

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

DAD : https://corsi.units.it/didattica-a-distanza?description=&field_docenti_modulo_value=barbieri+pierluigi

AA 2020/2021 ASPETTI PROFESSIONALI DI CHIMICA APPLICATA

21/04 La professione regolamentata del chimico, l'esame di stato, il codice deontologico - **Pierluigi Barbieri**

28/04 Seminario di **Alan Tonon**, chimico consulente industriale, ore 16.30

05/05 Seminario di **Sara Carmela Briguglio**, chimico SC Laboratorio Unico ARPA FVG ore 16.30

12/05 Seminario di **Ivano Battaglia**, chimico proprietario PMI ore 16.30

14/05 Seminario di **Stefano Tapparelli**, chimico, direttore impianto Kemira Italia, San Giorgio di Nogaro, ore 16.30

19/05 Seminario di A. Massi Pavan su energia solare fotovoltaica ore 14

04/06 Seminario di **Franco Sergo**, dottore commercialista – Società e libera professione - consulente aziendale ore 16.30

26/05 Seminario di **Jessica Biasizzo**, dirigente chimico di ASUFC

09/06 Seminario con **Antonella Canelli** («Gli strumenti economici di RA FVG a supporto delle professioni»)

18/06 Seminario di **Francesco Addobbati**, chimico consulente (formazione - sicurezza amianto) aziendale

Processi chimici nelle acque (2)

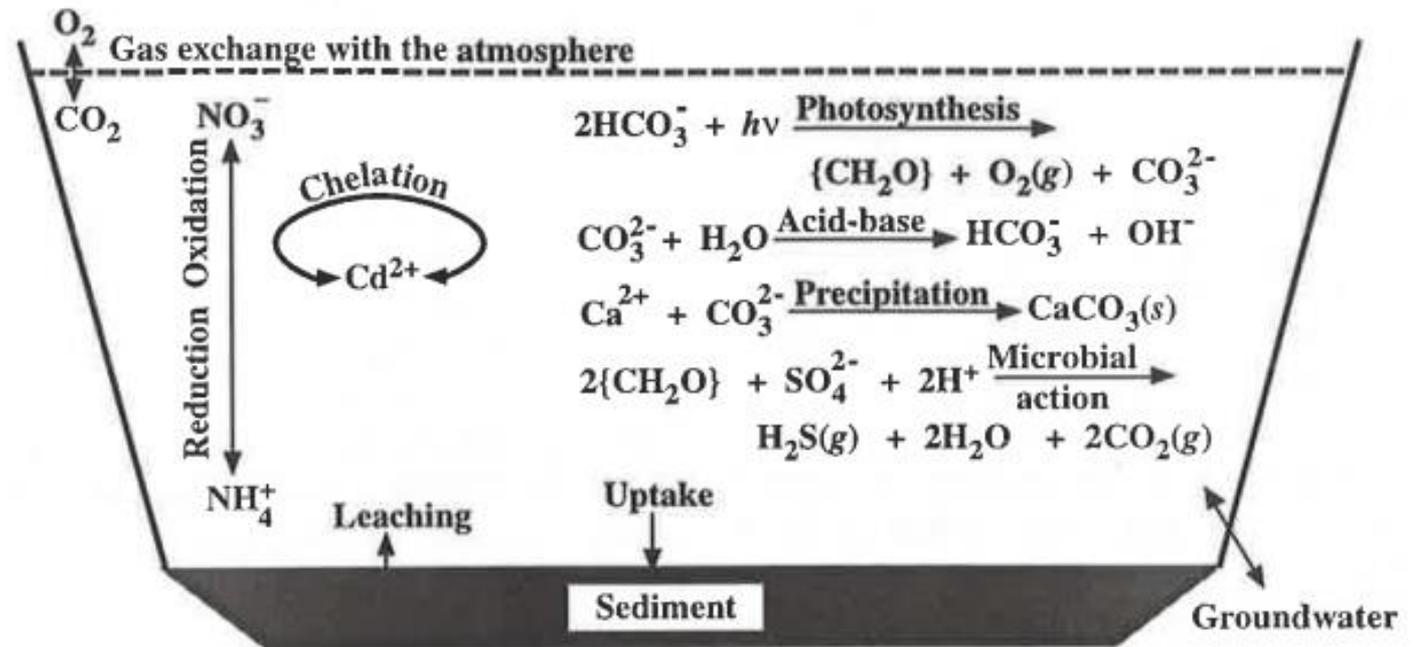
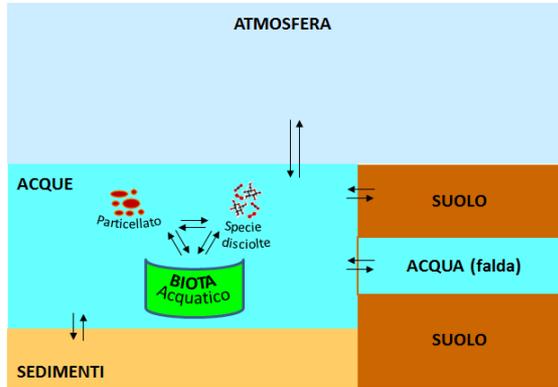
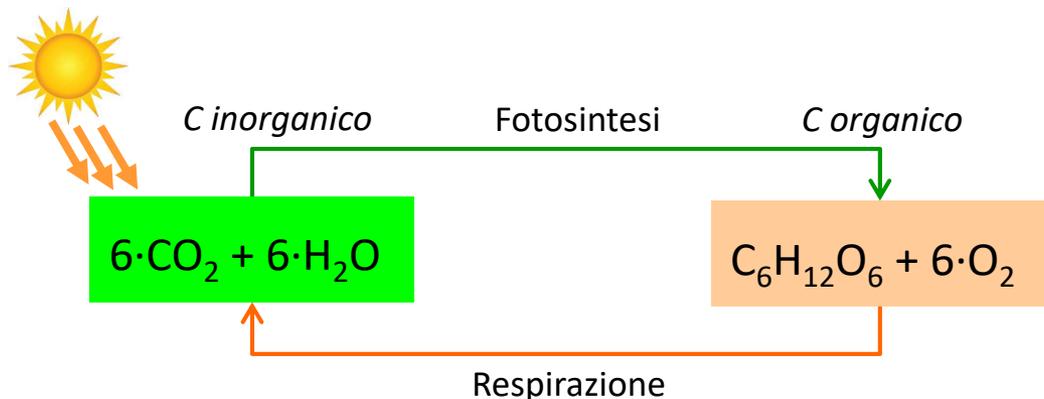


Figure 3.7. Major aquatic chemical processes.

Presenza e solubilità dei gas in acqua

- Gas disciolti principali: O₂ e CO₂

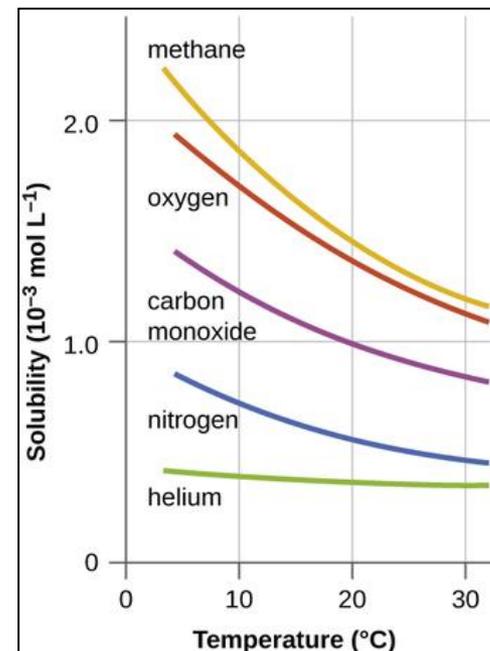


- La solubilità è governata dalla legge di Henry:

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

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: CO₂, NH₃, SO₂.



La solubilità diminuisce con l'aumentare della temperatura.

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 ₄	0.0014
H ₂ S	0.001

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

Scambio di gas con l'atmosfera: modello dello strato sottile

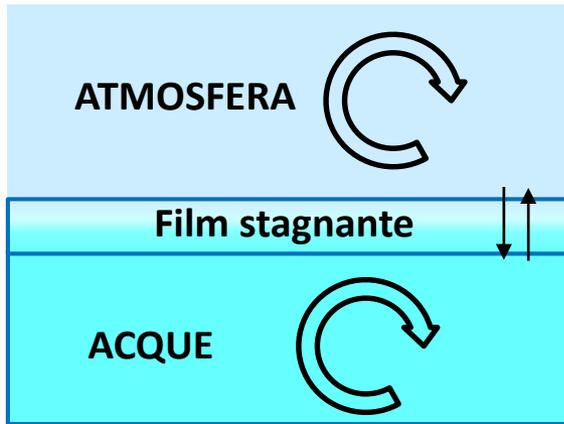
- In situazioni in cui non è raggiunto l'equilibrio, la **velocità di scambio** di gas alla superficie aria-bacino, può essere stimata dal **modello cinetico del comportamento del gas**;
- Il modello più comunemente usato è il **modello dello strato sottile**;
- In questo **modello**, si ipotizza che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

Si 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.

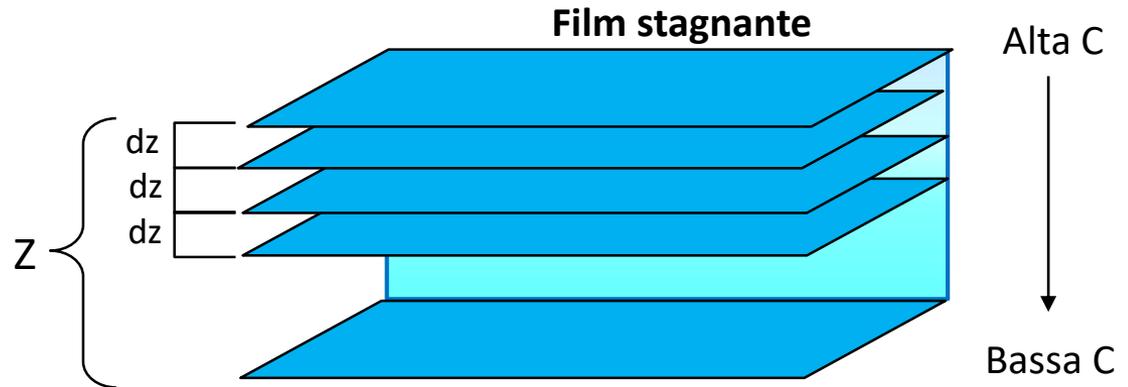


Scambio di gas con l'atmosfera: modello dello strato sottile (2)



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).

$$F_{\text{Gas}} = - D_{\text{Gas}} \cdot \frac{d[C]}{dz}$$



F_{Gas} = flusso netto di molecole di gas per unità di area per unità di tempo ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

D_{Gas} = coefficiente di diffusività molecolare ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C = concentrazione ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

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

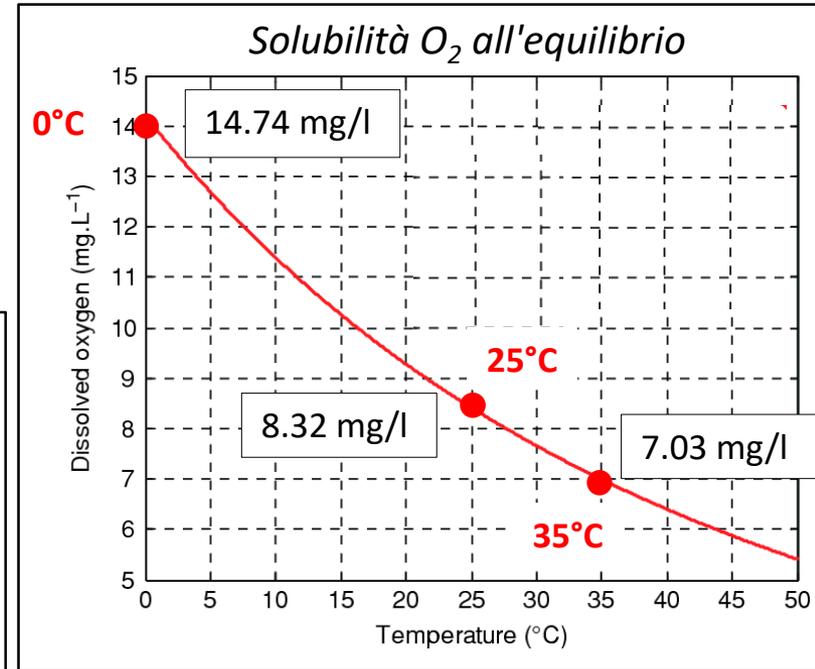
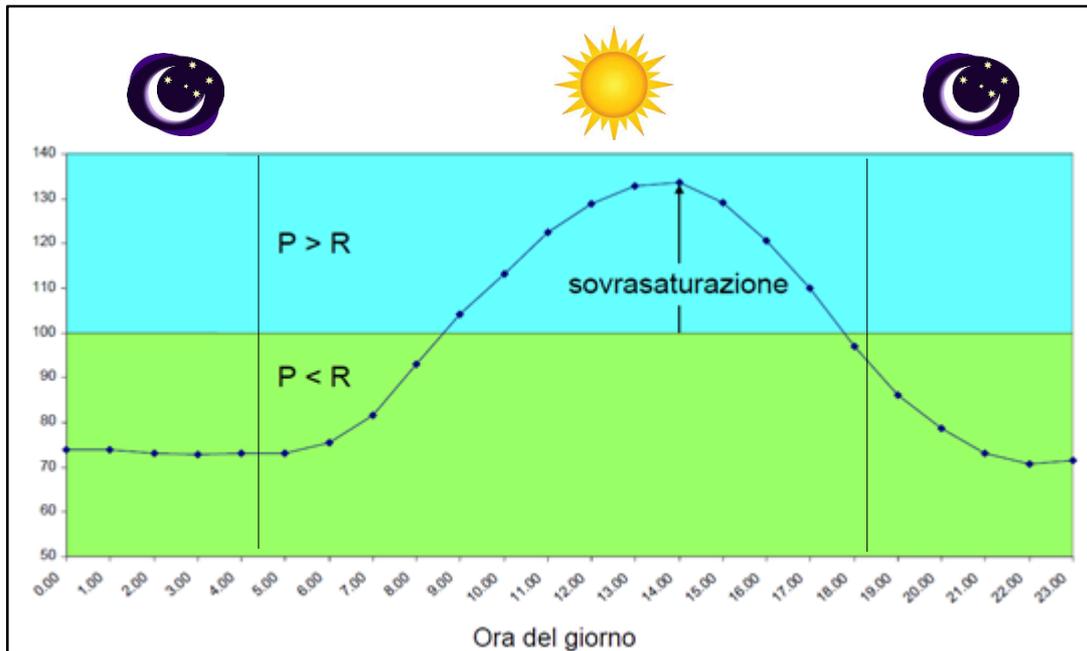
Z = spessore totale del film (m)

Diffusività turbolenta

- ❑ I coefficienti di diffusività molecolare variano 1×10^{-5} a 4×10^{-5} cm^2/s , le costanti di diffusività turbolenta variano in grandezza da 1 a 100 cm^2/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 diffusione molecolare è un meccanismo di trasporto significativo solo in condizioni di stagnazione;
- ❑ 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.

Ossigeno in acqua

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)

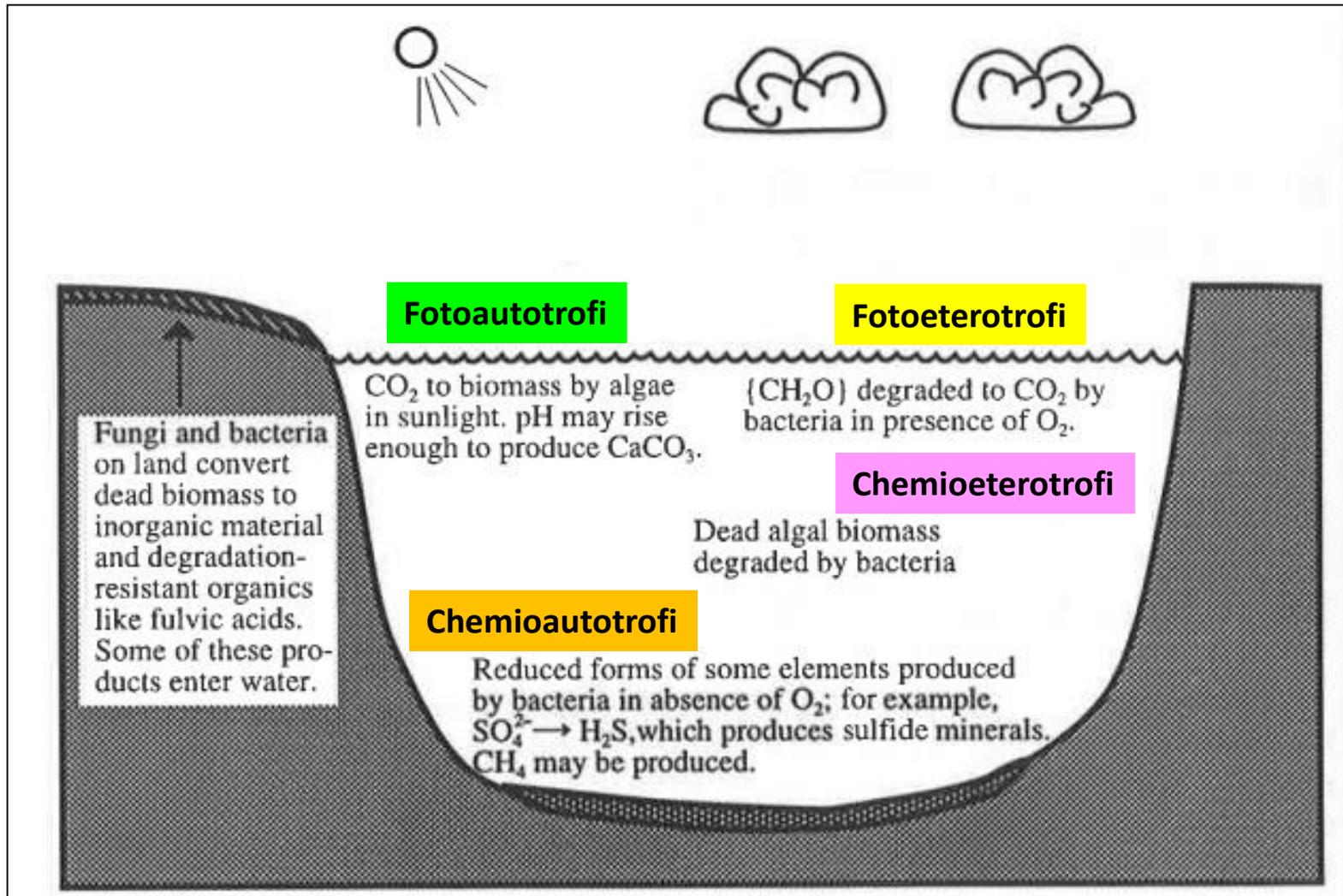
La concentrazione di O₂ disciolto dipende:

- 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	Chemoeterotrofi 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 (CO₂, HCO₃⁻)	Chemoautotrofi Usano CO ₂ per produrre biomassa e ossidano sostanze come H ₂ (<i>Pseudomonas</i>), NH ₄ ⁺ (<i>Nitrosomonas</i>), S (<i>Thiobacillus</i>) per ottenere energia	Fotoautotrofi Alghie, cianobatteri ("alga blu-verde"), batteri fotosintetici che usano la luce per convertire CO ₂ (o HCO ₃ ⁻) in biomassa.

Microorganismi nelle acque



{CH₂O} = composti organici

Reazioni redox mediate da batteri

Sequenza ossidativa in presenza di eccesso di O₂:

- 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) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}HCOO^- + \frac{1}{2}H^+(w) + e^-$	-7.68
(1c) $\frac{1}{2}CH_3OH \leftrightarrow \frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^+(w) + e^-$	-3.01
(1d) $\frac{1}{2}CH_4(g) + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH + H^+(w) + e^-$	-2.88
(2) $\frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{1}{8}H^+(w) + e^-$	-3.75
(3) $\frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{1}{8}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{8}NO_3^- + \frac{1}{4}H^+(w) + e^-$	+6.16
(4) ^a $FeCO_3(s) + 2H_2O \leftrightarrow FeOOH(s) + HCO_3^-(1 \times 10^{-3}) + 2H^+(w) + e^-$	-1.67
(5) ^a $\frac{1}{2}MnCO_3(s) + H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}MnO_2 + \frac{1}{2}HCO_3^-(1 \times 10^{-3}) + \frac{1}{2}H^+(w) + e^-$	-8.5
Reduction	
(A) $\frac{1}{4}O_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2O$	+13.75
(B) $\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{1}{5}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{10}N_2 + \frac{3}{5}H_2O$	+12.65
(C) $\frac{1}{6}NO_3^- + \frac{1}{4}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{6}NH_4^+ + \frac{1}{8}H_2O$	+6.15
(D) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH$	-3.01
(E) $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{1}{8}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	-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) $\frac{1}{6}N_2 + \frac{1}{3}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{3}NH_4^+$	-4.68

Sequence of Microbial Mediation

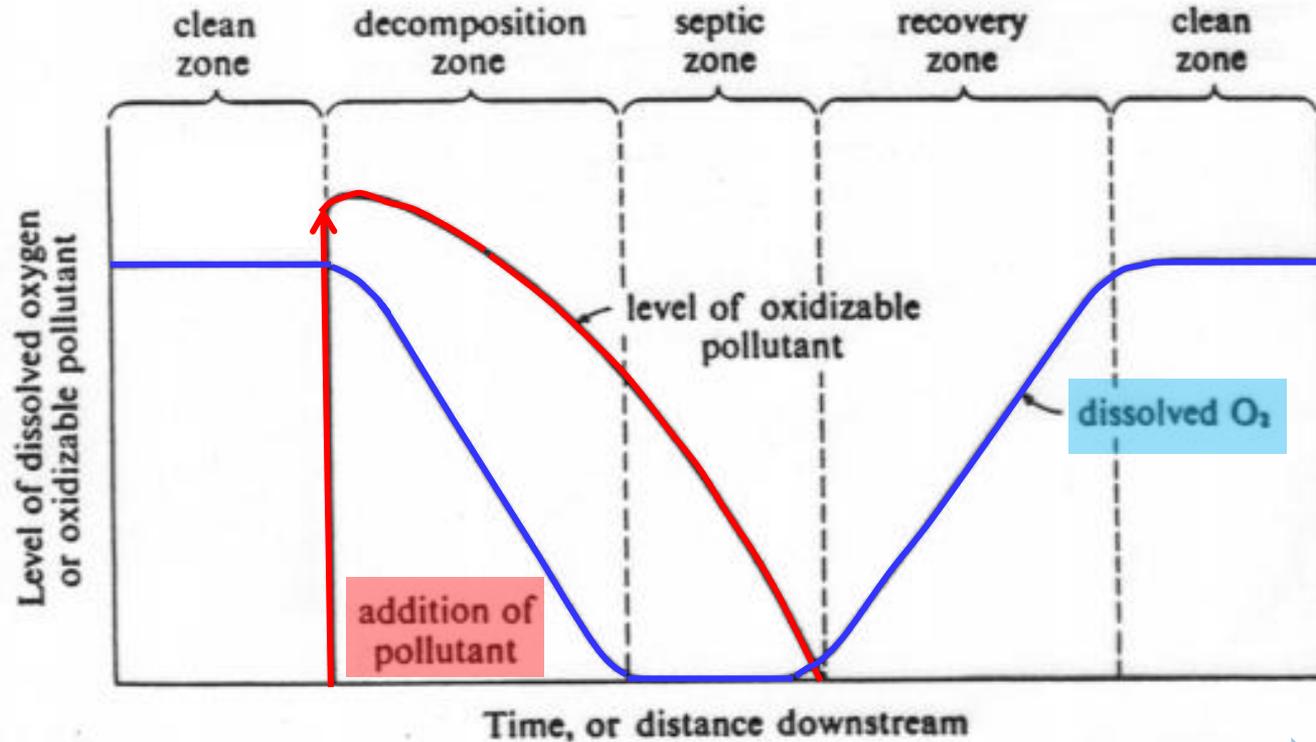
Model 1: Excess of organic material (water initially contains O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻, and HCO₃⁻). Examples: Hypolimnion of a eutrophic lake, sediments, sewage treatment plant digester.

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 ^c	(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 O₂ (water initially contains organic matter, SH⁻, NH₄⁺, 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 ^d	(A) + (4)	15.42	21.0
Manganese(II) oxidation ^d	(A) + (5)	5.75	-7.2

Effetti dell'aggiunta di inquinanti ossidabili sulla concentrazione di O₂

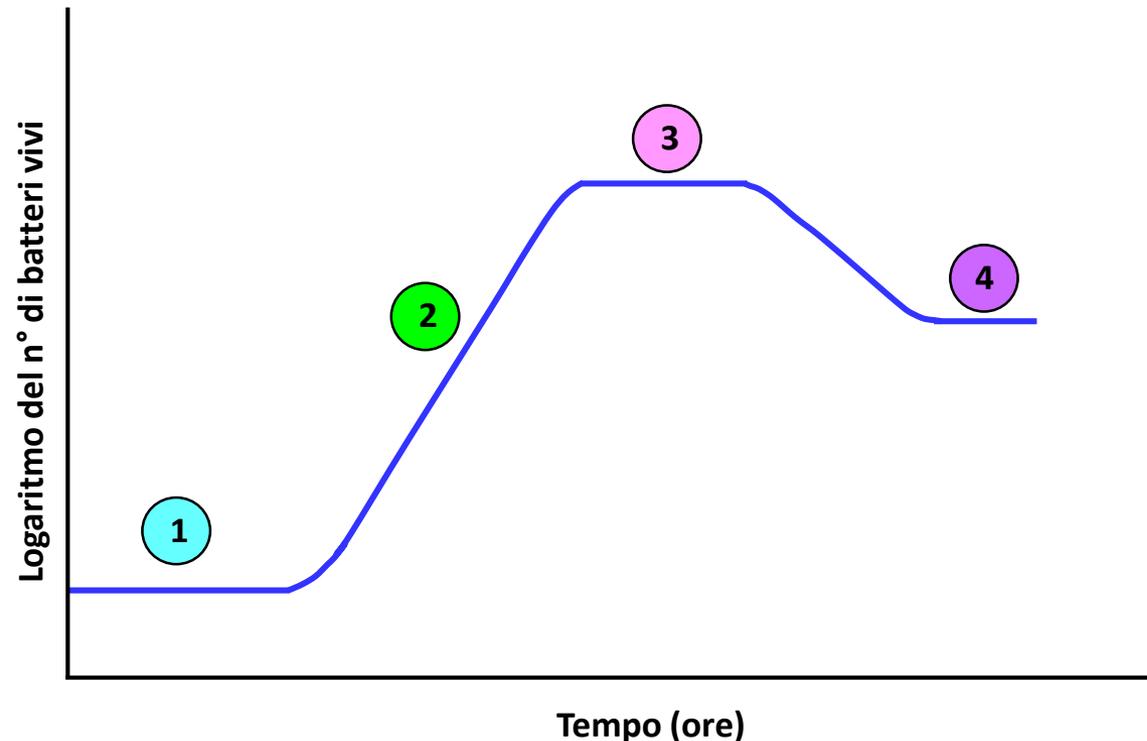


Flusso del corso d'acqua

Valori tipici do O₂ 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

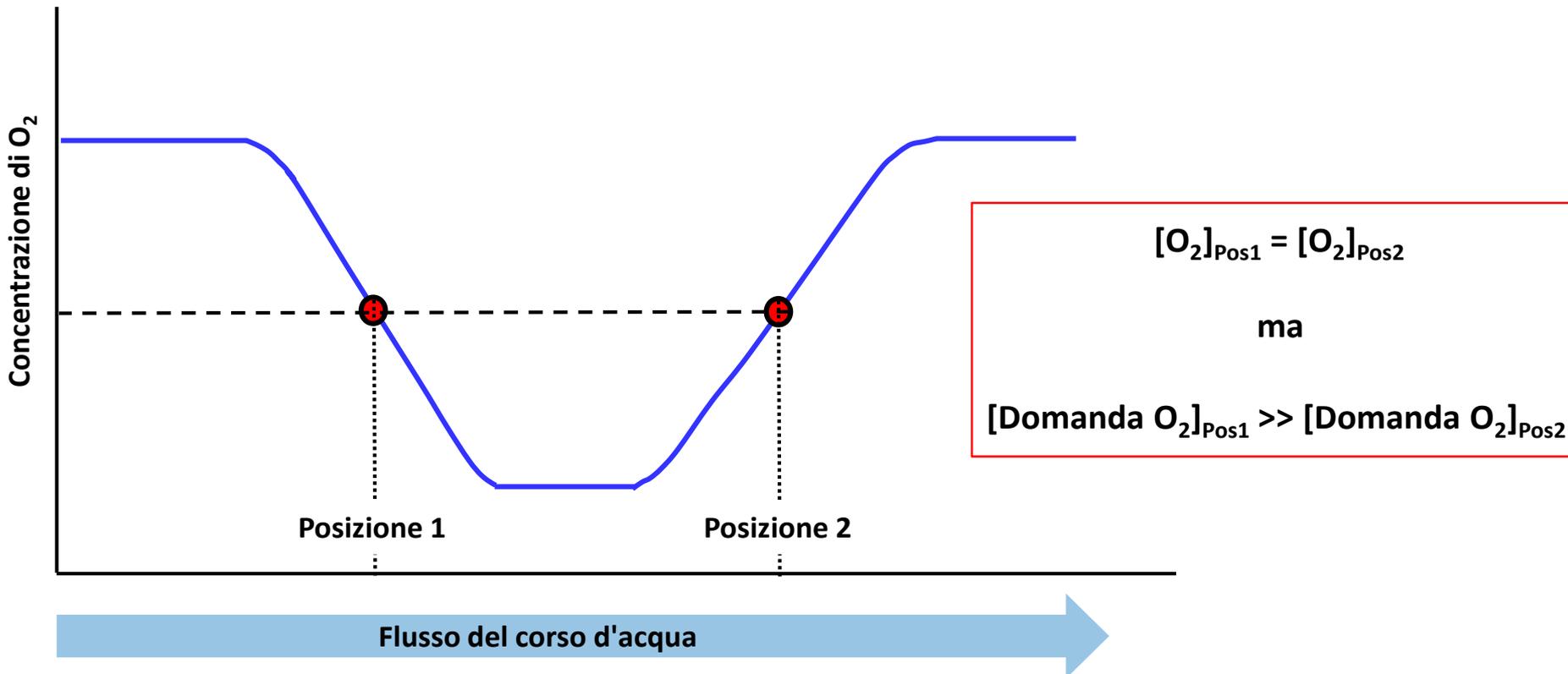
3 - FASE STAZIONARIA: la mancanza di nutrienti e l'accumulo di metaboliti tossici rallentano la crescita fino ad azzerarla. Il numero di microrganismi è costante.

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

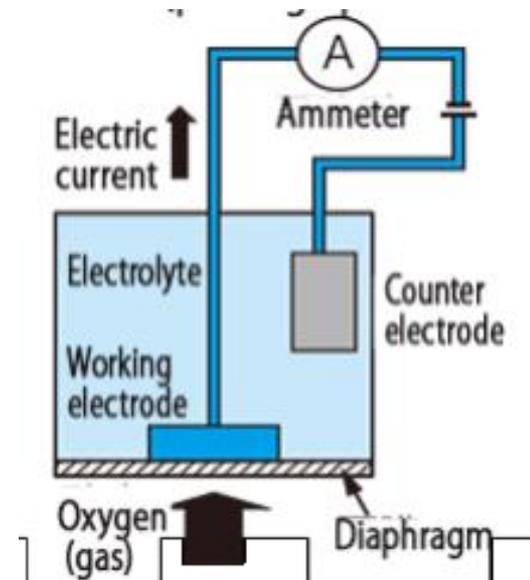
Per monitorare la disponibilità di O_2 delle acque, utile allo sviluppo della vita acquatica ed alla prevenzione della formazione di gas ridotti, vengono usati due tipi di determinazione:

- ✓ **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** (*domanda di ossigeno*, utile per avere un'idea più globale dello stato di salute).



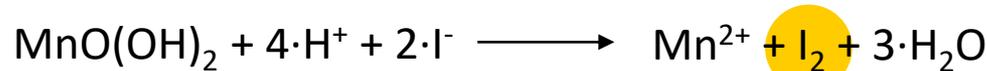
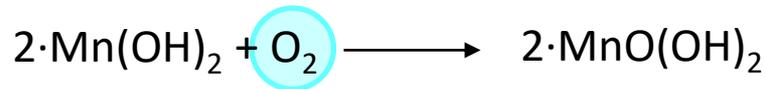
O₂ disciolto - Determinazione amperometrica

- L'O₂ 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'O₂ attraverso la membrana, è amplificato e l'intensità è proporzionale all'attività dell'O₂ in soluzione.
- **Dopo calibrazione** (alla stessa temperatura del campione), si immerge il dispositivo nell'acqua e si legge il valore della concentrazione di O₂ (precisione ± 0.1 mg/L).

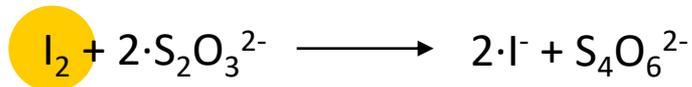


O₂ disciolto - metodo Winkler

- 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.

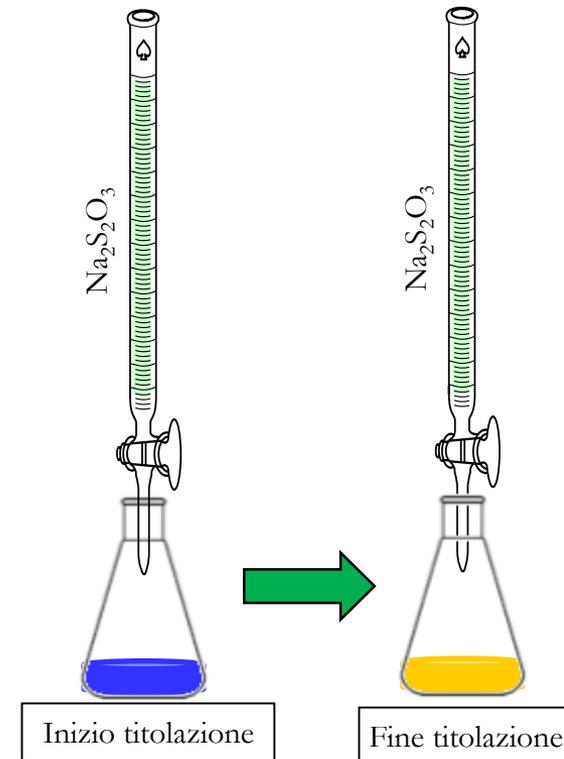


- Lo iodio liberato viene titolato con una soluzione a concentrazione nota di tiosolfato sodico in presenza di salda d'amido come indicatore.
- La fine della titolazione è indicata dalla scomparsa della colorazione azzurra dovuta alla salda d'amido in presenza di iodio



- Il risultato viene espresso come mg/l di O₂

<http://www.irsa.cnr.it/Docs/Capitoli/4120.pdf>



BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)

- 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
- E' una **misura indiretta** del contenuto di **sostanza biodegradabile**, (prevalentemente organica e composti azotati) misurando il consumo di O_2 (mg/l) che viene effettuato da parte di **batteri aerobici** nella loro attività di ossidazione degradativa
- I batteri sono già presenti nel campione oppure, se si tratta di scarichi industriali, sono da inoculare e acclimatare.

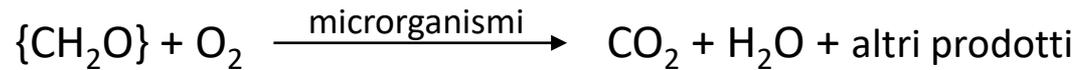
La **richiesta di ossigeno** è dovuta generalmente a 3 classi di sostanze:

- **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_2 presente nelle acque (processi generalmente solo chimici)

BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)

Si basa sulla determinazione di **O₂ disciolto** nel campione da analizzare – **PREVIA AEREAZIONE** - 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 **BOD₅**, in mg/L di O₂.



Interferenze positive

Sono date da tutte quelle sostanze che vengono ossidate chimicamente dall'O₂ 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.

<http://www.irsa.cnr.it/Docs/Capitoli/5120.pdf>

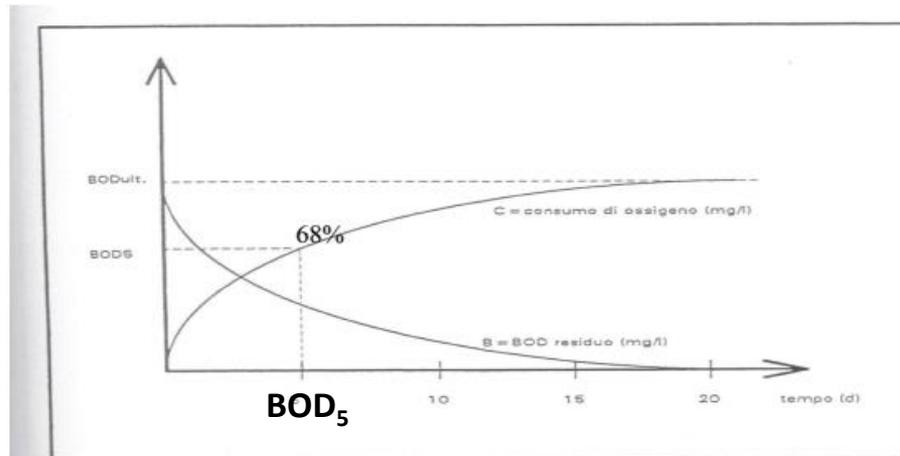


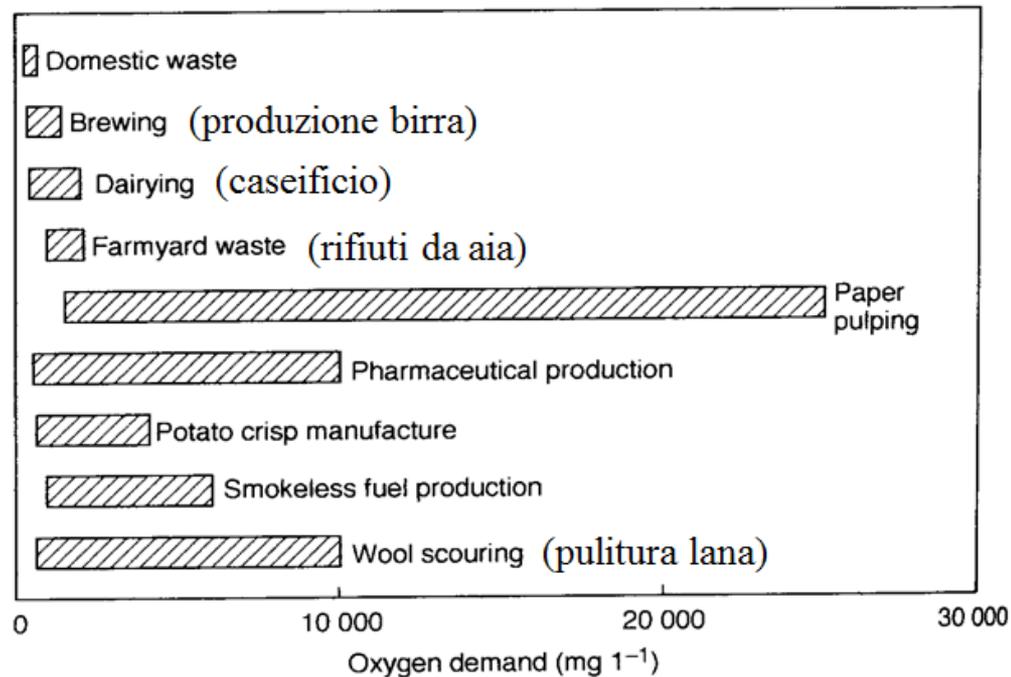
Fig. 7 Andamento del BOD residuo (B) e del consumo di ossigeno (C), nel tempo

BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)

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

<i>Grado di inquinamento</i>	<i>BOD₅ (mg/L O₂)</i>
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*)

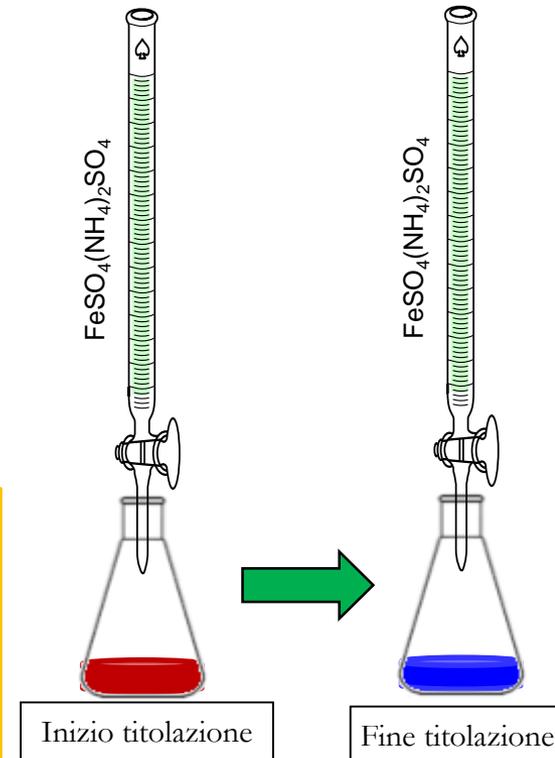
- Il saggio del COD esprime la quantità di ossidante chimico necessaria per l'**ossidazione chimica** delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso
- E' una **misura indiretta** del contenuto di **sostanza organica** (anche non biodegradabile) e **inorganica** misurando il consumo di **ossidante chimico** ($K_2Cr_2O_7$) necessario per l'ossidazione.



- Al campione viene aggiunta una quantità nota di $K_2Cr_2O_7$;
- A reazione avvenuta **si titola il $K_2Cr_2O_7$ 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_2 "**consumabile**" con rapporto **1:1.5 per $K_2Cr_2O_7/O_2$** .

Metodo alternativo 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)

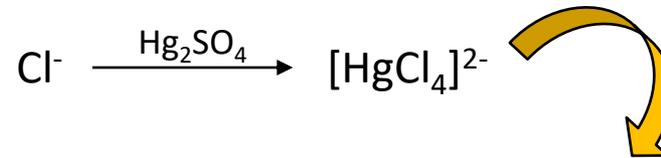
<https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/manuali-e-linee-guida/procedura-di-misurazione-per-la-determinazione-della-richiesta-chimica-di-ossigeno-cod-mediante-test-in-cuvetta-metodo-5135>



COD (*Chemical Oxygen Demand*) (2)

Interferenze

- **Non** tutte le sostanze organiche **vengono ossidate** in maniera completa dal bicromato di potassio.
- L'impiego di Ag_2SO_4 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_4**).



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



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

CO₂ nelle acque e sistema dei carbonati

- ❑ L'acido carbonico è l'acido più abbondante nelle acque naturali.
- ❑ Deriva da scambio acqua-aria (dove costituisce 0.039% vol.) e da degradazione del materiale organico.

CO₂ nelle acque e sistema dei carbonati

- ❑ L'acido carbonico è l'acido più abbondante nelle acque naturali.
- ❑ Deriva da scambio acqua-aria (dove costituisce ca 0.040% vol.) e da degradazione del materiale organico.
- ❑ Ad esempio si registrano maggiori valori di p_{CO_2} nelle acque superficiali di notte a causa della respirazione e del *upwelling* delle acque profonde.
- ❑ Minori valori di p_{CO_2} si registrano nelle acque superficiali durante il giorno a causa della fotosintesi clorofilliana.

CO₂ nelle acque e sistema dei carbonati

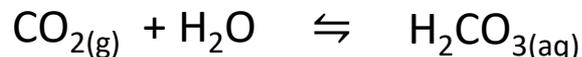
- ❑ L'acido carbonico è l'acido più abbondante nelle acque naturali.
- ❑ Deriva da scambio acqua-aria (dove costituisce ca 0.040% vol.) e da degradazione del materiale organico.
- ❑ Ad esempio si registrano maggiori valori di p_{CO_2} nelle acque superficiali di notte a causa della respirazione e del *upwelling* delle acque profonde.
- ❑ Minori valori di p_{CO_2} si registrano nelle acque superficiali durante il giorno a causa della fotosintesi clorofilliana.
- ❑ Ad alte concentrazioni la CO₂ può influenzare negativamente la respirazione e lo scambio di gas degli animali acquatici (non dovrebbe essere > 25 mg/l).
- ❑ L'acido carbonico è l'acido che maggiormente è responsabile della dissoluzione (*weathering*) delle rocce.

CO₂ nelle acque e sistema dei carbonati

- ❑ L'acido carbonico è l'acido più abbondante nelle acque naturali.
- ❑ Deriva da scambio acqua-aria (dove costituisce ca 0.040% vol.) e da degradazione del materiale organico.
- ❑ Ad esempio si registrano maggiori valori di p_{CO_2} nelle acque superficiali di notte a causa della respirazione e del *upwelling* delle acque profonde.
- ❑ Minori valori di p_{CO_2} si registrano nelle acque superficiali durante il giorno a causa della fotosintesi clorofilliana.
- ❑ Ad alte concentrazioni la CO₂ può influenzare negativamente la respirazione e lo scambio di gas degli animali acquatici (non dovrebbe essere > 25 mg/l).
- ❑ L'acido carbonico è l'acido che maggiormente è responsabile della dissoluzione (*weathering*) delle rocce.
- ❑ Il pH della maggior parte dei sistemi acquatici naturali è controllato da reazioni che coinvolgono i carbonati.
- ❑ Il bicarbonato è lo ione che generalmente costituisce l'anione principale nelle acque dolci sia superficiali che sotterranee.
- ❑ I carbonati e i bicarbonati sono i principali responsabili dell'alcalinità delle acque naturali.

Il sistema CO₂ - carbonato

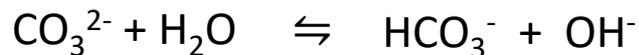
Gran parte dell'anidride carbonica esiste come CO_{2(aq)} piuttosto che come H₂CO_{3(aq)}.



La principale fonte di ione carbonato nelle acque naturali è rappresentata dalle *rocce calcaree*, che sono costituite in larga misura di carbonato di calcio CaCO₃.



La dissoluzione del carbonato di calcio in acqua neutra si accompagna alla liberazione di ione calcio, ione bicarbonato e ione idrossido.



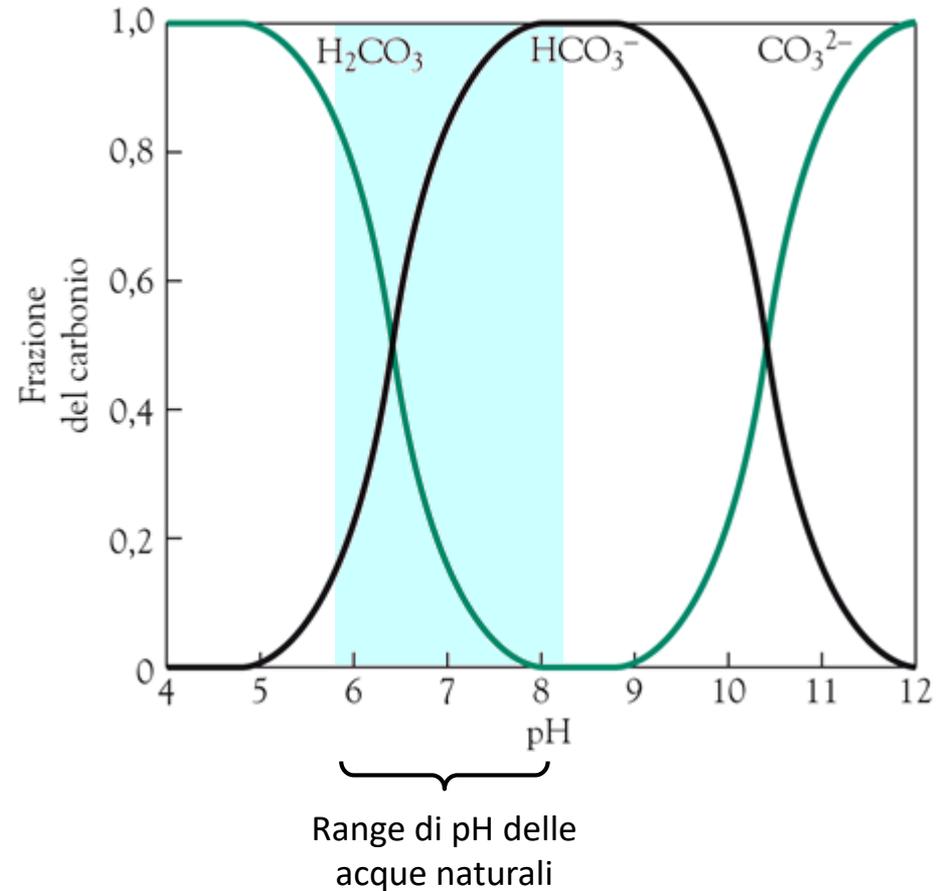
CO₂ disciolta



$$K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$$

$$K_1 \gg K_2$$



La percentuale del carbonio totale inorganico presente in ciascuna delle tre forme è funzione del pH.

Equilibri CO₂ - carbonati

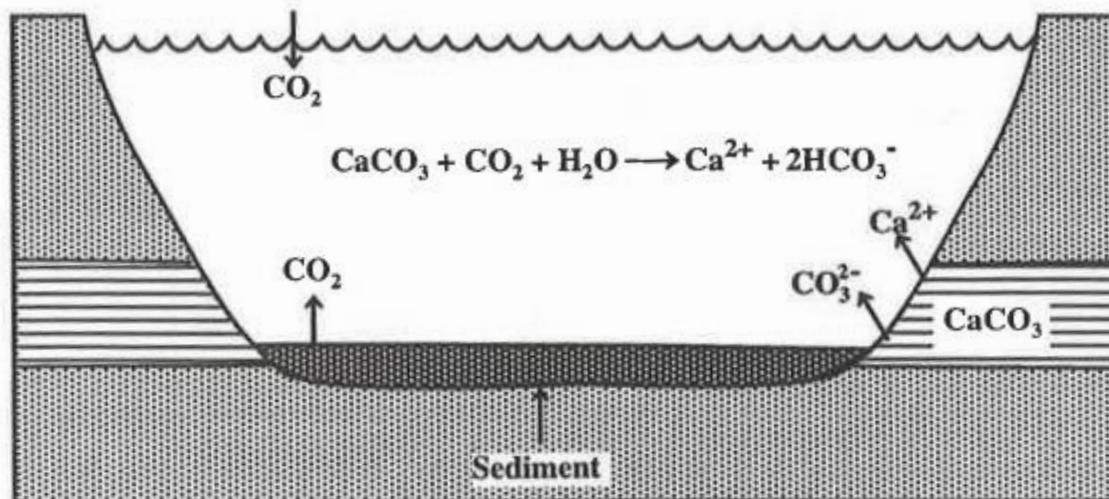
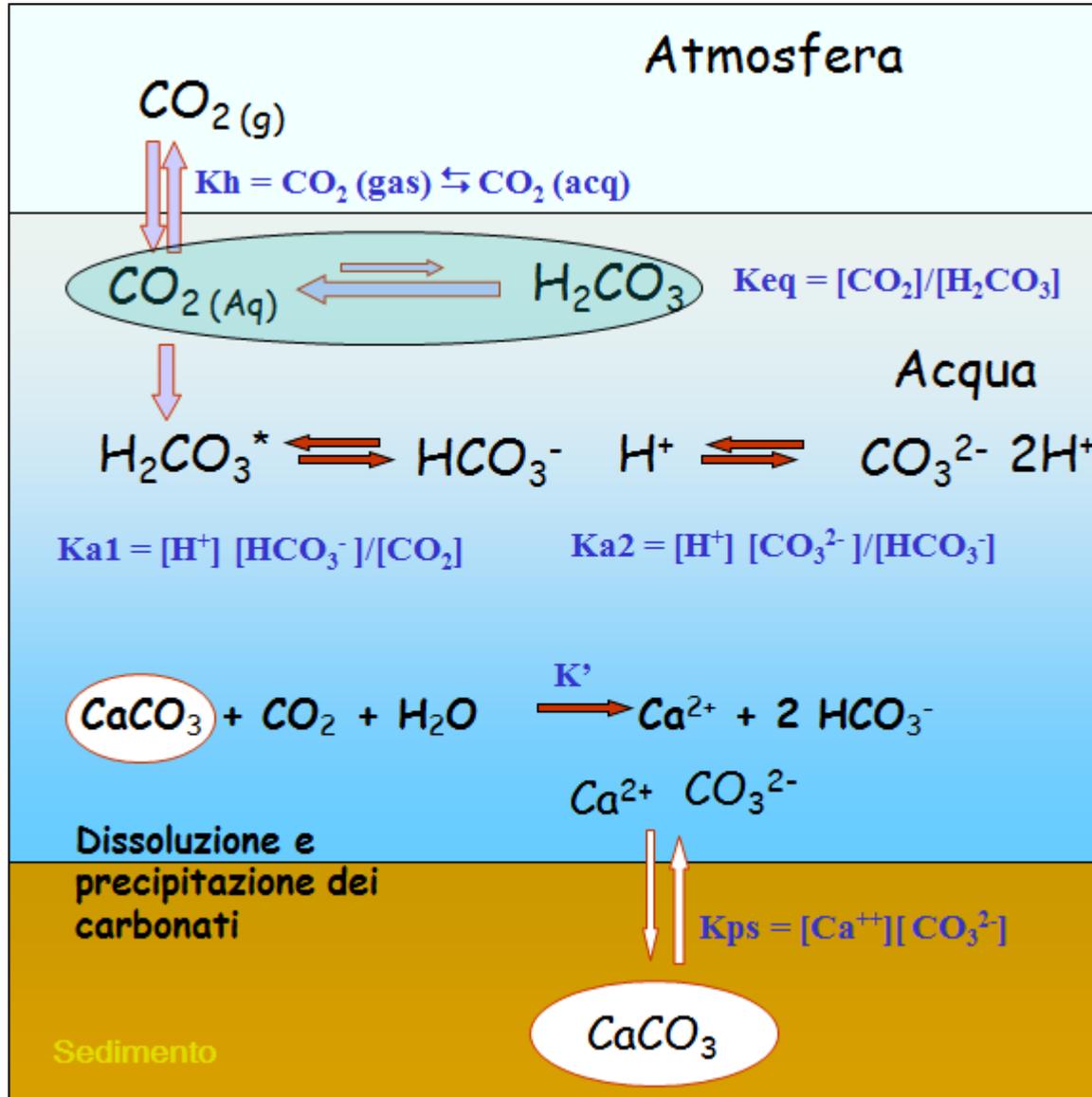


TABELLA 10.3 • Reazioni nel sistema CO₂-bicarbonato-carbonato

Numero delle reazioni	Reazioni	Costante di equilibrio	Valore di K a 25 °C
1	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1 (\text{H}_2\text{CO}_3)$	$4,5 \times 10^{-7}$
2	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2 (\text{H}_2\text{CO}_3)$	$4,7 \times 10^{-11}$
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	K_H	$3,4 \times 10^{-2}$
4	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	K_{sp}	$4,6 \times 10^{-9}$
5	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_b (\text{CO}_3^{2-})$	$2,1 \times 10^{-4}$
6	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$		
7	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$1/K_w$	$1,0 \times 10^{14}$
8	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$		

Costanti di equilibrio coinvolte



$$K_h = 3.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$K_{eq} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$K_{a1} = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ (p}K_{a1}=6.35)$$

$$K_{a2} = 4.69 \cdot 10^{-11} \text{ (p}K_{a2}=10.33)$$

$$K_{ps} = 4.47 \cdot 10^{-9}$$

$$\begin{aligned} K' &= [Ca^{2+}][HCO_3^-]^2/[CO_2] \\ &= K_{ps} K_{a1}/K_{a2} \\ &= 4.24 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Ciclo biogeoquímico del carbono

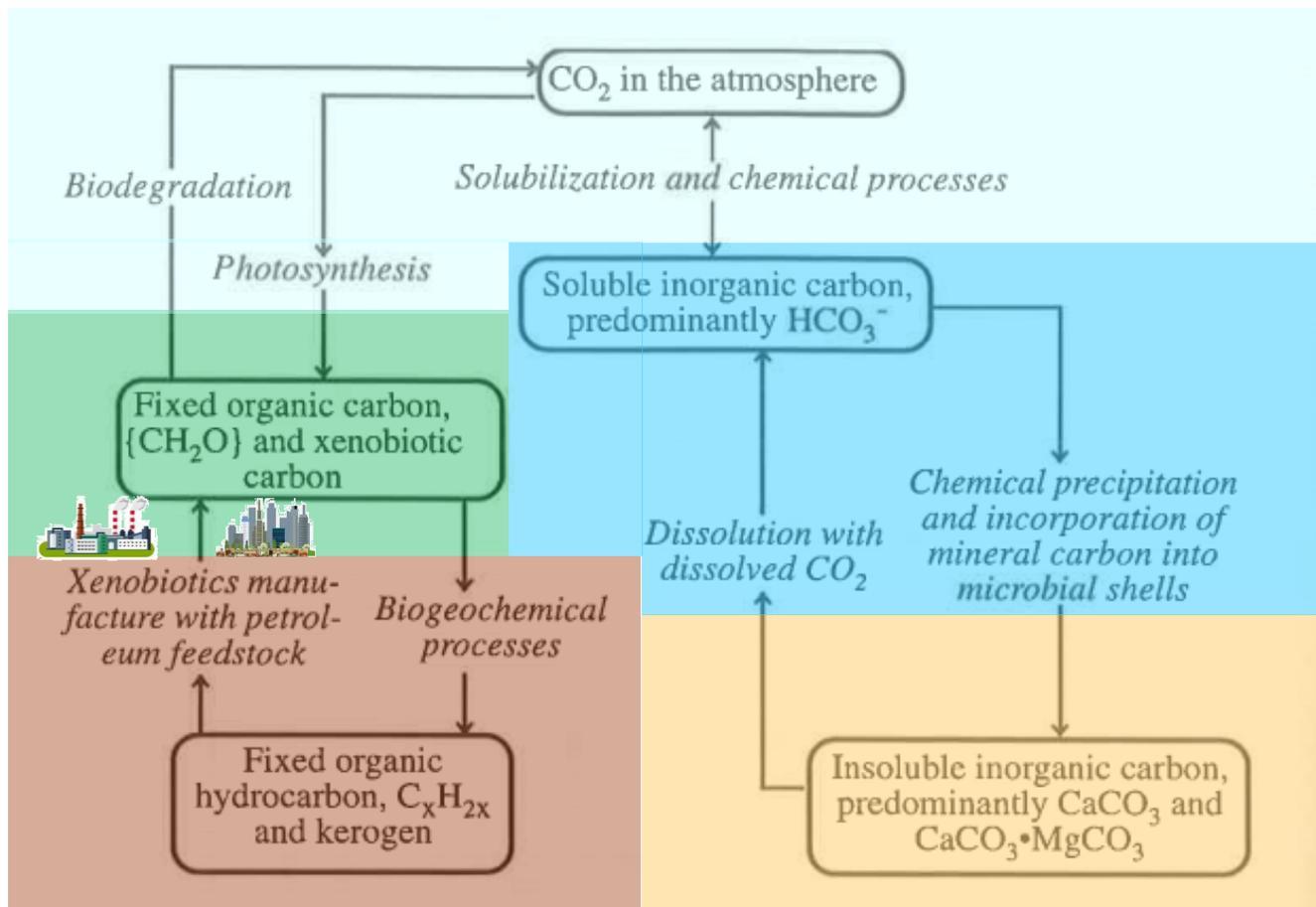


Figure 1.5. The carbon cycle. Mineral carbon is held in a reservoir of limestone, CaCO_3 , from which it may be leached into a mineral solution as dissolved hydrogen carbonate ion, HCO_3^- , formed when dissolved $\text{CO}_2(\text{aq})$ reacts with CaCO_3 . In the atmosphere carbon is present as carbon dioxide, CO_2 . Atmospheric carbon dioxide is fixed as organic matter by photosynthesis, and organic carbon is released as CO_2 by microbial decay of organic matter.

pH

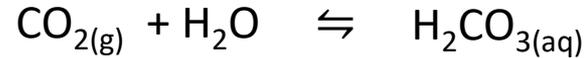
- Il tasso di solubilizzazione della maggior parte dei minerali è fortemente pH dipendente. Il *weathering* dei carbonati, silicati, e allumino-silicati consuma protoni e rilascia metalli in forma cationica.
- IL pH influenza i processi di adsorbimento. La carica superficiale di molti minerali è pH dipendente.

pH

- Il tasso di solubilizzazione della maggior parte dei minerali è fortemente pH dipendente. Il *weathering* dei carbonati, silicati, e allumino-silicati consuma protoni e rilascia metalli in forma cationica.
- IL pH influenza i processi di adsorbimento. La carica superficiale di molti minerali è pH dipendente.
- Dato che i protoni competono con gli ioni metallici per legarsi agli ioni degli acidi deboli, il pH influenza i processi di formazione di complessi che coinvolgono i metalli.
- Le reazioni di ossidoriduzione sia abiotiche che biologiche sono influenzate dal pH. Generalmente le reazioni di ossidazione producono protoni mentre le reazioni di riduzione li consumano.

Equilibri che influenzano la CO₂ e il pH

Dissoluzione di CO₂, decomposizione H₂CO₃

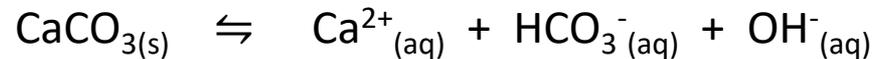


Diminuzione del pH
Aumento del pH

Respirazione e degradazione aerobica, fotosintesi

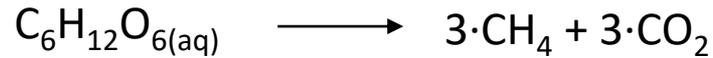


Dissoluzione dei carbonati, precipitazione



Reazioni che influenzano la CO₂ e il pH

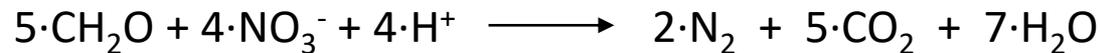
Fermentazione metanica (degradazione anaerobia)



Diminuzione del pH

Aumento del pH

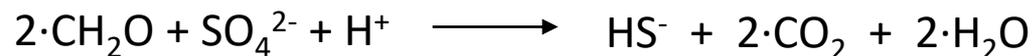
Denitrificazione



Riduzione dei nitrati



Riduzione dei solfati



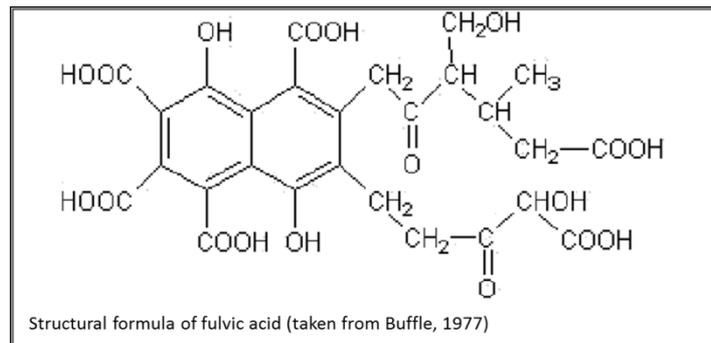
Acidità

L'acidità naturale nelle acque è data, oltre che da CO_2 , da acidi deboli come:

- H_2PO_4^-
- H_2S
- proteine
- acidi grassi
- ioni metallici (soprattutto Fe^{3+})
- alcuni ioni metallici idrati possono contribuire all'acidità:



- acidi organici a struttura complessa (acidi fulvici):



Acidità (2)

La determinazione separata dei diversi acidi presenti nelle acque non è semplice, ad esempio CO_2 e H_2S presentano difficoltà nella conservazione del campione, essendo soluti volatili.

L'**acidità totale** si determina con titolazione al viraggio della **fenolftaleina** (pH = 8.3).

Acidità (2)

La determinazione separata dei diversi acidi presenti nelle acque non è semplice, ad esempio CO_2 e H_2S presentano difficoltà nella conservazione del campione, essendo soluti volatili.

L'**acidità totale** si determina con titolazione al viraggio della **fenolftaleina** (pH = 8.3).

L'**acidità minerale libera** (dovuta a H_2SO_4 , HCl , ecc.) si determina con titolazione al viraggio del **metilarancio** (pH = 4.3).

Gli acidi minerali liberi possono essere comunemente riscontrati nell'**acqua di miniera**.

Acidità (2)

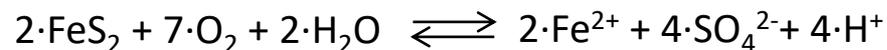
La determinazione separata dei diversi acidi presenti nelle acque non è semplice, ad esempio CO_2 e H_2S presentano difficoltà nella conservazione del campione, essendo soluti volatili.

L'**acidità totale** si determina con titolazione al viraggio della **fenolftaleina** (pH = 8.3).

L'**acidità minerale libera** (dovuta a H_2SO_4 , HCl , ecc.) si determina con titolazione al viraggio del **metilarancio** (pH = 4.3).

Gli acidi minerali liberi possono essere comunemente riscontrati nell'**acqua di miniera**.

Inoltre, ad esempio per le acque di miniere di pirite (FeS_2), mediante reazione di ossidazione con O_2 vengono prodotti ioni H^+ :



Piogge acide

