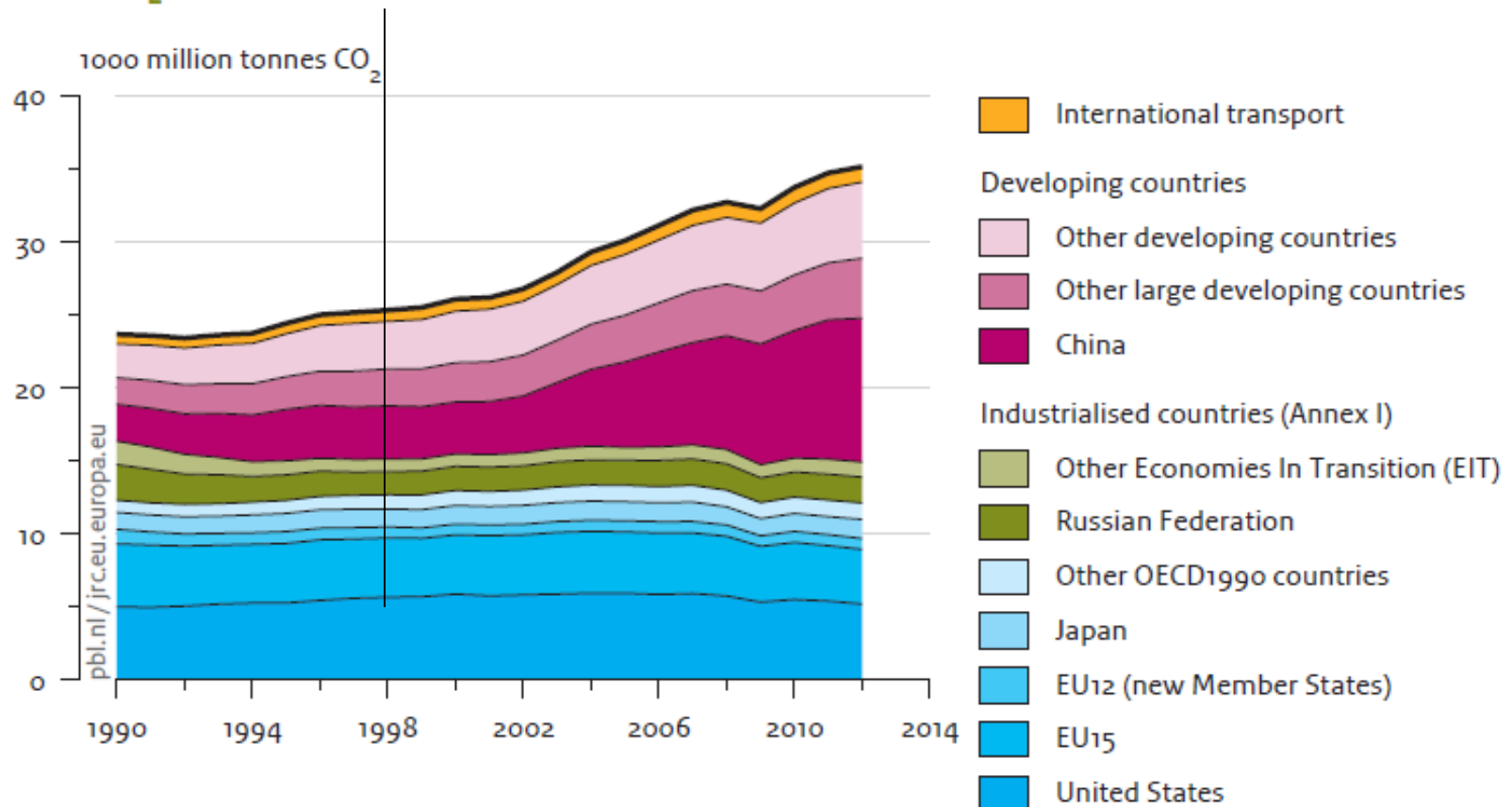
Paesi industrializzati si sono impegnati a ridurre entro il 2008-2012 le loro emissioni annue complessive del 5,2% rispetto ai livelli del 1990.

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

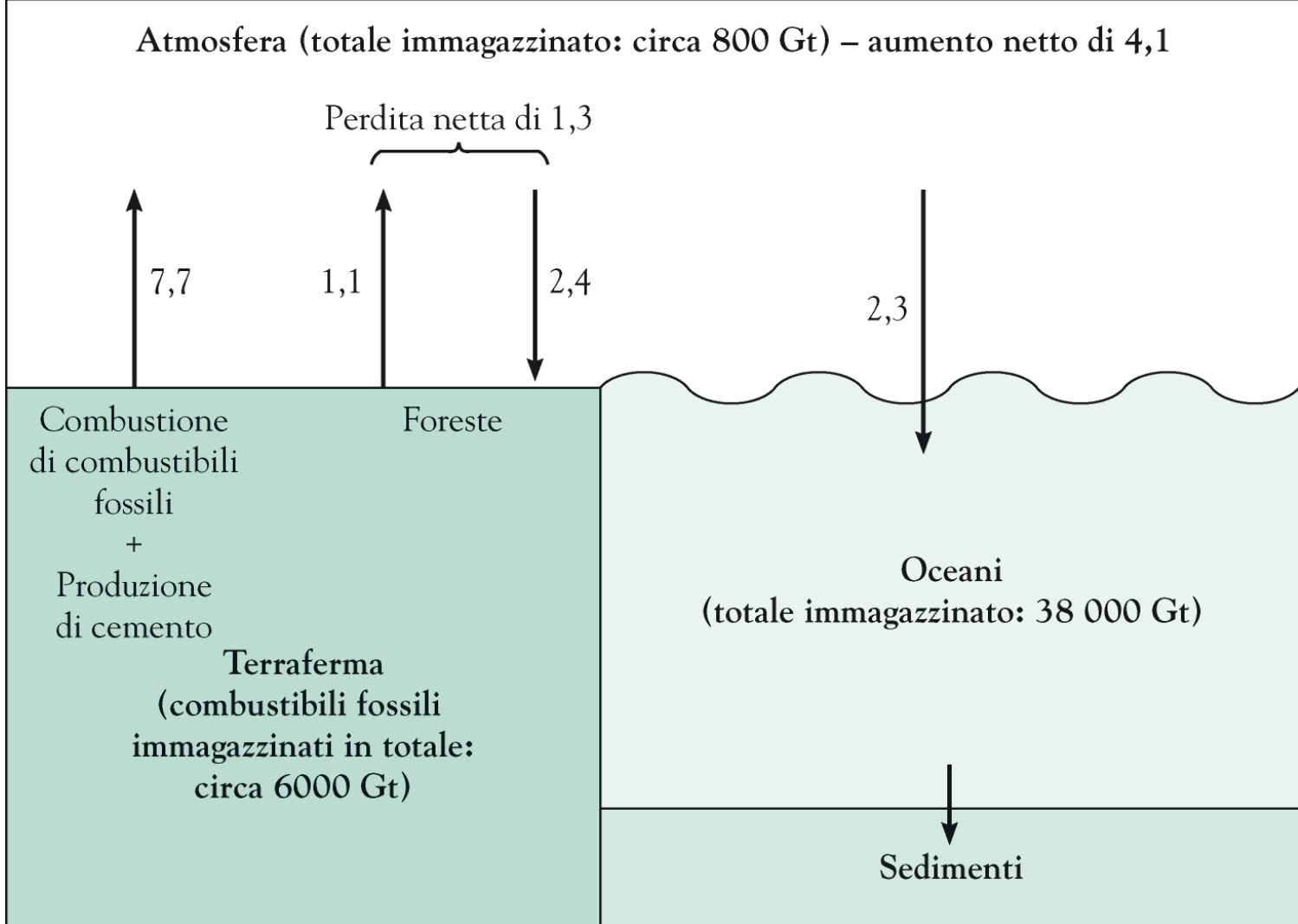


Global CO₂ emissions per region from fossil-fuel use and cement production

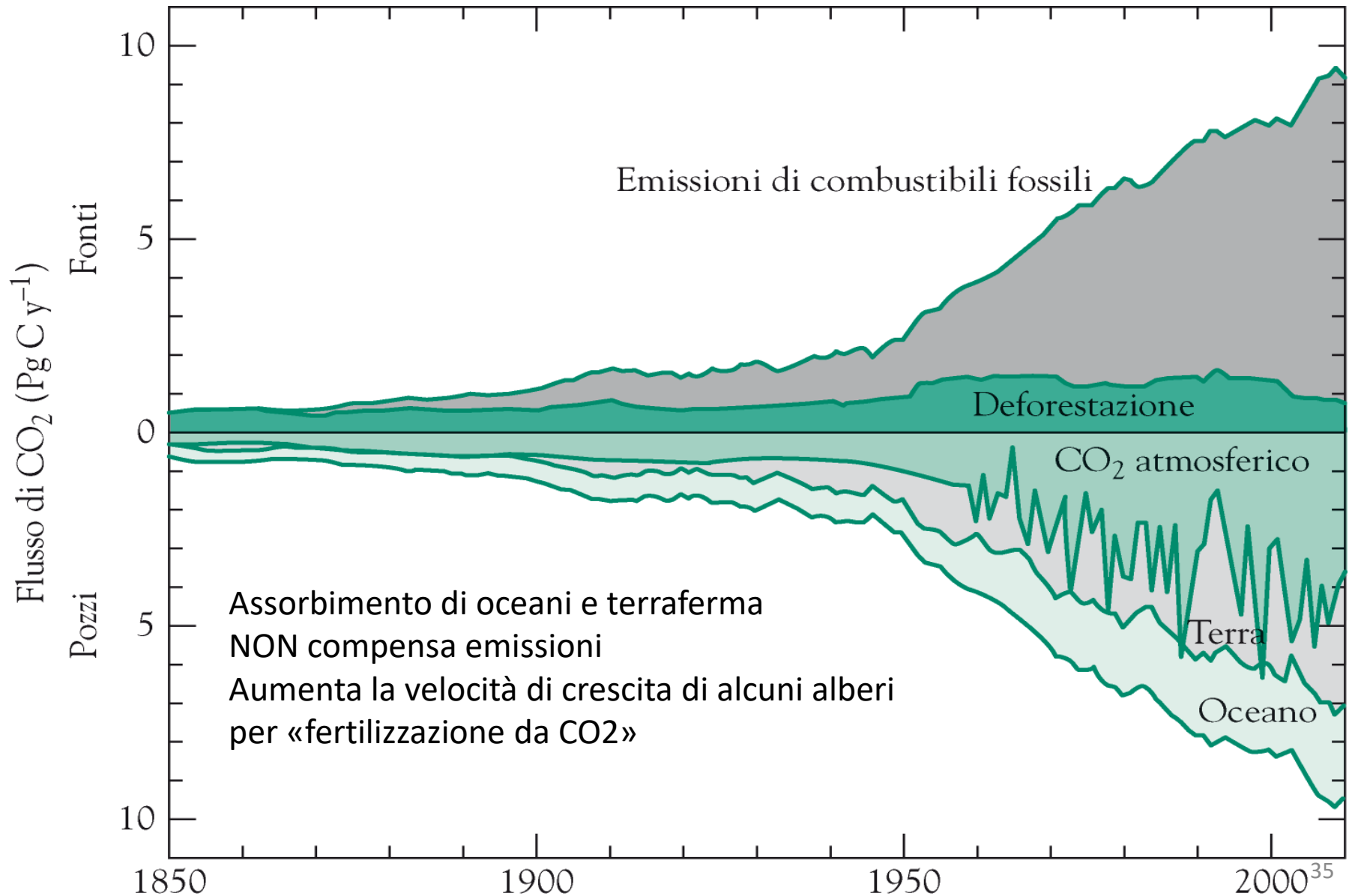


L'unico pozzo permanente per il CO₂ è la deposizione in profondità degli oceani o precipitazione in tali acque come CaCO₃ insolubile.

Poiché solo circa metà delle emissioni di CO₂ antropico viene allontanata rapidamente, il gas continua a accumularsi in atmosfera



Gran parte del contributo antropico della concentrazione atmosferica del CO₂ 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)

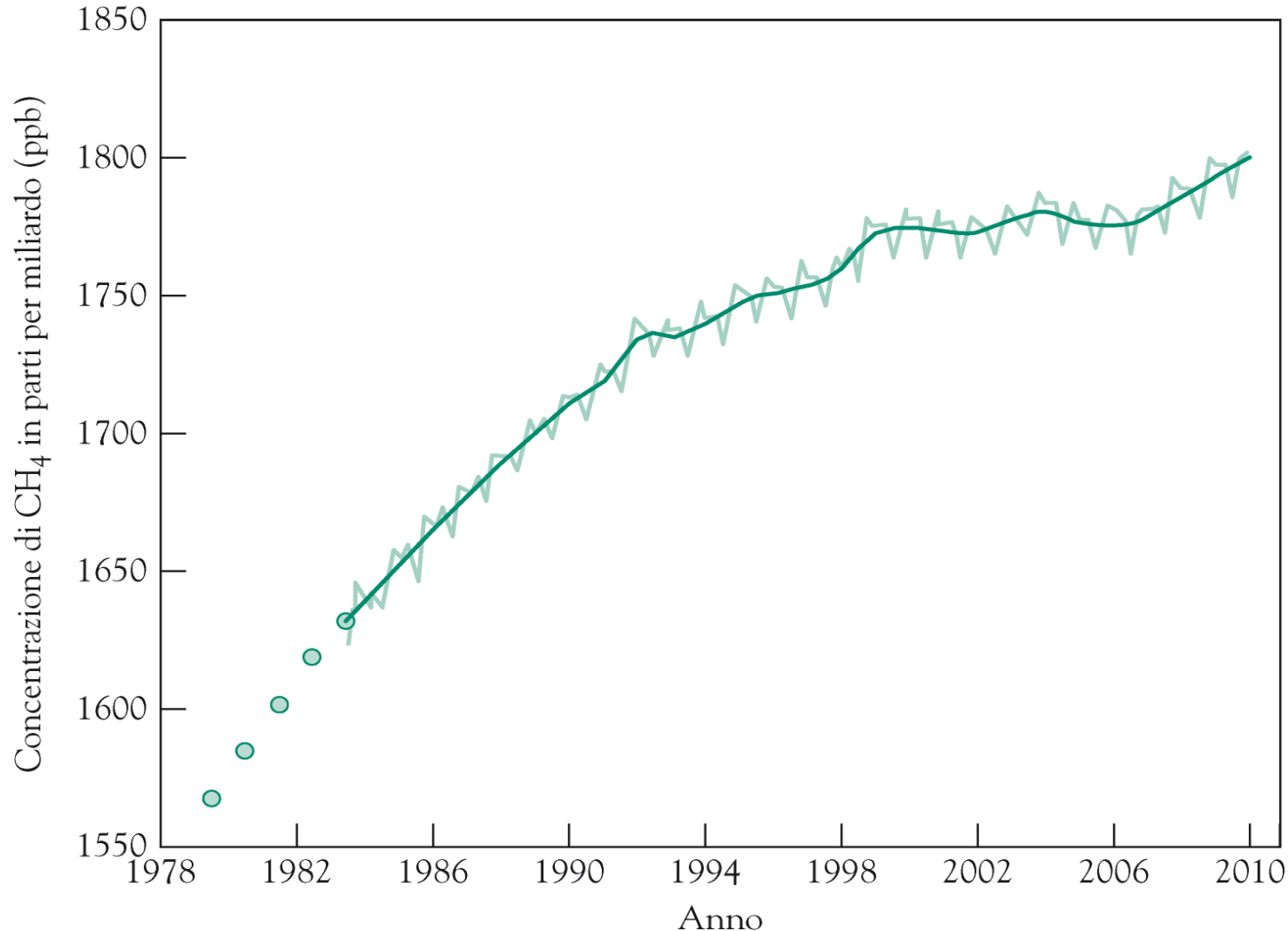
(Ma nubi contribuiscono all'albedo...)

Metano assorbe nella parte inferiore alla regione finestra; tempo di vita in atmosfera un decennio (CO_2 secoli). Pozzo principale è reazione con radicale OH e formazione $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$; altri pozzi reazioni con terreno e passaggio in stratosfera.

70% CH_4 antropico

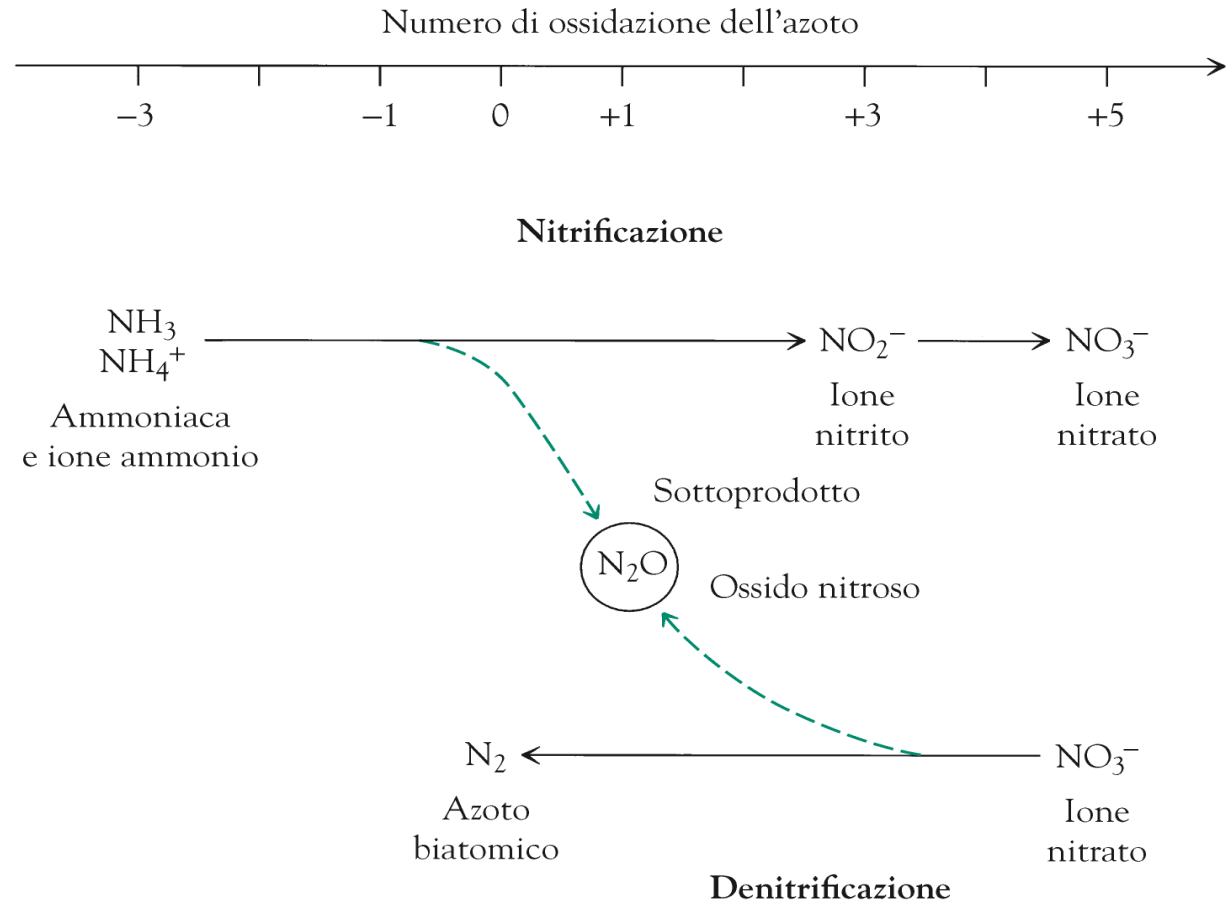
Fonti: decomposizione anaerobia (gas di palude) paludi, stagni, risaie, discarica, ruminanti, estrazione gas naturale.

In futuro potrebbe aumentare:
Decadimento biomassa; permafrost; idrato (clatrato) di metano sui fondali



N₂O Ossido nitroso o protossido d'azoto, principalmente liberato da oceani o terreni (exp. nelle regioni tropicali);

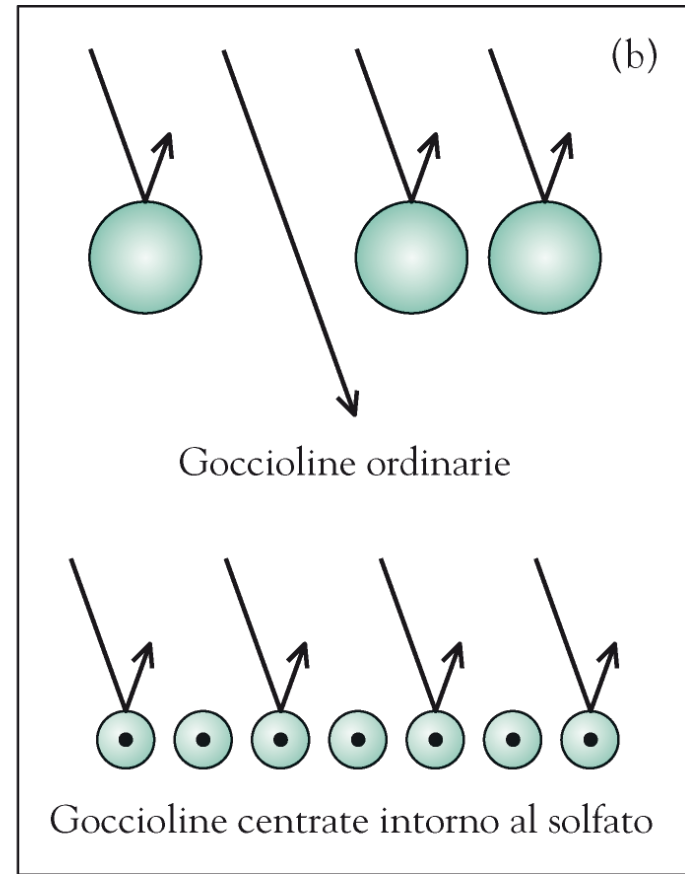
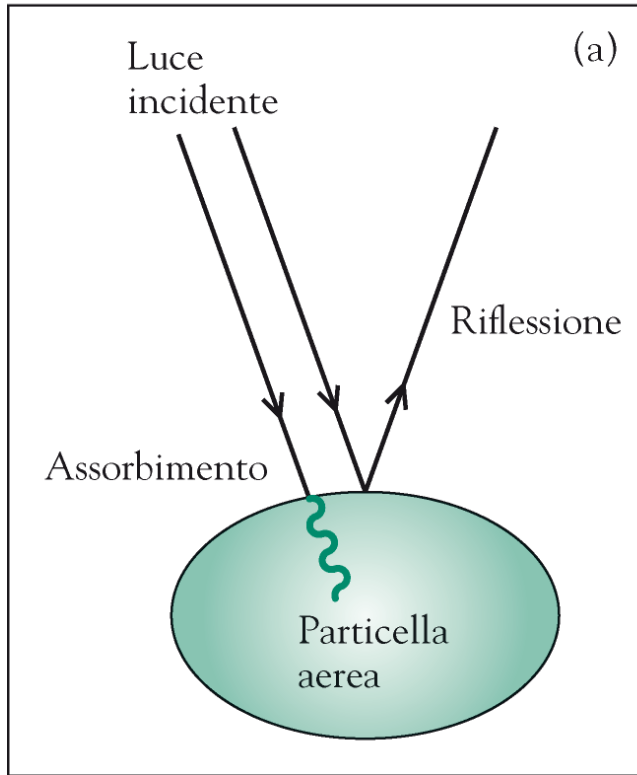
Non esistono pozzi per N₂O in troposfera (finisce in stratosfera (N₂ + O))



CFC e SF₆ lunghi tempi di residenza; O₃

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 SO₂ 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)

