Componenti della matrice acqua

Per via della sua capacità solvente

<u>In natura l'acqua non si presenta mai allo stato puro!</u>

H_2O

variano molto a seconda dell'ambiente acquatico considerato

Definizione operativa: materiale trattenuto da un filtro 0.45um.

Soluti disciolti

Sali disciolti

costituenti maggiori C>1mg/L costituenti minori C<1mg/L

Nutrienti (Si, P, N)

Gas disciolti (O_2, N_2, CO_2, ecc)

Sostanza organica (DOM)

Materiale particellato

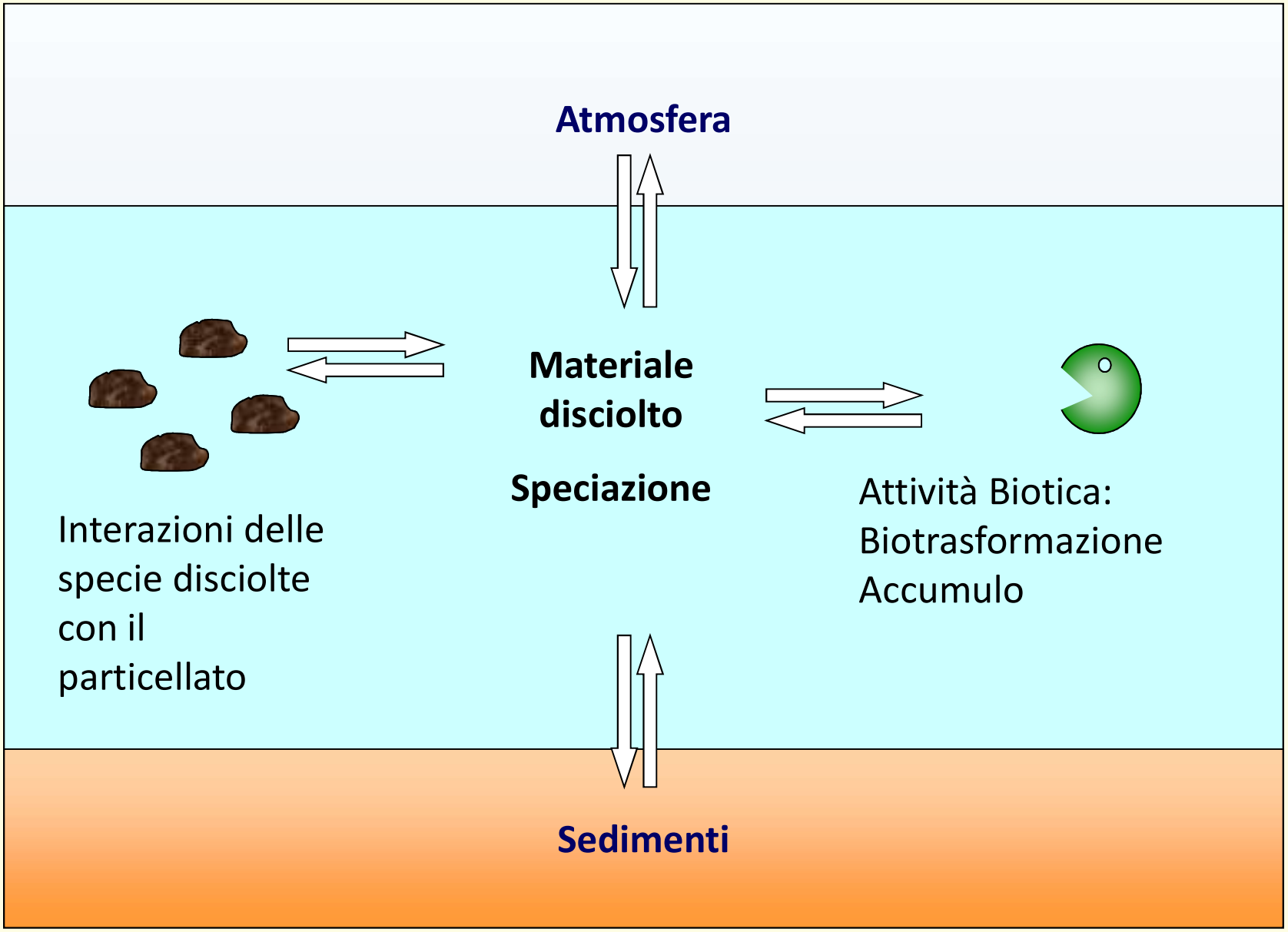
Alluminosilicati-Silicati

Carbonati di calcio,

Idrossidi e ossidi Fe/Mn

Sostanza organica (POM).

Processi chimici in acqua



Processi chimici in acqua

Lo studio dei processi chimici in acqua non è semplice.

Anche in laboratorio non è semplice condurli adeguatamente (vedi ampia gamma di valori dati in letteratura per le stesse costanti di equilibrio).

Sistemi naturali

Molte variabili entrano in gioco, termodinamiche e cinetiche: temperatura, pH, condizioni ossido-riduttive, forza ionica, tempi di reazione, ecc.

Contengono *fasi minerali*, *fasi gassose* e *organismi*.

Sono **sistemi dinamici aperti**:

- **INPUT – OUTPUT** variabile di materia ed energia;
- non in equilibrio (spesso però in uno stato **quasi-stazionario**).

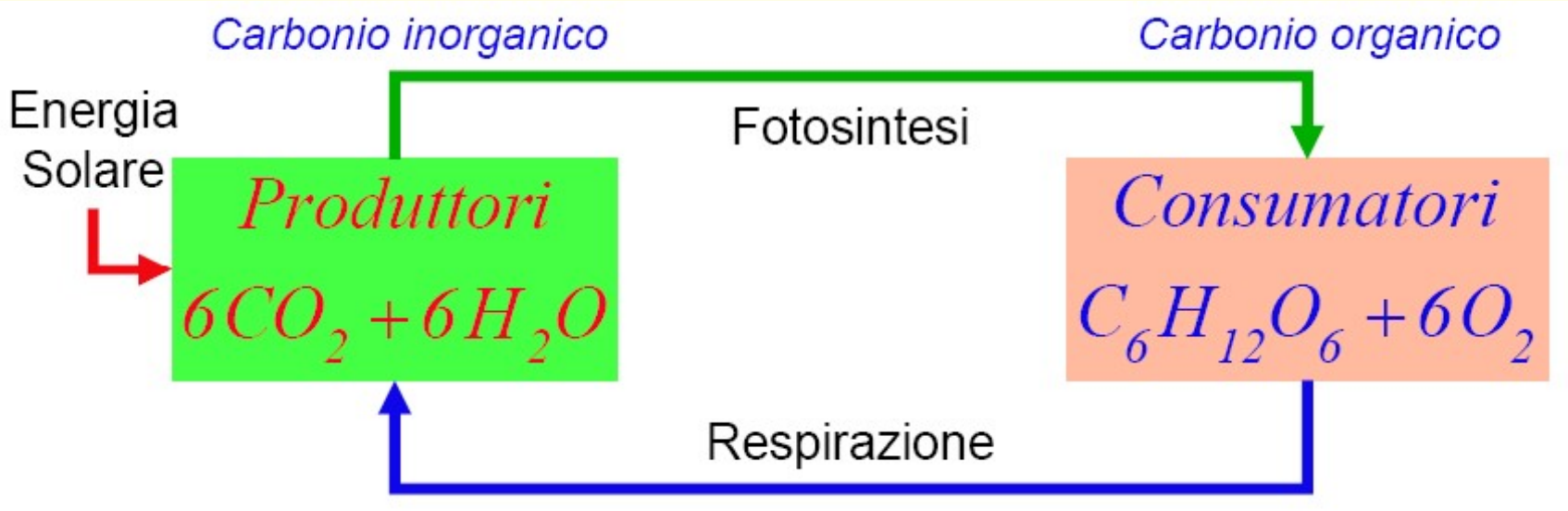
I metalli per la maggior parte non esistono come cationi idratati e gli ossianioni si trovano spesso come specie polinucleari (non monomeri).

Grande influenza di batteri ed alghe sulla natura delle specie chimiche.

La descrizione di questi sistemi deve perciò basarsi su **modelli** semplificati per poter fare generalizzazioni e per capire le condizioni che influenzano le specie chimiche e le loro reazioni nelle acque naturali ed inquinate.

I gas in acqua

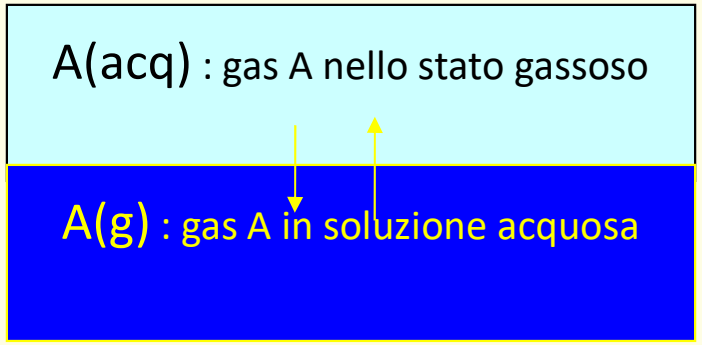
O_2 per i pesci e CO_2 per la fotosintesi delle alghe sono i più importanti gas disciolti in acqua.



I gas in acqua

Un **equilibrio gassoso** può essere rappresentato con le espressioni seguenti:

$$A(g) \rightleftharpoons A\,(acq)$$



Solubilità in acqua: *Legge di Henry*

$$[A(acq)] = \frac{K_{eq}}{RT} P_A$$

$$[A(acq)] = K_h\, P_x$$

Pressione parziale del gas

Concentrazione del gas in acqua

Costante di Henry

Termodinamicamente la concentrazione all'equilibrio dipende oltre che dalla natura del gas da **1/T; 1/S (Salinità); P;**

Cineticamente la concentrazione all'equilibrio dipende dalla diffusività molecolare e turbolenta.

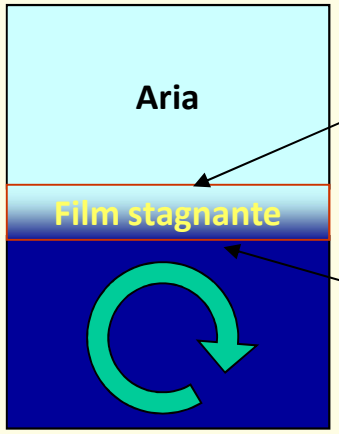
Scambio con l'atmosfera: modello dello strato sottile

In situazioni in cui non è raggiunto l'equilibrio, la velocità di scambio di gas alla superficie aria-bacino, può essere stimata dal modello cinetico del comportamento del gas. Il modello più comunemente usato è il modello dello strato sottile.

In questo modello, si ipotizza che uno strato sottile di acqua stagnante agisca da *barriera* allo scambio di gas all'interfaccia aria-acqua.

Si suppone che l'atmosfera al di sopra dello strato sottile e l'acqua al di sotto di esso, siano ben miscelate.

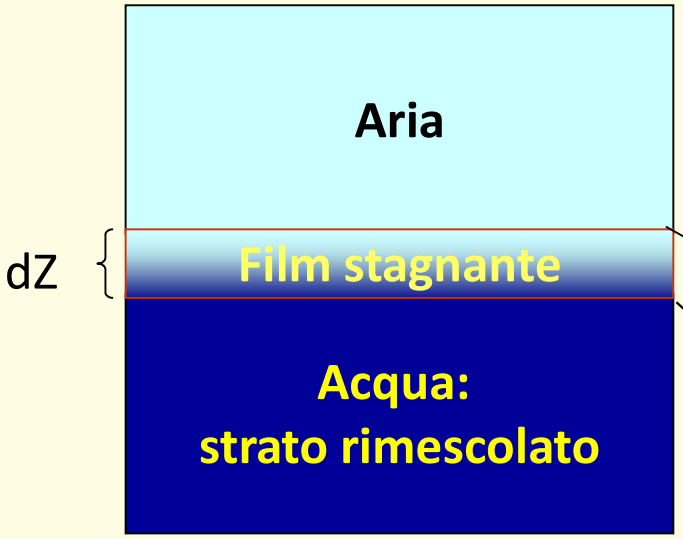
Si assume che:



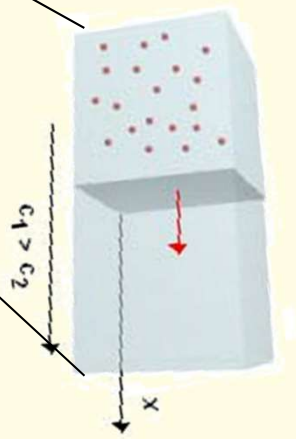
- la parte superiore del film sia in equilibrio gassoso con l'atmosfera e che

- la parte inferiore, essendo a contatto con lo strato rimescolato del bacino, abbia la stessa concentrazione di gas di questo.

Dinamica dello scambio fase liquida/gassosa



Legge di Fick: il flusso molecolare in ogni punto è proporzionale alla variazione di concentrazione per unità di percorso nella direzione in cui tale variazione è massima.



$$F_A = -D_A \frac{d[A]}{dz}$$

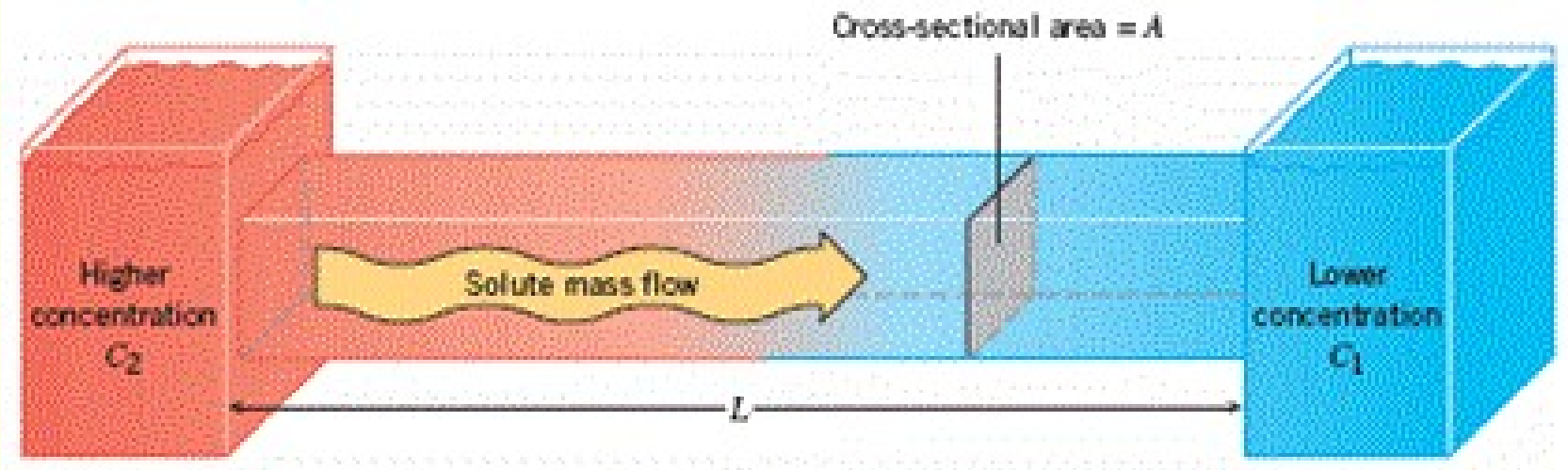
(FA) = flusso netto di molecole di gas

d[A]/dz = gradiente di concentrazione nello strato stagnante.

Z = spessore del film

***D_A* = coefficiente di diffusione molecolare.**

Dinamica dello scambio fase liquida/gassosa



$$J = -D\,\frac{\partial \phi}{\partial x}$$

I Legge di Fick

J is the "diffusion flux," of which the dimension is amount of substance per unit area per unit time, so it is expressed in such units as ***mol m*$^{-2}$ *s*$^{-1}$**. J measures the amount of substance that will flow through a unit area during a unit time interval.
D is the diffusion coefficient or diffusivity. Its dimension is area per unit time, so typical units for expressing it would be ***m*^{2}*/s.***
ϕ (for ideal mixtures) is the concentration, of which the dimension is amount of substance per unit volume. It might be expressed in units of ***mol/m*^{3}**.
x is position, the dimension of which is length. It might thus be expressed in the unit ***m***.

Diffusione dei gas nell'acqua

Il flusso diffusivo netto dipende da vari fattori

- Maggiore è la ***differenza di concentrazione*** tra la superficie e il fondo dello strato sottile stagnante, maggiore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-mare.
- Analogamente, maggiore è lo ***spessore del film***, minore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-mare. Lo spessore dello strato sottile stagnante varia da 10 a 60 µm, aumenta se alla superficie del mare sono presenti microstrati di DOM con dimensioni variabili da 50 a 100 µm.
- I **coefficienti di diffusività molecolare** aumentano all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare. Questo comporta un aumento dei flussi di gas all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare.

TABLE 6.3
Molecular Diffusivity Coefficients of Various Gases in Seawater

Gas	*Molecular Weight, (g/mol)*	*Diffusion Coefficient ($\times 10^{-5}$ cm²/s)* 0°C	24°C
H_2	2	2.0	4.9
He	4	3.0	5.8
Ne	20	1.4	2.8
N_2	28	1.1	2.1
O_2	32	1.2	2.3
Ar	40	.8	1.5
CO_2	44	1.0	1.9
Rn	222	.7	1.4

Source: From *Chemical Oceanography*, W. S. Broecker, copyright © 1974 by Harcourt, Brace, and Jovanovich Publishers, Orlando, FL, p. 127. Reprinted by permission. See Broecker and Peng (1982), p. 119, for data sources.

Diffusione dei gas nell'acqua

Confronto tra diffusività molecolare e diffusività turbolenta

Mentre i coefficienti di ***diffusività molecolare*** variano $1x10^{-5}$ a $4x10^{-5}$ cm^2/s, le costanti di ***diffusività turbolenta*** variano in grandezza da 1 a 100 cm^2/s.

Così in presenza di turbolenza verticale, come nell'acqua al di sotto del film stagnante, il ***trasporto dovuto al rimescolamento supera di molto quello dovuto a diffusione molecolare***.

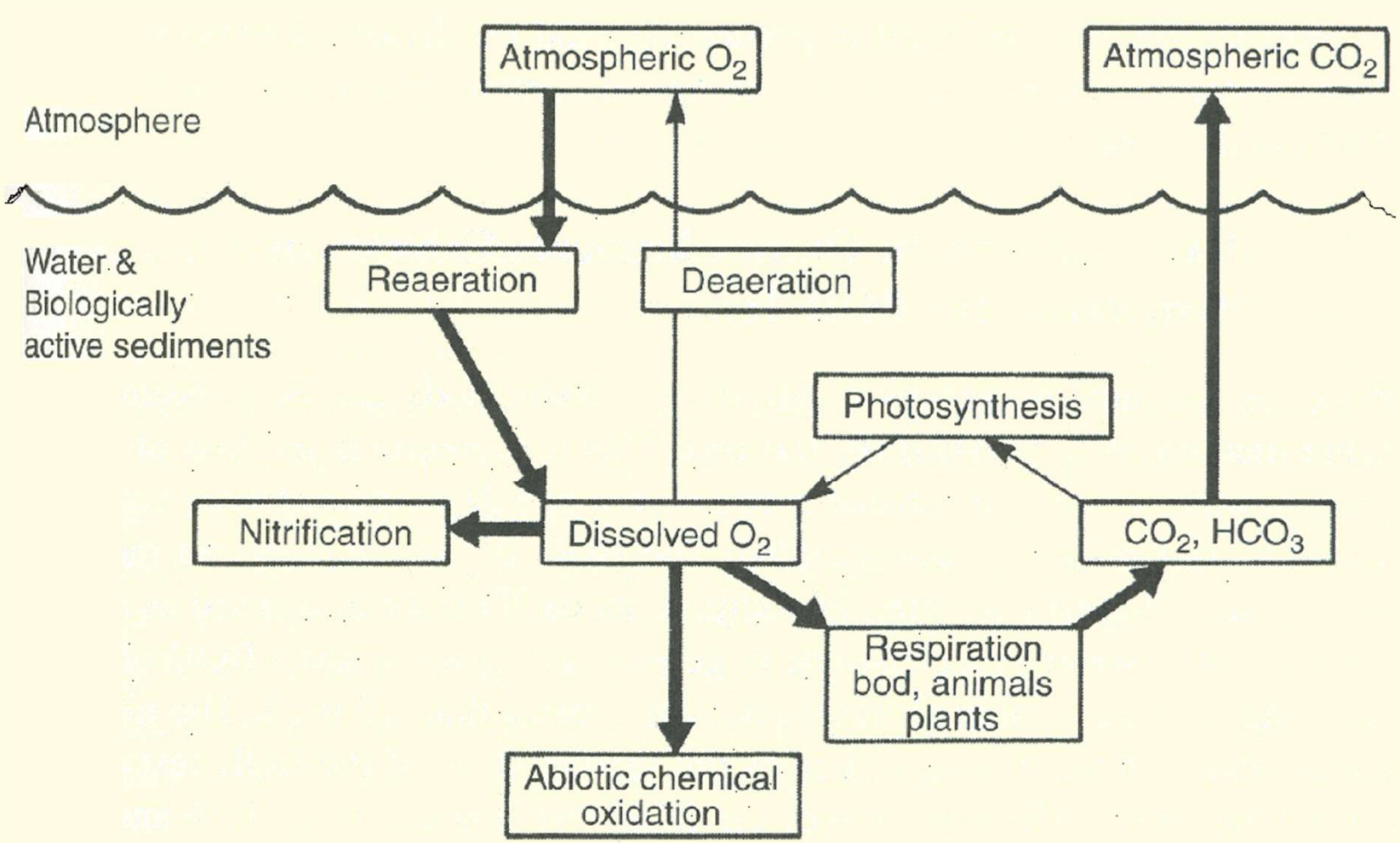
In altre parole, la *diffusione molecolare* è un meccanismo di trasporto significativo solo in condizioni di *stagnazione*.

Di conseguenza, il film stagnante rallenta fortemente la velocità di raggiungimento dell'equilibrio con l'atmosfera.

Quando la turbolenza verticale è forte, si riduce lo spessore dello strato sottile stagnante.

I venti aumentano i flussi di gas aumentando la superficie dell'interfaccia aria-acqua e causando iniezione di bolle.

L'ossigeno in acqua



Basic concept of environmental chemistry - des. W. Connell – Taylor & Francis

L'ossigeno in acqua

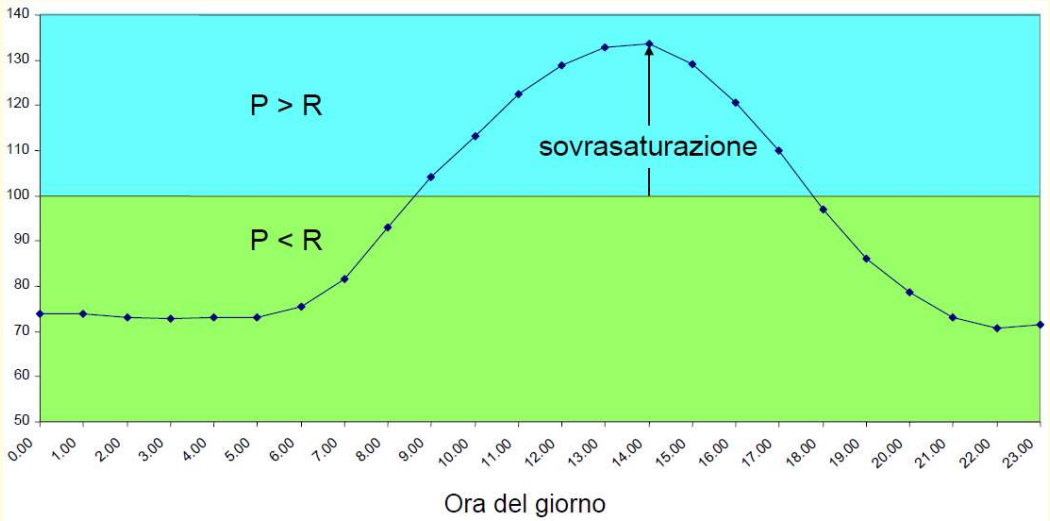
La maggior parte deriva dall'atmosfera, perciò è fondamentale la possibilità dell'acqua di entrare in contatto con l'atmosfera.

Solubilità (max conc. di O_2 all'equilibrio)

a 0 °C	14.74 mg/L
a 25 °C	8.32 mg/L ($2.6 \cdot 10^{-4}$ M)
a 35 °C	7.03 mg/L

P = Fotosintesi (Produzione ossigeno per fotosintesi)

R = Respirazione (Consumo di ossigeno)



La **concentrazione** di O_2 disciolto dipende dalla cinetica dello scambio all'interfaccia acqua-atmosfera, dal suo consumo in processi di degradazione della materia organica e dal processo di fotosintesi.

L'ossigeno è spesso consumato da metabolismo biologico (non sempre vincolato ad esso)

Metabolismo batterico

Principali gruppi metabolici:

CHEMIOORGANOTROFI

CHEMIOAUTOTROFI

FOTOAUTOTROFI

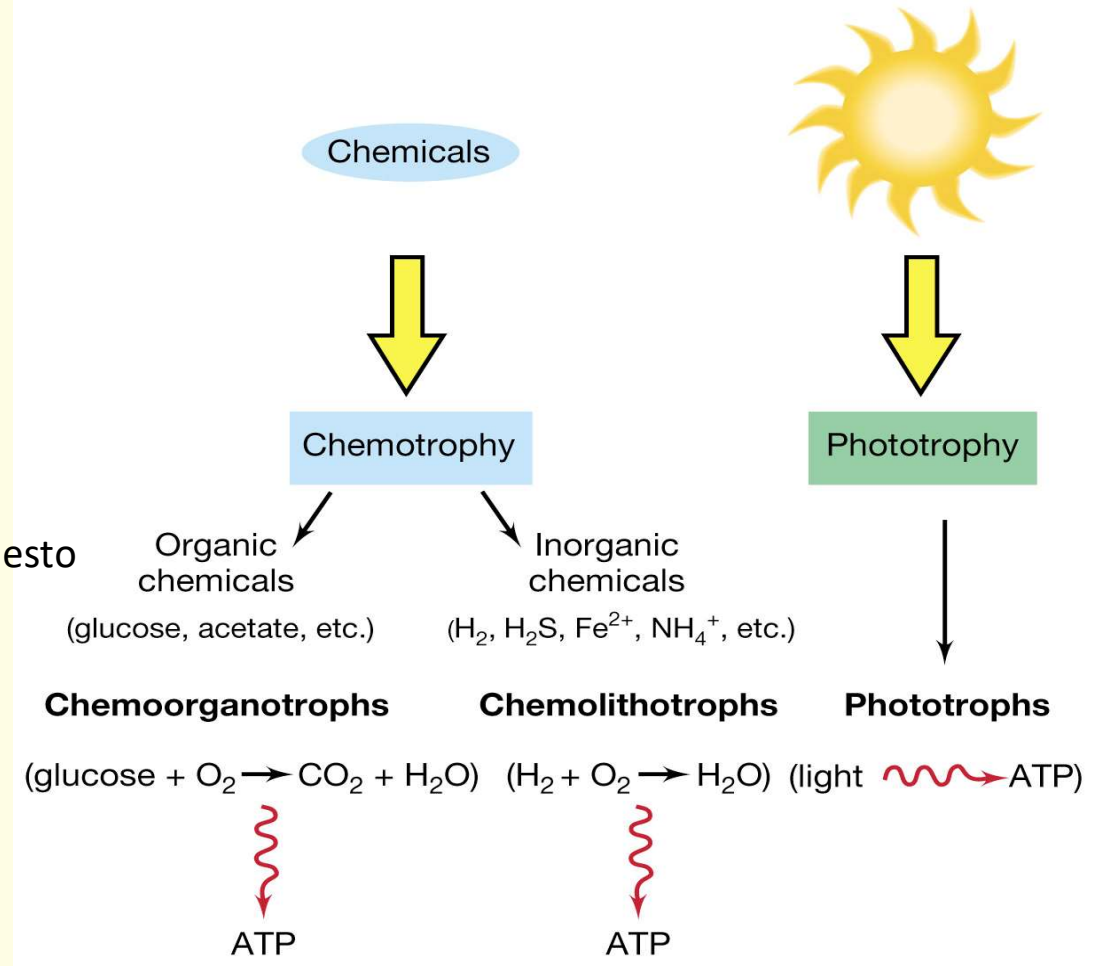
- **Fonte di Energia (foto o Chemio)**
- **Fonte di Carbonio (auto o etero)**
- **Donatore di elettroni (organo-lito)**
- **Accettore di elettroni (aerobi – anerobi)**

Fonte di Energia

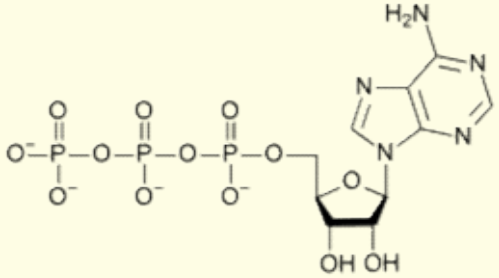
LUCE → **fotosintetici (fotoautotrofi)**

E. CHIMICA → **chemioorganotrofi**

→ **chemioautotrofi (chemiolitotrofi)**



L'ATP è il composto ad alta energia richiesto dalla quasi totalità delle reazioni metaboliche endoergoniche



Metabolismo batterico

- Donatore di elettroni
  - Composto organico → chemio*organotrofi*
  - Composto inorganico → chemio*litotrofi*

- Accettore di elettroni
  - Ossigeno → *aerobi*
  - Altro accettore inorganico → *anaerobi*
  - Intermedio organico → *fermentanti*

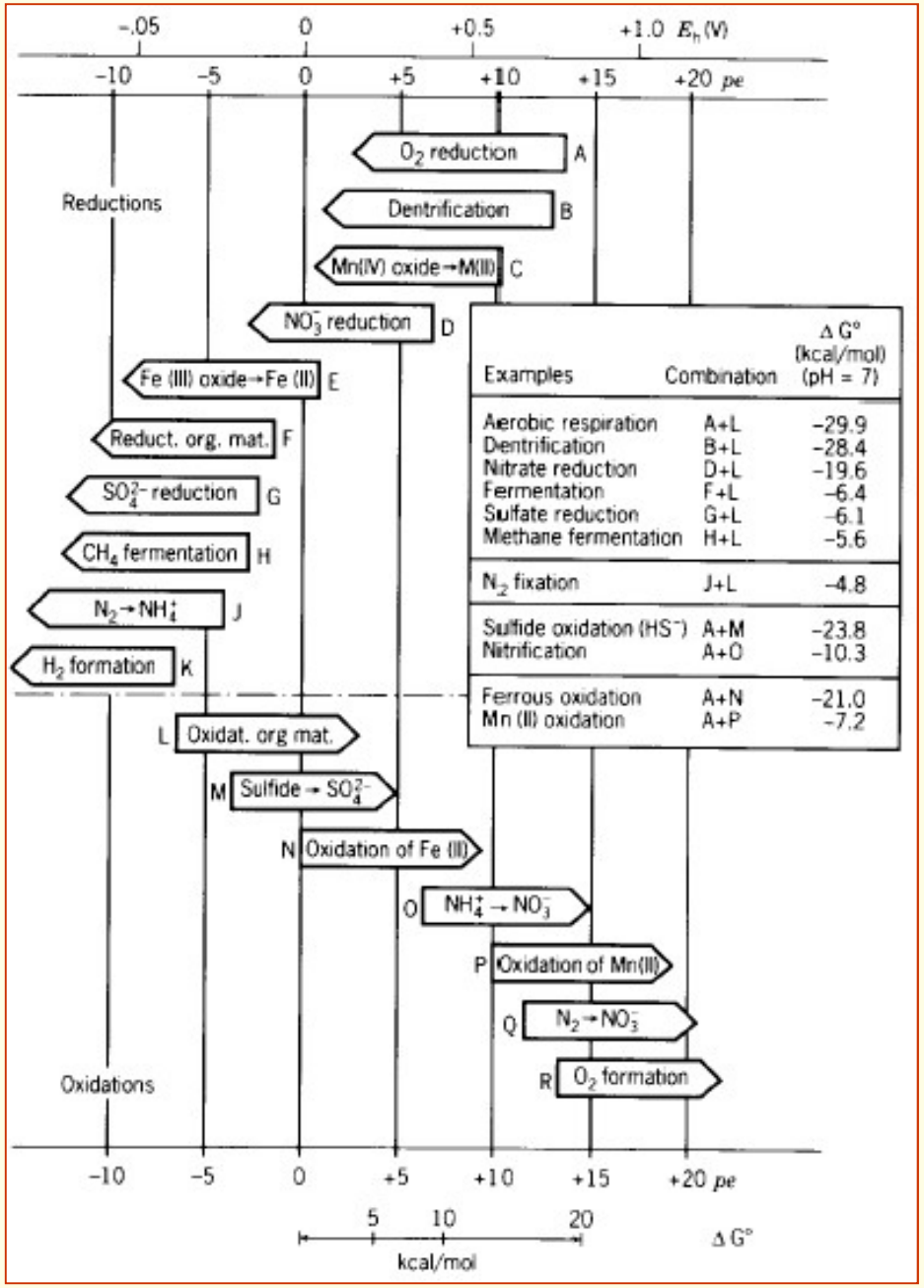
Le alternative metaboliche

ACCETTORE DI ELETTRONI	**Prodotto finale**	**NOME DEL PROCESSO**
O_2	H_2O	RESPIRAZIONE AEROBIA
NO_3^-	NO_2^-, NH_3 or N_2	Respirazione anaerobia: denitrificazione *Bacillus, Pseudomonas*
$SO_4^=$	S or H_2S	Respirazione anaerobia : riduzione solfati *Desulfovibrio*
fumarato	Succinato	respirazione anaerobia : con accettore organico di e- E.COLI
CO_2	CH_4	METANOGENESI (Archea)

CHEMIOLITOAUTOTROFI

Gruppo fisiologico	Fonte di energia	Prodotti finali ossidati	microrganismo
Batteri dell'idrogeno	H_2	H_2O	*Alcaligenes*, *Pseudomonas*
Metanogeni	H_2	H_2O	*Methanobacterium*
Carbossidobatteri	CO	CO_2	*Rhodospirillum*, *Azotobacter*
Batteri nitrificanti	NH_3	NO_2	*Nitrosomonas*
Batteri nitrificanti	NO_2	NO_3	*Nitrobacter*
Ossidanti zolfo	H_2S or S	SO_4	*Thiobacillus*, *Sulfolobus*
Ferro-batteri	Fe^{++}	Fe^{+++}	*Gallionella*, *Thiobacillus*

L'ossigeno in acqua: consumo biotico



I batteri traggono l'energia necessaria per i loro processi metabolici e la riproduzione dalla mediazione di reazioni redox.

Sequenza delle reazioni redox Molte di queste sono mediate dai micro-organismi.

Sequenza ossidativa

Respirazione aerobica

Denitrificazione

Riduzione nitrati

Produzione Mn(II)

Produzione Fe(II)

Fermentazione

Riduzione solfati

Fonte: Manahan

L'ossigeno in acqua

Oxidation of Organic Compounds Represented Generically as "CH_2O"[a]

Aerobic respiration

$$\tfrac{1}{4}\text{"}CH_2O\text{"} + \tfrac{1}{4}O_2(g) = \tfrac{1}{4}CO_2(g) + \tfrac{1}{4}H_2O;\ \Delta G^0_{\text{II}} = -29.9\ \text{kcal/mol}$$

Denitrification

$$\tfrac{1}{4}\text{"}CH_2O\text{"} + \tfrac{1}{5}NO_3^- + \tfrac{1}{5}H^+ = \tfrac{1}{4}CO_2(g) + \tfrac{1}{10}N_2(g) + \tfrac{7}{20}H_2O;\ \Delta G^0_{\text{II}} = -28.4\ \text{kcal/mol}$$

Sulfate reduction

$$\tfrac{1}{4}\text{"}CH_2O\text{"} + \tfrac{1}{8}SO_4^{2-} + \tfrac{1}{8}H^+ = \tfrac{1}{4}CO_2(g) + \tfrac{1}{8}HS^- + \tfrac{1}{4}H_2O;\ \Delta G^0_{\text{II}} = -6.1\ \text{kcal/mol}$$

Methane fermentation

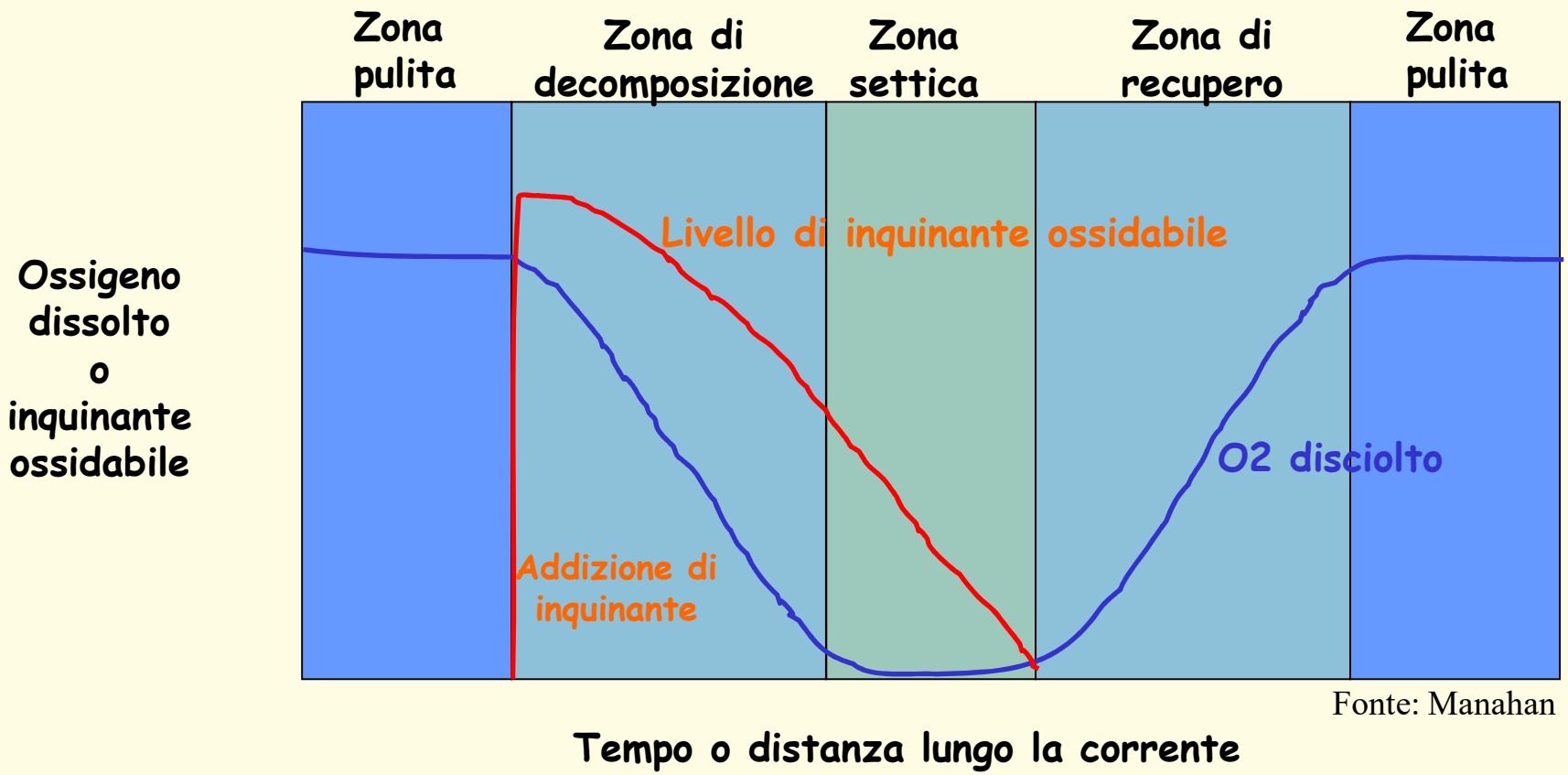
$$\tfrac{1}{4}\text{"}CH_2O\text{"} = \tfrac{1}{8}CO_2(g) + \tfrac{1}{8}CH_4(g);\ \Delta G^0_{\text{II}} = -5.6\ \text{kcal/mol}$$

Hydrogen fermentation

$$\tfrac{1}{4}\text{"}CH_2O\text{"} + \tfrac{1}{4}H_2O = \tfrac{1}{4}CO_2(g) + \tfrac{1}{2}H_2(g);\ \Delta G^0_{\text{II}} = -1.6\ \text{kcal/mol}$$

sinapsi.org

Curva di diminuzione dell'ossigeno in seguito all'aggiunta di materiale ossidabile ad un corso d'acqua



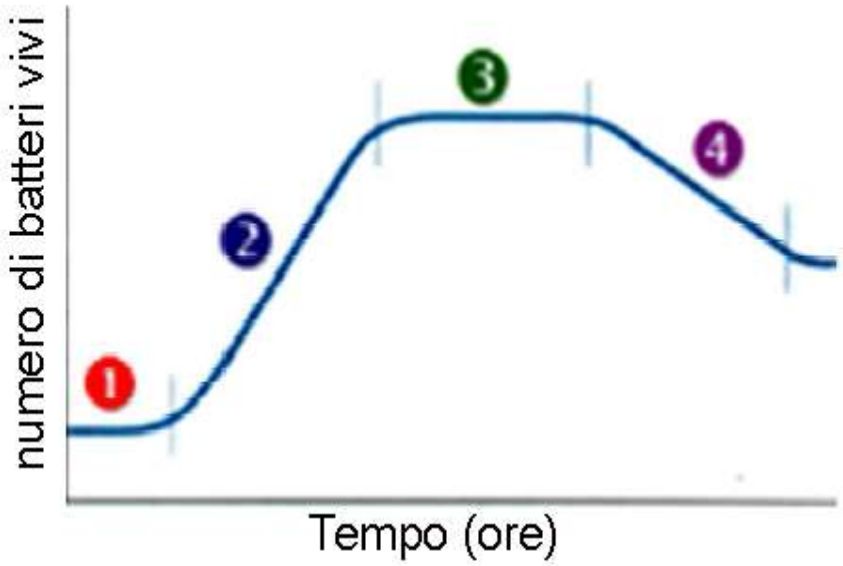
Fonte: Manahan

Valori tipici di Ossigeno disciolto: Fiume pulito 12 - 8 mg/L

Fiume inquinato 8 - 4 mg/L

Depuratore 1 - 2 mg/L

Curva di diminuzione dell'ossigeno in seguito all'aggiunta di materiale ossidabile ad un corso d'acqua



1 – Fase di LATENZA (*lag*): fase di adattamento dei microrganismi al mezzo di coltura (sintesi di proteine, ATP, enzimi); la velocità di crescita è zero

2 – Fase ESPONENZIALE (*log*): fase in cui i batteri si accrescono alla velocità massima. Il numero di batteri raddoppia ad intervalli regolari di tempo (v costante)

3 – Fase STAZIONARIA: la mancanza di nutrienti e l'accumulo di metaboliti tossici rallentano la crescita fino ad azzerarla (v = 0). Numero di microrganismi costante

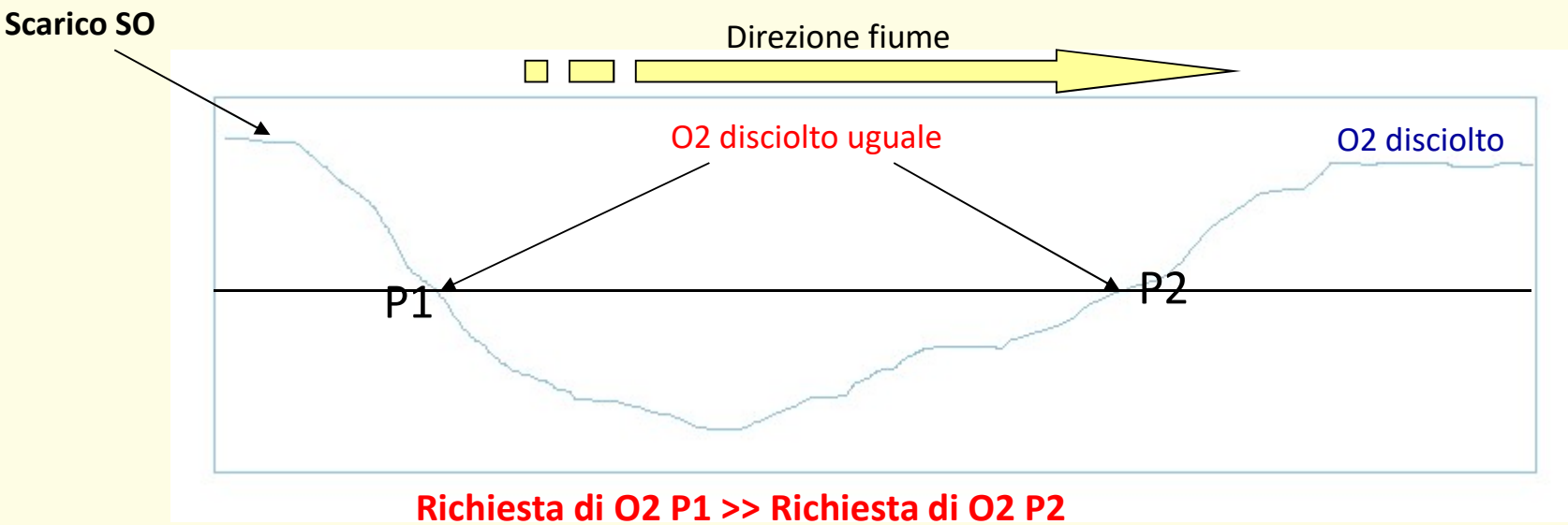
4 – Fase di MORTE: il numero di cellule vitali decresce in modo esponenziale (il numero di microrganismi dimezza ad intervalli costanti di tempo)

2

Disponibilità di ossigeno nelle acque

Per monitorare la disponibilità (collegata alla *demand*) di ossigeno delle acque, utile allo sviluppo della vita acquatica ed alla prevenzione della formazione di gas ridotti, vengono usati due tipi di determinazione:

- misurazione della concentrazione di O_2 nel campione (utile ad indicare la salute di un corso d'acqua in un dato sito ed al momento del campionamento);
- misurazione della quantità di materiale che, nel tempo, può consumare l'O_2 nel corpo d'acqua (**richiesta di ossigeno**, utile per avere un'idea più globale dello stato di salute, data la sua maggiore stabilità nel tempo).



Ossigeno disciolto

Determinazione amperometrica

L'O_2 disciolto passa attraverso una membrana e si riduce al catodo polarizzato di una cella elettrolitica o cella galvanica.

La sottile membrana, dello spessore di ~ 0.1 mm, costituita da un polimero organico, protegge il sistema elettrodico da altre specie riducibili presenti in acqua e permette il passaggio solo di una frazione delle molecole di ossigeno.

Il segnale di corrente, controllato dalla diffusione dell'O_2 attraverso la membrana, è amplificato e l'intensità è proporzionale all'attività dell'O_2 in soluzione.

Dopo calibrazione (alla stessa temperatura del campione), si immerge il dispositivo nell'acqua e si legge il valore della concentrazione di O_2 (precisione ± 0.1 mg/L)

http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/91207152.pdf

Ossigeno disciolto

Determinazione Iodometrica secondo Winkler

Il metodo si basa sull ' ossidazione dell'idrossido di manganese (II) a ossido di manganese (IV) idrato da parte dell'ossigeno disciolto.
Per successiva acidificazione in presenza di ioduro, il manganese si riduce a manganese (II), liberando iodio in quantità equivalente all'ossigeno inizialmente presente nel campione. Lo iodio messo in libertà viene titolato con una soluzione a concentrazione nota di tiosolfato sodico in presenza di salda d' amido come indicatore. La fine della titolazione è indicata dalla scomparsa della colorazione azzurra dovuta alla salda d'amido in presenza di iodio. Il risultato viene espresso come mg/l di O_2
Le reazioni che avvengono sono le seguenti :

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2$$

$$MnO(OH)_2 + 4H^+ + 2I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 3H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Sostanze ossidabili nelle acque

Un'acqua naturale può contenere diverse concentrazioni di sostanze ossidabili. Maggiore è la quantità di tali sostanze maggiore è la quantità di ossigeno che sarà necessario per ossidarle tramite processi aerobici.

Se si sversano in un corpo d'acqua grandi quantità di sostanze ossidabili (es. materiale organico degradabile) si potrebbe compromettere la capacità dell'ambiente stesso di garantire un'adeguata quantità di ossigeno nel corpo d'acqua.

E' quindi necessario, per monitorare lo stato di salute delle acque e valutare la tipologia di scarico, misurare la capacità potenziale di consumare ossigeno. Per fare questo sono stati sviluppati 2 metodi

BOD – Domanda Biochimica di Ossigeno

COD- Domanda Chimica di Ossigeno

Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)

Il saggio del BOD esprime la quantità di O_2 necessaria per l'ossidazione biochimica delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso. Questa determinazione tende a riprodurre in laboratorio le condizioni che si possono verificare normalmente nei corpi idrici e negli impianti di depurazione di tipo biologico.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

La **richiesta di ossigeno** è dovuta generalmente a 3 classi di sostanze:
Classe A: Composti organici, i cui atomi di C vengono utilizzati dai microrganismi come alimento per le varie attività vitali
Classe B: Composti ossidabili dell'N utilizzati come fonte di energia da batteri specifici (es., *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*)
Classe C: Sostanze inorganiche, es. Fe(II), solfuri e solfiti, facilmente ossidate da O_2 presente nelle acque (processi generalmente solo chimici)

Determinazione del BOD

Si basa sulla determinazione di O_2 disciolto nel campione da analizzare prima e dopo incubazione di 5 giorni, al buio ed alla T=20°C, con pH compreso tra 6.5 e 8.5. La differenza tra le due determinazioni dà il valore del BOD_5, in mg/L di O_2. Se ci si aspetta che il campione abbia un'elevata richiesta di O_2 occorre diluire (includendo ad es. nutrienti come Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+} e fosfato).

Interferenze positive

Sono date da tutte quelle sostanze che vengono ossidate <u>chimicamente</u> dall'O_2 disciolto, ad es. nitriti, Fe(II), solfuri e solfiti.

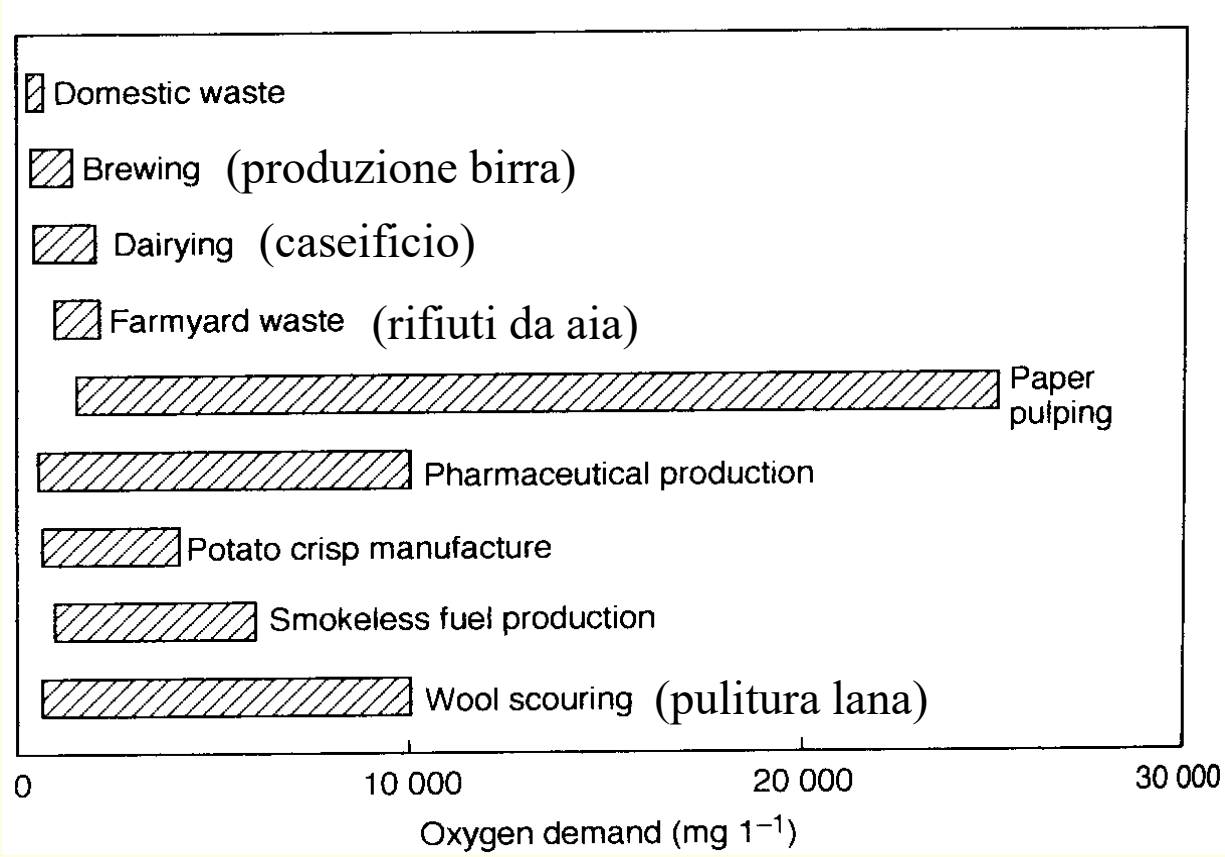
Interferenze negative

Possono essere provocate dalla presenza di cloro libero o metalli tossici a causa della loro azione inibitrice. Analoga azione inibitrice è causata da pH < 6.5 o > 8.5.

Valori tipici di BOD

Per un'acqua non inquinata sono dell'ordine di pochi mg/L.

Al contrario, molti effluenti apparentemente innocui possiedono un valore elevato di BOD:



Se si considera che il livello dell'acqua satura di ossigeno è dell'ordine di 8 mg/L, si può capire come possa influire l'immissione anche di una piccola quantità di effluente contaminato sulla qualità di un corso d'acqua superficiale.

Determinazione del COD

Il metodo ufficiale prevede l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti in un campione d'acqua, mediante una soluzione di bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) in presenza di H_2SO_4 concentrato e di Ag_2SO_4, come catalizzatore di ossidazione. L'eccesso di bicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferroso ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$). La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di $K_2Cr_2O_7$ consumato.

1 mol di $K_2Cr_2O_7$ consumato è equivalente a 1.5 mol di O_2.

Interferenze

Non tutte le sostanze organiche vengono ossidate in maniera completa dal bicromato di potassio. L'impiego di Ag_2SO_4 aumenta la resa di reazione. Tuttavia, alcuni composti (benzene, toluene, xileni, naftalene, antracene, ecc.) vengono ossidati parzialmente ed altri (piridina, ecc.) non subiscono ossidazione.

I cloruri vengono ossidati dal cromato e possono dare interferenza positiva se presenti in elevate quantità (eliminabile con $HgSO_4$).

Confronto tra i test BOD e COD

BOD

Strettamente legato ai processi naturali
5 giorni di tempo di analisi
Difficoltà di riproducibilità, sia intra che interlaboratorio

COD

Più scarsa relazione con i processi naturali
Rapidità di analisi
Buona riproducibilità
Può analizzare acque pesantemente inquinate

Grado di inquinamento	*BOD_5 (mg/L O_2)*
Molto pulito	< 1.0
Pulito	1.1 – 1.9
Moderatamente inquinato	2.0 – 2.9
Inquinato	3.0 – 3.9
Molto inquinato	4.0 – 10.0
Estremamente inquinato	> 10.0