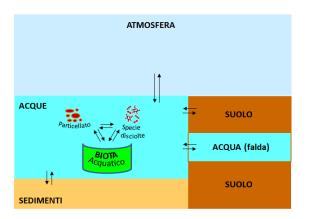
## CHIMICA AMBIENTALE

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

## Processi chimici nelle acque (2)



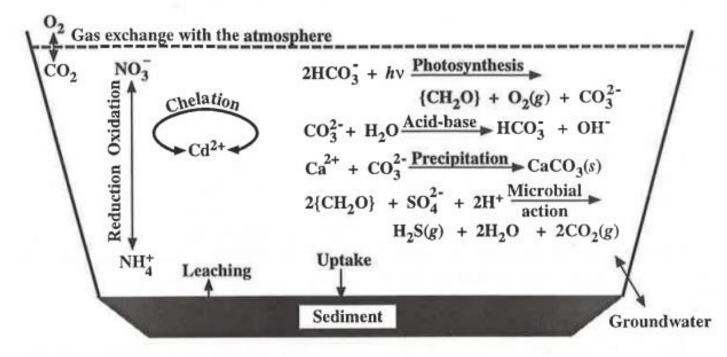
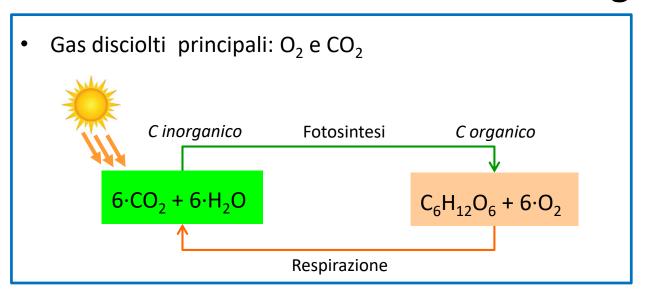
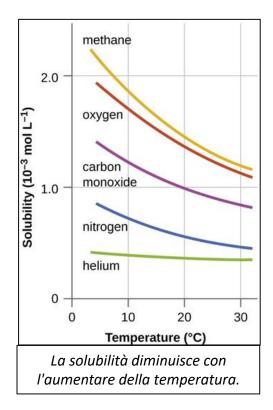


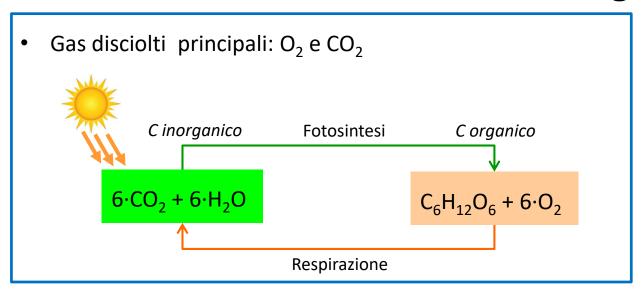
Figure 3.7. Major aquatic chemical processes.

## Presenza e solubilità dei gas in acqua





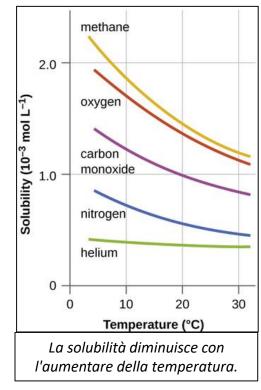
## Presenza e solubilità dei gas in acqua



La solubilità è governata dalla legge di Henry:

$$[\mathsf{Gas}_{(\mathsf{aq})}] = \mathsf{K}_{\mathsf{h}} \cdot \mathsf{P}_{\mathsf{Gas}}$$

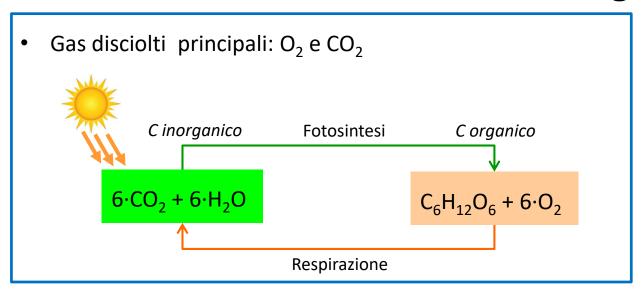
La concentrazione in acqua è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas con una costante specifica per ogni gas <u>che dipende dalla temperatura.</u>



Gas	Henry's constant at 25°C
$O_2$	0.0013
$CO_2$	0.035
$NH_3$	59
$N_2$	0.00061
$H_2$	0.00078
CH <sub>4</sub>	0.0014
$H_2S$	0.001

Unit: mol/atm·l (Perry e Chilton, 1993)

## Presenza e solubilità dei gas in acqua

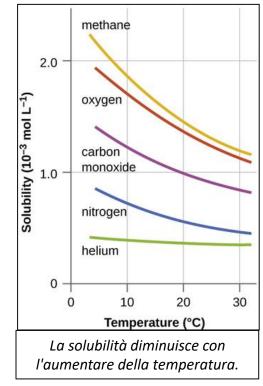


La solubilità è governata dalla legge di Henry:

$$[Gas_{(aq)}] = K_h \cdot P_{Gas}$$

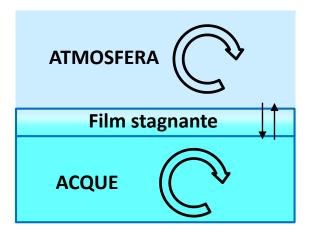
La concentrazione in acqua è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas con una costante specifica per ogni gas che dipende dalla temperatura.

- In genere la solubilità diminuisce all'aumentare della forza ionica (effetto salting out);
- La solubilità dipende dal pH per: CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>.



Gas	Henry's constant at 25°C	
$O_2$	0.0013	
$CO_2$	0.035	
$NH_3$	59	
$N_2$	0.00061	
$H_2$	0.00078	
$\mathrm{CH_{4}}$	0.0014	
$H_2S$	0.001	
Unit: mo	Unit: mol/atm·l (Perry e Chilton, 1993)	

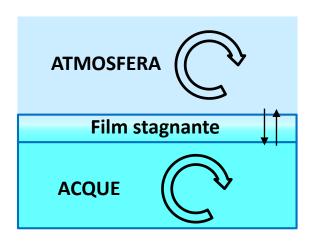
- In situazioni in cui non è raggiunto l'equilibrio, la **velocità di scambio** di gas alla superficie aria-bacino, può essere stimata dal **modello cinetico del comportamento del gas**;
- ➤ Il modello più comunemente usato è il modello dello strato sottile;
- In questo modello, si ipotizza che uno strato sottile di acqua stagnante agisca da barriera allo scambio di gas all'interfaccia aria-acqua.

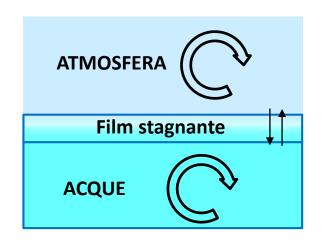


- In situazioni in cui non è raggiunto l'equilibrio, la **velocità di scambio** di gas alla superficie aria-bacino, può essere stimata dal **modello cinetico del comportamento del gas**;
- ➤ Il modello più comunemente usato è il modello dello strato sottile;
- In questo modello, si ipotizza che uno strato sottile di acqua stagnante agisca da barriera allo scambio di gas all'interfaccia aria-acqua.

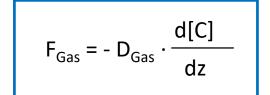
#### Si assume che:

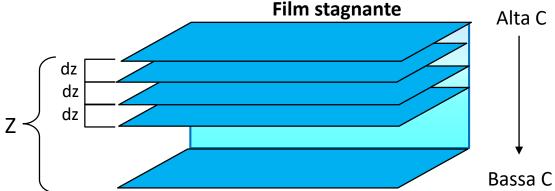
- l'atmosfera al di sopra dello strato sottile e l'acqua al di sotto di esso, siano ben miscelate;
- la parte superiore del film sia in equilibrio gassoso con l'atmosfera soprastante;
- la parte inferiore del film contenga la stessa concentrazione di gas delle acque rimescolate sottostanti.





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 (segno "meno" nella formula).





 $F_{Gas}$  = flusso netto di molecole di gas per unità di area per unità di tempo (mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)

 $D_{Gas}$  = coefficiente di diffusività molecolare (m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>)

C = concentrazione (mol  $\cdot$  m<sup>-3</sup>)

d[C]/dz = gradiente di concentrazione nel film stagnante

Z = spessore totale del film (m)

Il flusso diffusivo netto di un gas dipende da diversi fattori:

Differenza di concentrazione (ΔC): maggiore è la differenza tra la superficie e il fondo dello strato sottile stagnante, maggiore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua;



Il flusso diffusivo netto di un gas dipende da diversi fattori:

> Differenza di concentrazione (ΔC): maggiore è la differenza tra la superficie e il fondo dello strato sottile stagnante, maggiore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua;

> Spessore del film: maggiore è lo spessore minore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua (lo spessore dello strato sottile stagnante varia da 10 a 60 μm, aumenta se alla superficie dell'acqua sono presenti microstrati di SOM con dimensioni variabili da 50 a 100 μm);



Il flusso diffusivo netto di un gas dipende da diversi fattori:

Differenza di concentrazione ( $\Delta C$ ): maggiore è la differenza tra la superficie e il fondo dello strato sottile stagnante, maggiore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua;



Spessore del film: maggiore è lo spessore minore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua (lo spessore dello strato sottile stagnante varia da 10 a 60 µm, aumenta se alla superficie dell'acqua

sono presenti microstrati di DOM con dimensioni variabili da 50 a 100 μm);



Coefficienti di diffusività molecolare: aumentano all'aumentare della temperatura e al diminuire della massa molecolare (questo comporta un aumento dei flussi di gas all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare). > D<sub>Gas</sub>

> T; < MM

TABLE 6.3 Molecular Diffusivity Coefficients of Various Gases in Seawater

Gas	Molecular Weight,	Diffusion Coefficient (× 10 <sup>-5</sup> cm²/s)	
	(g/mol)	0°C 24°C	24°C
H,	2	2.0	4.9
He	4	3.0	5.8
Ne	20	1.4	2.8
N <sub>2</sub>	28	1.1	2.1
$O_2$	32	1.2	2.3
AΓ	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.

Il flusso diffusivo netto di un gas dipende da diversi fattori:

Differenza di concentrazione ( $\Delta C$ ): maggiore è la differenza tra la superficie e il fondo dello strato sottile stagnante, maggiore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua;



Spessore del film: maggiore è lo spessore minore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua (lo spessore dello strato sottile stagnante varia da 10 a 60 µm, aumenta se alla superficie dell'acqua

sono presenti microstrati di DOM con dimensioni variabili da 50 a 100 μm);



> F<sub>Gas</sub>

Coefficienti di diffusività molecolare: aumentano all'aumentare della temperatura e al diminuire della massa molecolare (questo comporta un aumento dei flussi di gas all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare). > D<sub>Gas</sub>

> T; < MM

TABLE 6.3 Molecular Diffusivity Coefficients of Various Gases in Seawater

	Molecular Weight,	Diffusion Coefficient (× 10 <sup>-5</sup> cm²/s)	
Gas	(g/mol)	0°C	24°C
H <sub>2</sub>	2	2.0	4.9
He	4	3.0	5.8
Ne	20	1.4	2.8
N,	28	1.1	2.1
$O_2$	32	1.2	2.3
AΓ	40	.8	1.5
$CO_2$	44	1.0	1.9
Rn	222	.7	1.4

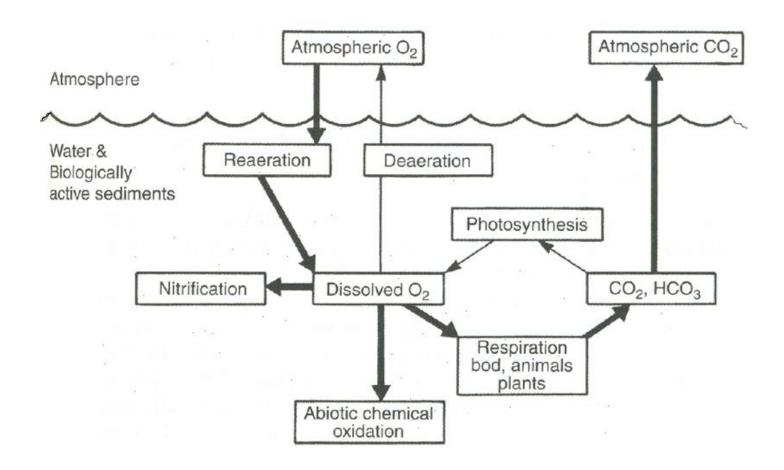
Source: From Chemical Oceanography. W. S. Broecker, copyright © 1974 by Harcourt, Brace, and Jovanovich Publishers. Orlando, FL, p. 127. Reprinted by permission. See Broecker and Peng (1982), p. 119. for data sources.

## Diffusività turbolenta

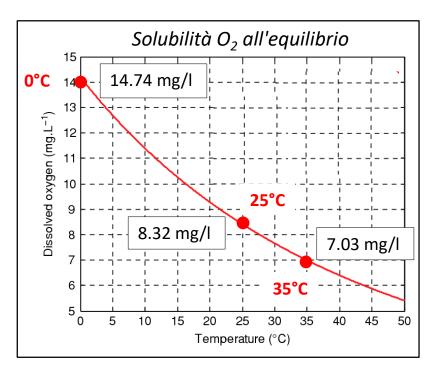
- □ I coefficienti di diffusività molecolare variano 1x10<sup>-5</sup> a 4x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, <u>le costanti di</u>
  diffusività turbolenta variano in grandezza da 1 a 100 cm<sup>2</sup>/s;
- ☐ in presenza di turbolenza verticale, come nell'acqua al di sotto del film stagnante, il trasporto dovuto al rimescolamento supera di molto quello dovuto a diffusione molecolare;

### Diffusività turbolenta

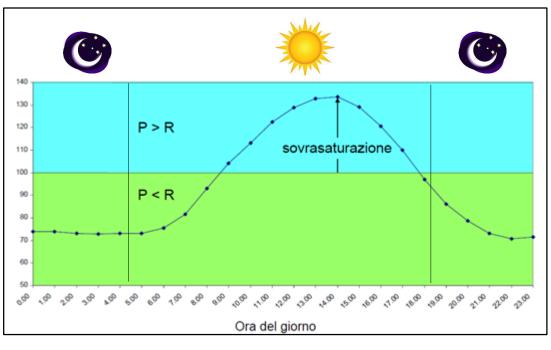
□ I coefficienti di diffusività molecolare variano 1x10<sup>-5</sup> a 4x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, <u>le costanti di</u> diffusività turbolenta variano in grandezza da 1 a 100 cm<sup>2</sup>/s; in presenza di turbolenza verticale, come nell'acqua al di sotto del film stagnante, il trasporto dovuto al rimescolamento supera di molto quello dovuto a diffusione molecolare; ☐ la <u>diffusione molecolare</u> è un meccanismo di trasporto <u>significativo</u> solo in condizioni di stagnazione; quando la <u>turbolenza verticale è forte</u>, si <u>riduce</u> 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.

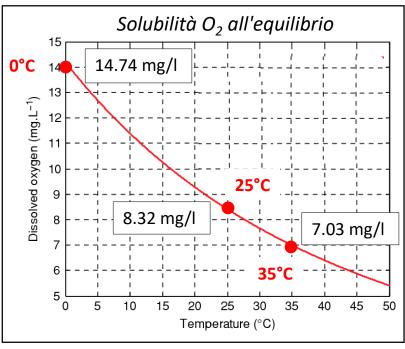


La maggior parte deriva dall'atmosfera, perciò è fondamentale la possibilità dell'acqua di entrare in contatto con l'atmosfera.



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

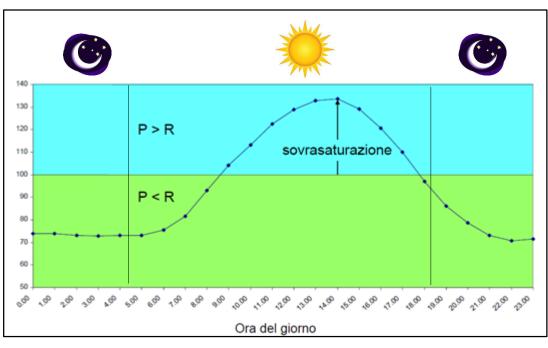


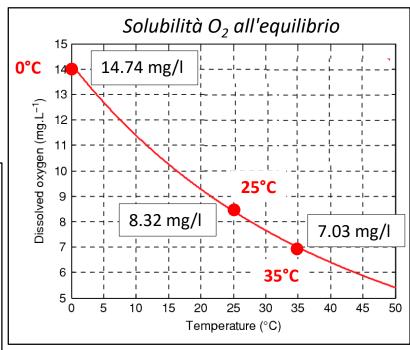


P = Fotosintesi (Produzione ossigeno per fotosintesi)

R = Respirazione (Consumo di ossigeno)

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





P = Fotosintesi (Produzione ossigeno per fotosintesi)

R = Respirazione (Consumo di ossigeno)

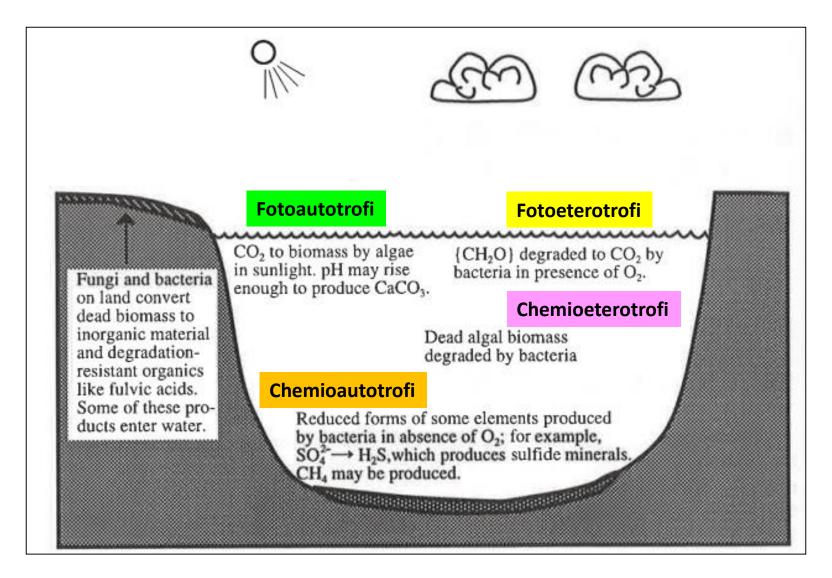
La concentrazione di O<sub>2</sub> disciolto dipende:

- dalla cinetica dello scambio all'interfaccia acqua-atmosfera;
- dal suo consumo in processi di degradazione della materia organica;
- > dal processo di fotosintesi.

## Classificazione dei microorganismi

Fonte di energia Fonte di carbonio	Chimica	Fotochimica (luce)
Carbonio organico	Chemioeterotrofi Funghi e protozoi, molti batteri. Usano il materiale organico sia come fonte di energia che di carbonio	Fotoeterotrofi  Pochi batteri specializzati nell'utilizzare la luce come fonte di energia, ma sono dipendenti dal materiale organico per produrre biomassa
Carbonio inorganico (CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> -)	Chemioautotrofi  Usano CO <sub>2</sub> per produrre biomassa e ossidano sostanze come H <sub>2</sub> (Pseudomonas), NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Nitrosomonas), S (Thiobacillus) per ottenere energia	Fotoautotrofi Alghe, cianobatteri ("alga bluverde"), batteri fotosintetici che usano la luce per convertire CO <sub>2</sub> (o HCO <sub>3</sub> -) in biomassa.

## Microorganismi nelle acque



{CH<sub>2</sub>O} = composti organici

## Metabolismo batterico

La principale distinzione tra batteri risiede nell'accettore terminale nella catena di trasporto degli elettroni originata quando i batteri generano energia ossidando i nutrienti.

ACCETTORE DI ELETTRONI	Prodotto finale	NOME DEL PROCESSO
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	RESPIRAZIONE AEROBIA
NO <sub>3</sub> -	NO <sub>2</sub> -, NH <sub>3</sub> or N <sub>2</sub>	RESPIRAZIONE ANAEROBIA: denitrificazione (Bacillus, Pseudomonas)
SO <sub>4</sub> =	S or H <sub>2</sub> S	RESPIRAZIONE ANAEROBIA : riduzione solfati (Desulfovibrio)
fumarato	succinato H-C-H	RESPIRAZIONE ANAEROBIA : con accettore organico di e- (E.Coli)
CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	METANOGENESI (Archea)

### Reazioni redox mediate da batteri

## Sequenza ossidativa in presenza di eccesso di O<sub>2</sub>.

- Respirazione aerobica
- Ossidazione dei solfuri
- Nitrificazione
- Ossidazione del Fe(II)
- Ossidazione di Mn(II)

## Sequenza ossidativa in presenza di eccesso di materiale organico:

- Respirazione aerobica
- Denitrificazione
- Riduzione dei nitrati
- Fermentazione
- Riduzione dei solfati
- Fermentazione metanica
- Fissazione dell'azoto

Principal Microbially Mediated Oxidation and Reduction Reactions	
Oxidation	$pE^0(w)^a$
(1) $\frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{4}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+(w) + e^-$	-8.20
(1a) $\frac{1}{2}HCOO^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}H^+(w) + e^-$	-8.73
(1b) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}HCOO^- + \frac{3}{2}H^*(w) + e^-$	-7.68
(1c) $\frac{1}{2}$ CH <sub>3</sub> OH $\leftrightarrow \frac{1}{2}$ {CH <sub>2</sub> O} + H*(w) + e <sup>-</sup>	-3.01
(1d) $\frac{1}{2}$ CH <sub>4</sub> (g) + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow \frac{1}{2}$ CH <sub>3</sub> OH + H*(w) + e <sup>-</sup>	-2.88
(2) $\frac{1}{8}$ HS <sup>-</sup> + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow \frac{1}{8}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + $\frac{1}{8}$ H <sup>+</sup> (w) + e <sup>-</sup>	-3.75
(3) $\frac{1}{8}NH_{4}^{+} + \frac{3}{8}H_{2}O \leftrightarrow \frac{1}{8}NO_{3}^{-} + \frac{5}{4}H^{+}(w) + e^{-}$	+6.16
$(4)^a \text{ FeCO}_3(s) + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOOH}(s) + \text{HCO}_3^-(1 \times 10^{-3}) + 2\text{H}^+(w) + e^-$	-1.67
$(5)^{a} \frac{1}{2} MnCO_{3}(s) + H_{2}O \leftrightarrow \frac{1}{2} MnO_{2} + \frac{1}{2} HCO_{3}^{-}(1 \times 10^{-3}) + \frac{3}{2} H^{+}(w) + e^{-}$	-8.5
Reduction	
(A) $\frac{1}{4}O_2(g) + H^*(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2O$	+13.75
(B) $\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^*(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{10}N_2 + \frac{3}{5}H_2O$	+12.65
(C) $\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$	+6.15
(D) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^*(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH$	-3.01
(E) $\frac{1}{8}SO_4^2 + \frac{9}{8}H^*(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	-3.75
(F) $\frac{1}{8}CO_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$	-4.13
(G) $\frac{1}{6}N_2 + \frac{4}{3}H^*(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{3}NH_4^*$	-4.68
Sequence of Microbial Mediation	

Model 1: Excess of organic material (water initially contains O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2</sup>-, and HCO<sub>3</sub>). Examples: Hypolimnion of a eutrophic lake, sediments, sewage treatment plant digester.

Process	Combination	$pE^0(w)^b$	$\Delta G^0(w)$ , kcal
Oxic respiration	(1) + (A)	21.95	-29.9
Denitrification	(1) + (B)	20.85	-28.4
Nitrate reduction	(1) + (C)	14.36	-19.6
Fermentation <sup>c</sup>	(1b) + (D)	4.67	-6.4
Sulfate reduction	(1) + (E)	4.45	-5.9
Methane fermentation	(1) + (F)	4.07	-5.6
N-fixation	(1) + (G)	3.52	-4.8

Model 2: Excess O<sub>2</sub> (water initially contains organic matter, SH<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub>, and possibly Fe(II) and Mn(II)). Examples: Oxic waste treatment, self-purification in streams, epilimnion of lake.

Process	Combination	$pE^0(w)^b$	$\Delta G^0(w)$ , kcal
Oxic respiration	(A) + (1)	21.95	-29.9
Sulfide oxidation	(A) + (2)	17.50	-23.8
Nitrification	(A) + (3)	7.59	-10.3
Iron(II) oxidation <sup>d</sup>	(A) + (4)	15.42	21.0
Manganese(II) oxidation <sup>d</sup>	(A) + (5)	5.75	-7.2

- 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.

$${CH_2O} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + altri prodotti$$

A 25°C l'acqua contiene 8.32 mg/l di  $\rm O_2$ 

7.8 mg di materia organica consumano circa 8.3 mg di  ${\rm O_2}$ 

- 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.

$${CH_2O} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + altri prodotti$$

A 25°C l'acqua contiene 8.32 mg/l di  $\rm O_2$ 

7.8 mg di materia organica consumano circa 8.3 mg di  ${\rm O_2}$ 

- 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.

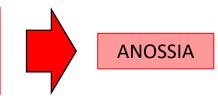
$${CH_2O} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + altri prodotti$$

A 25°C l'acqua contiene 8.32 mg/l di O<sub>2</sub>

7.8 mg di materia organica consumano circa 8.3 mg di O<sub>2</sub>



L'immissione anche di una piccola quantità di effluente contaminato può influire pesantemente sulla qualità dell'acqua



- 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.

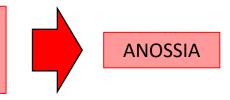
$${CH_2O} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + altri prodotti$$

A 25°C l'acqua contiene 8.32 mg/l di O<sub>2</sub>

7.8 mg di materia organica consumano circa 8.3 mg di  ${\rm O_2}$ 



L'immissione anche di una piccola quantità di effluente contaminato può influire pesantemente sulla qualità dell'acqua

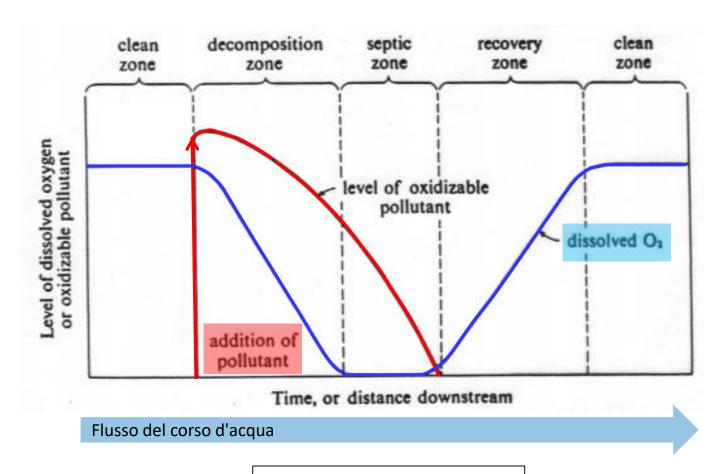


Inoltre ci sono anche batteri che consumano ossigeno per la trasformazione di sali inorganici



$$NH_4^+ \xrightarrow{O_2} NO_2^- \xrightarrow{Nitrobacter} NO_3^-$$

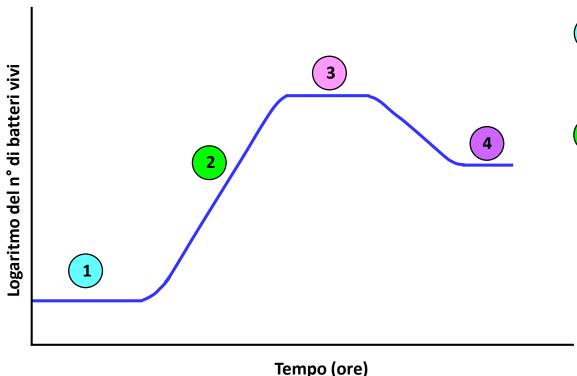
# Effetti dell'aggiunta di inquinanti ossidabili sulla concentrazione di O<sub>2</sub>



#### Valori tipici do O<sub>2</sub> disciolto:

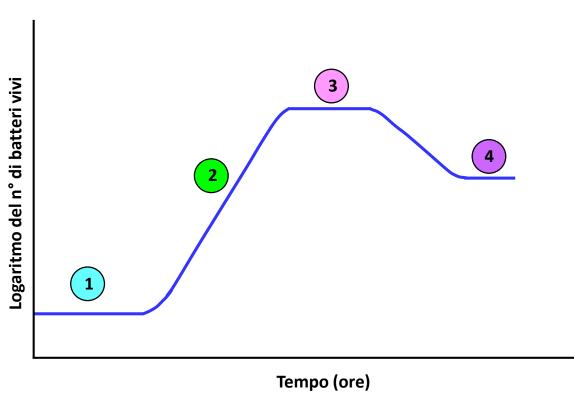
- fiume pulito: 8 12 mg/l
- fiume inquinato: 4 8 mg/l
- depuratore 1 2 mg/l

# Effetti dell'aggiunta di inquinanti ossidabili sulla carica batterica



- 1 FASE DI LATENZA (lag): fase di adattamento dei microrganismi al mezzo di coltura, 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

## Effetti dell'aggiunta di inquinanti ossidabili sulla carica batterica



- 1 FASE DI LATENZA (lag): fase di adattamento dei microrganismi al mezzo di coltura, la velocità di crescita è zero;
- **PASE ESPONENZIALE (log):** fase in cui i batteri si accrescono alla velocità massima. Il numero di batteri raddoppia ad intervalli regolari di tempo
- 3- FASE STAZIONARIA: la mancanza di nutrienti e l'accumulo di metaboliti tossici rallentano la crescita fino ad azzerarla. Il numero di microrganismi è costante.

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

## Disponibilità di ossigeno nelle acque

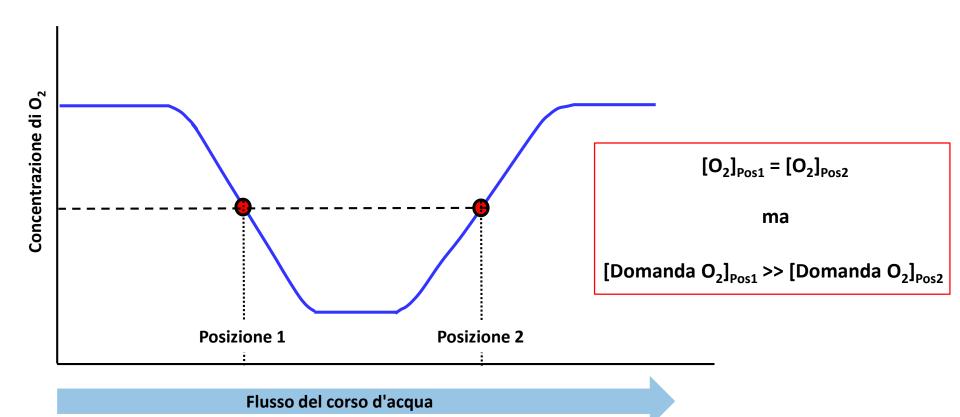
Per monitorare la disponibilità di O<sub>2</sub> delle acque, utile allo sviluppo della vita acquatica ed alla prevenzione della formazione di gas ridotti, vengono usati due tipi di determinazione:

- ✓ misurazione della concentrazione di O₂ 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'O₂ nel corpo d'acqua (domanda di ossigeno, utile per avere un'idea più globale dello stato di salute).

## Disponibilità di ossigeno nelle acque

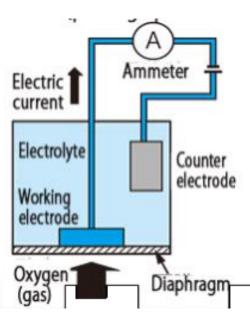
Per monitorare la disponibilità di O<sub>2</sub> delle acque, utile allo sviluppo della vita acquatica ed alla prevenzione della formazione di gas ridotti, vengono usati due tipi di determinazione:

- ✓ misurazione della concentrazione di O₂ 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'O₂ nel corpo d'acqua (domanda di ossigeno, utile per avere un'idea più globale dello stato di salute).



## O<sub>2</sub> disciolto - Determinazione amperometrica

- L'O<sub>2</sub> disciolto passa attraverso una membrana e si riduce al catodo polarizzato di una cella elettrolitica
- 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<sub>2</sub> attraverso la membrana, è amplificato e l'intensità è proporzionale all'attività dell'O<sub>2</sub> 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  $\pm$  0.1 mg/L).



## O<sub>2</sub> disciolto - metodo 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.

$$2 \cdot Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2 \cdot MnO(OH)_2$$

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

## O<sub>2</sub> disciolto - metodo 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.

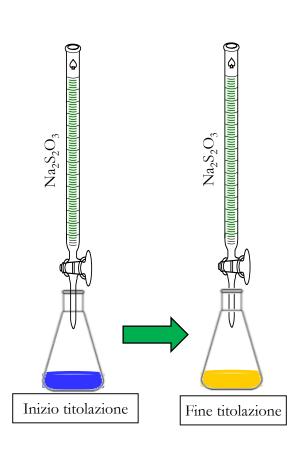
$$2 \cdot Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2 \cdot MnO(OH)_2$$

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

- Lo iodio liberato 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

$$I_2 + 2 \cdot S_2 O_3^{2-} \longrightarrow 2 \cdot I^- + S_4 O_6^{2-}$$

Il risultato viene espresso come mg/l di O<sub>2</sub>



- Il saggio del BOD esprime la quantità di O<sub>2</sub> necessaria per **l'ossidazione biochimica** delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso
- E' una misura indiretta del contenuto di sostanza biodegradabile, (prevalentemente organica e composti azotati) misurando il consumo di O<sub>2</sub> (mg/l) che viene effettuato da parte di batteri aerobici nella loro attività di ossidazione degradativa
- I <u>batteri sono già presenti nel campione</u> oppure, se si tratta di scarichi industriali, sono da inoculare e acclimatare.

- Il saggio del BOD esprime la quantità di O<sub>2</sub> necessaria per **l'ossidazione biochimica** delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso
- E' una misura indiretta del contenuto di sostanza biodegradabile, (prevalentemente organica e composti azotati) misurando il consumo di O<sub>2</sub> (mg/l) che viene effettuato da parte di batteri aerobici nella loro attività di ossidazione degradativa
- I <u>batteri sono già presenti nel campione</u> oppure, se si tratta di scarichi industriali, sono da inoculare e acclimatare.

#### 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<sub>2</sub> presente nelle acque (processi generalmente solo chimici)

Si basa sulla determinazione di **O**<sub>2</sub> **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  $O_2$ .

$$\{CH_2O\} + O_2 \xrightarrow{microrganismi} CO_2 + H_2O + altri prodotti$$

#### Interferenze positive

Sono date da tutte quelle sostanze che vengono ossidate chimicamente dall'O<sub>2</sub> 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

dell'attività dei microrganismi.

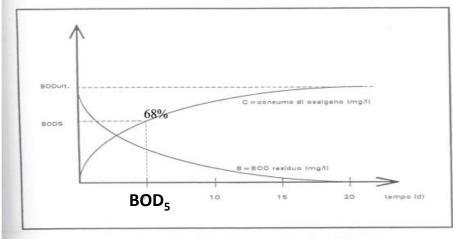


Fig. 7 Andamento del BOD residuo (B) e del consumo di ossigeno (C), nel tempo

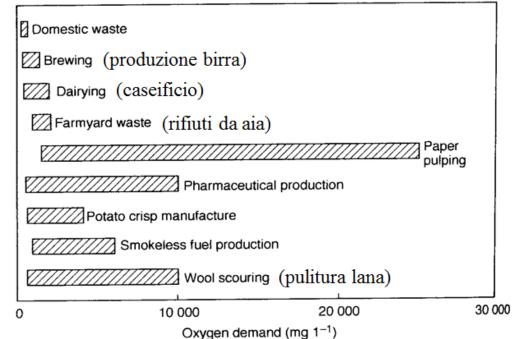
Per un'acqua non inquinata è dell'ordine di pochi mg/l.

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

Per un'acqua non inquinata è dell'ordine di pochi mg/l.

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

Molti effluenti apparentemente innocui possiedono un valore elevato di BOD.



## **COD** (Chemical Oxygen Demand)

- Il saggio del COD esprime la quantità di ossidante chimico necessaria per l'ossidazione chimica delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso
- E' una misura indiretta del contenuto di sostanza organica (anche non biodegradabile) e inorganica misurando il consumo di ossidante chimico (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) necessario per l'ossidazione.

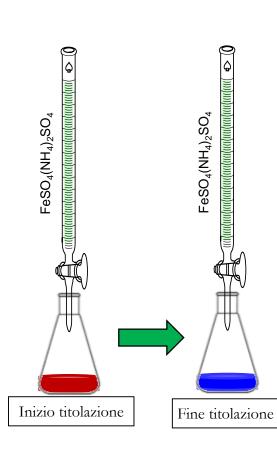
$$\{CH_2O\} + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{Ag_2SO_4} CO_2 + H_2O + Cr^{3+} + altri prodotti$$

## **COD (Chemical Oxygen Demand)**

- Il saggio del COD esprime la quantità di ossidante chimico necessaria per l'ossidazione chimica delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso
- E' una misura indiretta del contenuto di sostanza organica (anche non biodegradabile) e inorganica misurando il consumo di ossidante chimico (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) necessario per l'ossidazione.

$$\{CH_2O\} + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{Ag_2SO_4} CO_2 + H_2O + Cr^{3+} + altri prodotti$$

- Al campione viene aggiunta una quantità nota di K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;
- A reazione avvenuta **si titola il K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in eccesso** con una soluzione di  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$  (solfato ferroso ammonico sale di Mohr) e indicatore ferroina;
- La differenza tra la quantità iniziale e finale di denota la quantità di O<sub>2</sub>
  "consumabile" con rapporto 1:1.5 per K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/O<sub>2</sub>.



## **COD (Chemical Oxygen Demand)**

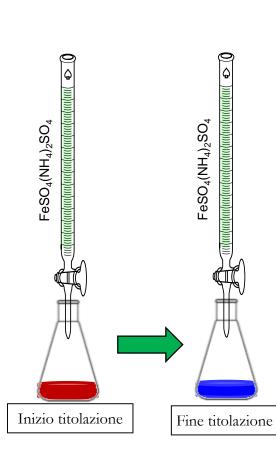
- Il saggio del COD esprime la quantità di ossidante chimico necessaria per l'ossidazione chimica delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso
- E' una misura indiretta del contenuto di sostanza organica (anche non biodegradabile) e inorganica misurando il consumo di ossidante chimico (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) necessario per l'ossidazione.

$$\{CH_2O\} + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{Ag_2SO_4} CO_2 + H_2O + Cr^{3+} + altri prodotti$$

- Al campione viene aggiunta una quantità nota di K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;
- A reazione avvenuta **si titola il K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in eccesso** con una soluzione di  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$  (solfato ferroso ammonico sale di Mohr) e indicatore ferroina;
- La differenza tra la quantità iniziale e finale di denota la quantità di O<sub>2</sub>
   "consumabile" con rapporto 1:1.5 per K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/O<sub>2</sub>.

<u>Metodo alternativo</u> per la determinazione del  $K_2Cr_2O_7$  in eccesso (analisi spettrofotometrica): "*Procedura di misurazione per la determinazione della Richiesta Chimica di Ossigeno (COD) mediante test in cuvetta: Metodo 5135*" (ISPRA)

https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/manuali-e-linee-guida/procedura-di-misurazione-per-ladeterminazione-della-richiesta-chimica-di-ossigeno-cod-mediante-test-in-cuvetta-metodo-5135



## COD (Chemical Oxygen Demand) (2)

#### Interferenze

- Non tutte le sostanze organiche vengono ossidate in maniera completa dal bicromato di potassio.
- L'impiego di Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> come catalizzatore aumenta la resa di reazione, ma alcuni composti (benzene e congeneri, IPA, 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 (**si elimina con aggiunta di HgSO**<sub>α</sub>).

$$Cl^{-} \xrightarrow{Hg_2SO_4} [HgCl_4]^{2^{-}}$$

Reazione di complessazione che sottrae i cloruri dalla possibile reattività con il dicromato:

$$6 \cdot \text{Cl}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \cdot \text{H}^+ \longrightarrow 3 \cdot \text{Cl}_2 + 2 \cdot \text{Cr}^{3+} + 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

## 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

## Ciclo biogeochimico dell'ossigeno

