

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

Chimica della Troposfera



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

Diffusione degli inquinanti in Bassa Troposfera

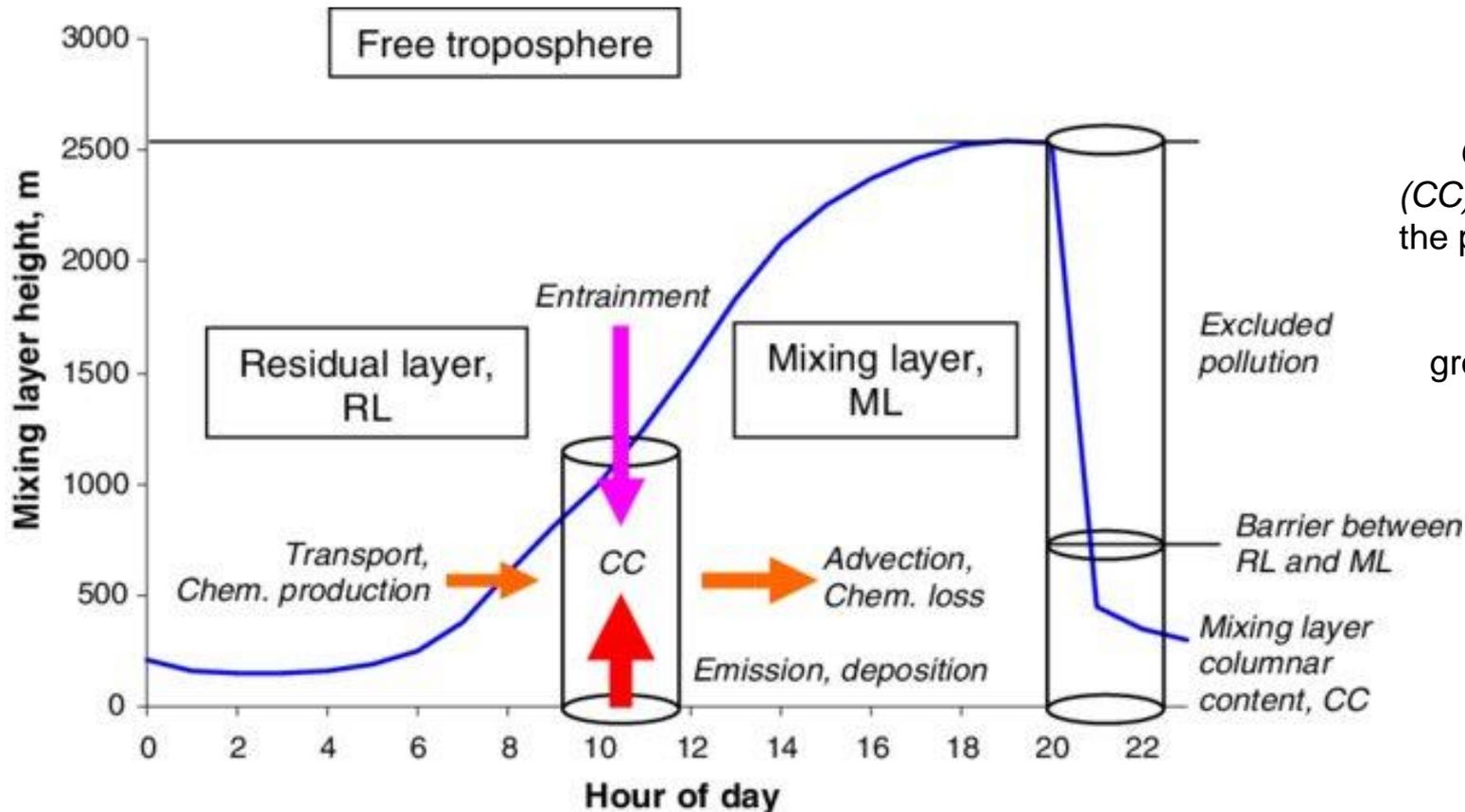
Planetary boundary layer (Strato limite planetario) si estende entro i primi 100-3000 metri dell'atmosfera e descrive quella parte di atmosfera che viene direttamente influenzata dalla presenza della superficie terrestre e risponde ai cambiamenti indotti dalla superficie terrestre in breve tempo (circa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



Altezza dello strato rimescolato (mixing layer) e concentrazione di chemicals nella colonna



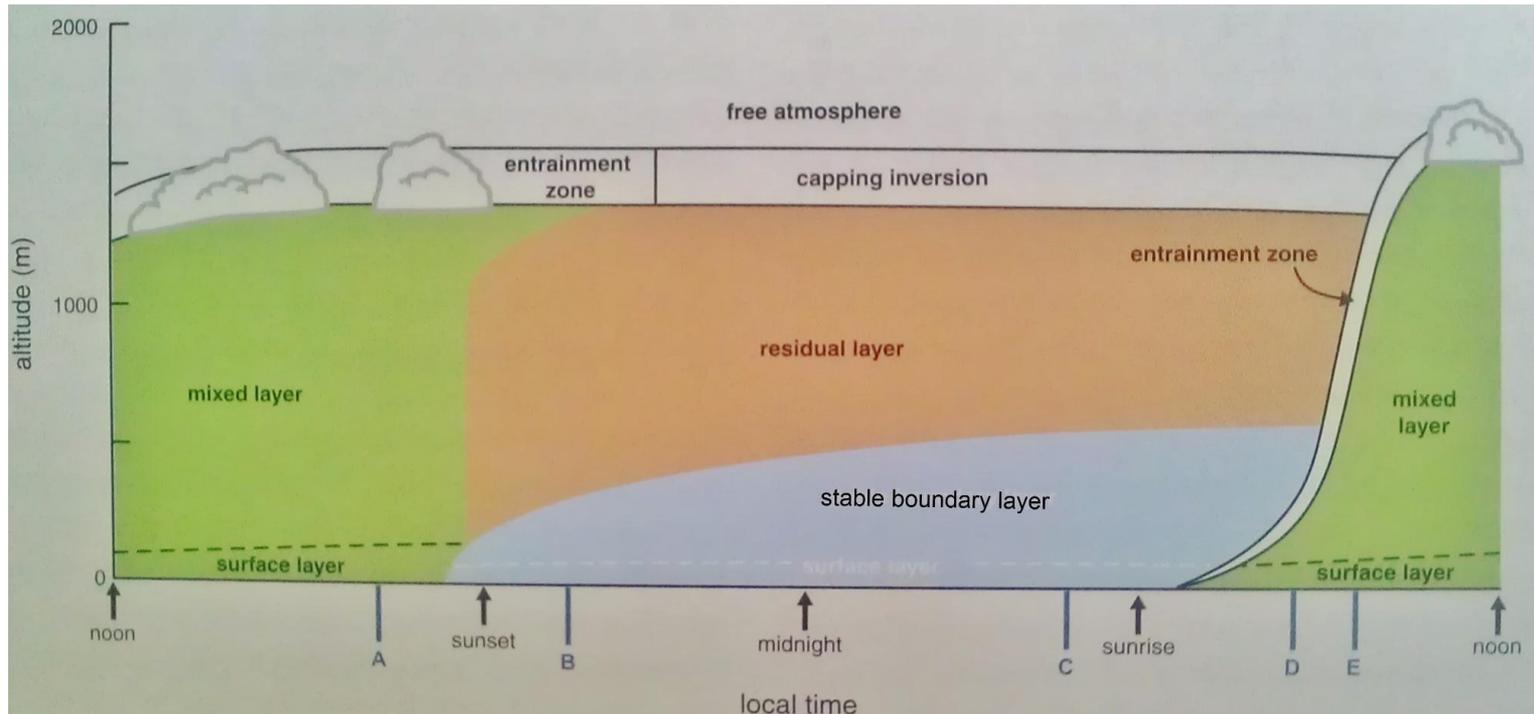
Columnar content (CC) can be defined as the pollutant molecules contained in an air column over 1 m² ground surface in the boundary (mixing) layer.

Diurnal variation of mixing layer height and the pollution columnar content. Arrows indicate the main ways of pollution exchange (emission, transport, chemical modification and entrainment)

Bálint Alföldy, Roland Steib "Investigating the Real Air Pollution Exchange at Urban Sites Based on Time Variation of Columnar Content of the Components" September 2011 Water Air and Soil Pollution 220(1):9-21 DOI: 10.1007/s11270-010-0730-4

<https://www.researchgate.net/publication/226367218> Investigating the Real Air Pollution Exchange at Urban Sites Based on Time Variation of Columnar Content of the Components

“A **stable layer at the top of the ML** acts as a lid to the rising thermals, thus restraining the domain of turbulence. It is called the **entrainment zone** because entrainment into the ML occurs there.”



Per approfondimenti:

An Introduction to Boundary Layer Meteorology

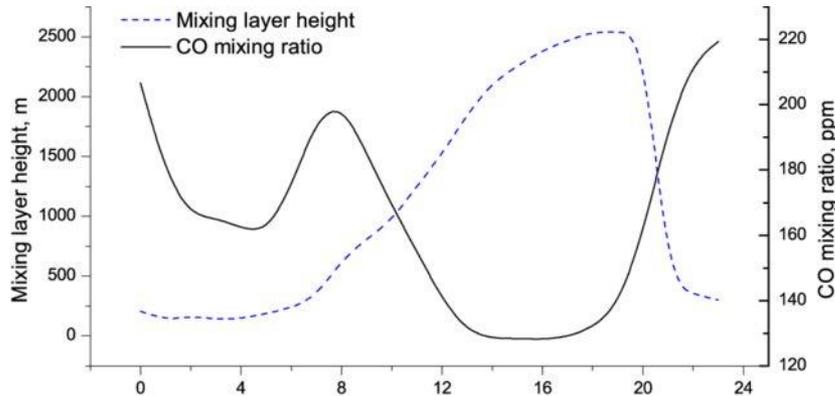
Roland B. Stull (auth.), Roland B. Stull (eds.)

Series: Atmospheric Sciences Library 13

Publisher: Springer Netherlands, Year: 1988

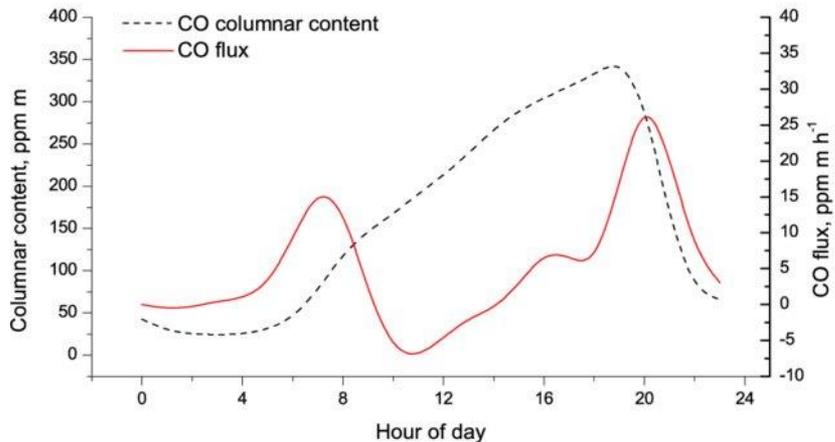
ISBN: 978-90-277-2769-5, 978-94-009-3027-8

Altezza dello strato rimescolato (mixing layer) e concentrazione nella colonna



ALTEZZA DEL MIXING LAYER IN RIFERIMENTO A FRAZIONE MOLARE (CONCENTRAZIONE), CONTENUTO DI COLONNA E FLUSSO DI UNA SPECIE CHIMICA

“Typical diurnal cycles (averaged weekdays) of quantities referred to in this paper. Upper panel **Mixing height** and **CO mixing ratio** on a suburban location (CSE). Lower panel Corresponding **CO columnar content** and **CO flux**. Each cycle is the diurnal average over the working days in the concerned period”



The **columnar content** change near stable mixing height is due to emission, long-range transport, deposition and chemical modification has dimension “parts per billion times metre per hour” and can be interpreted as pollution flux (f)”

Bálint Alföldy, Roland Steib “Investigating the Real Air Pollution Exchange at Urban Sites Based on Time Variation of Columnar Content of the Components” September 2011 Water Air and Soil Pollution 220(1):9-21 DOI: 10.1007/s11270-010-0730-4

<https://www.researchgate.net/publication/226367218> Investigating the Real Air Pollution Exchange at Urban Sites Based on Time Variation of Columnar Content of the Components

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.

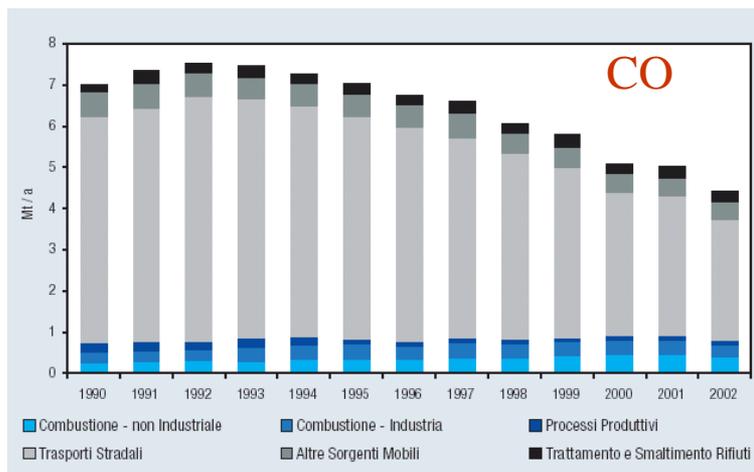
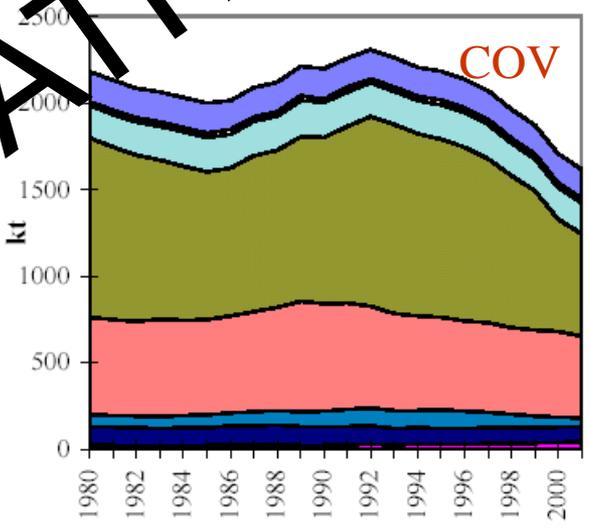
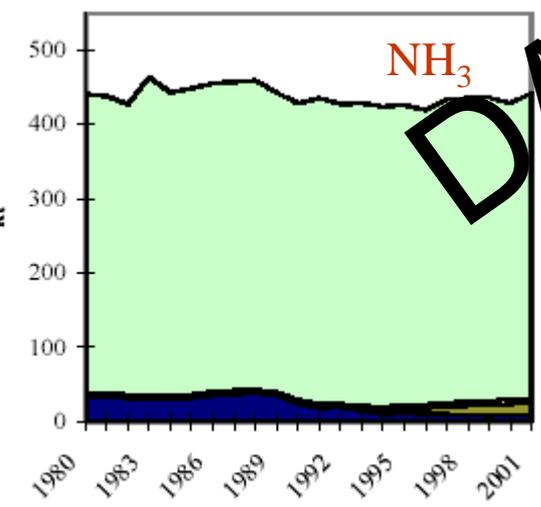
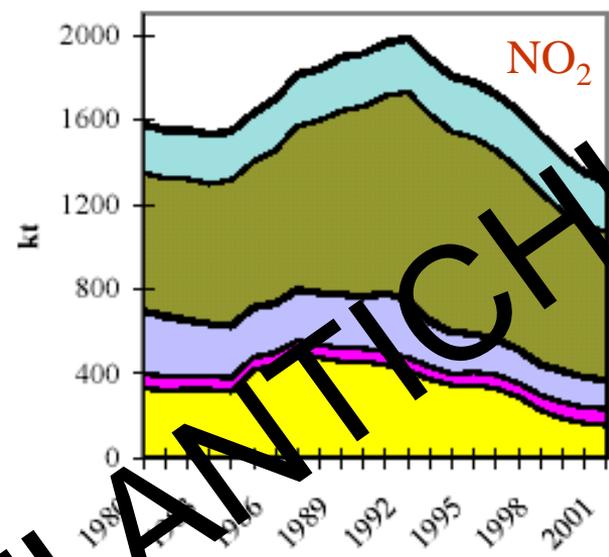
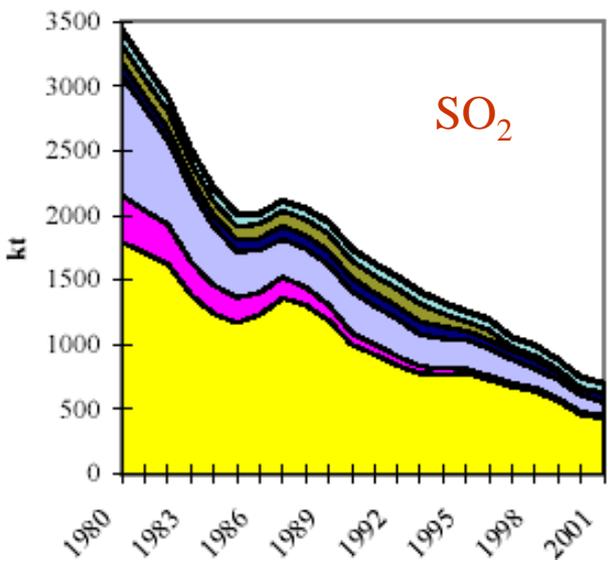
Gli effetti sulla salute possono essere di piccola entità e reversibili (come un'irritazione agli occhi) oppure debilitanti (come un aggravamento dell'asma) o anche fatali (come il cancro).

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

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

Emissioni nazionali per macrosettore (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



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>

Identificazione dei macrosettori responsabili di emissioni di inquinanti tramite composti marcatori presenti nelle immissioni

Es. combustione della legna e qualità dell'aria

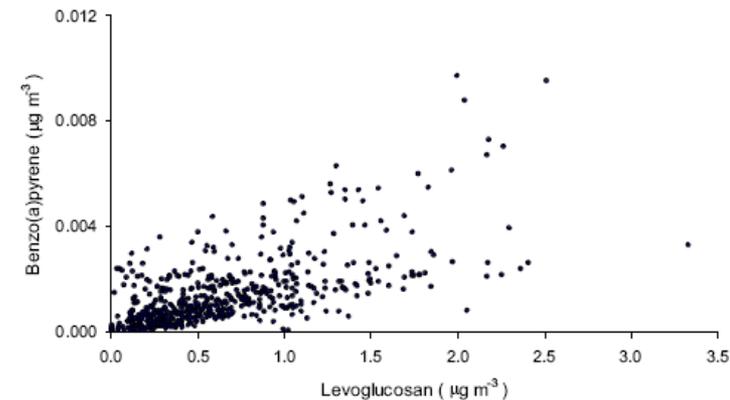
Inquinante: Bap

Marcatore: levoglucosano

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.:

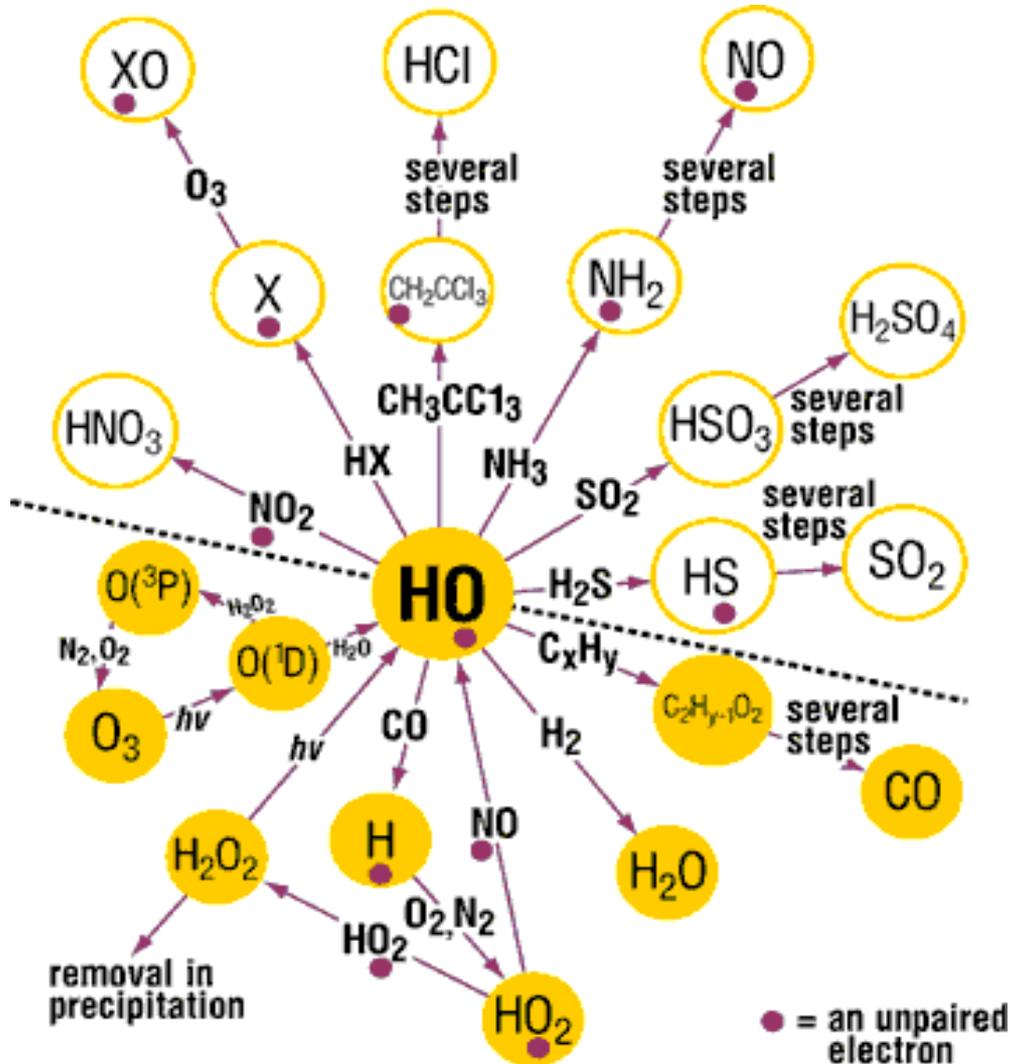


A causa della sua elevata reattività il suo tempo di vita media è meno di un secondo. Ne risulta che la concentrazione in troposfera di HO è molto bassa: 1×10^5 a 2×10^7 molecole cm^{-3} . A livello del mare corrisponde ad un mixing ratio of 0.01 - 1 ppt.

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.

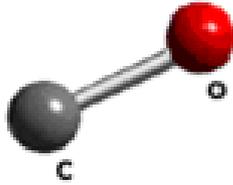
Reazioni del radicale OH· con altre specie chimiche nella troposfera



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



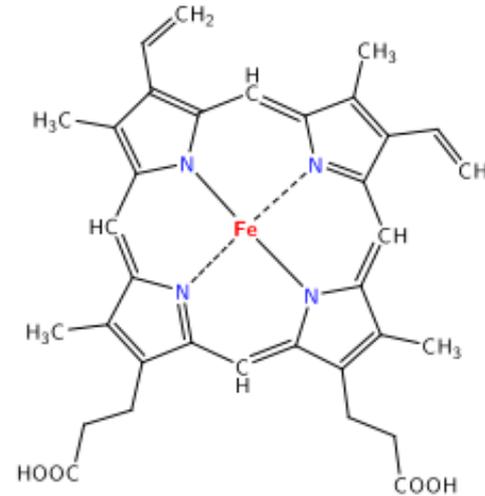
Monossido di Carbonio CO

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

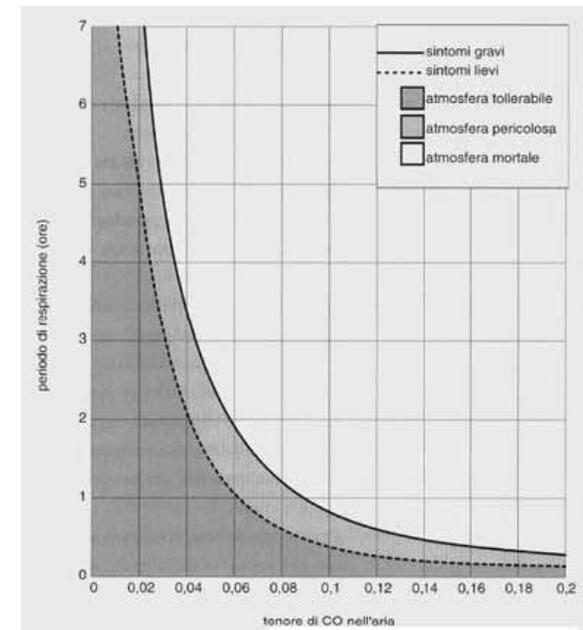
L'ossido di carbonio (CO) o monossido di carbonio è un gas incolore, inodore, infiammabile, e molto tossico.

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 OH• e degli idrocarburi in genere emessi naturalmente in atmosfera (es la degradazione della clorofilla nei mesi autunnali libera ~ 20% del carico annuale di CO).

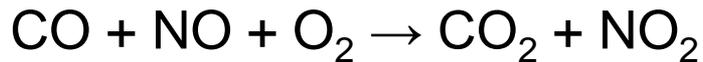
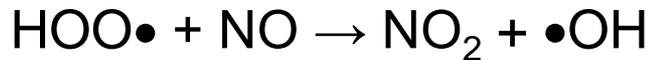
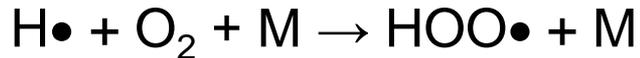
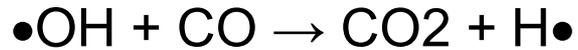
La fonte principale di emissione da parte dell'uomo è costituita **dall'utilizzo dei combustibili fossili** per i motori a scoppio degli autoveicoli e per le attività industriali (soprattutto impianti siderurgici e raffinerie di petrolio).

Nei motori a scoppio, l'utilizzo di miscela povera o di marmitte catalitiche limita le emissioni (CO → CO₂)

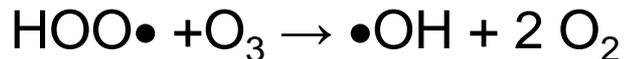
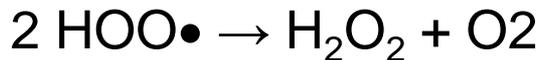


Ossidazione del CO

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



Se NO ha basse concentrazioni si può formare acqua ossigenata.

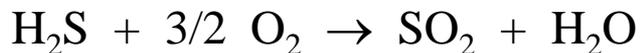
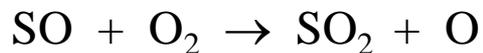
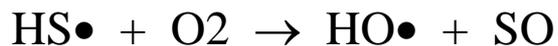
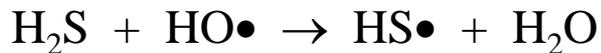


Composti dello zolfo

Sono soprattutto d'origine antropica per ossidazione dello zolfo nel corso dei processi di combustione delle sostanze che contengono questo elemento (combustione di petrolio e carbone) ed in minor misura naturale: spray marino, decadimento biologico di materiale organico, eruzioni vulcaniche (H_2S).

Acido solfidrico (H_2S)

E' rapidamente ossidato ad SO_2



Ossidi di zolfo (SO_2 , SO_3)

Normalmente gli ossidi di zolfo presenti in atmosfera sono l'anidride solforosa (SO_2) e l'anidride solforica (SO_3); questi composti vengono anche indicati con il termine comune SO_x .

SO_2 - è un gas incolore, irritante molto solubile in acqua e dall'odore pungente.

SO_3 - è prodotto soprattutto dall'ossidazione dell'anidride solforosa. Reagisce con l'acqua, sia liquida che allo stato di vapore, originando rapidamente l'acido solforico. Responsabile in gran parte del fenomeno delle piogge acide.

Dato che la reazione di ossidazione che conduce alla formazione dell'anidride solforica è molto lenta, e data la reattività di questo composto con l'acqua, in genere la concentrazione dell'anidride solforica varia fra l'1 e il 5% della concentrazione del biossido di zolfo (che viene considerato l'inquinante di riferimento).

Le reazioni che coinvolgono gli ossidi di zolfo sono influenzati da T, umidità, intensità della luce, trasporto atmosferico e caratteristiche della superficie della particelle.

Reazioni del biossido di zolfo in atmosfera

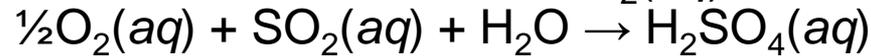
Principale reazione di ossidazione di SO₂ in fase gassosa:



Eccetto in atmosfere relativamente secche, SO₂ è probabilmente ossidato all'interno di goccioline d'acqua, seguendo un percorso complesso: trasporto in fase acquosa di SO₂ e dell'ossidante, idrolisi ed ionizzazione di SO₂ e ossidazione da parte di un agente quale H₂O₂, OH•, O₃.



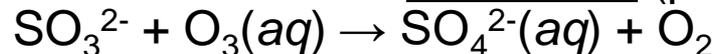
In assenza di specie catalitiche, la reazione con O₂(aq) non è significativa:



H₂O₂ è un'importante agente ossidante:



Con ozono reagisce velocemente lo ione solfito (più lentamente HSO₃⁻ e SO₂):



L'ossidazione di SO₂ nelle goccioline è più rapida in presenza di NH₃

Alcuni ioni disciolti (Fe³⁺, Mn²⁺) possono catalizzare l'ossidazione di SO₂

Composti dell'AZOTO

Pur essendo presenti in atmosfera diverse specie di Azoto per quanto riguarda l'inquinamento dell'aria si fa quasi esclusivamente riferimento al termine NO_x che sta ad indicare la somma pesata del monossido di azoto (NO) e del biossido di azoto (NO_2).

Ossidi di azoto in atmosfera

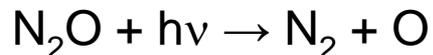


Protossido di azoto

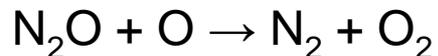
N_2O (anestetico, usato nelle bombolette) ~ 0.3 ppm in atm. non inquinata

Reagisce prevalentemente nella stratosfera:

reazione fotochimica:



con ossigeno atomico:



Incide sulla riduzione dello strato di ozono.

NO e NO₂

L'ossido di azoto (NO) è un gas incolore, insapore ed inodore. E' prodotto soprattutto nel corso dei processi di combustione ad alta temperatura assieme al biossido di azoto (che costituisce meno del 5% degli NO_x totali emessi). Viene poi ossidato in atmosfera.

Il biossido di azoto è un gas tossico di colore giallo-rosso, dall'odore forte e pungente e con grande potere irritante; è un energico ossidante, molto reattivo e quindi altamente corrosivo.

Esiste nelle due forme N₂O₄ (forma dimera) e NO₂ che si forma per dissociazione delle molecole dimere. Il colore rossastro dei fumi è dato dalla presenza della forma NO₂ (che è quella prevalente). Il ben noto colore giallognolo delle foschie che ricoprono le città ad elevato traffico è dovuto per l'appunto al biossido di azoto.

Sorgenti naturali: essenzialmente decomposizioni organiche anaerobiche che riducono i nitrati a nitriti; i nitriti in ambiente acido formano acido nitroso che, essendo instabile, libera ossidi di azoto. Da segnalare anche l'azione dei fulmini, gli incendi e le emissioni vulcaniche.

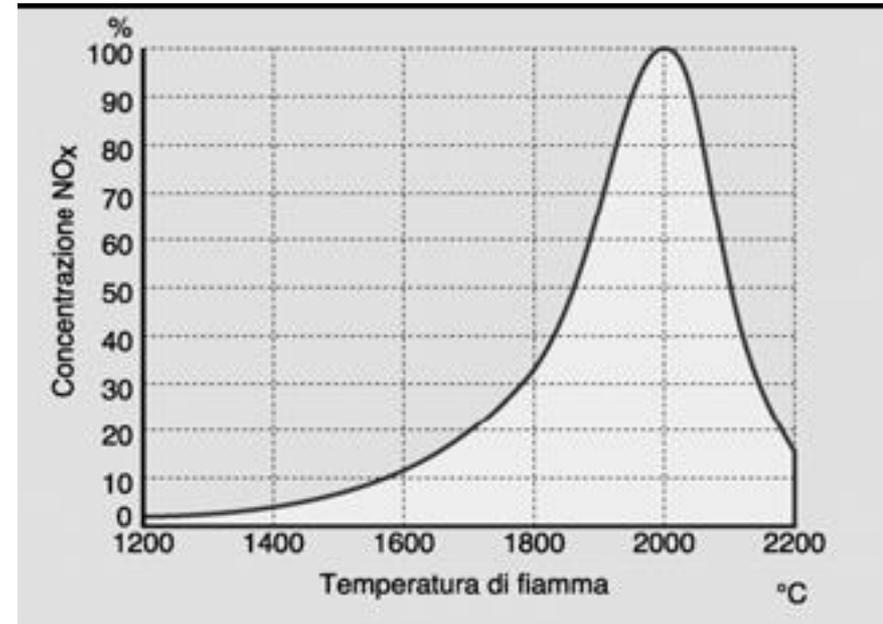
Sorgente Antropica: la principale fonte antropogenica di ossido di azoto è data dalle combustioni ad alta temperatura, come quelle che avvengono nei motori degli autoveicoli: l'elevata temperatura che si origina durante lo scoppio provoca la reazione fra l'azoto dell'aria e l'ossigeno formando monossido di azoto.

La quantità prodotta è tanto più elevata quanto maggiore è la temperatura di combustione e quanto più veloce è il successivo raffreddamento dei gas prodotti, che impedisce la decomposizione in azoto ed ossigeno.

NO e NO₂

Gli ossidi di azoto possono generarsi attraverso tre distinti meccanismi:

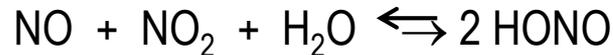
- **produzione di «prompt» NO**, si forma nelle primissime fasi della combustione, cioè le stesse fasi in cui si ha un'alta formazione di idrocarburi incombusti (HC) e di monossido di carbonio (CO), ma trovandosi ad interagire con queste altre specie molto reattive, vengono poi ridotti; i composti radicalici che si formano dalla dissociazione dell'idrocarburo combustibile, la cui concentrazione risulta particolarmente ricca sul fronte di fiamma, attaccano l'azoto atmosferico dell'aria con l'ossigeno;
- **produzione "termica"** da azoto atmosferico, che si sviluppa in zone dove si supera la soglia di 1600°C raggiungendo condizioni energetiche sufficienti ad attivare la reazione dell'azoto molecolare
- **produzione da azoto del combustibile**, processo che si realizza solo nel caso il combustibile impiegato contenga azoto;



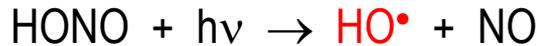
Reazioni in atmosfera di NO_x

In atmosfera gli ossidi di azoto sono coinvolti in diversi cicli fotochimici. Il monossido può essere convertito da ossidanti (quali perossidi) in NO₂. Entrambi gli **ossidi possono essere convertiti negli acidi corrispondenti**.

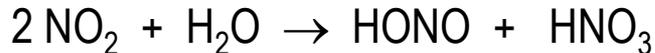
- *Acido nitroso* (HNO₂) si forma durante la notte secondo la reazione



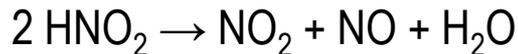
e fotolizza alla luce costituendo una fonte di radicali HO•:



oppure si forma in fase acquosa per idrolisi di NO₂



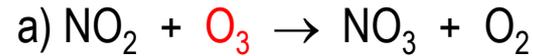
L'acido Nitroso si decompone rapidamente in soluzione



Oppure



- *Acido nitrico* (HNO₃): il biossido di azoto ne è il principale precursore



nelle ore diurne l'efficienza di tale processo è ridotta dalle reazioni :



(in fase acquosa)

HNO₃ per l'elevata tensione di vapore può essere presente in fase gassosa; **può poi condensare a nitrato particellare**. Data la sua notevole solubilità è più facilmente incorporato in fase acquosa.

Ammoniaca (NH₃):

È emessa da microrganismi, decadimento di rifiuti animali, trattamento di liquami, lavorazione di carbone ed ammoniaca, perdite da sistemi di refrigerazione.

È la sola base solubile in acqua presente a livelli significativi in atmosfera e, con gli ioni Ca²⁺ e Mg²⁺, contribuisce alla **neutralizzazione degli acidi** che vi si trovano, formando però sali molto corrosivi:



TEMPI DI VITA MEDI

di alcuni inquinanti atmosferici

RADICALI

La concentrazione totale dei radicali è determinata dal bilancio tra velocità di produzione e di scomparsa in seguito alle reazioni con gli altri inquinanti.

Le concentrazioni giornaliere di queste specie sono dunque molto variabili poiché dipendono dal livello d'inquinamento atmosferico, dal periodo del giorno, dalla copertura del cielo, dalla concentrazione di aerosols che influenzano la trasmissione delle radiazioni solari in atmosfera

$\text{HO}\cdot \Rightarrow$ concentrazione media: $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$ molecole cm^{-3}

$\text{HOO}\cdot \Rightarrow$ concentrazione media: $1 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^8$ molecole cm^{-3}

BIOSSIDO di ZOLFO

$\text{SO}_2 \Rightarrow$ Tempo di vita medio: 10 – 13 giorni

OSSIDI di AZOTO

$\text{NO}_2 \Rightarrow$ Tempo di vita medio: 1 giorno

Il suo tempo di dimezzamento in seguito a fotolisi è di 85 secondi a 40° di latitudine

$\text{NO}_3 \Rightarrow$ Tempo di vita medio: 3 secondi

In seguito a fotolisi

Smog

Smog è un termine generale riferito all'**inquinamento atmosferico in cui la visibilità è parzialmente oscurata da particolato e/o aerosol liquido.**

La parola deriva da *Smoke e Fog*

Ci sono due tipi di Smog:

Smog classico (tipo Londra) costituito da una miscela di fumo e nebbia (*smoke + fog*) impregnata di SO₂. E' associato all'uso dei **combustibili fossili** quali il **carbone**. In presenza di umidità le particelle carboniose possono fungere da nuclei di condensazione di goccioline d'acqua formando una **nebbia irritante**.

Nel 1952 a Londra vi furono 4000 morti a causa dello smog persistente.

Smog fotochimico (o ossidante) è quel fenomeno atmosferico che viene prodotto dall'**azione della radiazione solare (in particolare, la componente UV) sugli ossidi di azoto e sugli idrocarburi** emessi durante i processi di combustione, come quelli che avvengono in molti impianti industriali e negli autoveicoli. Tale fenomeno è particolarmente evidente durante periodi di scarso rimescolamento atmosferico.

Lo **smog fotochimico** è un particolare inquinamento dell'aria che **si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione.**

Questo particolare smog si può facilmente individuare per il suo **caratteristico colore che va dal giallo-arancio al marroncino**, colorazione dovuta alla presenza nell'aria di grandi quantità di **biossido di azoto**. I composti che costituiscono lo smog fotochimico sono sostanze tossiche per gli esseri umani, per gli animali ed anche per i vegetali, inoltre sono in grado di degradare molti materiali diversi per il loro forte potere ossidante.

Condizioni ambientali per l'instaurarsi dei processi che portano allo smog fotochimico:

- **la presenza della luce solare (che funge da catalizzatore);**
- **una temperatura di almeno 18°C, necessaria perché molte delle reazioni del processo di formazione dello smog fotochimico richiedono specifiche energie di attivazione (garantite dalla temperatura relativamente alta);**
- **la presenza di composti organici volatili (VOC)-** Questo gruppo comprende sostanze come il benzene, l'etanolo ed il tricloroetano e miscele come la benzina e la trementina. La loro presenza nell'aria è dovuta principalmente alla combustione incompleta dei combustibili fossili, all'evaporazione di solventi e di carburanti ed alla combustione del materiale vegetale. I VOC vengono anche prodotti in seguito alla volatilizzazione di composti organici naturali come i terpeni (gli eucaliptus, ad esempio, ne rilasciano una quantità significativa).
- **la presenza di ossidi di azoto.**

Gli ossidi di azoto (NOx) e i composti organici volatili (VOC), emessi nell'atmosfera da molti processi naturali od antropogenici, vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce ultravioletta presente nei raggi del sole; il tutto porta alla formazione di ozono (O₃), perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN), aldeidi e centinaia di altre sostanze. Tali **inquinanti secondari** vengono indicati col nome collettivo di smog fotochimico perché sono generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce e costituiscono la componente principale dello smog che affligge molte città ed aree industrializzate

Gli ossidi di azoto vengono emessi principalmente nel corso dei processi di combustione, con le emissioni degli autoveicoli che utilizzano i combustibili fossili (sia benzina che gasolio), con la combustione di legna e gas in stufe e cucine e con l'incenerimento dei rifiuti.

Una parte significativa di NO_x deriva anche dagli incendi boschivi, dall'azione dei fulmini e dai vari processi microbiologici. In ogni caso, le **emissioni naturali** di VOC e di NO_x sono in genere diffuse in zone estese, tanto che i danni provocati da questi inquinanti risultano secondari.

Al contrario le **emissioni prodotte dall'uomo** sono concentrate in aree ben definite. Gli ossidi di azoto ed i composti organici volatili sono infatti fra i componenti principali delle emissioni nelle aree urbane e le città poste nelle aree geografiche caratterizzate da radiazione solare intensa e temperatura elevata (ad es. quelle dell'area del Mediterraneo) costituiscono le candidate ideali allo sviluppo di episodi di inquinamento fotochimico acuto, soprattutto in estate, nelle ore centrali della giornata, in presenza di alta insolazione e bassa velocità del vento.

Ciclo Fotostazionario dell'Ozono troposferico

Le condizioni che comportano il manifestarsi dello smog fotochimico si innescano durante **il traffico di prima mattina** quando le emissioni degli scarichi degli autoveicoli delle persone che vanno al lavoro contribuiscono all'aumento della presenza in atmosfera di idrocarburi e ossidi di azoto (monossido e biossido).

L'azione della luce del sole causa:

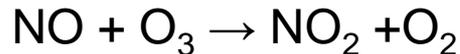


Questa reazione avviene molto più velocemente man mano che aumenta l'irraggiamento solare.

Gli atomi di ossigeno che si formano possono reagire per produrre l'ozono:



L'ozono a sua volta può reagire con l'ossido nitrico per produrre biossido di azoto e ossigeno



Queste tre reazioni costituiscono il cosiddetto **ciclo fotostazionario dell'ozono** e, di per sé, mantengono la **concentrazione dell'ozono ad un livello stabile** e non inquinante tramite un equilibrio dinamico.

Il ciclo fotostazionario avviene solamente in presenza della luce del sole, **di notte l'ozono viene infatti consumato nel corso di altri processi.**

Smog Fotochimico

I radicali OH reagiscono con gli idrocarburi volatili e gli ossidi di azoto presenti nelle emissioni di scarico degli autoveicoli formando varie sostanze come le aldeidi, i nitrati organici e gli **idrocarburi ossidati** (ROx).

Gli ROx possono reagire con il monossido di azoto provocando l'aumento della concentrazione di biossido di azoto

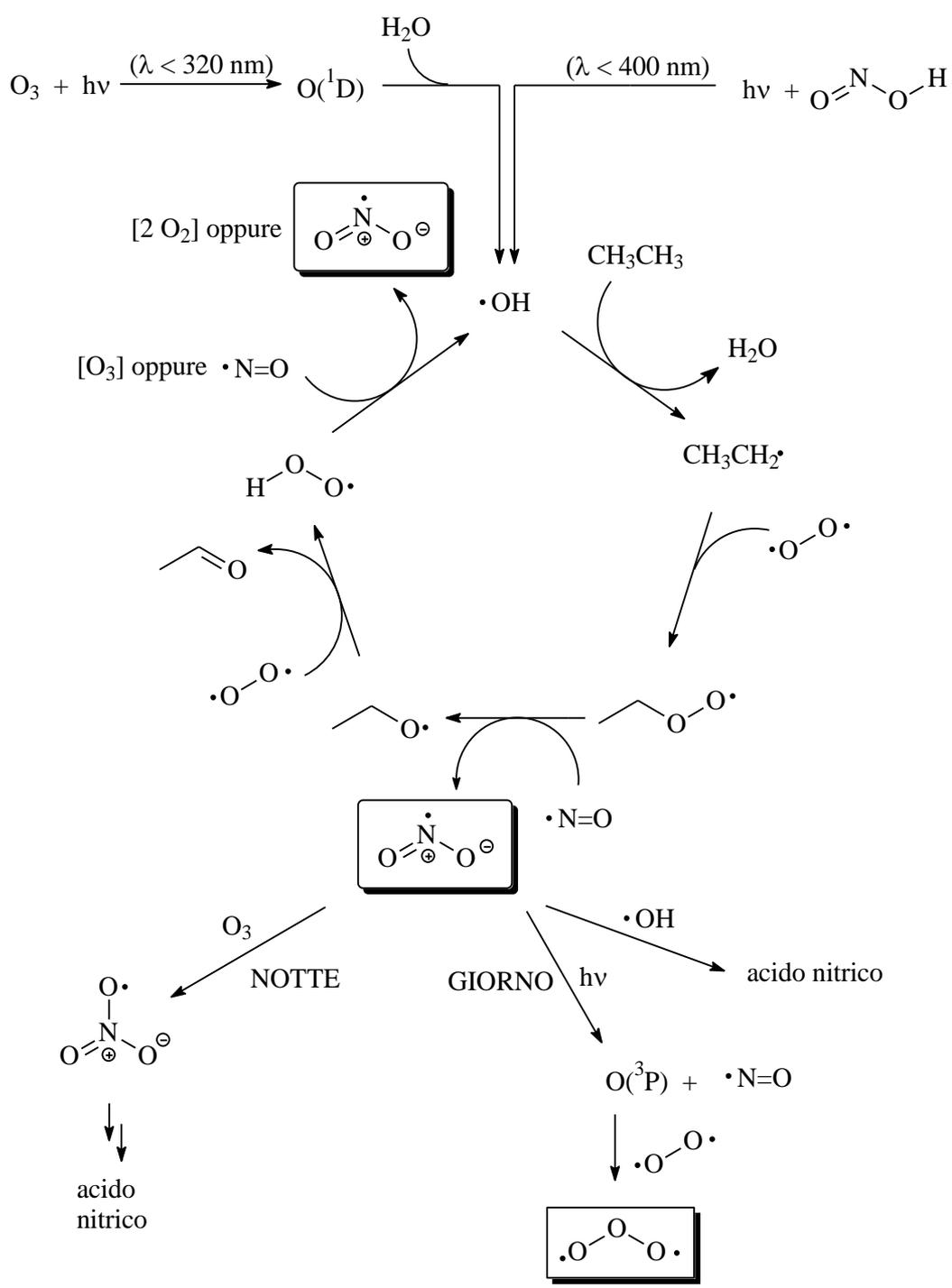


La formazione di biossido di azoto tramite una via che non implica la rimozione dell'ozono troposferico (tipica del ciclo fotostazionario), fa sì che la concentrazione dell'ozono aumenti, fino al raggiungimento di valori che possono risultare tossici.

Parte del biossido di azoto può reagire con vari idrocarburi volatili per formare composti chimici tossici come il perossiacetil-nitrato (PAN).

Il risultato di tutte queste reazioni consiste in quello che viene definito smog fotochimico.

Man mano che compare lo smog, la visibilità diminuisce per l'effetto di deviazione della luce provocato dagli aerosol che si formano.

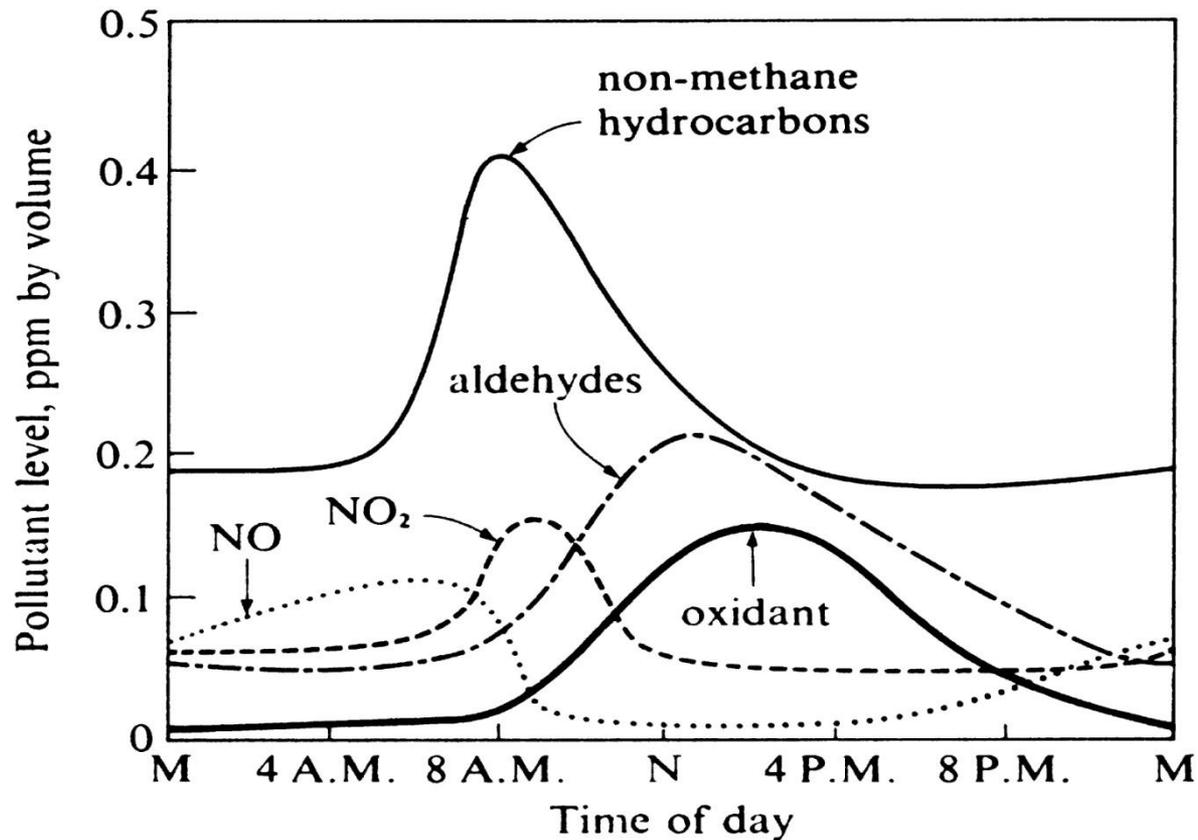


I principali cicli troposferici dell'ozono, dell' NO₂ e dei VOC (esemplificati dall'etano).

Nella troposfera la principale sorgente di ozono è rappresentata dall'ossigeno atomico messo a disposizione dalla fotolisi del biossido di azoto.

Meccanismi di formazione Smog fotochimico

Composizione giornaliera dello smog fotochimico:



Composti che subiscono fotolisi in atmosfera

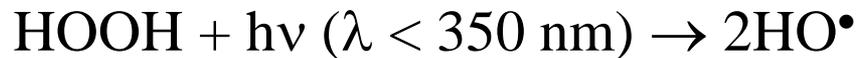
1) Il più importante è NO_2 :



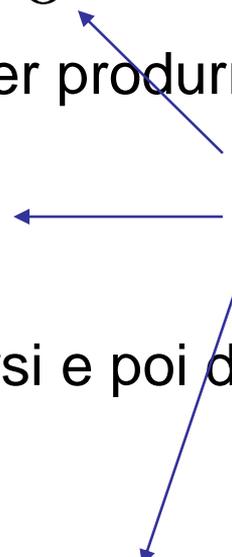
2) La fotodissociazione che segue, per ordine di importanza, è quella dei composti carbonilici, in particolare la formaldeide:



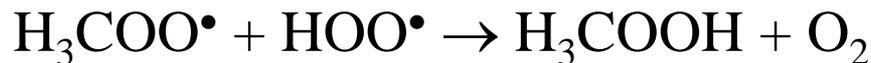
3) Il perossido di idrogeno si fotodissocia per produrre due radicali idrossili:



due radicali liberi
per fotone
assorbito



4) Infine, perossidi organici possono formarsi e poi dissociarsi mediante le reazioni seguenti:

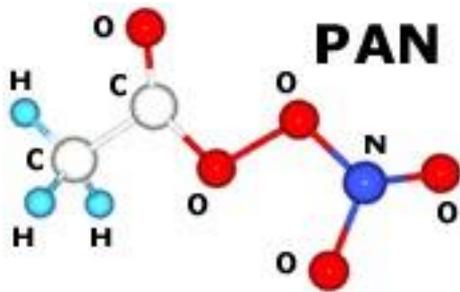


Origine dello smog fotochimico

Radicali OH \cdot reagiscono con idrocarburi volatili e ossidi di azoto formando varie sostanze: aldeidi, nitrati organici e idrocarburi ossidati (ROx).

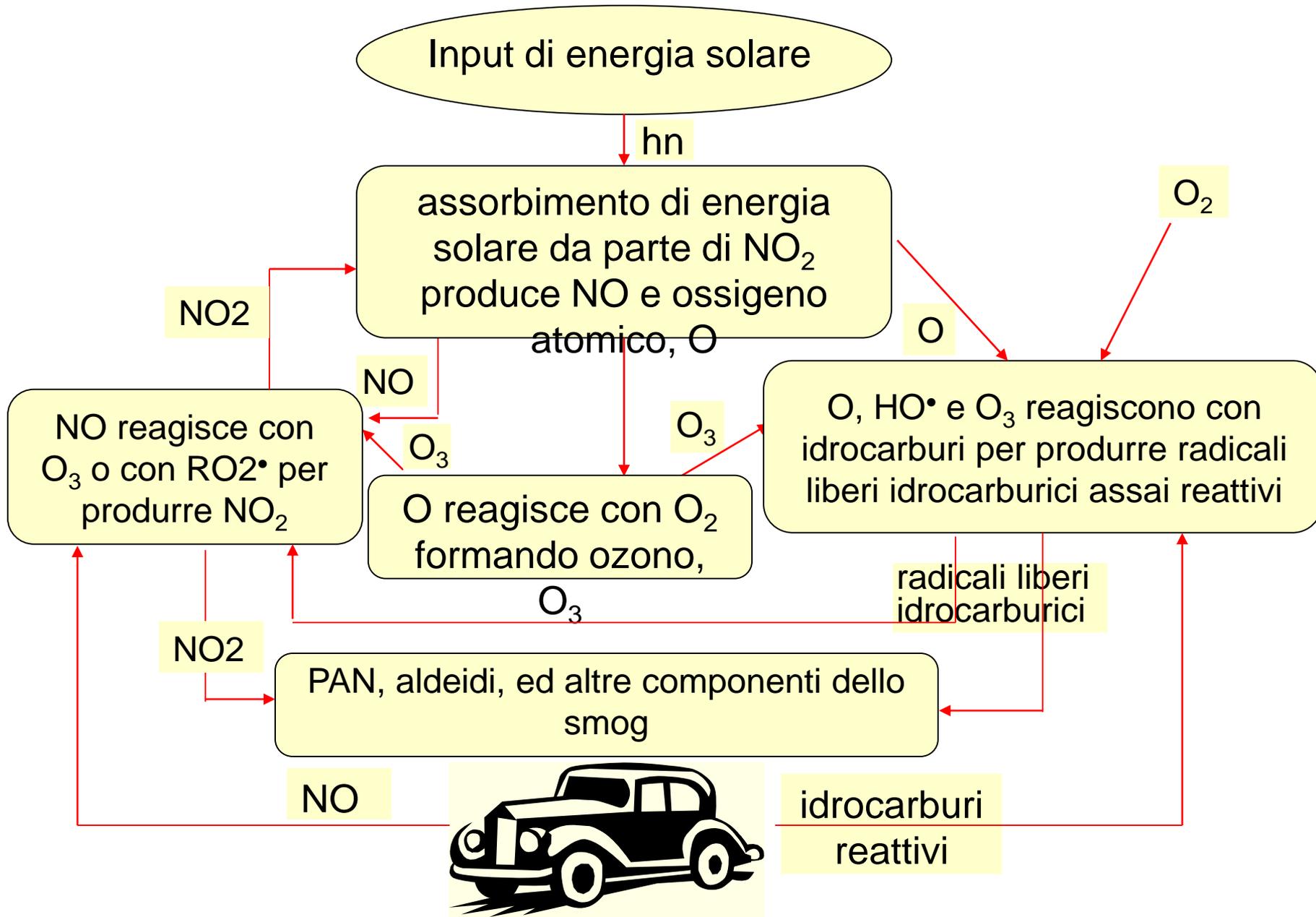
ROx possono reagire con NO provocando un'aumento della conc. di NO $_2$.

La formazione di NO $_2$ tramite una via che non implica la rimozione dell'O $_3$ (tipica del ciclo fotostazionario), fa sì che la conc. di O $_3$ aumenti, fino al raggiungimento di valori che possono risultare tossici.



Parte del biossido di azoto può reagire con vari idrocarburi volatili per formare composti chimici tossici come il perossiacetil nitrato (PAN).

Schema generalizzato di formazione dello smog fotochimico

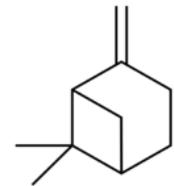


REATTIVITÀ DEGLI IDROCARBURI

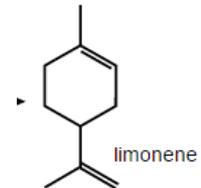
La reattività degli idrocarburi è basata soprattutto sulla interazione con il radicale ossidrile. Esempi di reattività relativa:

Metano: ha la minor reattività (tempo di mezza vita atmosferico > 10 giorni); gli viene assegnato un valore di reattività di 1.0 (ma dà contributo importante a reazioni di fotolisi, a causa della sua elevata concentrazione in atmosfera).

β -pinene: prodotto da alberi di conifere ed altra vegetazione, è circa 9000 volte più reattivo del metano.



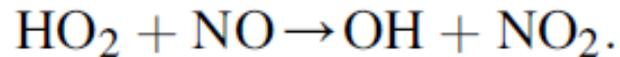
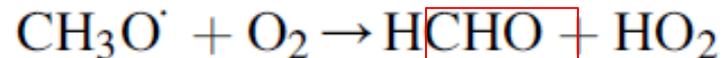
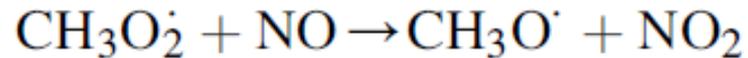
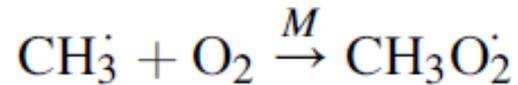
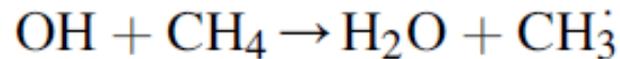
d-limonene: prodotto naturale, è circa 19000 volte più reattivo del metano.



Quelli meno reattivi (ad es., propano) possono causare la formazione di smog anche molto lontano dal punto di rilascio.

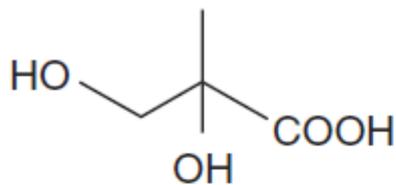
REATTIVITÀ DEGLI IDROCARBURI

Il più semplice esempio di degradazione dei VOC è il metano. La chimica della troposfera incontaminata è dominata dalla chimica del metano e dai suoi prodotti di degradazione: formaldeide (HCHO) e monossido di carbonio (CO). In presenza di NO possono avvenire le seguenti reazioni:

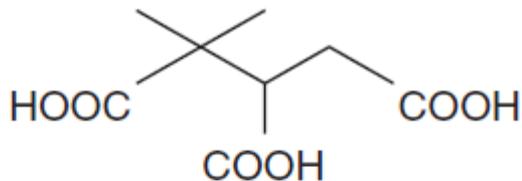


Prodotti di ossidazione di VOC biogeneci in troposfera

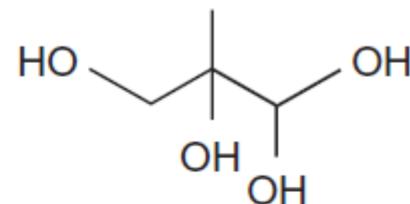
L'***ossidazione in fase gassosa di BVOCs*** (VOC di origine biogenica) porta alla formazione di un ***gran numero di composti semivolatili***. In particolare l'isoprene sembra essere ampiamente coinvolto nelle reazioni ossidative con l'O₃ troposferico.



2-methylglyceric acid



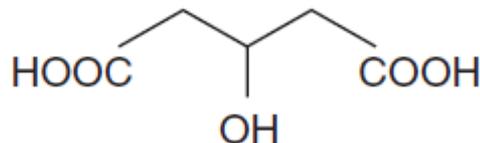
3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)



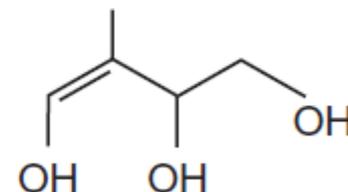
2-methylthreitol and 2-methylerythritol



Pinic acid



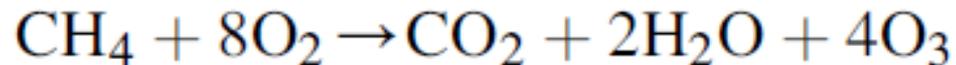
3-hydroxyglutaric acid



cis-2-methyl-1,3,4-trihydroxy-1-butene

Produzione di Smog fotochimico dall'ossidazione di idrocarburi.

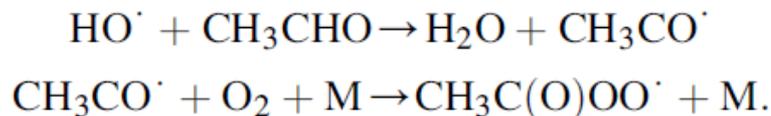
Quant'è la **quantità di O₃ generata** come sottoprodotto del processo di ossidazione di idrocarburi da parte dell'OH e catalizzata dagli NO_x?



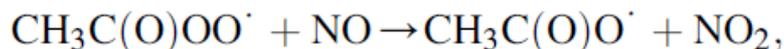
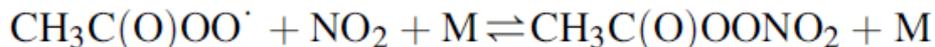
Formazione dei perossiacetil nitrati

La formazione dei perossiacetil nitrati (PAN). È associata alla degradazione ossidativa di numerosi composti organici (Es. Trans-butene, propene, butano, toluene...).

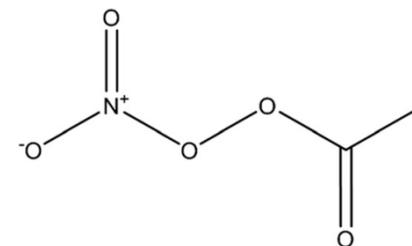
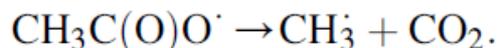
Si formano durante gli eventi estivi di smog fotochimico e hanno un ruolo importante nel trasporto degli NO_x nella troposfera.



In atmosfera inquinata vi sono 2 possibili reazioni competitive del radicale acetilperossido :



Quest'ultima reazione procede poi velocemente a:



Struttura chimica del PAM.

Esso è considerato una riserva di NO_x e ha la capacità di trasportare NO_x in ambienti remoti.

Inoltre non essendo rimossi durante la notte possono favorire eventi di smog fotochimico fornendo NO₂

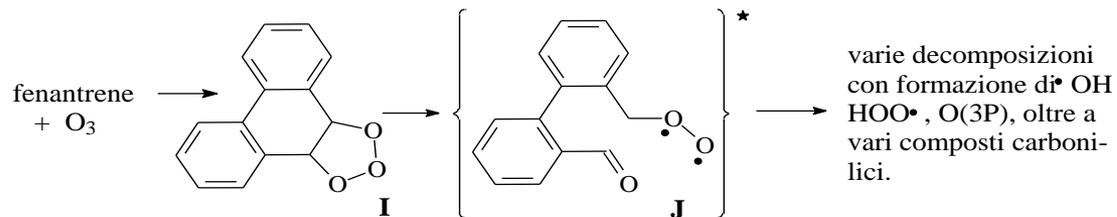
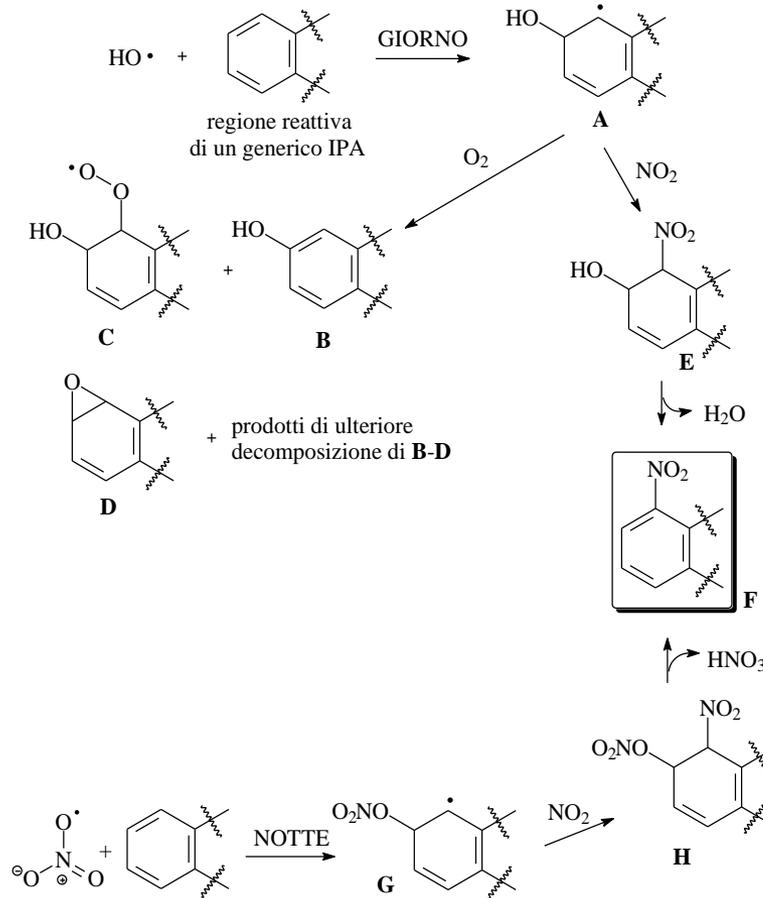
Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: An important reservoir for nitrogen oxides

Based on the measured atmospheric distributions of ethane and propane (at midlatitudes in the northern hemisphere) and a simplified mechanism for their oxidation, it is predicted that acetaldehyde, acetone, and PAN [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$] are ubiquitous components of the troposphere and the lower stratosphere. Average **acetaldehyde** concentrations (from ethane oxidation) of **22 parts per trillion (ppt), 3 ppt, and 7 ppt**; average **acetone** concentrations (from propane oxidation) of **111 ppt, 15 ppt, and 3 ppt** and average **PAN** concentrations of **17 to 34 ppt, 90 to 360 ppt, and 40 to 85 ppt** are estimated for the lower troposphere (~ 2 km), upper troposphere (~ 9 km), and the lower stratosphere (~ 15 km), respectively.

These calculations suggest that in the troposphere, **nitrogen oxides (NO_x) contained in their organic form may be as much or more abundant as their inorganic form**. This organic form of reactive nitrogen is in chemical equilibrium [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2$] with inorganic NO_2 and acts as reservoir of inorganic NO_x .



Esempio di reazioni di decomposizione ossidativa in troposfera degli IPA.



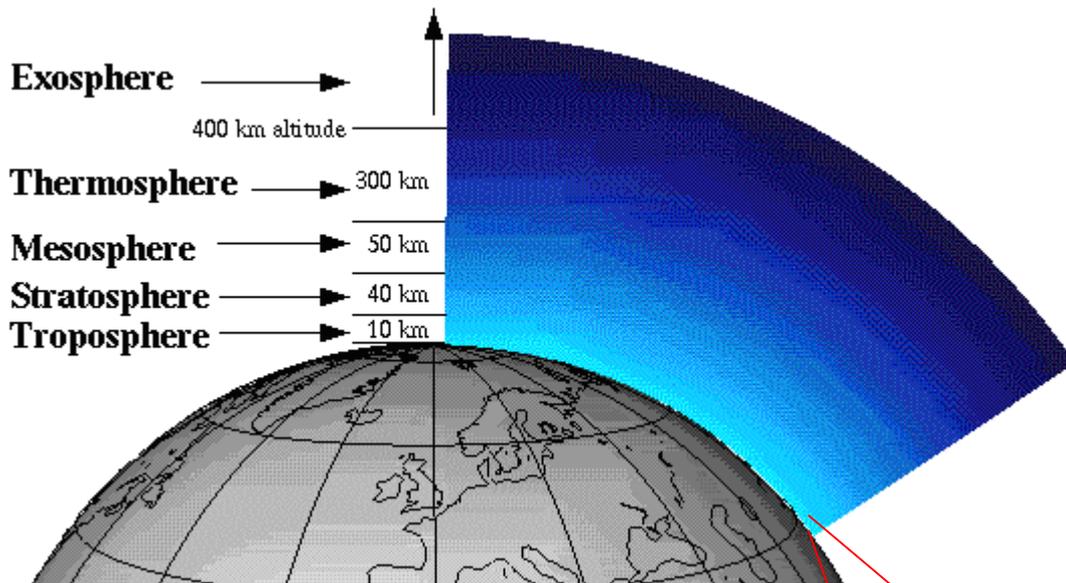


Con il termine aerosol si intende il sistema completo delle particelle liquide o solide e del gas che le ospita...

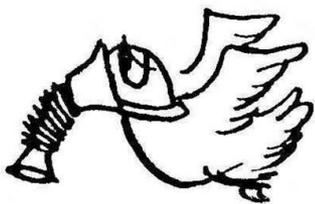
Il particolato atmosferico (PM) è costituito da una miscela molto complessa di particelle discrete in fase solida, liquida di natura organica o inorganica.

E' caratterizzato da una bassa velocità di deposizione tale da rimanere sospeso in atmosfera per un certo tempo

E' originato da diversi tipi di sorgenti e possono presentare proprietà chimiche, fisiche, termodinamiche e morfologiche molto differenti sia nel tempo che nello spazio.



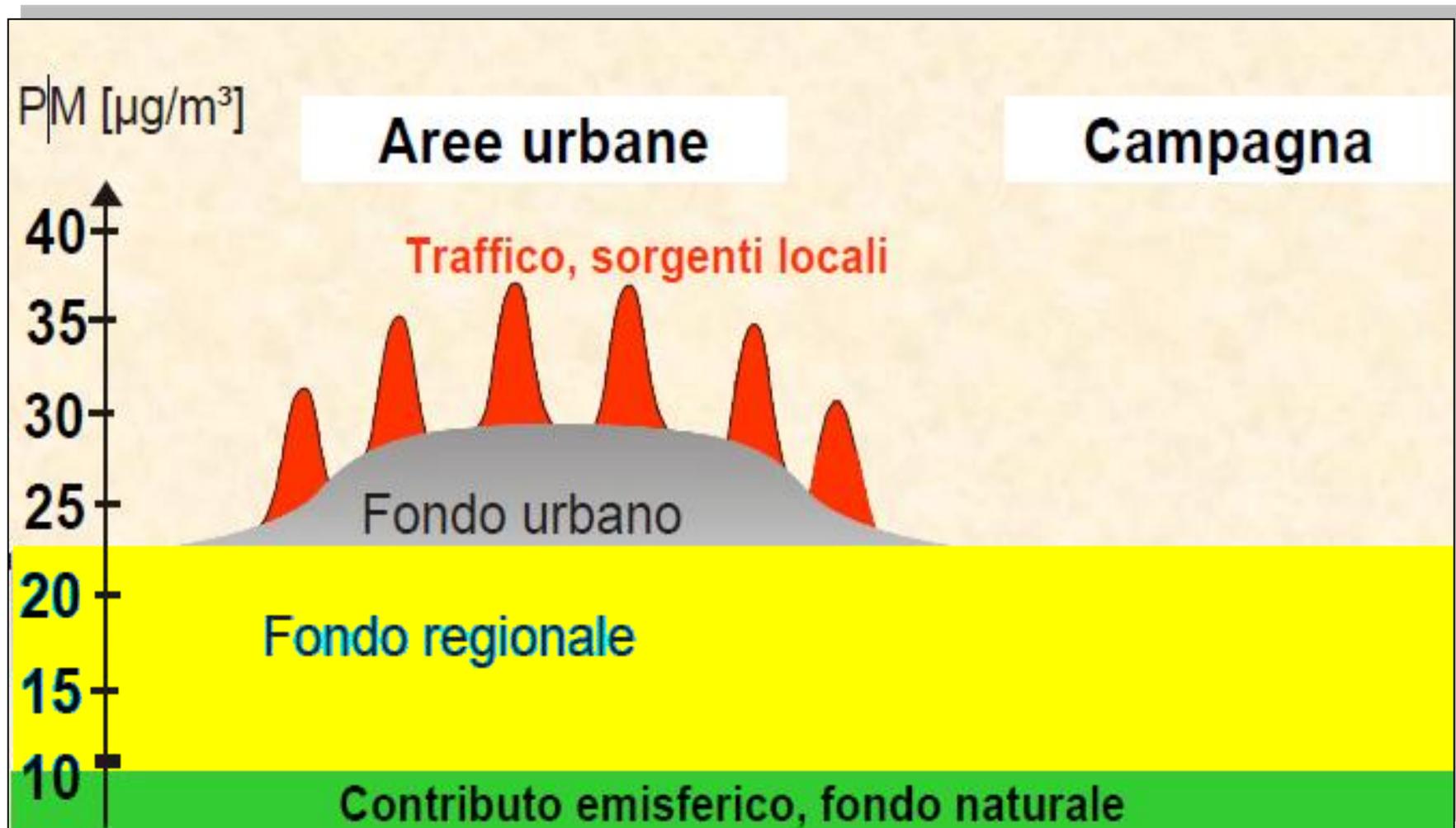
Da poche centinaia di metri a qualche km



Le concentrazioni di particolato atmosferico variano da alcune decine ad alcune centinaia di $\mu\text{g}/\text{m}^3$



Diversi Contributi al PM in atmosfera.





Particolato atmosferico

Origine primaria

Emesso direttamente tal quale

Origine secondaria

Formato attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera

Formazione delle particelle

Dimensione e composizione sono determinati dall'origine del particolato che può essere naturale o antropica. In questo secondo caso la variabilità composizionale e dimensionale è assai più elevata.

Le particelle possono essere emesse direttamente tal quali (primarie) o formarsi attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera (secondarie).

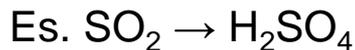
Particelle primarie

Tra le particelle primarie ritroviamo quelle generate per azione meccanica del vento quali aerosol marino e polveri prodotte da risospensione di materiale fine depositato a terra su qualsiasi superficie (rocce, terreno, strade, foglie ecc), ceneri prodotte da processi di combustione, ecc.

La concentrazione delle particelle primarie dipende dal loro tasso di emissione, trasporto, dispersione e dal tasso di rimozione dall'atmosfera.

Particelle secondarie:

I processi di formazione delle particelle secondarie comprendono la condensazione di vapori derivati da reazioni chimiche di precursori in fase gassosa in atmosfera, le reazioni di gas liberi, adsorbiti o disciolti. I processi secondari possono dar luogo sia alla formazione di nuove particelle sia all'aggiunta di materiale particolato su particelle preesistenti.



Formazione delle particelle

Possono avere origine da **processi fisici** e **processi chimici**.

Processi fisici

Da fonti naturali, come spray marino, polvere sollevata dal vento, polvere vulcanica.

Da fonti antropiche, come frantumazione di carbone o minerali, formazione di spray nelle torri di raffreddamento, sollevamento di polvere da suolo dovuta ad attività agricole.

Processi chimici

La maggior parte è costituita da processi di combustione: centrali elettriche (combustibile fossile), inceneritori, forni, camini e stufe, motori a combustione interna, incendi di foreste, attività vulcaniche.

Hanno solitamente dimensioni $< 1 \mu\text{m}$ e sono molto importanti perché più rapidamente trasportate negli alveoli polmonari.

Veicolano molti metalli pesanti tossici.

Sorgente primaria Origine Crostale

polveri prodotte da risospensione di materiale fine depositato a terra



Specie chimiche
più abbondanti:

Allumino-Silicati

Carbonati

Solfati

Al, Mg, Ca, Si, Fe

100-500

Tg/anno

Sensore MODIS del 16 luglio 2003 relativa al trasporto di polvere dal Sahara che dopo aver attraversato il Mediterraneo raggiunge le regioni settentrionali italiane

Sorgente primaria Spray Marino

Tra le particelle primarie ritroviamo quelle generate per azione meccanica del vento quali aerosol marino...



300-2000
Tg/anno

Cloro	55%
Sodio	31%
Magnesio	3,8%
Zolfo	2,6%
Potassio	1,1%

Sorgente primaria

Eruzioni
Vulcaniche

Specie chimiche
più abbondanti:

35-300 Tg/anno

Al, Si, Fe, S, C



Sorgente primaria

Incendi

Prodotti derivanti da combustione di biomasse, spesso a causa degli incendi boschivi che si verificano in estate.



Specie più
abbondanti:

Carbonio organio

Carbonio
elementare

Potassio

Zolfo

3-150 Tg/anno

Incendi sull'Italia meridionale MODIS del 25 luglio 2007