

# **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**

## MIXING RATIO

Il *mixing ratio*  $C_X$  di un gas X (chiamata anche *frazione molare*) è definita come il numero di moli di X per moli di aria. E' quindi espresso in moli/moli o v/v dato che il volume occupato da una mole di gas ideale è proporzionale al numero di moli.

Le pressioni nell'atmosfera sono sufficientemente basse da non discostarsi dalla legge dei gas perfetti per oltre l'1%

Il vantaggio di questa unità di misura quello di essere **indipendente praticamente dalla pressione**. Per cui rimane costante al cambiare della densità dell'aria.

Il Mixing ratio di gas in tracce è espresso comunemente in *parti per milione in volume (ppm<sub>v</sub> o ppm)* *parti per bilione volume (ppbv o ppb)*, o *parti per trillione volume (ppt<sub>v</sub> or ppt)*; 1 ppm<sub>v</sub> = 1x10<sup>-6</sup> mol/mol, 1 ppb<sub>v</sub> = 1x10<sup>-9</sup> mol/mol, e 1 ppt<sub>v</sub> = 1x10<sup>-12</sup> mol/mol.



## MIXING RATIO

Il *mixing ratio*  $C_X$  di un gas X (chiamata anche *frazione molare*) è definita come il numero di moli di X per moli di aria. E' quindi espresso in moli/moli o v/v dato che il volume occupato da una mole di gas ideale è proporzionale al numero di moli.



Le pressioni nell'atmosfera sono sufficientemente basse da non discostarsi dalla legge dei gas perfetti per oltre l'1%

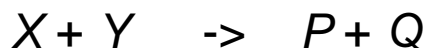
Il vantaggio di questa unità di misura quello di essere **indipendente praticamente dalla pressione**. Per cui rimane costante al cambiare della densità dell'aria.

Il Mixing ratio di gas in tracce è espresso comunemente in *parti per milione in volume (ppm<sub>v</sub> o ppm)* *parti per bilione volume (ppbv o ppb)*, o *parti per trillione volume (ppt<sub>v</sub> or ppt)*; 1 ppm<sub>v</sub> = 1x10<sup>-6</sup> mol/mol, 1 ppb<sub>v</sub> = 1x10<sup>-9</sup> mol/mol, e 1 ppt<sub>v</sub> = 1x10<sup>-12</sup> mol/mol.

## NUMBER DENSITY

La densità numerica  $n_X$  di un gas X è definita come un numero di molecole X per unità di volume di aria. E' espressa comunemente come *numero di molecole per  $cm^{-3}$* .

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



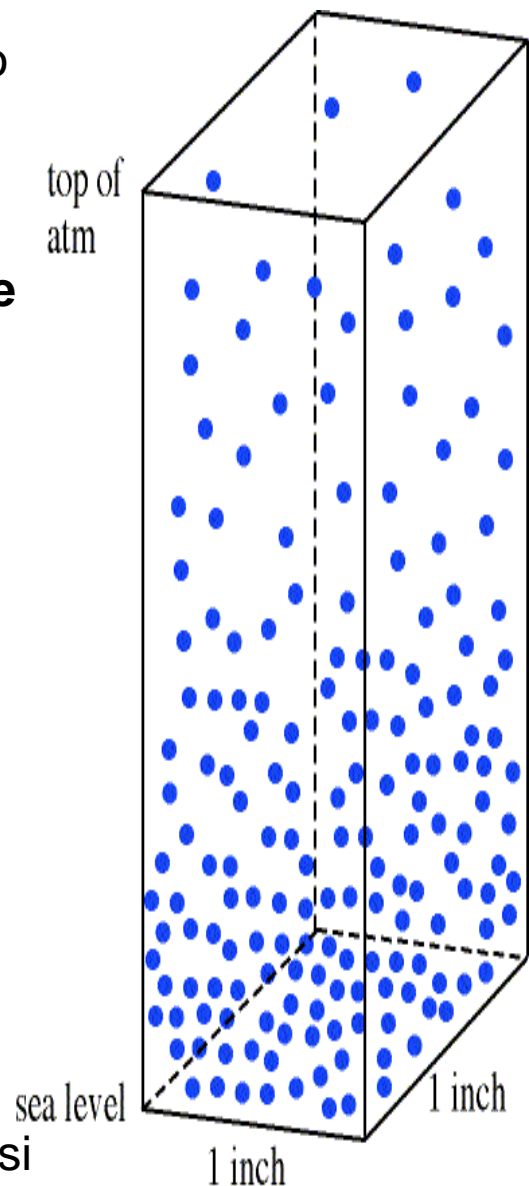
Il tasso di perdita di X sarà proporzionale alla **frequenza delle collisioni** che portano ad una reazione chimica.

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

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

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

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

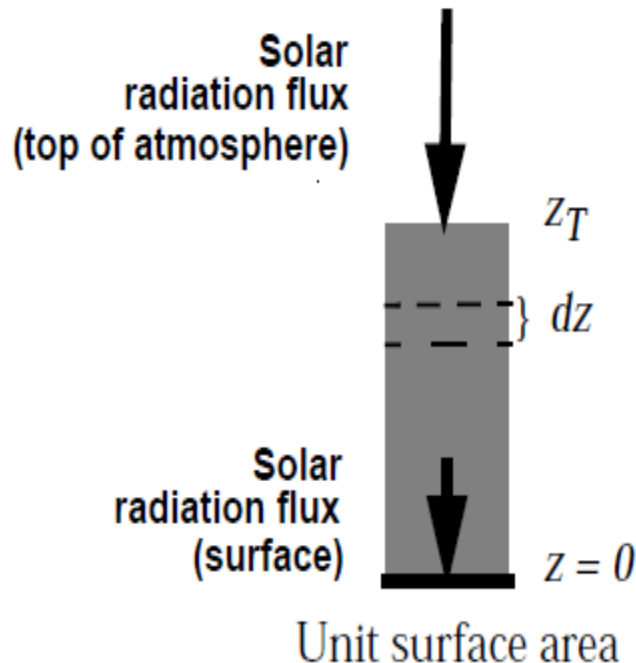


## COLONNA DI ATMOSFERA

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

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

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



$$Column = \int_0^{z_T} n_X dz .$$

L'unità di misura sarà data dal numero di molecole su area.

## Realzione tra *Mixing ratio* e *number density*

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

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

$$PV = NRT$$

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

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

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

$$n_a = AvP/RT$$

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

*Da questa equazione si evince che  $n_x$  non è conservato quando  $P$  o  $T$  cambiano.*

# Chimica della Troposfera



Ispirato 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.

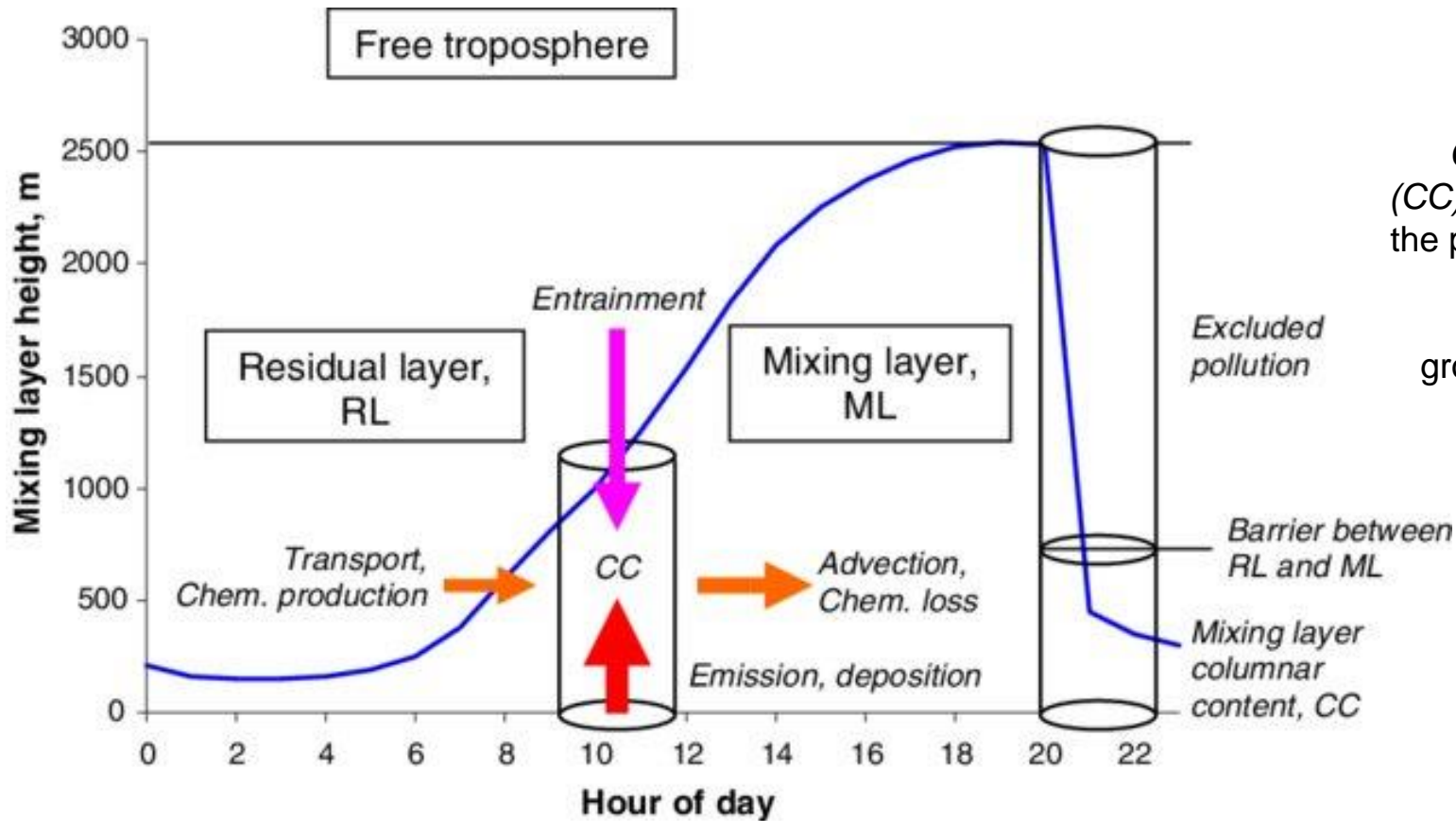


Sullo sfondo è ben visibile la cappa di smog fotochimico dal caratteristico colore dovuto alla presenza del biossido di azoto. La foto è stata scattata a Seattle (USA).

**Entrainment:** in un fluido, è il processo di inclusione, di parti che hanno un moto laminare in regioni che ne hanno uno turbolento.



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



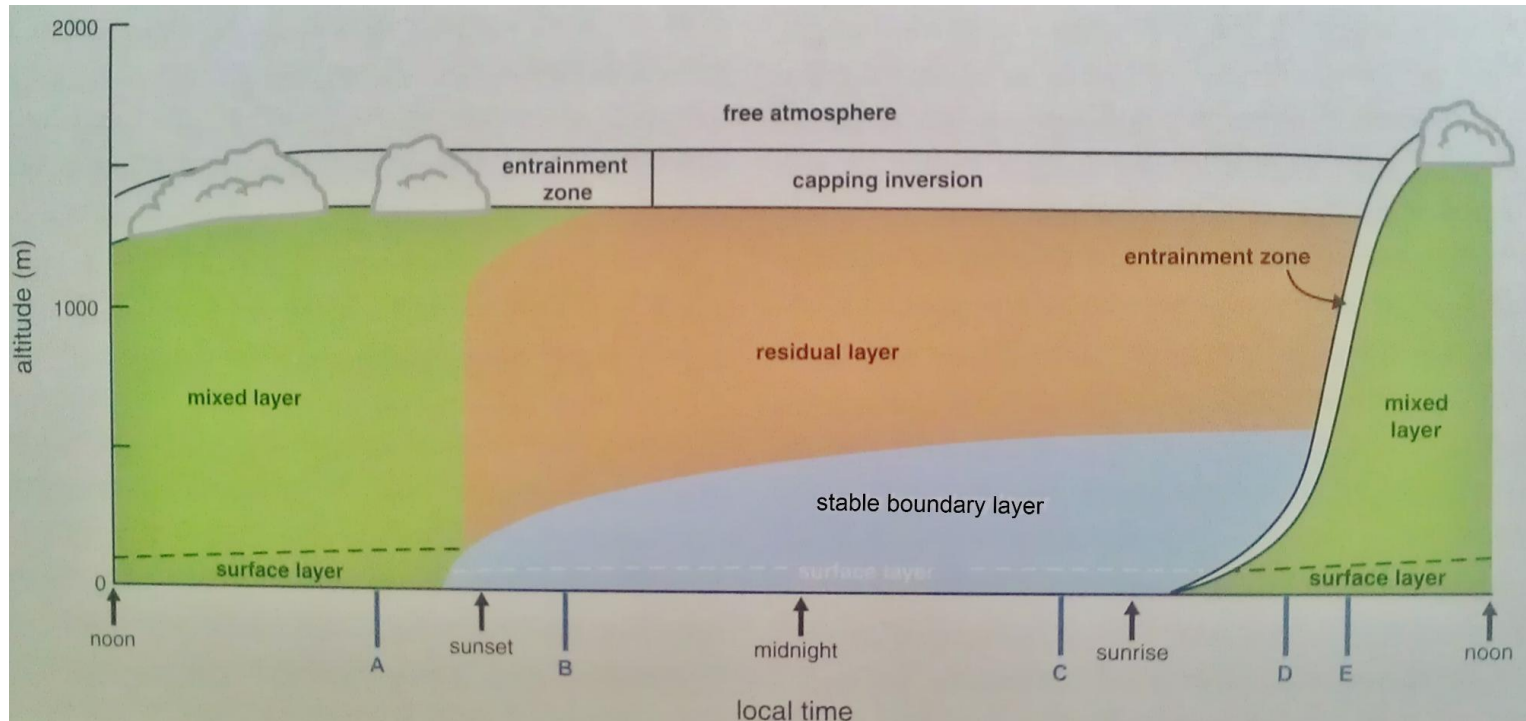
**Columnar content (CC)** can be defined as the pollutant molecules contained in an air column over 1 m<sup>2</sup> ground surface in the boundary (mixing) layer.

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

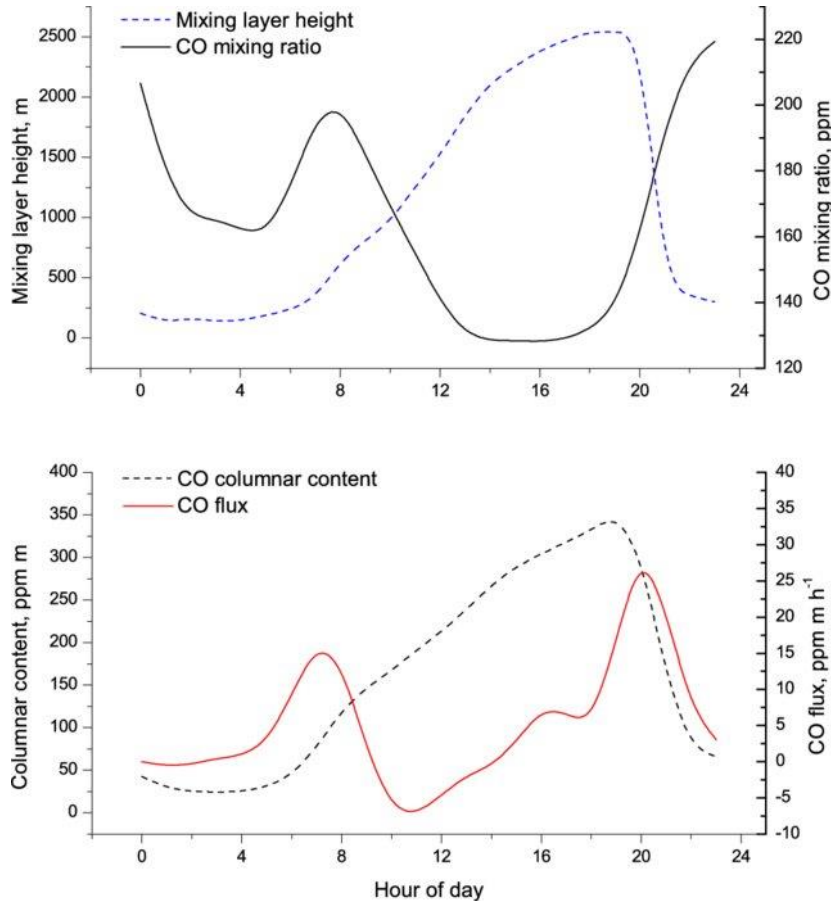
Roland B. Stull (auth.), Roland B. Stull (eds.)

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

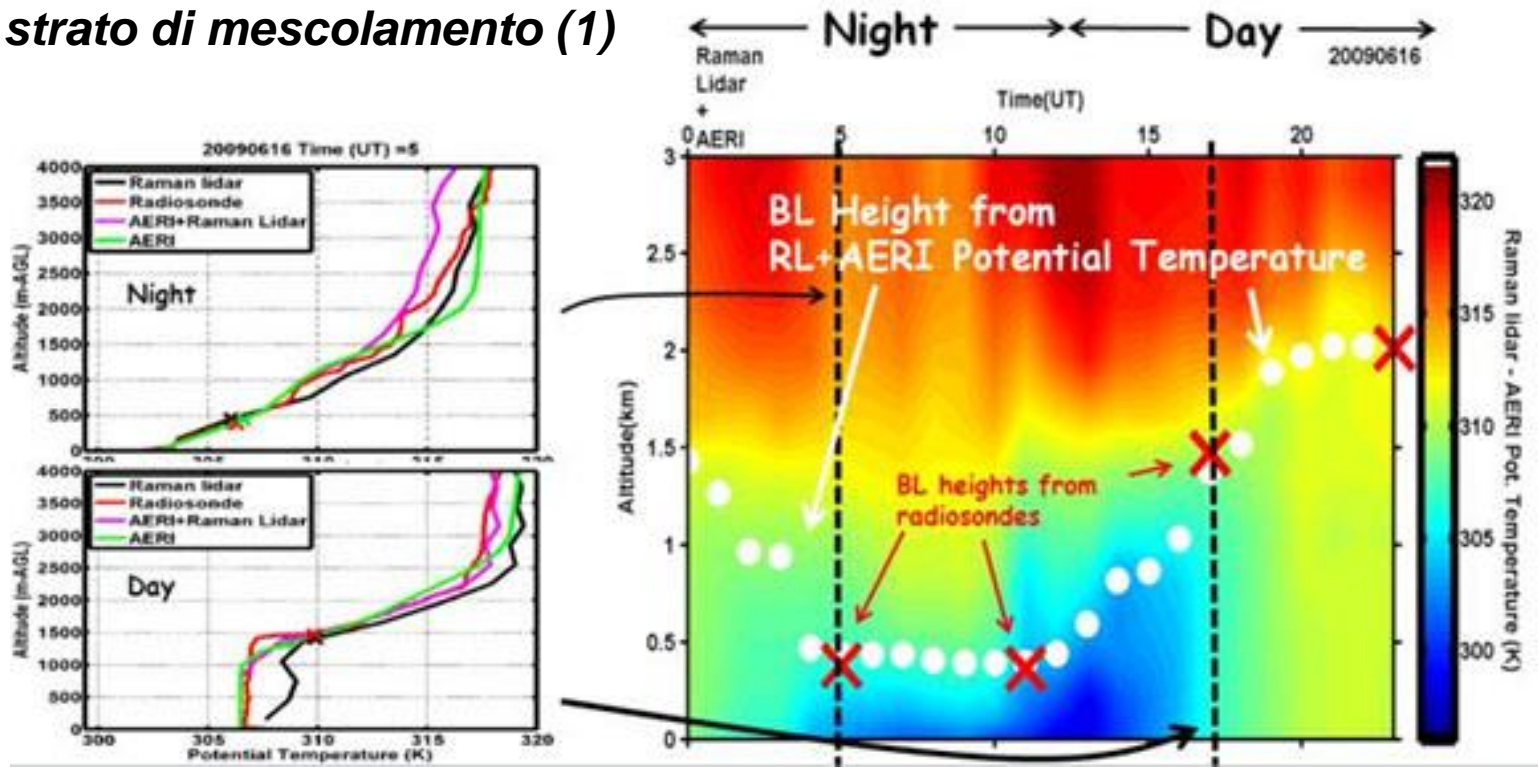
“Typical diurnal cycles (averaged weekdays) of quantities referred to in this paper. Upper panel **Mixing height** and **CO mixing ratio** on a suburban location (CSE). Lower panel Corresponding **CO columnar content** and **CO flux**. Each cycle is the diurnal average over the working days in the concerned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

# 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  **$^{222}\text{Rn}$  (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=6d9239732-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  $^{222}\text{Rn}$  e dell'isotopo  $^{220}\text{Rn}$  (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.

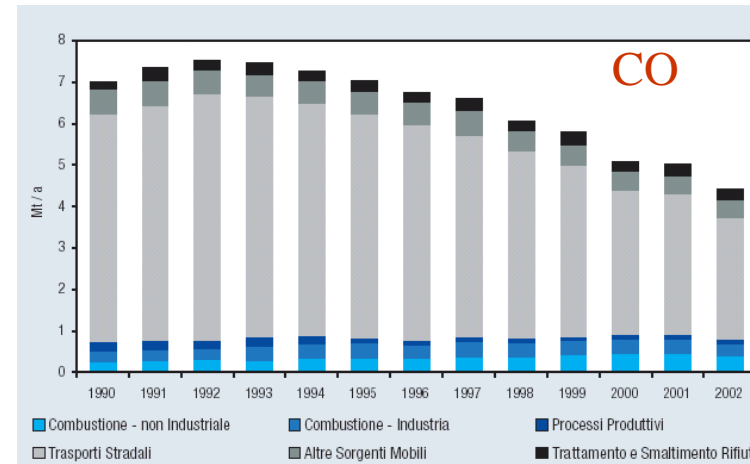
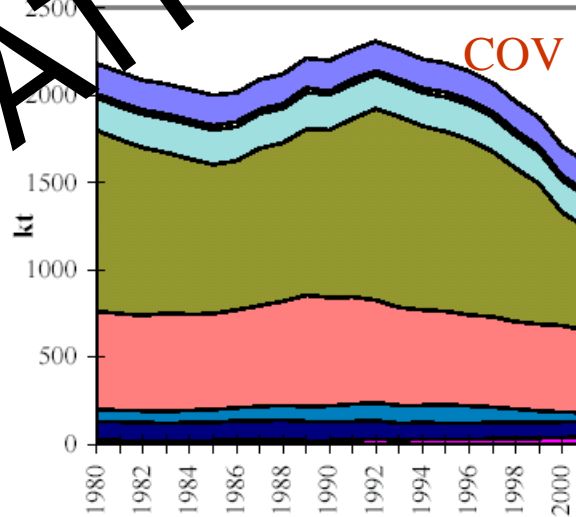
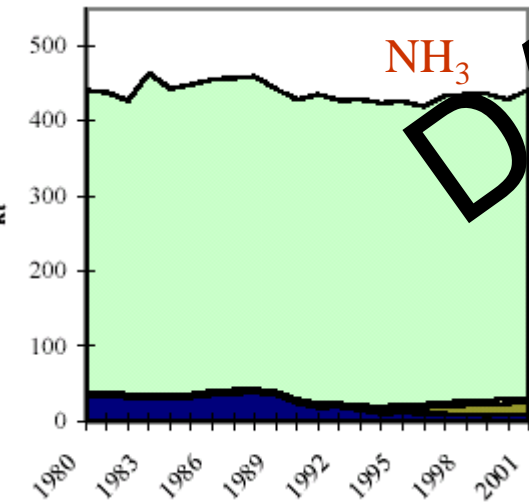
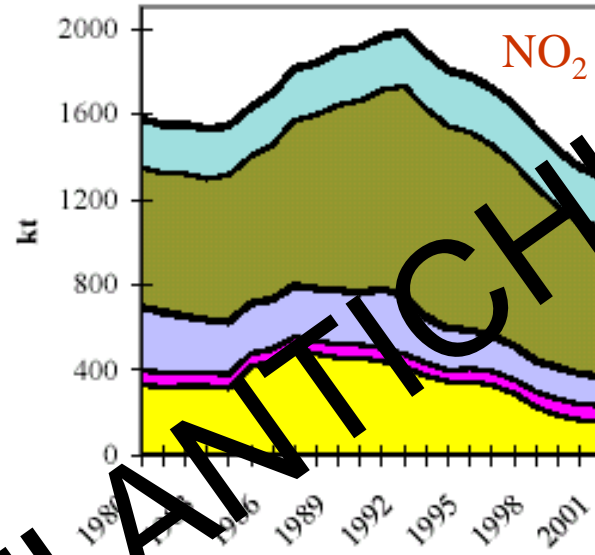
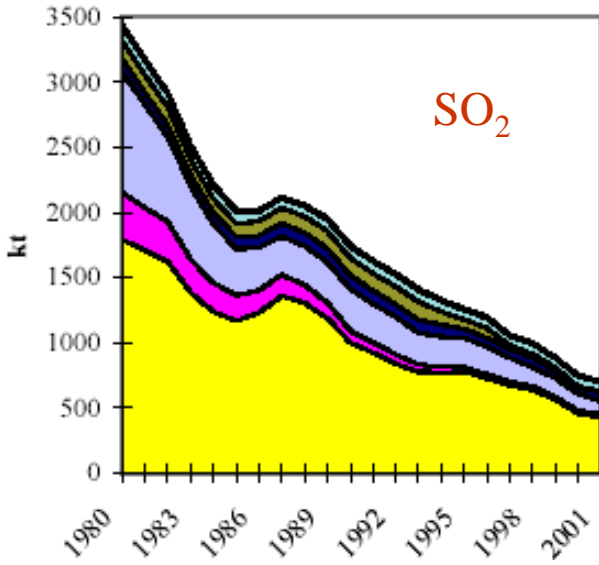
Gli effetti sulla salute possono essere di piccola entità e reversibili (come un'irritazione agli occhi) oppure debilitanti (come un aggravamento dell'asma) o anche fatali (come il cancro).

CO, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> sono quelli presenti in maggiore quantità

Altri gas inorganici: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>S, (Cl<sub>2</sub>, 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



## 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://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](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

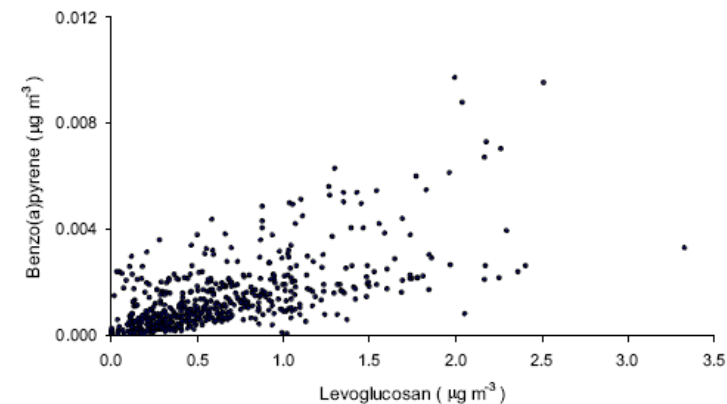
Inquinante: Bap

Marcatore: levoglucosano

[https://www.arpae.it/cms3/documenti/\\_cerca\\_doc/ecoscienza/ecoscienza2015\\_1/ES1\\_2015\\_servizio\\_combustione\\_legna.pdf](https://www.arpae.it/cms3/documenti/_cerca_doc/ecoscienza/ecoscienza2015_1/ES1_2015_servizio_combustione_legna.pdf)

	Site	PM <sub>wb</sub> (%)	OC <sub>wb</sub> (%)	EC <sub>wb</sub> (%)
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,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar, e  $\text{H}_2\text{O}$ , solo poche molecole in troposfera non reagiscono con il radicale OH:

Clorofluorocarburi (CFC's), Protossido d'azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ).

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.



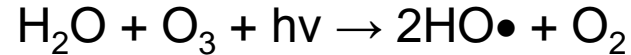
# Reattività relative degli idrocarburi e del CO con il radicale OH•

<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, $\alpha$ -pinene, 1,3-butadiene
V	< 15 min	2-metil-2-butene, 2,4-dimetil-2-butene, <i>d</i> -limonene

# Radicale ·OH nell'atmosfera

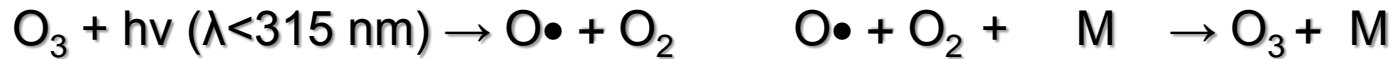
Radicale idrossilico, HO·, è il più importante intermedio di reazione dei processi chimici in atmosfera. Si forma attraverso diversi meccanismi.

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)

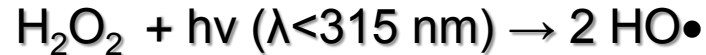
Nella troposfera relativamente non inquinata per fotolisi dell'ozono:



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.:

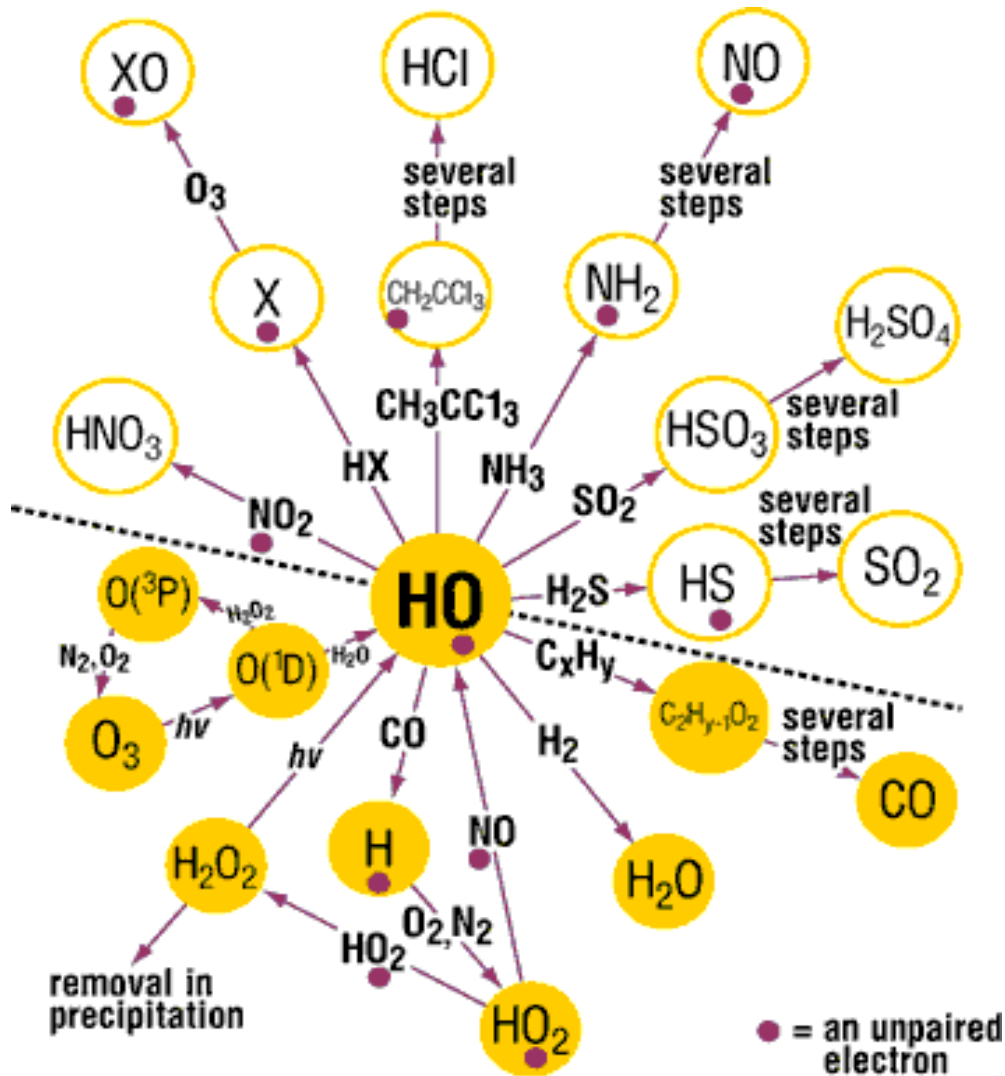


A causa della sua elevata reattività il suo tempo di vita media è meno di un secondo. Ne risulta che la concentrazione in troposfera di HO è molto bassa:  $1 \times 10^5$  a  $2 \times 10^7$  molecole  $\text{cm}^{-3}$ . A livello del mare corrisponde ad un mixing ratio of 0.01 - 1 ppt.

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'O<sub>3</sub> 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