

# **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](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 15.00

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

04/05 Seminario di **Franco Sergo**, dottore commercialista – Società e libera professione - consulente aziendale ore 15

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)

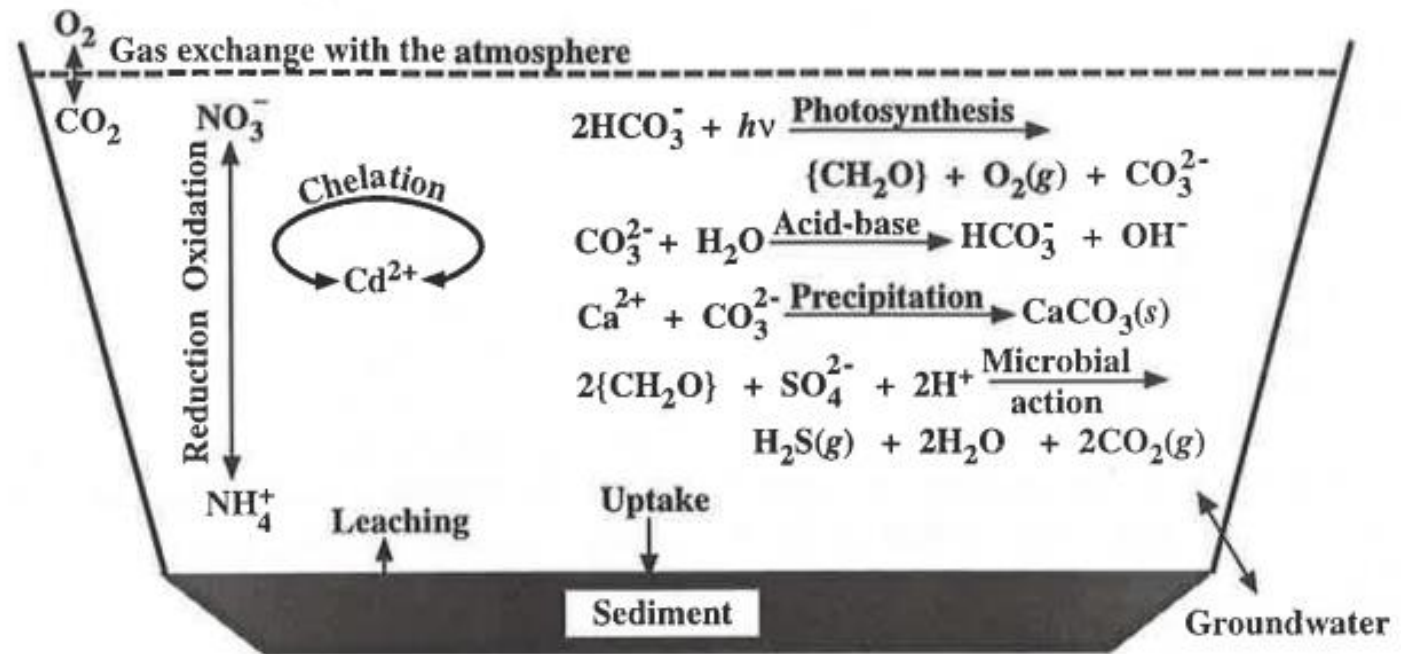
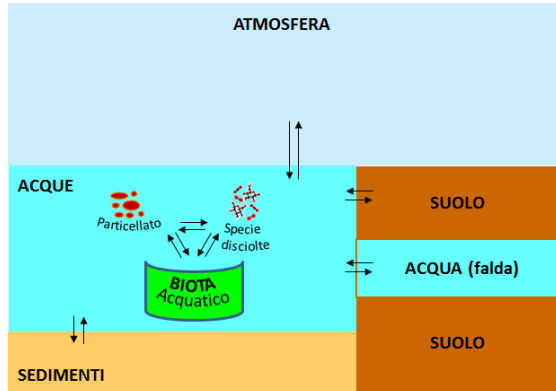
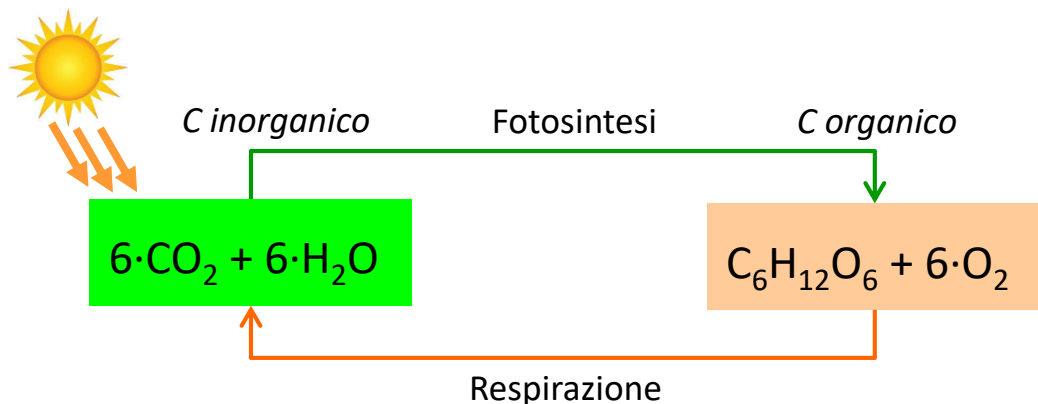


Figure 3.7. Major aquatic chemical processes.

# Presenza e solubilità dei gas in acqua

- Gas disciolti principali: O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>

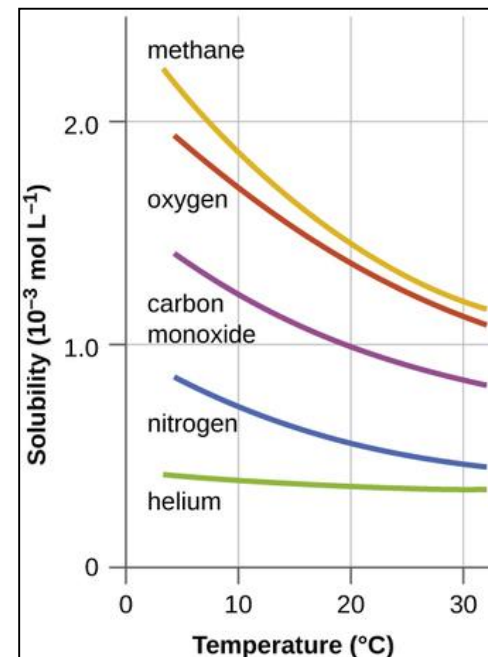


- La solubilità è governata dalla legge di Henry:

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

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: CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>.



*La solubilità diminuisce con l'aumentare della temperatura.*

Gas	Henry's constant at 25°C
O <sub>2</sub>	0.0013
CO <sub>2</sub>	0.035
NH <sub>3</sub>	59
N <sub>2</sub>	0.00061
H <sub>2</sub>	0.00078
CH <sub>4</sub>	0.0014
H <sub>2</sub> S	0.001

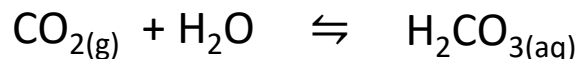
Unit: mol/atm·l (Perry e Chilton, 1993)

# CO<sub>2</sub> 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  $p_{\text{CO}_2}$  nelle acque superficiali di notte a causa della respirazione e del *upwelling* delle acque profonde.
- ❑ Minori valori di  $p_{\text{CO}_2}$  si registrano nelle acque superficiali durante il giorno a causa della fotosintesi clorofilliana.
- ❑ Ad alte concentrazioni la CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> - carbonato

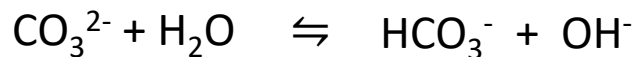
Gran parte dell'anidride carbonica esiste come CO<sub>2(aq)</sub> piuttosto che come H<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub>.



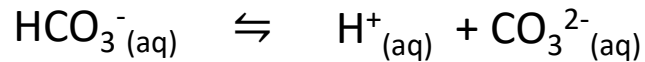
La principale fonte di ione carbonato nelle acque naturali è rappresentata dalle *rocce calcaree*, che sono costituite in larga misura di carbonato di calcio CaCO<sub>3</sub>.



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



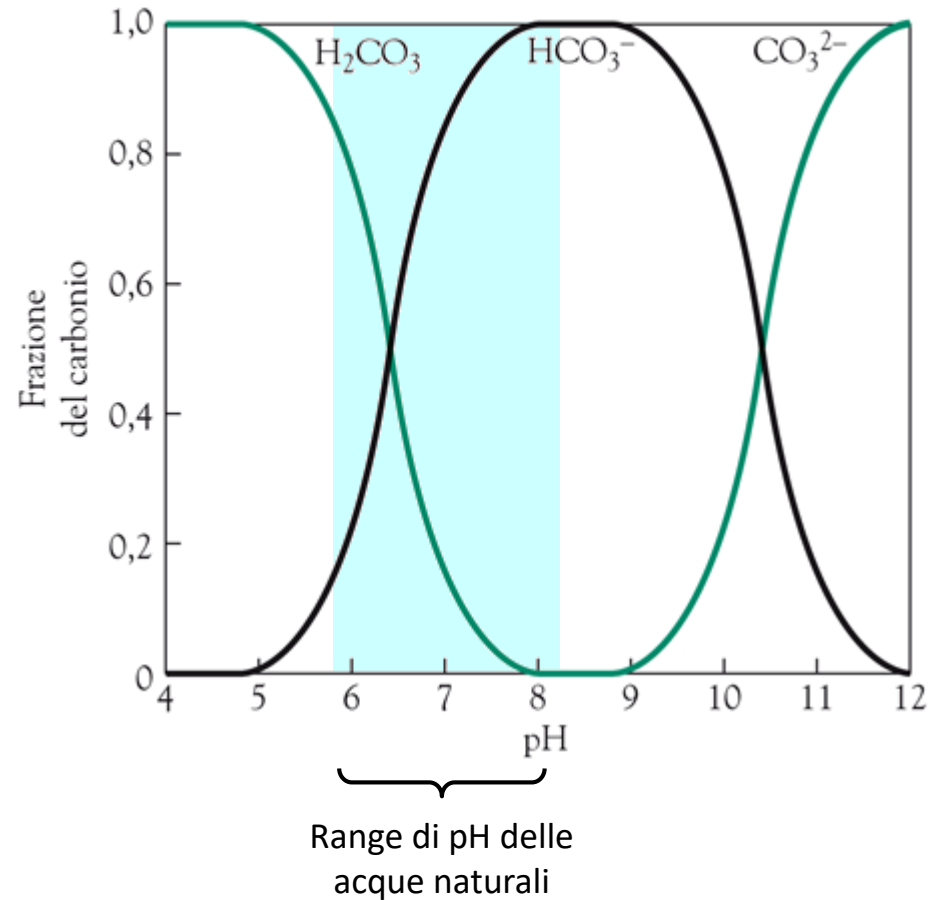
# CO<sub>2</sub> disciolta



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

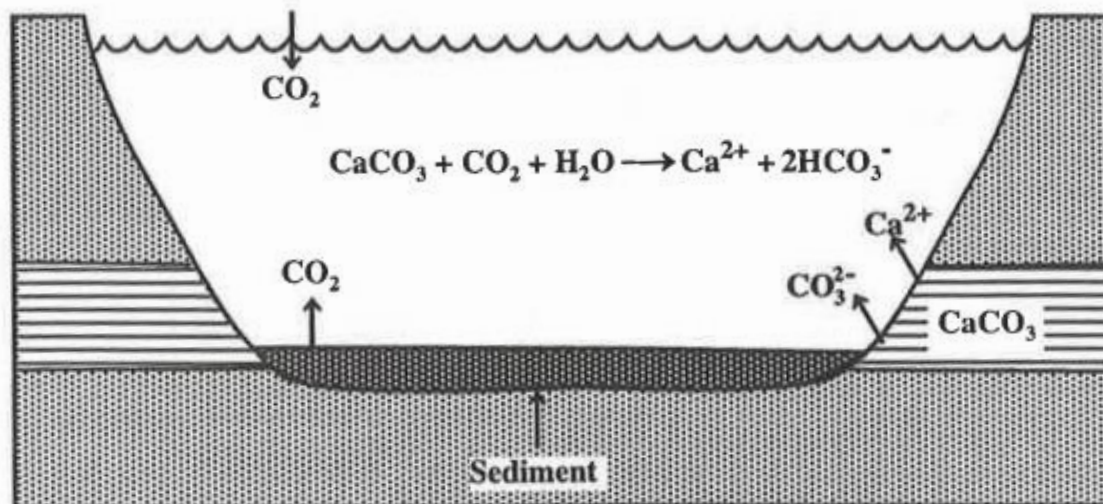
$$K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$$

$$K_1 \gg K_2$$



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

# Equilibri CO<sub>2</sub> - carbonati

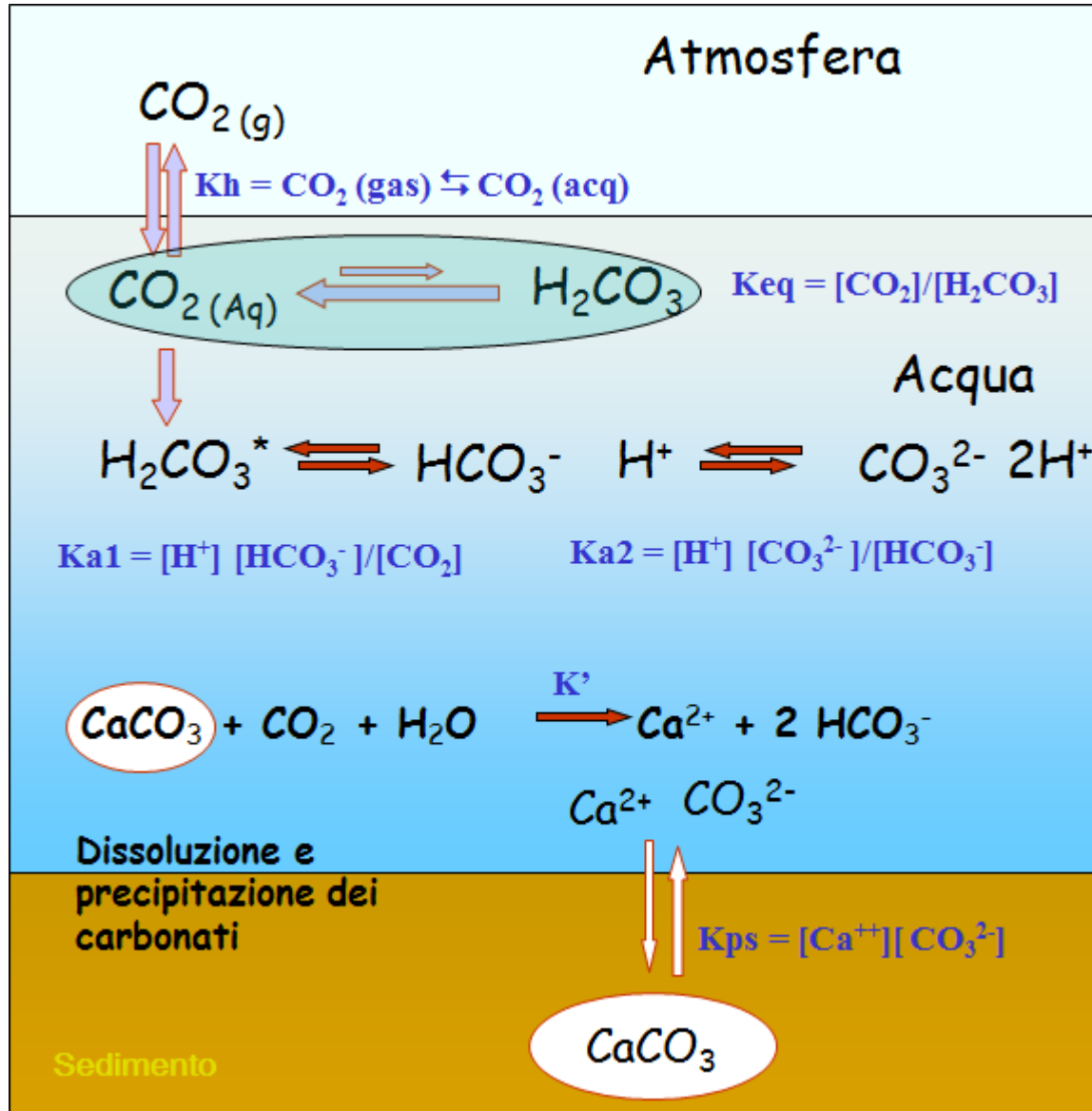


**TABELLA 10.3 • Reazioni nel sistema CO<sub>2</sub>-bicarbonato-carbonato**

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



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

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

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

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

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

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

# Ciclo biogeoquímico del carbono

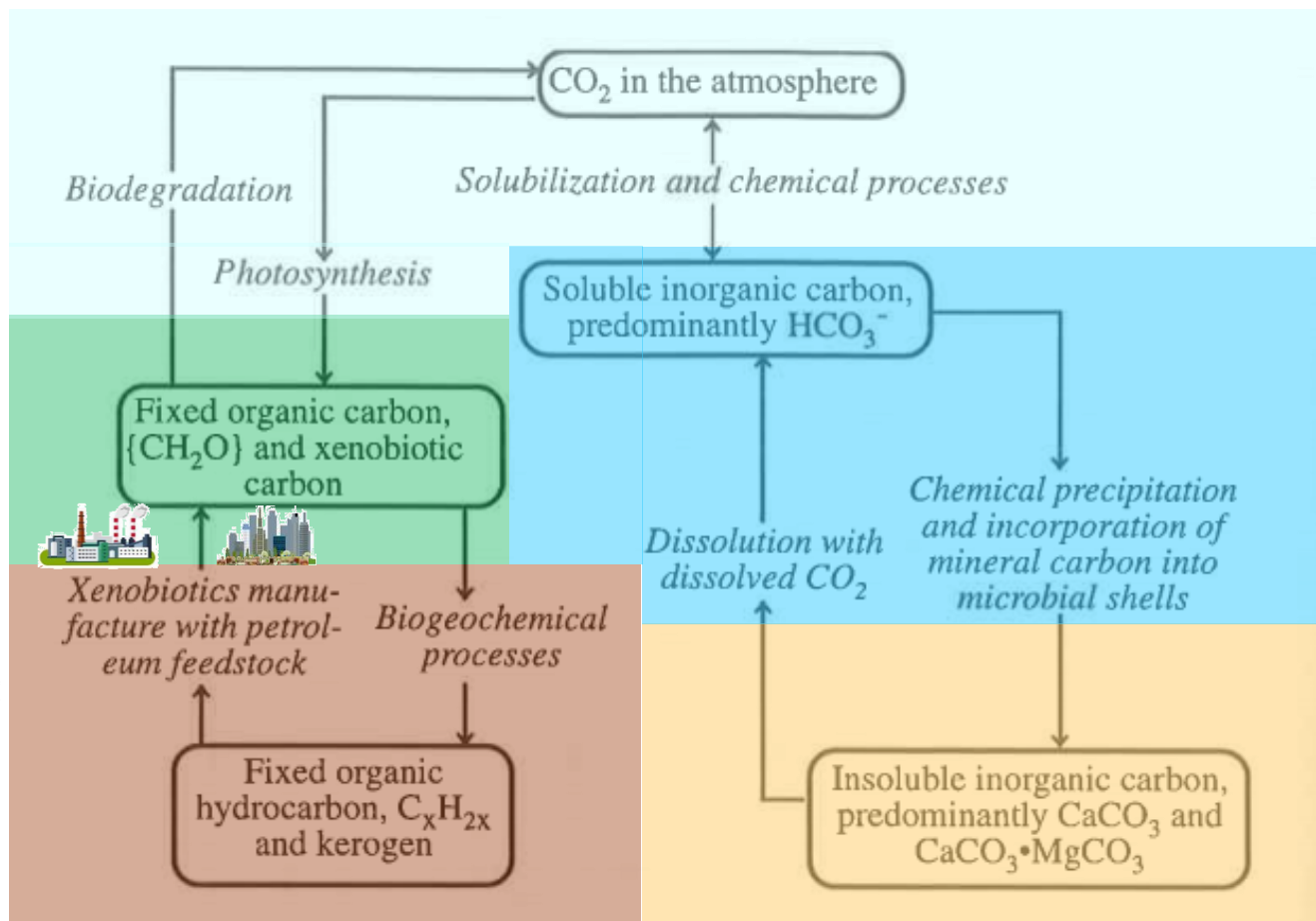


Figure 1.5. The carbon cycle. Mineral carbon is held in a reservoir of limestone,  $\text{CaCO}_3$ , from which it may be leached into a mineral solution as dissolved hydrogen carbonate ion,  $\text{HCO}_3^-$ , formed when dissolved  $\text{CO}_2(\text{aq})$  reacts with  $\text{CaCO}_3$ . In the atmosphere carbon is present as carbon dioxide,  $\text{CO}_2$ . Atmospheric carbon dioxide is fixed as organic matter by photosynthesis, and organic carbon is released as  $\text{CO}_2$  by microbial decay of organic matter.

# pH

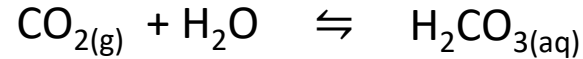
- Il tasso di solubilizzazione della maggior parte dei minerali è fortemente pH dipendente. Il *weathering* dei carbonati, silicati, e allumino-silicati consuma protoni e rilascia metalli in forma cationica.
- IL pH influenza i processi di adsorbimento. La carica superficiale di molti minerali è pH dipendente.

# 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.

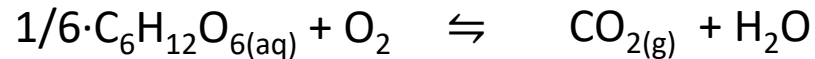
# Equilibri che influenzano la CO<sub>2</sub> e il pH

Dissoluzione di CO<sub>2</sub>, decomposizione H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

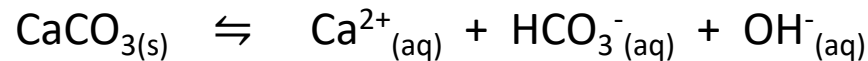


Diminuzione del pH  
Aumento del pH

Respirazione e degradazione aerobica, fotosintesi

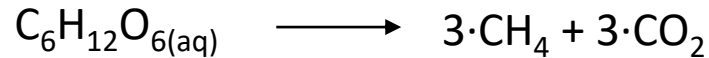


Dissoluzione dei carbonati, precipitazione



# Reazioni che influenzano la CO<sub>2</sub> e il pH

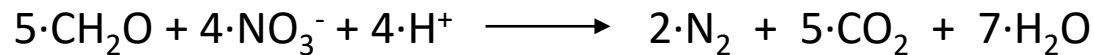
## Fermentazione metanica (degradazione anaerobia)



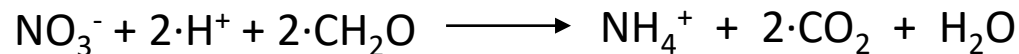
Diminuzione del pH

Aumento del pH

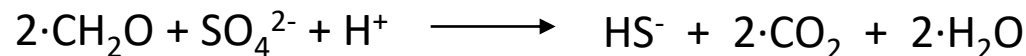
## Denitrificazione



## Riduzione dei nitrati



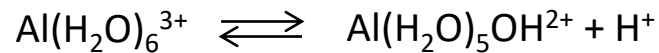
## Riduzione dei solfati



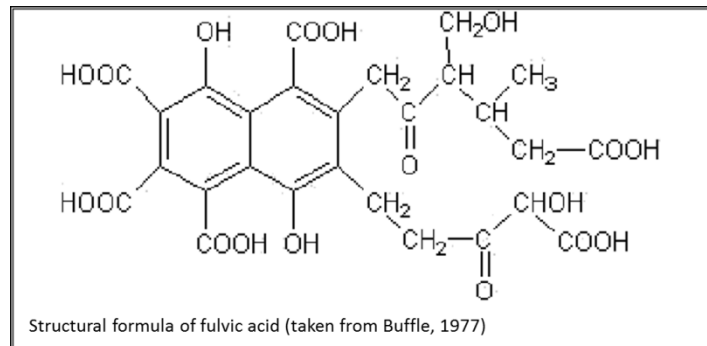
# Acidità

L'acidità naturale nelle acque è data, oltre che da  $\text{CO}_2$ , da acidi deboli come:

- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- $\text{H}_2\text{S}$
- proteine
- acidi grassi
- ioni metallici (soprattutto  $\text{Fe}^{3+}$ )
- 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  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , 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)

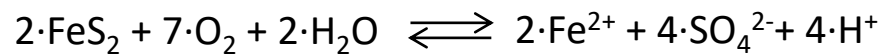
La determinazione separata dei diversi acidi presenti nelle acque non è semplice, ad esempio  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  presentano difficoltà nella conservazione del campione, essendo soluti volatili.

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

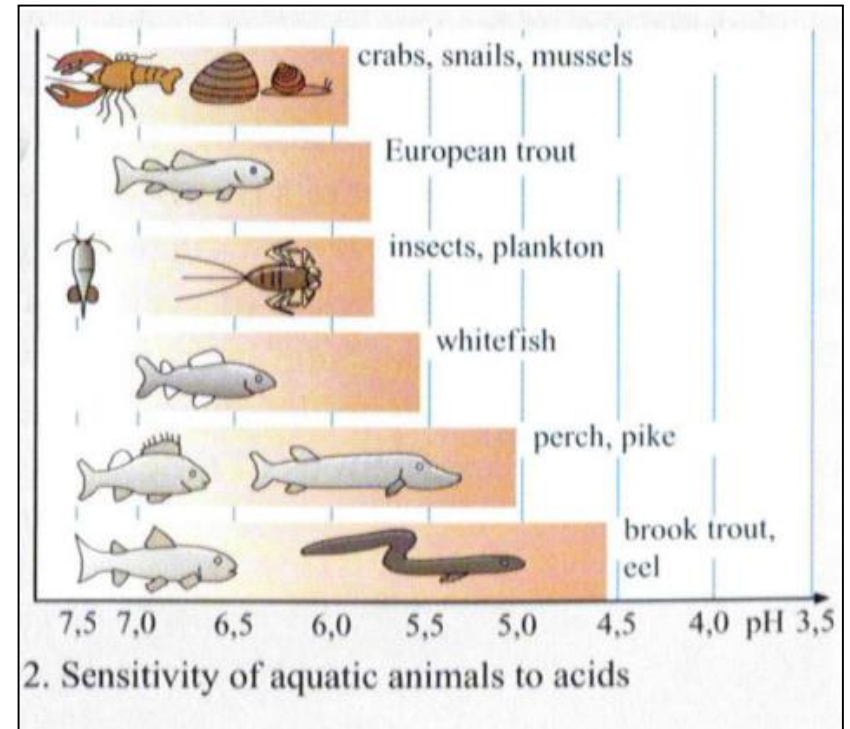
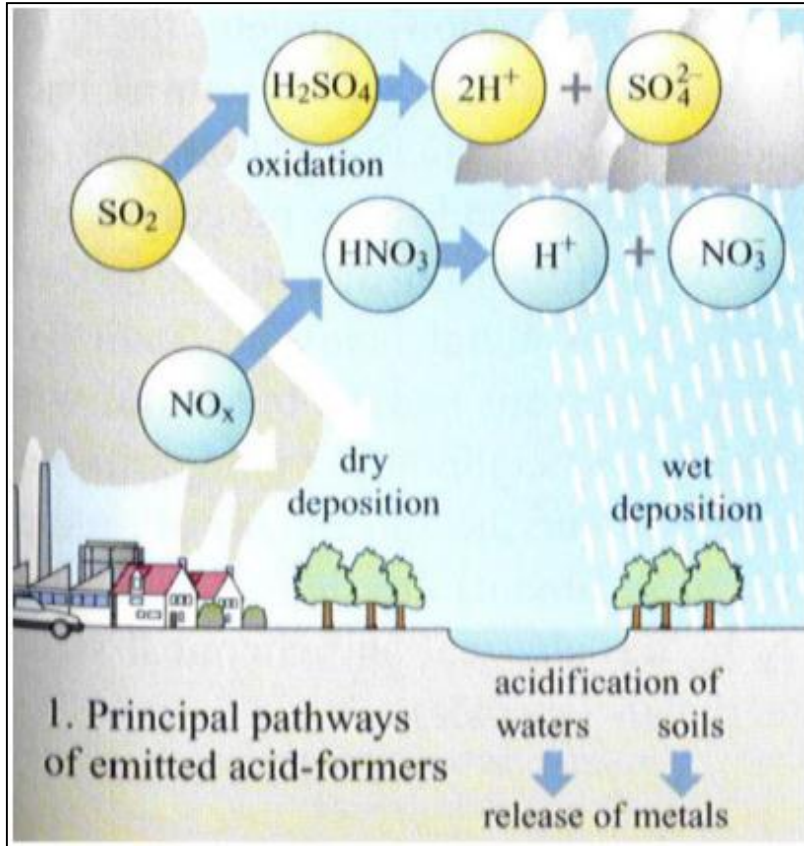
L'**acidità minerale libera** (dovuta a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , ecc.) si determina con titolazione al viraggio del **metilarancio** (pH = 4.3).

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

Inoltre, ad esempio per le acque di miniere di pirite ( $\text{FeS}_2$ ), mediante reazione di ossidazione con  $\text{O}_2$  vengono prodotti ioni  $\text{H}^+$ :



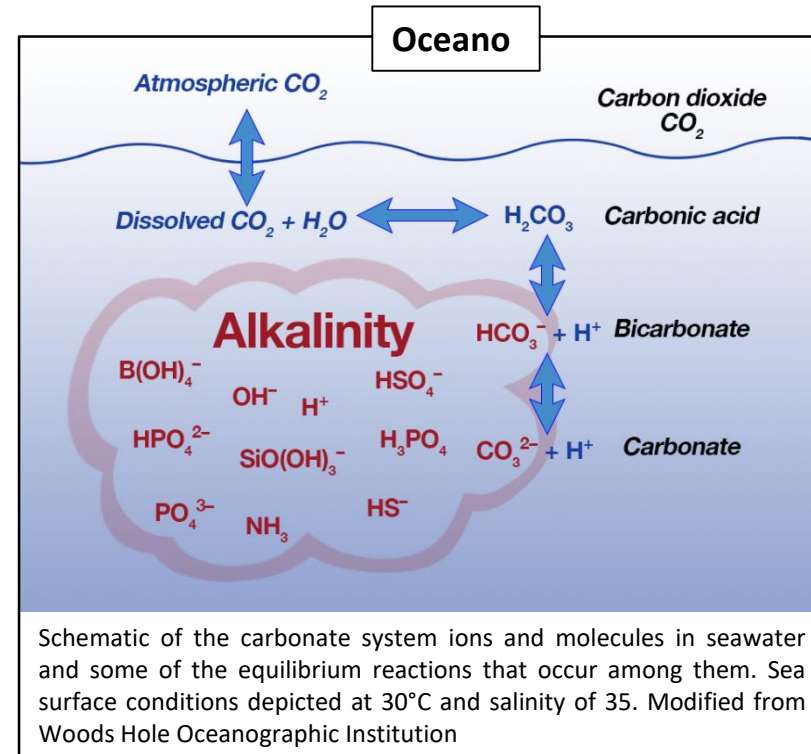
# Piogge acide



# Alcalinità

- È la capacità dell'acqua ad accettare ioni  $H^+$ , quindi rappresenta il **potere tampone** (è un fattore capacitivo).
- Si distingue dalla basicità, che è un fattore intensivo, indice del pH.

Es: soluzione  $10^{-3}$  M di NaOH è molto basica (pH = 11), ma 1l di essa neutralizza solo  $10^{-3}$  moli di acido. Soluzione 0.100 M di  $HCO_3^-$  è meno basica (pH = 8.34), ma 1 litro neutralizza 0.100 moli di acido (alcalinità 100 volte maggiore).

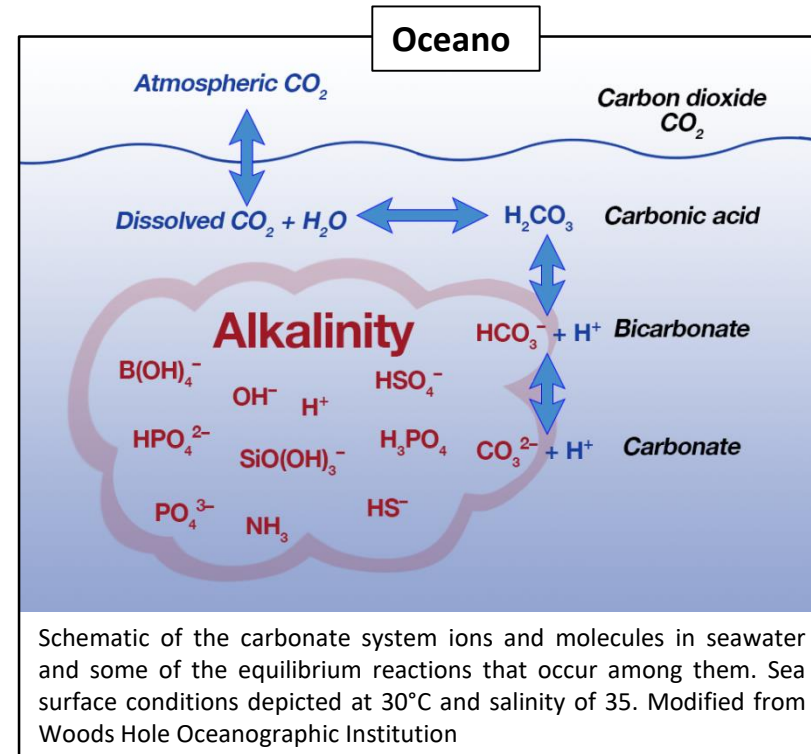


# Alcalinità

- È la capacità dell'acqua ad accettare ioni  $H^+$ , quindi rappresenta il **potere tampone** (è un fattore capacitivo).
- Si distingue dalla basicità, che è un fattore intensivo, indice del pH.

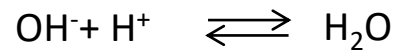
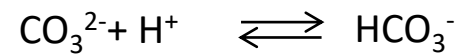
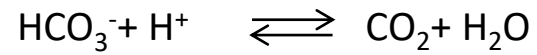
Es: soluzione  $10^{-3}$  M di NaOH è molto basica (pH = 11), ma 1l di essa neutralizza solo  $10^{-3}$  moli di acido. Soluzione 0.100 M di  $HCO_3^-$  è meno basica (pH = 8.34), ma 1 litro neutralizza 0.100 moli di acido (alcalinità 100 volte maggiore).

- È spesso associata ad alto pH ed elevati livelli di sali disciolti.
- Importante fattore tecnologico (es.: calcolo di prodotti chimici necessari per il trattamento di depurazione), espressa spesso in mg/l di  $CaCO_3$ .
- Importante nella biologia: capacità tampone, una riserva di C inorganico, favorisce la crescita algale (è un indice della fertilità dell'acqua).



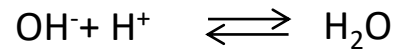
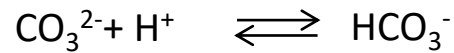
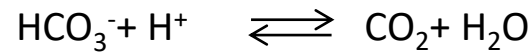
# Alcalinità (2)

Le specie maggiormente responsabili dell'alcalinità sono gli ioni bicarbonato, carbonato e idrossido:



# Alcalinità (2)

Le specie maggiormente responsabili dell'alcalinità sono gli ioni bicarbonato, carbonato e idrossido:

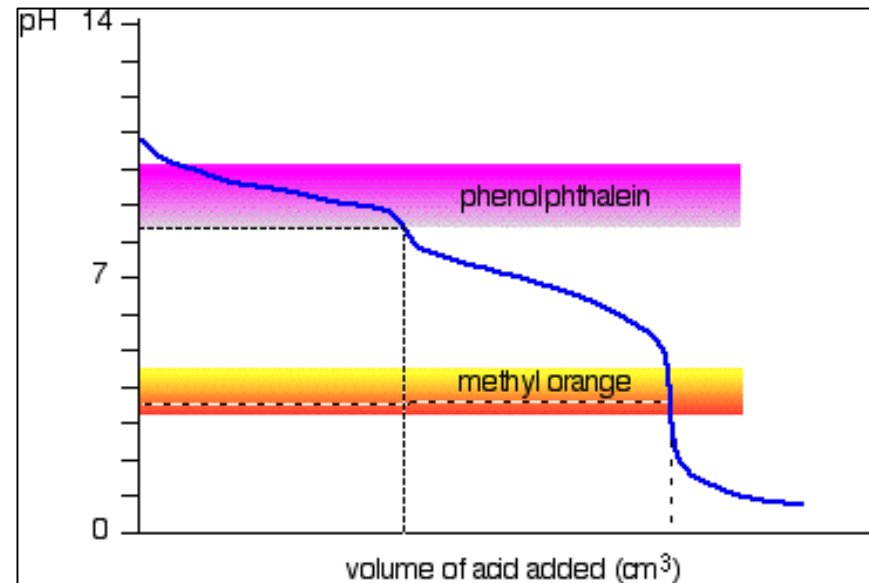


## Alcalinità alla fenolftaleina:

titolazione  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$  (fino a pH = 8.3)

## Alcalinità al metilarancio:

titolazione  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$  (pH = 4.3)



# Durezza

E' uno dei parametri chimico-fisici per la classificazione delle acque, soprattutto di approvvigionamento: acque troppo dure incrostano le tubature, inibiscono potere detergente dei detersivi, ecc...

E' data dalla **concentrazione di ioni metallici polivalenti**, soprattutto  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e, in misura minore  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (origine geochimica).



# Durezza

E' uno dei parametri chimico-fisici per la classificazione delle acque, soprattutto di approvvigionamento: acque troppo dure incrostano le tubature, inibiscono potere detergente dei detersivi, ecc...

E' data dalla **concentrazione di ioni metallici polivalenti**, soprattutto  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e, in misura minore  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (origine geochimica).

Si considerano diversi tipi di durezza dell'acqua, nello specifico:

$$\text{DUREZZA TOTALE} = \text{DUREZZA TEMPORANEA} + \text{DUREZZA PERMANENTE}$$

- La **DUREZZA TEMPORANEA** è relativa alla presenza di sali carbonatici.
- La **DUREZZA PERMANENTE** è relativa alla presenza di sali non carbonatici (cloruri, solfati).
- La **DUREZZA PERMANENTE** è anche detta **RESIDUO FISSO**.

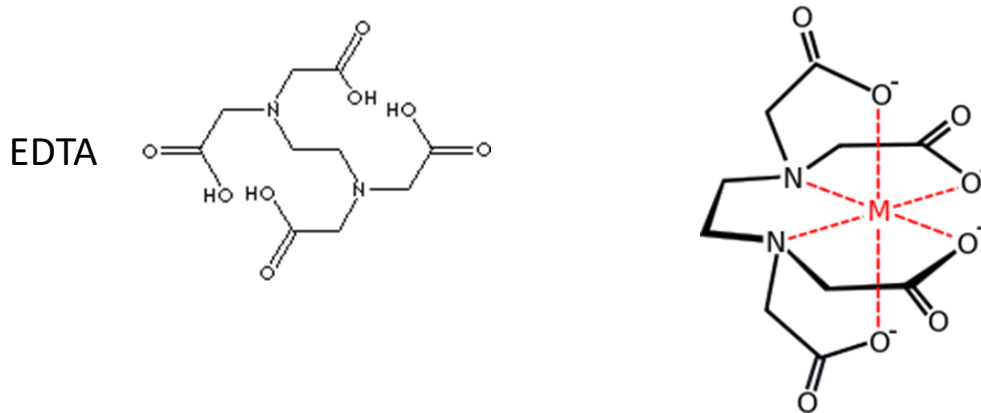
# Misura della durezza

- La **DUREZZA TOTALE** viene misurata per titolazione **complessometrica** di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

# Misura della durezza

➤ La **DUREZZA TOTALE** viene misurata per titolazione **complessometrica** di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

La procedura analitica si basa sulla titolazione complessometrica degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione **tamponato a pH 10**, con una soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (**EDTA**) in presenza di **nero eriocromo T** come indicatore.

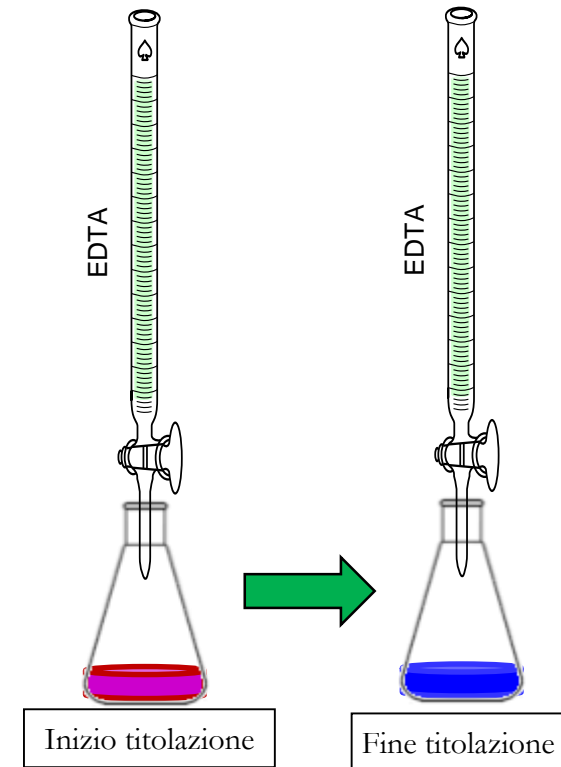
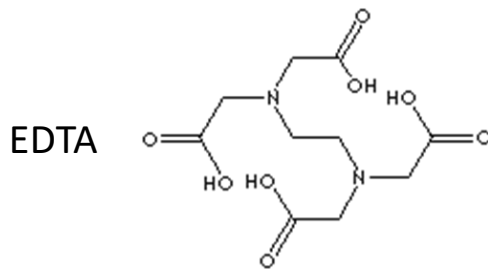


# Misura della durezza

➤ La **DUREZZA TOTALE** viene misurata per titolazione **complessometrica** di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

La procedura analitica si basa sulla titolazione complessometrica degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione **tamponato a pH 10**, con una soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (**EDTA**) in presenza di **nero eriocromo T** come indicatore.

In tali condizioni il campione da titolare assume un **colore rosso-violetto** (causato dalla formazione del complesso di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  con l'indicatore) che al raggiungimento del punto equivalente vira al **blu** (quando gli ioni sono tutti complessati da EDTA).



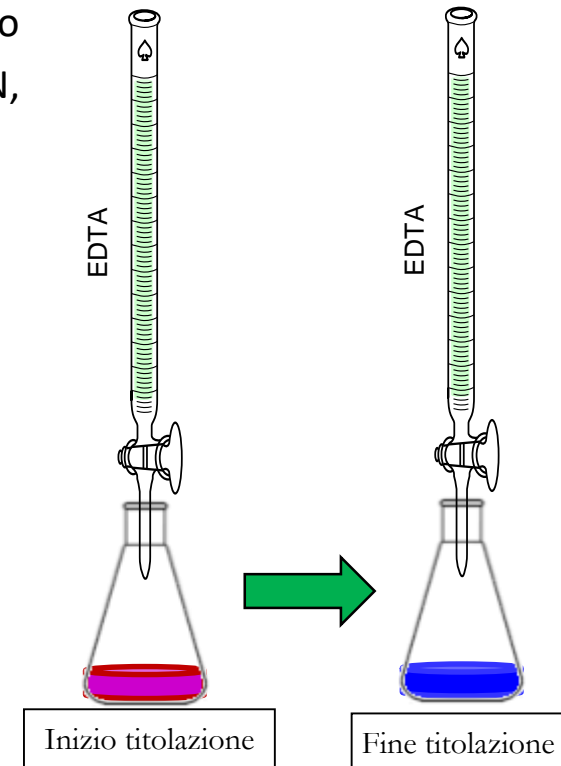
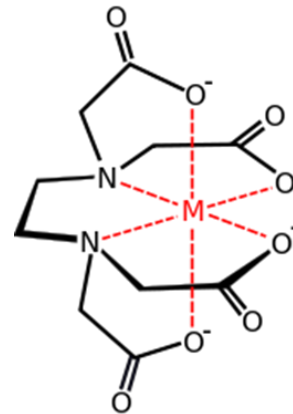
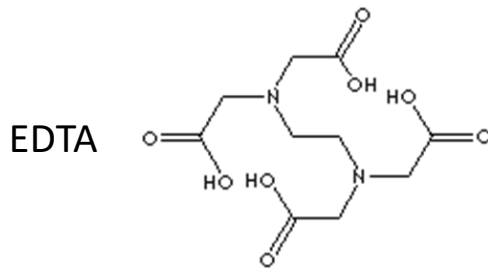
# Misura della durezza

➤ La **DUREZZA TOTALE** viene misurata per titolazione **complessometrica** di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

La procedura analitica si basa sulla titolazione complessometrica degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione **tamponato a pH 10**, con una soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (**EDTA**) in presenza di **nero eriocromo T** come indicatore.

In tali condizioni il campione da titolare assume un **colore rosso-violetto** (causato dalla formazione del complesso di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  con l'indicatore) che al raggiungimento del punto equivalente vira al **blu** (quando gli ioni sono tutti complessati da EDTA).

Per evitare interferenze di altri metalli (anch'essi complessati), si fanno precipitare (o complessare) prima della titolazione mediante additivi ( $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , cloruro di idrossilammonio).



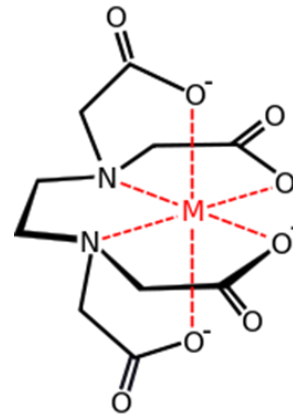
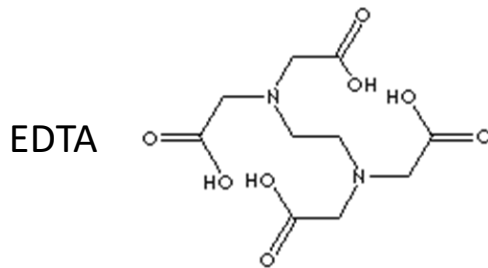
# Misura della durezza

- La **DUREZZA TOTALE** viene misurata per titolazione **complessometrica** di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

La procedura analitica si basa sulla titolazione complessometrica degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione **tamponato a pH 10**, con una soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (**EDTA**) in presenza di **nero eriocromo T** come indicatore.

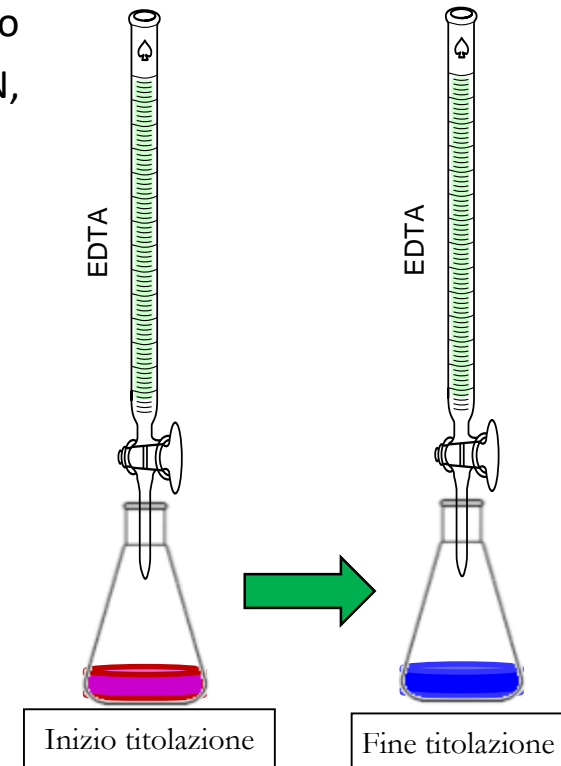
In tali condizioni il campione da titolare assume un **colore rosso-violetto** (causato dalla formazione del complesso di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  con l'indicatore) che al raggiungimento del punto equivalente vira al **blu** (quando gli ioni sono tutti complessati da EDTA).

Per evitare interferenze di altri metalli (anch'essi complessati), si fanno precipitare (o complessare) prima della titolazione mediante additivi ( $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , cloruro di idrossilammonio).



- La **DUREZZA TOTALE** viene espressa come contenuto di  $\text{CaCO}_3$

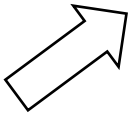
- 1 grado francese (1 °F) = 10 mg/l di  $\text{CaCO}_3$



# Misura della durezza (2)

- La **DUREZZA PERMANENTE** (o residuo fisso) viene misurata per pesata dopo aver sottoposto il campione al processo di ebollizione.
- La **DUREZZA TEMPORANEA** viene calcolata per differenza

$$\text{DUREZZA TEMPORANEA} = \text{DUREZZA TOTALE} - \text{DUREZZA PERMANENTE}$$

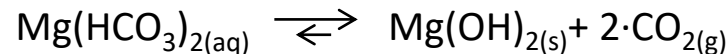


# Misura della durezza (2)

- La **DUREZZA PERMANENTE** (o residuo fisso) viene misurata per pesata dopo aver sottoposto il campione al processo di ebollizione.
- La **DUREZZA TEMPORANEA** viene calcolata per differenza


$$\text{DUREZZA TEMPORANEA} = \text{DUREZZA TOTALE} - \text{DUREZZA PERMANENTE}$$

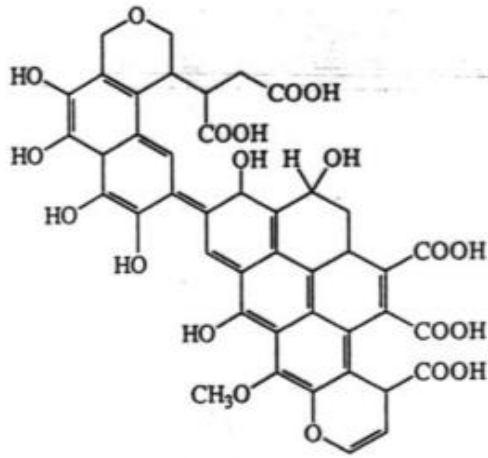
- La **DUREZZA TEMPORANEA**, dovuta al contenuto di sali carbonatici, è detta tale perché è eliminabile a temperature  $> 80^{\circ}\text{C}$ , con conseguente sviluppo di  $\text{CO}_2$  e precipitazione di carbonati o idrossidi:



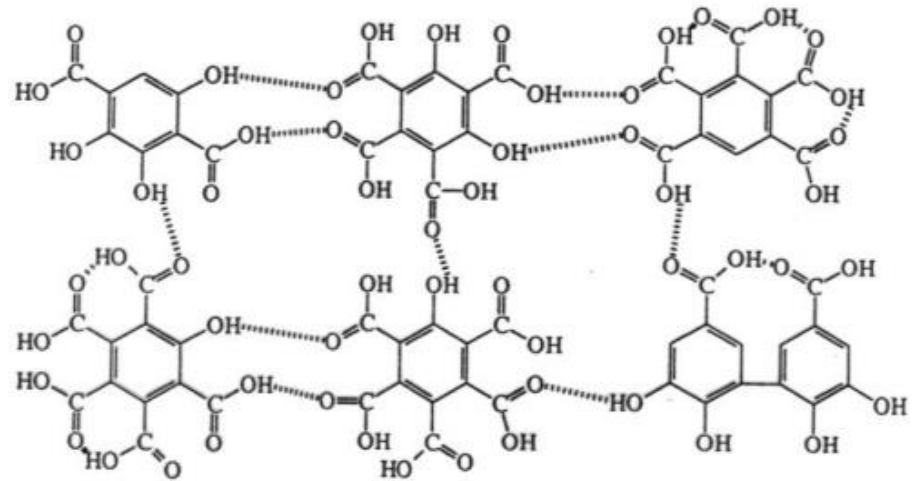


# Sostanze umiche

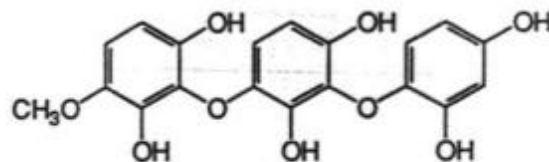
Le **sostanze umiche** (umina, acidi umici, acidi fulvici) derivano dalla decomposizione dei vegetali e sono componenti naturali dei suoli ricchi di materia organica e delle acque: sono **complessanti naturali** di molti metalli (Fe, Al, Ni, Ca, Pb, Zn)



**Figure 1.22.** Fuchs' model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.



**Figure 1.24.** Schnitzer and Kahn's (1972) model for fulvic acid structure. Reprinted by permission of Marcel Dekker, Inc.

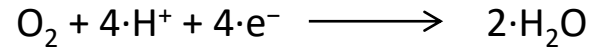


**Figure 1.23.** Flaig's model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.

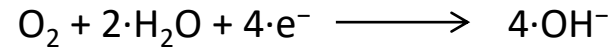
# Ossido-riduzioni in acqua

L'ossigeno disciolto in acqua è una specie ossidante che si riduce per dare prodotti diversi a seconda dell'acidità delle acque:

in **ACQUE ACIDE**



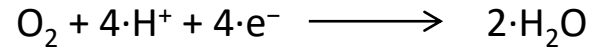
in **ACQUE BASICHE**



# Ossido-riduzioni in acqua

L'ossigeno disciolto in acqua è una specie ossidante che si riduce per dare prodotti diversi a seconda dell'acidità delle acque:

in **ACQUE ACIDE**



in **ACQUE BASICHE**

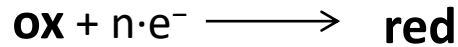


Oltre alle specie organiche, l' $\text{O}_2$  ossida l'azoto ammoniacale a nitrato, più facilmente assimilabile dalle alghe:



# Equazione di NERNST

Definisce il **potenziale** di elettrodo (o **di riduzione**) per ogni coppia redox riferita ad un potenziale di elettrodo standard (con elettrodo di H<sub>2</sub> come riferimento E<sup>0</sup>=0).



Il potenziale di riduzione è una **misura della tendenza di una specie chimica ad acquisire elettroni**, cioè a essere ridotta. Maggiore è il potenziale di riduzione, maggiore è la tendenza ad acquisire elettroni ossia **maggiore è il potenziale di riduzione maggiore è il carattere ossidante**

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

R = costante dei gas (8,314 J / mol K)

T = temperatura

F = costante di Faraday (96485 C/mol)

n = numero di elettroni coinvolti

# Scala pE

In analogia con  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  si calcola

$$\text{pE} = -\log[\text{a}_{\text{e}^-}]$$

L'equazione di Nernst si può quindi esprimere come:

$$\text{pE} = \text{pE}^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

# Scala pE

In analogia con  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  si calcola

$$\text{pE} = -\log[\text{a}_{\text{e}^-}]$$

L'equazione di Nernst si può quindi esprimere come:

$$\text{pE} = \text{pE}^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Più alto è il valore di pE, più la reazione è spostata verso destra.



# Scala pE

In analogia con  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  si calcola

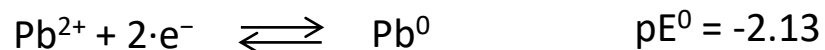
$$\text{pE} = -\log[\text{a}_{\text{e}^-}]$$

L'equazione di Nernst si può quindi esprimere come:

$$\text{pE} = \text{pE}^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Più alto è il valore di pE, più la reazione è spostata verso destra.

Esempio:



# Scala pE

In analogia con  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  si calcola

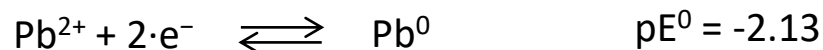
$$\text{pE} = -\log[\text{a}_{\text{e}^-}]$$

L'equazione di Nernst si può quindi esprimere come:

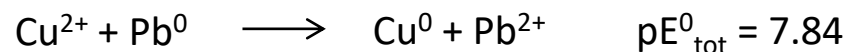
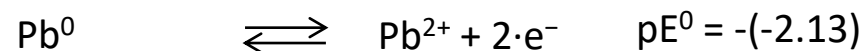
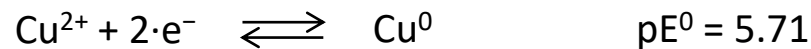
$$\text{pE} = \text{pE}^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Più alto è il valore di pE, più la reazione è spostata verso destra.

Esempio:



Quindi avviene:





# Scala pE

In analogia con  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  si calcola

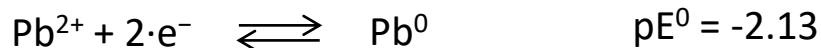
$$\text{pE} = -\log[a_{e^-}]$$

L'equazione di Nernst si può quindi esprimere come:

$$\text{pE} = \text{pE}^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Più alto è il valore di pE, più la reazione è spostata verso destra.

Esempio:



Quindi avviene:

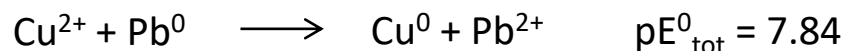
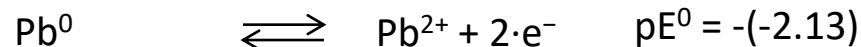
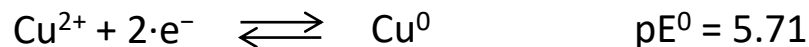


Table 4.1.  $\text{pE}^0$  Values of Redox Reactions Important in Natural Waters (at 25°C)

Reaction	$\text{pE}^0$	$\text{pE}^0(\text{W})^1$
(1) $1/4\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/2\text{H}_2\text{O}$	+20.75	+13.75
(2) $1/5\text{NO}_3^- + 6/5\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow 1/10\text{N}_2 + 3/5\text{H}_2\text{O}$	+21.05	+12.65
(3) $1/2\text{MnO}_2 + 1/2\text{HCO}_3^-(10^{-3}) + 3/2\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/2\text{MnCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	—	+8.5 <sup>2</sup>
(4) $1/2\text{NO}_3^- + \text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/2\text{NO}_2^- + 1/2\text{H}_2\text{O}$	+14.15	+7.15
(5) $1/8\text{NO}_3^- + 5/4\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/8\text{NH}_4^+ + 3/8\text{H}_2\text{O}$	+14.90	+6.15
(6) $1/6\text{NO}_2^- + 4/3\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/6\text{NH}_4^+ + 1/3\text{H}_2\text{O}$	+15.14	+5.82
(7) $1/2\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/2\text{CH}_4(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O}$	+9.88	+2.88
(8) $1/4\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/4\text{CH}_4(\text{g}) + 1/4\text{H}_2\text{O}$	+6.94	-0.06
(9) $\text{FeOOH}(\text{g}) + \text{HCO}_3^-(10^{-3}) + 2\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow \text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	—	-1.67 <sup>2</sup>
(10) $1/2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/2\text{CH}_3\text{OH}$	+3.99	-3.01
(11) $1/6\text{SO}_4^{2-} + 4/3\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/6\text{S}(\text{s}) + 2/3\text{H}_2\text{O}$	+6.03	-3.30
(12) $1/8\text{SO}_4^{2-} + 5/4\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/8\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O}$	+5.75	-3.50
(13) $1/8\text{SO}_4^{2-} + 5/4\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/8\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O}$	+4.13	-3.75
(14) $1/2\text{S} + \text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/2\text{H}_2\text{S}$	+2.89	-4.11
(15) $1/8\text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^- \leftrightarrow 1/8\text{CH}_4 + 1/4\text{H}_2\text{O}$	+2.87	-4.13
(16) $1/6\text{N}_2 + 4/3\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/3\text{NH}_4^+$	+4.68	-4.65
(17) $\text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/2\text{H}_2(\text{g})$	0.00	-7.00
(18) $1/4\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{W}) + e^- \leftrightarrow 1/4\text{CH}_2\text{O} + 1/4\text{H}_2\text{O}$	-1.20	-8.20

<sup>1</sup> (W) indicates  $a_{\text{H}^+} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$  and  $\text{pE}^0(\text{W})$  is a  $\text{pE}^0$  at  $a_{\text{H}^+} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ .

<sup>2</sup> These data correspond to  $a_{\text{HCO}_3^-} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$  rather than unity and so are not exactly  $\text{pE}^0(\text{W})$ ; they represent typical aquatic conditions more exactly than  $\text{pE}^0$  values do.

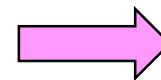
# Attività ossidante e riducente nelle acque

- Valori **bassi di pE** indicano che gli elettroni sono facilmente disponibili nelle sostanze disciolte in acqua per cui il corpo idrico è **altamente riducente** in natura.
- Valori **alti di pE** indicano che le principali sostanze disciolte sono **agenti ossidanti**, per cui si ha scarsa disponibilità di elettroni per i processi di riduzione.

# Attività ossidante e riducente nelle acque

- Valori **bassi di pE** indicano che gli elettroni sono facilmente disponibili nelle sostanze disciolte in acqua per cui il corpo idrico è **altamente riducente** in natura.
- Valori **alti di pE** indicano che le principali sostanze disciolte sono **agenti ossidanti**, per cui si ha scarsa disponibilità di elettroni per i processi di riduzione.

In **acque poco profonde** e in movimento (fiumi, torrenti) avviene un rifornimento continuo di  $O_2$

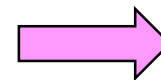


ALTI VALORI di  
pE

# Attività ossidante e riducente nelle acque

- Valori **bassi di pE** indicano che gli elettroni sono facilmente disponibili nelle sostanze disciolte in acqua per cui il corpo idrico è **altamente riducente** in natura.
- Valori **alti di pE** indicano che le principali sostanze disciolte sono **agenti ossidanti**, per cui si ha scarsa disponibilità di elettroni per i processi di riduzione.

In **acque poco profonde** e in movimento (fiumi, torrenti) avviene un rifornimento continuo di  $O_2$



ALTI VALORI di pE

In **acque stratificate**:

- in prossimità della superficie ci sono condizioni ossidanti per la presenza di concentrazioni più alte di  $O_2$  (alto valore di pE - AEROBIOSI);
- in profondità ci sono condizioni riducenti (basso valore di pE - ANAEROBIOSI)

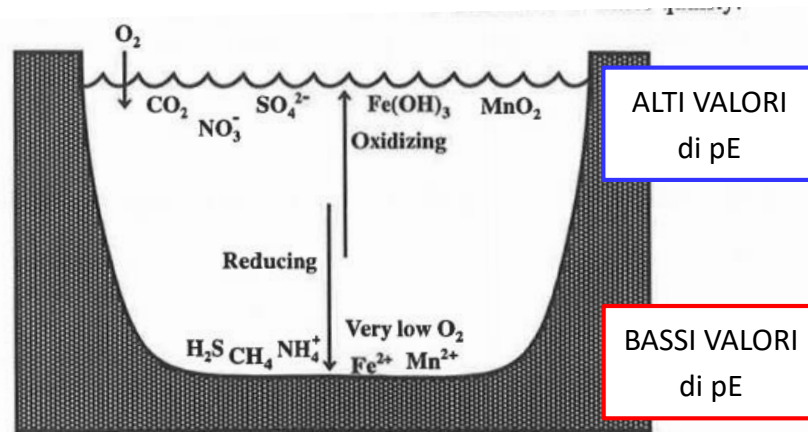
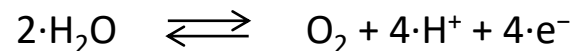


Figure 4.1. Predominance of various chemical species in a stratified body of water that has a high oxygen concentration (oxidizing, high pE) near the surface and a low oxygen concentration (reducing, low pE) near the bottom.

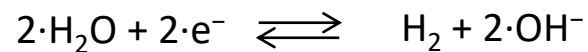
# Limiti di pE nelle acque

Ci sono limiti pH-dipendenti per i valori di pE a cui l'acqua è termodinamicamente stabile.

L'acqua può essere ossidata:



o ridotta:

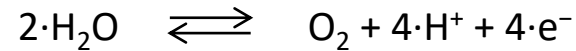


Queste due reazioni determinano i limiti del valore di pE nelle acque.

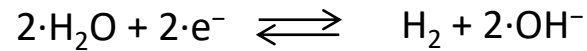
# Limiti di pE nelle acque

Ci sono limiti pH-dipendenti per i valori di pE a cui l'acqua è termodinamicamente stabile.

L'acqua può essere ossidata:



o ridotta:



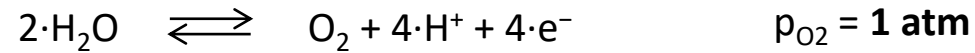
Queste due reazioni determinano i limiti del valore di pE nelle acque.

Per valori relativamente alti di pE (ambiente ossidante) il valore di pE è limitato dalla prima semi-reazione.

Per valori di pE relativamente bassi (ambiente riducente) il valore di pE è limitato dalla seconda semi-reazione.

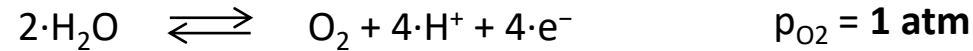
# Limiti di pE nelle acque (2)

La condizione in cui dall'ossidazione dell'acqua si ottiene O<sub>2</sub> alla pressione parziale di 1 atm può essere considerata la **condizione limite di ossidazione** nelle acque:

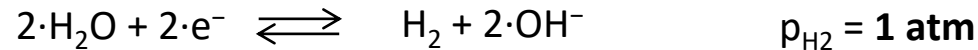


# Limiti di pE nelle acque (2)

La condizione in cui dall'ossidazione dell'acqua si ottiene O<sub>2</sub> alla pressione parziale di 1 atm può essere considerata la **condizione limite di ossidazione** nelle acque:



mentre la condizione in cui dalla riduzione dell'acqua si ottiene H<sub>2</sub> alla pressione parziale di 1 atm può essere considerata **la condizione limite di riduzione** nelle acque:

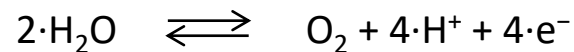


queste sono condizioni limite che permettono di determinare i limiti di stabilità dell'acqua.



# Dipendenza pE-pH

Scrivendo il seguente equilibrio:



in modo inverso e considerando la partecipazione di un solo elettrone con  $p_{\text{O}_2} = 1$ , si ottiene:

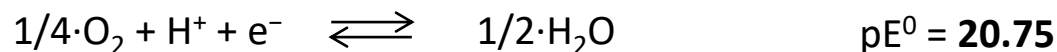
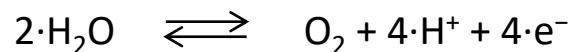


Table 4.1.  $pE^0$  Values of Redox Reactions Important in Natural Waters (at 25°C)

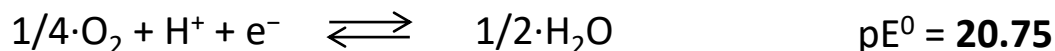
Reaction	$pE^0$	$pE^0(\text{W})^1$
(1) $1/4 \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{W}) + \text{e}^- \leftarrow \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{O}$	+20.75	+13.75

# Dipendenza pE-pH

Scrivendo il seguente equilibrio:



in modo inverso e considerando la partecipazione di un solo elettrone con  $p_{\text{O}_2} = 1$ , si ottiene:

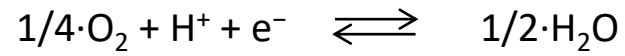


Reaction	$pE^0$	$pE^0(\text{W})^1$
(1) $1/4 \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{W}) + \text{e}^- \leftarrow \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{O}$	+20.75	+13.75

Questa equazione definisce il limite ossidante **pH dipendente** dell'acqua.

Ad uno specifico pH, valori di **pE maggiori** di quelli ottenuti dalla reazione sopra **non possono esistere per un acqua in equilibrio con l'atmosfera soprastante**.

# Dipendenza pE-pH (2)



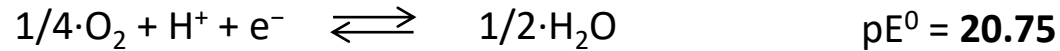
$$pE^0 = \mathbf{20.75}$$

$$pE = pE^0 + 1/n \cdot \log(p_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot [\text{H}^+])$$

$$p_{\text{O}_2} = \mathbf{1 \text{ atm}}$$

$$n = \mathbf{1 \text{ elettrone}}$$

# Dipendenza pE-pH (2)



$$\text{pE} = \text{pE}^0 + 1/n \cdot \log(\text{p}_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot [\text{H}^+])$$

$$\text{p}_{\text{O}_2} = \mathbf{1 \text{ atm}}$$

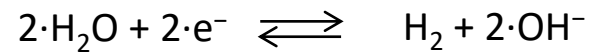
$$n = \mathbf{1 \text{ elettrone}}$$

$$\text{pE} = 20.75 - \text{pH}$$

Questa equazione determina il **valore massimo di pE** riscontrabile in un'acqua ad un determinato pH.

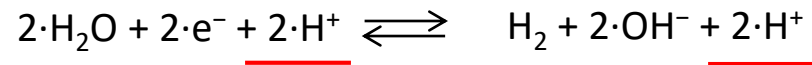
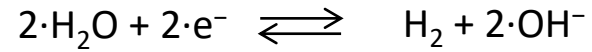
# Dipendenza pE-pH (3)

Analogamente si determina il limite minimo:



# Dipendenza pE-pH (3)

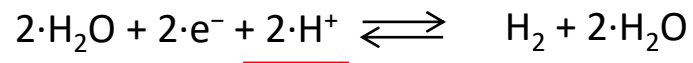
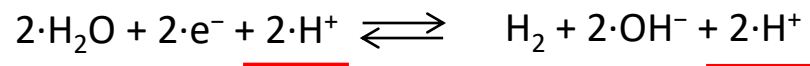
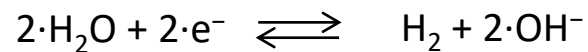
Analogamente si determina il limite minimo:



N.B: interessa rappresentare la dipendenza dal pH, non dal pOH!

# Dipendenza pE-pH (3)

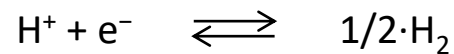
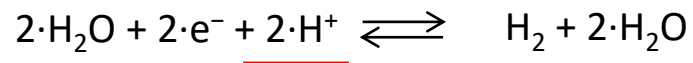
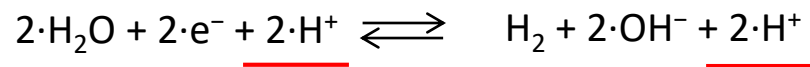
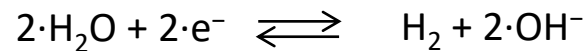
Analogamente si determina il limite minimo:



N.B: interessa rappresentare la dipendenza dal pH, non dal pOH!

# Dipendenza pE-pH (3)

Analogamente si determina il limite minimo:



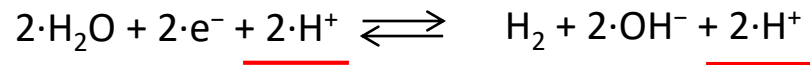
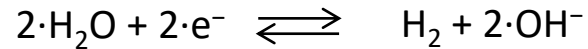
N.B: interessa rappresentare la dipendenza dal pH, non dal pOH!

$$\text{pE}^0 = \mathbf{0.00}$$

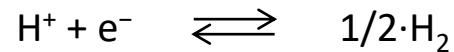
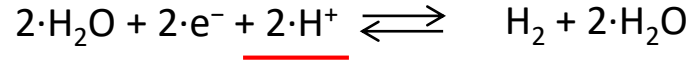


# Dipendenza pE-pH (3)

Analogamente si determina il limite minimo:



N.B: interessa rappresentare la dipendenza dal pH, non dal pOH!



$$pE^0 = \mathbf{0.00}$$

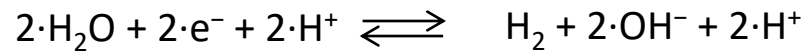
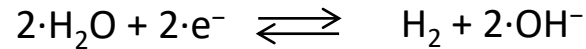
$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$

$$p_{\text{H}_2} = \mathbf{1 \text{ atm}}$$

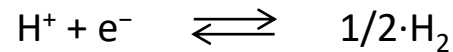
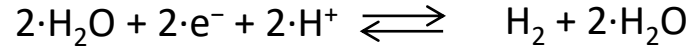
$$n = \mathbf{1 \text{ elettrone}}$$

# Dipendenza pE-pH (3)

Analogamente si determina il limite minimo:



N.B: interessa rappresentare la dipendenza dal pH, non dal pOH!



$$pE^0 = \mathbf{0.00}$$

$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$

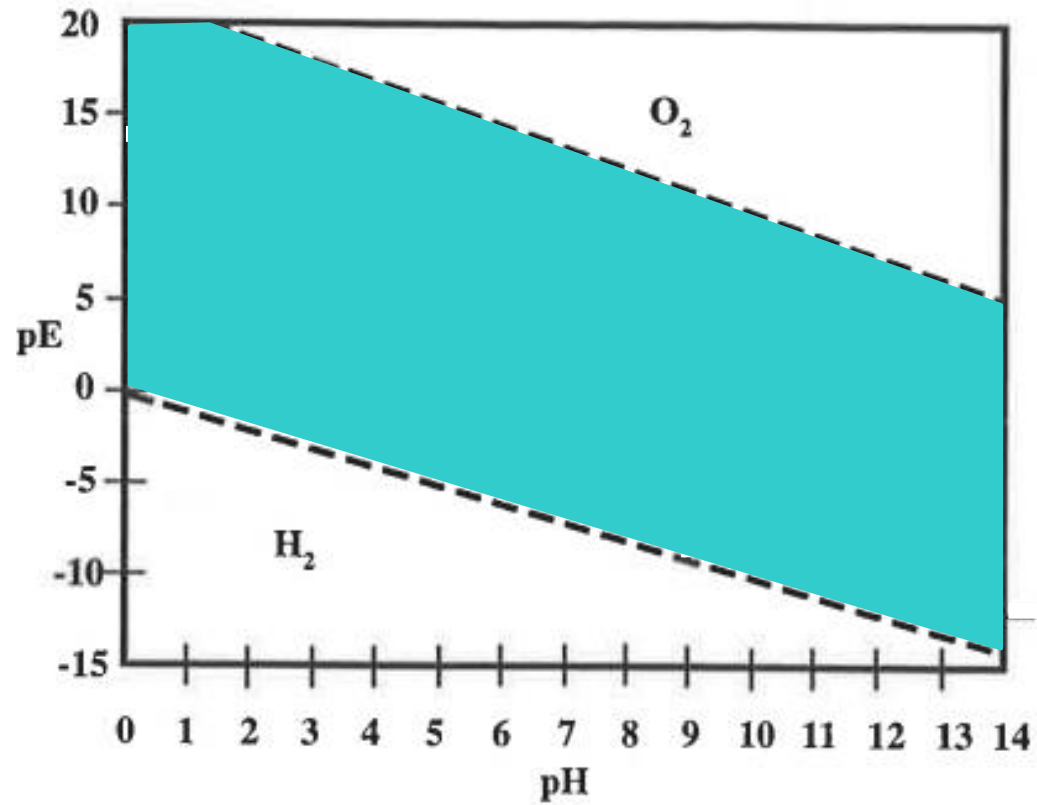
$$p_{\text{H}_2} = \mathbf{1 \text{ atm}}$$

$$n = \mathbf{1 \text{ elettrone}}$$

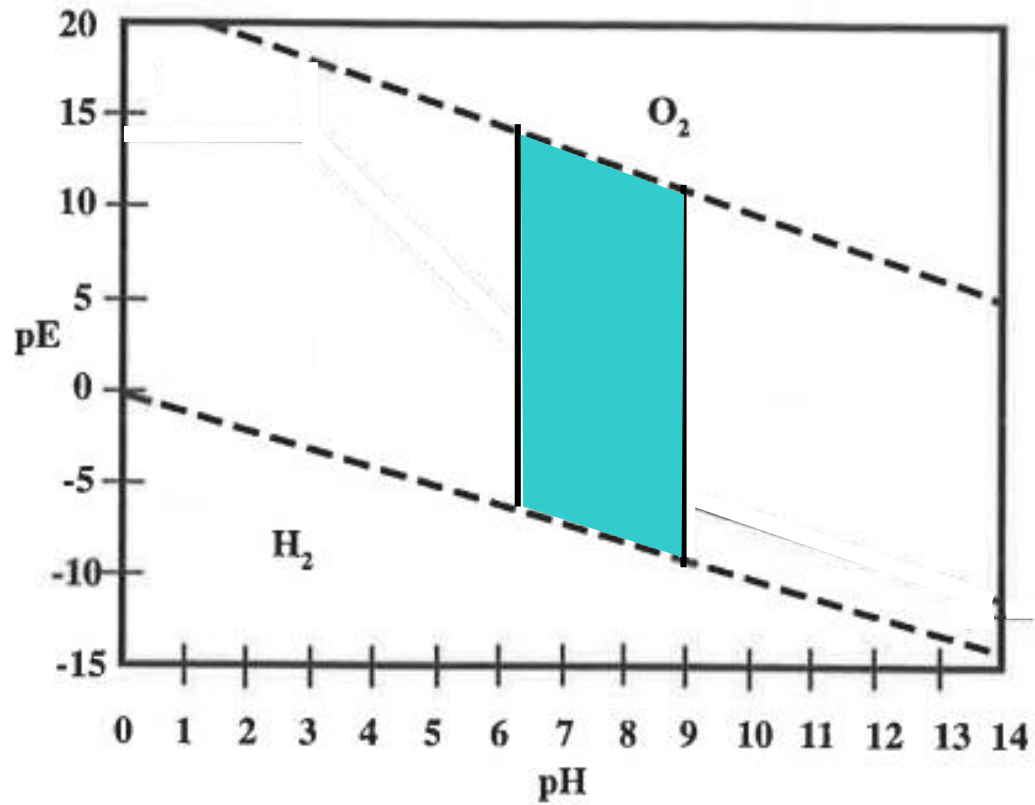
$$pE = - pH$$

Esempio: per acque neutre a pH =7.0 l'intervallo di pE va da -7.0 a 13.75.

# Diagrammi pE-pH



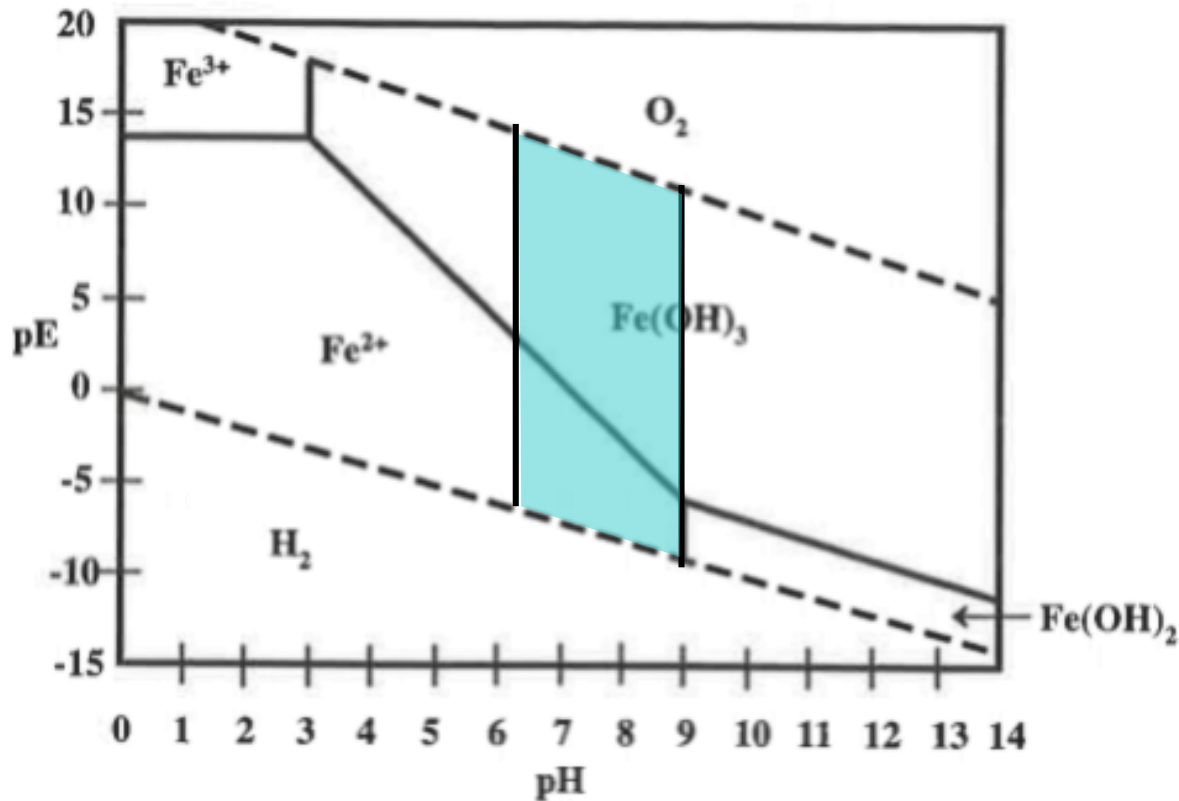
# Diagrammi pE-pH



Intervallo di pH delle acque naturali: 6.5-9

# Diagrammi pE-pH per specie metalliche

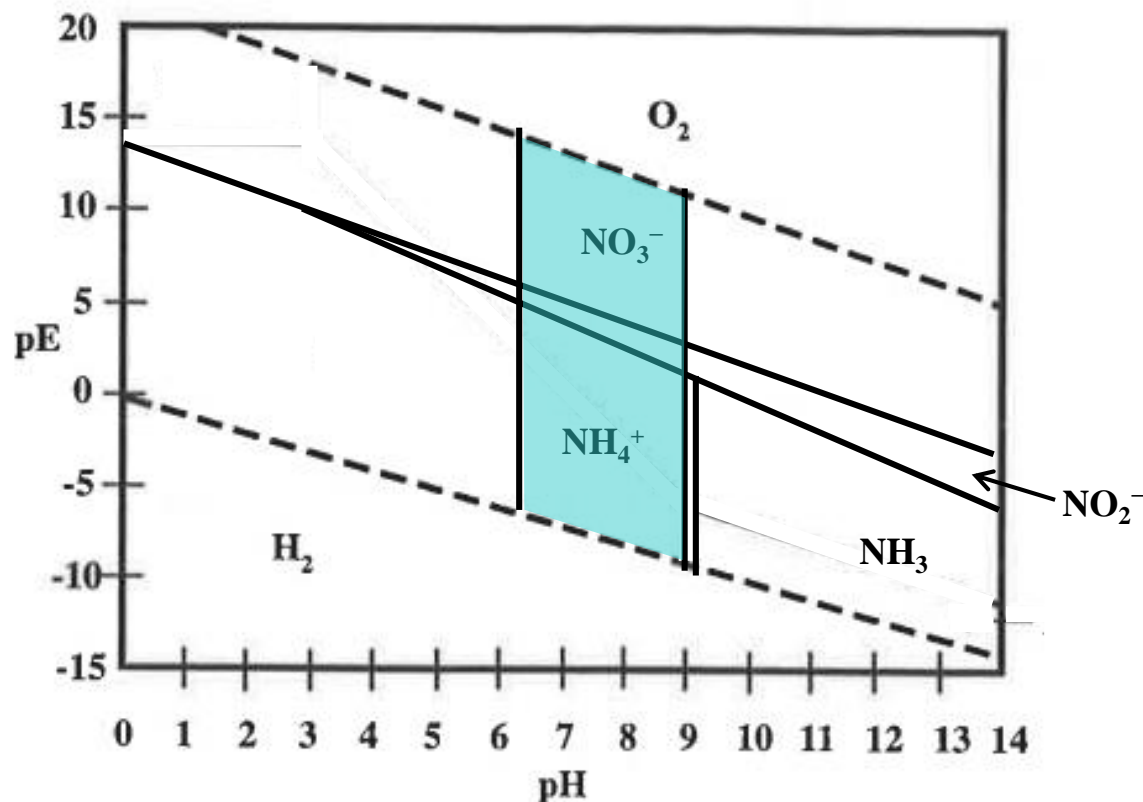
Da grafici di questo tipo è possibile individuare, per ogni metallo, la specie chimica presente, in funzione del pH e del pE di uno specifico corpo idrico.



Le linee continue del diagramma indicano le combinazioni di valori di pE e pH per cui le concentrazioni delle due specie indicate su ambo i lati della linea sono uguali.

# Diagrammi pE-pH per specie non metalliche

Da grafici di questo tipo è possibile individuare la specie chimica presente, anche per specie non metalliche pH-dipendenti.



Le linee continue del diagramma indicano le combinazioni di valori di pE e pH per cui le concentrazioni delle due specie indicate su ambo i lati della linea sono uguali.

# Specie chimiche comunemente presenti nelle acque

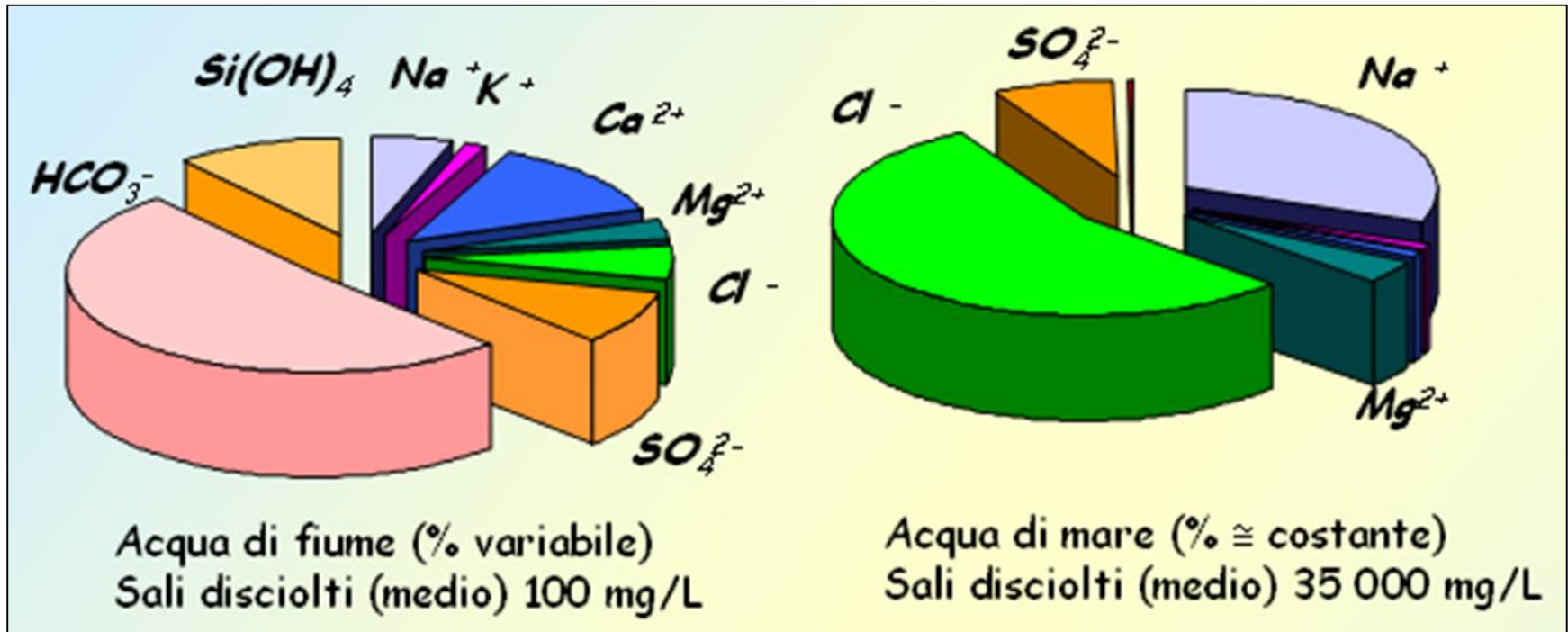
<i>Sostanza</i>	<i>Fonte</i>	<i>Comportamento ed importanza in acqua</i>
Alluminio	Minerali contenenti Al	A pH < 4.0 si trova come $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ; a $4.5 < \text{pH} < 6.5$ perde $\text{H}^+$ ; forma polimeri con ponti idrossidici; precipita come <i>gibbsite</i> ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); a pH < 10 è anfotero e forma $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ; forma forti complessi con $\text{F}^-$ ; precipita con ioni silicio e ortofosfato.
Cloruro, Cl	Minerali, inquinamento	Relativamente inerte in acqua; innocuo a basse conc.; a maggiori livelli è principale ione associato ad acidità eccessiva.
Fluoruro, F	Minerali, additivi dell'acqua	Forma HF, $\text{pK}_a = 3.13$ , a basso pH; forma sali insolubili con $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ; sostituisce spesso $\text{OH}^-$ ; dannoso per ossa e denti sopra i 10 mg/L; previene degenerazione dei denti a ~ 1 mg/L.
Ferro	Minerali, acqua acida di miniera	Si trova come $\text{Fe}^{2+}$ sol. in condizioni riducenti (acque sotterranee o fondo dei laghi); Fe(III) può essere presente come particolato o in complessi organici del Fe a normali valori di pH (bassa solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ); è un soluto indesiderabile in acqua per la formazione di depositi di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ comunemente si trova a livelli di $\approx 10$ mg/L in acqua sotterranee.
Magnesio	Minerali (es: dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )	Si trova come ione $\text{Mg}^{2+}$ ; ha proprietà simili a $\text{Ca}^{2+}$ , ad eccezione del raggio atomico, che è molto più piccolo, per cui lega l'acqua di idratazione con molta più forza; concentrazione comune ~ 10 mg/L.
Manganese	Minerali	Presente come MnO in presenza di $\text{O}_2$ ; ridotto a $\text{Mn}^{2+}$ sol. in acqua sotterranee o altre acque carenti di $\text{O}_2$ ; bassa tossicità,

# Specie chimiche comunemente presenti nelle acque (2)

<i>Sostanza</i>	<i>Fonte</i>	<i>Comportamento ed importanza in acqua</i>
Azoto	Minerali, decomposizione di materia organica azotata, inquinamento	Specie azotate sono tra le più importanti. Azoto inorganico presente come $\text{NO}_3^-$ in presenza di $\text{O}_2$ , come $\text{NH}_4^+$ in assenza di $\text{O}_2$ ; $\text{NO}_2^-$ , nitrito tossico è una forma intermedia. Nitrato è nutriente algale che può contribuire all'eutrofizzazione. $\text{NH}_4^+$ è un acido debole ( $\text{pK}_a = 9.26$ ). $\text{NO}_3^-$ è fortemente legato al suolo. Microrganismi catalizzano interconversione tra vari stati di ossidazione di N in acqua. Azoto organico è legato a vari composti organici inquinanti e biologici.
Potassio, $\text{K}^+$	Materia minerale, fertilizzanti, incendi foreste	Può essere lisciviato da minerali come il feldspato, $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; è un nutriente essenziale delle piante; usualmente si trova a livelli di alcuni mg/L, ai quali non è un inquinante.
Fosforo	Minerali, fertilizzanti, scarichi domestici (dai detersivi)	Si trova in acque naturali come anione di acido ortofosforico $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{pK}_{a1} = 2.17$ , $\text{pK}_{a2} = 7.31$ , $\text{pK}_{a3} = 12.36$ ; gli anioni $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ e $\text{HPO}_4^{2-}$ sono predominanti in acque con pH ordinario; può essere presente P organico; è nutriente algale che spesso contribuisce ad eutrofizzazione.
Silicio	Minerali (es: sodio feldspato albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), inquinanti	Presente in acqua a livelli normali di 1-30 mg/L; si trova come $\text{SiO}_2$ colloidale, specie polinucleari, come $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ , o acido silicico, $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , $\text{pK}_a = 9.46$
Zolfo	Minerali, inquinanti, acque acide di miniera, piogge acide	Lo ione solfato, $\text{SO}_4^{2-}$ , prevale sotto condizioni aerobiche; l' $\text{H}_2\text{S}$ è prodotto in acque anaerobiche ed è tossico, mentre $\text{SO}_4^{2-}$ è innocuo a livelli moderati.
Sodio, $\text{Na}^+$	Minerali, inquinamento	Ci sono poche reazioni in cui $\text{Na}^+$ è precipitato o assorbito; non c'è danno diretto ai livelli più bassi, ma a livelli più alti è associato all'inquinamento delle acque salate, che uccide le piante; i livelli normali sono di alcuni mg/L.



# Sali disciolti: differenze tra acque dolci e di mare



# Composti dello zolfo

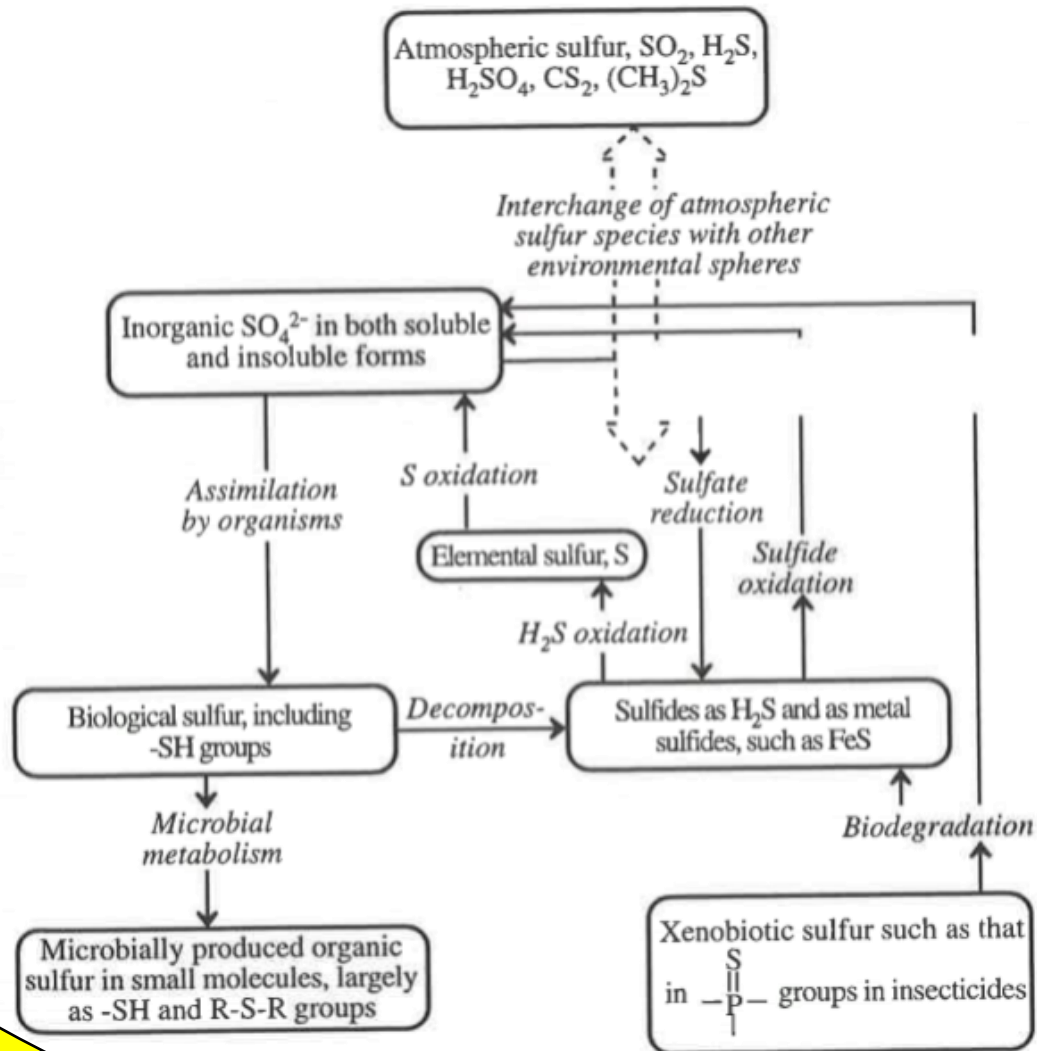
Speciazione presente: **solforati**, **solfo di idrogeno**, **solfo organico**.

Il contenuto di zolfo nelle acque può essere determinato come:

**Solforati**: metodo spettrofotometrico

**Zolfo totale** : viene determinato tramite ICP-AES dopo pre-trattamento del campione.

# Ciclo biogeochimico dello zolfo



Metabolismo batterico

# Nutrienti presenti nelle acque

**Table 7.3. Essential Plant Nutrients: Sources and Functions**

Nutrient	Source	Function
<i>Macronutrients</i>		
Carbon (CO <sub>2</sub> )	Atmosphere, decay	Biomass constituent
Hydrogen	Water	Biomass constituent
Oxygen	Water	Biomass constituent
Nitrogen (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Decay, pollutants, atmosphere (from nitrogen-fixing organisms)	Protein constituent
Phosphorus (phosphate)	Decay, minerals, pollutants	DNA/RNA constituent
Potassium	Minerals, pollutants	Metabolic function
Sulfur (sulfate)	Minerals	Proteins, enzymes
Magnesium	Minerals	Metabolic function
Calcium	Minerals	Metabolic function
<i>Micronutrients</i>		
B, Cl, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Na, Si, V, Zn	Minerals, pollutants	Metabolic function and/or constituent of enzymes

# Nutrienti presenti nelle acque

Table 7.3. Essential Plant Nutrients: Sources and Functions

Nutrient	Source	Function
<i>Macronutrients</i>		
Carbon (CO <sub>2</sub> )	Atmosphere, decay	Biomass constituent
Hydrogen	Water	Biomass constituent
Oxygen	Water	Biomass constituent
Nitrogen (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Decay, pollutants, atmosphere (from nitrogen-fixing organisms)	Protein constituent
Phosphorus (phosphate)	Decay, minerals, pollutants	DNA/RNA constituent
Potassium	Minerals, pollutants	Metabolic function
Sulfur (sulfate)	Minerals	Proteins, enzymes
Magnesium	Minerals	Metabolic function
Calcium	Minerals	Metabolic function
<i>Micronutrients</i>		
B, Cl, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Na, Si, V, Zn	Minerals, pollutants	Metabolic function and/or constituent of enzymes



La concentrazione disponibile di composti dell'azoto e del fosforo è il fattore limitante per quanto riguarda la crescita algale

# Composti dell'azoto

Speciazione presente: **azoto ammoniacale, nitriti, nitrati, azoto organico.**

Il contenuto di azoto nelle acque è uno dei macrodescrittori utilizzati per la loro caratterizzazione e classificazione, si possono misurare:

**Azoto totale Kjeldahl (TKN)** = N ammoniacale + N organico

**Azoto totale (TN)** = TKN + N nitroso + N nitrico

# Ciclo biogeochimico dell'azoto

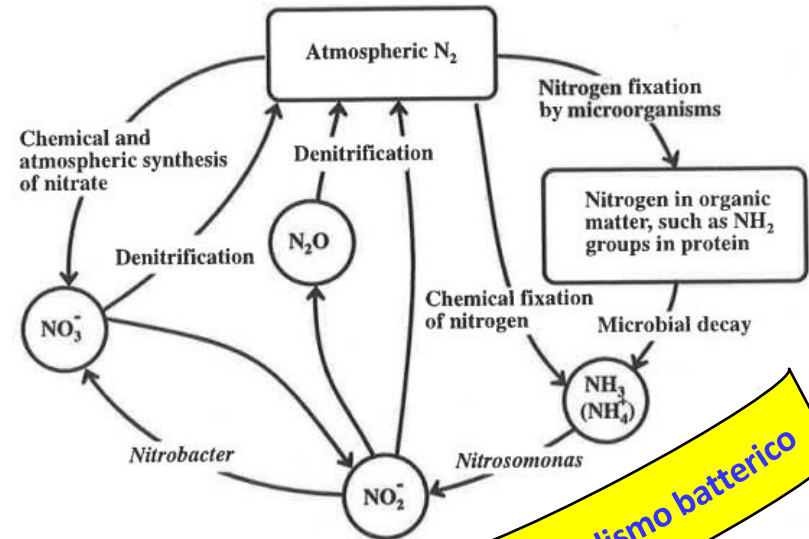
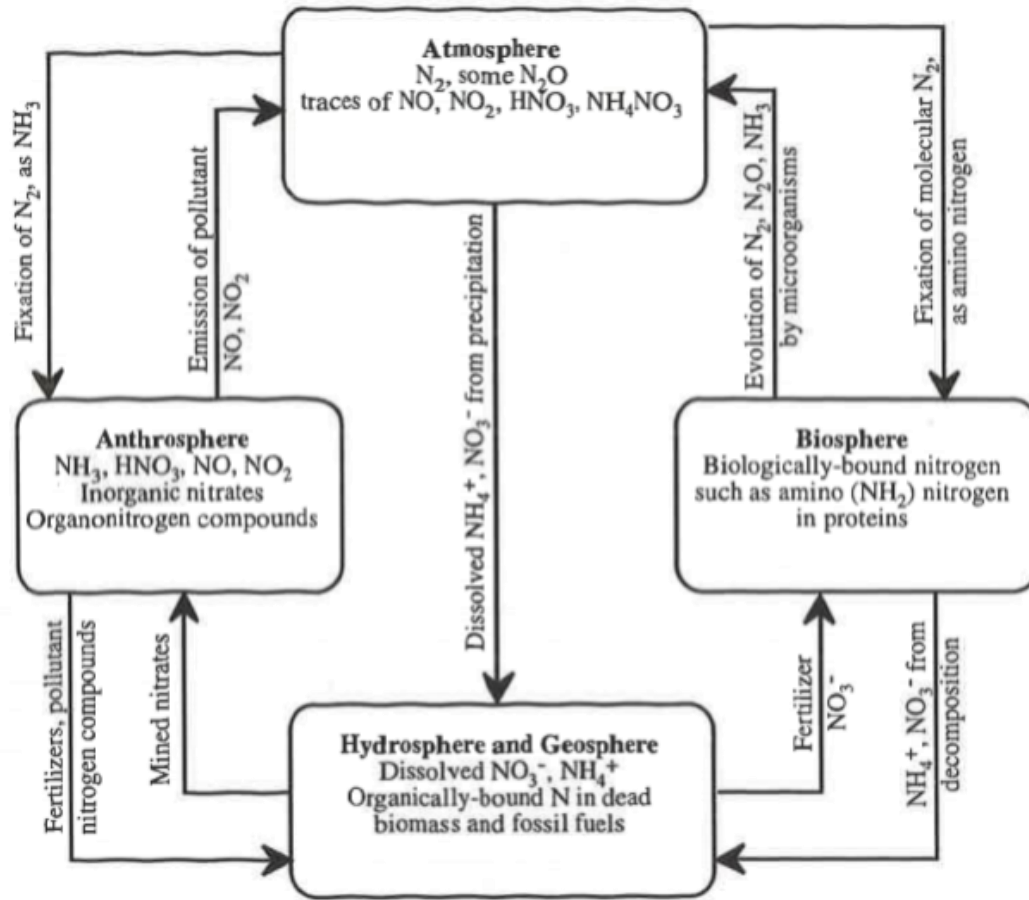


Figure 6.10. The nitrogen cycle.

**Metabolismo batterico**

# Composti del fosforo

Speciazione presente: **ortofosfato**, **fosforo organico**.

Il contenuto di fosforo nelle acque è uno dei macrodescrittori utilizzati per la loro caratterizzazione e classificazione, si possono misurare:

**Ortofosfato**: metodo spettrofotometrico (forma inorganica del fosfato)

**Fosforo totale** : i composti del fosforo presenti vengono ossidati a ortofosfato, poi misurato per via spettrofotometrica.



# Ciclo biogeoquímico del fósforo

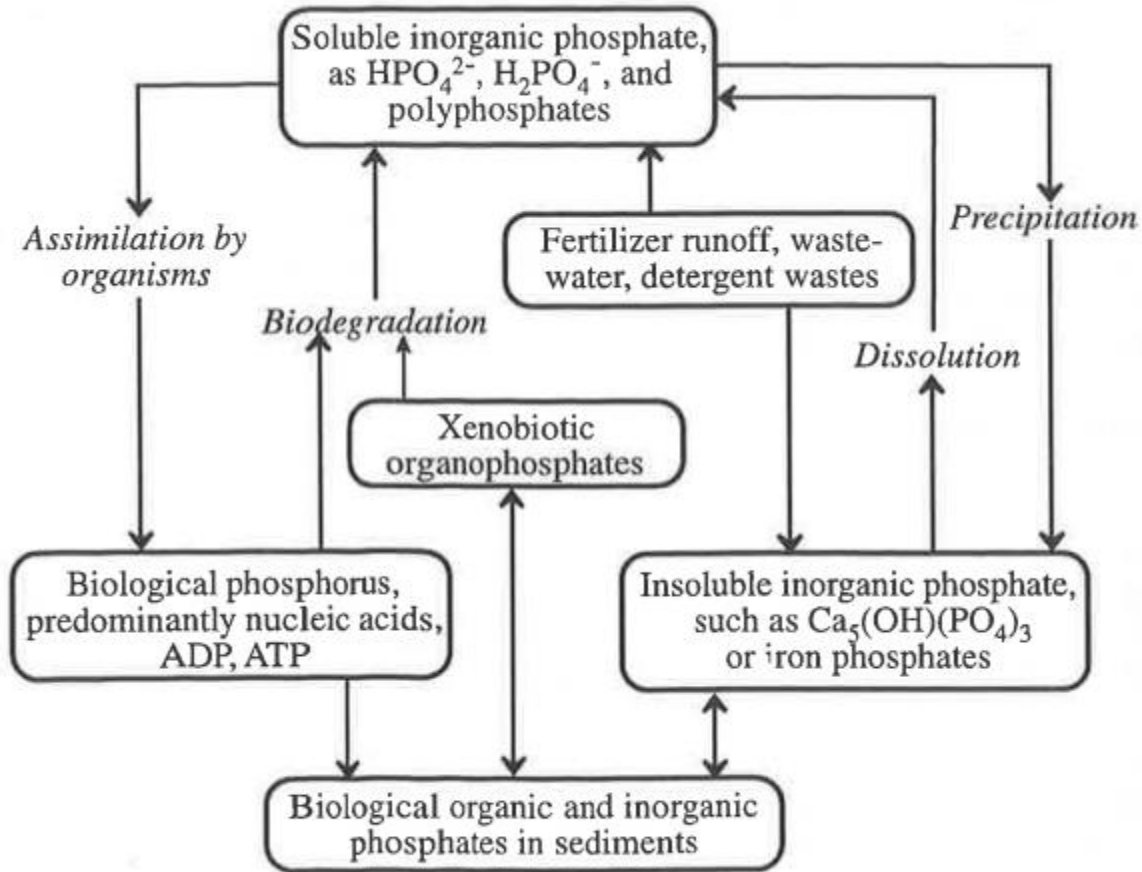


Figure 1.7. The phosphorus cycle.

# Inquinamento delle acque: tipi di inquinanti

## ➤ **Inquinamento Estetico-Organolettico**

(solidi sospesi, torbidità, colore, odore, sapore)

## ➤ **Inquinamento Chimico**

- ioni (conducibilità, durezza, alcalinità)

- deossigenazione (BOD, COD, TOC)

- eutrofizzazione (carichi di N e P)

- tossicità (ammoniacale, metalli, idrocarburi, fenoli, IPA, solventi clorurati, pesticidi, tensioattivi....)

## ➤ **Inquinamento Termico** (temperatura)

## ➤ **Inquinamento Radioattivo**

## ➤ **Inquinamento Microbiologico**

(batteri, virus, protozoi)

**Table 7.1. General Types of Water Pollutants**

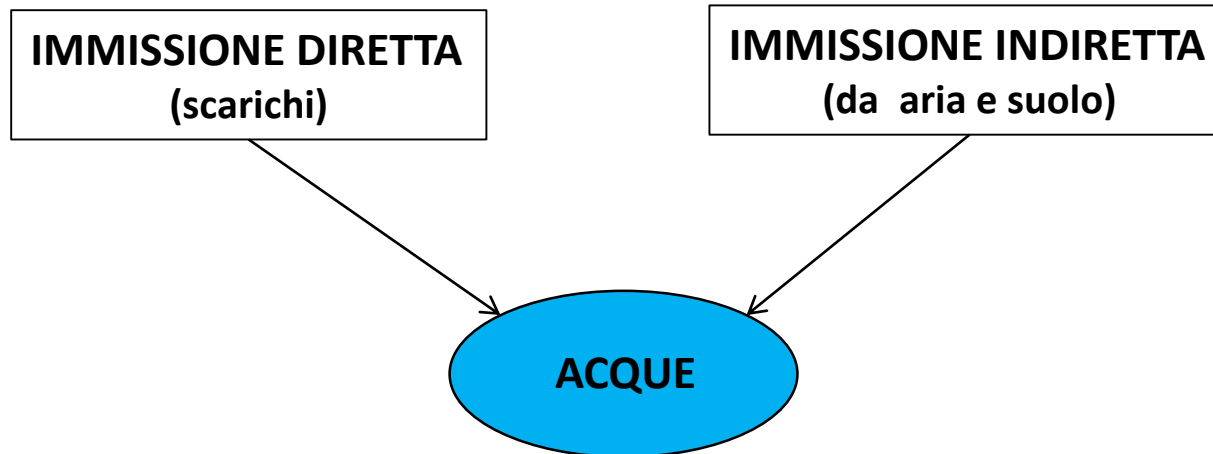
Class of pollutant	Significance
Trace Elements	Health, aquatic biota, toxicity
Heavy metals	Health, aquatic biota, toxicity
Organically-bound metals	Metal transport
Radionuclides	Toxicity
Inorganic pollutants	Toxicity, aquatic biota
Asbestos	Human health
Algal nutrients	Eutrophication
Acidity, alkalinity, salinity (in excess)	Water quality, aquatic life
Trace organic pollutants	Toxicity
Polychlorinated biphenyls	Possible biological effects
Pesticides	Toxicity, aquatic biota, wildlife
Petroleum wastes	Effect on wildlife, esthetics
Sewage, human and animal wastes	Water quality, oxygen levels
Biochemical oxygen demand	Water quality, oxygen levels
Pathogens	Health effects
Detergents	Eutrophication, wildlife, esthetics
Chemical carcinogens	Incidence of cancer
Sediments	Water quality, aquatic biota, wildlife
Taste, odor, and color	Esthetics

# Inquinamento delle acque: elementi in tracce

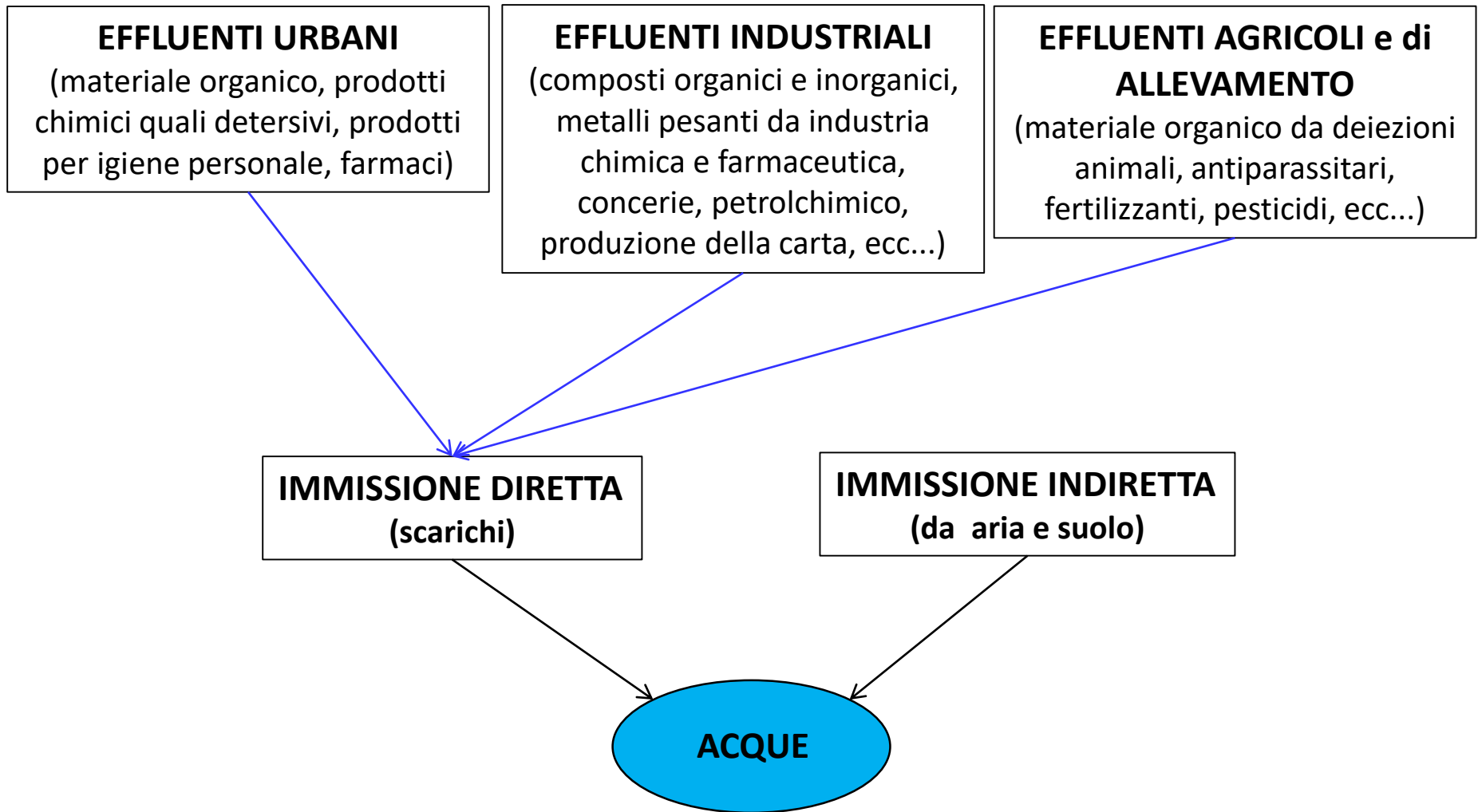
Alcuni elementi in tracce presenti nelle acque (cioè presenti in concentrazioni dell'ordine dei ppm o meno, ovvero mg/l o meno) sono essere essenziali per la vita, ma possono diventare estremamente tossici in caso di presenza in concentrazione elevata.

Element	Sources	Effects and Significance
Arsenic	Mining byproduct, chemical waste	Toxic <sup>1</sup> , possibly carcinogenic
Beryllium	Coal, industrial wastes	Toxic
Boron	Coal, detergents, wastes	Toxic
Chromium	Metal plating	Essential as Cr(III), toxic as Cr(VI)
Copper	Metal plating, mining, industrial waste	Essential trace element, toxic to plants and algae at higher levels
Fluorine (F <sup>-</sup> )	Natural geological sources, wastes, water additive	Prevents tooth decay at around 1 mg/L, toxic at higher levels
Iodine (I <sup>-</sup> )	Industrial wastes, natural brines, seawater intrusion	Prevents goiter
Iron	Industrial wastes, corrosion, acid mine water, microbial action	Essential nutrient, damages fixtures by staining
Lead	Industrial waste, mining, fuels	Toxic, harmful to wildlife
Manganese	Industrial wastes, acid mine water, microbial action	Toxic to plants, damages fixtures by staining
Mercury	Industrial waste, mining, coal	Toxic, mobilized as methyl mercury compounds by anaerobic bacteria
Molybdenum	Industrial wastes, natural sources	Essential to plants, toxic to animals
Selenium	Natural sources, coal	Essential at lower levels, toxic at higher levels
Zinc	Industrial waste, metal plating, plumbing	Essential element, toxic to plants at higher levels

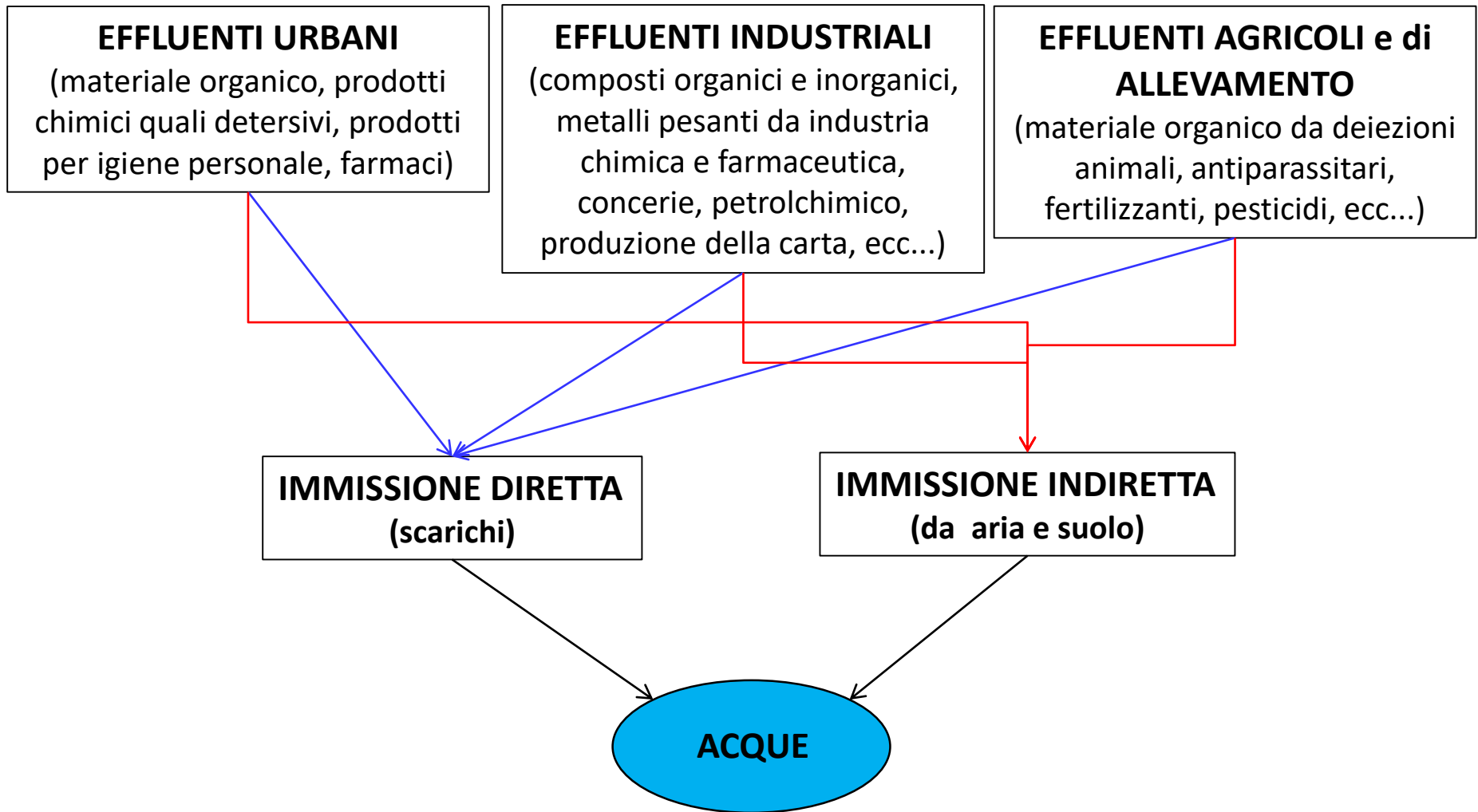
# Inquinamento delle acque: fonti



# Inquinamento delle acque: fonti



# Inquinamento delle acque: fonti



# Contaminanti presenti in acque di scarico industriali

Tab. 31/II – Principali contaminanti presenti nelle acque di scarico di alcune tipologie industriali [75, modificata].

Tipologia	Concrete	Cartiere	Chimiche e petrolchimiche	Raffinerie	Galvaniche e metallurgiche	Cementifici e lavorazione pietre	Tessili e tintorie	Minerarie	Distillerie e birrerie	Macelli e conserverie	Caseifici	Zuccherifici	Oli vegetali e margarine	Raffreddamento
pH	X	X	X	X	X	X	X	X					X	
Temperatura							X					X		X
Colore		X	X				X		X					
Odore	X		X											
Materiali grossolani	X	X	X			X		X	X	X	X	X		
Materiali sedimentabili	X	X	X			X		X	X	X	X	X		
Materiali in sospensione	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	
BOD e COD	X	X	X		X		X		X	X	X	X	X	
Metalli tossici	X	X	X		X			X						
Cianuri					X									
Cloro		X			X		X							X
Solfuri	X			X										
Solfiti		X												
Solfati	X		X	X	X									
Cloruri	X		X	X	X			X						
Fluoruri					X									
Fosfati			X					X						X
Grassi, oli vegetali e animali			X	X									X	
Fenoli			X		X								X	
Solventi organici			X											
Tensioattivi			X				X							
Pesticidi	X	X	X				X							

# Contaminanti presenti in acque di scarico urbano

**Table 7.4. Some of the Primary Constituents of Sewage from a City Sewage System**

Constituent	Potential sources	Effects in water
Oxygen-demanding substances	Mostly organic materials, particularly human feces	Consume dissolved oxygen
Refractory organics	Industrial wastes, household products	Toxic to aquatic life
Viruses	Human wastes	Cause disease (possibly cancer); major deterrent to sewage recycle through water systems
Detergents	Household detergents	Esthetics, prevent grease and oil removal, toxic to aquatic life
Phosphates	Detergents	Algal nutrients
Grease and oil	Cooking, food processing, industrial wastes	Esthetics, harmful to some aquatic life
Salts	Human wastes, water softeners, industrial wastes	Increase water salinity
Heavy metals	Industrial wastes, chemical laboratories	Toxicity
Chelating agents	Some detergents, industrial wastes	Heavy metal ion solubilization and transport
Solids	All sources	Esthetics, harmful to aquatic life



# Eutrofizzazione

E' un fenomeno di inquinamento secondario conseguente ad un eccesso di nutrienti, principalmente N e P sotto forma di nitrati e fosfati. Provoca:

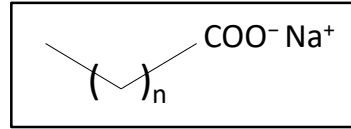
- ❖ **Crescita** primaverile **abnorme** di alghe (fioritura) e seconda fioritura (autunnale)
- ❖ Accumulo in superficie e **ostacolo alla penetrazione della luce**
- ❖ Accumulo su fondali con putrefazione e **consumo di ossigeno** dall'acqua (condizioni di **anossia**)

Tab. VII.19 Fonti di apporto dell'azoto e del fosforo nei laghi

	<i>N</i>	<i>P</i>
<i>Fonti controllabili</i>		
Insedimenti urbani	12,5 g/ab · giorno	1,5 g/ab · giorno
Detersivi domestici	—	0,2 g/ab · giorno
Fognature urbane	15-100 mg/l	5-20 mg/l
Liquami domestici depurati fino al 2° stadio	8-50 mg/l	3-10 mg/l
Liquami industriali	variabile	variabile
<i>Fonti non controllabili</i>		
Fiumi affluenti	—	0,01-1 mg/l
Acque sotterranee	variabile	variabile
Drenaggio di aree coltivate	0,11 g/m <sup>2</sup> · anno	0,135 g/m <sup>2</sup> · anno
Drenaggio di aree coltivate	—	0,05-1,0 mg/l
Drenaggio di aree prative e pascoli	0,85 g/m <sup>2</sup> · anno	0,071 g/m <sup>2</sup> · anno
Drenaggio di aree boschive	0,24 g/m <sup>2</sup> · anno	0,008 g/m <sup>2</sup> · anno
Drenaggio di aree improduttive	0,18 g/m <sup>2</sup> · anno	0,006 g/m <sup>2</sup> · anno
Animali lacustri (anatre)	480 g/capo · anno	90 g/capo · anno
Precipitazioni sul lago	0,58 g/m <sup>2</sup> · anno	0,044 g/m <sup>2</sup> · anno

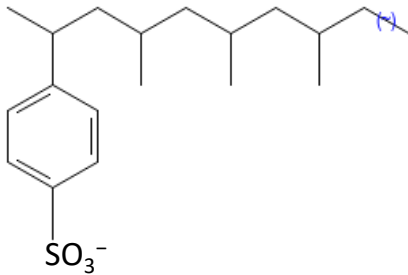
# Tensioattivi

I **SAPONI** sono sali di sodio o potassio di acidi grassi a lunga catena.

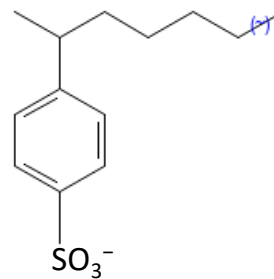


**Problema:** in presenza di **ACQUE DURE** formano sali **INSOLUBILI** con  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  riducendo l'efficacia dei detergenti.

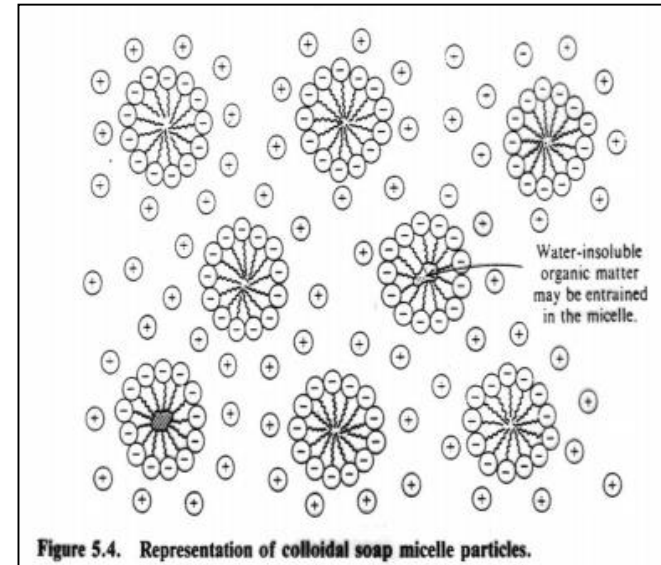
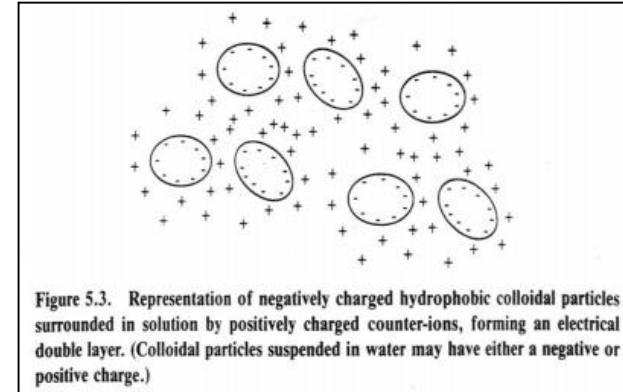
I **DETERGENTI ANIONICI SINTETICI** sono sali di sodio o potassio di acidi solfonici a lunga catena, anche ramificata.



Alchilbenzensolfonati (ABS)



Linearalchilbenzensolfonati (LBS)



**Vantaggio:** in presenza di **ACQUE DURE** i solfonati formano sali abbastanza **SOLUBILI**

**Problema:** gli ABS sono **MENO BIODEGRADABILI** di LBS a causa della presenza dei carboni terziari

# Addolcimento delle acque

L'addolcimento delle acque prevede l'eliminazione di parte della durezza di esse: acque troppo dure incrostano le tubature, inibiscono il potere detergente dei detersivi e dei saponi, etc...

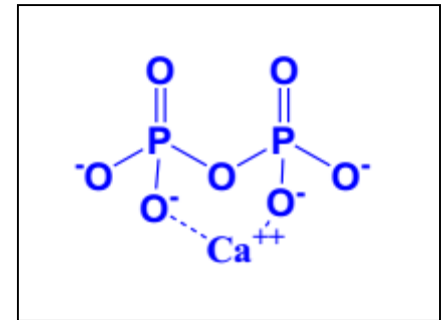
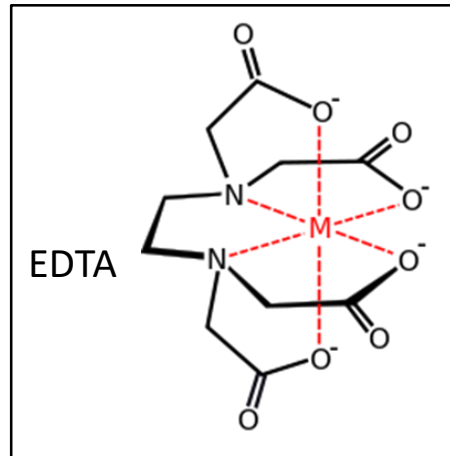
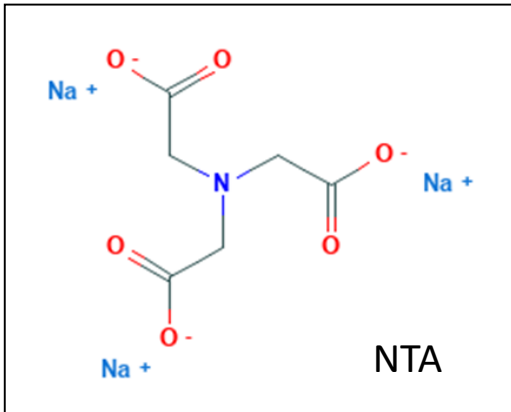
L'addolcimento può essere effettuato per **complessazione**, mediante:

# Addolcimento delle acque

L'addolcimento delle acque prevede l'eliminazione di parte della durezza di esse: acque troppo dure incrostano le tubature, inibiscono il potere detergente dei detersivi e dei saponi, etc...

L'addolcimento può essere effettuato per **chelazione**, mediante:

- **Fosfati**: lo ione pirofosfato idrolizza in acqua a ortofosfato che chela i metalli
- **EDTA** (etilendiamminotetraacetato)
- **NTA** (nitrilotriacetato)

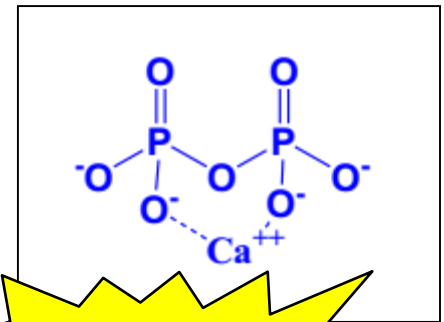
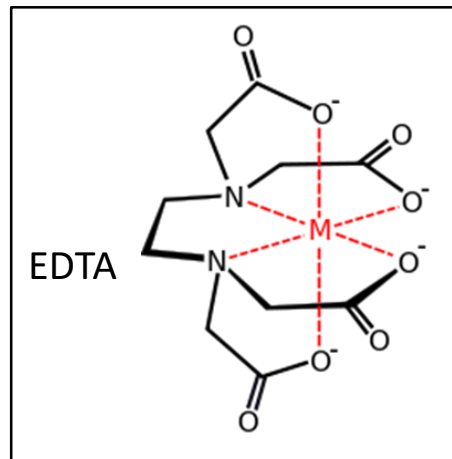
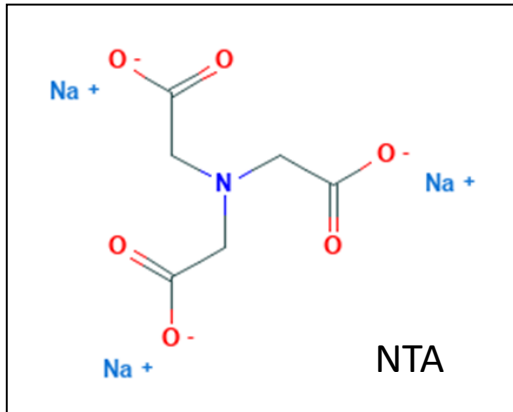


# Addolcimento delle acque

L'addolcimento delle acque prevede l'eliminazione di parte della durezza di esse: acque troppo dure incrostano le tubature, inibiscono il potere detergente dei detersivi e dei saponi, etc...

L'addolcimento può essere effettuato per **chelazione**, mediante:

- **Fosfati**: lo ione pirofosfato idrolizza in acqua a ortofosfato che chela i metalli
- **EDTA** (etilendiamminotetraacetato)
- **NTA** (nitrilotriacetato)



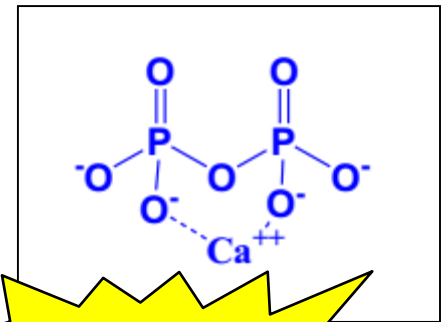
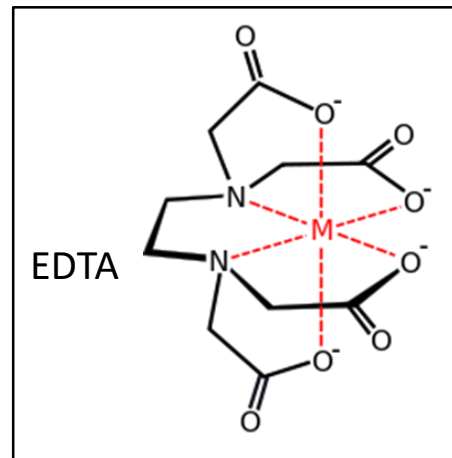
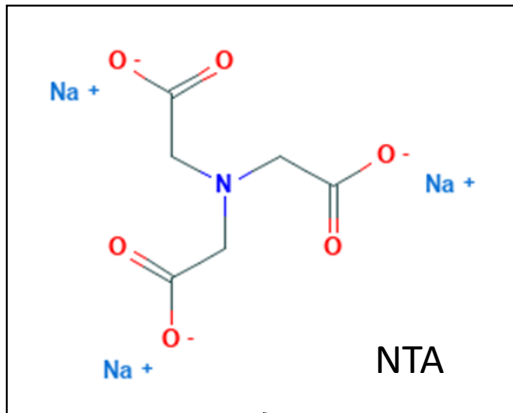
**EUTROFIZZAZIONE!!!**

# Addolcimento delle acque

L'addolcimento delle acque prevede l'eliminazione di parte della durezza di esse: acque troppo dure incrostano le tubature, inibiscono il potere detergente dei detersivi e dei saponi, etc...

L'addolcimento può essere effettuato per **chelazione**, mediante:

- **Fosfati**: lo ione pirofosfato idrolizza in acqua a ortofosfato che chela i metalli
- **EDTA** (etilendiamminotetraacetato)
- **NTA** (nitrilotriacetato)



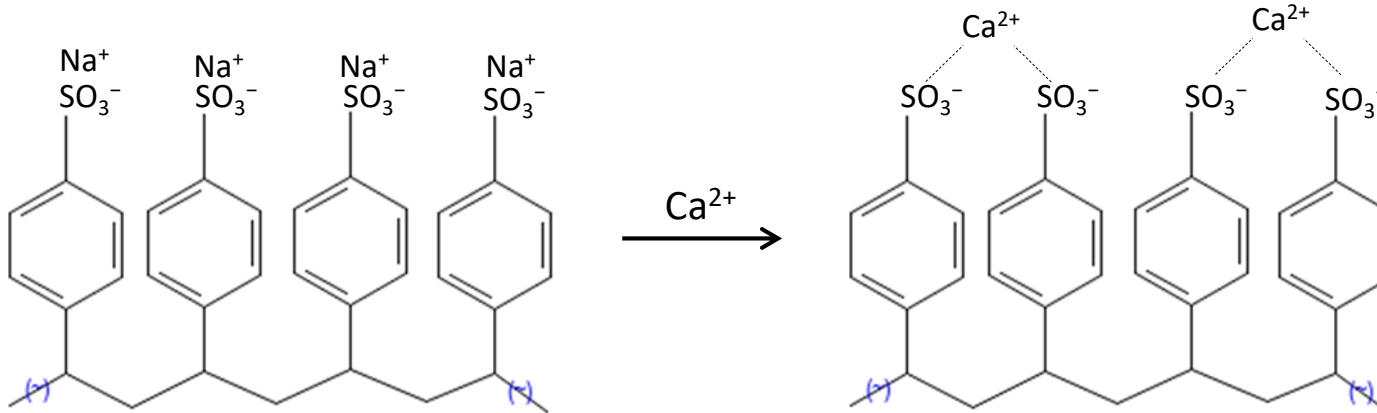
**EUTROFIZZAZIONE!!!**

Usati nel trattamento dei metalli, delle acque industriali, di scarico, nei detersivi come sostituenti dei fosfati per ovviare al problema dell'eutrofizzazione.

# Addolcimento delle acque (2)

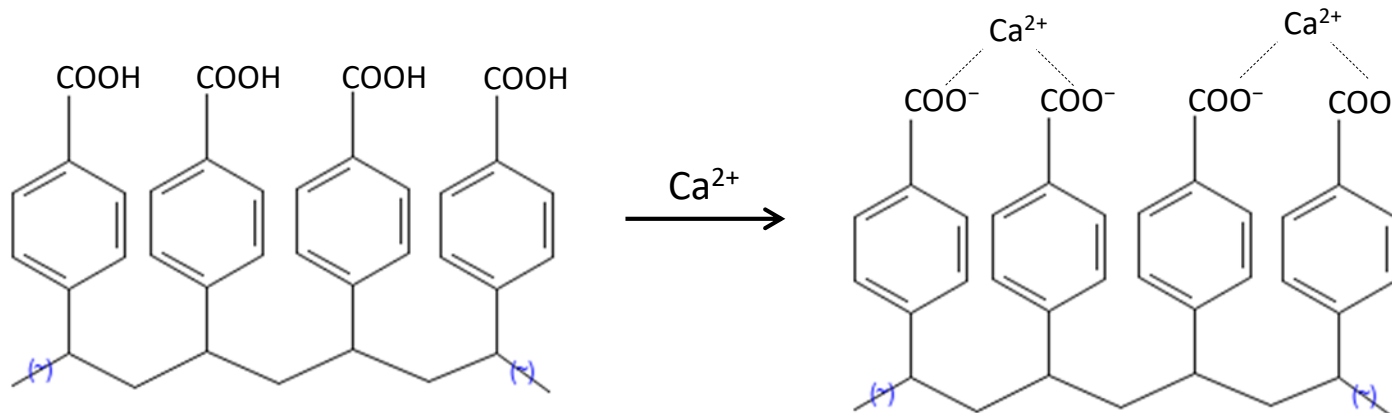
Resine scambiatrici di ioni vengono utilizzate per eliminare  $\text{Ca}^{2+}$  (e  $\text{Mg}^{2+}$ ).

## RESINE CATIONICHE fortemente acide



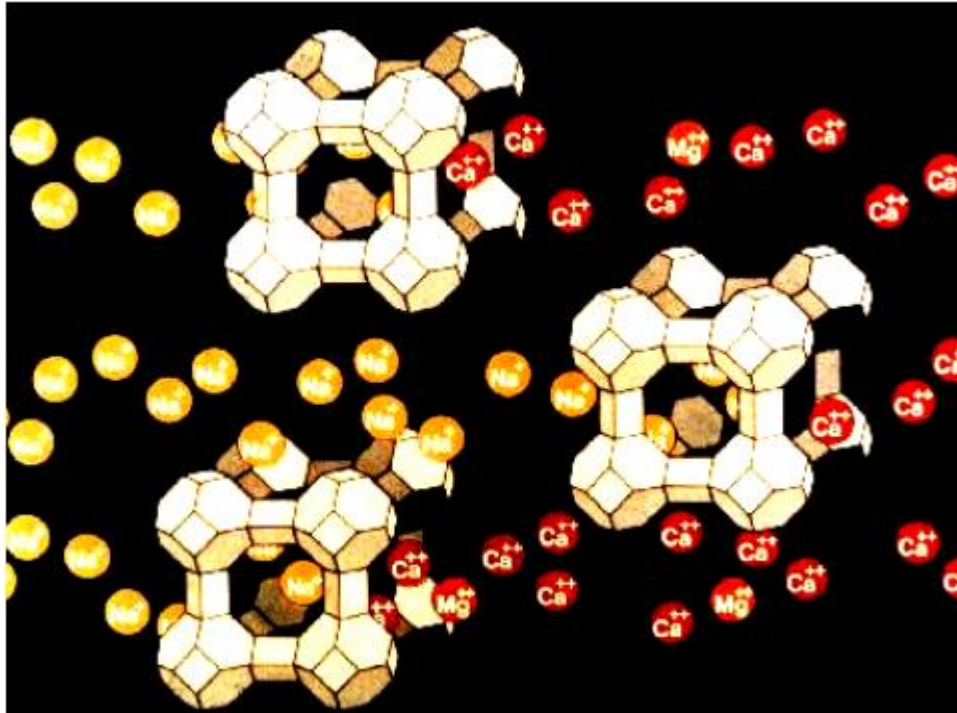
La resina si rigenera utilizzando  $\text{NaCl}$  (come ad es. nelle lavastoviglie)

## RESINE CATIONICHE debolmente acide



# Addolcimento delle acque (3)

Alternativamente si possono utilizzare **zeoliti** (silicati di alluminio) che sono resine a scambio ionico naturali.





# Capacità acque di autorigenerarsi (processi)

## Fisici

- Diluizione
- Sedimentazione
- Adsorbimento
- Abrasione
- Scambio ionico

## Chimici

- Reazioni acido-base
- Reazioni redox
- Complessazione
- Chelazione
- Precipitazione
- Flocculazione
- Idrolisi

## Biologici

- Degradazione da batteri, muffe, funghi, etc...
- Ingestione da parte di organismi superiori (sostanze sospese)
- Assimilazione vegetale (sostanze solubili)
- Assimilazione animale (catena alimentare)

# Capacità acque di autorigenerarsi (processi)

## Fisici

- Diluizione
- Sedimentazione
- Adsorbimento
- Abrasione
- Scambio ionico

## Chimici

- Reazioni acido-base
- Reazioni redox
- Complessazione
- Chelazione
- Precipitazione
- Flocculazione
- Idrolisi

Le acque "rispondono" ad agenti esterni che ne perturbano l'equilibrio cercando di raggiungere un nuovo equilibrio

## Biologici

- Degradazione da batteri, muffe, funghi, etc...
- Ingestione da parte di organismi superiori (sostanze sospese)
- Assimilazione vegetale (sostanze solubili)
- Assimilazione animale (catena alimentare)

# Capacità acque di autorigenerarsi (processi)

## Fisici

- Diluizione
- Sedimentazione
- Adsorbimento
- Abrasione
- Scambio ionico

## Chimici

- Reazioni acido-base
- Reazioni redox
- Complessazione
- Chelazione
- Precipitazione
- Flocculazione
- Idrolisi

## Biologici

- Degradazione da batteri, muffe, funghi, etc...
- Ingestione da parte di organismi superiori (sostanze sospese)
- Assimilazione vegetale (sostanze solubili)
- Assimilazione animale (catena alimentare)

Le acque "rispondono" ad agenti esterni che ne perturbano l'equilibrio cercando di raggiungere un nuovo equilibrio



La capacità di autorigenerarsi ha un limite!