

CORSO CHIMICA AMBIENTALE A.A. 2021-22

2 - 3a

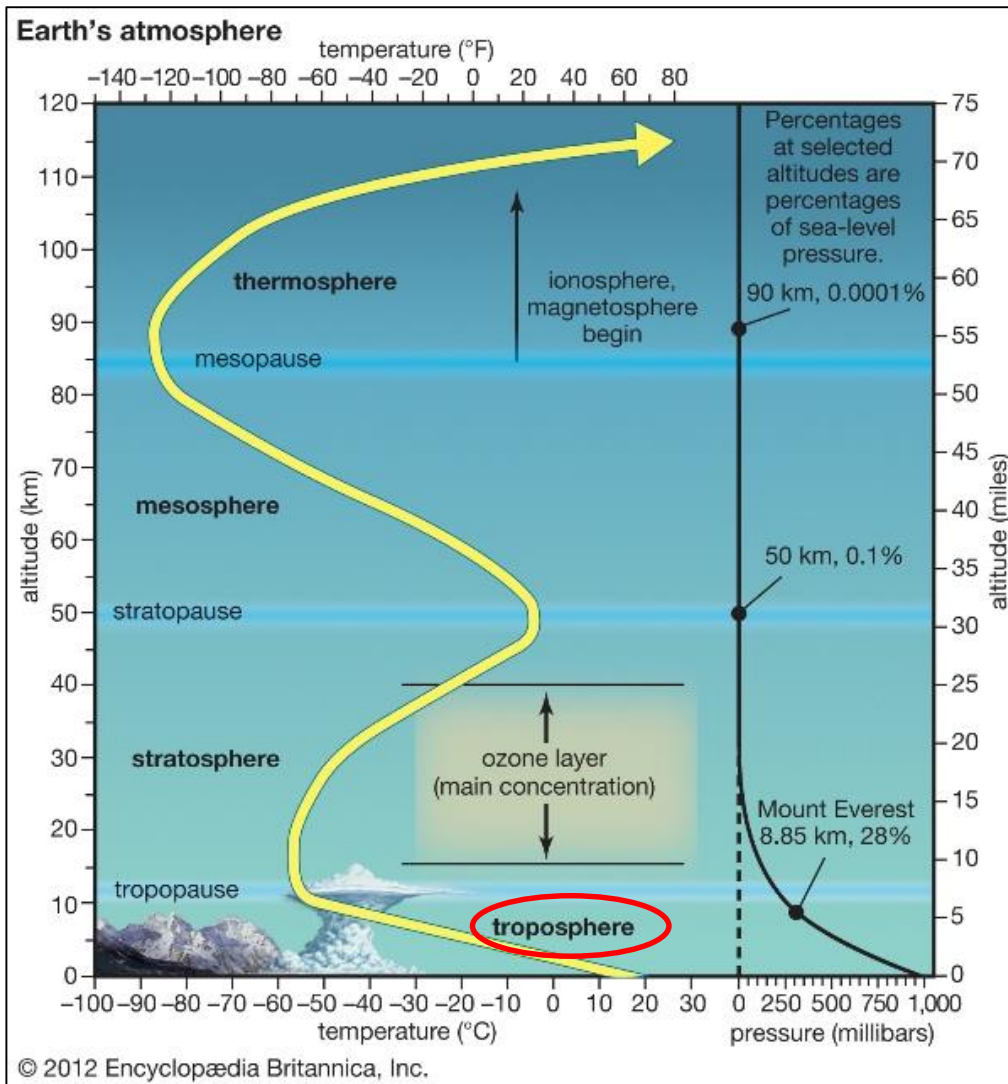
Chimica Atmosferica - Chimica della Troposfera

Slides della Dr. Sabina Licen, elaborate da slides di P Barbieri

La troposfera

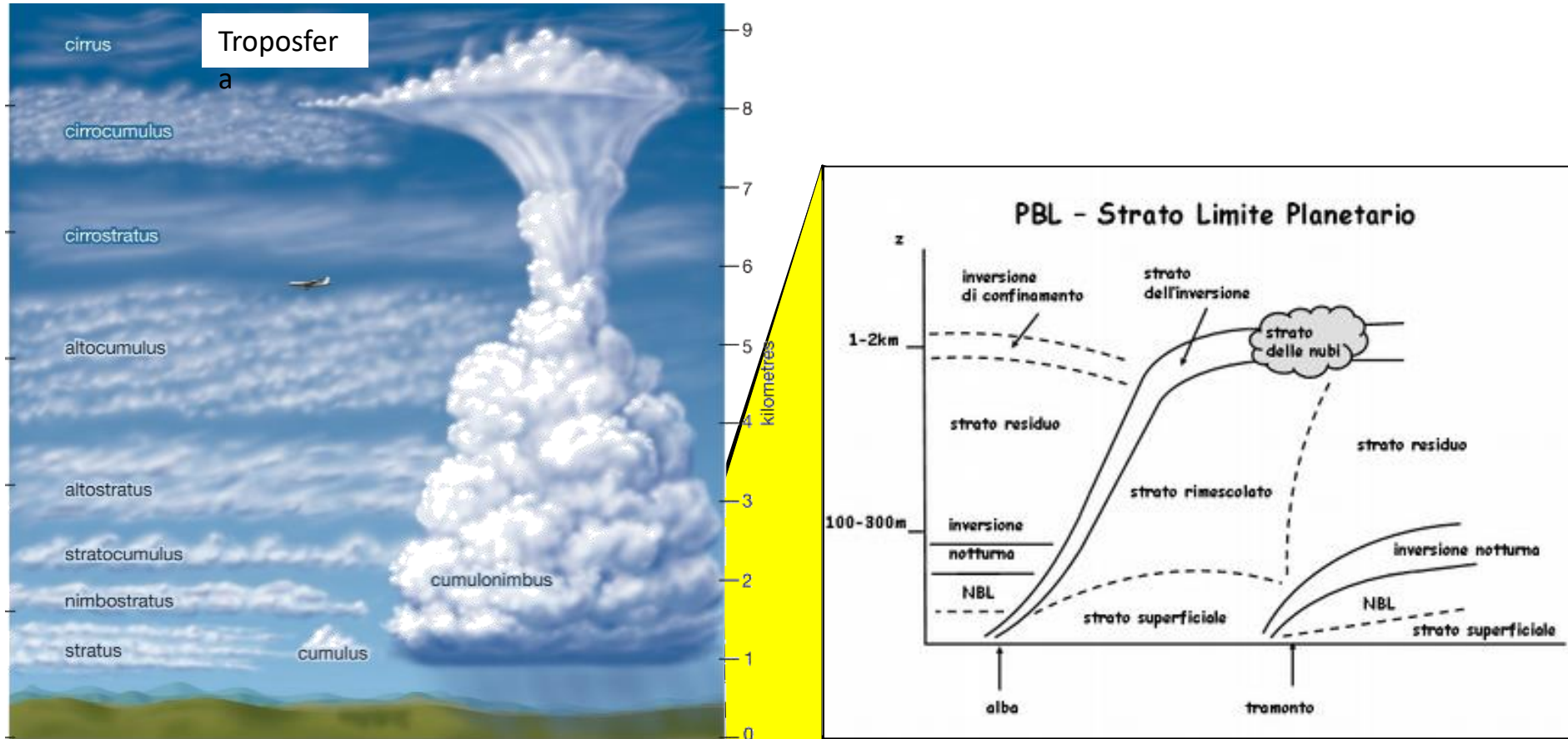
Troposfera:

- si estende dal livello del mare a 10-16 Km di altezza;
- è caratterizzata da una distribuzione omogenea dei gas maggiori a causa di un costante rimescolamento;
- la temperatura diminuisce con l'allontanarsi dalla superficie radiante della terra (mediamente 15°C a livello del mare e -56°C nel limite superiore);
- la formazione delle nubi, evaporazione e precipitazioni comportano una disomogeneità nella distribuzione dell'acqua.



Micrometeorologia e dispersione degli inquinanti

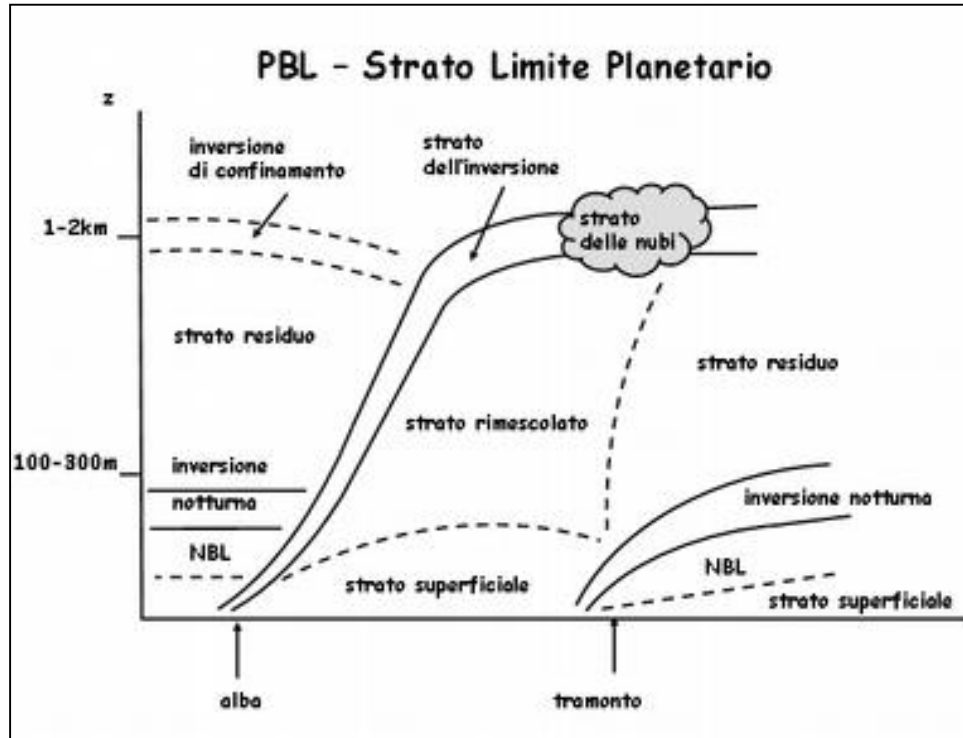
PBL: Planetary Boundary Layer (anche detto ABL = Atmospheric Boundary Layer)



2 Encyclopædia Britannica, Inc.

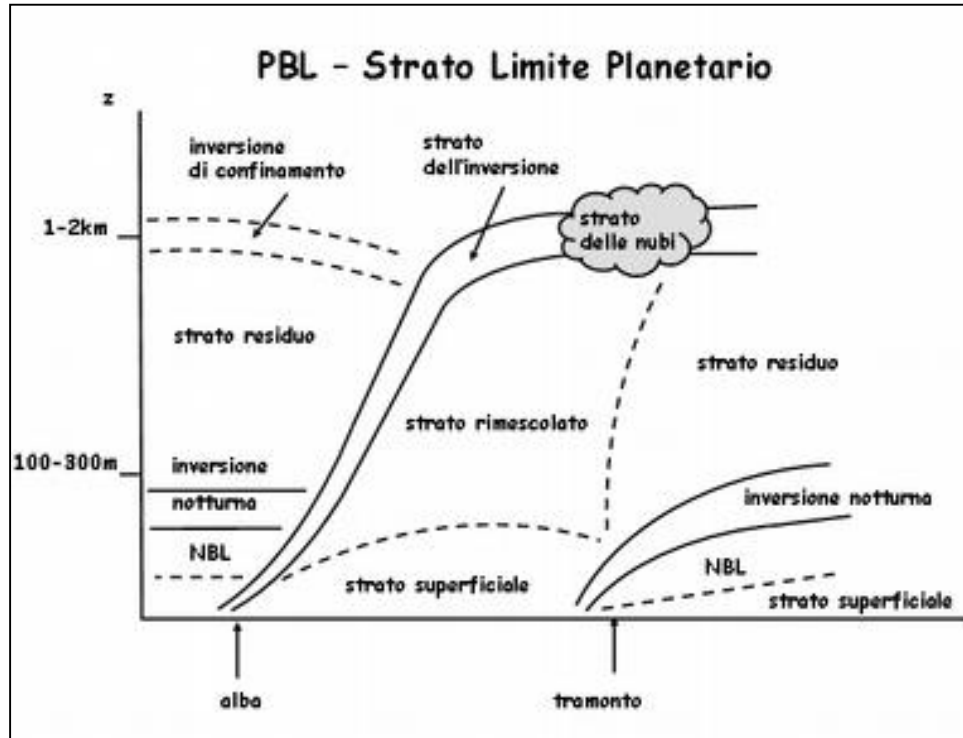
Planetary Boundary Layer

Il PBL descrive quella parte di atmosfera che viene direttamente influenzata dalla presenza della superficie terrestre e risponde ai cambiamenti indotti dalla superficie terrestre in breve tempo (circa un'ora o meno).



Planetary Boundary Layer

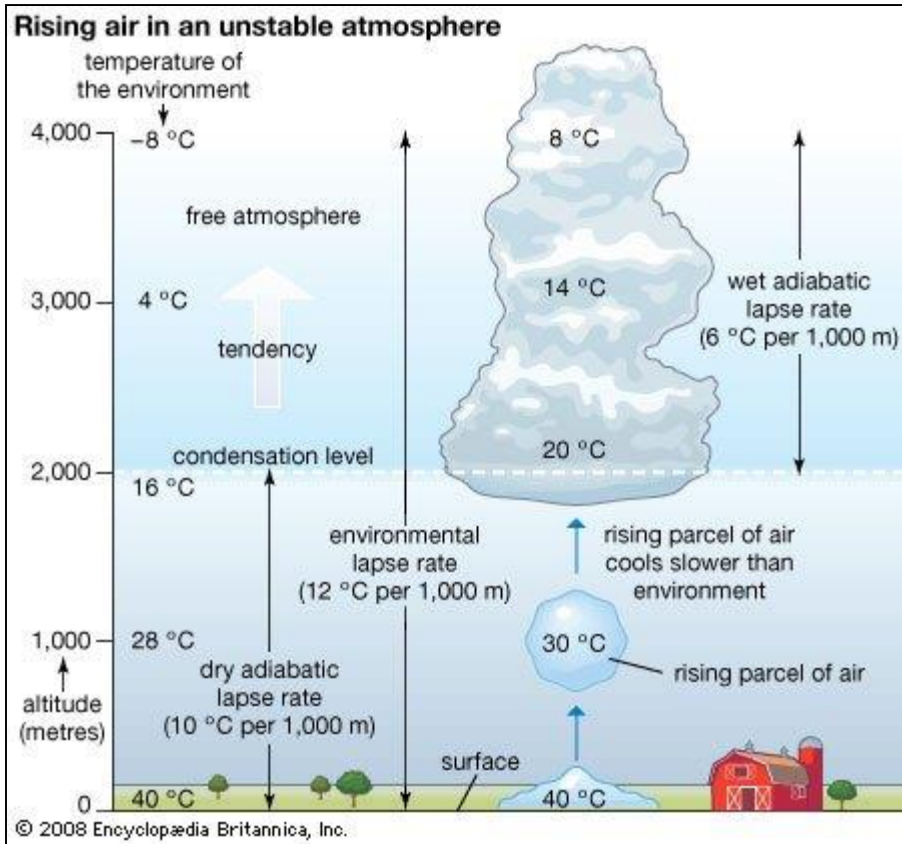
Il PBL descrive quella parte di atmosfera che viene direttamente influenzata dalla presenza della superficie terrestre e risponde ai cambiamenti indotti dalla superficie terrestre in breve tempo (circa un'ora o meno).



L'interazione fra atmosfera e superficie può avvenire attraverso diversi meccanismi:

- attrito meccanico;
- evaporazione e traspirazione;
- trasferimento di calore;
- emissione di sostanze inquinanti;
- variazioni della circolazione atmosferica dovuta alla conformazione del terreno

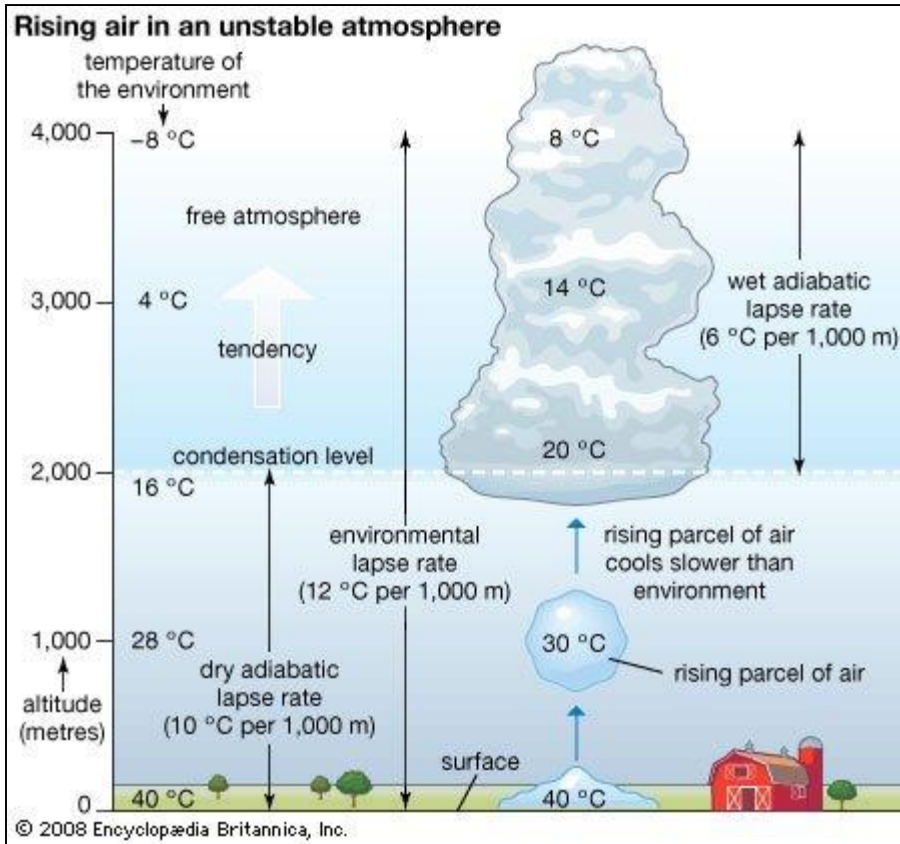
Dispersione verticale degli inquinanti



PBL convettivo

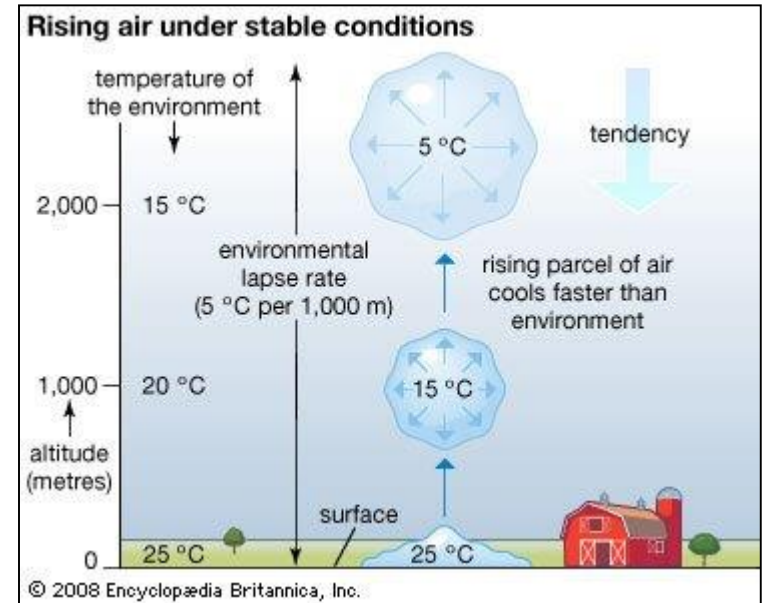
Con PBL convettivo si indica lo strato limite in condizioni di forte insolazione che causano vortici d'aria di natura convettiva ed aumento della produzione di turbolenza e di conseguenza un forte rimescolamento dell'atmosfera.

Dispersione verticale degli inquinanti



PBL convettivo

Con PBL convettivo si indica lo strato limite in condizioni di forte insolazione che causano vortici d'aria di natura convettiva ed aumento della produzione di turbolenza e di conseguenza un forte rimescolamento dell'atmosfera.

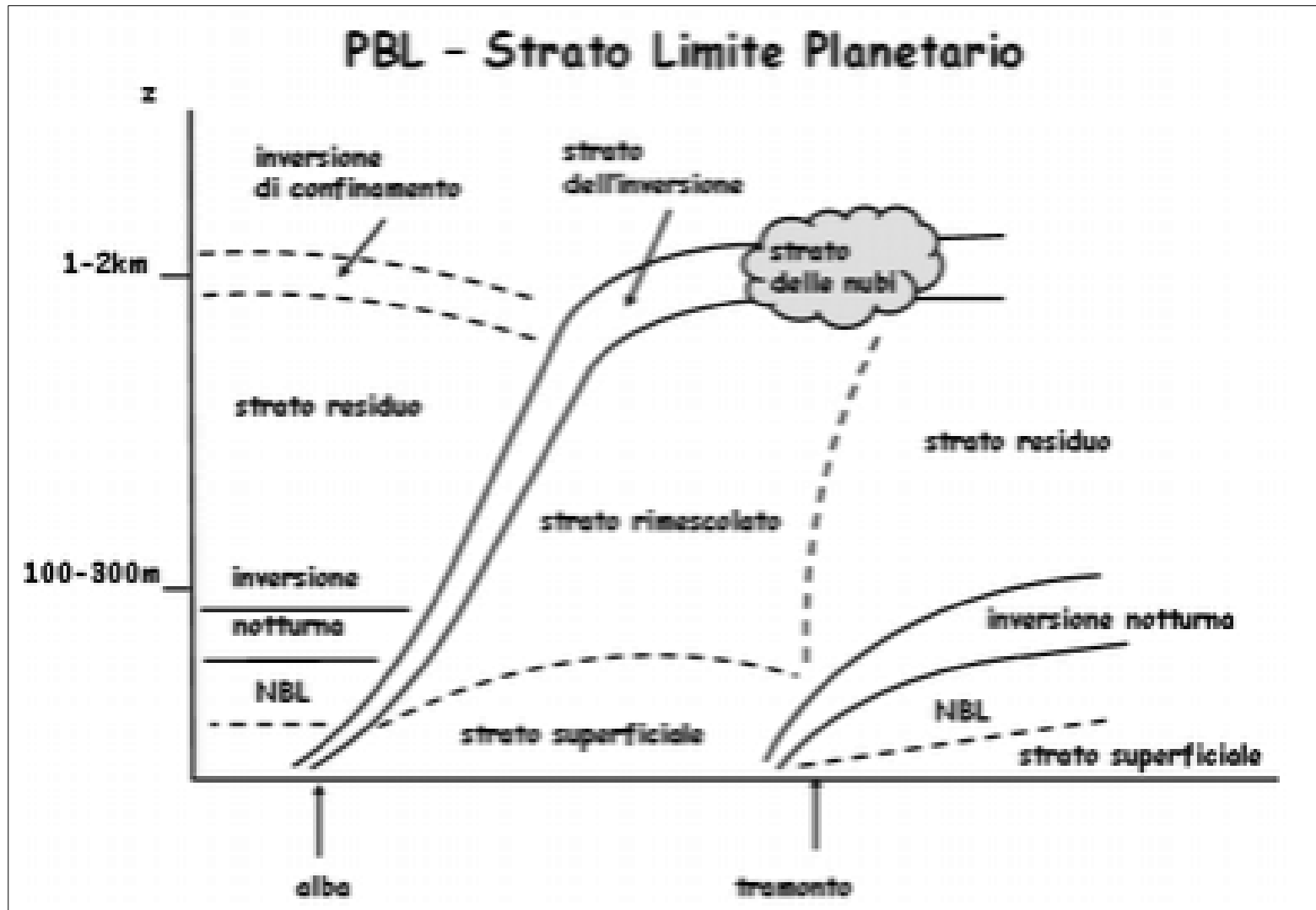


PBL stabile

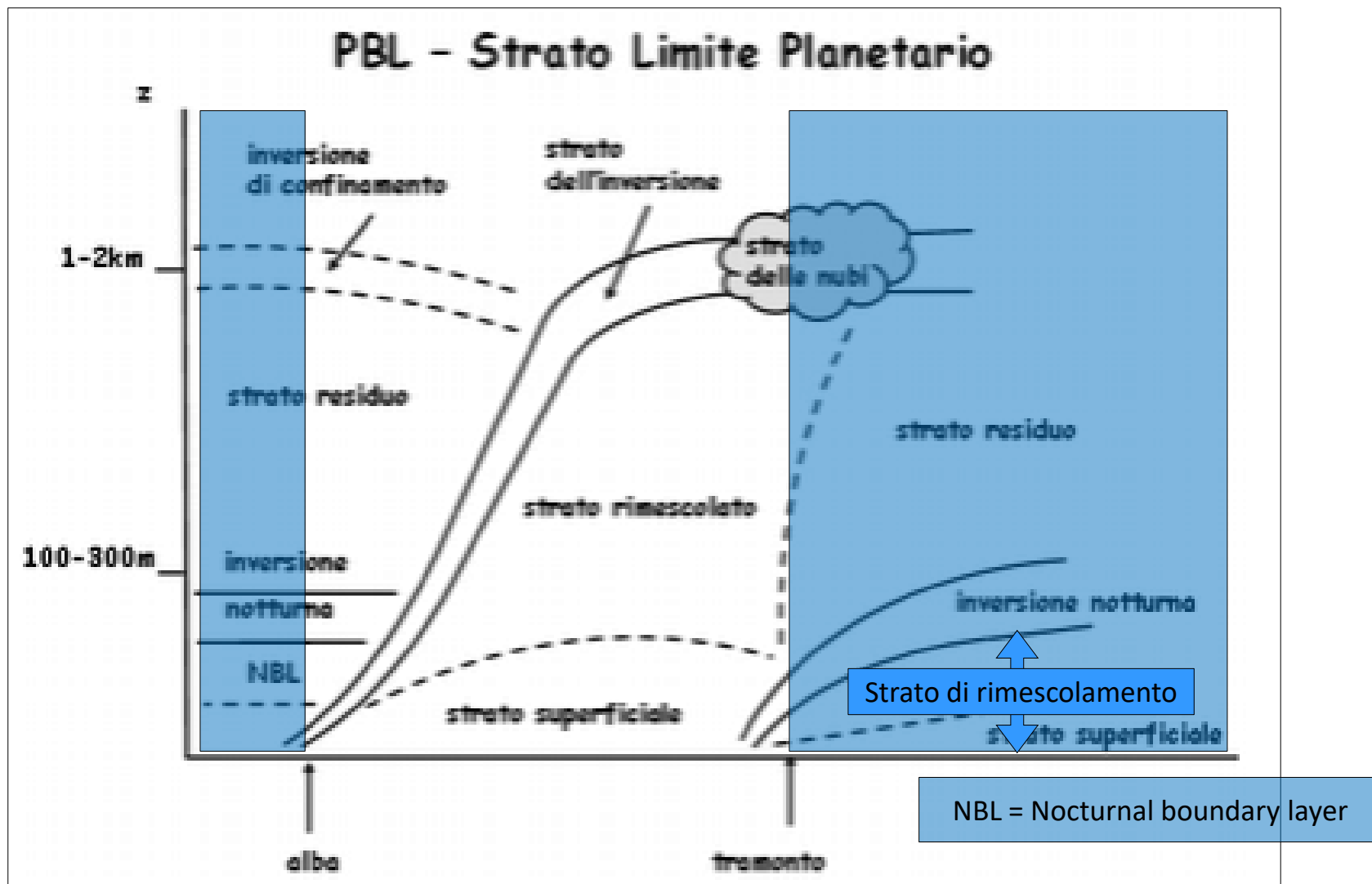
In condizioni di raffreddamento della superficie terrestre, la turbolenza e il rimescolamento atmosferico sono deboli.

Durante la presenza di inversioni termiche (la superficie terrestre è più fredda dell'aria che sta appena al di sopra di essa) sono inibiti i moti verticali dell'atmosfera e tutti gli inquinanti emessi al suolo sono contenuti sotto una cappa (tappo) che ne impedisce la dispersione.

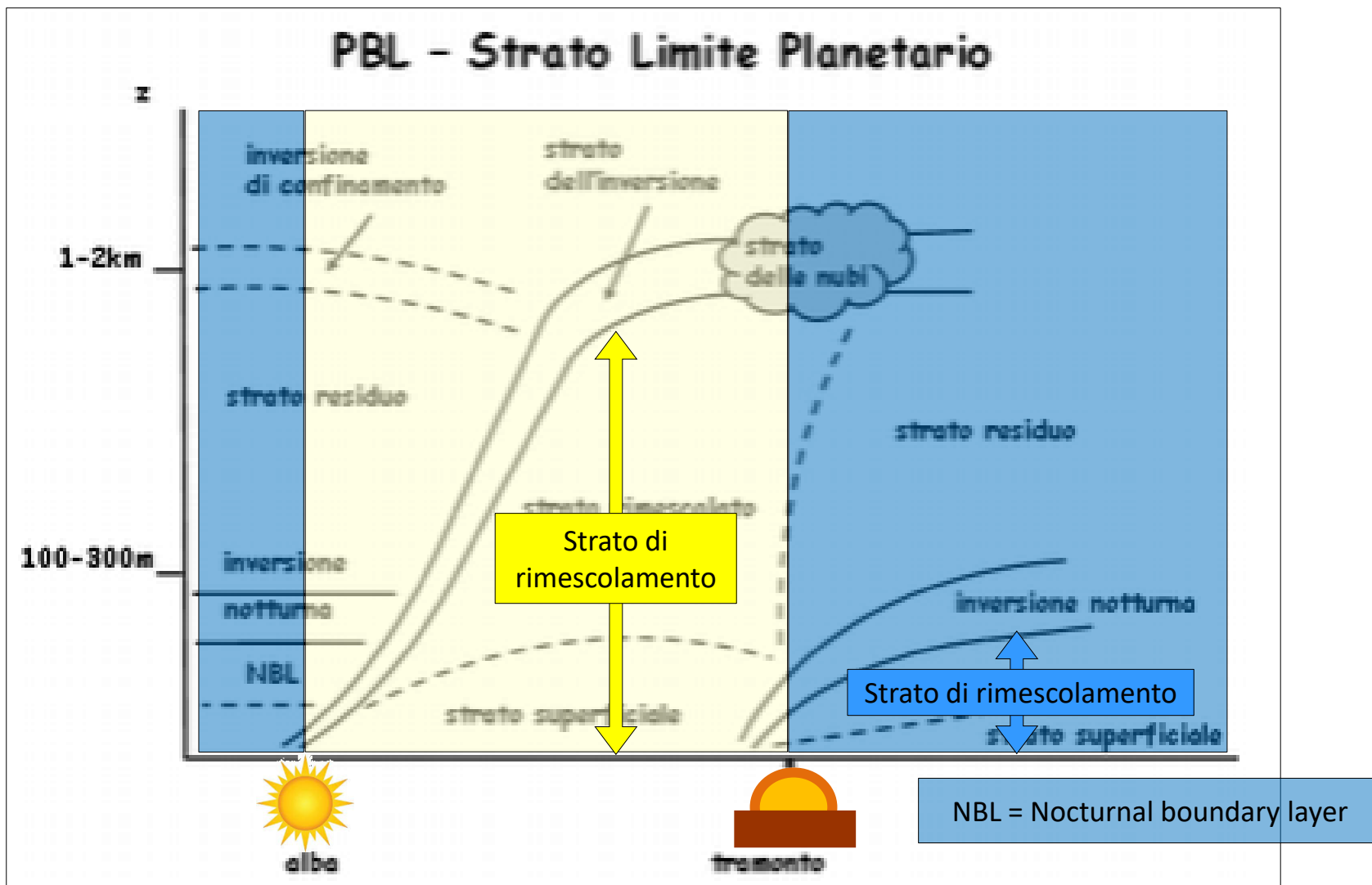
Strato di rimescolamento



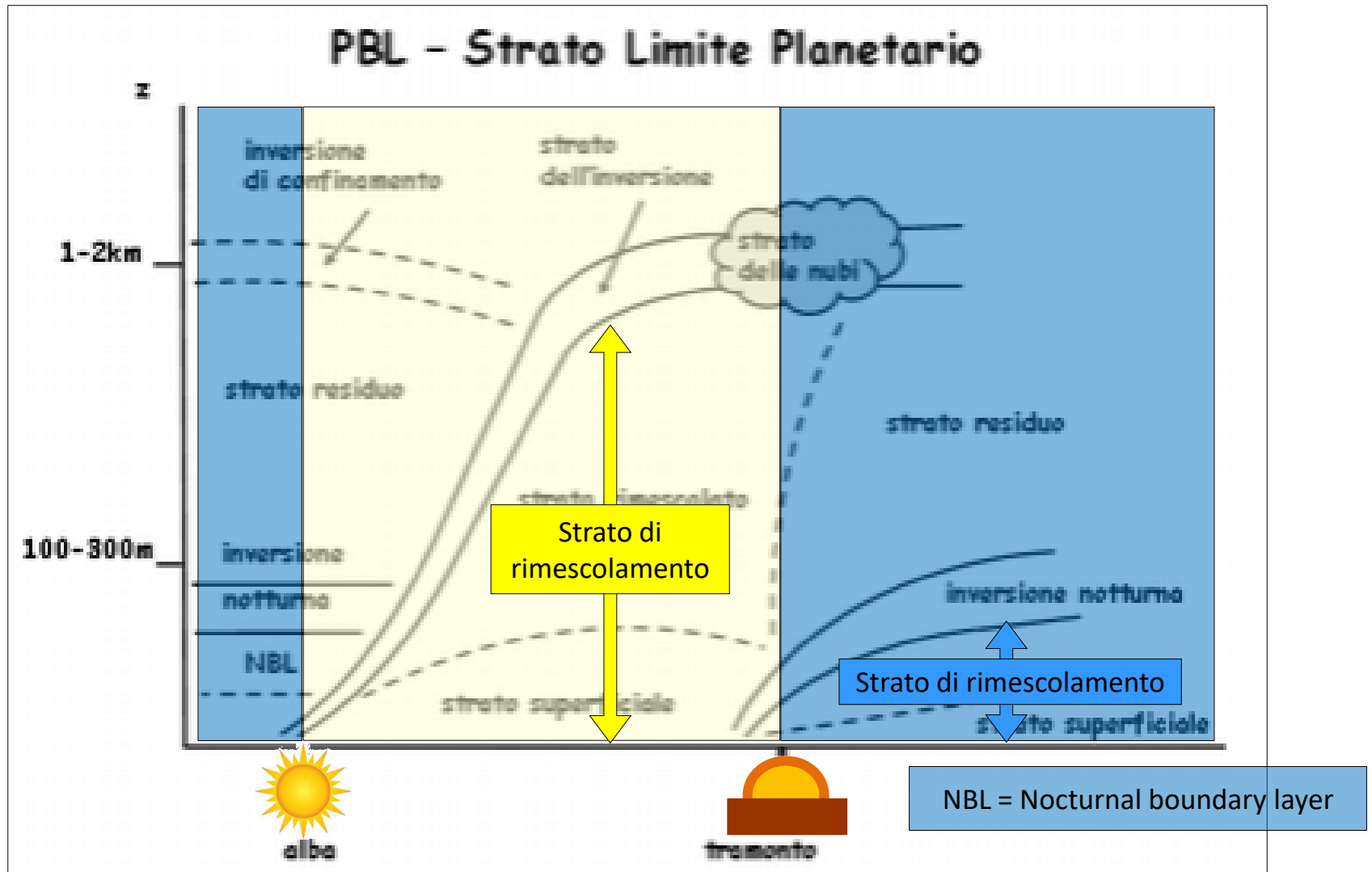
Strato di rimescolamento



Strato di rimescolamento



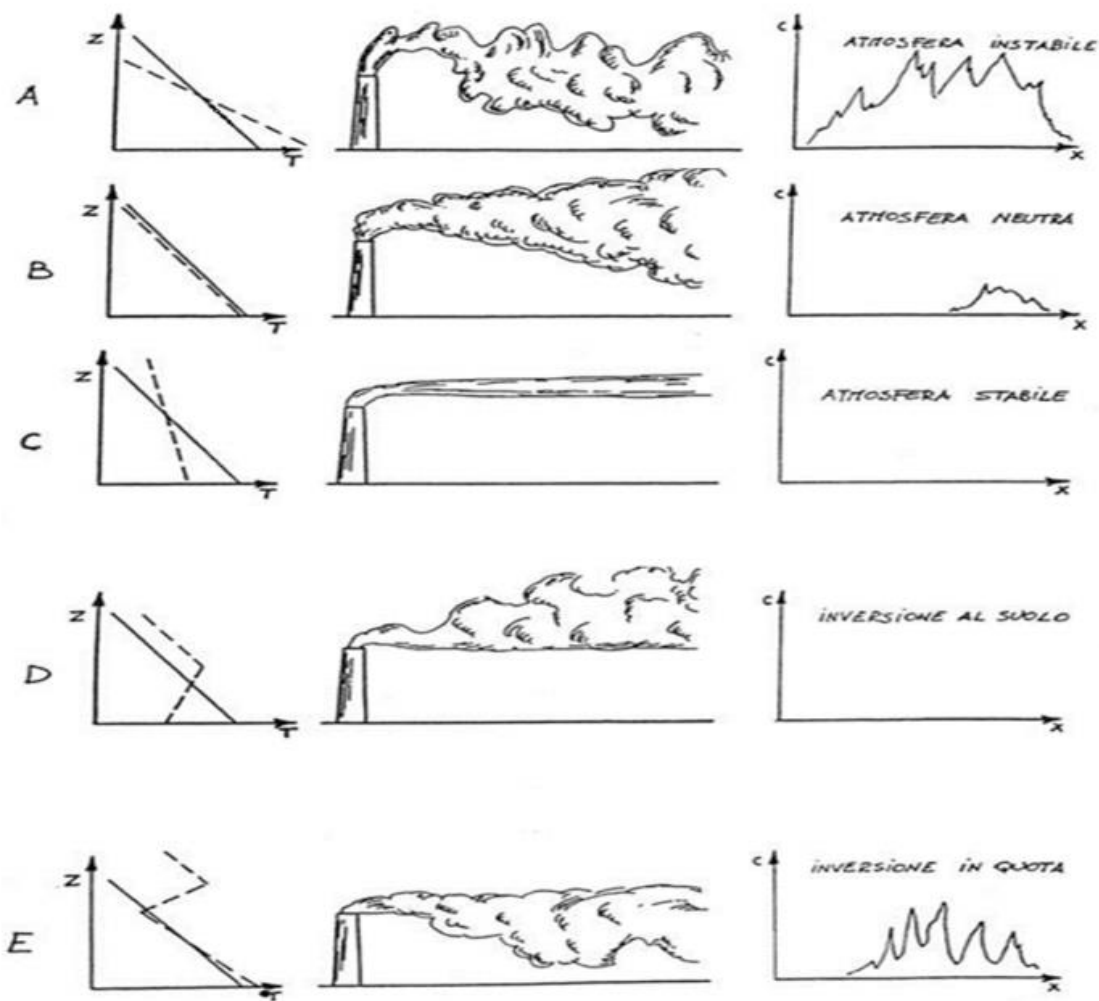
Strato di rimescolamento



Altezza dello strato di rimescolamento = l'altezza dello strato adiacente alla superficie all'interno del quale un composto viene disperso verticalmente per turbolenza meccanica o convettiva in un tempo pari a un'ora circa.

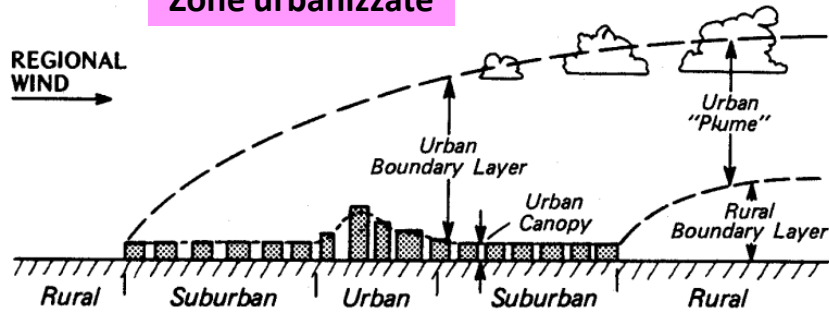
L'altezza di rimescolamento influenza direttamente la concentrazione degli inquinanti immessi vicino alla superficie.

Emissioni da camino: esempio



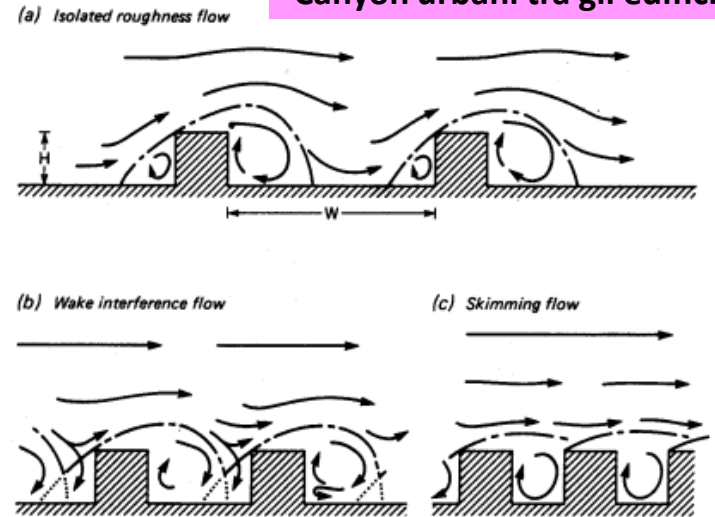
Situazioni superficiali eterogenee

Zone urbanizzate



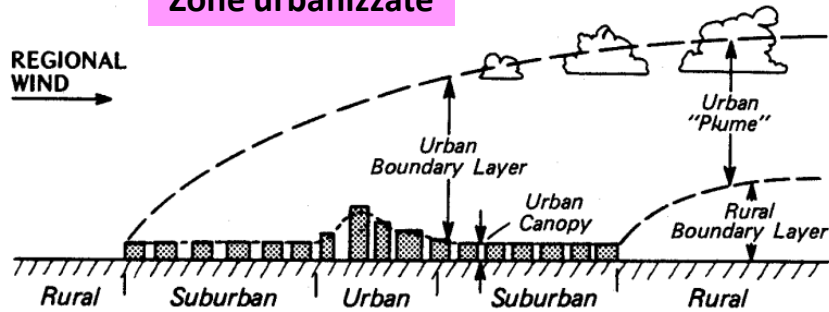
(fenomeno delle isole di calore)

Canyon urbani tra gli edifici



Situazioni superficiali eterogenee

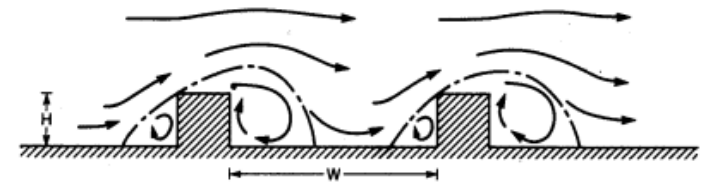
Zone urbanizzate



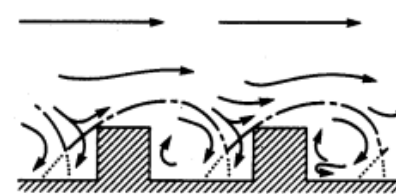
(fenomeno delle isole di calore)

Canyon urbani tra gli edifici

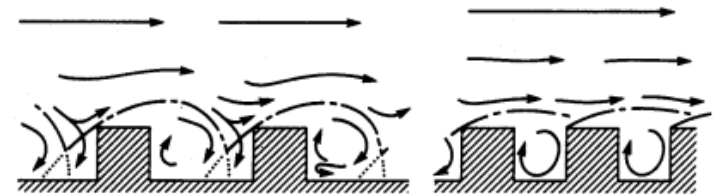
(a) Isolated roughness flow



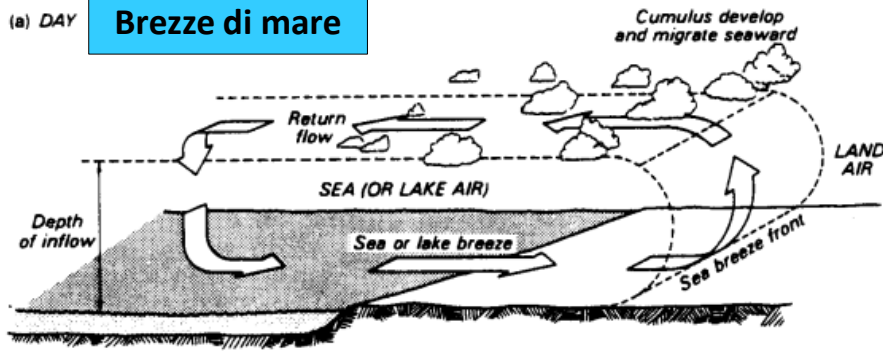
(b) Wake interference flow



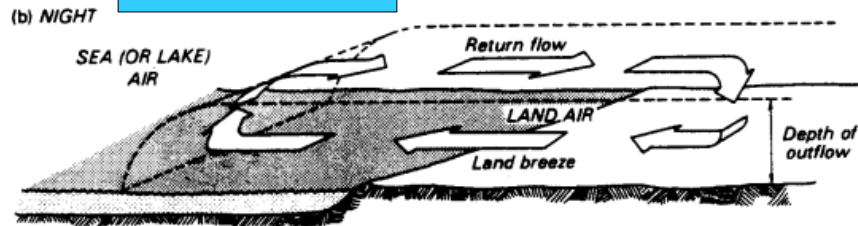
(c) Skimming flow



(a) DAY Brezze di mare

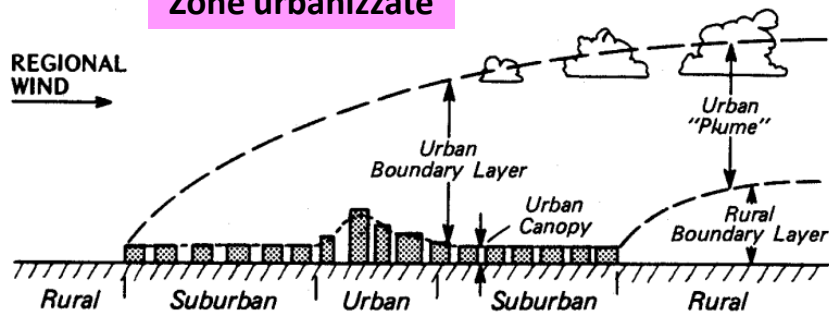


Brezze di terra



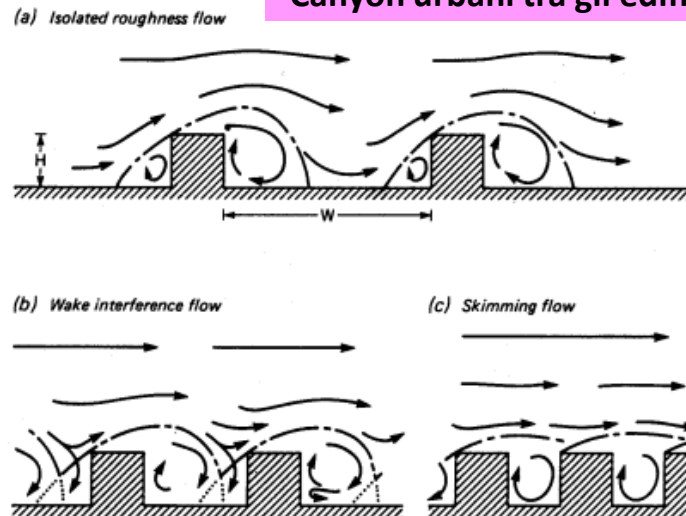
Situazioni superficiali eterogenee

Zone urbanizzate

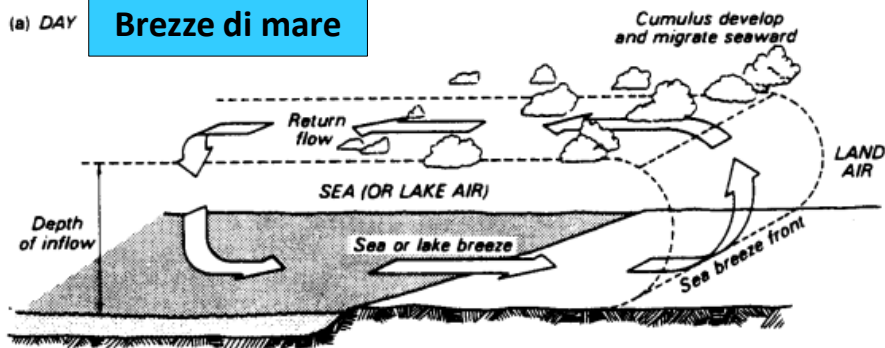


(fenomeno delle isole di calore)

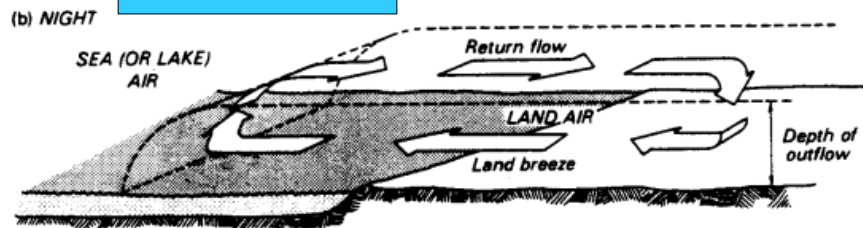
Canyon urbani tra gli edifici



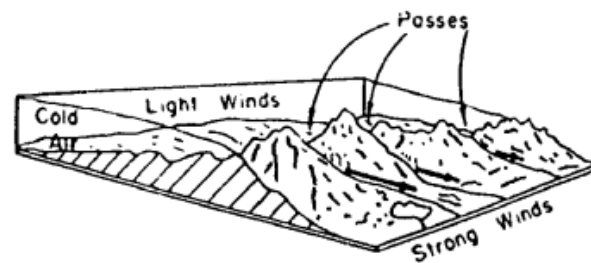
(a) DAY Brezze di mare



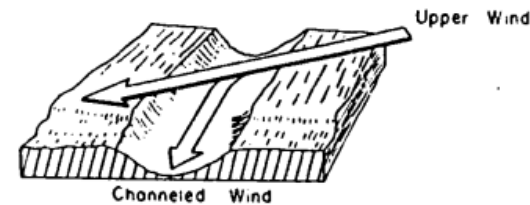
Brezze di terra



Incanalamo nei passi montani



Incanalamo nelle valli



Modelli di dispersione

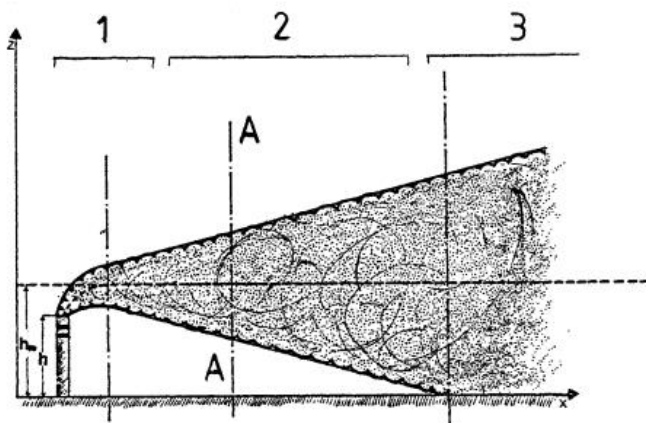
INPUT: caratteristiche tecniche e parametri emissivi della sorgente + modello meteorologico
+ orografia del territorio

Modelli di dispersione

INPUT: caratteristiche tecniche e parametri emissivi della sorgente + modello meteorologico + orografia del territorio

MODELLO GAUSSIANO PLUME

(o "a pennacchio", è il meno complesso)



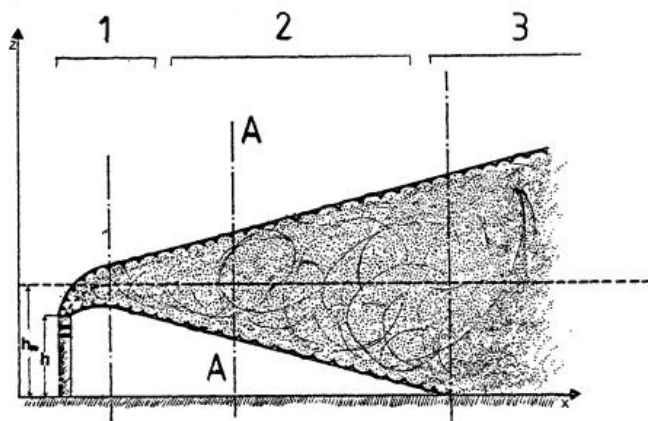
- Zona 1 (zona ascensionale);
- Zona 2 (zona di trasporto senza interazione col suolo);
- Zona 3 (zona di interazione col suolo)

Modelli di dispersione

INPUT: caratteristiche tecniche e parametri emissivi della sorgente + modello meteorologico + orografia del territorio

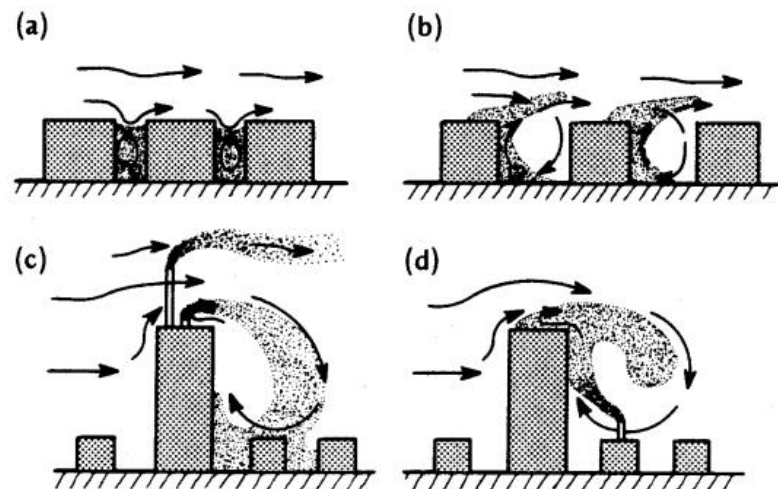
MODELLO GAUSSIANO PLUME

(o "a pennacchio", è il meno complesso)



- Zona 1 (zona ascensionale);
- Zona 2 (zona di trasporto senza interazione col suolo);
- Zona 3 (zona di interazione col suolo)

Al modello orografico vengono aggiunte le situazioni complesse locali:

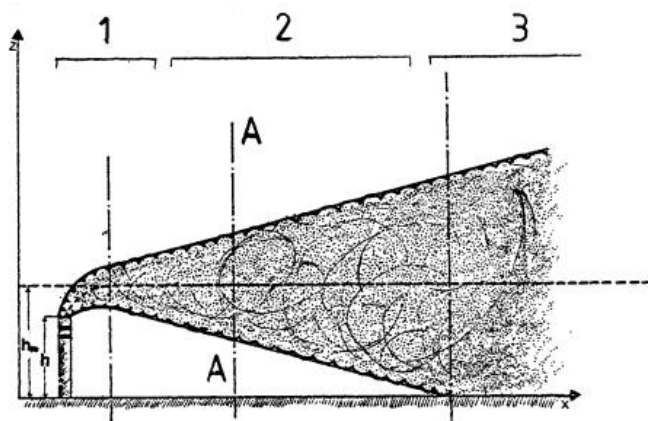


Modelli di dispersione

INPUT: caratteristiche tecniche e parametri emissivi della sorgente + modello meteorologico + orografia del territorio

MODELLO GAUSSIANO PLUME

(o "a pennacchio", è il meno complesso)

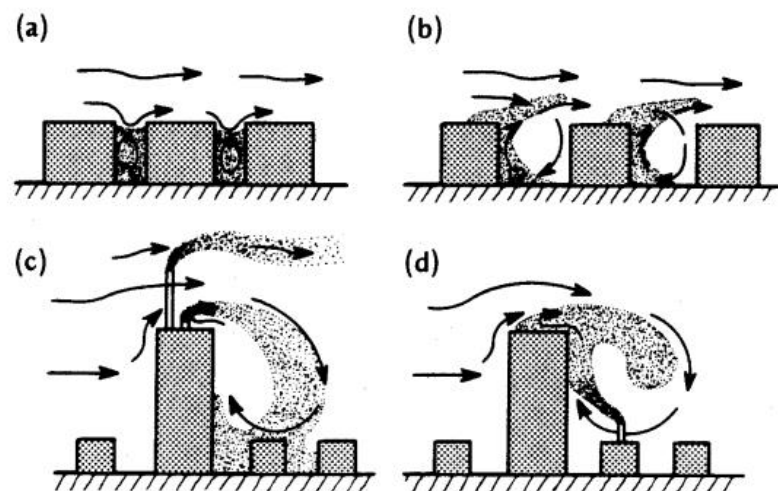


- Zona 1 (zona ascensionale);
- Zona 2 (zona di trasporto senza interazione col suolo);
- Zona 3 (zona di interazione col suolo)

Altri tipi di modelli:

- modello EULERIANO;
- modello LAGRANGIANO a particelle;
- modelli di dispersione di tipo PUFF

Al modello orografico vengono aggiunte le situazioni complesse locali:



Nei modelli di dispersione si possono anche considerare i processi trasformazione chimica in atmosfera delle specie emesse

Esempio di risultato di un modello di dispersione

Catena modellistica CALMET-CALPUFF

(modello di dispersione lagrangiano non stazionario che simula il rilascio di inquinanti dalla sorgente come una serie di pacchetti discreti di materiale, detti *puff*, emessi ad intervalli di tempo prestabiliti)

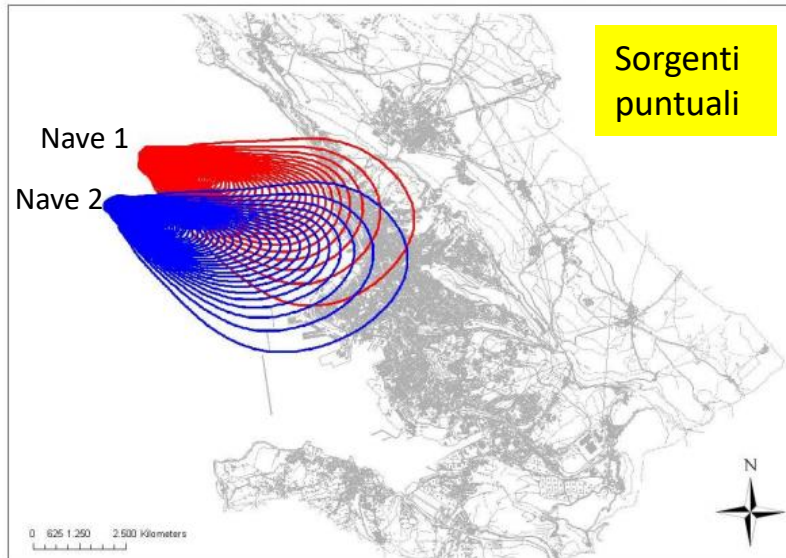


Figura 4.9: simulazione di isoplete di concentrazione di ipotetiche emissioni da due navi in rada nelle condizioni meteorologiche verificatesi tra le ore 1:00 e 2:00 PM del 12/07/2010

Esempio di risultato di un modello di dispersione

Catena modellistica CALMET-CALPUFF

(modello di dispersione lagrangiano non stazionario che simula il rilascio di inquinanti dalla sorgente come una serie di pacchetti discreti di materiale, detti *puff*, emessi ad intervalli di tempo prestabiliti)

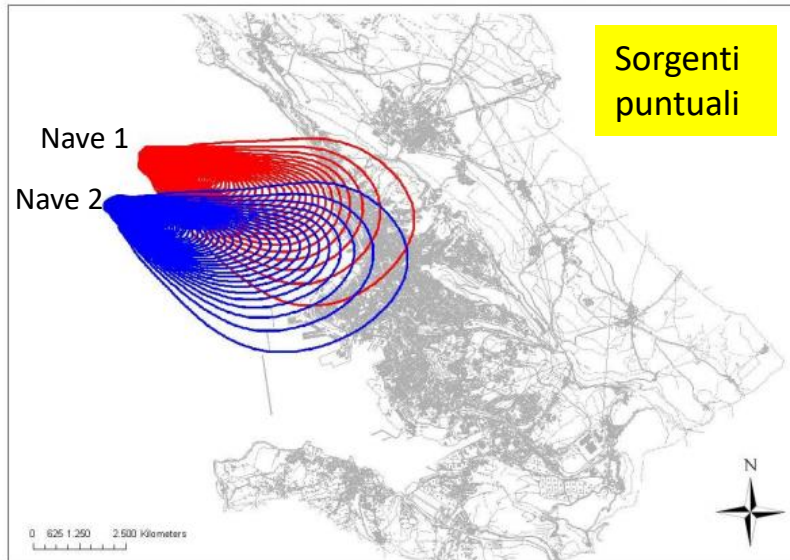


Figura 4.9: simulazione di isoplete di concentrazione di ipotetiche emissioni da due navi in rada nelle condizioni meteorologiche verificatesi tra le ore 1:00 e 2:00 PM del 12/07/2010

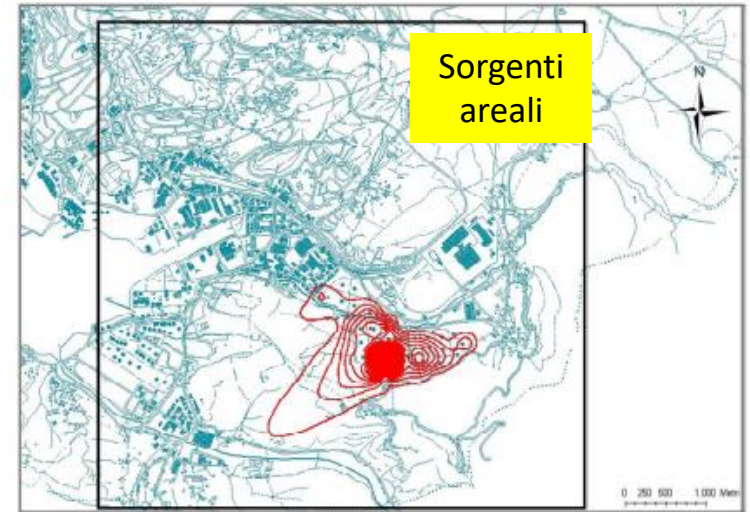


Figura 4.4: Giornata con vento ENE a 60°, velocità media 10 m/s.

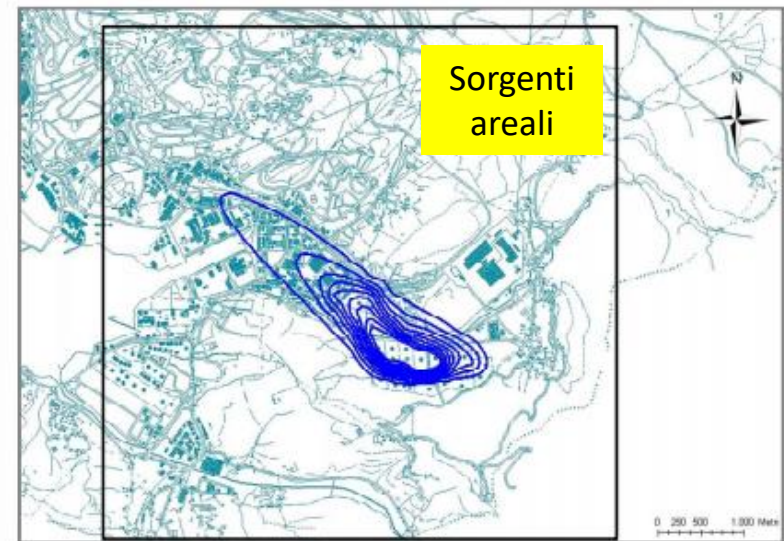


Figura 4.5: Giornata con vento SE a 135°, velocità media 8 m/s

Sostanze e processi chimici nella troposfera

Origine: naturale o antropica

Molecole presenti allo stato **gassoso**
(gas inorganici e composti organici volatili)

Molecole presenti nel **particolato**
(composti organici e inorganici, metalli)



Microinquinanti
("micro" riferito alla quantità,
non alla pericolosità!)

Sostanze e processi chimici nella troposfera

Origine: naturale o antropica

Molecole presenti allo stato **gassoso**
(gas inorganici e composti organici volatili)

Molecole presenti nel **particolato**
(composti organici e inorganici, metalli)



Microinquinanti
("micro" riferito alla quantità,
non alla pericolosità!)

Tipologia:

- "componenti primarie": vengono introdotte come tali in atmosfera dalle sorgenti;
- "componenti secondarie": si formano nell'atmosfera a partire da quelle primarie;

Sostanze e processi chimici nella troposfera

Origine: naturale o antropica

Molecole presenti allo stato **gassoso**
(gas inorganici e composti organici volatili)

Molecole presenti nel **particolato**
(composti organici e inorganici, metalli)



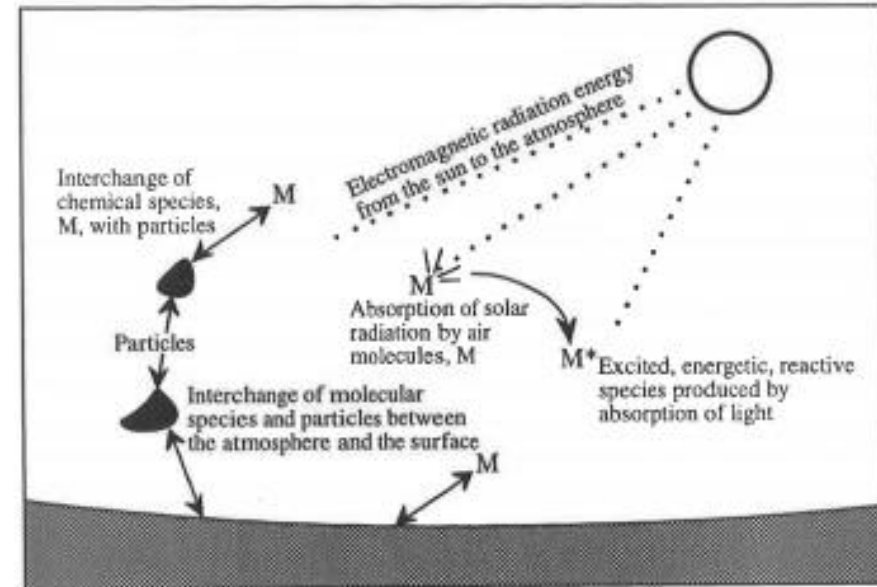
Microinquinanti
("micro" riferito alla quantità,
non alla pericolosità!)

Tipologia:

- "componenti primarie": vengono introdotte come tali in atmosfera dalle sorgenti;
- "componenti secondarie": si formano nell'atmosfera a partire da quelle primarie;

Processi:

- condensazione;
- reazioni chimiche e fotochimiche;
- adsorbimento;
- rimozione attraverso precipitazioni secche e umide.



Per ciascuna specie chimica si possono individuare le sorgenti e i "pozzi" (*sink*)

Principali gas inorganici presenti nella troposfera

Composti del carbonio:

- CO
- CO₂

Composti dello zolfo:

- H₂S
- SO₂

Composti dell'azoto:

- NO
 - NO₂
 - N₂O
 - NH₃
- } NO_x

Composti del cloro:

- HCl

Principali composti organici volatili (VOC) presenti nella troposfera

TABLE 2.8 Some Atmospheric Organic Species

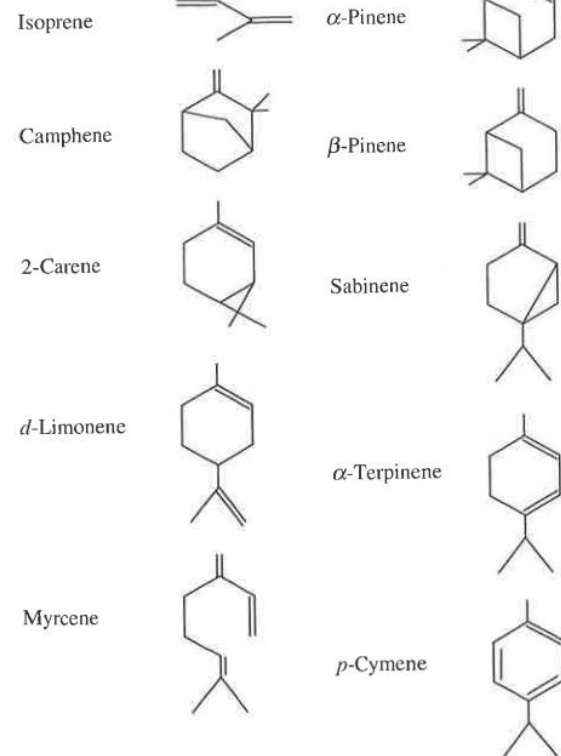
Class	Compound	Formula	Typical Source	Sink
Alkanes	Methane	CH ₄	Microbial processes, natural gas	OH
	Ethane	C ₂ H ₆	Motor vehicles	OH
	Hexane	C ₆ H ₁₄	Motor vehicles	OH
Alkenes	Ethene	C ₂ H ₄	Motor vehicles, microbial processes	OH, O ₃
	Propene	C ₃ H ₆	Motor vehicles	OH, O ₃
	Isoprene	C ₅ H ₈	Vegetation	OH, O ₃
Alkynes	Acetylene	C ₂ H ₂	Motor vehicles	OH
Aromatics	Benzene	C ₆ H ₆	Motor vehicles	OH
	Toluene	C ₇ H ₈	Motor vehicles	OH
Aldehydes	Formaldehyde	HCHO	Motor vehicles	<i>hν</i> , OH
	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	Motor vehicles	<i>hν</i> , OH
	Acrolein	CH ₂ CHCHO		
Ketones	Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃		<i>hν</i> , OH
Acids	Formic acid	HCOOH		Rain
	Acetic acid	CH ₃ COOH		Rain
Alcohols	Methanol	CH ₃ OH		OH

Principali composti organici volatili (VOC) presenti nella troposfera

TABLE 2.8 Some Atmospheric Organic Species

Class	Compound	Formula	Typical Source	Sink
Alkanes	Methane	CH ₄	Microbial processes, natural gas	OH
	Ethane	C ₂ H ₆	Motor vehicles	OH
Alkenes	Hexane	C ₆ H ₁₄	Motor vehicles	OH
	Ethene	C ₂ H ₄	Motor vehicles, microbial processes	OH, O ₃
	Propene	C ₃ H ₆	Motor vehicles	OH, O ₃
	Isoprene	C ₅ H ₈	Vegetation	OH, O ₃
Alkynes	Acetylene	C ₂ H ₂	Motor vehicles	OH
Aromatics	Benzene	C ₆ H ₆	Motor vehicles	OH
	Toluene	C ₇ H ₈	Motor vehicles	OH
Aldehydes	Formaldehyde	HCHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acrolein	CH ₂ CHCHO		
Ketones	Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃		hν, OH
Acids	Formic acid	HCOOH		Rain
	Acetic acid	CH ₃ COOH		Rain
Alcohols	Methanol	CH ₃ OH		OH

Terpeni:

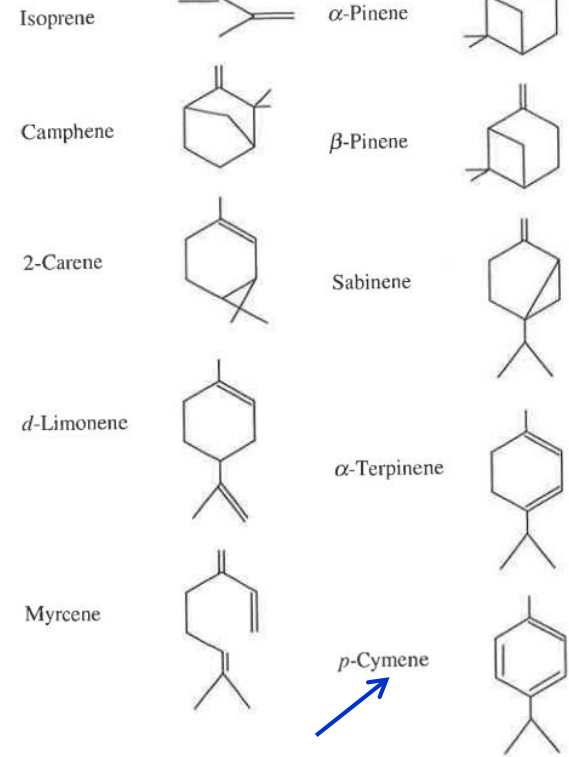


Principali composti organici volatili (VOC) presenti nella troposfera

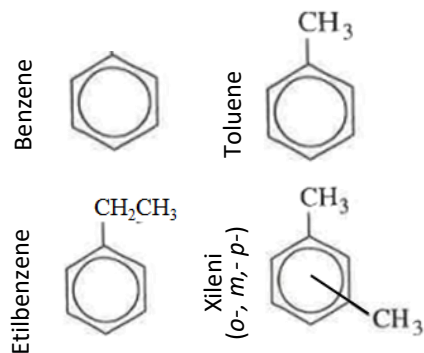
TABLE 2.8 Some Atmospheric Organic Species

Class	Compound	Formula	Typical Source	Sink
Alkanes	Methane	CH ₄	Microbial processes, natural gas	OH
	Ethane	C ₂ H ₆	Motor vehicles	OH
Alkenes	Hexane	C ₆ H ₁₄	Motor vehicles	OH
	Ethene	C ₂ H ₄	Motor vehicles, microbial processes	OH, O ₃
	Propene	C ₃ H ₆	Motor vehicles	OH, O ₃
	Isoprene	C ₅ H ₈	Vegetation	OH, O ₃
Alkynes	Acetylene	C ₂ H ₂	Motor vehicles	OH
Aromatics	Benzene	C ₆ H ₆	Motor vehicles	OH
	Toluene	C ₇ H ₈	Motor vehicles	OH
Aldehydes	Formaldeyde	HCHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acrolein	CH ₂ CHCHO		
Ketones	Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃		hν, OH
Acids	Formic acid	HCOOH		Rain
	Acetic acid	CH ₃ COOH		Rain
Alcohols	Methanol	CH ₃ OH		OH

Terpeni:



Composti aromatici:

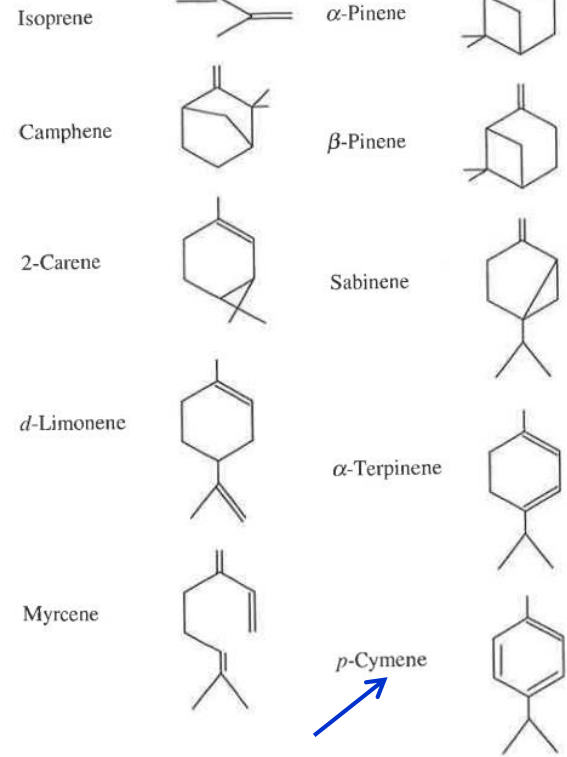


Principali composti organici volatili (VOC) presenti nella troposfera

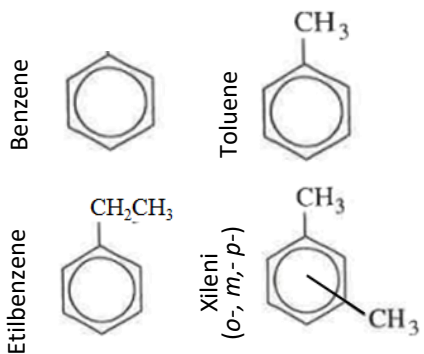
TABLE 2.8 Some Atmospheric Organic Species

Class	Compound	Formula	Typical Source	Sink
Alkanes	Methane	CH ₄	Microbial processes, natural gas	OH
	Ethane	C ₂ H ₆	Motor vehicles	OH
Alkenes	Hexane	C ₆ H ₁₄	Motor vehicles	OH
	Ethene	C ₂ H ₄	Motor vehicles, microbial processes	OH, O ₃
	Propene	C ₃ H ₆	Motor vehicles	OH, O ₃
	Isoprene	C ₅ H ₈	Vegetation	OH, O ₃
Alkynes	Acetylene	C ₂ H ₂	Motor vehicles	OH
Aromatics	Benzene	C ₆ H ₆	Motor vehicles	OH
	Toluene	C ₇ H ₈	Motor vehicles	OH
Aldehydes	Formaldehyde	HCHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acrolein	CH ₂ CHCHO		
Ketones	Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃		hν, OH
Acids	Formic acid	HCOOH		Rain
	Acetic acid	CH ₃ COOH		Rain
Alcohols	Methanol	CH ₃ OH		OH

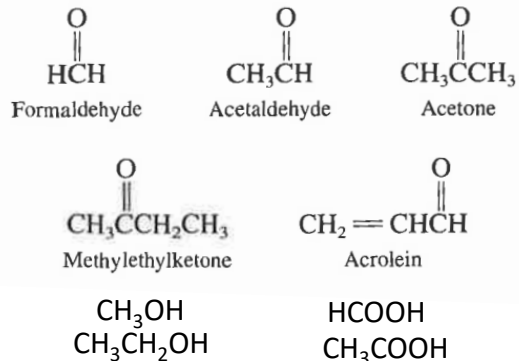
Terpeni:



Composti aromatici:



Composti ossigenati:

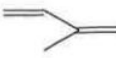


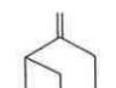
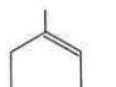
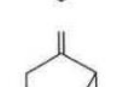



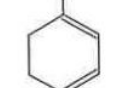



Principali composti organici volatili (VOC) presenti nella troposfera

TABLE 2.8 Some Atmospheric Organic Species




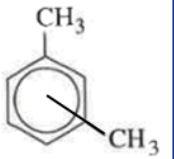
Class	Compound	Formula	Typical Source	Sink
Alkanes	Methane	CH ₄	Microbial processes, natural gas	OH
	Ethane	C ₂ H ₆	Motor vehicles	OH
Alkenes	Hexane	C ₆ H ₁₄	Motor vehicles	OH
	Ethene	C ₂ H ₄	Motor vehicles, microbial processes	OH, O ₃
	Propene	C ₃ H ₆	Motor vehicles	OH, O ₃
	Isoprene	C ₅ H ₈	Vegetation	OH, O ₃
Alkynes	Acetylene	C ₂ H ₂	Motor vehicles	OH
Aromatics	Benzene	C ₆ H ₆	Motor vehicles	OH
	Toluene	C ₇ H ₈	Motor vehicles	OH
Aldehydes	Formaldeyde	HCHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acrolein	CH ₂ CHCHO		
Ketones	Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃		hν, OH
Acids	Formic acid	HCOOH		Rain
	Acetic acid	CH ₃ COOH		Rain
Alcohols	Methanol	CH ₃ OH		OH

Terpeni:





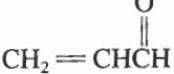
Isoprene		α-Pinene	
Camphene		β-Pinene	
2-Carene		Sabinene	
d-Limonene		α-Terpinene	
Myrcene		p-Cymene	



Composti aromatici:

Benzene		Toluene	
Etilbenzene		Xileni (o-, m-, p-)	

Composti ossigenati:

 HCHO Formaldehyde	 CH ₃ CHO Acetaldehyde	 CH ₃ CCH ₃ Acetone
 CH ₃ CCH ₂ CH ₃ Methylethylketone	 CH ₂ =CHCHO Acrolein	
CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ OH	HCOOH CH ₃ COOH	

Composti del cloro:

- CH₃Br
- CH₃Cl
- CFC

Composti dello zolfo:

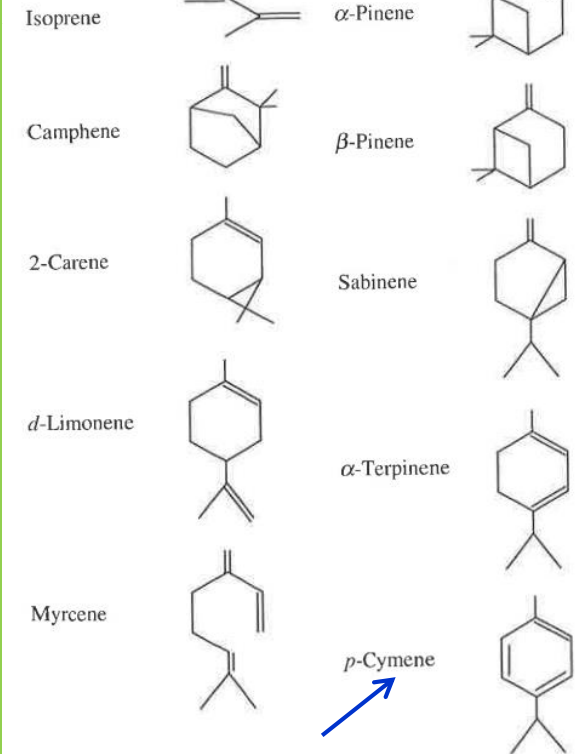
- CS₂
- OCS
- CH₃SH
- CH₃SCH₃ (DMS)
- CH₃S₂CH₃
- CH₃SO₃H (MSA)

Principali composti organici volatili (VOC) presenti nella troposfera

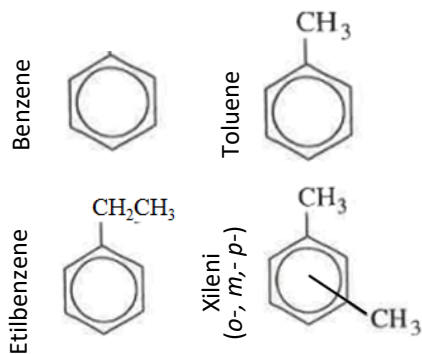
TABLE 2.8 Some Atmospheric Organic Species

Class	Compound	Formula	Typical Source	Sink
Alkanes	Methane	CH ₄	Microbial processes, natural gas	OH
	Ethane	C ₂ H ₆	Motor vehicles	OH
Alkenes	Hexane	C ₆ H ₁₄	Motor vehicles	OH
	Ethene	C ₂ H ₄	Motor vehicles, microbial processes	OH, O ₃
Alkynes	Propene	C ₃ H ₆	Motor vehicles	OH, O ₃
	Isoprene	C ₅ H ₈	Vegetation	OH, O ₃
Aromatics	Acetylene	C ₂ H ₂	Motor vehicles	OH
	Benzene	C ₆ H ₆	Motor vehicles	OH
Aldehydes	Toluene	C ₇ H ₈	Motor vehicles	OH
	Formaldehyde	HCHO	Motor vehicles	hν, OH
Ketones	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	Motor vehicles	hν, OH
	Acrolein	CH ₂ CHCHO		
Acids	Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃		hν, OH
	Formic acid	HCOOH		Rain
Alcohols	Acetic acid	CH ₃ COOH		Rain
	Methanol	CH ₃ OH		OH

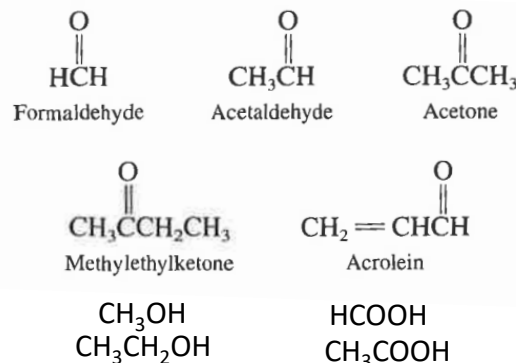
Terpeni:



Composti aromatici:



Composti ossigenati:



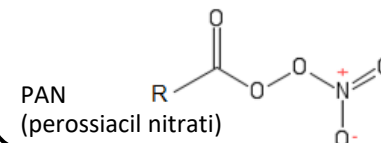
Composti del cloro:

- CH₃Br
- CH₃Cl
- CFC

Composti dello zolfo:

- CS₂
- OCS
- CH₃SH
- CH₃SCH₃ (DMS)
- CH₃S₂CH₃
- CH₃SO₃H (MSA)

Composti dell'azoto:



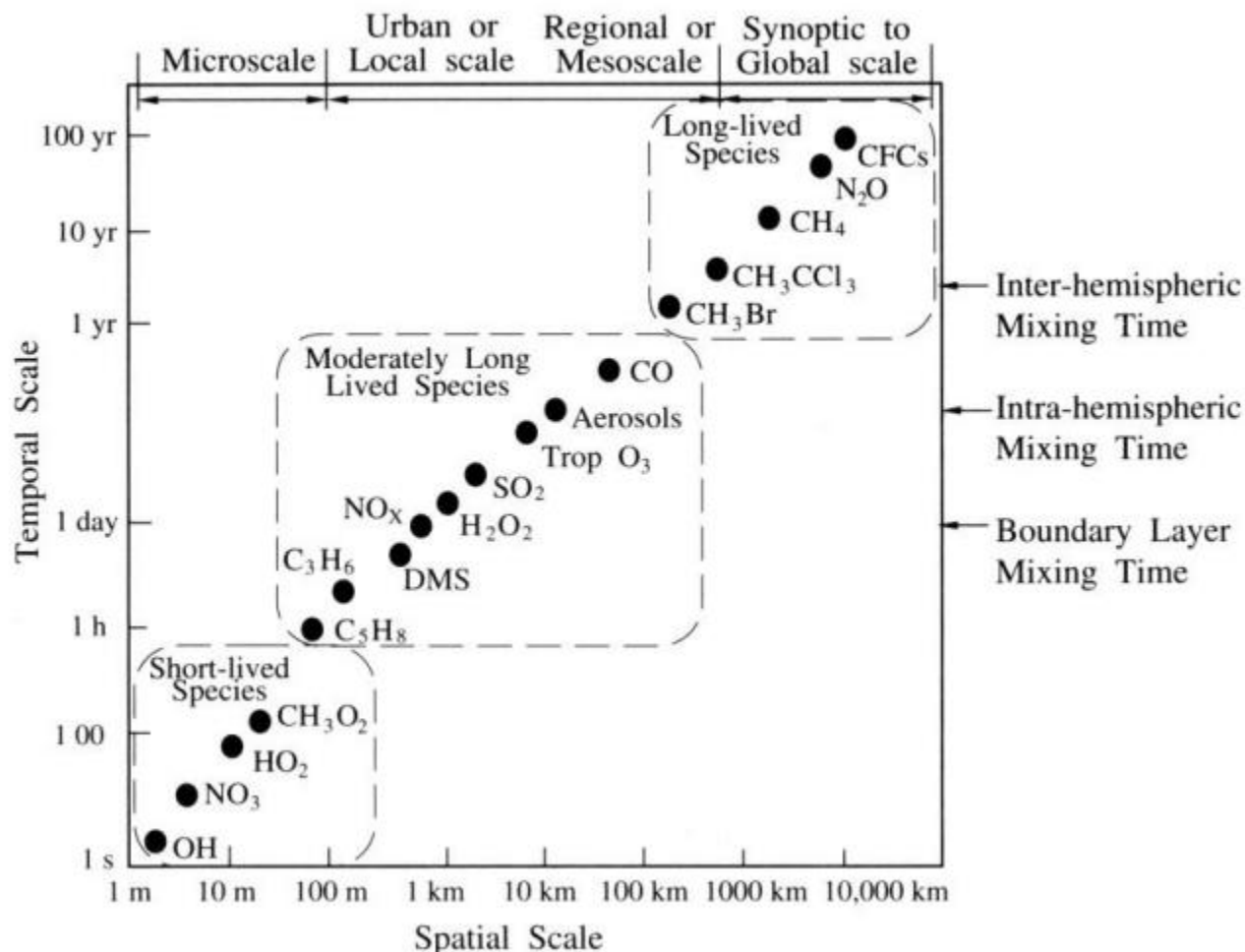
Origine delle specie chimiche presenti nella troposfera

Table 1 Gaseous chemical composition of the atmosphere (1 ppt = 10^{-12} , 1 ppb = 10^{-9} , 1 ppm = 10^{-6}).

<i>Constituent</i>	<i>Chemical formula</i>	<i>Mole fraction in dry air</i>	<i>Major sources</i>
Nitrogen	N ₂	78.084%	Biological
Oxygen	O ₂	20.948%	Biological
Argon	Ar	0.934%	Inert
Carbon dioxide	CO ₂	360 ppm	Combustion, ocean, biosphere
Neon	Ne	18.18 ppm	Inert
Helium	He	5.24 ppm	Inert
Methane	CH ₄	1.7 ppm	Biogenic, anthropogenic
Hydrogen	H ₂	0.55 ppm	Biogenic, anthropogenic, photochemical
Nitrous oxide	N ₂ O	0.31 ppm	Biogenic, anthropogenic
Carbon monoxide	CO	50–200 ppb	Photochemical, anthropogenic
Ozone (troposphere)	O ₃	10–500 ppb	Photochemical
Ozone (stratosphere)	O ₃	0.5–10 ppm	Photochemical
NMHC	C _x H _y	5–20 ppb	Biogenic, anthropogenic
Chlorofluorocarbon 12	CF ₂ Cl ₂	540 ppt	Anthropogenic
Chlorofluorocarbon 11	CFCl ₃	265 ppt	Anthropogenic
Methylchloroform	CH ₃ CCl ₃	65 ppt	Anthropogenic
Carbon tetrachloride	CCl ₄	98 ppt	Anthropogenic
Nitrogen oxides	NO _x	10 ppt–1 ppm	Soils, lightning, anthropogenic
Ammonia	NH ₃	10 ppt–1 ppb	Biogenic
Hydroxyl radical	OH	0.05 ppt	Photochemical
Hydroperoxyl radical	HO ₂	2 ppt	Photochemical
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	0.1–10 ppb	Photochemical
Formaldehyde	CH ₂ O	0.1–1 ppb	Photochemical
Sulfur dioxide	SO ₂	10 ppt–1 ppb	Photochemical, volcanic, anthropogenic
Dimethyl sulfide	CH ₃ SCH ₃	10–100 ppt	Biogenic
Carbon disulfide	CS ₂	1–300 ppt	Biogenic, anthropogenic
Carbonyl sulfide	OCS	500 ppt	Biogenic, volcanic, anthropogenic
Hydrogen sulfide	H ₂ S	5–500 ppt	Biogenic, volcanic

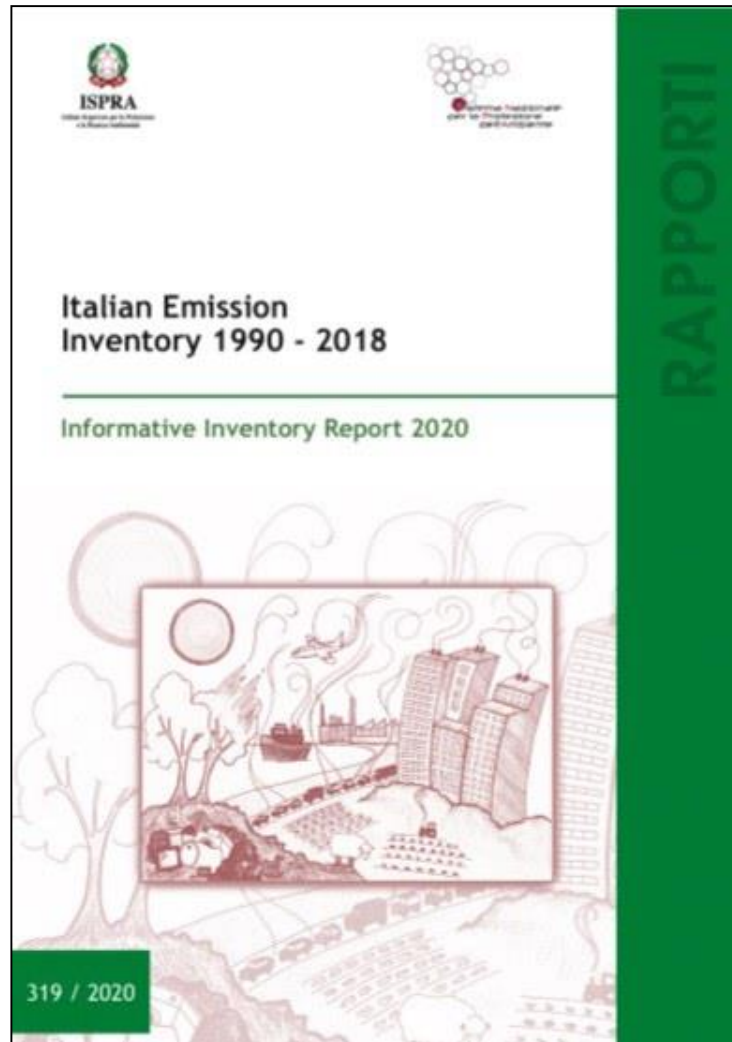
Source: Brasseur *et al.* (1999) and Prinn *et al.* (2000).

Tempi di vita e distribuzione spaziale



Inventario delle emissioni

ISPRA: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

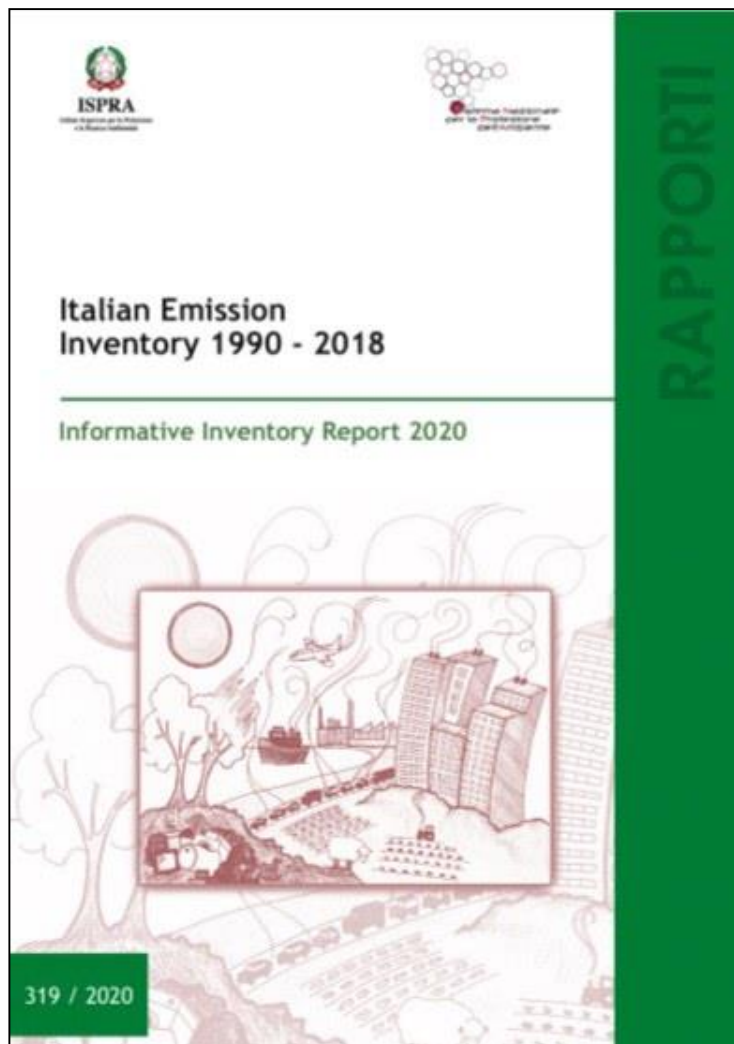


2 ANALYSIS OF KEY TRENDS BY POLLUTANT

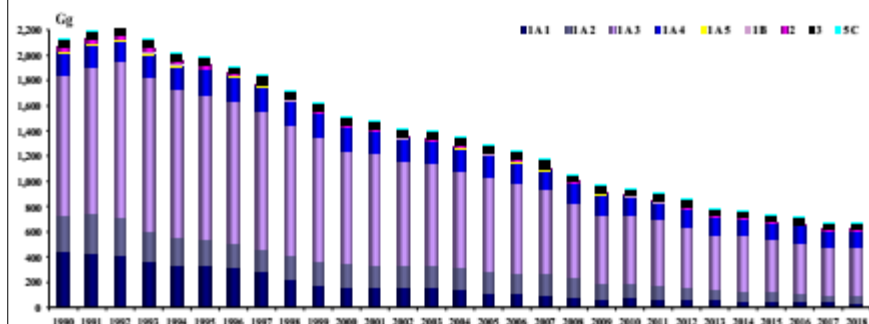
2.1	MAIN POLLUTANTS.....
2.1.1	<i>Sulphur dioxide (SO₂)</i>
2.1.2	<i>Nitrogen oxides (NO_x)</i>
2.1.3	<i>Ammonia (NH₃)</i>
2.1.4	<i>Non methane volatile organic compounds (NMVOC)</i>
2.1.5	<i>Carbon monoxide (CO)</i>
2.2	PARTICULATE MATTER.....
2.2.1	<i>PM10</i>
2.2.2	<i>PM2.5</i>
2.2.3	<i>Black Carbon (BC)</i>
2.3	HEAVY METALS (PB, CD, HG).....
2.3.1	<i>Lead (Pb)</i>
2.3.2	<i>Cadmium (Cd)</i>
2.3.3	<i>Mercury (Hg)</i>
2.4	PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS).....
2.4.1	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)</i>
2.4.2	<i>Dioxins</i>
2.4.3	<i>Hexachlorobenzene (HCB)</i>
2.4.4	<i>Polychlorinated biphenyl (PCB)</i>

Inventario delle emissioni (2)

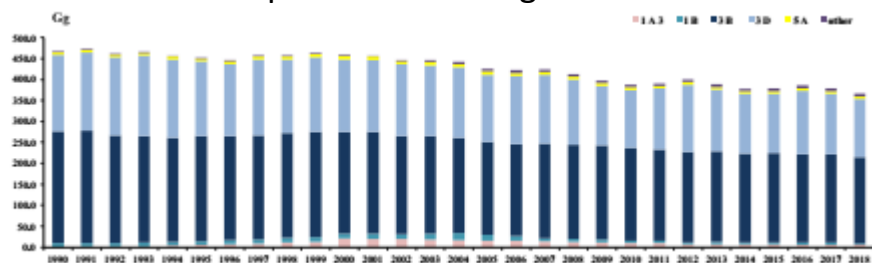
ISPRA: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale



Alcuni inquinanti mostrano una diminuzione consistente negli anni

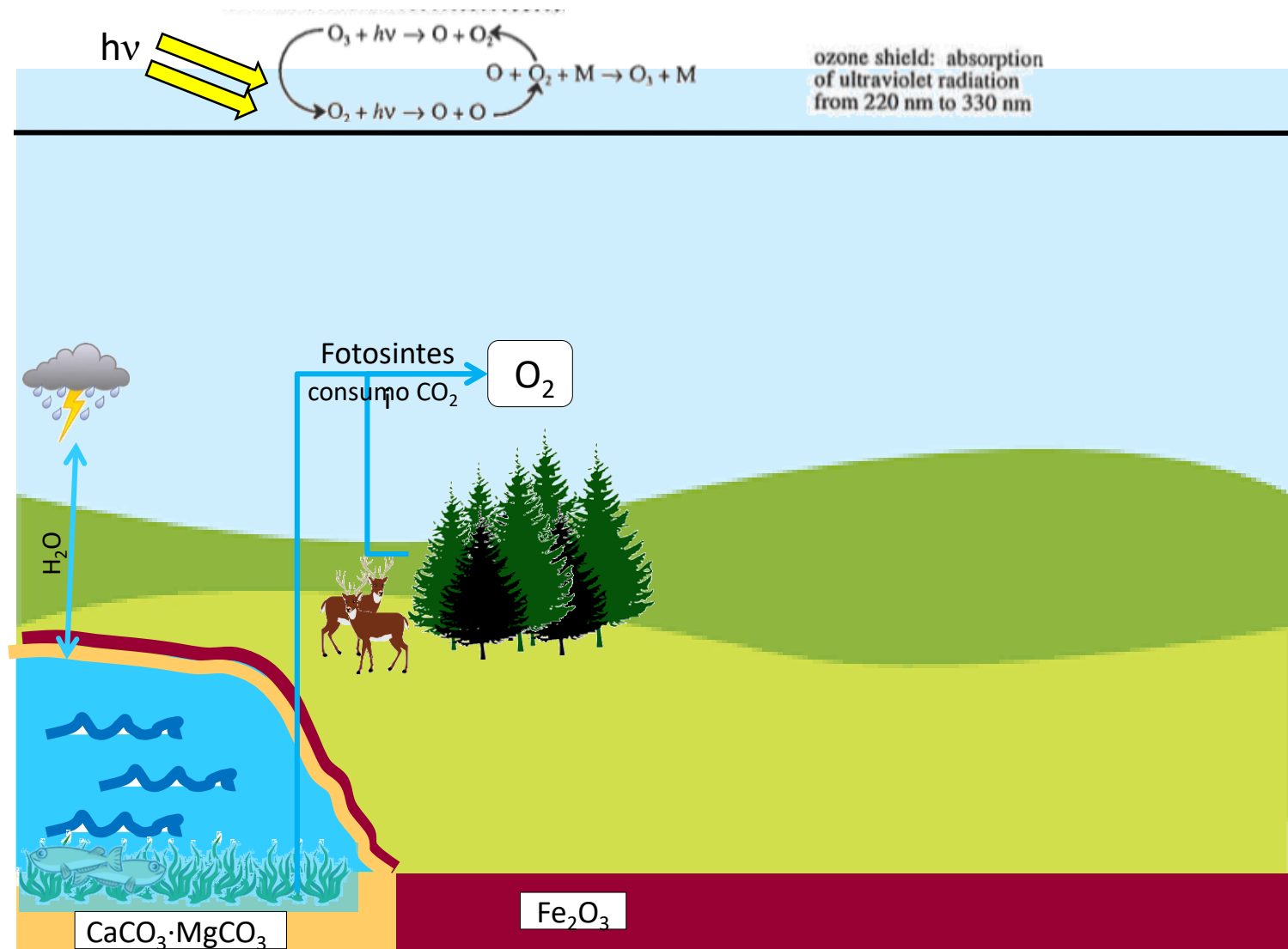


Alcuni inquinanti mostrano una diminuzione poco marcata negli anni



Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In assenza di contributo antropico:

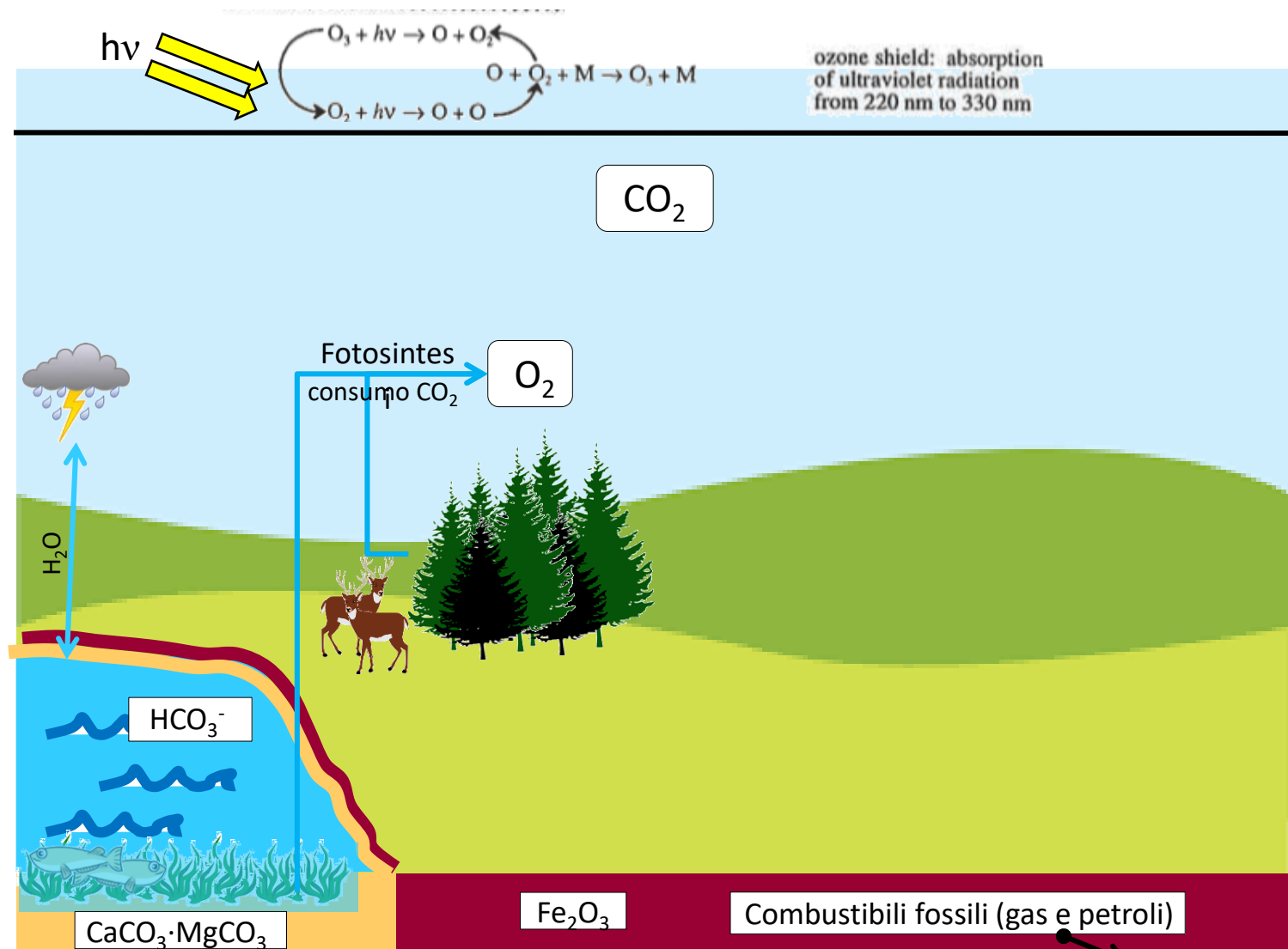


immobilizzazione di CO_2 e O_2 tramite decomposizione microbica delle conchiglie

immobilizzazione di O_2 tramite erosione chimica (ossidazione) di minerali ridotti

Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In assenza di contributo antropico:



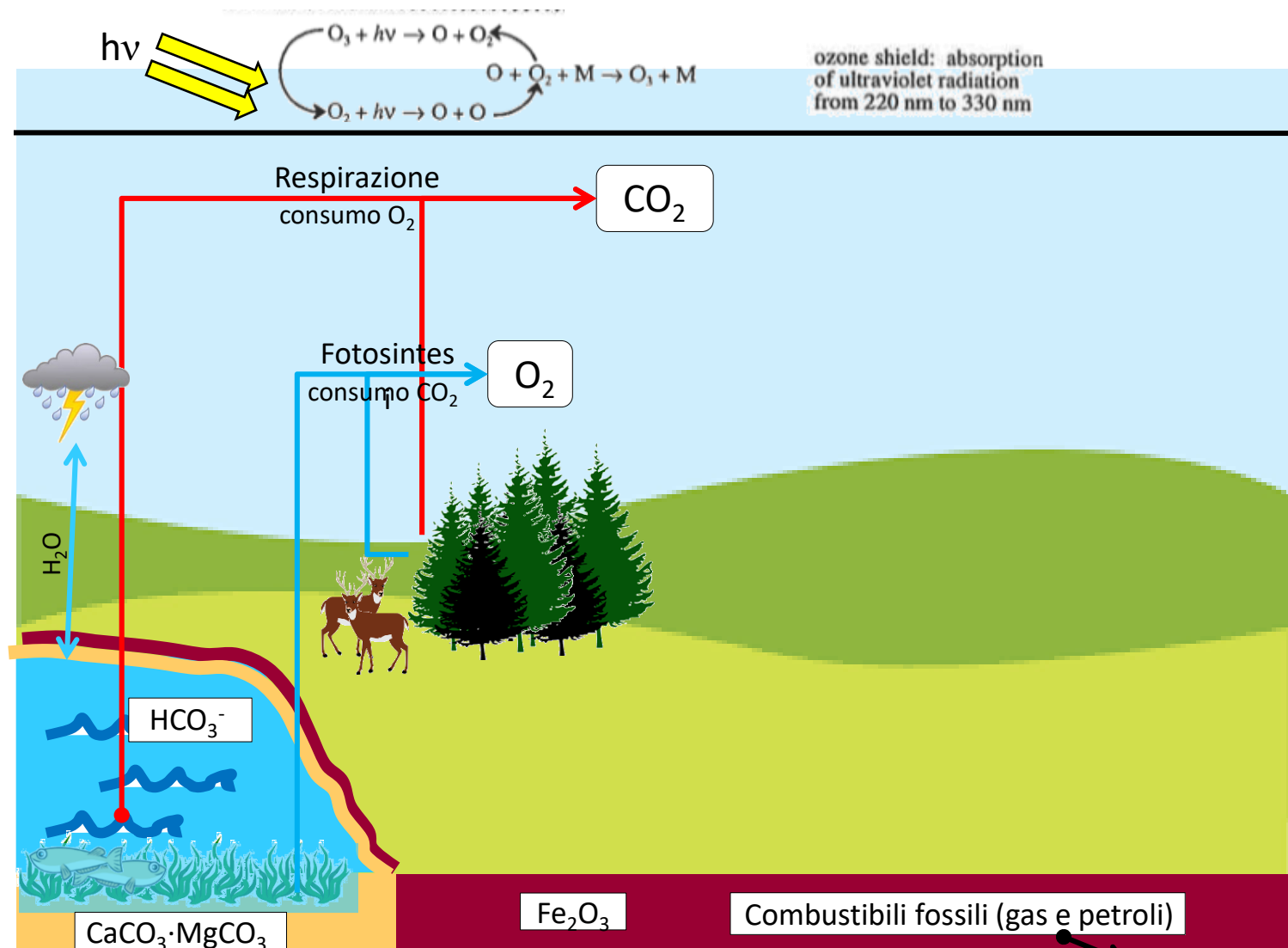
immobilizzazione di CO_2 e O_2 tramite decomposizione microbica delle conchiglie

immobilizzazione di O_2 tramite erosione chimica (ossidazione) di minerali ridotti

Non partecipano ai cicli biogeochimici!!!
(in assenza di contributo antropico)

Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In assenza di contributo antropico:



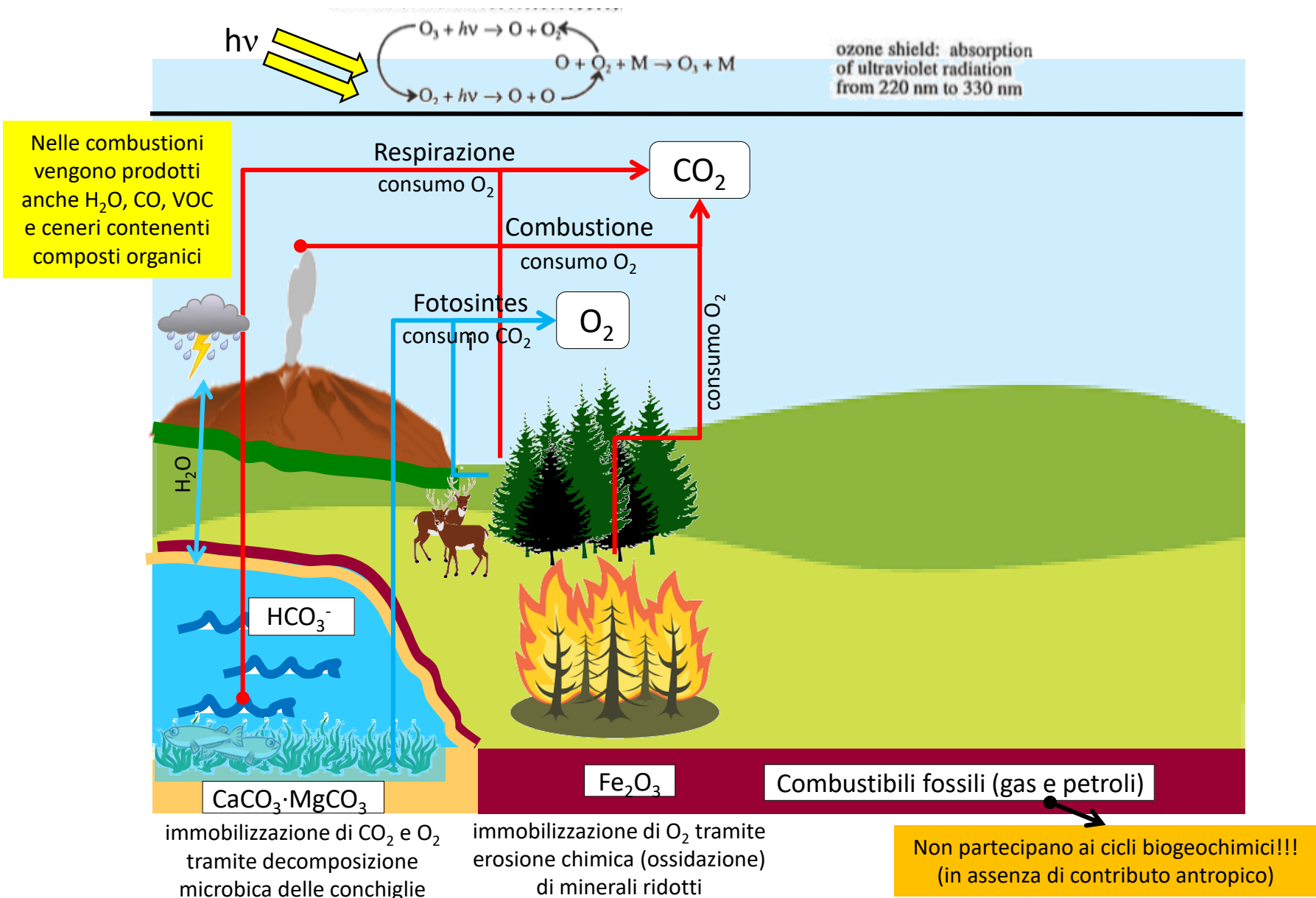
immobilizzazione di CO_2 e O_2 tramite decomposizione microbica delle conchiglie

immobilizzazione di O_2 tramite erosione chimica (ossidazione) di minerali ridotti

Non partecipano ai cicli biogeochimici!!!
(in assenza di contributo antropico)

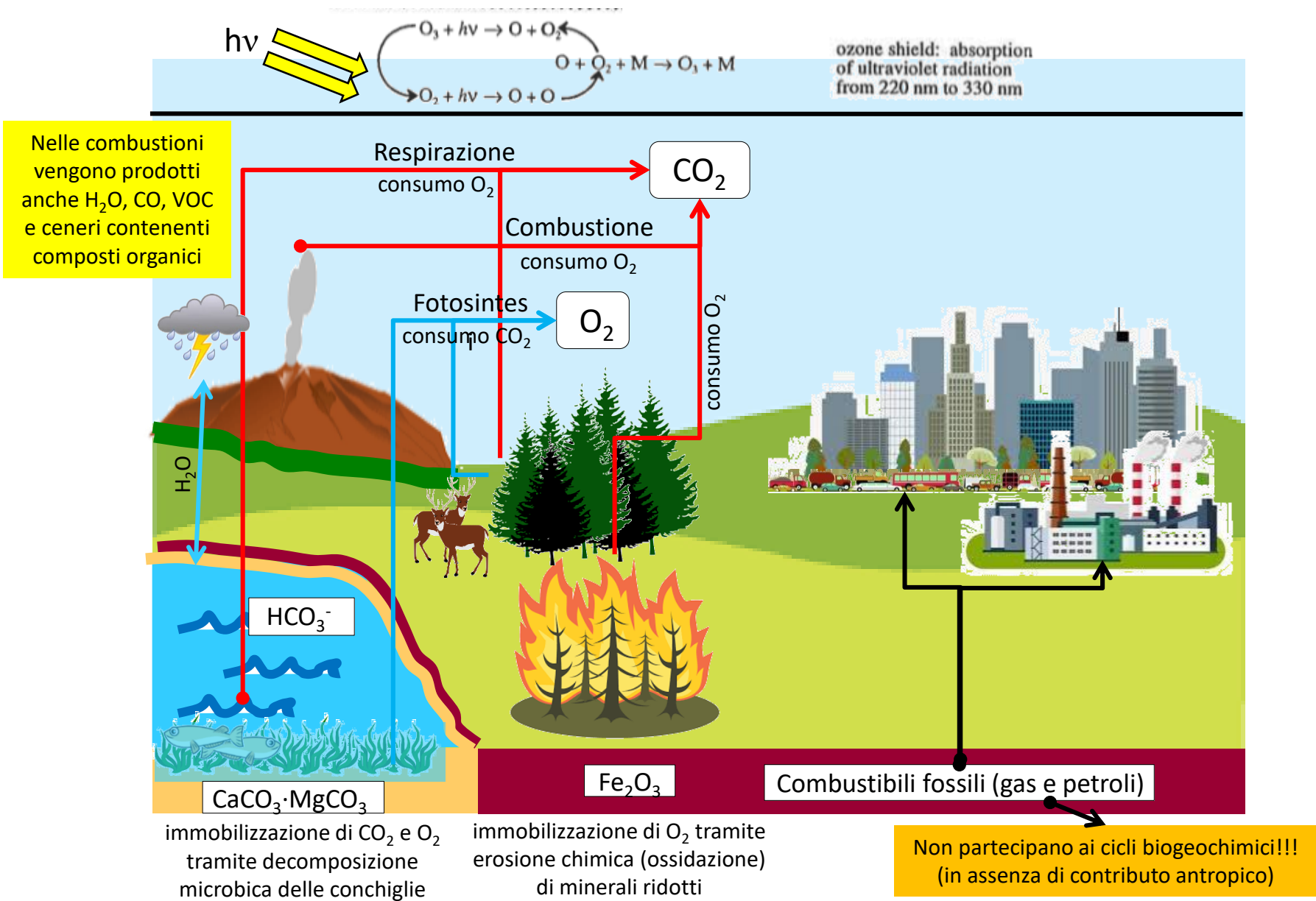
Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In assenza di contributo antropico:



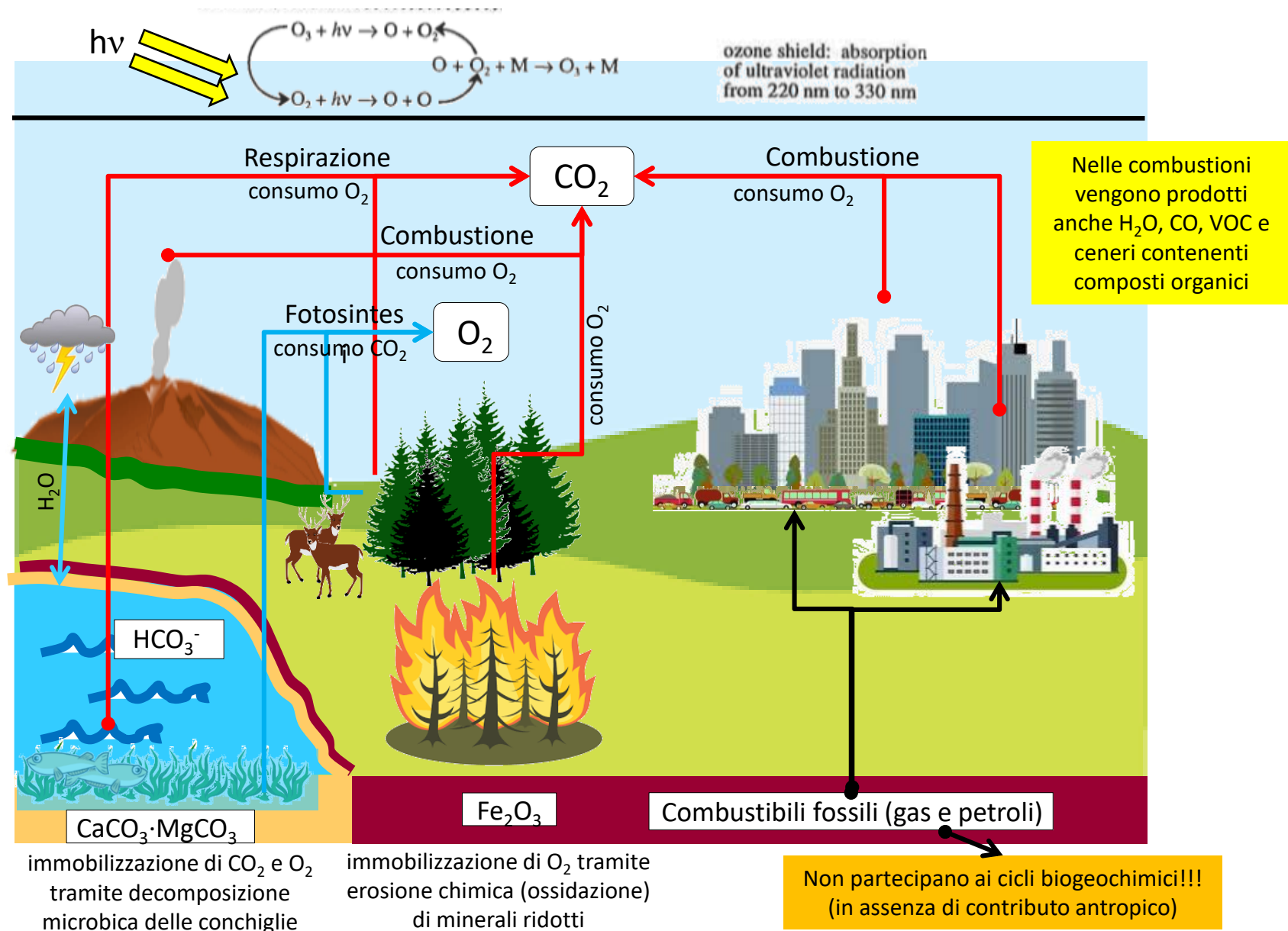
Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In PRESENZA di contributo antropico:



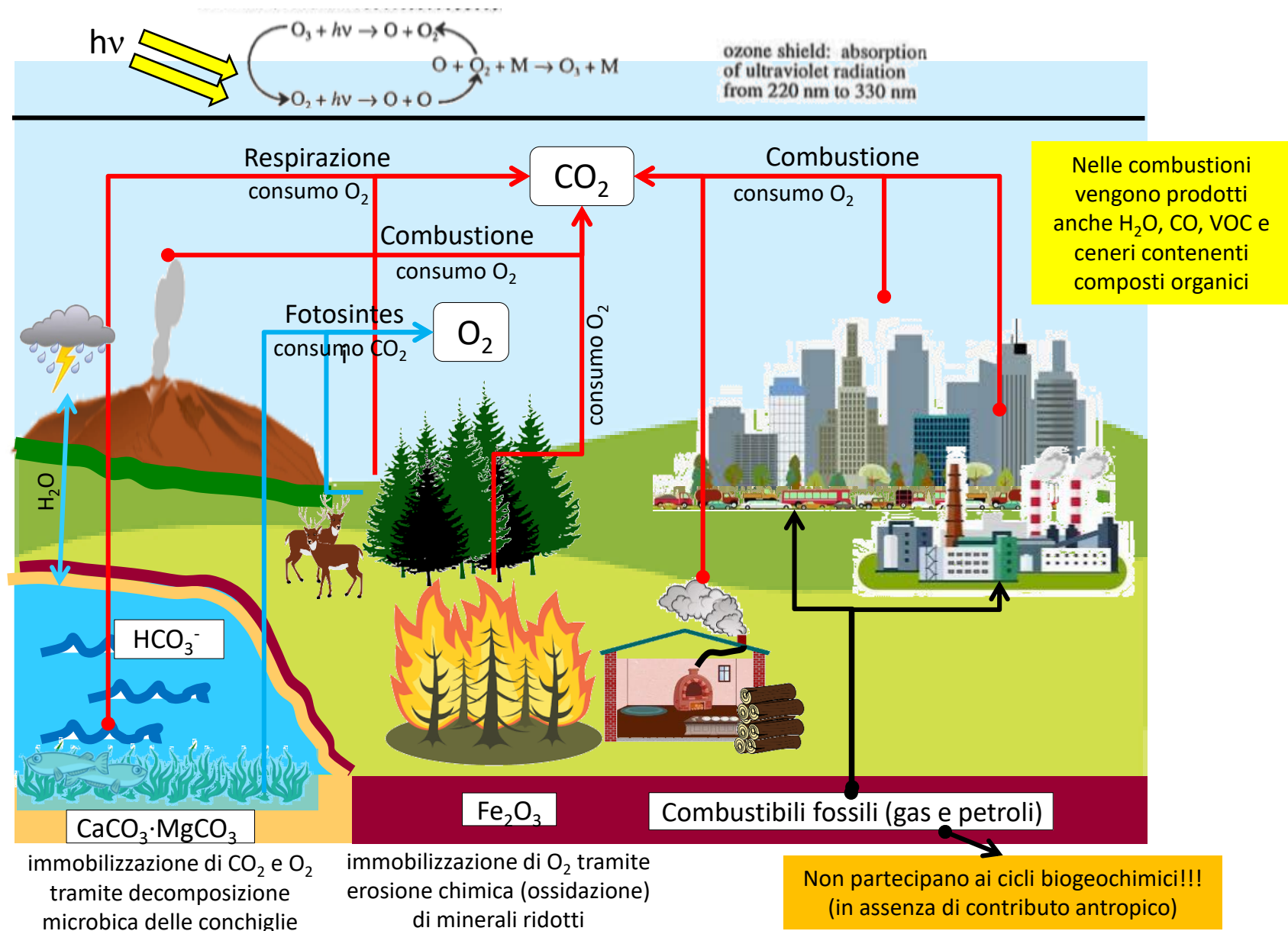
Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In PRESENZA di contributo antropico:



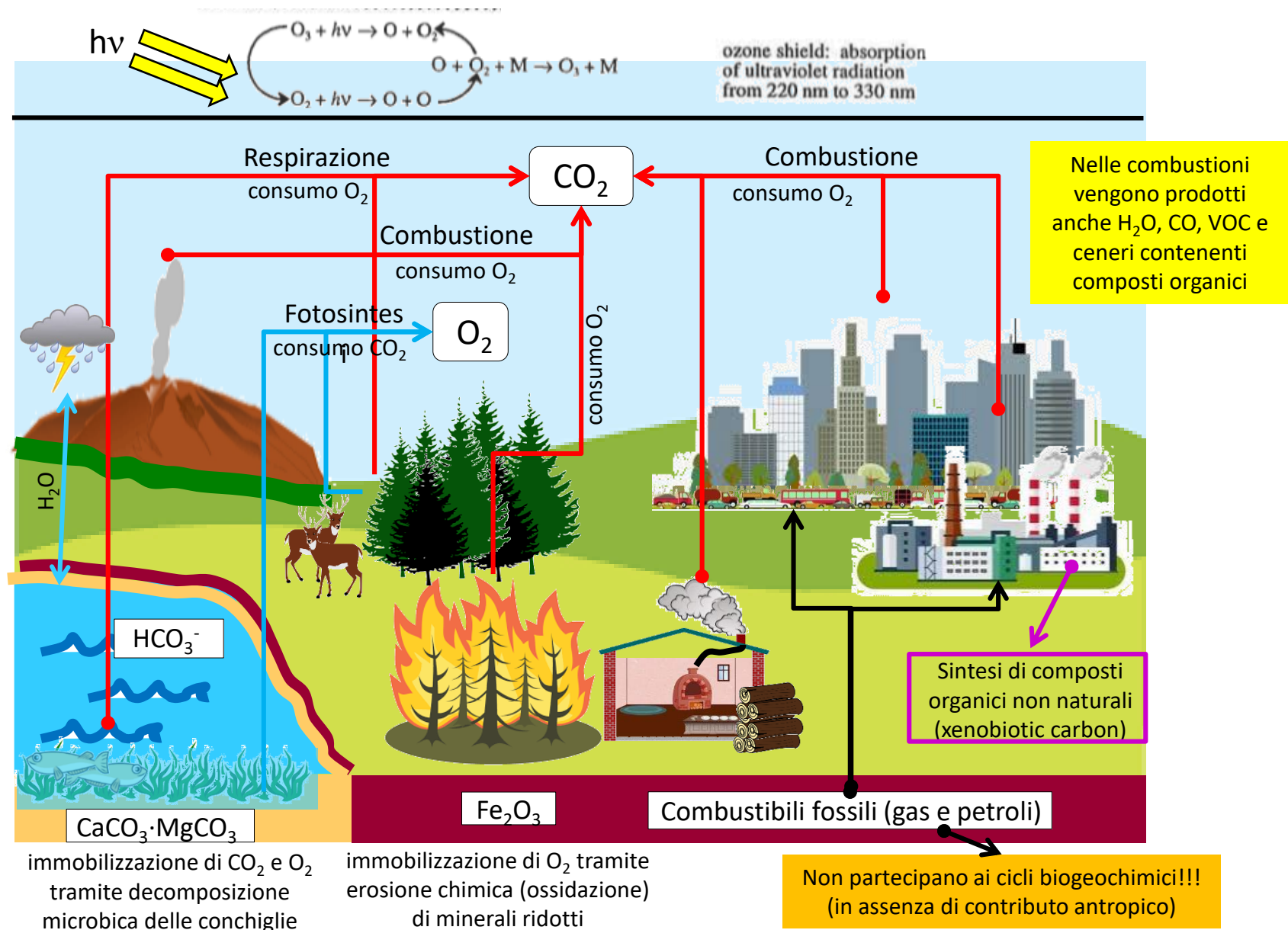
Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In PRESENZA di contributo antropico:

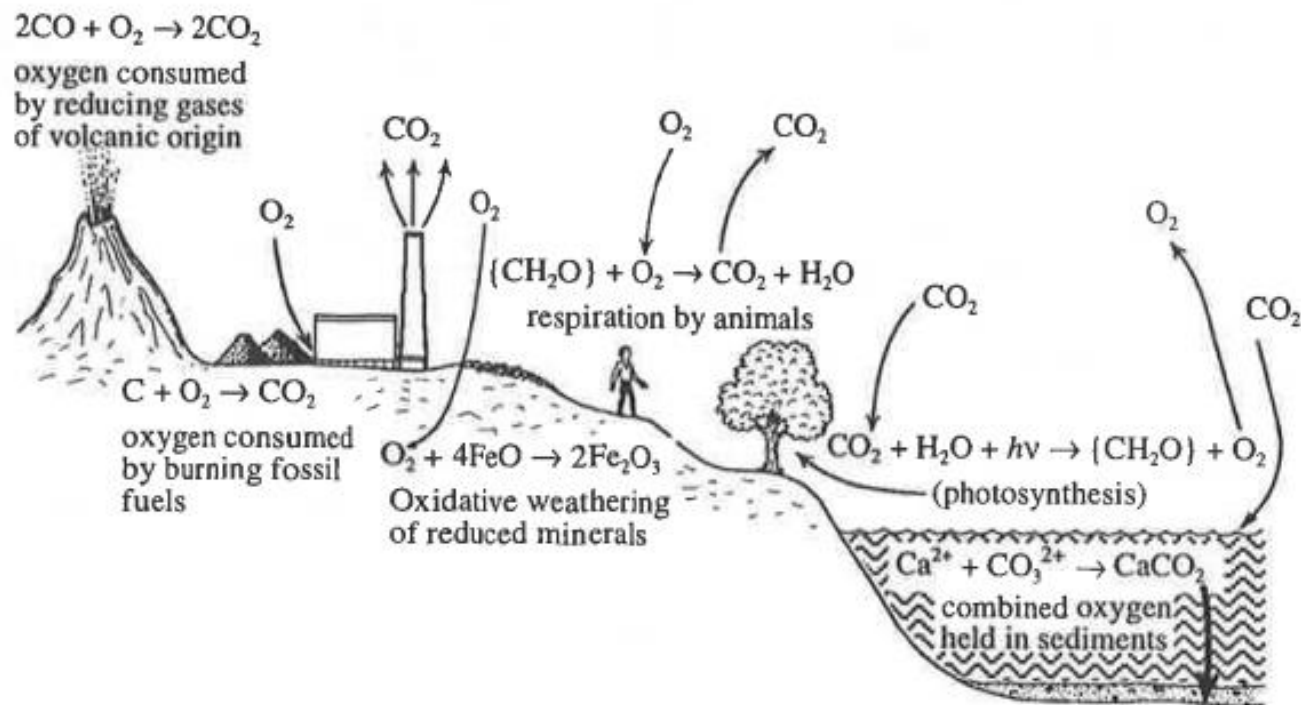
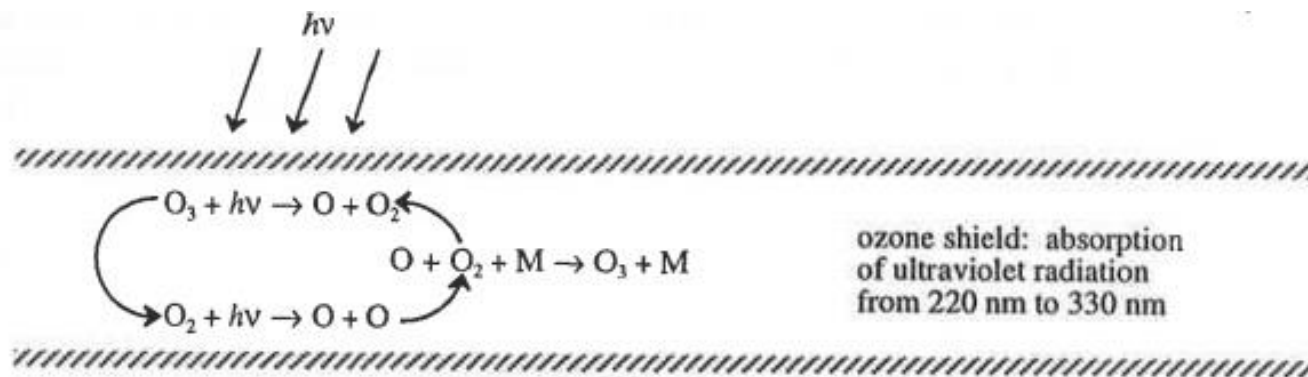


Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In PRESENZA di contributo antropico:



Ciclo biogeochimico dell'ossigeno



Ciclo biogeoquímico del carbono

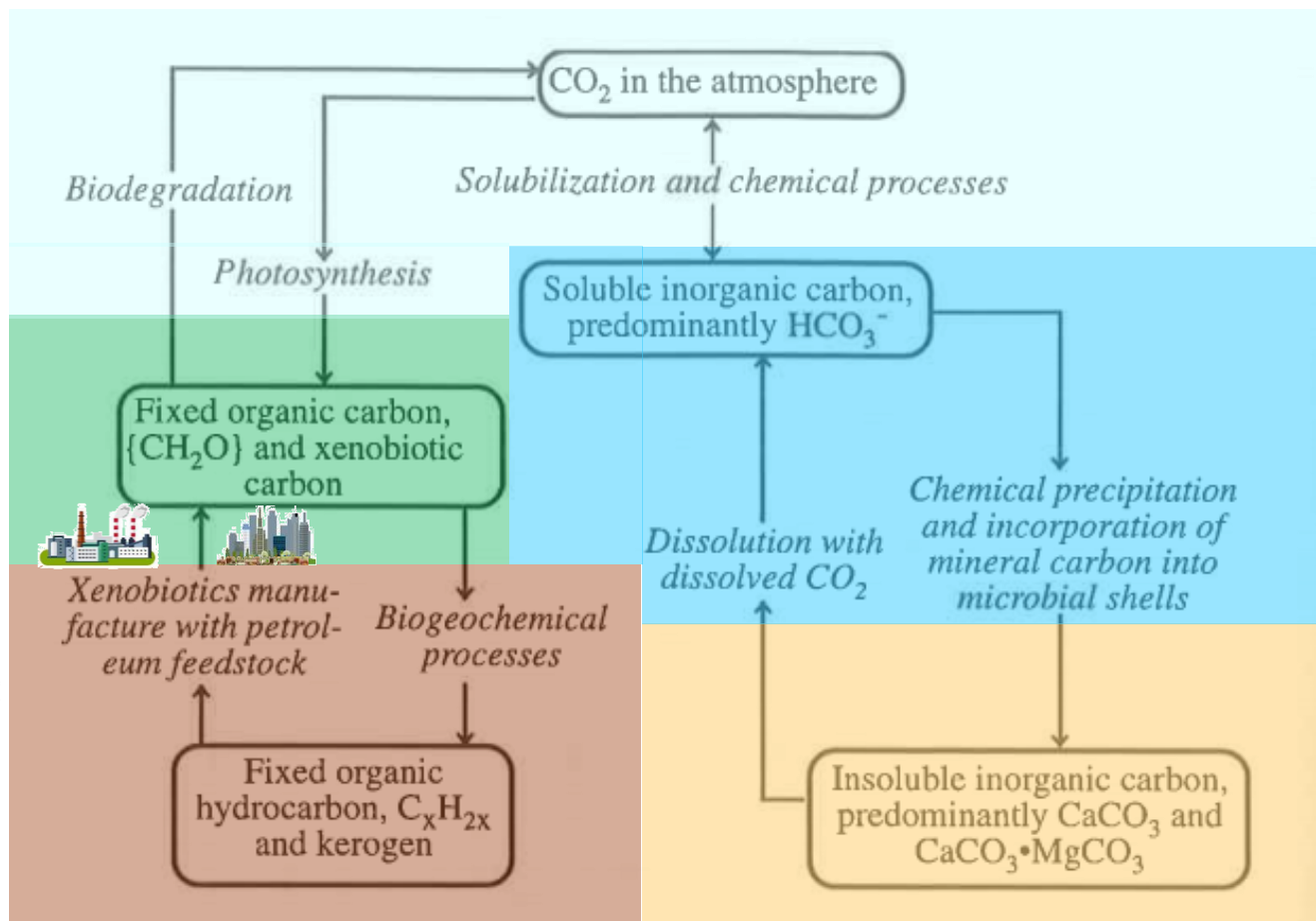


Figure 1.5. The carbon cycle. Mineral carbon is held in a reservoir of limestone, CaCO_3 , from which it may be leached into a mineral solution as dissolved hydrogen carbonate ion, HCO_3^- , formed when dissolved $\text{CO}_2(\text{aq})$ reacts with CaCO_3 . In the atmosphere carbon is present as carbon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

Ossidanti in atmosfera

Molti composti chimici sono emessi in atmosfera, ma processi di rimozione chimica prevengono accumuli eccessivi di queste sostanze.

Le specie inorganiche possono essere rimossi dall'atmosfera attraverso deposizioni secche o umide.

Per le sostanze organiche è più facile la rimozione se sono ossidate in sostanze più solubili e meno volatili.

Le tre più importanti specie ossidanti in atmosfera sono:

- Il radicale ossidrile HO^\bullet
- Il radicale nitrato NO_3
- L'ozono O_3

Il radicale idroperossido può in alcuni casi essere un'altra specie ossidante importante HOO^\bullet

Tra queste specie la più importante è il radicale ossidrile HO^\bullet

Radicale ossidrile

Il radicale ossidrile, pur non reagendo con N₂, O₂, CO₂ o H₂O presenti nell'atmosfera, è considerata una specie estremamente reattiva in grado di ossidare la maggior parte dei composti chimici presenti in troposfera, esso è conosciuto come "detergente dell'atmosfera".

<i>Classe di reattività</i>	<i>Tempo di mezza vita (approx.) in atmosfera</i>	<i>Composti in ordine crescente di reattività</i>
I	> 10 d	metano
II	24 h – 10 d	CO, acetilene, etano
III	2.4-24 h	benzene, propano, <i>n</i> -butano, isopentano, metiletilchetone, 2-metilpentano, toluene, <i>n</i> -propilbenzene, isopropilbenzene, etilene, <i>n</i> -esano, 3-metilpentano, etilbenzene
IV	15 min – 2.4 h	<i>p</i> -xilene, <i>p</i> -etiltoluene, <i>o</i> -etiltoluene, <i>o</i> -xil., metilisobutilchetone, <i>m</i> -etiltoluene, <i>m</i> -xil., 1,2,3-trimetilbenzene, propilene, <i>cis</i> -2-butene, α -pinene, 1,3-butadiene
V	< 15 min	2-metil-2-butene, 2,4-dimetil-2-butene, α -limonene

Radicale ossidrile

Il radicale ossidrile, pur non reagendo con N_2 , O_2 , CO_2 o H_2O presenti nell'atmosfera, è considerata una specie estremamente reattiva in grado di ossidare la maggior parte dei composti chimici presenti in troposfera, esso è conosciuto come "detergente dell'atmosfera".

<i>Classe di reattività</i>	<i>Tempo di mezza vita (approx.) in atmosfera</i>	<i>Composti in ordine crescente di reattività</i>
I	> 10 d	metano
II	24 h – 10 d	CO, acetilene, etano
III	2.4-24 h	benzene, propano, <i>n</i> -butano, isopentano, metiletilchetone, 2-metilpentano, toluene, <i>n</i> -propilbenzene, isopropilbenzene, etilene, <i>n</i> -esano, 3-metilpentano, etilbenzene
IV	15 min – 2.4 h	<i>p</i> -xilene, <i>p</i> -etiltoluene, <i>o</i> -etiltoluene, <i>o</i> -xil., metilisobutilchetone, <i>m</i> -etiltoluene, <i>m</i> -xil., 1,2,3-trimetilbenzene, propilene, <i>cis</i> -2-butene, α -pinene, 1,3-butadiene
V	< 15 min	2-metil-2-butene, 2,4-dimetil-2-butene, α -limonene

Tempo di vita piuttosto lungo nella troposfera

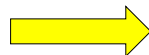
Radicale ossidrile

Il radicale ossidrile, pur non reagendo con N_2 , O_2 , CO_2 o H_2O presenti nell'atmosfera, è considerata una specie estremamente reattiva in grado di ossidare la maggior parte dei composti chimici presenti in troposfera, esso è conosciuto come "detergente dell'atmosfera".

Classe di reattività	Tempo di mezza vita (approx.) in atmosfera	Composti in ordine crescente di reattività
I	> 10 d	metano
II	24 h – 10 d	CO, acetilene, etano
III	2.4-24 h	benzene, propano, <i>n</i> -butano, isopentano, metiletilchetone, 2-metilpentano, toluene, <i>n</i> -propilbenzene, isopropilbenzene, etilene, <i>n</i> -esano, 3-metilpentano, etilbenzene
IV	15 min – 2.4 h	<i>p</i> -xilene, <i>p</i> -etiltoluene, <i>o</i> -etiltoluene, <i>o</i> -xil., metilisobutilchetone, <i>m</i> -etiltoluene, <i>m</i> -xil., 1,2,3-trimetilbenzene, propilene, <i>cis</i> -2-butene, α -pinene, 1,3-butadiene
V	< 15 min	2-metil-2-butene, 2,4-dimetil-2-butene, <i>d</i> -limonene

Tempo di vita piuttosto lungo nella troposfera

Non reagisce con CFC

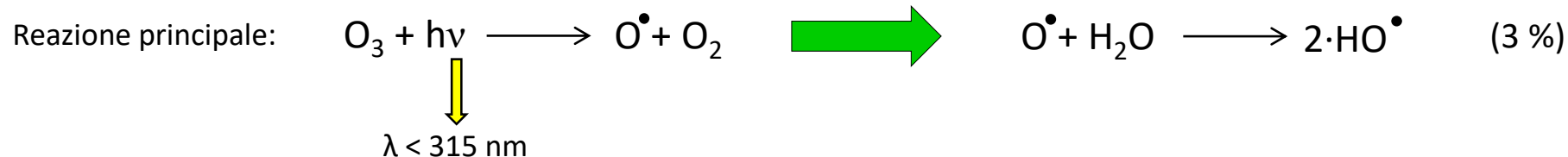


Quindi problema di rimozione di specie di origine antropogenica

Radicale ossidrile (2)

Il radicale ossidrile è estremamente reattivo ed è in grado di ossidare la maggior parte dei composti chimici presenti in troposfera, esso è conosciuto come "detergente dell'atmosfera".

Reazioni di generazione del radicale ossidrile in atmosfera:

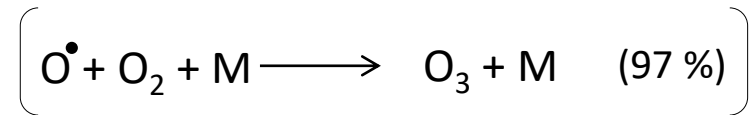
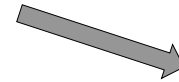
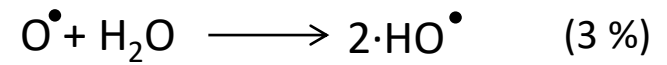
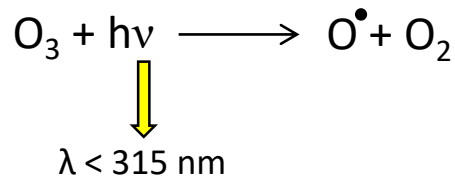


Radicale ossidrile (2)

Il radicale ossidrile è estremamente reattivo ed è in grado di ossidare la maggior parte dei composti chimici presenti in troposfera, esso è conosciuto come "detergente dell'atmosfera".

Reazioni di generazione del radicale ossidrile in atmosfera:

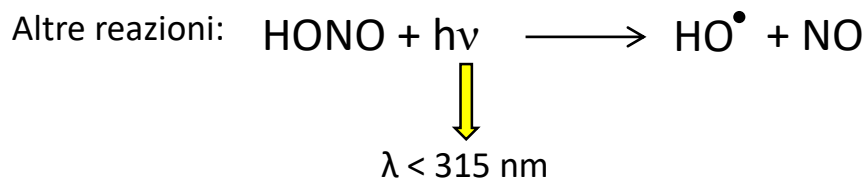
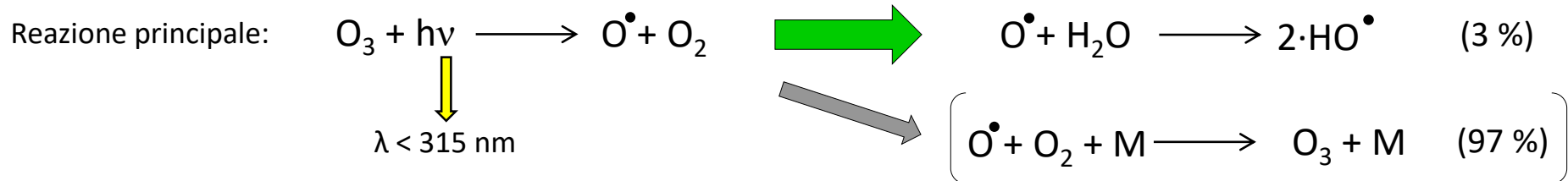
Reazione principale:



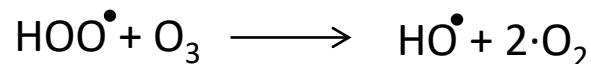
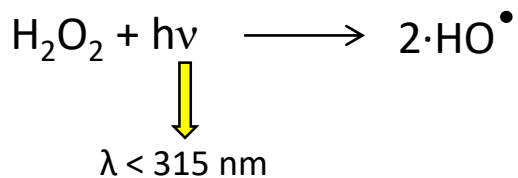
Radicale ossidrile (2)

Il radicale ossidrile è estremamente reattivo ed è in grado di ossidare la maggior parte dei composti chimici presenti in troposfera, esso è conosciuto come "detergente dell'atmosfera".

Reazioni di generazione del radicale ossidrile in atmosfera:



(l'acido nitroso si accumula durante la notte in atmosfera urbana, poi viene fotodecomposto di giorno)



Radicale ossidrile (3)

La concentrazione in troposfera del radicale ossidrile dipende da diversi fattori:

- a causa della sua elevata reattività il suo tempo di vita medio è di meno di un secondo;
- poiché la sua generazione è legata all'attività solare, mostra un ciclo giornaliero;
- ad elevate altitudini la sua concentrazione è minore perché l'aria è più secca, quindi c'è meno H₂O a disposizione;
- in presenza di sorgenti biogeniche importanti (grandi foreste) la sua concentrazione è più bassa perché reagisce con le specie organiche biogeniche presenti nella troposfera.

