

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

Colin Baird – Michael Cann

Chimica ambientale

Capitolo 1:

La chimica della stratosfera:
lo strato dell'ozono

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/

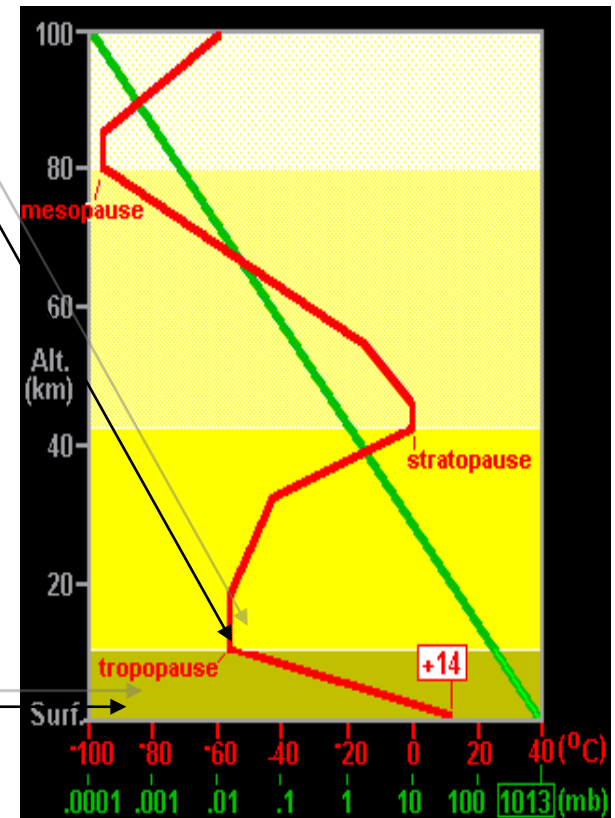
Stratificazione dell'atmosfera

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*



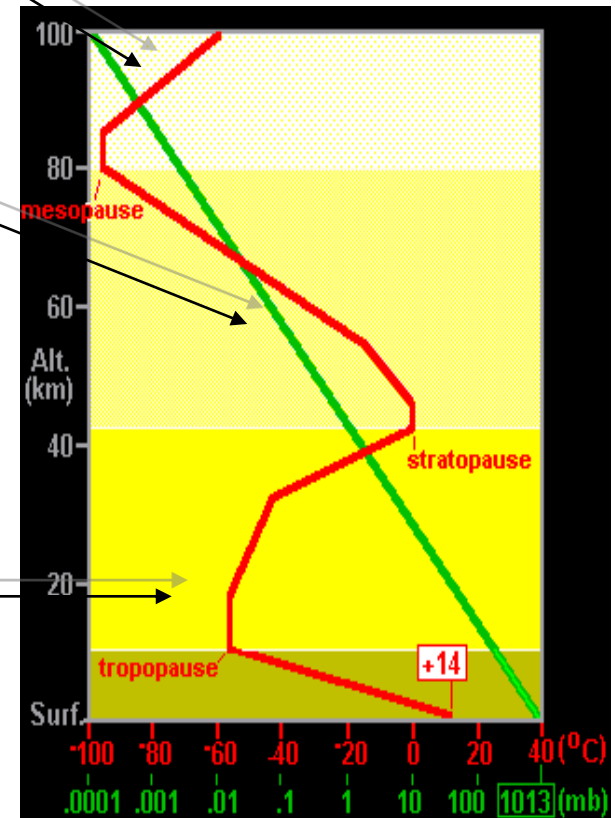
Stratificazione dell'atmosfera

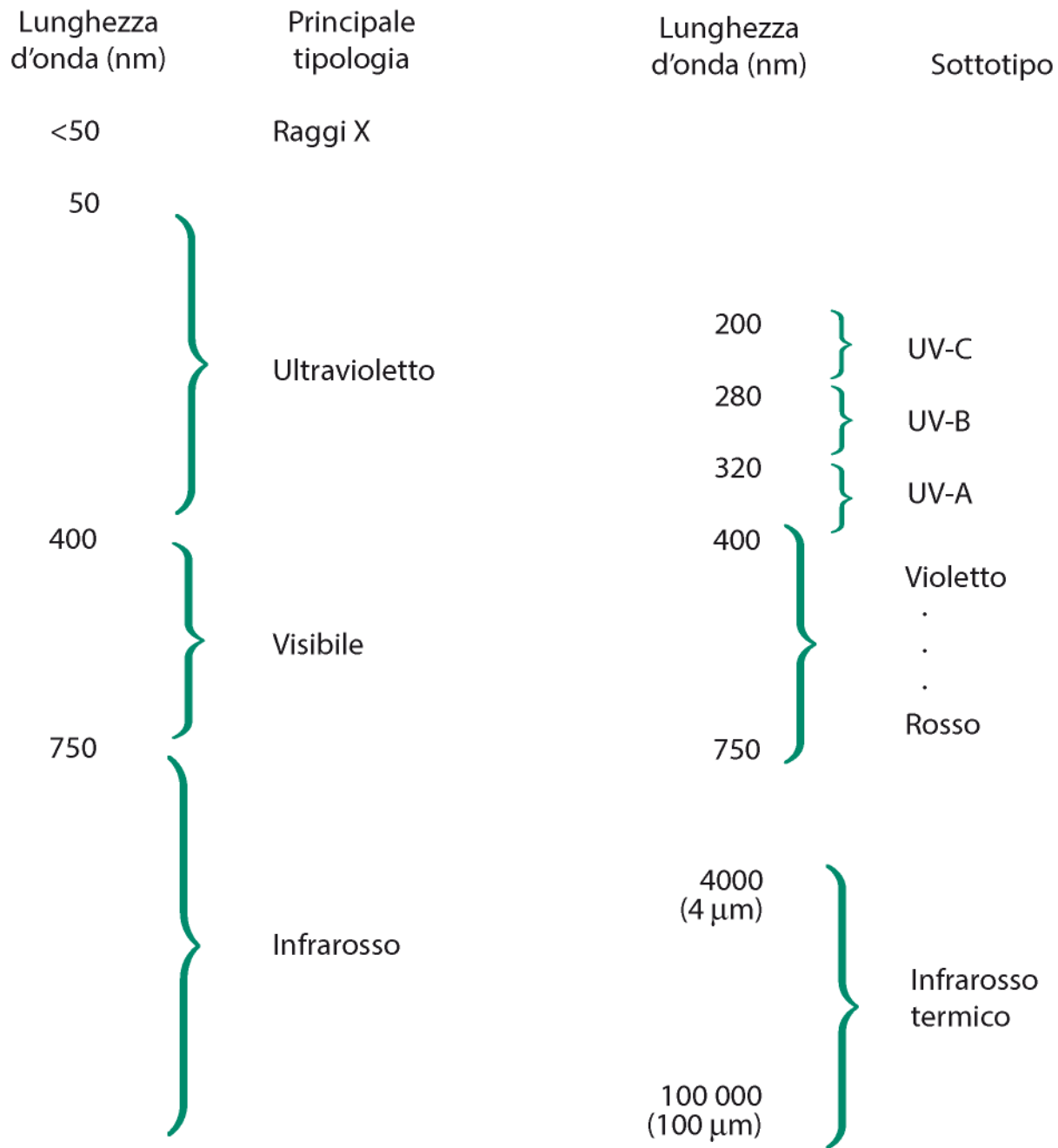
Termosfera:, la parte superiore della mesosfera, il gas rarefatto può raggiungere a causa dell'*elevata energia delle radiazioni solari incidenti* (lunghezza d'onda inferiore 200 nm) temperature molto elevate.

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).

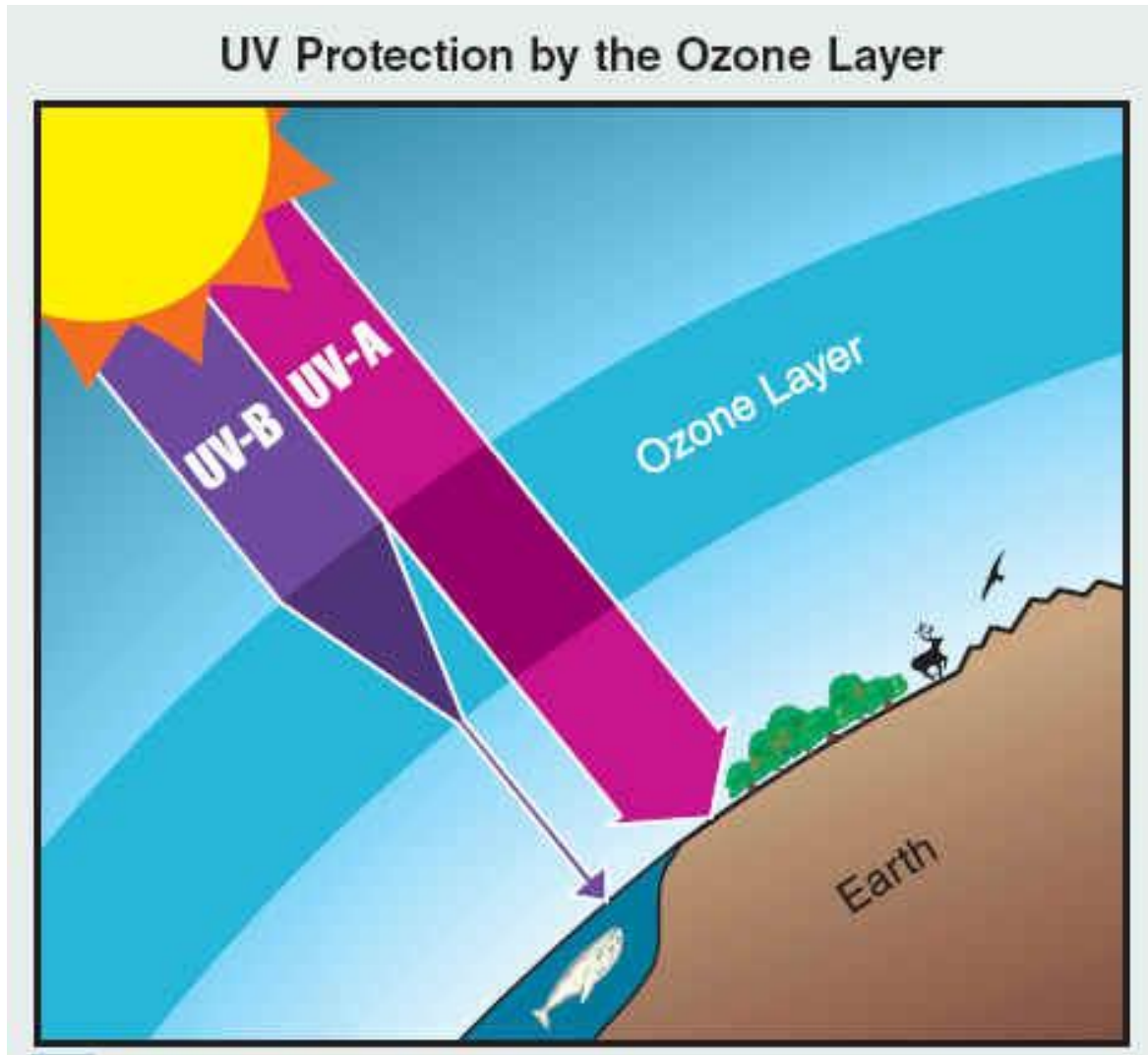
— Trend della *temperatura*
— Trend della *pressione*





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

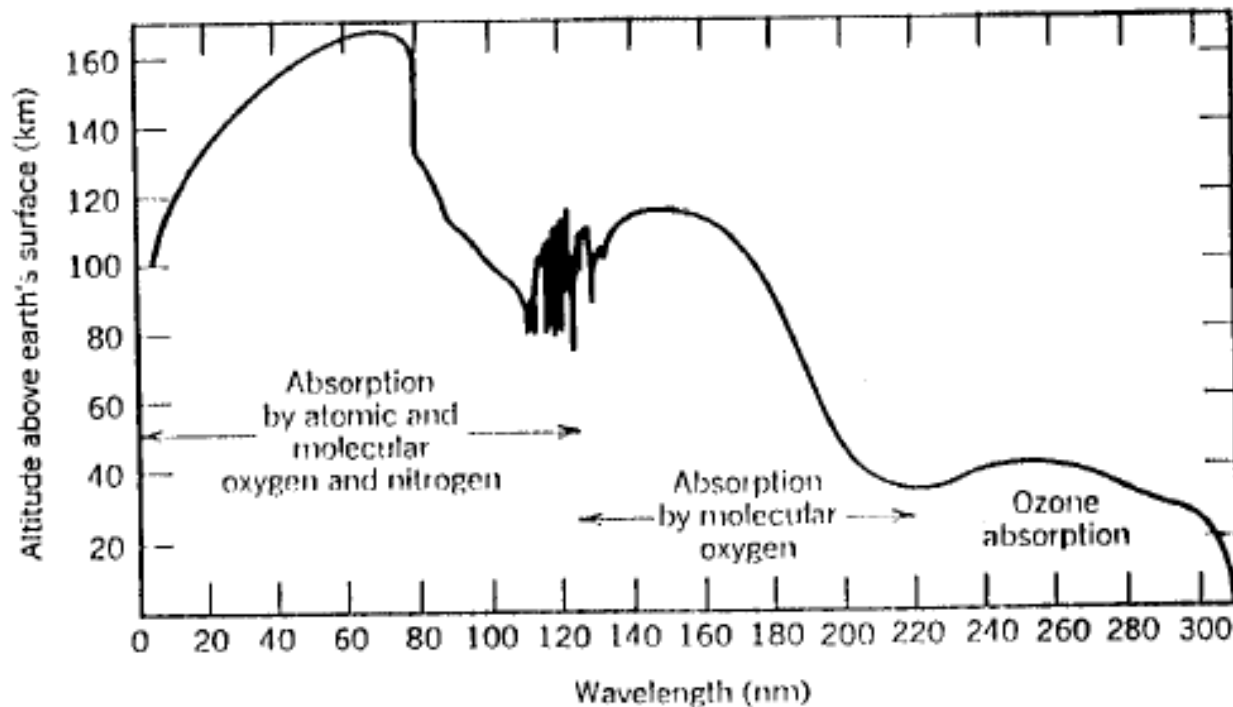
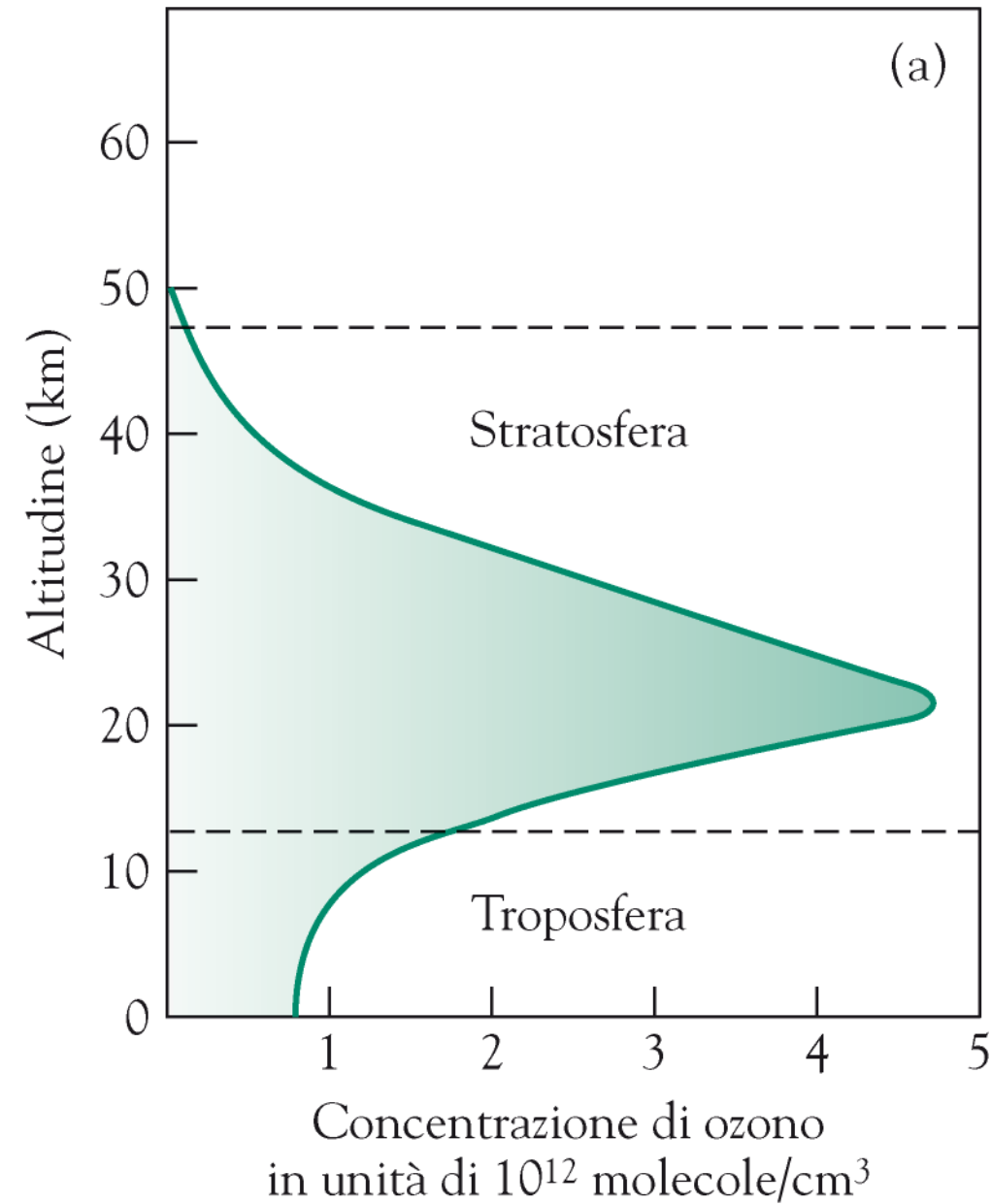
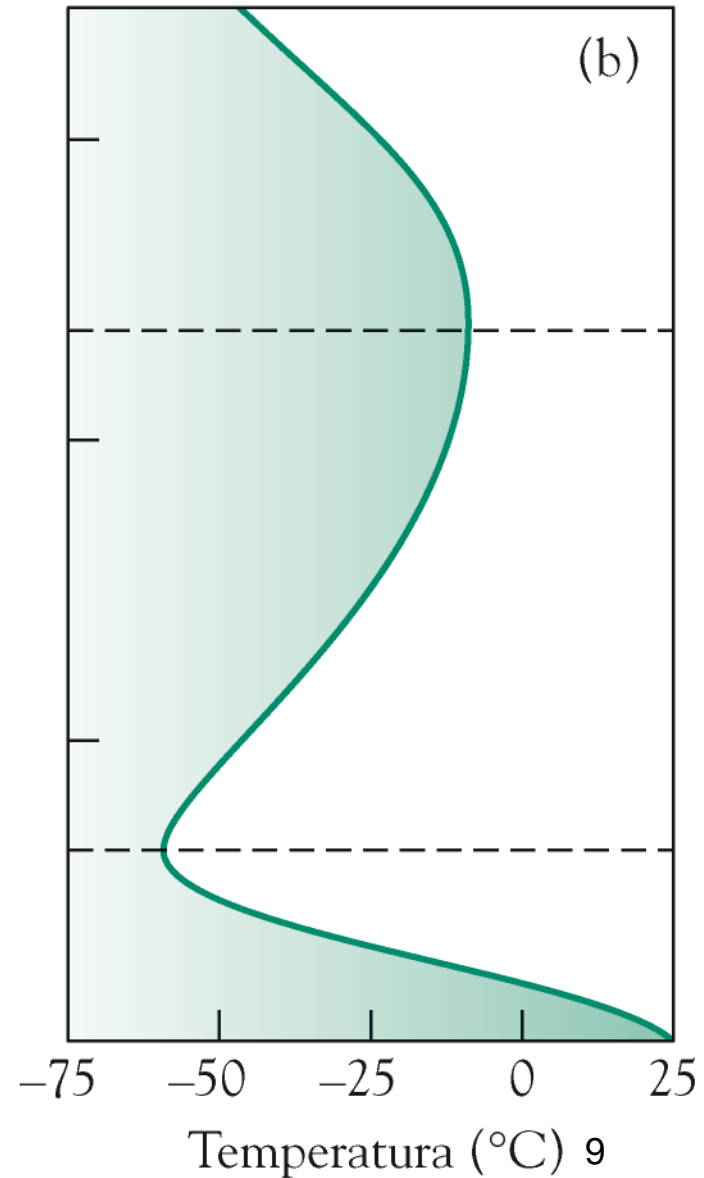


FIGURE 3.2. Approximate regions of maximum light absorption of solar radiation in the atmosphere by various atomic and molecular species as a function of altitude and wavelength with the sun overhead (from H. Friedman, in *Physics of the Upper Atmosphere*, J. A. Ratcliffe, Ed., Academic Press, New York,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

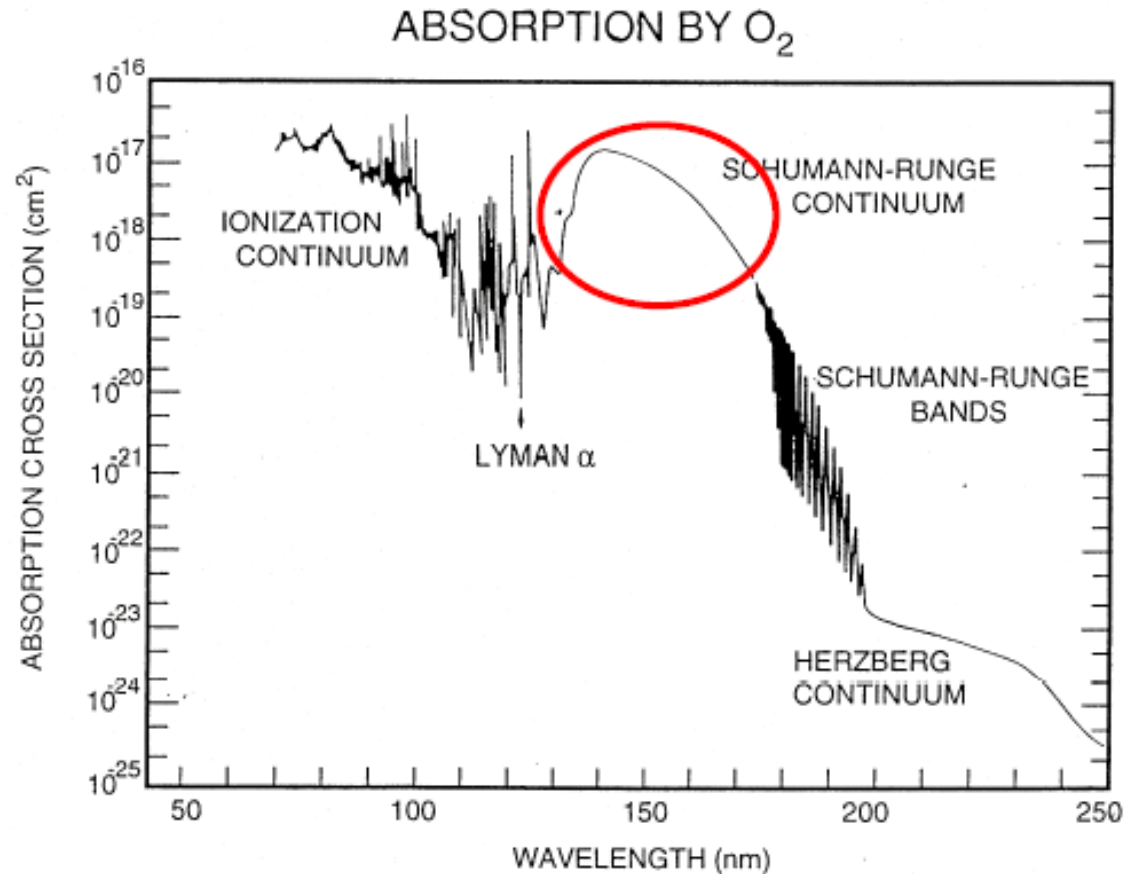


Figure 8.12 Absorption cross section as a function of wavelength for molecular oxygen. After Brasseur and Solomon (1986)

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

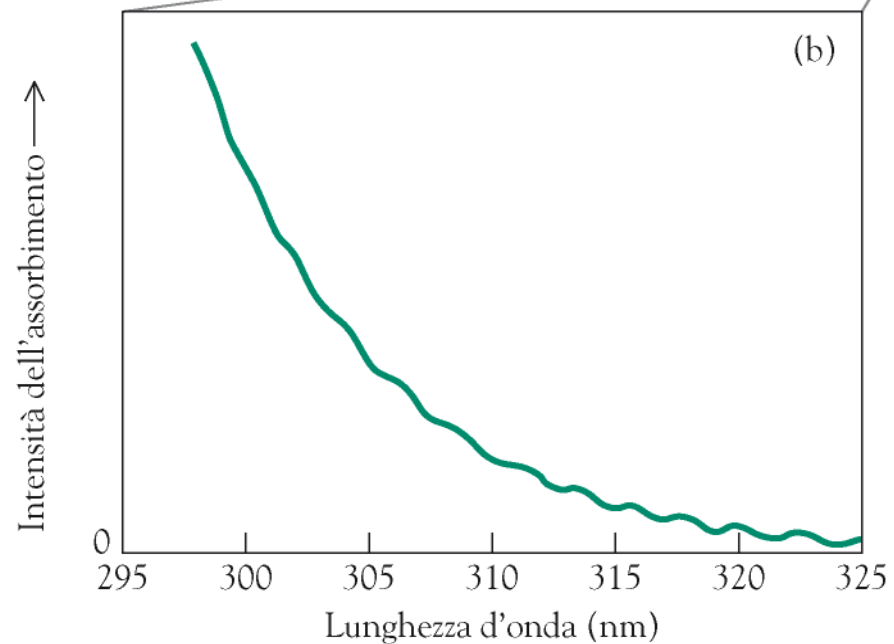
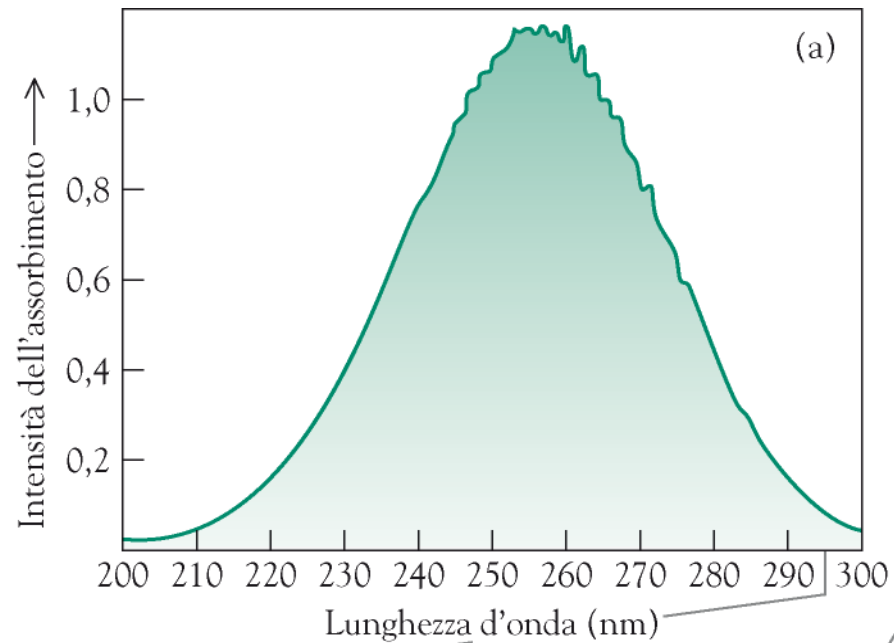
Anche Radiazioni con λ **220-240 nm filtrate da O₂**
220-320 nm filtrate da O₃ presente in
regioni intermedie e inferiori di stratosfera

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.

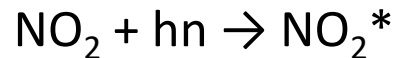
Reazioni fotochimiche → reazioni catalizzate dalla luce (radiazioni elettromagnetiche solari ad alta energia, in particolare UV) che non avverrebbero altrimenti nelle comuni condizioni di T e P atmosferiche.

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 hn , producendo una molecola elettronicamente eccitata (indicata con *):



- molecole eccitate
- radicali liberi
- ioni

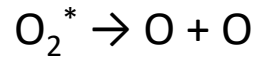
tre specie reattive ed instabili
coinvolte enormemente nei processi
chimici atmosferici

Processi di cessione di energia da parte di molecole eccitate

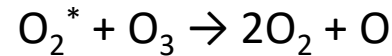
- Cessione di E ad altra molecola o atomo (M) per *quenching* fisico e seguente dissipazione di E sotto forma di calore:



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



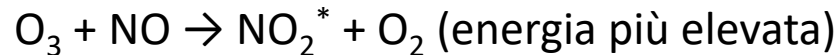
- Reazione diretta con altre specie



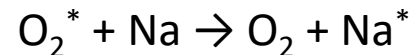
- Luminescenza (perdita di energia per emissione di radiazione elettromagnetica)



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



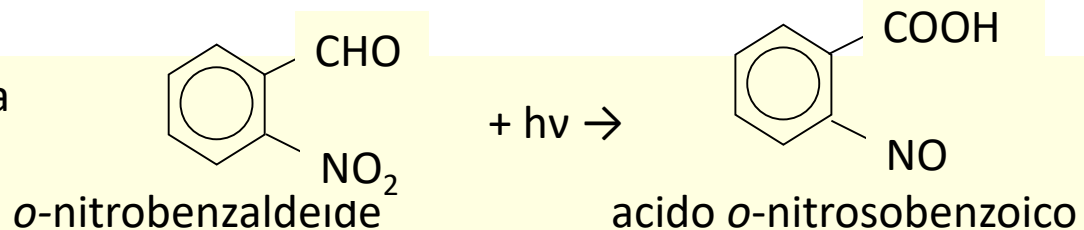
- Trasferimento di energia intermolecolare



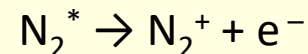
- Trasferimento di energia intramolecolare



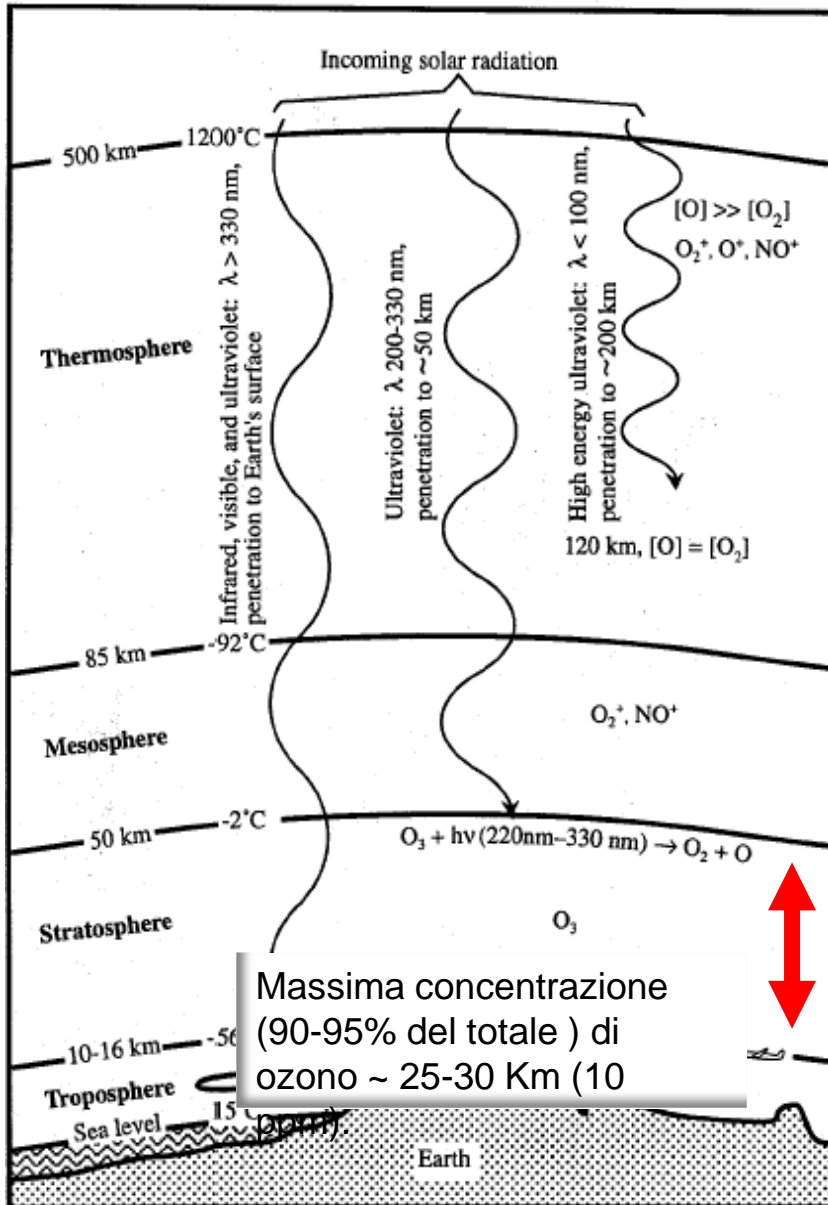
- Isomerizzazione spontanea



- Fotoionizzazione attraverso perdita di un elettrone



Radiazione solare incidente sulla terra

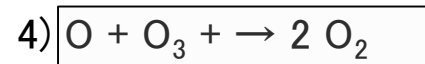


Ozono stratosferico ha essenziale funzione protettiva (assorbe radiazioni UV 230–320 nm nella stratosfera).

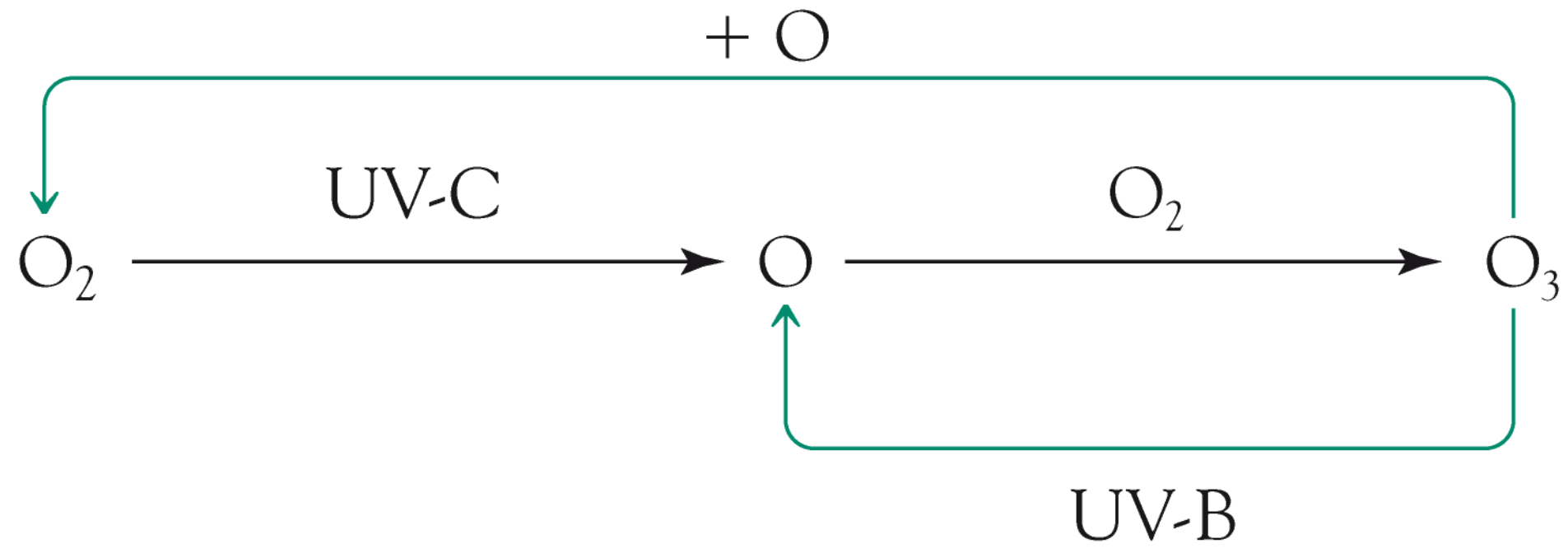
Viene prodotto per via fotochimica (Ciclo di Chapman):

- 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.

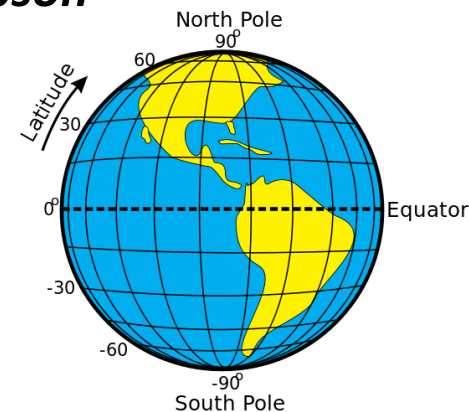
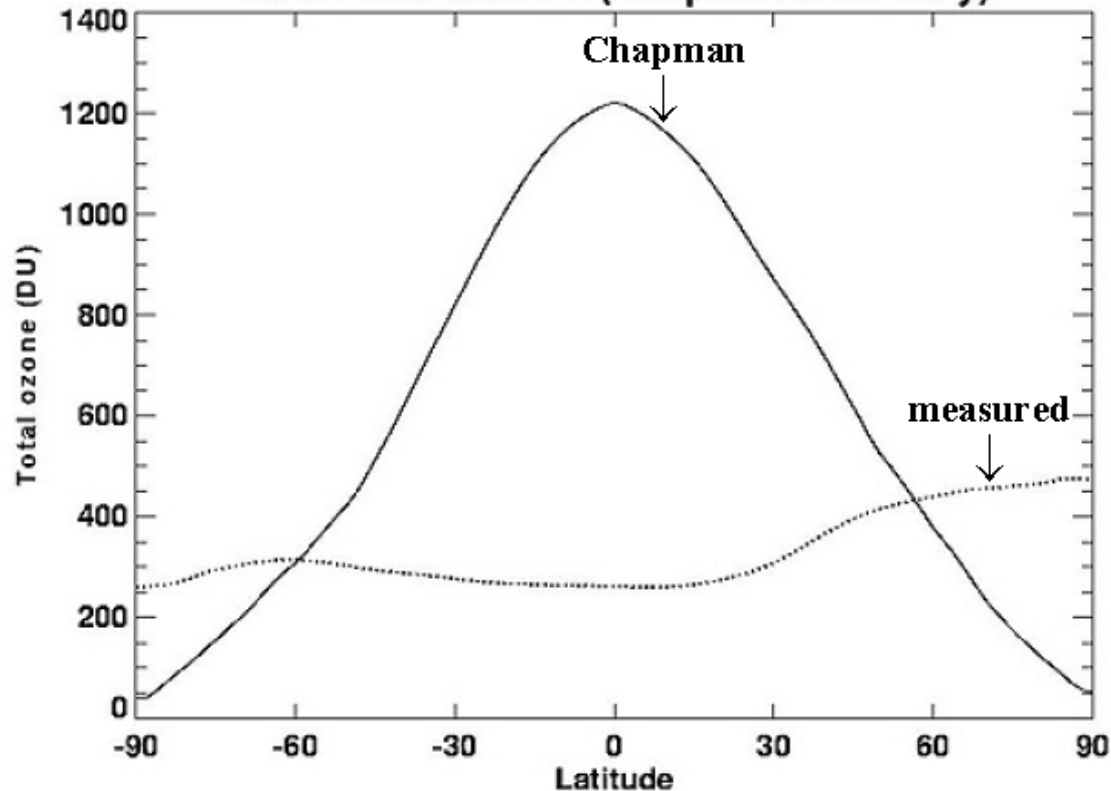
Essendo associata alla radiazione solare, **la produzione dell'ozono è maggiore nella fascia tropicale.**

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)

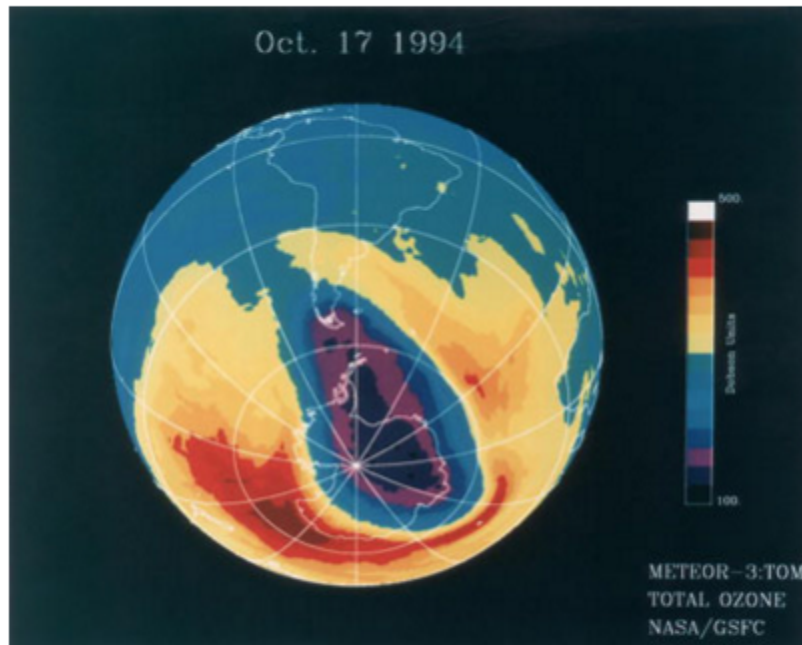


Per motivi storici si fa spesso uso dell'unità Dobson (DU), che corrisponde allo spessore, in centesimi di mm, che si otterrebbe concentrando tutto l'ozono in uno straterello all'altezza del suolo, a condizioni standard di temperatura e di pressione (0 °C, 1 atm).

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

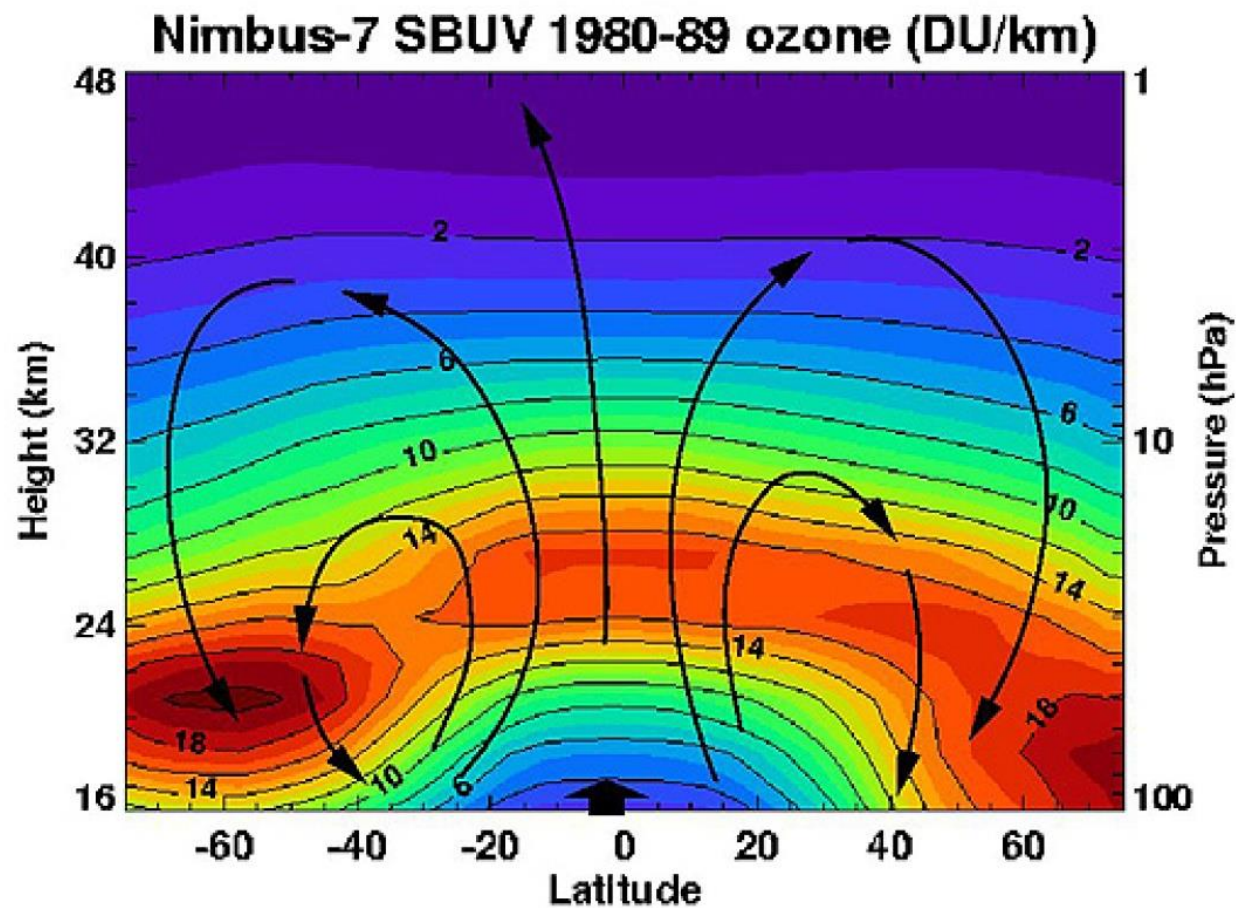
Per effetto delle correnti stratosferiche l'ozono viene trasportato dalle regioni tropicali a quelle polari dove è quindi presente in quantità superiore rispetto a quanto previsto dal solo ciclo di Chapman.

Il CICLO di CHAPMAN e le reazioni 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.

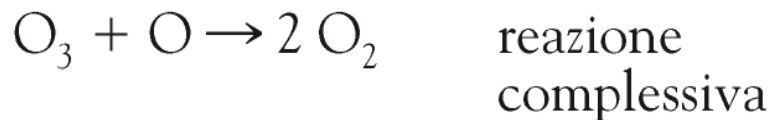
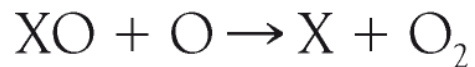
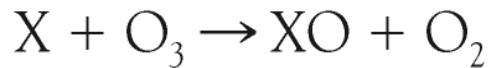


La scala cromatica e le isolinee sono riferite alla concentrazione di ozono in unità Dobson

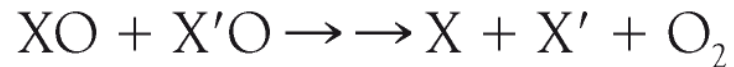
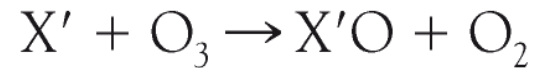
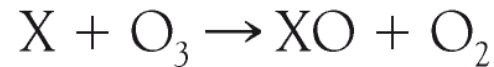
Come si spiega che «Il bilancio teorico complessivo di ozono rimane più elevato rispetto a quello determinato sperimentalmente»?

In termini generali la decomposizione dell'ozono può essere soggetta a reazioni catalitiche con i meccanismi seguenti

Meccanismo I



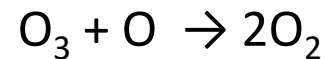
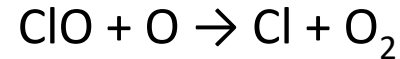
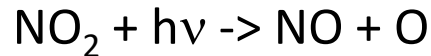
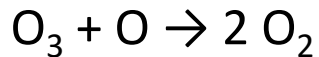
Meccanismo II



Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono

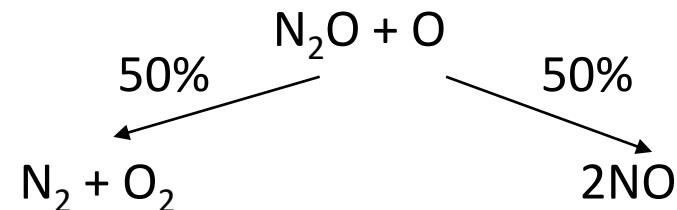
Ozono Stratosferico

La reale concentrazione dell'ozono stratosferico deve tenere in considerazione **altri cicli fotochimici**: il ciclo degli NO_x e il ciclo degli 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.

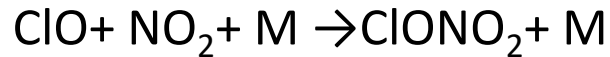
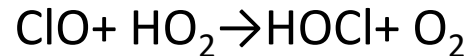
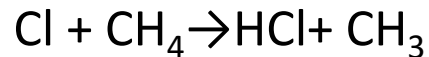
Da un punto di vista cinetico questa *seconda reazione è più veloce.*



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.

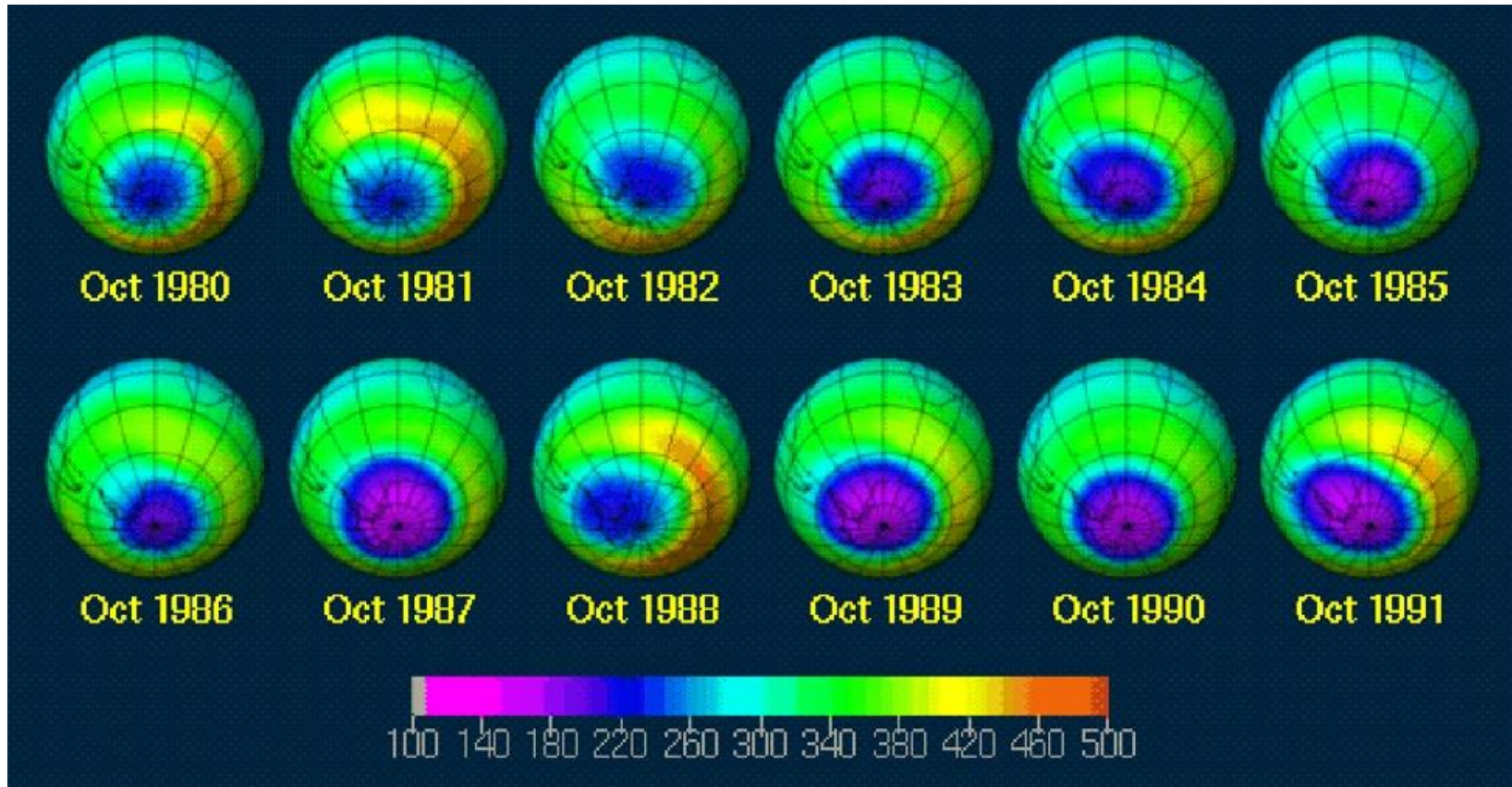


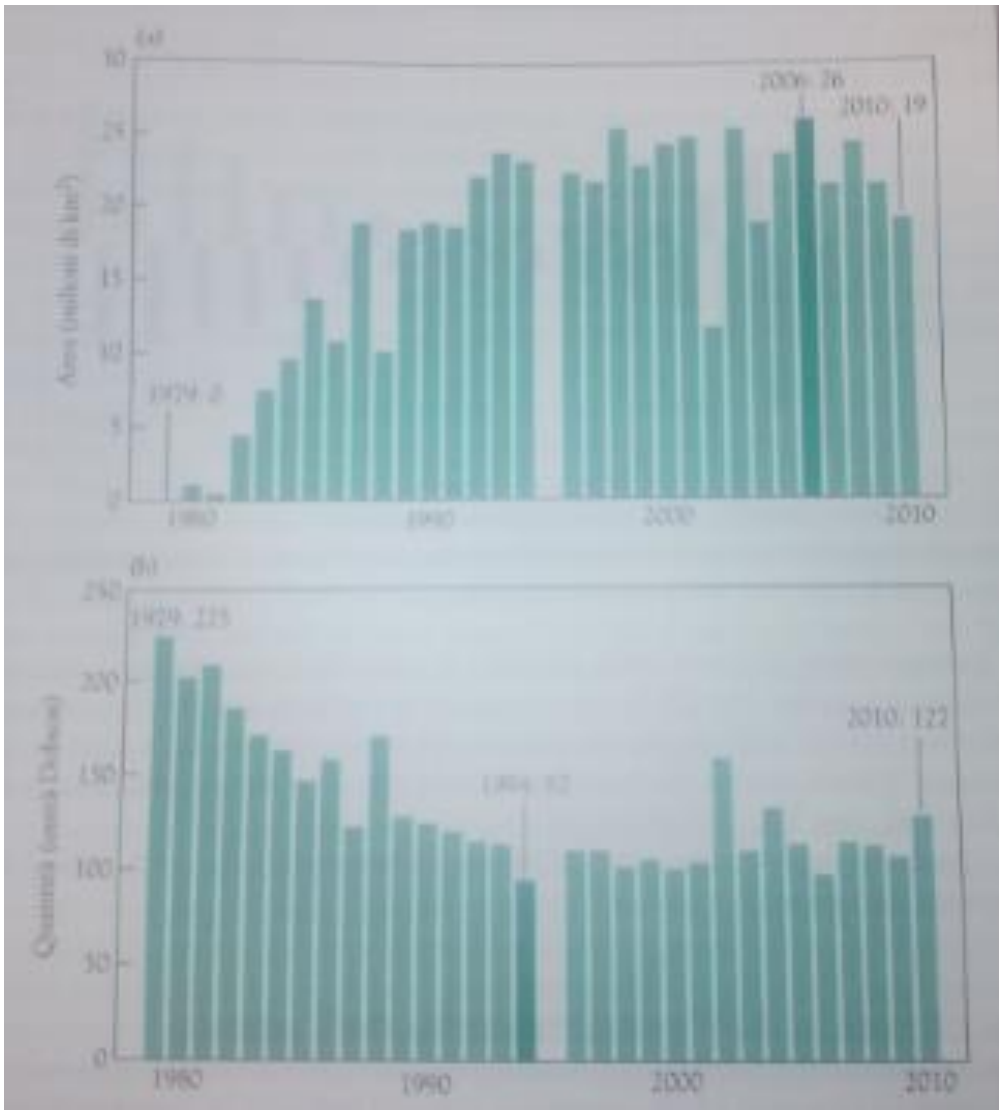
La **concentrazione di ozono in stratosfera è il risultato del bilancio fra reazioni di formazione e distruzione**. Se non intervengono altri fattori, la quantità di ozono raggiunge quindi un cosiddetto **stato stazionario** soggetto a normali **oscillazioni stagionali** poichè regolato dalla quantità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



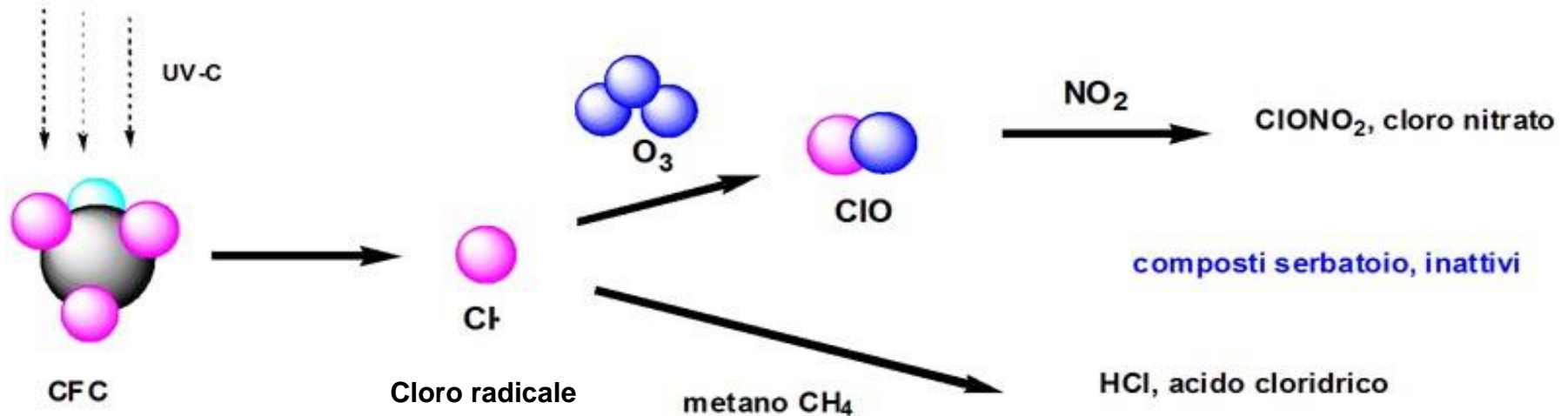
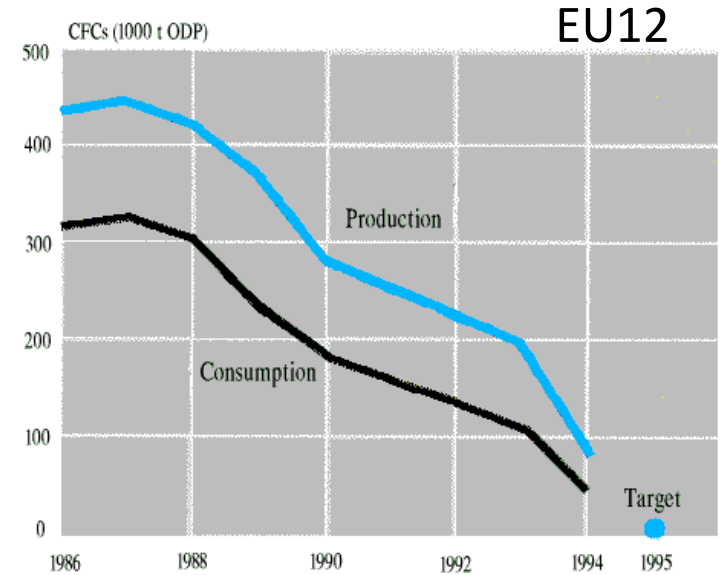


Area in milioni di km²

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 trasformato in stratosfera in acido cloridrico HCl e cloronitrato ClONO₂, composti innocui per l'ozono (molecole riserva).

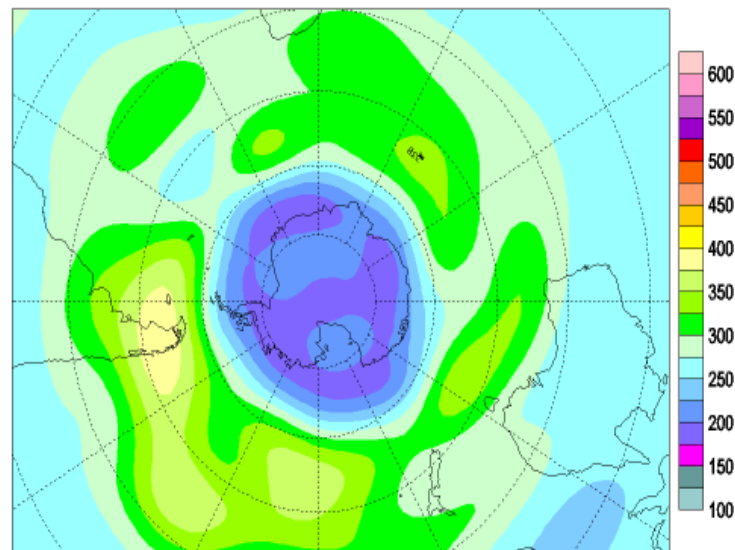
Il Buco dell'ozono

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 ($\text{HNO}_3 \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
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.

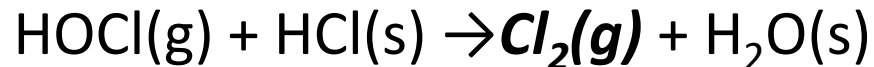
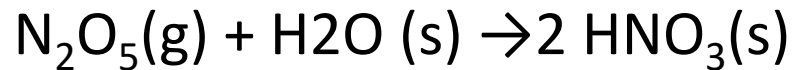
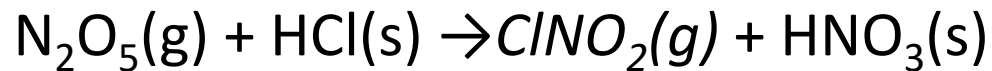
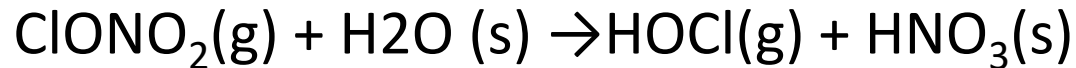
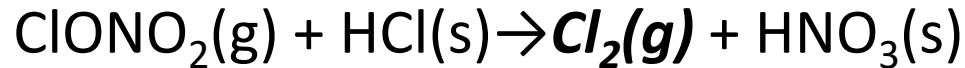
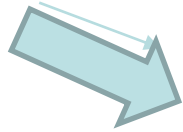
PSC over Norway, January 1989, taken from the NASA DC-8

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

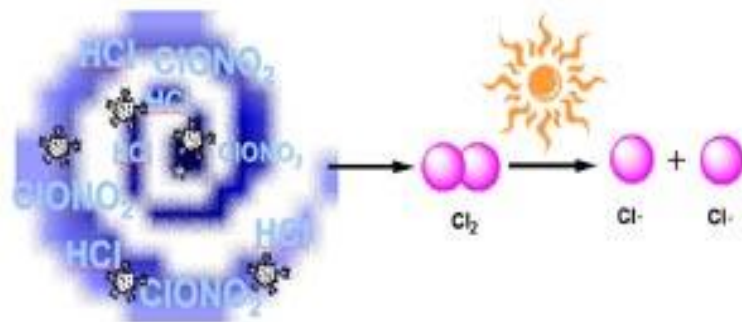
Cosa succede?

REAZIONI IN FASE ETEROGENEA NELLE *Polar Stratospheric Clouds*

Sul ghiaccio

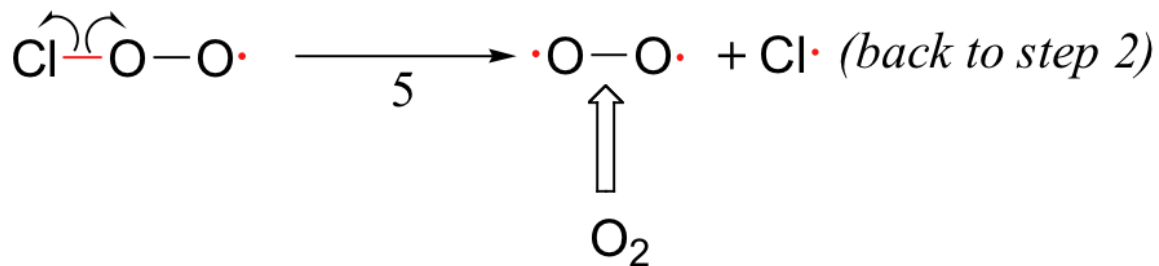
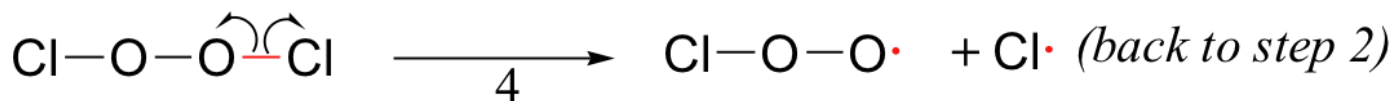
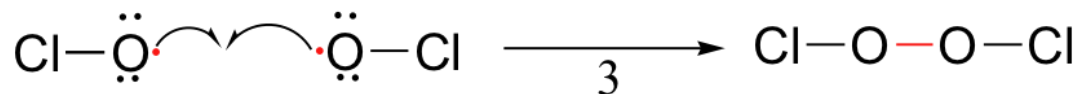
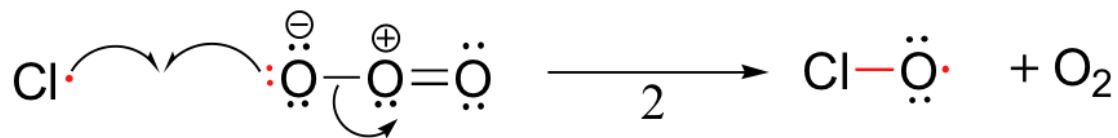
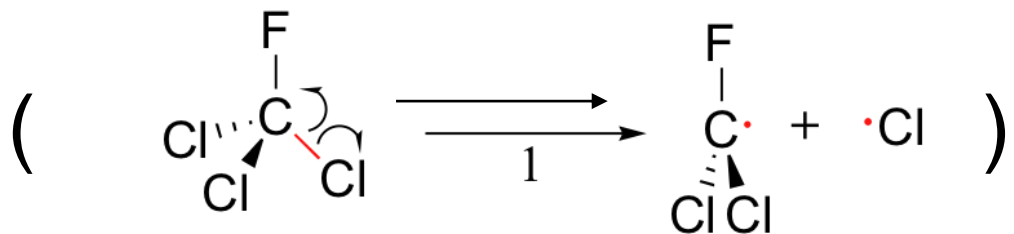


HCl e ClONO₂ sono scarsamente reattivi allo stato gassoso ma reagiscono quando sono concentrati nelle PSC.



Specie gassose
si dissociano
fotoliticamente
generando radicali

La formazione di cloro radicale genera la seguente reazione a catena





IL PROTOCOLLO DI MONTREAL

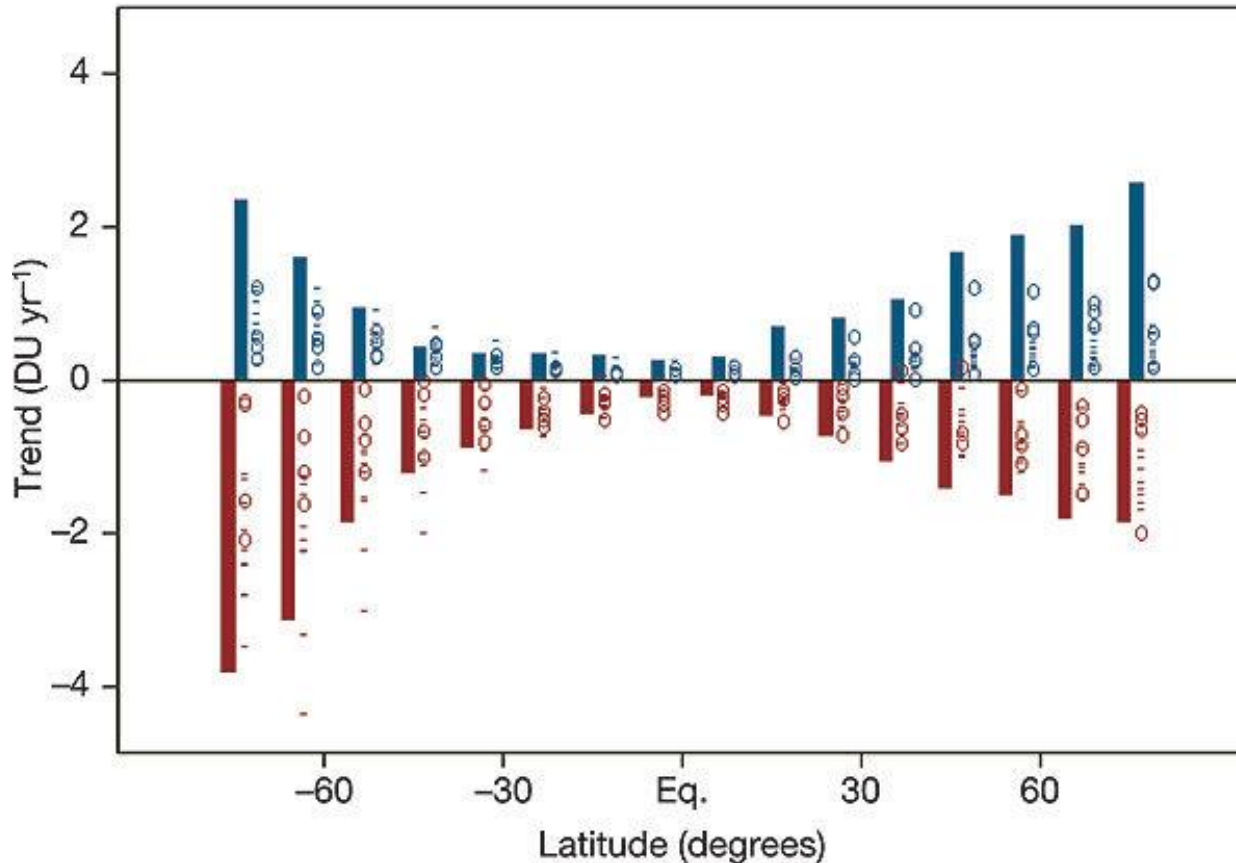
Il **protocollo di Montréal** è un trattato internazionale volto a ridurre la produzione e l'uso di quelle sostanze che minacciano lo strato di ozono, in particolari i gas CFC o clorofluorocarburi. Firmato il 16 settembre 1987, entrato **in vigore il 1° gennaio 1989** e sottoposto a varie revisioni.

L'Unione europea ha reso operativo il protocollo di Montréal nel 1994 Con il regolamento CE 3093/94, successivamente abrogato dal regolamento **CE 2037/00**. Tale regolamento anticipa al 2015 la messa al bando totale di produzione ed uso di CFC

<https://www.minambiente.it/pagina/il-protocollo-di-montreal>

<https://www.unenvironment.org/ozonaction/who-we-are/about-montreal-protocol>

Cambiamenti delle concentrazioni medie di ozono alle differenti latitudini (istogramma modellato; dots sperimentale (in blu 1996-2005; in rosso 1979-1995))



<https://www.researchgate.net/publication/7107684> The search for signs of recovery of the ozone layer

Chimica della Troposfera



Modificato dal Corso di
Chimica Ambientale
del prof. Ivano Vassura
UniBo

Diffusione degli inquinanti in Bassa Troposfera

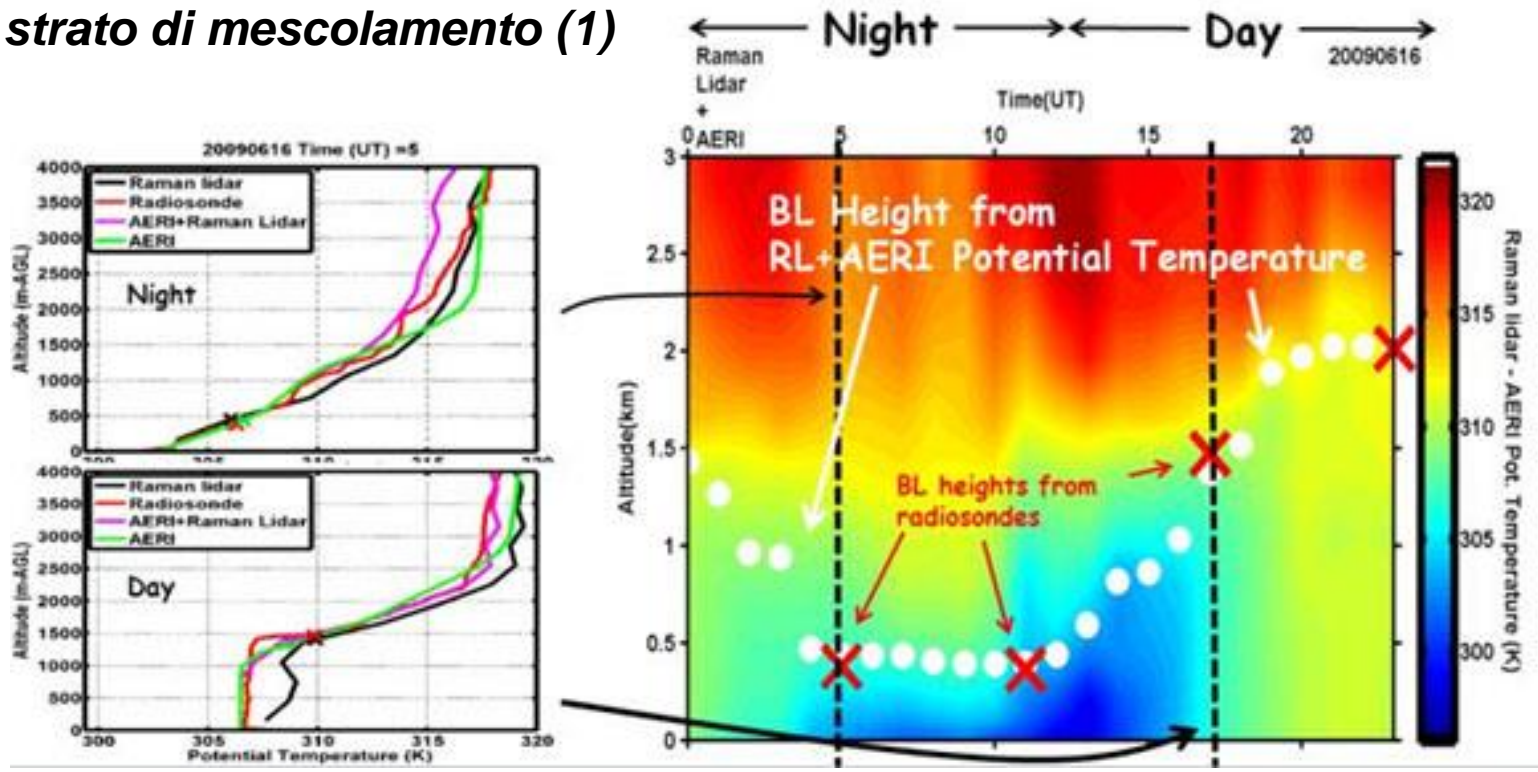
Planetary boundary layer (Strato limite planetario) si estende entro i primi 100-3000 metri dell'atmosfera e descrive quella parte di atmosfera che viene direttamente influenzata dalla presenza della superficie terrestre e risponde ai cambiamenti indotti dalla superficie terrestre in breve tempo (circa un'ora o meno).

L'**interazione fra atmosfera e superficie** può avvenire attraverso diversi meccanismi:

- 1) attrito meccanico,
- 2) evaporazione e traspirazione,
- 3) trasferimento di calore,
- 4) emissione di sostanze inquinanti e
- 5) variazioni della circolazione atmosferica dovuta alla conformazione del terreno.



Misurare l'altezza dello strato di mescolamento (1)



At left, profiles of potential **temperature** derived from Raman lidar, AERI, radiosonde, and merged Raman lidar + AERI are shown at 5 UT (top) and 17 UT (bottom) on June 16, 2009; PBL heights are indicated by the crosses. The right panel shows potential temperature (in color) derived from merged Raman lidar and AERI measurements for the same day. White dots denote PBL heights derived from Raman lidar + AERI potential temperature profiles; red crosses denote PBL heights determined from potential temperature profiles measured by radiosondes.

Misurare l'altezza dello strato di mescolamento (2)

Quantitative interpretation of air radon progeny fluctuations in terms of stability conditions in the atmospheric boundary layer

Roberto Salzano • Antonello Pasini • Giampietro Casasanta • Marco Cacciani • Cinzia Perrino

“Substances emitted into the atmospheric boundary layer (ABL) are gradually dispersed and eventually become completely mixed within this layer, given sufficient time and if there are no significant sinks (Seibert et al. 2000). The usual definition of the ABL involves considering the ABL to be the turbulent domain of the atmosphere adjacent to the ground. In this case, the ABL coincides with the mixing layer, i.e., a term commonly used in air pollution meteorology. The height of the mixing layer, the so-called “mixing height”, determines the available volume for the dispersion of pollutants, and this height is involved in many predictive and diagnostic methods and/or models used to assess pollutant concentrations. Furthermore, this variable is a critical parameter in atmospheric flow models

Traditionally, **“profile-based” methods** have been used to estimate the mixing height; these include direct measurement techniques obtained from remote sensing systems (**radar, sodar or lidar**) and **sensors deployed on platforms (radiosondes, tethered balloons** or masts) or aircraft. Furthermore, dynamical models provide fields relevant to the ABL, but the reliability of their performance needs to be better assessed; see,

The scientific community considers the use of **^{222}Rn (radon) to be a comparatively simple and economical approach for** defining the stability conditions of the lower troposphere (...) and **for estimating the mixing height “**

<http://www.editorialmanager.com/boun/download.aspx?id=146603&guid=6d9239762-a522-41de-ba68-29082cae4aff&scheme=1>

PBL Mixing Monitor



CAMPIONATORE / RILEVATORE RADIOATTIVITÀ NATURALE



Scheda tecnica

PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

La conoscenza delle proprietà di diluizione dei bassi strati dell'atmosfera è uno strumento essenziale per comprendere l'accumulo degli inquinanti e, in generale, l'evoluzione temporale di tutti i processi di inquinamento atmosferico. Le informazioni sul potenziale di diluizione dello strato limite planetario (Planetary Boundary Layer) si ottengono tramite il monitoraggio di un composto chimicamente stabile (Radon) con un flusso emissivo che può essere considerato costante sulla scala spazio temporale d'interesse.

Il gas Radon è prodotto nel suolo dal decadimento radioattivo del ^{222}Rn e dell'isotopo ^{220}Rn (Thoron) ed è rilasciato in atmosfera dove si disperde prevalentemente per diffusione turbolenta. La concentrazione di Radon in atmosfera quindi dipende principalmente dal fattore di diluizione verticale e i prodotti del Radon possono essere considerati come traccianti naturali delle proprietà di rimescolamento dei bassi strati del PBL.

La radioattività naturale si mantiene su valori costantemente bassi in caso di rimescolamento convettivo o avvezione e aumenta quando la stabilità atmosferica consente l'accumulo del Radon nei bassi strati del PBL.

Il PBL mixing Monitor rappresenta un sistema automatico sequenziale capace di stimare il grado di rimescolamento dei bassi strati del PBL.

Processi chimici in atmosfera

Composti organici ed inorganici

Materiale
particellato



Molecole allo stato
gassoso

Processi di condensazione

Reazioni chimiche (fotochimiche)

Adsorbimento

Ossidazione-riduzione

Rimozione attraverso precipitazioni secche e umide

Gas inorganici in atmosfera

L'aria che respiriamo può essere contaminata da sostanze inquinanti provenienti da industrie, veicoli, centrali elettriche e molte altre fonti.

Questi inquinanti rappresentano un grosso problema per gli effetti dannosi che possono avere nei confronti della salute o dell'ambiente in cui viviamo. Il loro impatto dipende da vari fattori, come ad esempio la *quantità di inquinante* dell'aria al quale si è esposti, *la durata dell'esposizione* e *la pericolosità dell'inquinante* stesso.

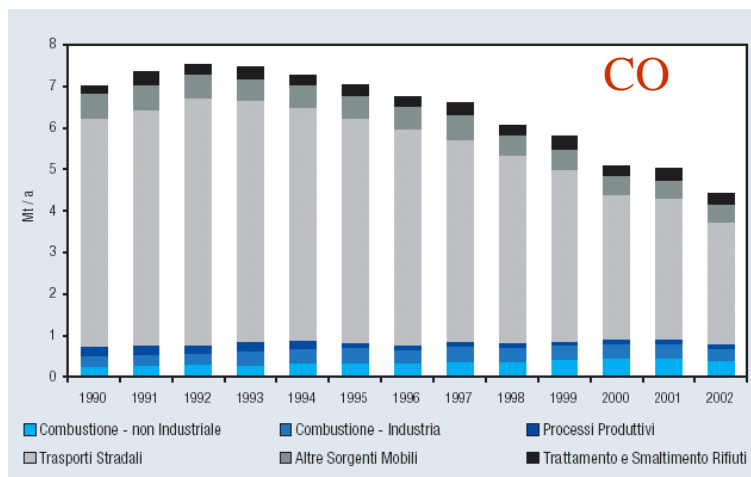
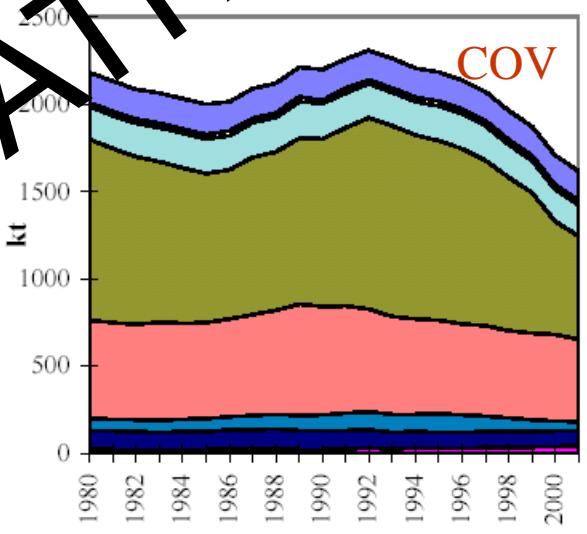
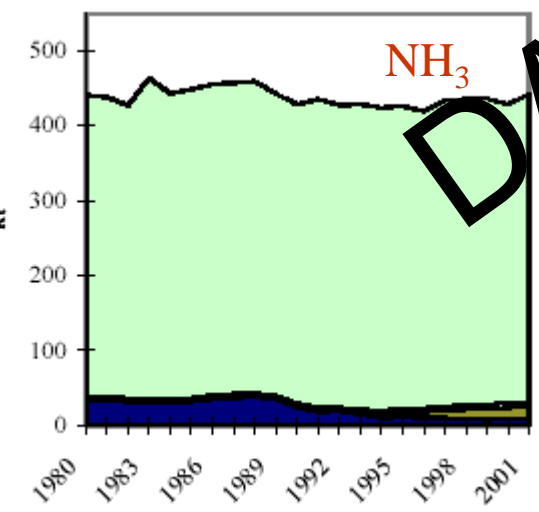
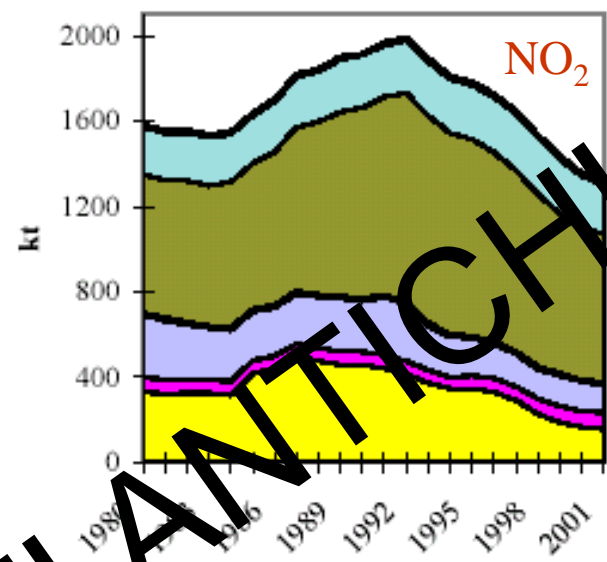
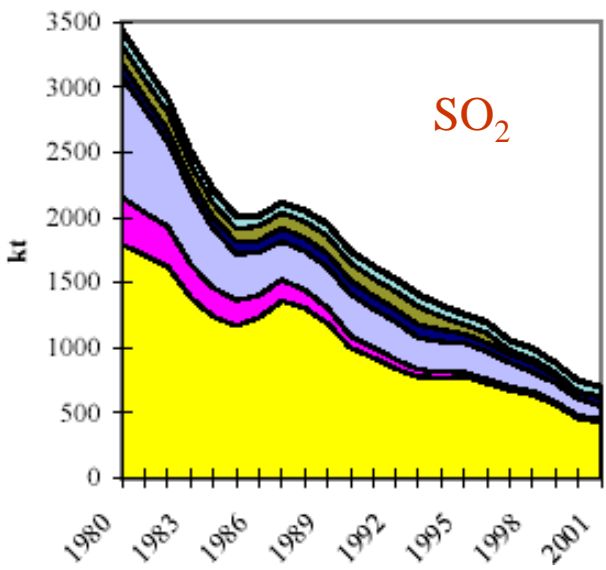
Gli effetti sulla salute possono essere di piccola entità e reversibili (come un'irritazione agli occhi) oppure debilitanti (come un aggravamento dell'asma) o anche fatali (come il cancro).

CO, SO₂, NO, NO₂ sono quelli presenti in maggiore quantità

Altri gas inorganici: NH₃, N₂O, N₂O₅, H₂S, (Cl₂, HCl, HF).

Emissioni nazionali per macrosettoare (Kt)

- Trattamento e Smaltimento Rifiuti
- Altre Sorgenti Mobili
- Trasporti Stradali
- Processi Produttivi
- Combustione - Industria
- Combustione - Non industriale
- Combustione -Energia e industria di trasformazione
- Altre Sorgenti di Emissioni ed Assorbimenti
- Agricoltura
- Trattamento e Smaltimento Rifiuti
- Trasporti Stradali
- Processi Produttivi



DATI ANTICHI

Emissioni

- <http://http://www.sinanet.isprambiente.it/it/sia-ispra/serie-storiche-emissioni>

(codifica SNAP: Selected Nomenclature for sources of Air Pollution)

Relazione qualità dell'aria FVG

- http://http://www.arpa.fvg.it/cms/hp/primopiano/Relazione_QA_FVG_2017.html
- http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/tema/aria/utilita/Documenti_e_presentazioni/tecnico_scientifiche_docs/Relazione_QA_2017_FVG.pdf

$$E = AD \times EF$$

- <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019>
- <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016/part-b-sectoral-guidance-chapters/1-energy/1-b-fugitives/1-b-1-b-fugitive>
- <https://www.epa.gov/chief>

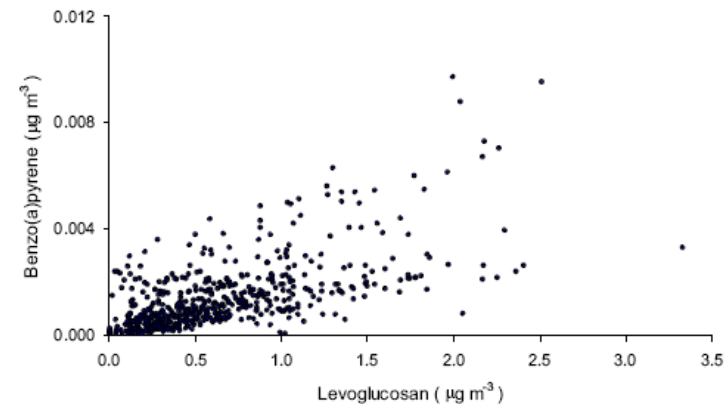
COMBUSTIONE DI LEGNA E QUALITÀ DELL'ARIA

La difficile convivenza
di economia ed ecologia

https://www.arpae.it/cms3/documenti/_cerca_doc/ecoscienza/ecoscienza2015_1/ES1_2015_servizio_combustione_legna.pdf

	Site	PM _{wb} (%)	OC _{wb} (%)	EC _{wb} (%)
2004–2005	Sondrio	16.0 (2.9)	39.1 (3.9)	16.1 (1.2)
	Cantù	11.1 (2.2)	28.6 (4.6)	26.6 (4.0)
	Milano	6.0 (1.4)	21.2 (5.5)	14.9 (5.5)
	Lodi	n.a.	n.a.	n.a.
	Mantova	5.9 (0.7)	22.2 (1.9)	18.0 (4.7)
2005–2006	Bosco Fontana	4.6 (0.6)	19.4 (4.7)	27.3 (4.5)
	Sondrio	23.1 (5.1)	47.4 (4.4)	30.6 (7.6)
	Cantù	n.a.	n.a.	n.a.
	Milano	16.5 (8.2)	35.8 (10.4)	19.8 (7.4)
	Lodi	15.5 (4.5)	46.4 (7.5)	35.6 (14.4)
2006–2007	Mantova	n.a.	n.a.	n.a.
	Bosco Fontana	n.a.	n.a.	n.a.
	Sondrio	23.1 (3.8)	46.6 (6.8)	38.2 (12.2)
	Cantù	23.7 (8.5)	49.8 (8.5)	28.6 (7.5)
	Milano	8.0 (5.2)	24.3 (6.3)	15.2 (5.2)
	Lodi	n.a.	n.a.	n.a.
	Mantova	12.1 (1.0)	44.5 (6.8)	28.1 (7.4)
	Bosco Fontana	n.a.	n.a.	n.a.

Piazzalunga et al. (Atmospheric Environment 45 (2011) 6642 – 6649)



C.A. Belis et al. (Atmospheric Environment 45 (2011) 7266 – 7275)

Ossidanti in atmosfera

Molti composti chimici sono emessi in atmosfera, ma processi di rimozione chimica prevengono accumuli eccessivi di queste sostanze. Le specie gassose come gli aerosol possono essere rimossi dall'atmosfera attraverso deposizioni secche o umide. Per le sostanze organiche è più facile la rimozione se sono ossidate in sostanze più solubili e meno volatili.

I tre più importanti specie ossidanti in atmosfera sono:

Il radicale idrossile



Il radicale nitrato



L'ozono



Il radicale Idroperossido può in alcuni casi essere un'altra specie ossidante importante ($\bullet\text{O}_2\text{H}$)

Tra queste specie la più importante è il radicale idrossile $\bullet\text{OH}$

Radicale $\cdot\text{OH}$ nell'atmosfera

Il radicale ossidrile è estremamente reattivo ed è in grado di ossidare la maggior parte dei composti chimici presenti in troposfera.

Il radicale idrossile è conosciuto come detergente dell'atmosfera.

A parte i principali gas atmosferici, O_2 , N_2 , CO_2 , Ar, e H_2O , solo poche molecole in troposfera non reagiscono con il radicale OH:

Clorofluorocarburi (CFC's), Protossido d'azoto (N_2O) e anidride carbonica (CO_2).

Il tasso di reazione del metano è il più piccolo di tutti gli idrocarburi (100-1000 volte più lento degli altri idrocarburi). Questo spiega il perché la concentrazione di metano in atmosfera può raggiungere 1.7 ppm, che è un valore molto elevato se comparato a quello di altri idrocarburi che generalmente non superano il ppb.

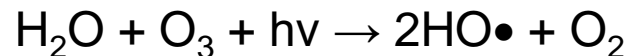
Reattività relative degli idrocarburi e del CO con il radicale OH•

<i>Classe di reattività</i>	<i>Tempo di mezza vita (approx.) in atmosfera</i>	<i>Composti in ordine crescente di reattività</i>
I	> 10 d	metano
II	24 h – 10 d	CO, acetilene, etano
III	2.4-24 h	benzene, propano, <i>n</i> -butano, isopentano, metiletilchetone, 2-metilpentano, toluene, <i>n</i> -propilbenzene, isopropilbenzene, etilene, <i>n</i> -esano, 3-metilpentano, etilbenzene
IV	15 min – 2.4 h	<i>p</i> -xilene, <i>p</i> -etiltoluene, <i>o</i> -etiltoluene, <i>o</i> -xil., metilisobutilchetone, <i>m</i> -etiltoluene, <i>m</i> -xil., 1,2,3-trimetilbenzene, propilene, <i>cis</i> -2-butene, α -pinene, 1,3-butadiene
V	< 15 min	2-metil-2-butene, 2,4-dimetil-2-butene, <i>d</i> -limonene

Radicale ·OH nell'atmosfera

Radicale idrossilico, HO·, è il più importante intermedio di reazione dei processi chimici in atmosfera. Si forma attraverso diversi meccanismi.

In stratosfera:



In troposfera tale fotolisi avviene grazie ad una banda molto stretta di lunghezze d'onda centrata a 300nm (finestra di luce che riesce ad attraversare la stratosfera) che eccita l'ozono (troposferico)

Nella troposfera relativamente non inquinata per fotolisi dell'ozono:



Più del 97% dell'ossigeno atomico reagisce per formare nuovo ozono. Meno del 3% porta alla formazione del radicale OH.

Radicale ·OH nell'atmosfera

Altre sorgenti di radicale OH sono es.:

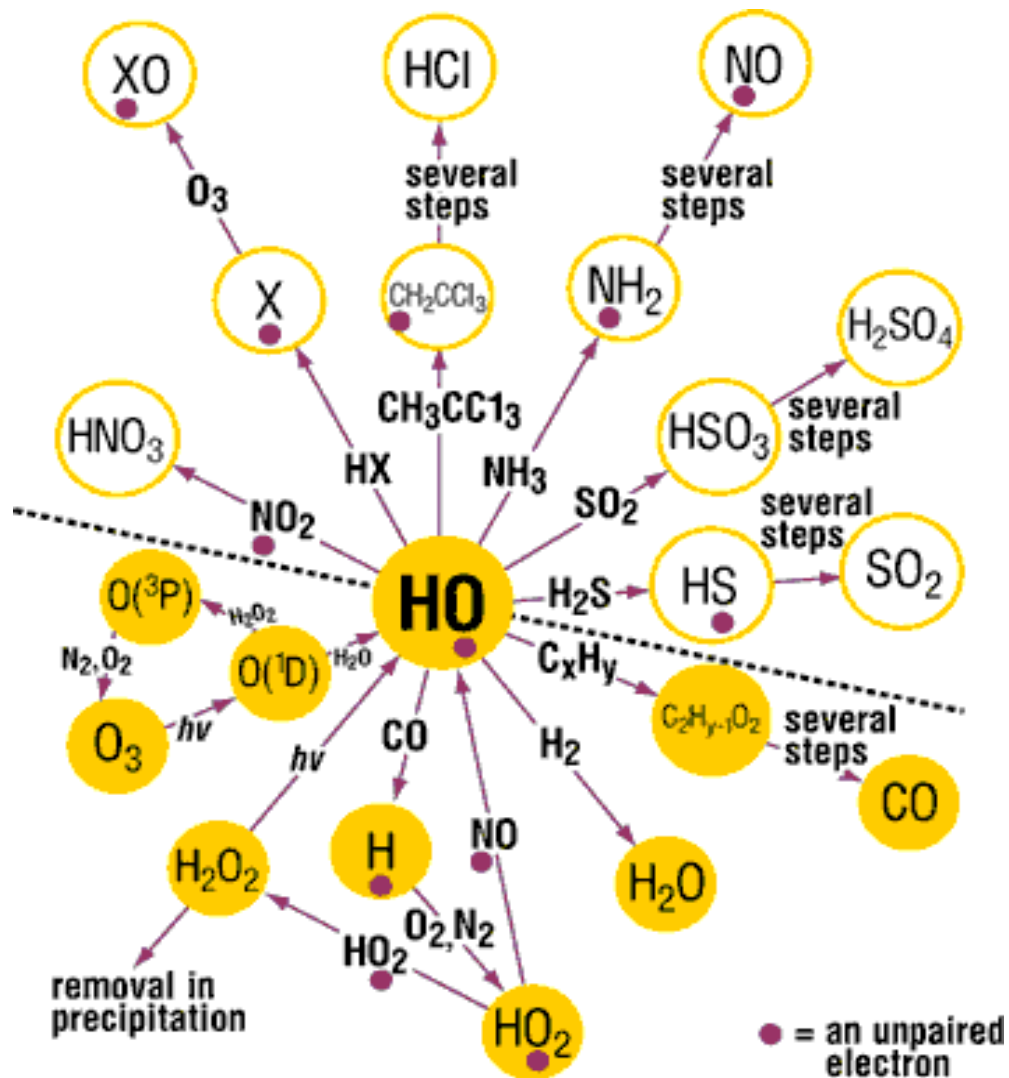


A causa della sua elevata reattività il suo tempo di vita media è meno di un secondo. Ne risulta che la concentrazione in troposfera di HO è molto bassa: 1×10^5 a 2×10^7 molecole cm^{-3} . A livello del mare corrisponde ad un mixing ratio of 0.01 - 1 ppt.

La concentrazione di OH dipende da vari fattori. Poiché la sua esistenza è legata all'attività solare la sua concentrazione mostra un ciclo giornaliero. Inoltre la reazione dell'O₃ per la formazione del radicale necessita la presenza d'acqua. Quest'ultima diminuisce con l'altezza. Quindi ad alte altitudini fredde e secche, la concentrazione di OH tende a diminuire.

Vi sono infine anche alcuni fattori locali che possono influenzare la concentrazione di OH, come ad esempio sorgenti di composti organici come le grandi foreste.

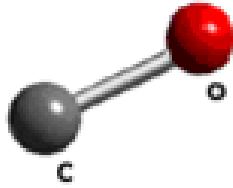
Reazioni del radicale OH· con altre specie chimiche nella troposfera



Processi coinvolti nel controllo della concentrazione dei reagenti e prodotti associati alle reazioni con HO·

○ Riserve di specie atmosferiche

Processi largamente coinvolti nel controllo della concentrazione di HO· Nella troposfera



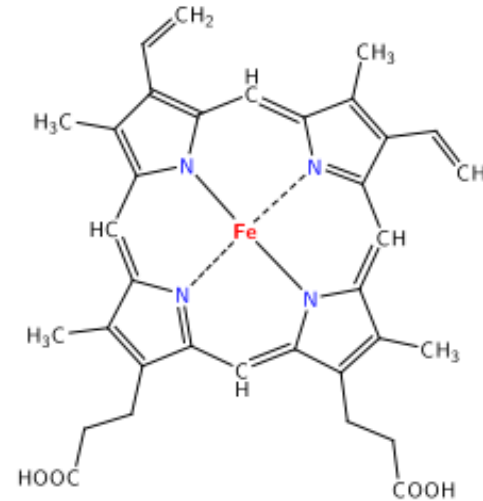
Monossido di Carbonio CO

Un primo inquinante da considerare con attenzione è l'ossido di carbonio per le sue caratteristiche di tossicità.

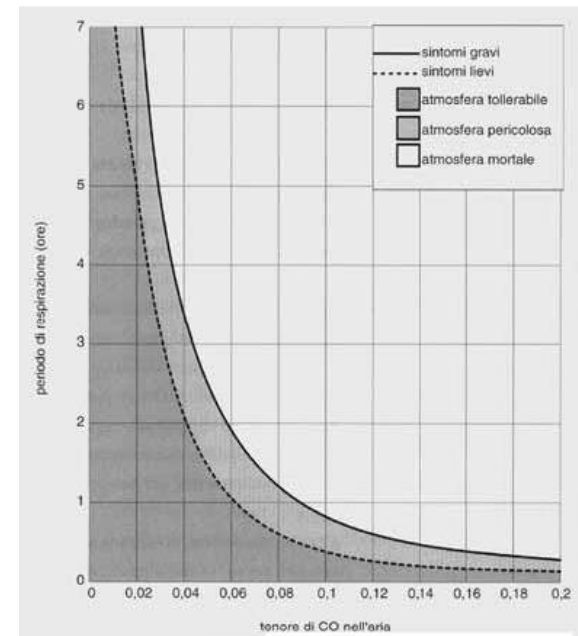
L'ossido di carbonio (CO) o monossido di carbonio è un gas incolore, inodore, infiammabile, e molto tossico.

Gli effetti sull'ambiente sono da considerarsi trascurabili, mentre gli effetti sull'uomo sono particolarmente pericolosi. La sua pericolosità è dovuta alla formazione con l'emoglobina del sangue di un composto fisiologicamente inattivo, la carbossiemoglobina, che impedisce l'ossigenazione dei tessuti.

A basse concentrazioni provoca emicranie, debolezza diffusa, giramenti di testa; a concentrazioni maggiori può provocare esiti letali.



Gruppo eme



CO

Le principali emissioni naturali sono dovute agli incendi delle foreste, alle eruzioni dei vulcani, alle emissioni da oceani e paludi e all'ossidazione del metano ad opera del $\text{OH}\bullet$ e degli idrocarburi in genere emessi naturalmente in atmosfera (es la degradazione della clorofilla nei mesi autunnali libera ~ 20% del carico annuale di CO).

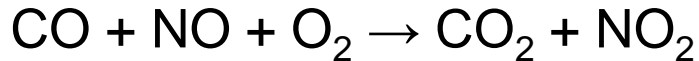
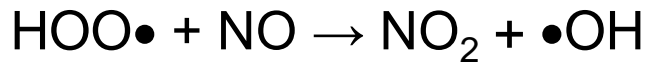
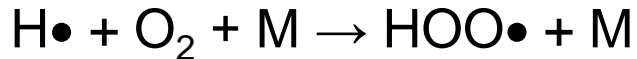
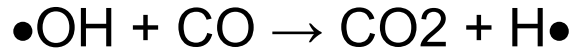
La fonte principale di emissione da parte dell'uomo è costituita dall'utilizzo dei combustibili fossili per i motori a scoppio degli autoveicoli e per le attività industriali (soprattutto impianti siderurgici e raffinerie di petrolio).

Nei motori a scoppio, l'utilizzo di miscela povera o di marmitte catalitiche limita le emissioni ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$)



Ossidazione del CO

In termini quantitativi il 40 % del $\bullet\text{OH}$ troposferico reagisce con il CO



Se NO ha basse concentrazioni si può formare acqua ossigenata.

