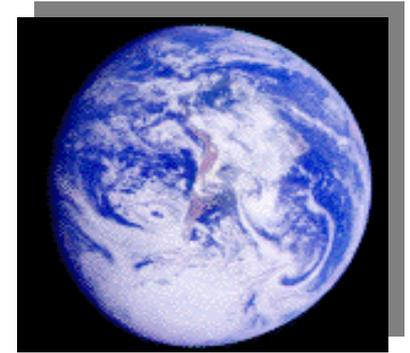


# ***CHIMICA DELLE ACQUE***

## **Idrosfera**

Il sistema di tutta l'acqua che circonda il pianeta terra.



**L'acqua dell'idrosfera, stimata in  $1.36 \cdot 10^9$  Km<sup>3</sup>, è distribuita in modo estremamente disomogeneo:**

**Oceani  $\approx$  97%**

**Acqua dolce  $\approx$  3 %**

L'acqua dolce è ripartita in: calotte polari, acque superficiali, sotterranee, acqua contenuta negli esseri viventi e vapore acqueo presente nell'atmosfera.

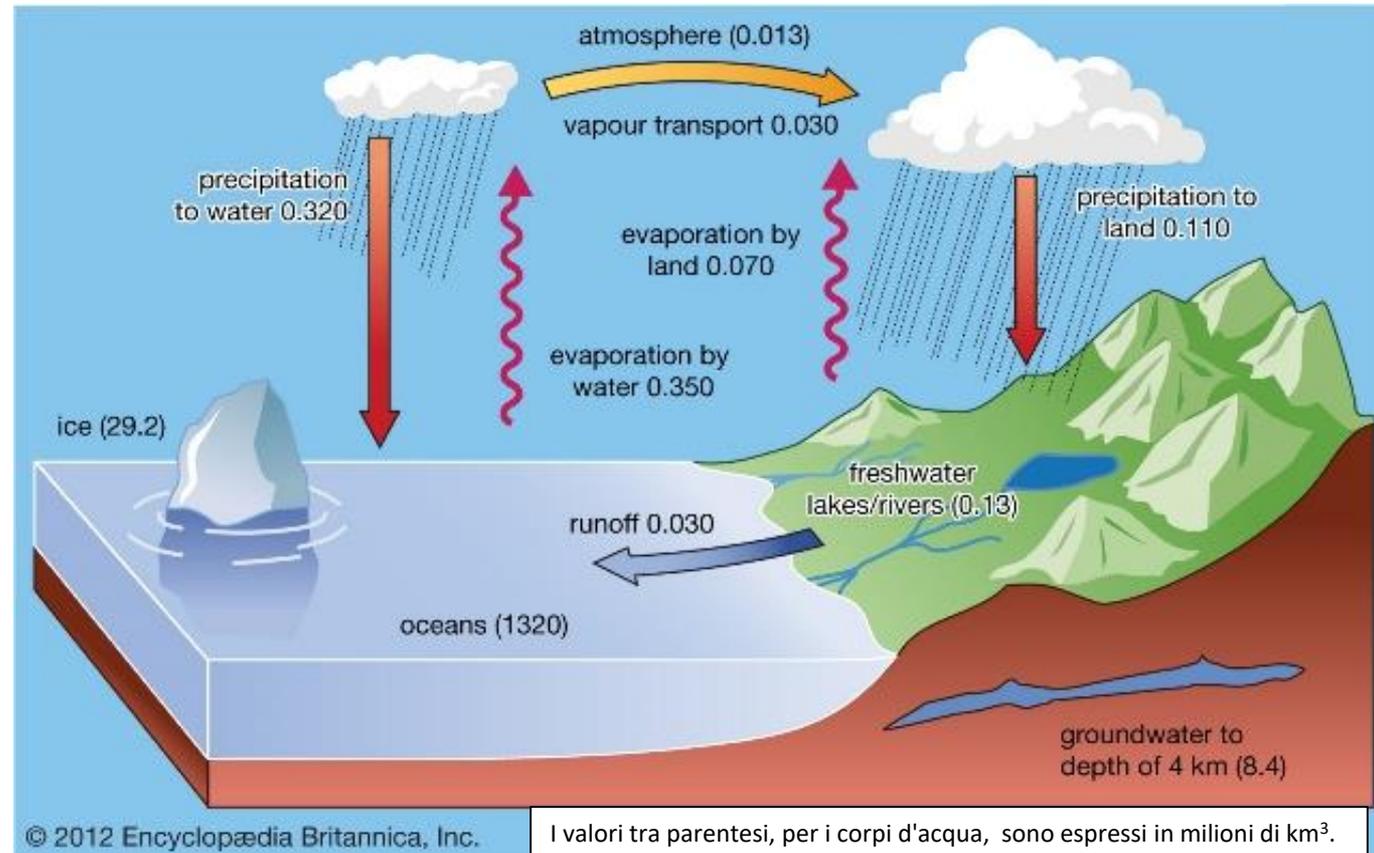


# Proprietà dell'acqua ed interesse biologico-ambientale

Proprietà	Effetti
<b>Solvente</b>	L'elevato potere solvente dell'acqua consente il trasporto di nutrienti e scarti biologici e quindi permette lo svolgersi dei processi biologici
<b>Costante dielettrica</b>	L'alta costante dielettrica promuove la solubilità di sostanze ioniche e la loro ionizzazione in soluzione
<b>Tensione superficiale</b>	L'alta tensione superficiale controlla fattori fisiologici e governa fenomeni di superficie e formazione di gocce ( <i>drops</i> )
<b>Trasparenza alla luce</b>	La trasparenza alla luce visibile e alla frazione di ultravioletto a maggiore lunghezza d'onda consente lo svolgimento della fotosintesi anche a profondità considerevoli nei corpi idrici
<b>Densità</b>	Il massimo di densità in fase liquida a 4°C contrasta la circolazione verticale nei corpi idrici agevolando la stratificazione. Inoltre la densità minore in fase solida (ghiaccio) consente il galleggiamento sopra alla fase liquida.
<b>Entalpia di vaporizzazione</b>	E' elevata, promuove il trasferimento di calore e molecole d'acqua dai corpi d'acqua all'atmosfera.
<b>Entalpia di fusione</b>	E' elevata, promuove la stabilità della temperatura al punto di congelamento.
<b>Capacità termica</b>	E' elevata, promuove la stabilità delle temperature degli organismi e delle regioni geografiche.

# Idrosfera

Le acque dolci disponibili sono solo 0.3-0.6%.



I valori tra parentesi, per i corpi d'acqua, sono espressi in milioni di km<sup>3</sup>.  
I flussi dei processi sono espressi in milioni di km<sup>3</sup>/anno.

- **Acqua in evaporazione:** quasi-distillata
- **Acque meteoriche e acqua di dilavamento dei suoli:** ricche di inquinanti (piogge acide, composti organici, particolato, microorganismi)
- **Acque di falda :** filtrate ma con inquinanti solubili (sali, composti organici più solubili)

# Sviluppo sostenibile e risorsa idrica

## Obiettivi globali al 2030:

**6.1** By 2030, achieve universal and equitable access to safe and affordable drinking water for all

**6.2** By 2030, achieve access to adequate and equitable sanitation and hygiene for all and end open defecation, paying special attention to the needs of women and girls and those in vulnerable situations

**6.3** By 2030, improve water quality by reducing pollution, eliminating dumping and minimizing release of hazardous chemicals and materials, halving the proportion of untreated wastewater and substantially increasing recycling and safe reuse globally

**6.4** By 2030, substantially increase water-use efficiency across all sectors and ensure sustainable withdrawals and supply of freshwater to address water scarcity and substantially reduce the number of people suffering from water scarcity

**6.5** By 2030, implement integrated water resources management at all levels, including through transboundary cooperation as appropriate

**6.6** By 2020, protect and restore water-related ecosystems, including mountains, forests, wetlands, rivers, aquifers and lakes

**6.A** By 2030, expand international cooperation and capacity-building support to developing countries in water- and sanitation-related activities and programmes, including water harvesting, desalination, water efficiency, wastewater treatment, recycling and reuse technologies

**6.B** Support and strengthen the participation of local communities in improving water and sanitation management



# Uso dell'acqua in Europa

## Il consumo di acqua in Europa

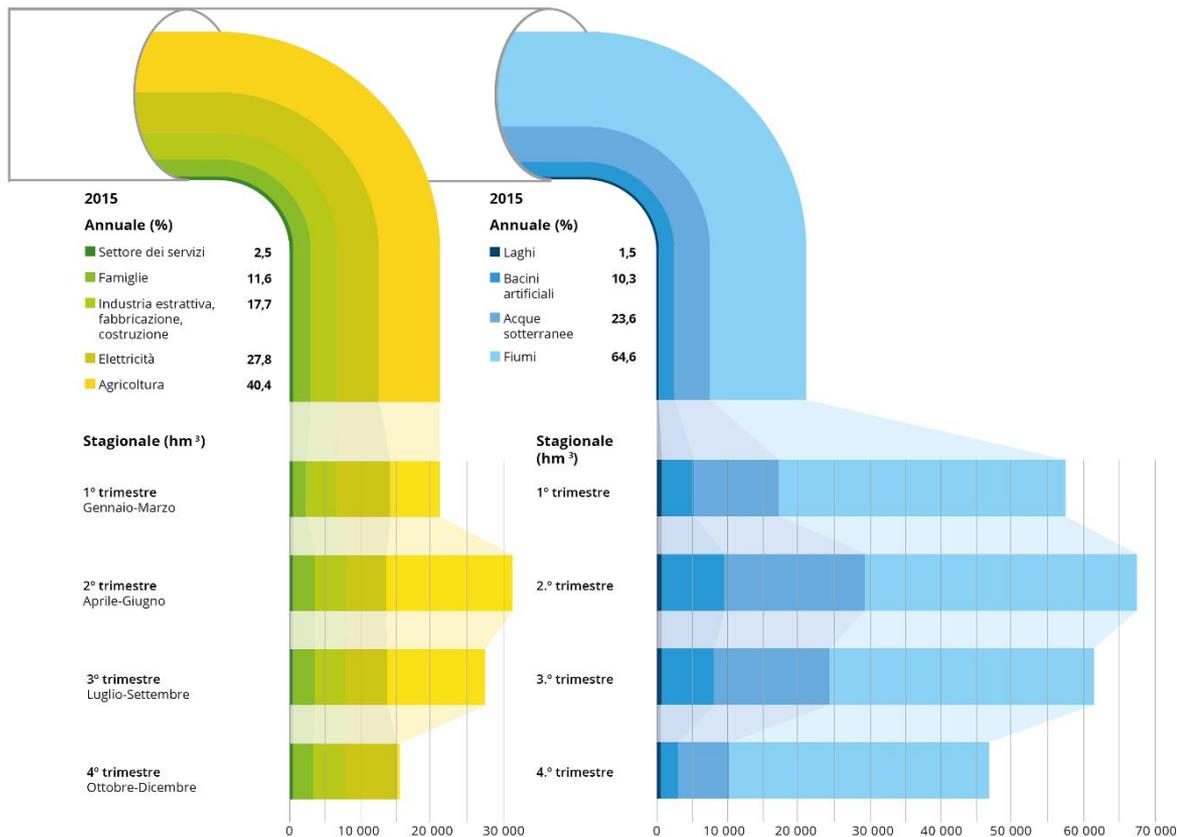
Secondo l'indice di sfruttamento idrico (WEI) dell'AEA, le attività economiche in Europa utilizzano in media circa 243 000 ettometri cubi di acqua all'anno. Sebbene gran parte di tale quantità (oltre 140 000 ettometri cubi - Hm<sup>3</sup>) sia restituita all'ambiente, questa contiene spesso impurità o agenti inquinanti, fra cui sostanze chimiche pericolose.

Nonostante la relativa abbondanza di fonti di acqua dolce in alcune zone dell'Europa, la disponibilità di acqua e l'attività socioeconomica non sono distribuite in modo omogeneo, il che determina notevoli differenze nei livelli di stress idrico nelle diverse stagioni e regioni.

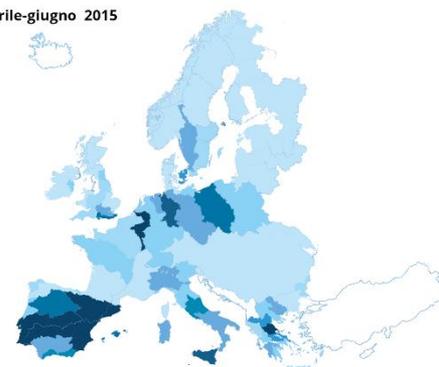
### Utilizzo dell'acqua da parte dei settori economici

### Estrazione di acqua dolce per fonte

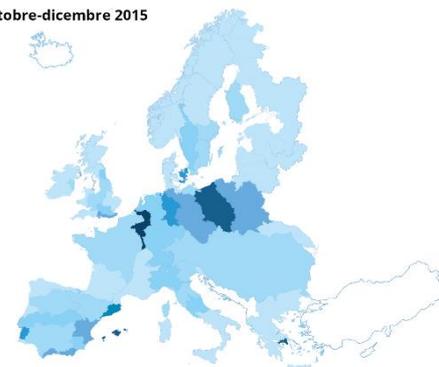
### Sfruttamento idrico per bacino idrografico (1)



Aprile-giugno 2015



Ottobre-dicembre 2015



Fonte: indicatore dell'AEA sull'utilizzo delle fonti di acqua dolce.

Nota: (1) L'indice WEI+ (Water Exploitation Index Plus), che valuta il totale delle acque dolci utilizzate in percentuale del totale delle risorse di acqua dolce rinnovabili disponibili, costituisce un indicatore della pressione o dello stress sulle risorse di acqua dolce. Un WEI+ superiore al 20 % indica che un'unità idrica è minacciata, mentre un WEI+ superiore al 40 % indica una minaccia grave e un utilizzo della risorsa chiaramente non sostenibile (Raskin et al., 1997).



eurostat

Your key to European statistics

Sign In | Register

[Cookies](#) | [Privacy policy](#) | [Legal notice](#) | [My alerts](#) | [Contact](#)

English

Translate

Search the Eurostat website + all products



News

Data

Publications

About Eurostat

Help

European Commission > Eurostat > Products Datasets

DATASET DETAILS

## Water exploitation index, plus (WEI+) (source: EEA)

The Water Exploitation Index plus (WEI+) is a measure of total fresh water use as a percentage of the renewable fresh water resources (groundwater and surface water) at a given time and place. It quantifies how much water is abstracted and how much water is returned after use to the environment. The difference between water abstraction and return is regarded as water use and illustrates the pressure on renewable freshwater resources due to water demand. In the absence of Europe-wide agreed formal targets, values above 20% are generally considered as an indication of water scarcity, while values equal or bigger than 40% indicate situations of severe water scarcity, i.e. the use of freshwater resources is clearly unsustainable. The indicator is presented as annual average values. Annual calculations at national level, however, cannot reflect uneven spatial and seasonal distribution of resources and may therefore mask water scarcity that occurs on a seasonal or regional basis. The indicator is a result of estimations by EEA based on data from the WISE SoE - Water quantity database (WISE 3) and other open sources (JRC, Eurostat, OECD, FAO) and including gap filling methods.

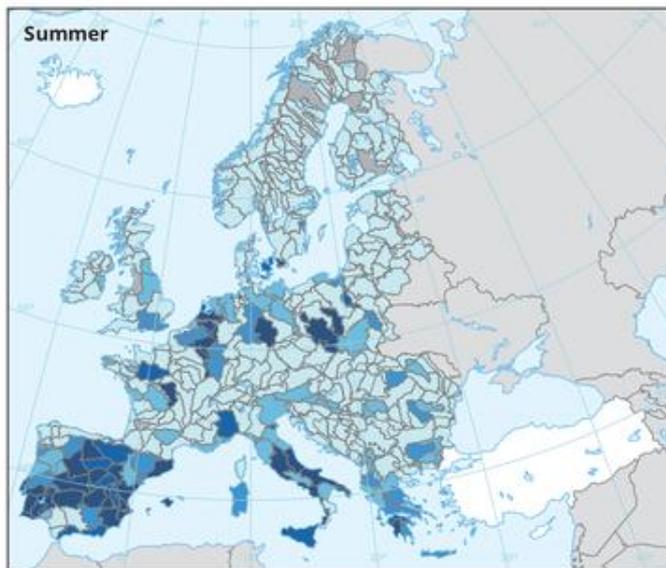
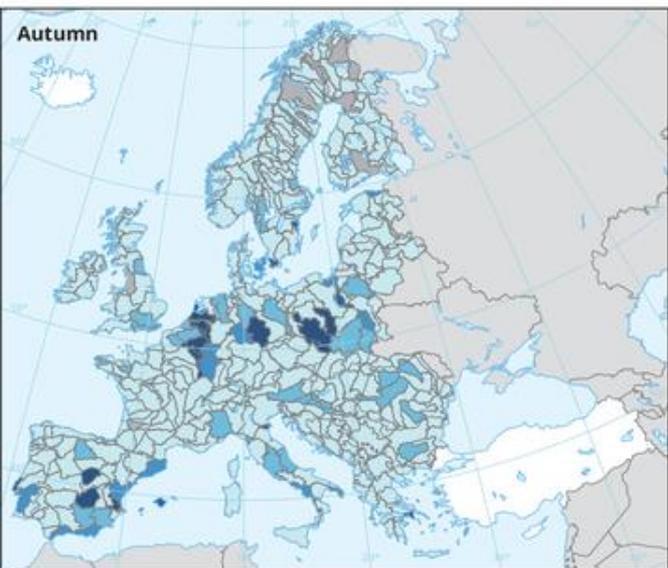
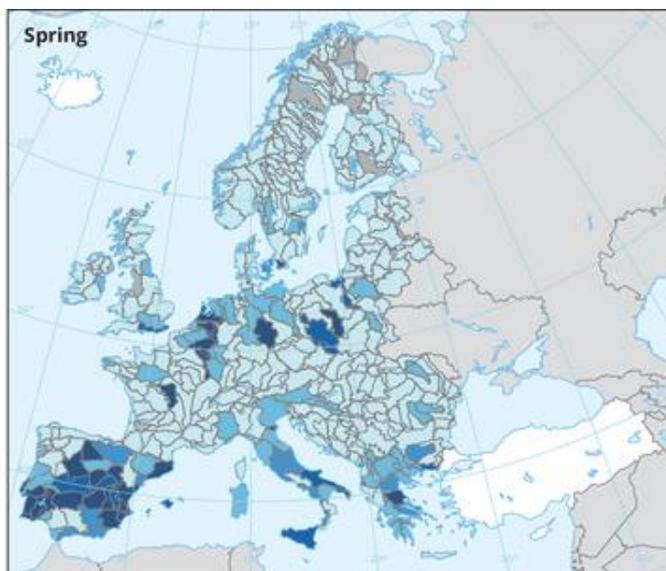
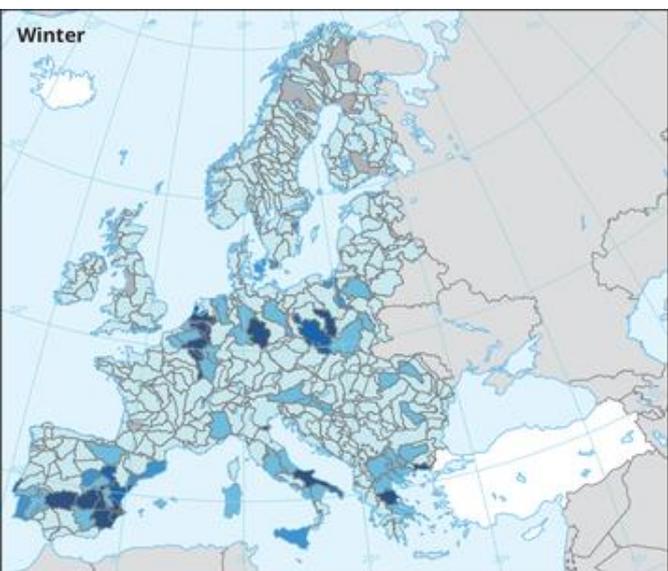
View table

Download table

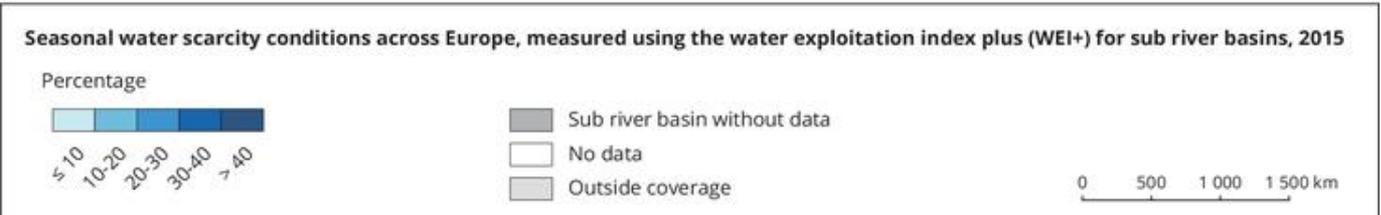
Show table location in data tree

Metadata

[https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/sdg\\_06\\_60](https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/sdg_06_60)



Reference data: ©ESRI



# Componenti della matrice acqua

## ACQUE

(fiumi, laghi, paludi, estuari, mari, oceani)

Le specie e i materiali disciolti variano sensibilmente a seconda dell'ambiente acquatico considerato

### Soluti:

- costituenti maggiori (concentrazione > 1 mg/l);
- costituenti minori (concentrazione < 1 mg/l);
- gas disciolti (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, etc...)
- sali disciolti;
- nutrienti (N, P);
- sostanza organica (DOM - *dissolved organic matter*).

### Materiale particellato:

- Silicati e alluminosilicati;
- Carbonati di calcio;
- Ossi e idrossidi (es. di Fe e Mn);
- sostanza organica (SOM - *suspended organic matter*).

# Parametri di qualità delle acque

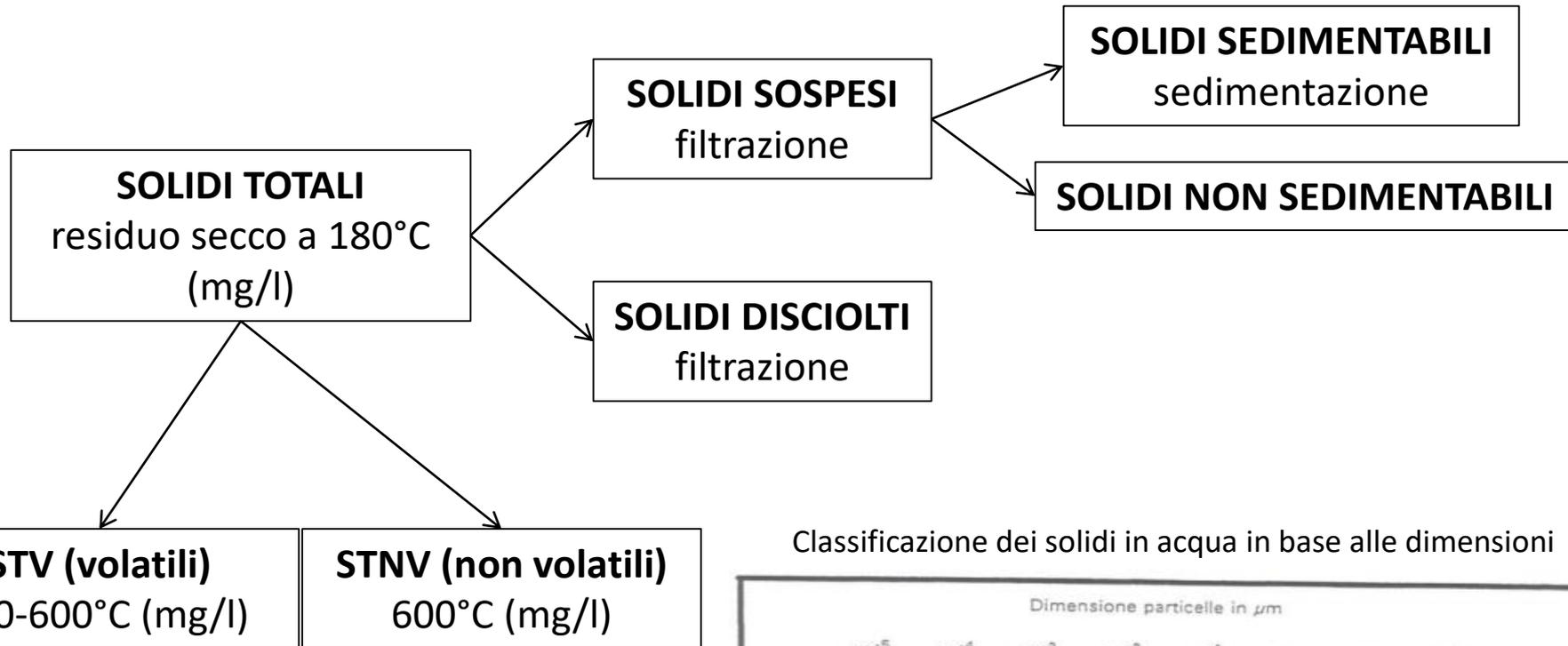
## PARAMETRI FISICI

- Solidi totali, sospesi e disciolti
- Torbidità
- Colore, odore, sapore
- Temperatura
- Conducibilità elettrica

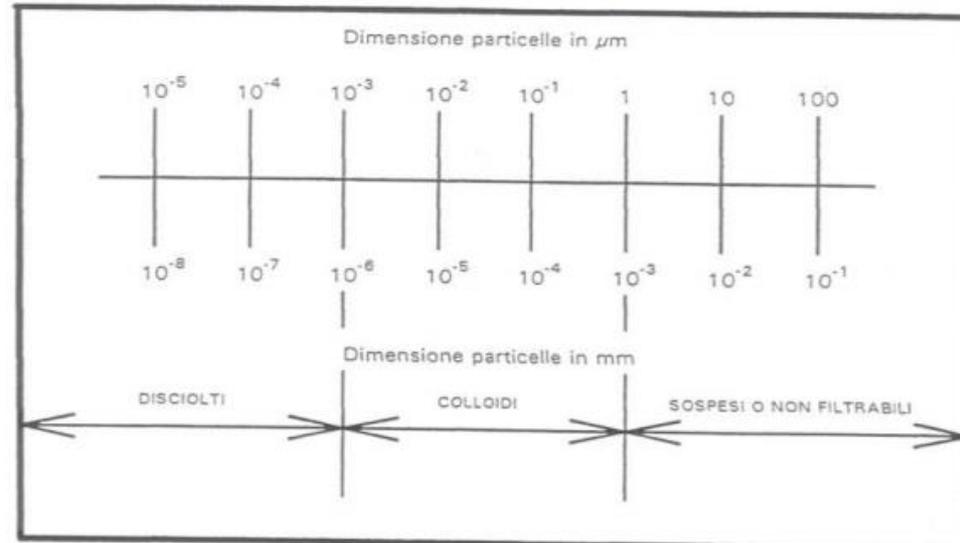
## PARAMETRI CHIMICI

- O<sub>2</sub> disciolto
- BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)
- COD (*Chemical Oxygen Demand*)
- pH
- Nutrienti: P (fosforo totale, ortofosfato), N (azoto totale, ammoniacale, nitrico)
- Durezza
- Alcalinità

# Classificazione dei solidi presenti in un'acqua



Classificazione dei solidi in acqua in base alle dimensioni



# Torbidità

La torbidità è correlata con il contenuto (e la dimensione) di solidi sospesi

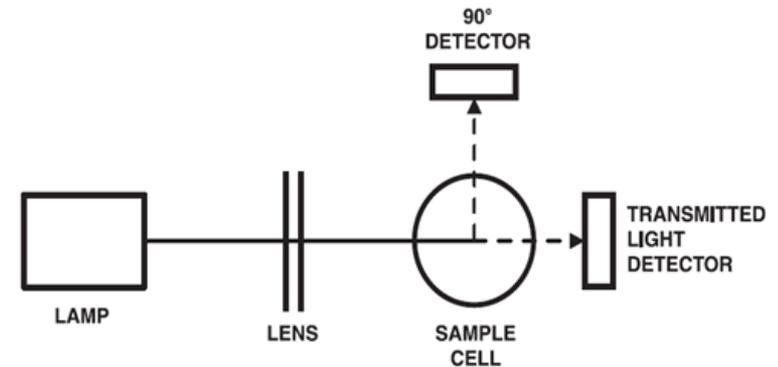
- Diminuisce penetrazione luce (attività algale, specie ittiche)
- Influisce negativamente sull'uso (ricreazione, approvvigionamento)



Si misura per via spettrofotometrica con il nefelometro:  
% luce diffusa su perpendicolare al raggio incidente



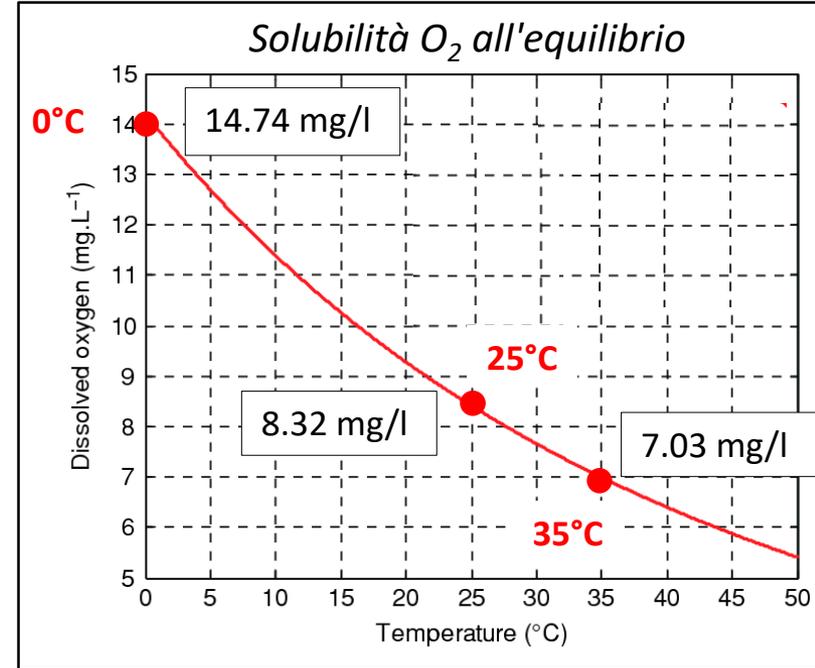
Es. soluzione standard "Unità di silice":  $\text{SiO}_2$  (mg/l)



# Temperatura delle acque

La **TEMPERATURA** (°C) è uno dei parametri fisici di base per la classificazione della qualità delle acque.

Influenza la velocità delle reazioni, la solubilità dei composti, la densità dell'acqua (max a 4°C, stratificazione laghi).



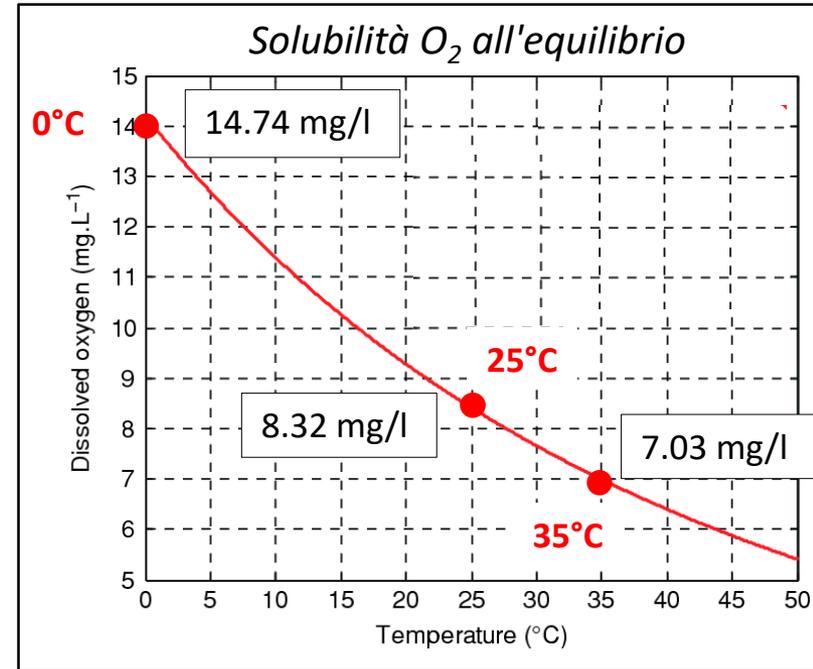
# Temperatura delle acque

La **TEMPERATURA** (°C) è uno dei parametri fisici di base per la classificazione della qualità delle acque.

Influenza la velocità delle reazioni, la solubilità dei composti, la densità dell'acqua (max a 4°C, stratificazione laghi).



**Inquinamento  
termico**



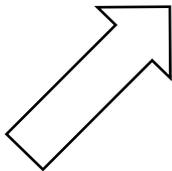
# Temperatura delle acque

La **TEMPERATURA** (°C) è uno dei parametri fisici di base per la classificazione della qualità delle acque.

Influenza la velocità delle reazioni, la solubilità dei composti, la densità dell'acqua (max a 4°C, stratificazione laghi).

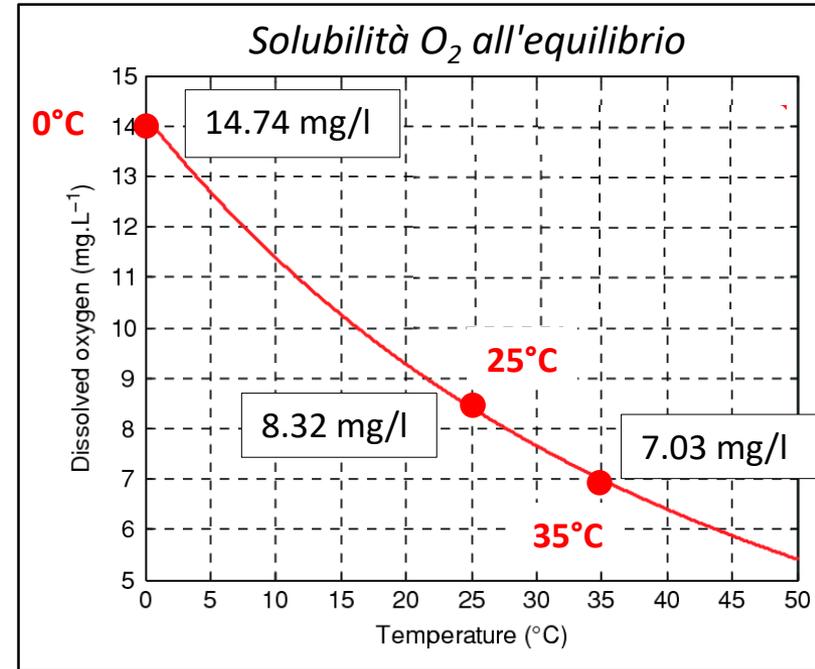


**Inquinamento termico**



## Cause:

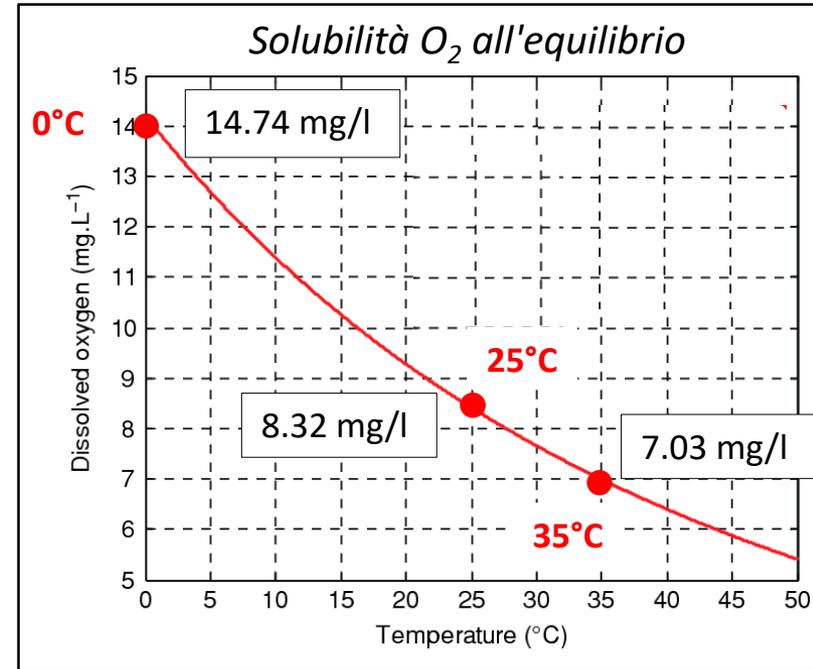
sversamento di acque di raffreddamento industriali (fino a 8-12°C)



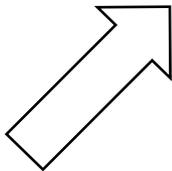
# Temperatura delle acque

La **TEMPERATURA** (°C) è uno dei parametri fisici di base per la classificazione della qualità delle acque.

Influenza la velocità delle reazioni, la solubilità dei composti, la densità dell'acqua (max a 4°C, stratificazione laghi).

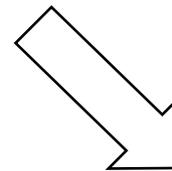


## Inquinamento termico



### Cause:

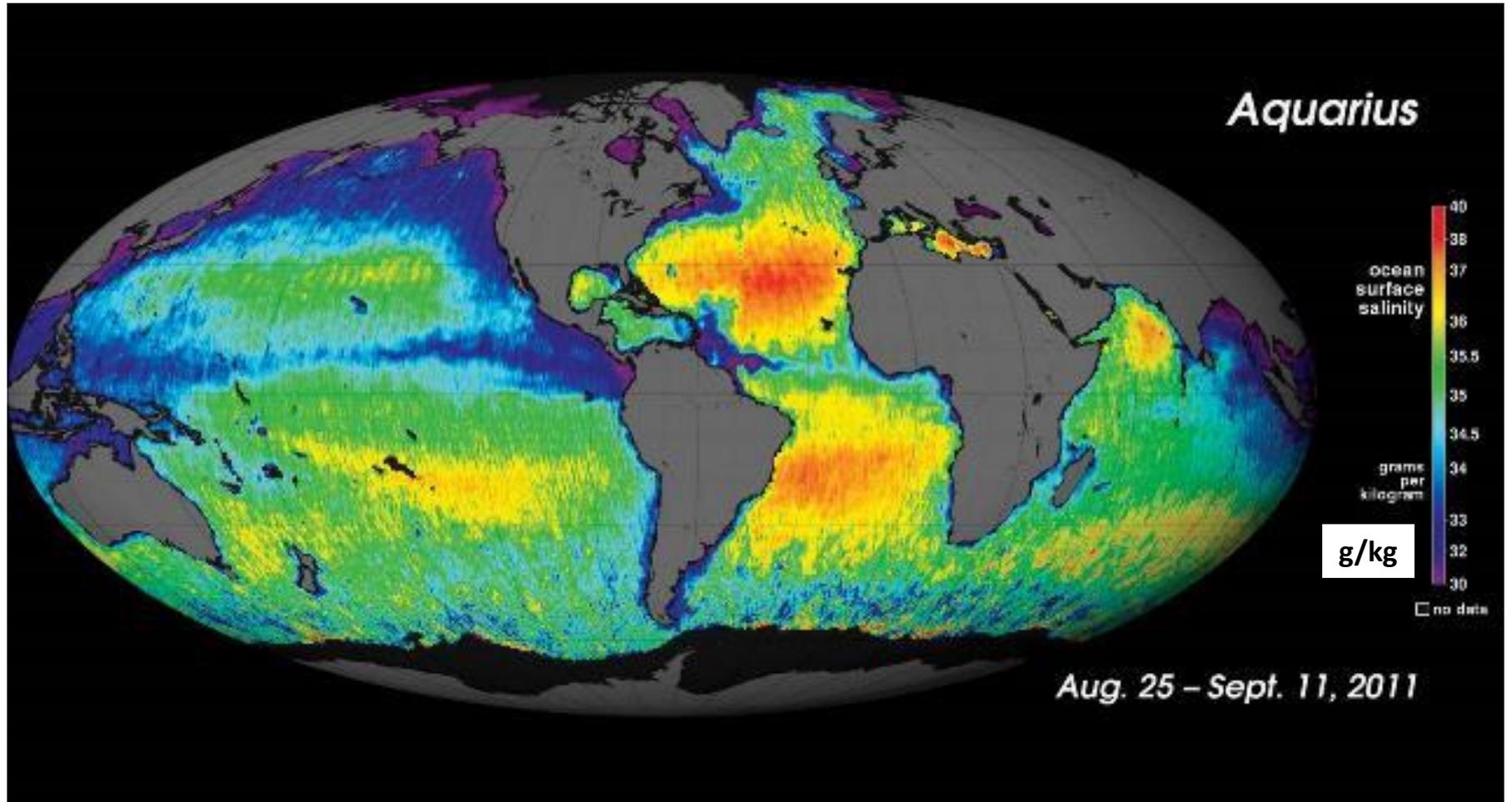
sversamento di acque di raffreddamento industriali (fino a 8-12°C)



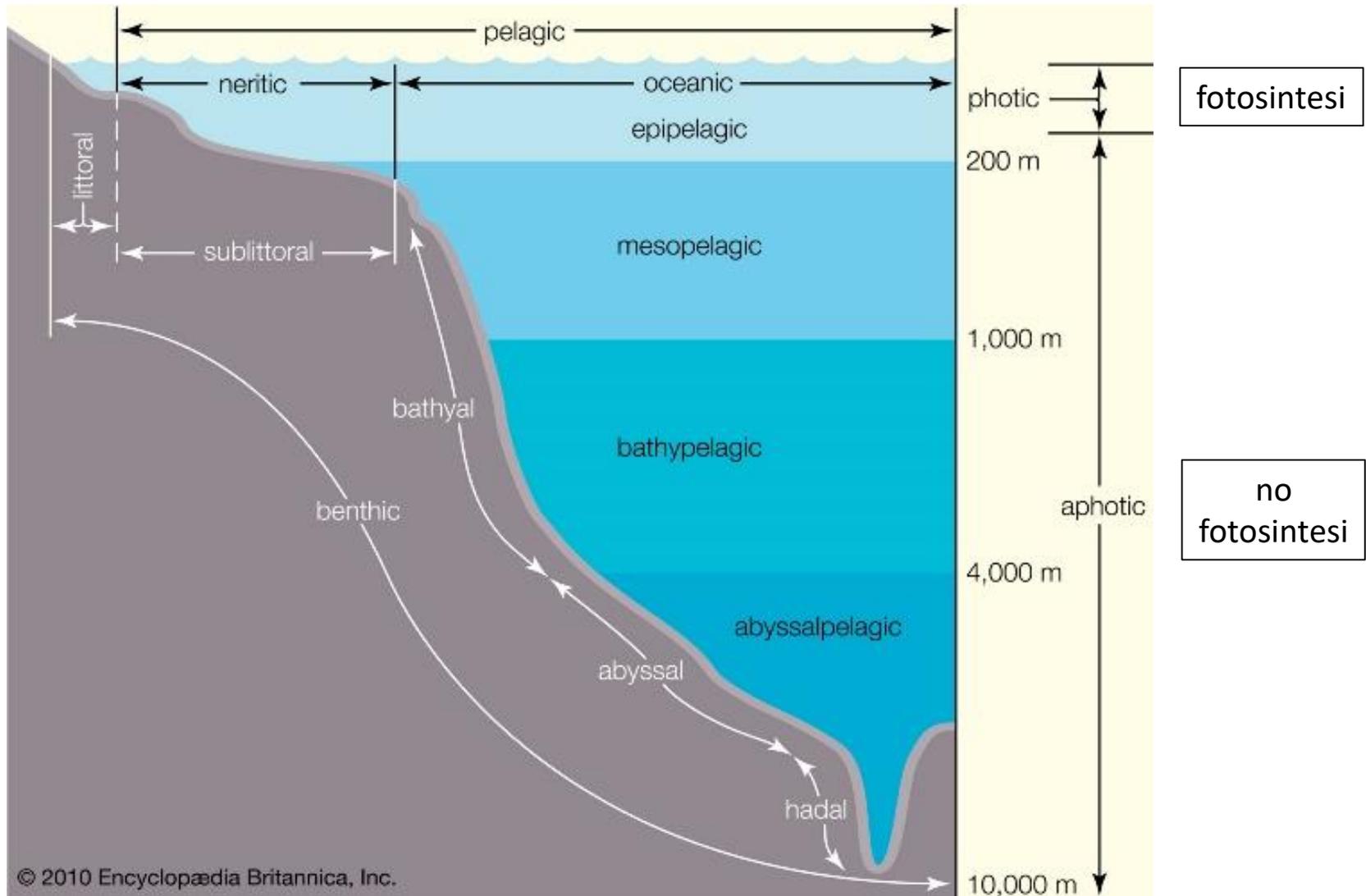
### Effetti:

- Riduzione O<sub>2</sub> disciolto;
- Aumento reazioni di autodepurazione;
- Alterazione delle condizioni naturali per le specie acquatiche.

# Salinità



# Stratificazione degli oceani

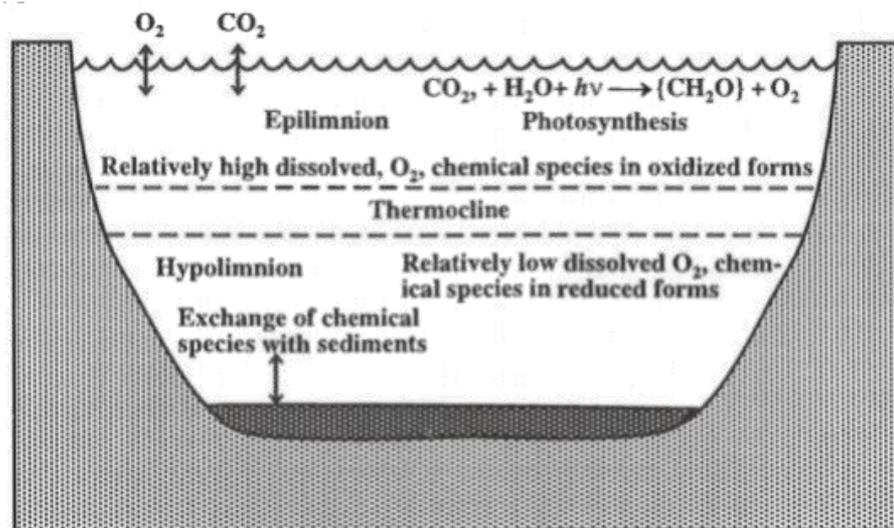


1. Gli oceani coprono più del 70 per cento della superficie terrestre e la metà di queste acque ha una profondità di almeno 1,86 miglia (3 km).
2. Per quanto ne sappiamo, l'oceano è profondo 11.000 m nel suo punto più profondo. In media, l'oceano è profondo circa 3.688 m.<sup>1</sup>
3. Gli animali che vivono nella zona batipelagica o più in profondità non vedono mai la luce solare.<sup>1</sup> Alcuni organismi che vivono lì, come il calamaro vampiro e la rana pescatrice gobba, producono la propria luce.<sup>2</sup>
4. Più del 99 per cento dello spazio abitabile della Terra si trova in mare aperto.<sup>3</sup>
5. L'oceano è diviso in cinque zone: la zona epipelagica, o oceano aperto superiore (superficie fino a 650 piedi di profondità); la zona mesopelagica, o medio oceano aperto (650-3.300 piedi di profondità); la zona batipelagica, o oceano aperto inferiore (3.300-13.000 piedi di profondità); la zona abissopelagica, o abisso (13.000-20.000 piedi di profondità); e la zona adipelagica, o trincee oceaniche profonde (20.000 piedi e più profonde).
6. L'oceano produce più del 50 per cento dell'aria che respiriamo.<sup>4</sup> Gli esseri umani hanno esplorato solo il 5% degli oceani del mondo. Tuttavia, si ritiene che gli esseri umani abbiano colpito ogni parte dell'oceano con rifiuti e inquinamento chimico.<sup>5</sup>

# Stratificazione delle acque (caso semplice: lacustri)

## Stratificazione termica

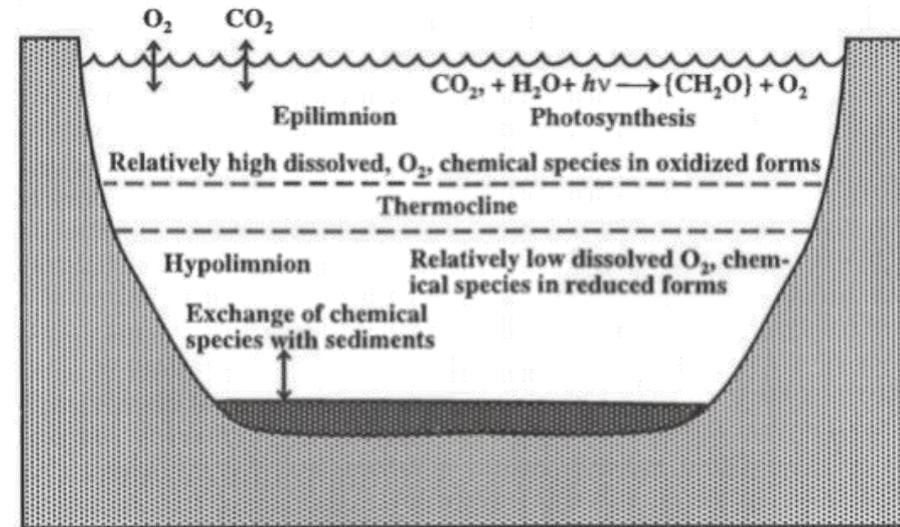
- Durante l'estate lo strato superficiale (**epilimnio**) è irraggiato dalla luce solare e, a causa della sua minore densità, galleggia sullo strato inferiore (**ipolimnio**);
- Lo strato di separazione tra i due è detto **termoclino**.



# Stratificazione delle acque (caso semplice: lacustri)

## Stratificazione termica

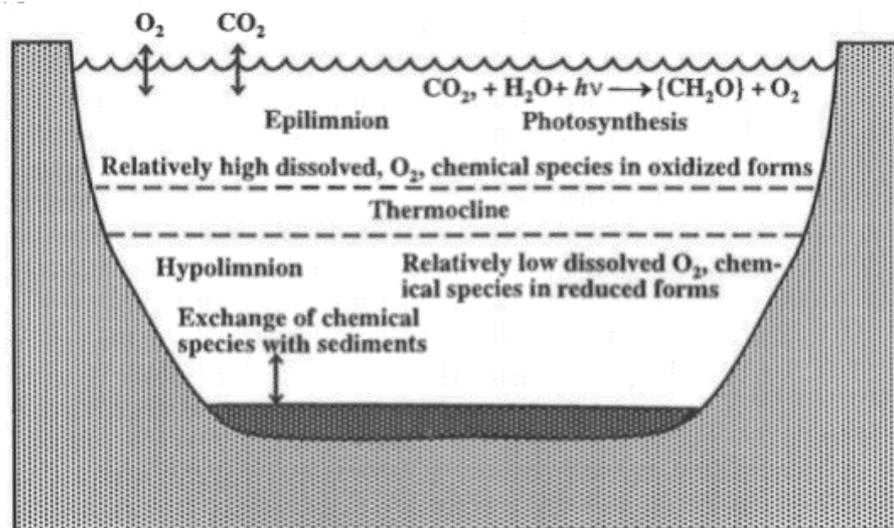
- Durante l'estate lo strato superficiale (**epilimnio**) è irraggiato dalla luce solare e, a causa della sua minore densità, galleggia sullo strato inferiore (**ipolimnio**);
- Lo strato di separazione tra i due è detto **termoclino**.
- Se la differenza di temperatura è sensibile, i due strati **si comportano come comparti acquosi indipendenti** dal punto di vista delle proprietà chimiche e biologiche, che quindi possono essere anche molto differenti.



# Stratificazione delle acque (caso semplice: lacustri)

## Stratificazione termica

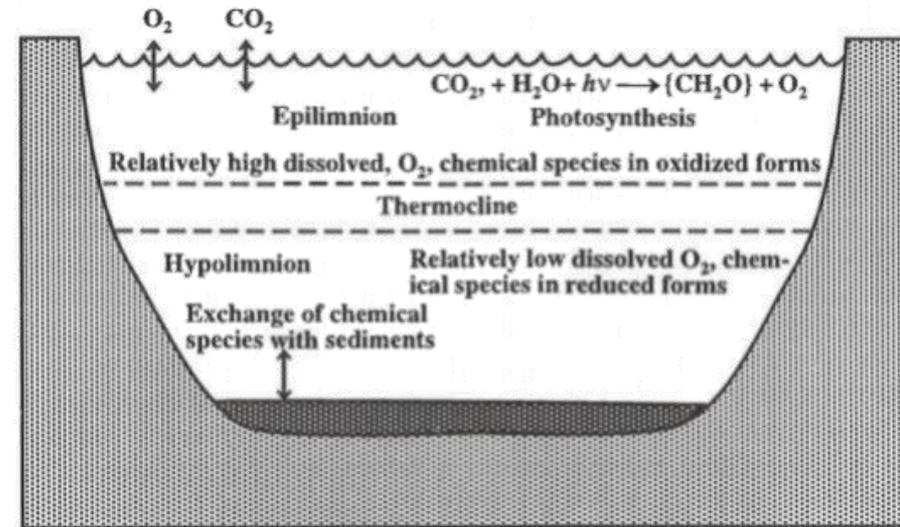
- Durante l'estate lo strato superficiale (**epilimnio**) è irraggiato dalla luce solare e, a causa della sua minore densità, galleggia sullo strato inferiore (**ipolimnio**);
- Lo strato di separazione tra i due è detto **termoclino**.
- Se la differenza di temperatura è sensibile, i due strati **si comportano come comparti acquosi indipendenti** dal punto di vista delle proprietà chimiche e biologiche, che quindi possono essere anche molto differenti.
- L'**epilimnio** può mostrare una elevata crescita di alghe per la presenza di luce, quindi con alta produzione di O<sub>2</sub> (**condizioni aerobiche**);



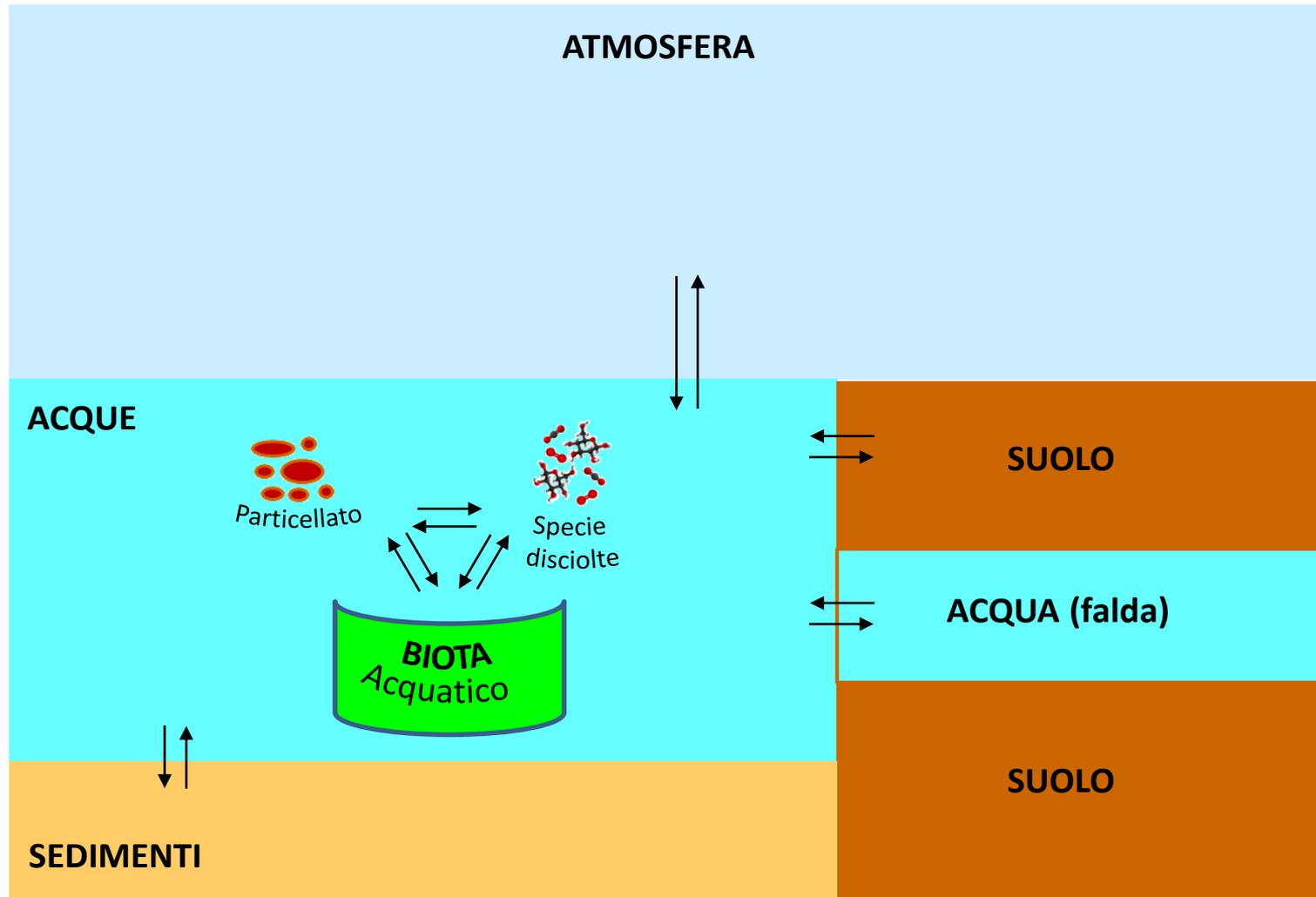
# Stratificazione delle acque (caso semplice: lacustri)

## Stratificazione termica

- Durante l'estate lo strato superficiale (**epilimnio**) è irraggiato dalla luce solare e, a causa della sua minore densità, galleggia sullo strato inferiore (**ipolimnio**);
- Lo strato di separazione tra i due è detto **termoclino**.
- Se la differenza di temperatura è sensibile, i due strati **si comportano come compartimenti acquosi indipendenti** dal punto di vista delle proprietà chimiche e biologiche, che quindi possono essere anche molto differenti.
- L'**epilimnio** può mostrare una elevata crescita di alghe per la presenza di luce, quindi con alta produzione di  $O_2$  (**condizioni aerobiche**);
- Nell'**ipolimnio**, più lontano dalla luce, prevalgono condizioni di degradazione batterica con consumo di  $O_2$  (**condizioni anaerobiche**);
- Quando le temperature, durante i cicli stagionali, diventano prossime avviene un **rimescolamento** e il bacino si comporta come un **corpo idrico unico**.



# Processi chimici nelle acque



# Processi chimici nelle acque (2)

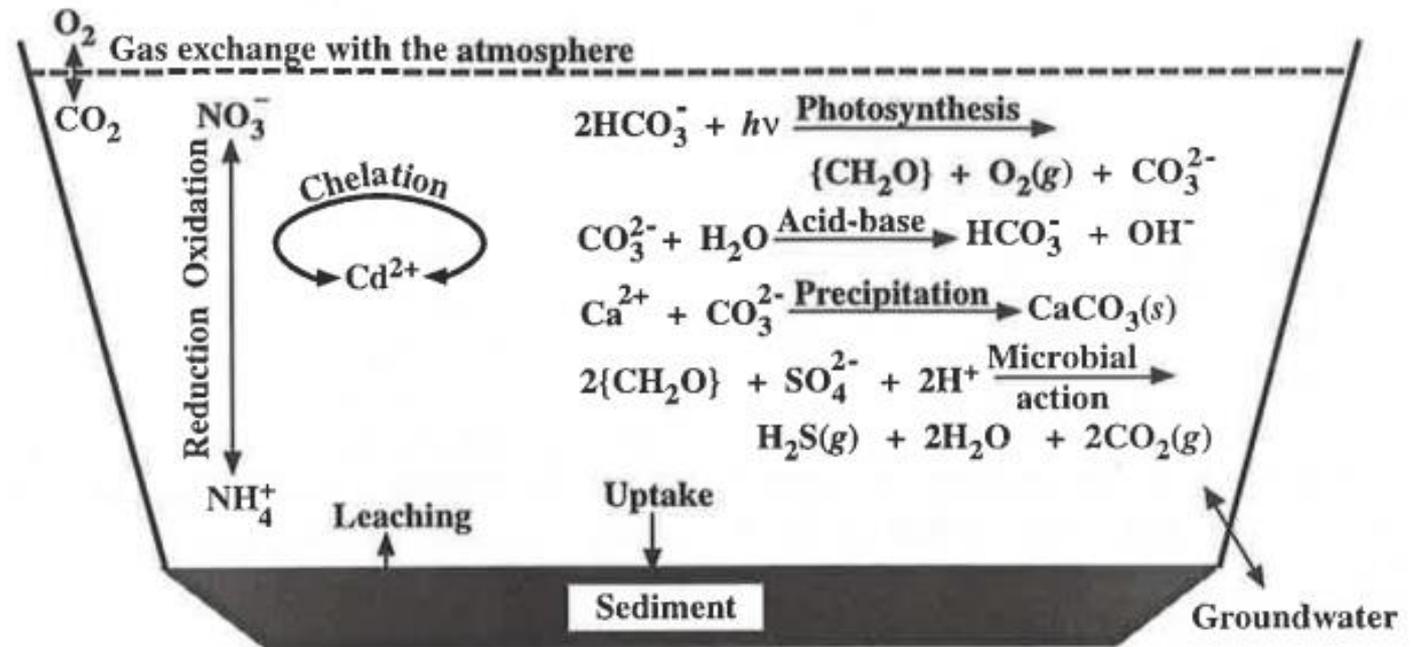
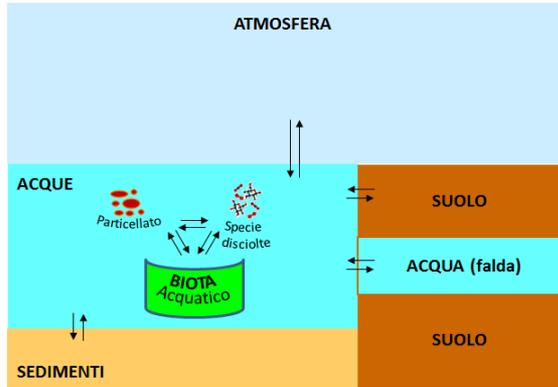
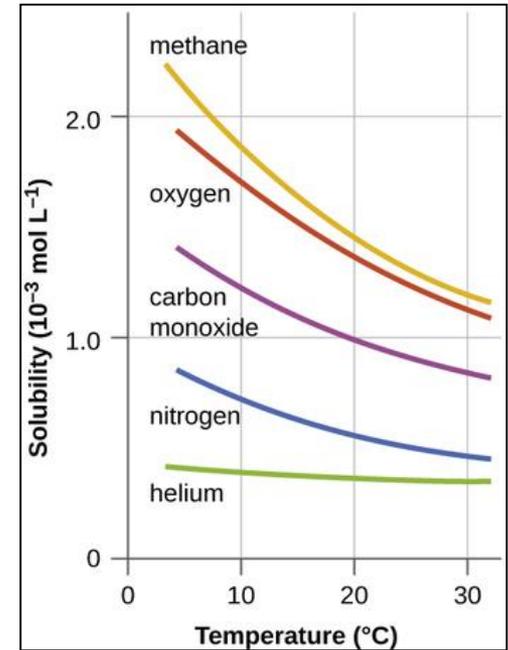
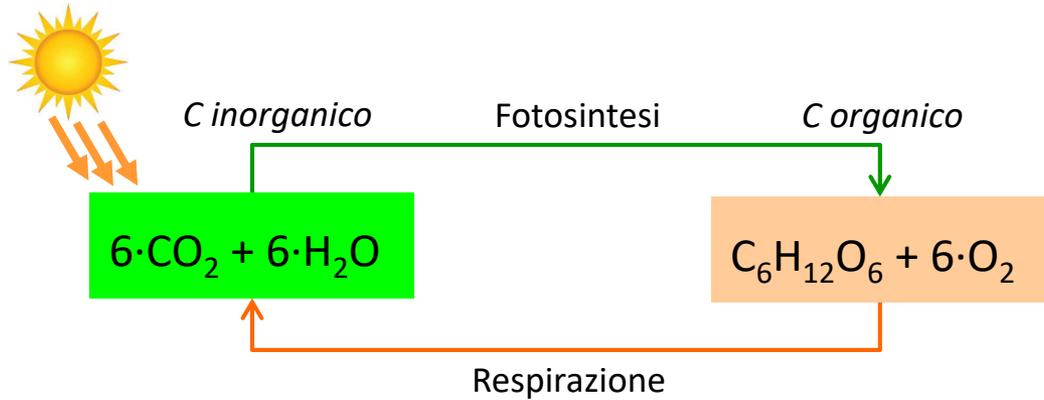


Figure 3.7. Major aquatic chemical processes.

# Presenza e solubilità dei gas in acqua

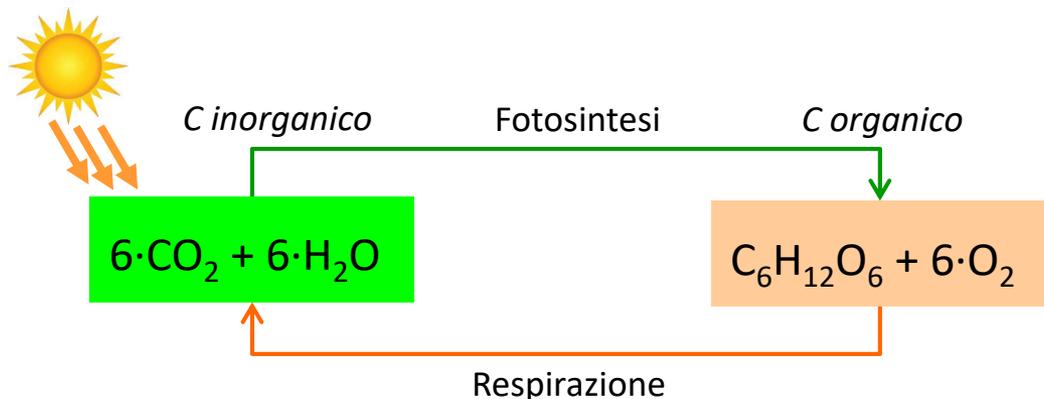
- Gas disciolti principali:  $O_2$  e  $CO_2$



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

# Presenza e solubilità dei gas in acqua

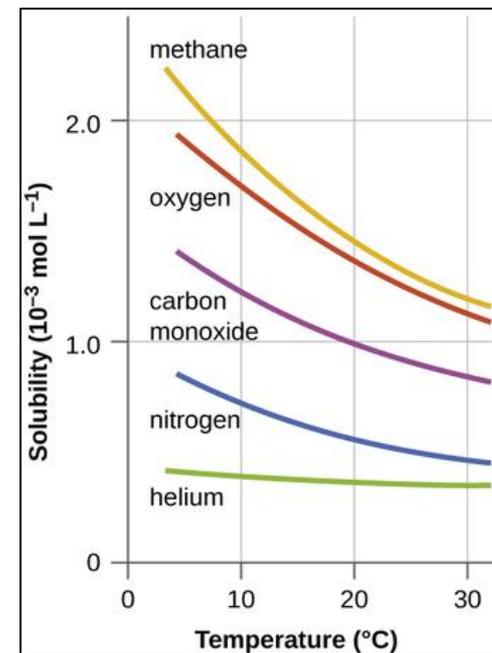
- Gas disciolti principali: O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>



- 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.



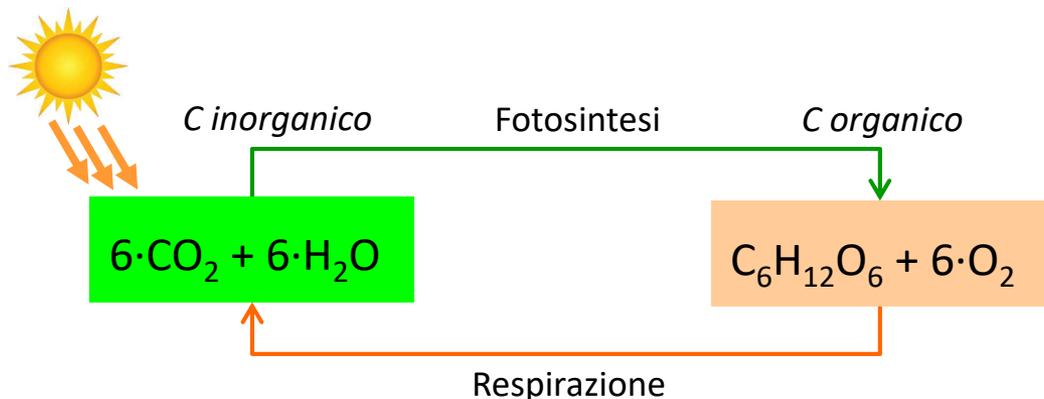
*La solubilità diminuisce con l'aumentare della temperatura.*

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)

# Presenza e solubilità dei gas in acqua

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

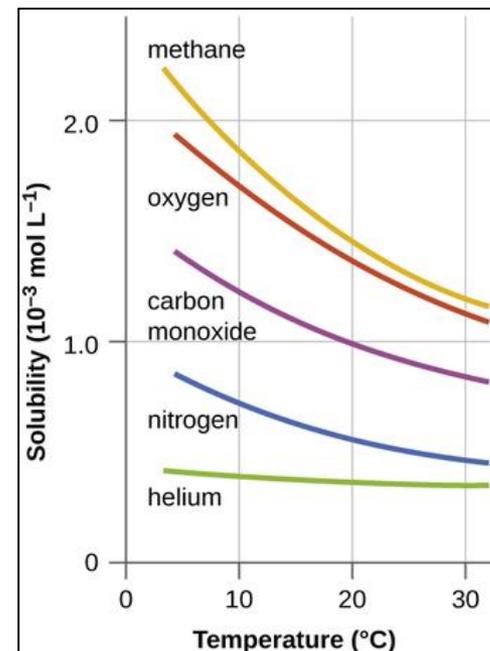


- La solubilità è governata dalla legge di Henry:

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

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)

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

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



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

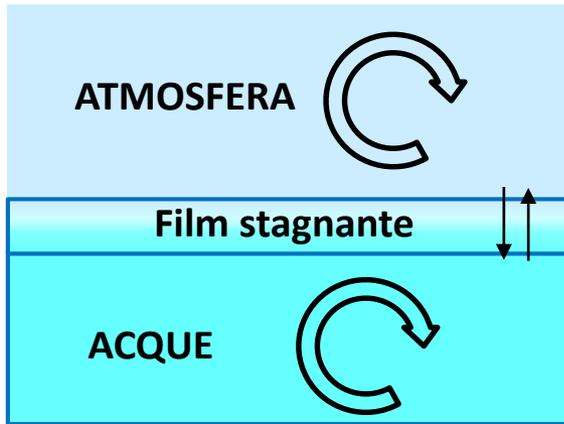
- In situazioni in cui non è raggiunto l'equilibrio, la **velocità di scambio** di gas alla superficie aria-bacino, può essere stimata dal **modello cinetico del comportamento del gas**;
- Il modello più comunemente usato è il **modello dello strato sottile**;
- In questo **modello**, si ipotizza che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

Si assume che:

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

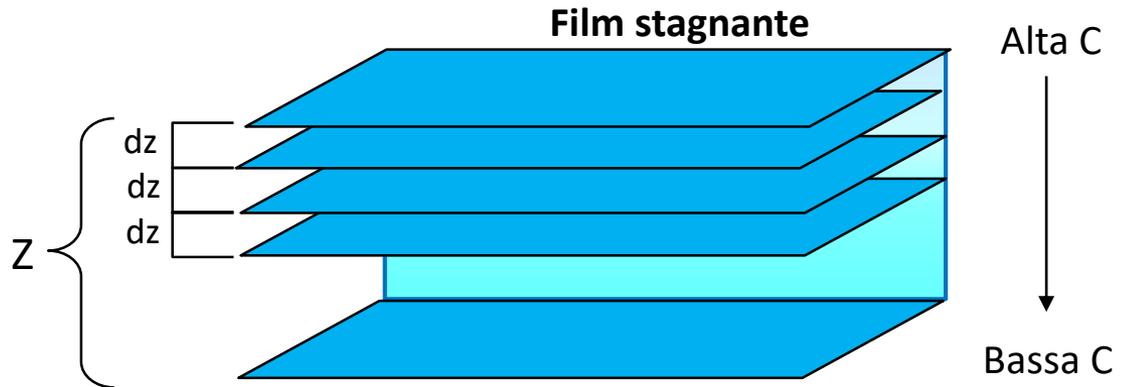


# Scambio di gas con l'atmosfera: modello dello strato sottile (2)



**Legge di Fick:** il flusso molecolare in ogni punto è proporzionale alla variazione di concentrazione per unità di percorso nella direzione in cui tale variazione è massima (segno "meno" nella formula).

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



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

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

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

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

$Z$  = spessore totale del film (m)

# Scambio di gas con l'atmosfera: modello dello strato sottile (3)

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

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

$$> \Delta C \quad > F_{\text{Gas}}$$

# Scambio di gas con l'atmosfera: modello dello strato sottile (3)

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

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

$$> \Delta C \quad > F_{\text{Gas}}$$

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

$$> Z \quad < F_{\text{Gas}}$$

# Scambio di gas con l'atmosfera: modello dello strato sottile (3)

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

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

$$> \Delta C \quad > F_{\text{Gas}}$$

- **Spessore del film:** maggiore è lo spessore minore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua (lo spessore dello strato sottile stagnante varia da 10 a 60  $\mu\text{m}$ , aumenta se alla superficie dell'acqua sono presenti microstrati di DOM con dimensioni variabili da 50 a 100  $\mu\text{m}$ );

$$> Z \quad < F_{\text{Gas}}$$

- **Coefficienti di diffusività molecolare:** aumentano all'aumentare della temperatura e al diminuire della massa molecolare (questo comporta un aumento dei flussi di gas all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare).

$$> T ; < MM \quad > D_{\text{Gas}}$$

**TABLE 6.3**  
Molecular Diffusivity Coefficients  
of Various Gases in Seawater

Gas	Molecular Weight, (g/mol)	Diffusion Coefficient ( $\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	
		0°C	24°C
H <sub>2</sub>	2	2.0	4.9
He	4	3.0	5.8
Ne	20	1.4	2.8
N <sub>2</sub>	28	1.1	2.1
O <sub>2</sub>	32	1.2	2.3
Ar	40	.8	1.5
CO <sub>2</sub>	44	1.0	1.9
Rn	222	.7	1.4

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

# Scambio di gas con l'atmosfera: modello dello strato sottile (3)

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

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

$$> \Delta C \quad > F_{\text{Gas}}$$

- **Spessore del film:** maggiore è lo spessore minore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-acqua (lo spessore dello strato sottile stagnante varia da 10 a 60  $\mu\text{m}$ , aumenta se alla superficie dell'acqua sono presenti microstrati di DOM con dimensioni variabili da 50 a 100  $\mu\text{m}$ );

$$> Z \quad < F_{\text{Gas}}$$

- **Coefficienti di diffusività molecolare:** aumentano all'aumentare della temperatura e al diminuire della massa molecolare (questo comporta un aumento dei flussi di gas all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare).

$$> T ; < MM \quad > D_{\text{Gas}}$$

$$> D_{\text{Gas}} \quad > F_{\text{Gas}}$$

**TABLE 6.3**  
Molecular Diffusivity Coefficients  
of Various Gases in Seawater

Gas	Molecular Weight, (g/mol)	Diffusion Coefficient ( $\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	
		0°C	24°C
H <sub>2</sub>	2	2.0	4.9
He	4	3.0	5.8
Ne	20	1.4	2.8
N <sub>2</sub>	28	1.1	2.1
O <sub>2</sub>	32	1.2	2.3
Ar	40	.8	1.5
CO <sub>2</sub>	44	1.0	1.9
Rn	222	.7	1.4

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

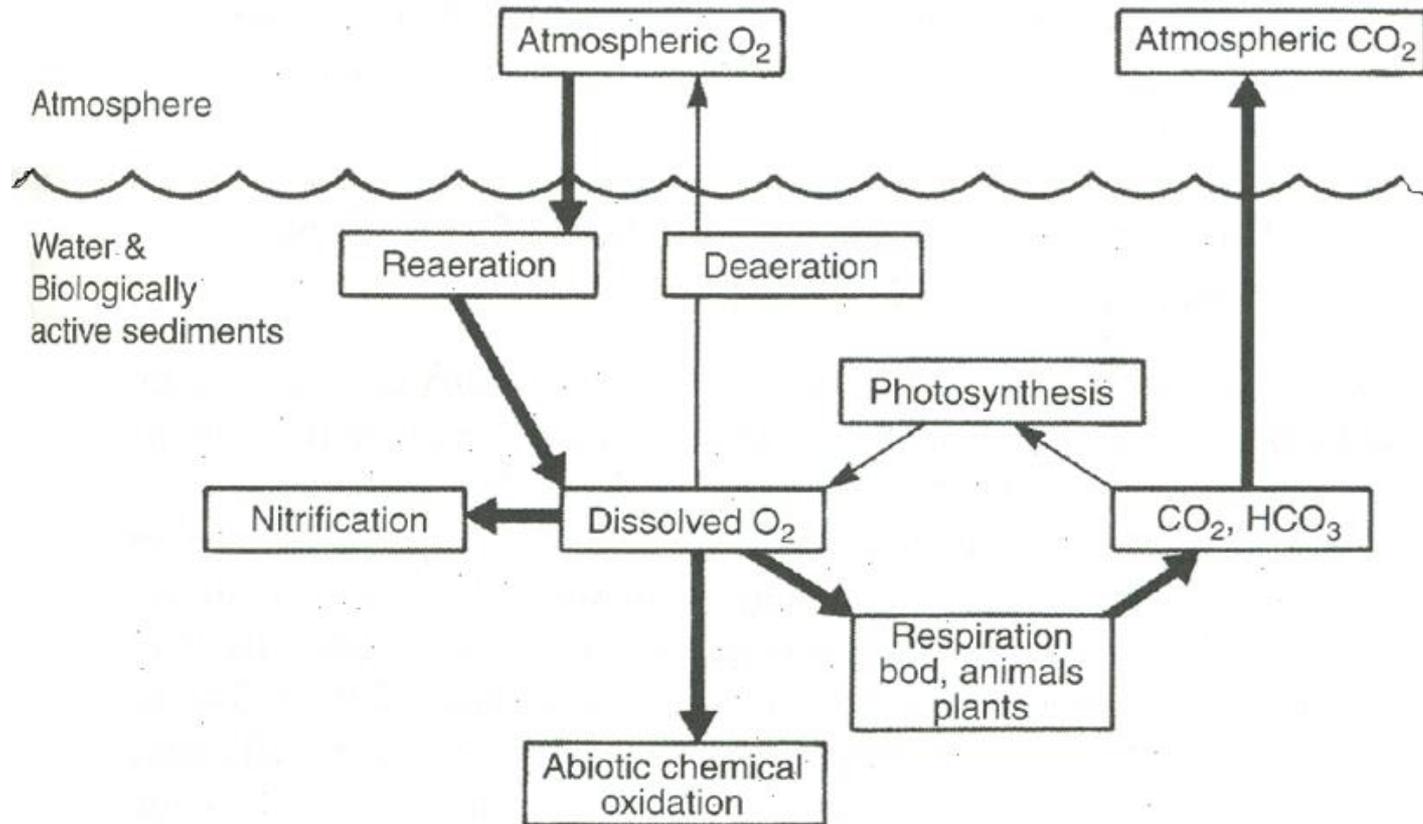
# Diffusività turbolenta

- ❑ I coefficienti di diffusività molecolare variano  $1 \times 10^{-5}$  a  $4 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , le costanti di diffusività turbolenta variano in grandezza da 1 a 100  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;
- ❑ in presenza di turbolenza verticale, come nell'acqua al di sotto del film stagnante, il trasporto dovuto al rimescolamento supera di molto quello dovuto a diffusione molecolare;

# Diffusività turbolenta

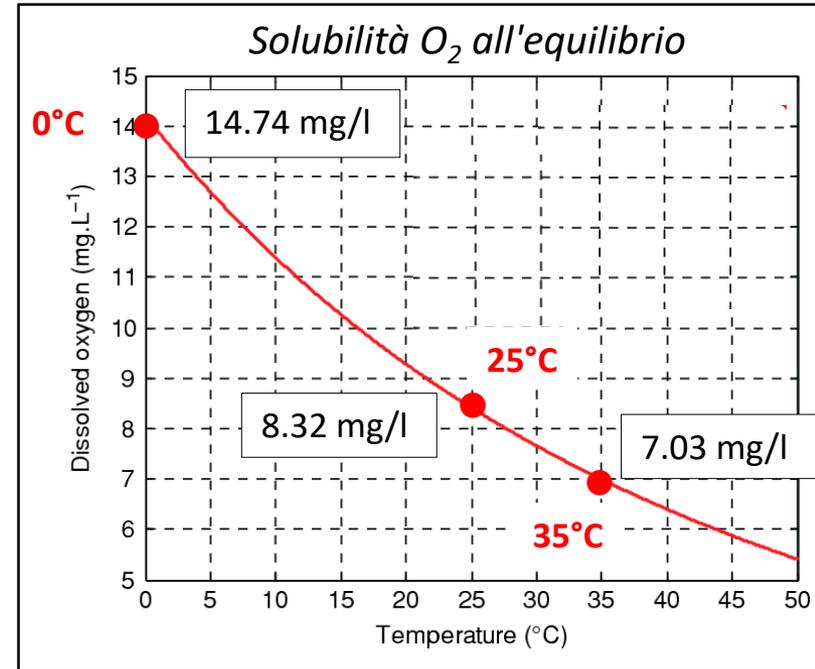
- ❑ I coefficienti di diffusività molecolare variano  $1 \times 10^{-5}$  a  $4 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , le costanti di diffusività turbolenta variano in grandezza da 1 a 100  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;
- ❑ in presenza di turbolenza verticale, come nell'acqua al di sotto del film stagnante, il trasporto dovuto al rimescolamento supera di molto quello dovuto a diffusione molecolare;
- ❑ la diffusione molecolare è un meccanismo di trasporto significativo solo in condizioni di stagnazione;
- ❑ quando la turbolenza verticale è forte, si riduce lo spessore dello strato sottile stagnante;
- ❑ i venti aumentano i flussi di gas aumentando la superficie dell'interfaccia aria-acqua e causando iniezione di bolle.

# Ossigeno in acqua



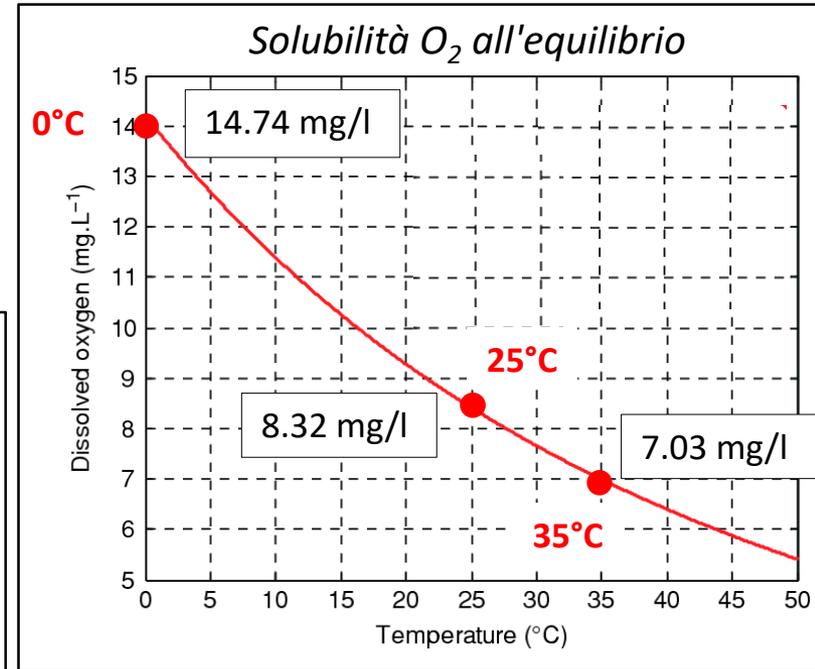
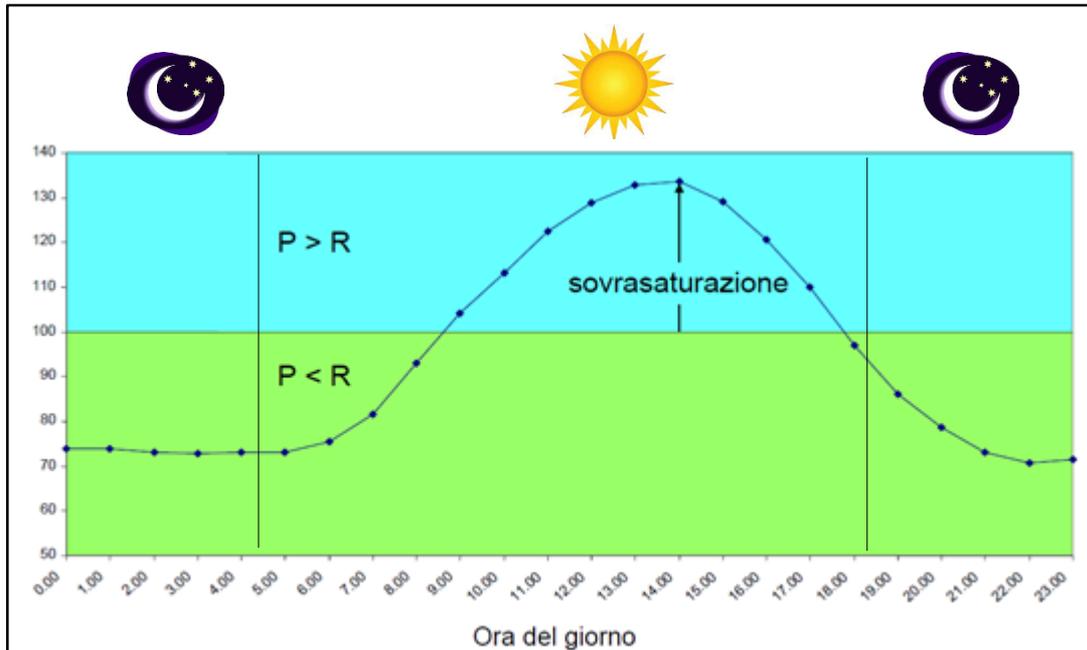
# Ossigeno in acqua

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



# Ossigeno in acqua

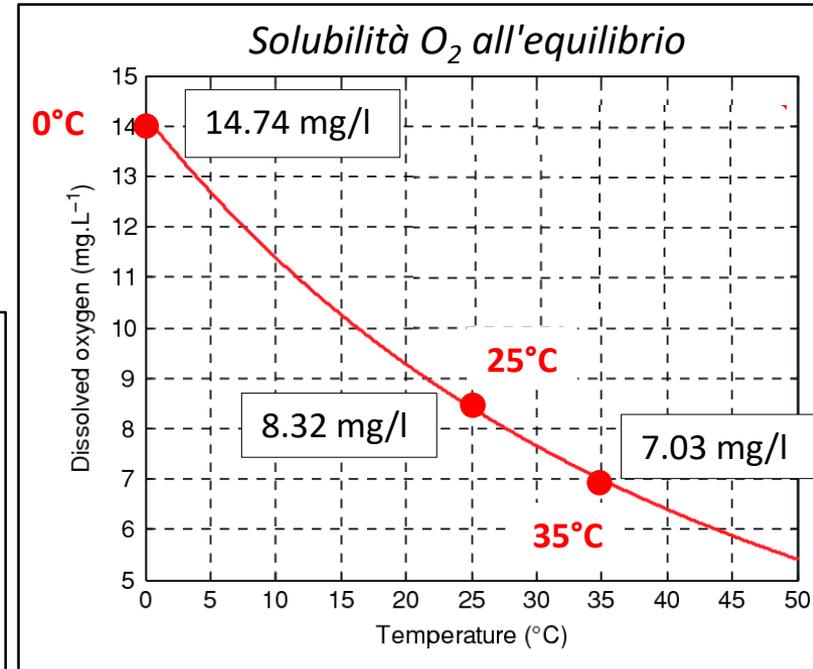
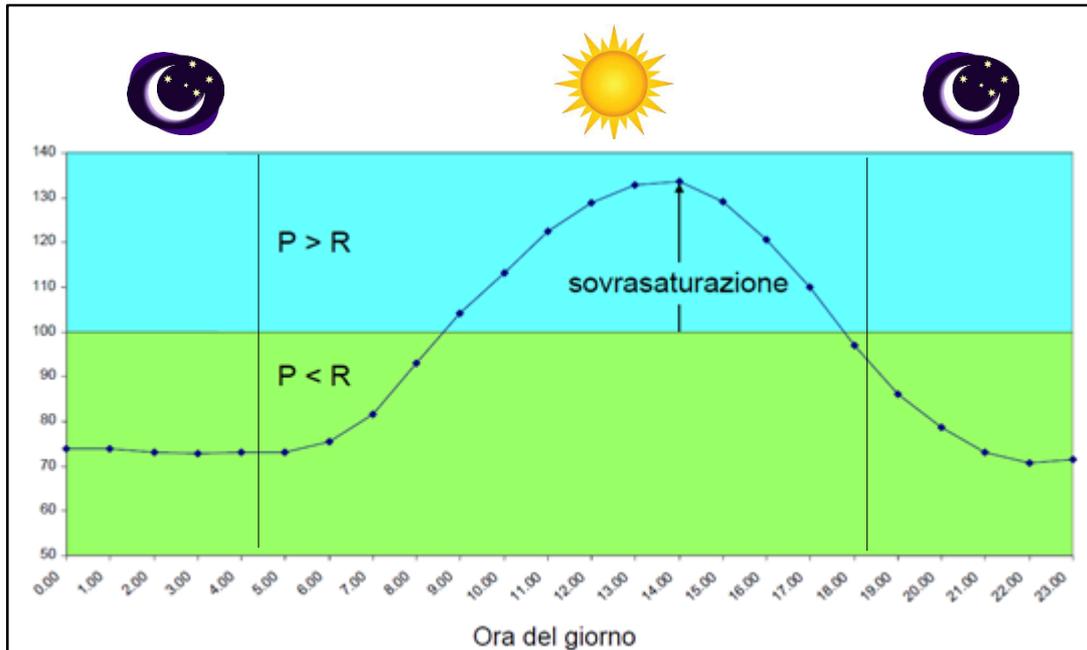
La maggior parte deriva dall'atmosfera, perciò è fondamentale la possibilità dell'acqua di entrare in contatto con l'atmosfera.



P = Fotosintesi (Produzione ossigeno per fotosintesi)  
R = Respirazione (Consumo di ossigeno)

# Ossigeno in acqua

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



P = Fotosintesi (Produzione ossigeno per fotosintesi)  
R = Respirazione (Consumo di ossigeno)

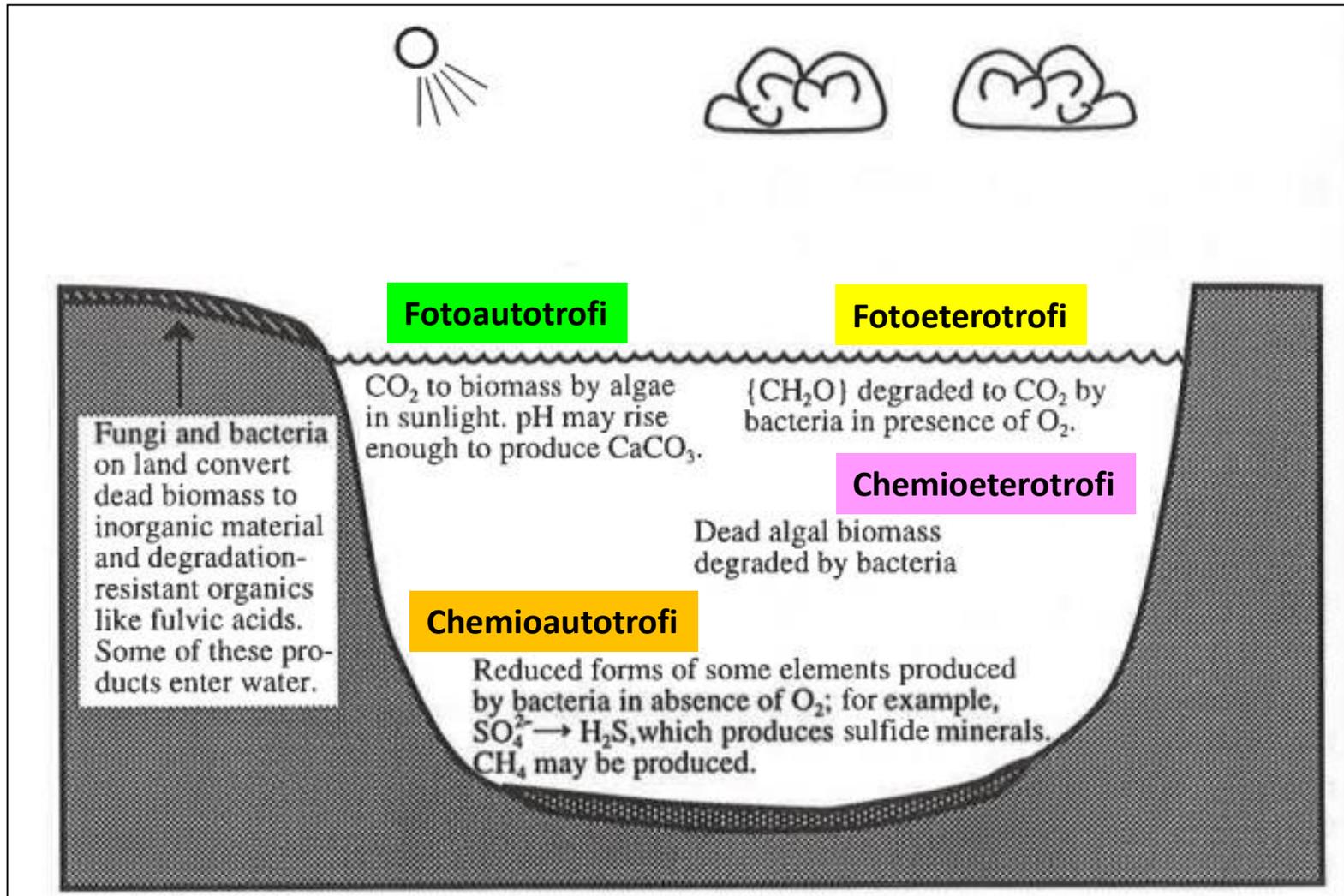
La concentrazione di O<sub>2</sub> disciolto dipende:

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

# Classificazione dei microorganismi

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

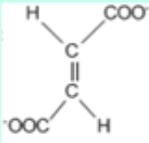
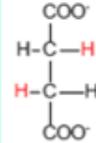
# Microorganismi nelle acque



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

# Metabolismo batterico

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

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

# Reazioni redox mediate da batteri

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

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

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

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

### Principal Microbially Mediated Oxidation and Reduction Reactions

Oxidation	$pE^0(w)^a$
(1) $\frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{4}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+(w) + e^-$	-8.20
(1a) $\frac{1}{2}HCOO^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}H^+(w) + e^-$	-8.73
(1b) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}HCOO^- + \frac{1}{2}H^+(w) + e^-$	-7.68
(1c) $\frac{1}{2}CH_3OH \leftrightarrow \frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^+(w) + e^-$	-3.01
(1d) $\frac{1}{2}CH_4(g) + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH + H^+(w) + e^-$	-2.88
(2) $\frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{1}{8}H^+(w) + e^-$	-3.75
(3) $\frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{1}{8}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{8}NO_3^- + \frac{1}{4}H^+(w) + e^-$	+6.16
(4) <sup>a</sup> $FeCO_3(s) + 2H_2O \leftrightarrow FeOOH(s) + HCO_3^-(1 \times 10^{-3}) + 2H^+(w) + e^-$	-1.67
(5) <sup>a</sup> $\frac{1}{2}MnCO_3(s) + H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}MnO_2 + \frac{1}{2}HCO_3^-(1 \times 10^{-3}) + \frac{1}{2}H^+(w) + e^-$	-8.5
Reduction	
(A) $\frac{1}{4}O_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2O$	+13.75
(B) $\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{1}{5}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{10}N_2 + \frac{3}{5}H_2O$	+12.65
(C) $\frac{1}{6}NO_3^- + \frac{1}{4}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{6}NH_4^+ + \frac{1}{8}H_2O$	+6.15
(D) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH$	-3.01
(E) $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{1}{8}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	-3.75
(F) $\frac{1}{8}CO_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$	-4.13
(G) $\frac{1}{6}N_2 + \frac{1}{3}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{3}NH_4^+$	-4.68

### Sequence of Microbial Mediation

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

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

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

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

# Consumo di ossigeno

- Un'acqua naturale può contenere diverse concentrazioni di **sostanze ossidabili**;
- **Maggiore** è la quantità di tali sostanze **maggiore** è la quantità di **ossigeno** che sarà necessario per ossidarle tramite processi aerobici.



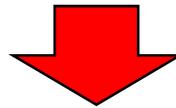
A 25°C l'acqua contiene 8.32 mg/l di O<sub>2</sub>  
**7.8 mg di materia organica consumano circa 8.3 mg di O<sub>2</sub>**

# Consumo di ossigeno

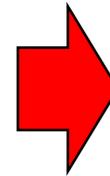
- Un'acqua naturale può contenere diverse concentrazioni di **sostanze ossidabili**;
- **Maggiore** è la quantità di tali sostanze **maggiore** è la quantità di **ossigeno** che sarà necessario per ossidarle tramite processi aerobici.



A 25°C l'acqua contiene 8.32 mg/l di O<sub>2</sub>  
**7.8 mg di materia organica consumano circa 8.3 mg di O<sub>2</sub>**



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



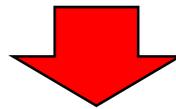
ANOSSIA

# Consumo di ossigeno

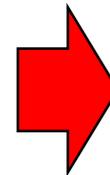
- Un'acqua naturale può contenere diverse concentrazioni di **sostanze ossidabili**;
- **Maggiore** è la quantità di tali sostanze **maggiore** è la quantità di **ossigeno** che sarà necessario per ossidarle tramite processi aerobici.



A 25°C l'acqua contiene 8.32 mg/l di O<sub>2</sub>  
**7.8 mg di materia organica consumano circa 8.3 mg di O<sub>2</sub>**

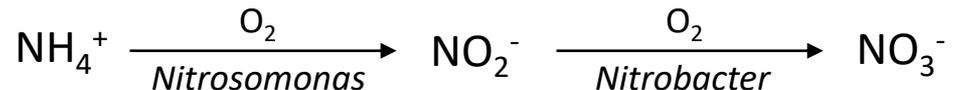
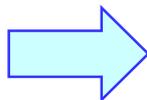


L'immissione anche di una piccola quantità di effluente contaminato può influire pesantemente sulla qualità dell'acqua

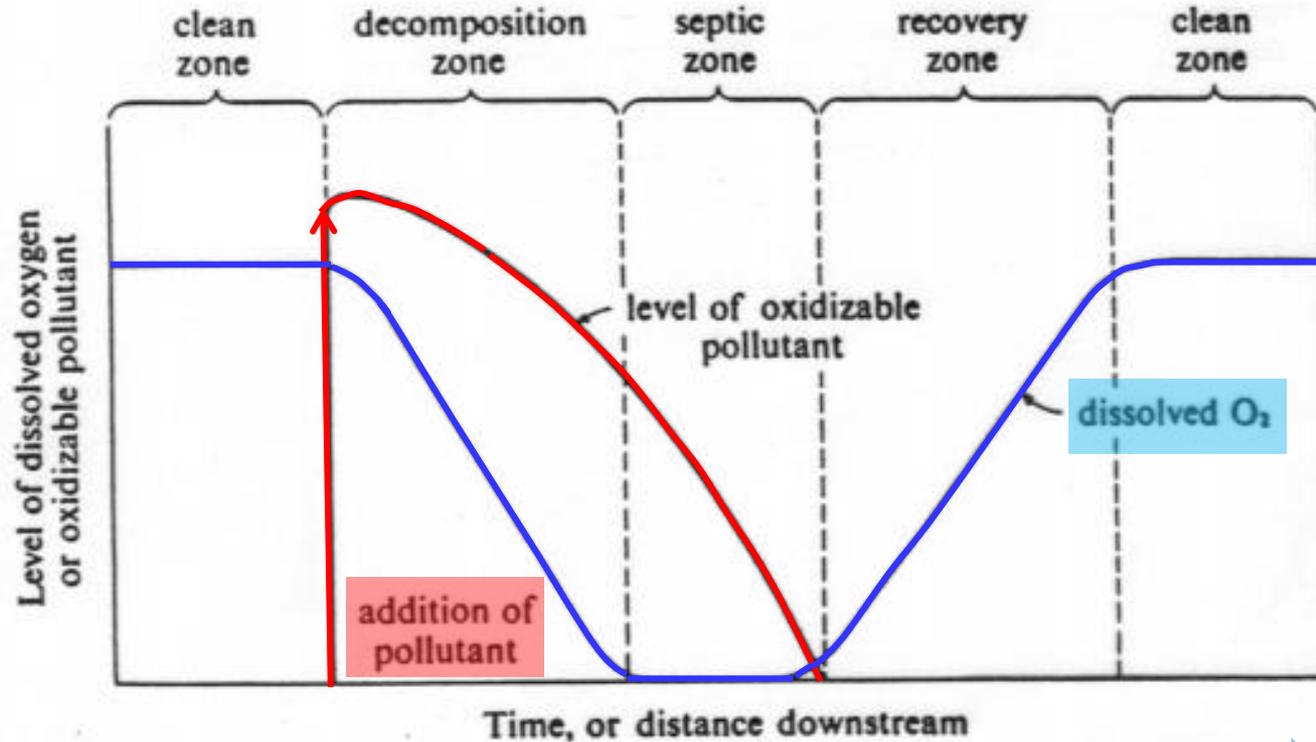


ANOSSIA

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



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

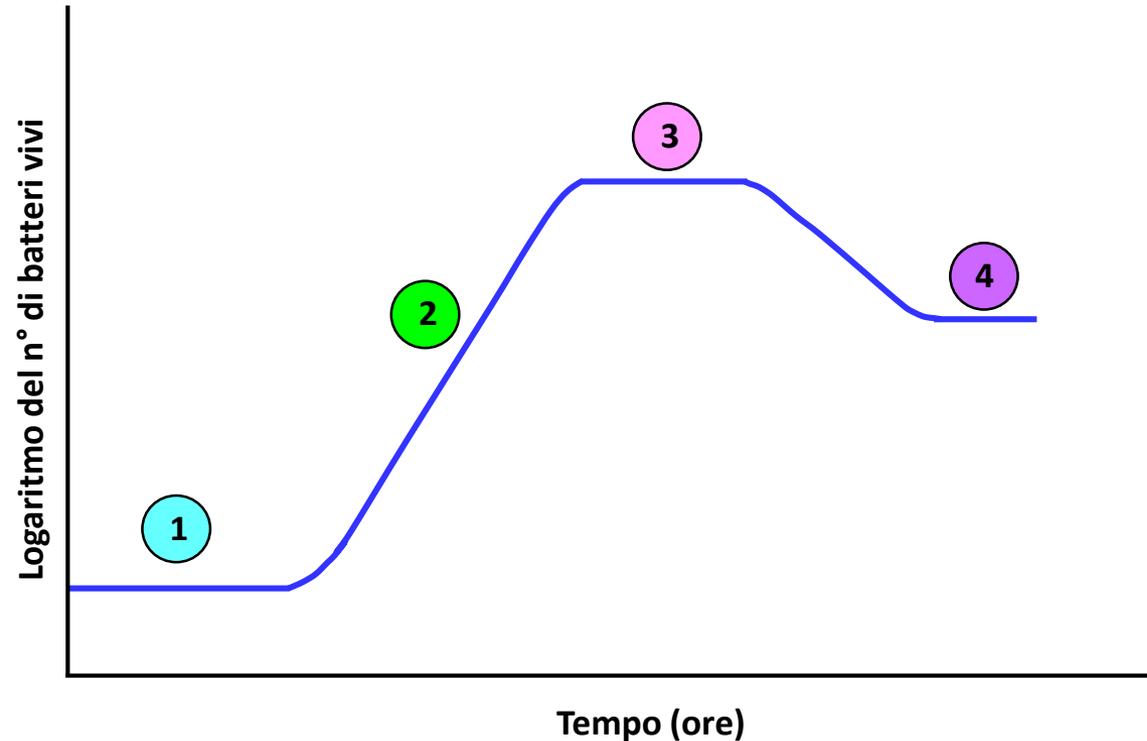


Flusso del corso d'acqua

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

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

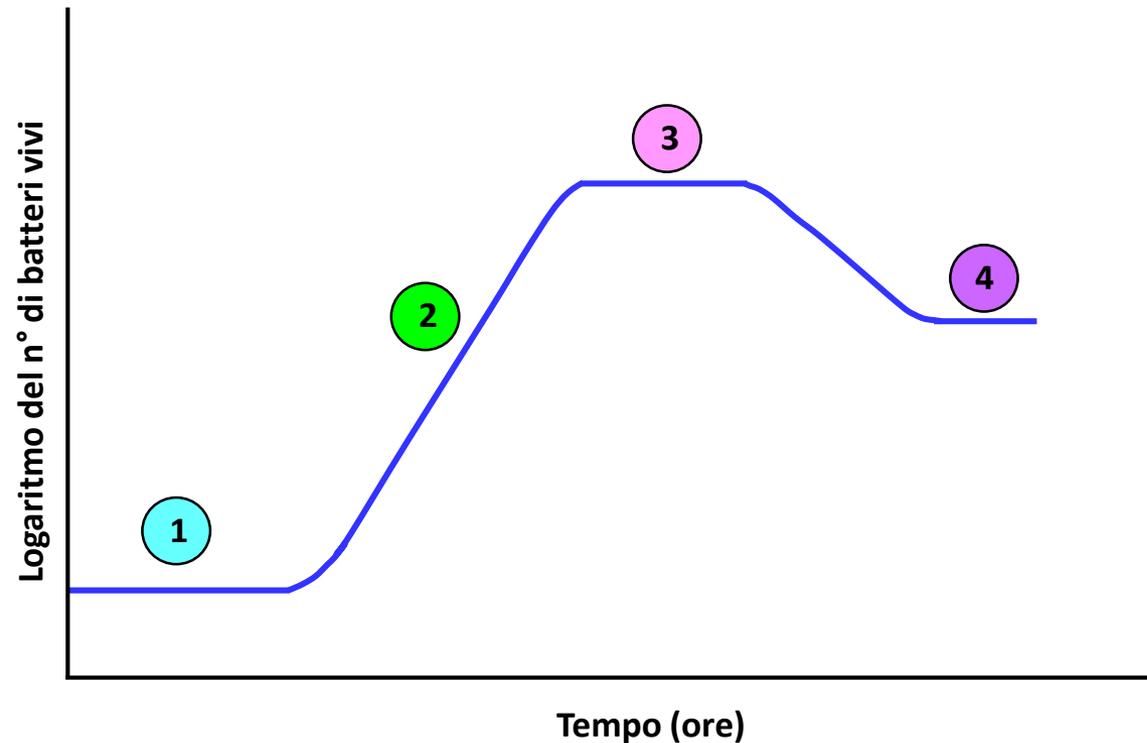
# Effetti dell'aggiunta di inquinanti ossidabili sulla carica batterica



**1** - **FASE DI LATENZA (lag):** fase di adattamento dei microrganismi al mezzo di coltura, la velocità di crescita è zero;

**2** - **FASE ESPONENZIALE (log):** fase in cui i batteri si accrescono alla velocità massima. Il numero di batteri raddoppia ad intervalli regolari di tempo

# Effetti dell'aggiunta di inquinanti ossidabili sulla carica batterica



**1 - FASE DI LATENZA (lag):** fase di adattamento dei microrganismi al mezzo di coltura, la velocità di crescita è zero;

**2 - FASE ESPONENZIALE (log):** fase in cui i batteri si accrescono alla velocità massima. Il numero di batteri raddoppia ad intervalli regolari di tempo

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

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

# Disponibilità di ossigeno nelle acque

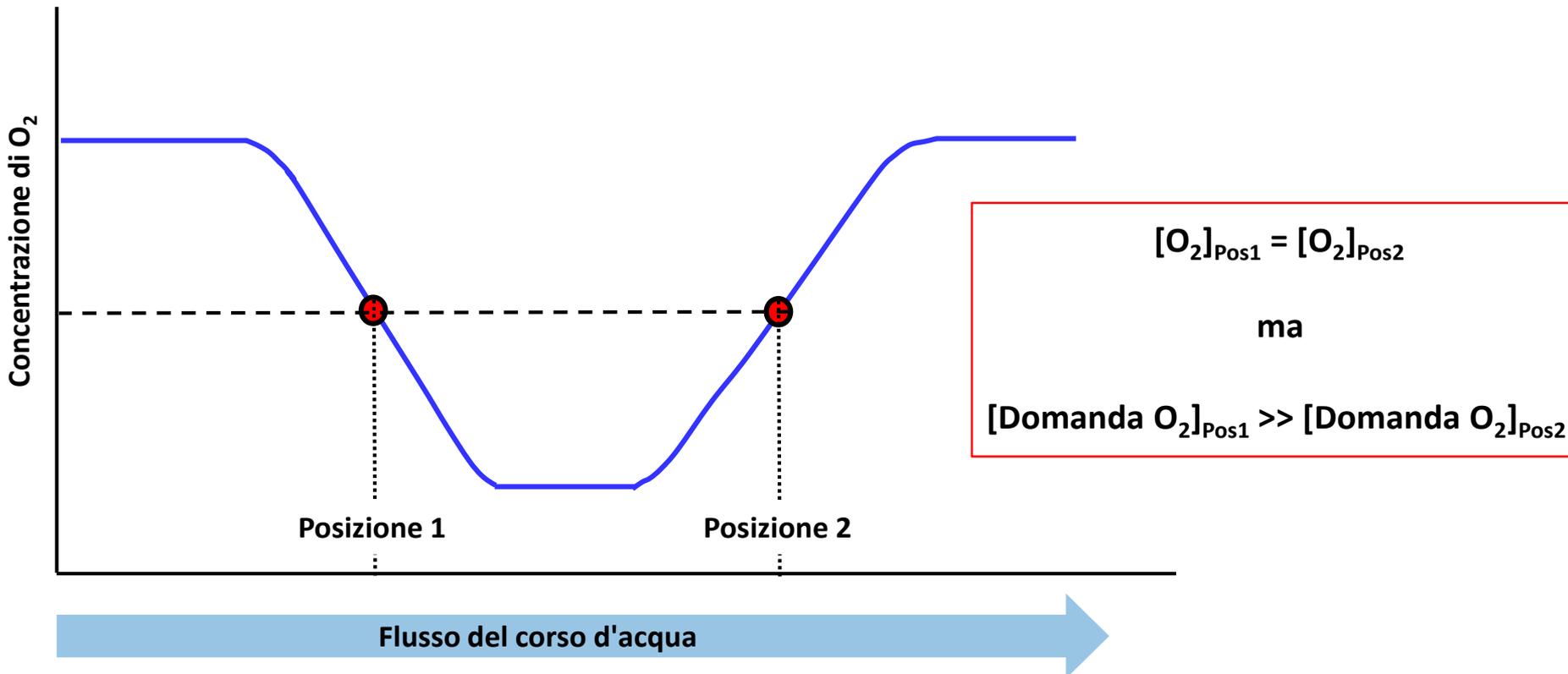
Per monitorare la disponibilità di  $O_2$  delle acque, utile allo sviluppo della vita acquatica ed alla prevenzione della formazione di gas ridotti, vengono usati due tipi di determinazione:

- ✓ **misurazione della concentrazione di  $O_2$  nel campione** (utile ad indicare la salute di un corso d'acqua in un dato sito ed al momento del campionamento);
- ✓ **misurazione** della quantità di **materiale** che, nel tempo, **può consumare l' $O_2$**  nel corpo d'acqua (***domanda di ossigeno***, utile per avere un'idea più globale dello stato di salute).

# Disponibilità di ossigeno nelle acque

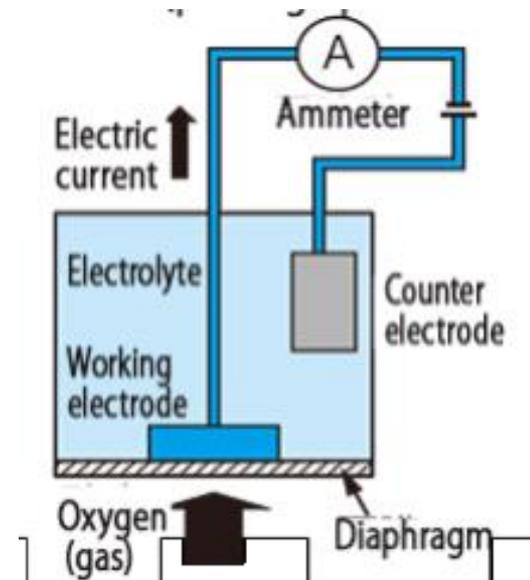
Per monitorare la disponibilità di  $O_2$  delle acque, utile allo sviluppo della vita acquatica ed alla prevenzione della formazione di gas ridotti, vengono usati due tipi di determinazione:

- ✓ **misurazione della concentrazione di  $O_2$  nel campione** (utile ad indicare la salute di un corso d'acqua in un dato sito ed al momento del campionamento);
- ✓ **misurazione della quantità di materiale che, nel tempo, può consumare l' $O_2$  nel corpo d'acqua** (*domanda di ossigeno*, utile per avere un'idea più globale dello stato di salute).



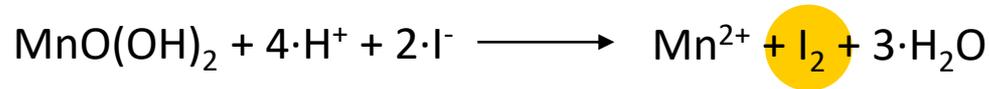
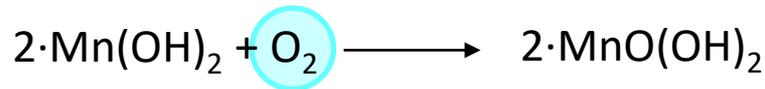
# O<sub>2</sub> disciolto - Determinazione amperometrica

- L'O<sub>2</sub> disciolto passa attraverso una **membrana** e si riduce al catodo polarizzato di una cella elettrolitica
- La sottile membrana, dello spessore di ~ 0.1 mm, costituita da un polimero organico, protegge il sistema elettrodico da altre specie riducibili presenti in acqua e permette il passaggio solo di una frazione delle molecole di ossigeno
- Il **segnale di corrente**, controllato dalla diffusione dell'O<sub>2</sub> attraverso la membrana, è amplificato e l'intensità è proporzionale all'attività dell'O<sub>2</sub> in soluzione.
- **Dopo calibrazione** (alla stessa temperatura del campione), si immerge il dispositivo nell'acqua e si legge il valore della concentrazione di O<sub>2</sub> (precisione ± 0.1 mg/L).



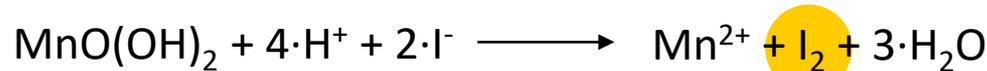
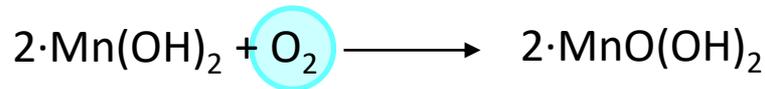
# O<sub>2</sub> disciolto - metodo Winkler

- Il metodo si basa sull'ossidazione dell'idrossido di manganese (II) a ossido di manganese (IV) idrato da parte dell'ossigeno disciolto.
- Per successiva acidificazione in presenza di ioduro, il manganese si riduce a manganese (II), liberando iodio in quantità equivalente all'ossigeno inizialmente presente nel campione.

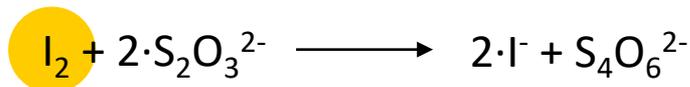


# O<sub>2</sub> disciolto - metodo Winkler

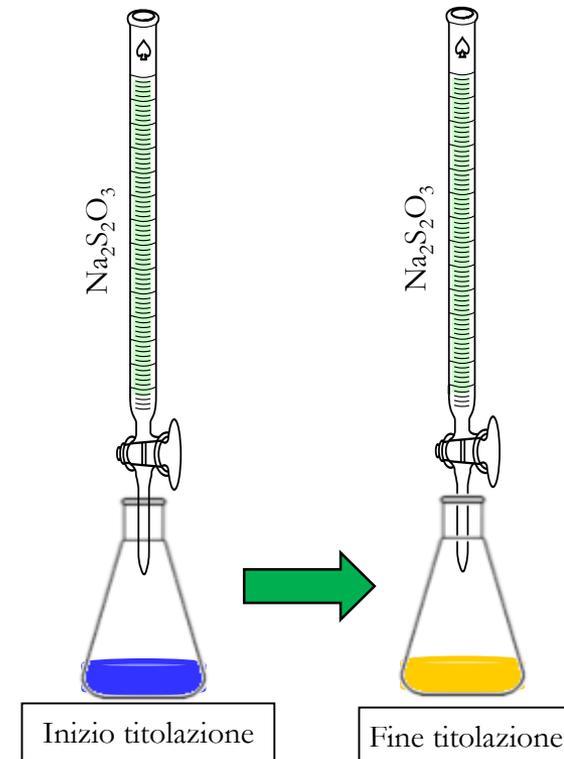
- Il metodo si basa sull'ossidazione dell'idrossido di manganese (II) a ossido di manganese (IV) idrato da parte dell'ossigeno disciolto.
- Per successiva acidificazione in presenza di ioduro, il manganese si riduce a manganese (II), liberando iodio in quantità equivalente all'ossigeno inizialmente presente nel campione.



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



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



# BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)

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

# BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)

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

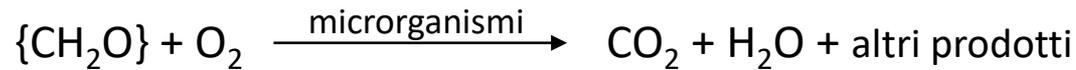
La **richiesta di ossigeno** è dovuta generalmente a 3 classi di sostanze:

- **Classe A:** composti organici, i cui atomi di C vengono utilizzati dai microrganismi come alimento per le varie attività vitali
- **Classe B:** composti ossidabili dell'N utilizzati come fonte di energia da batteri specifici (es. *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*)
- **Classe C:** Sostanze inorganiche, es. Fe(II), solfuri e solfiti, facilmente ossidate da O<sub>2</sub> presente nelle acque (processi generalmente solo chimici)

# BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)

Si basa sulla determinazione di **O<sub>2</sub> disciolto** nel campione da analizzare prima e dopo incubazione di **5 giorni**, al buio ed alla T=20°C, con pH compreso tra 6.5 e 8.5.

La differenza tra le due determinazioni dà il valore del **BOD<sub>5</sub>**, in mg/L di O<sub>2</sub>.



## Interferenze positive

Sono date da tutte quelle sostanze che vengono ossidate chimicamente dall'O<sub>2</sub> disciolto, ad es. nitriti, Fe(II), solfuri e solfiti.

## Interferenze negative

Possono essere provocate dalla presenza di cloro libero o metalli tossici a causa della loro azione inibitrice dell'attività dei microrganismi.

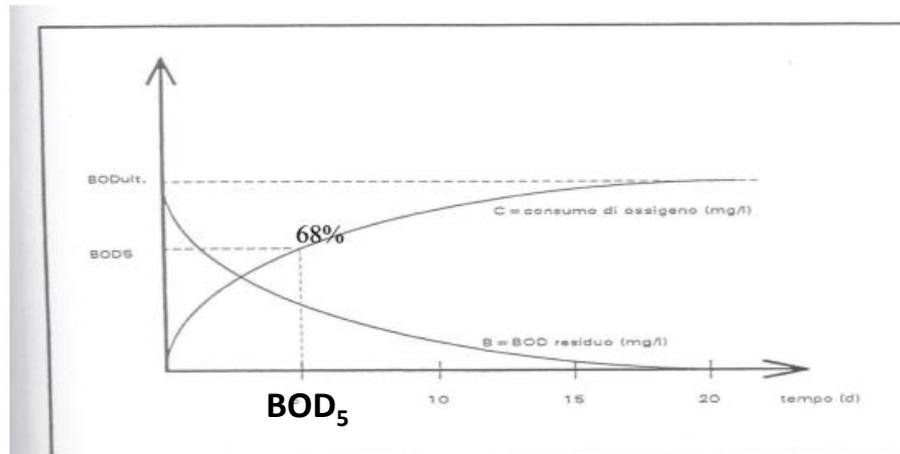


Fig. 7 Andamento del BOD residuo (B) e del consumo di ossigeno (C), nel tempo

# BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)

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

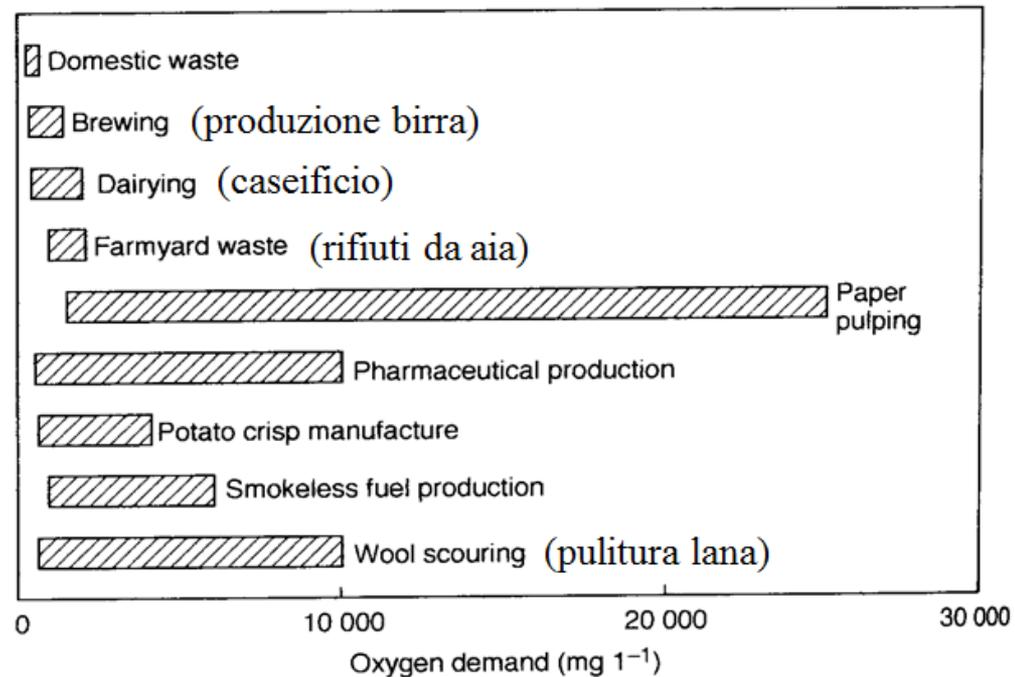
<i>Grado di inquinamento</i>	<i>BOD<sub>5</sub> (mg/L O<sub>2</sub>)</i>
Molto pulito	< 1.0
Pulito	1.1 – 1.9
Moderatamente inquinato	2.0 – 2.9
Inquinato	3.0 – 3.9
Molto inquinato	4.0 – 10.0
Estremamente inquinato	> 10.0

# BOD (*Biochemical Oxygen Demand*)

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

<i>Grado di inquinamento</i>	<i>BOD<sub>5</sub> (mg/L O<sub>2</sub>)</i>
Molto pulito	< 1.0
Pulito	1.1 – 1.9
Moderatamente inquinato	2.0 – 2.9
Inquinato	3.0 – 3.9
Molto inquinato	4.0 – 10.0
Estremamente inquinato	> 10.0

Molti effluenti apparentemente innocui possiedono un valore elevato di BOD.



# COD (*Chemical Oxygen Demand*)

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

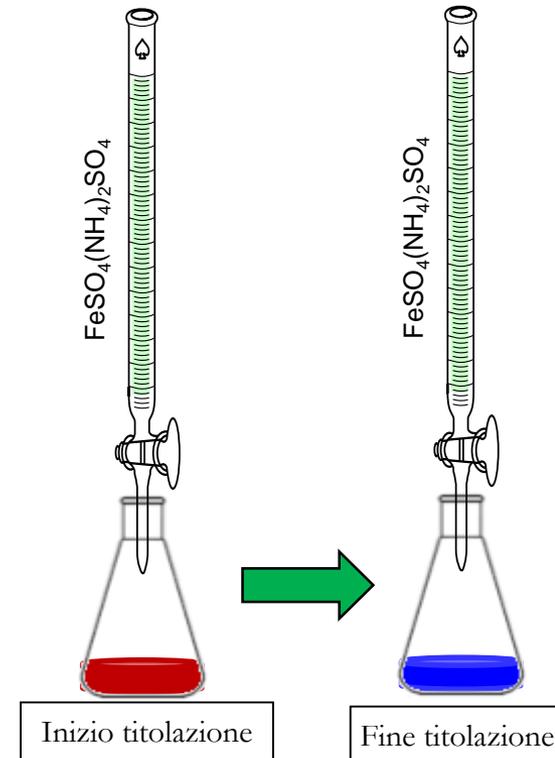


# COD (*Chemical Oxygen Demand*)

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



- Al campione viene aggiunta una quantità nota di  $K_2Cr_2O_7$ ;
- A reazione avvenuta **si titola il  $K_2Cr_2O_7$  in eccesso** con una soluzione di  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (solfato ferroso ammonico - sale di Mohr) e indicatore ferroina;
- La differenza tra la quantità iniziale e finale di denota la quantità di  $O_2$  "consumabile" con rapporto **1:1.5 per  $K_2Cr_2O_7/O_2$** .



# COD (Chemical Oxygen Demand)

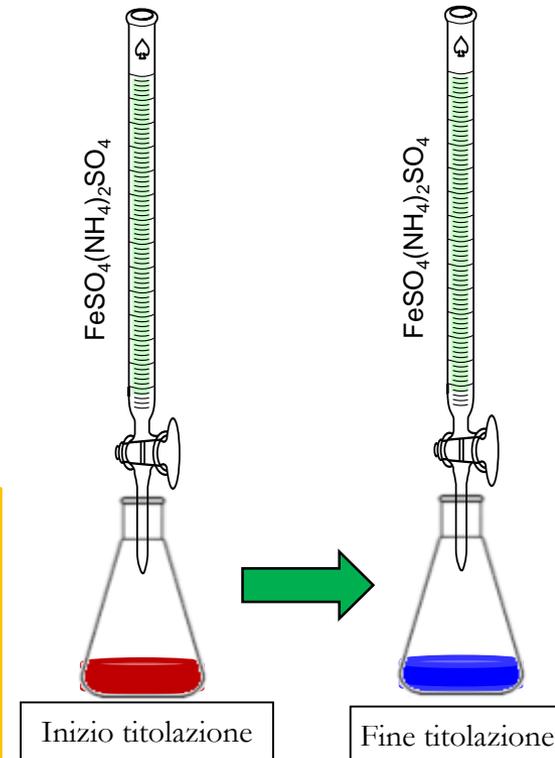
- Il saggio del COD esprime la quantità di ossidante chimico necessaria per l'**ossidazione chimica** delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso
- E' una **misura indiretta** del contenuto di **sostanza organica** (anche non biodegradabile) e **inorganica**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



- Al campione viene aggiunta una quantità nota di  $K_2Cr_2O_7$ ;
- A reazione avvenuta **si titola il  $K_2Cr_2O_7$  in eccesso** con una soluzione di  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (solfato ferroso ammonico - sale di Mohr) e indicatore ferroina;
- La differenza tra la quantità iniziale e finale di denota la quantità di  $O_2$  "**consumabile**" con rapporto **1:1.5 per  $K_2Cr_2O_7/O_2$** .

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

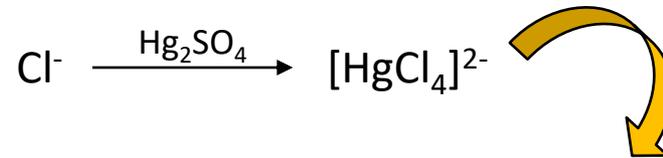
<https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/manuali-e-linee-guida/procedura-di-misurazione-per-la-determinazione-della-richiesta-chimica-di-ossigeno-cod-mediante-test-in-cuvetta-metodo-5135>



# COD (*Chemical Oxygen Demand*) (2)

## Interferenze

- **Non** tutte le sostanze organiche **vengono ossidate** in maniera completa dal bicromato di potassio.
- L'impiego di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  come catalizzatore aumenta la resa di reazione, ma alcuni composti (benzene e congeneri, IPA, ecc.) vengono ossidati parzialmente ed altri (piridina, ecc.) non subiscono ossidazione.
- I **cloruri** vengono ossidati dal cromato e possono dare interferenza positiva se presenti in elevate quantità (**si elimina con aggiunta di  $\text{HgSO}_4$** ).



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



# Confronto tra i test BOD e COD

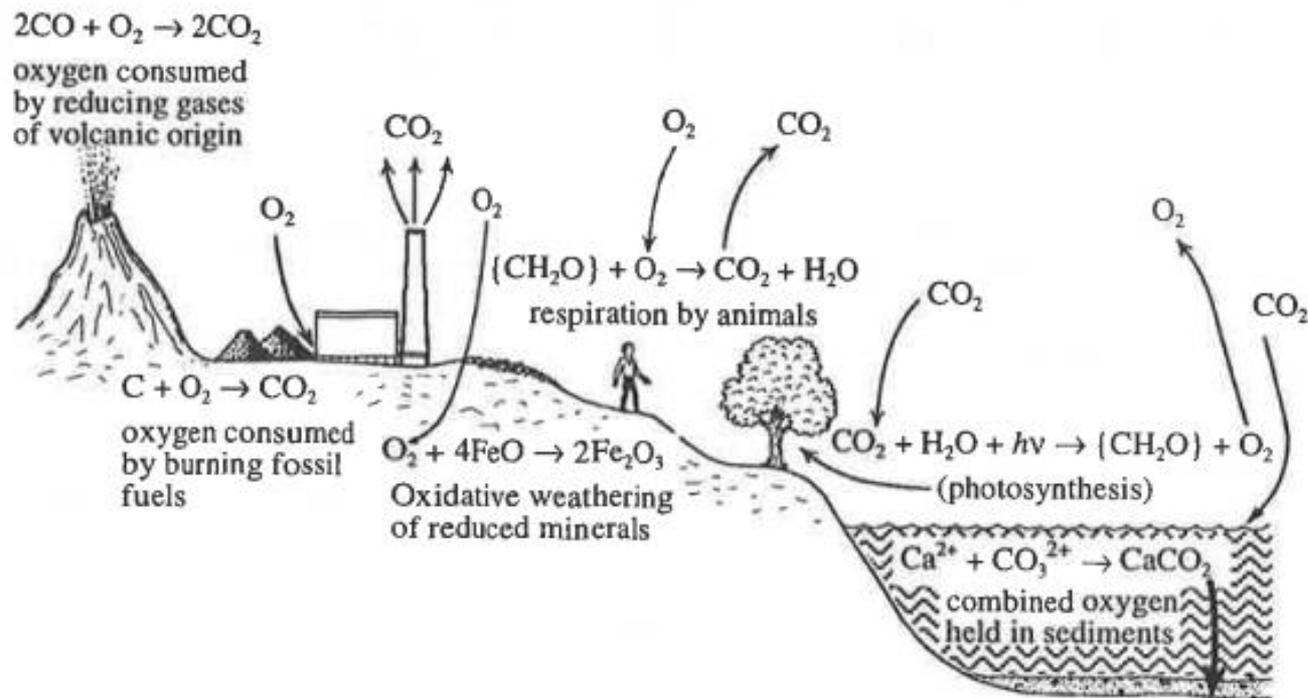
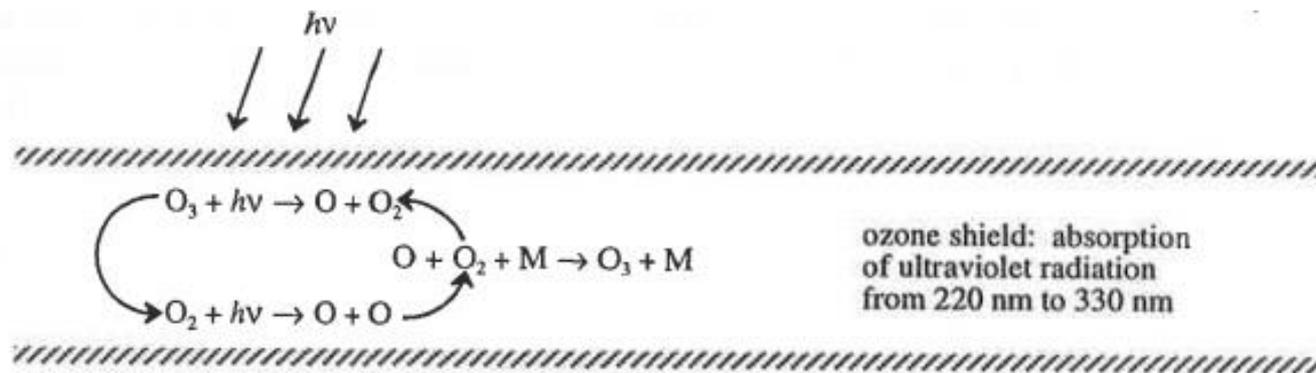
## BOD

- Strettamente legato ai processi naturali
- 5 giorni di tempo di analisi
- Difficoltà di riproducibilità, sia intra che interlaboratorio

## COD

- Più scarsa relazione con i processi naturali
- Rapidità di analisi
- Buona riproducibilità
- Può analizzare acque pesantemente inquinate

# Ciclo biogeochimico dell'ossigeno



# 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 0.039% vol.) e da degradazione del materiale organico.

# 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 0.039% 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.

# CO<sub>2</sub> nelle acque e sistema dei carbonati

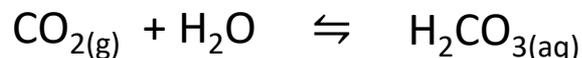
- ❑ L'acido carbonico è l'acido più abbondante nelle acque naturali.
- ❑ Deriva da scambio acqua-aria (dove costituisce 0.039% vol.) e da degradazione del materiale organico.
- ❑ Ad esempio si registrano maggiori valori di  $p_{\text{CO}_2}$  nelle acque superficiali di notte a causa della respirazione 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.

# 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 0.039% 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

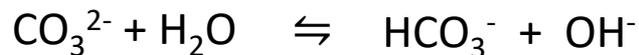
Gran parte dell'anidride carbonica esiste come CO<sub>2(aq)</sub> piuttosto che come H<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub>.



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.



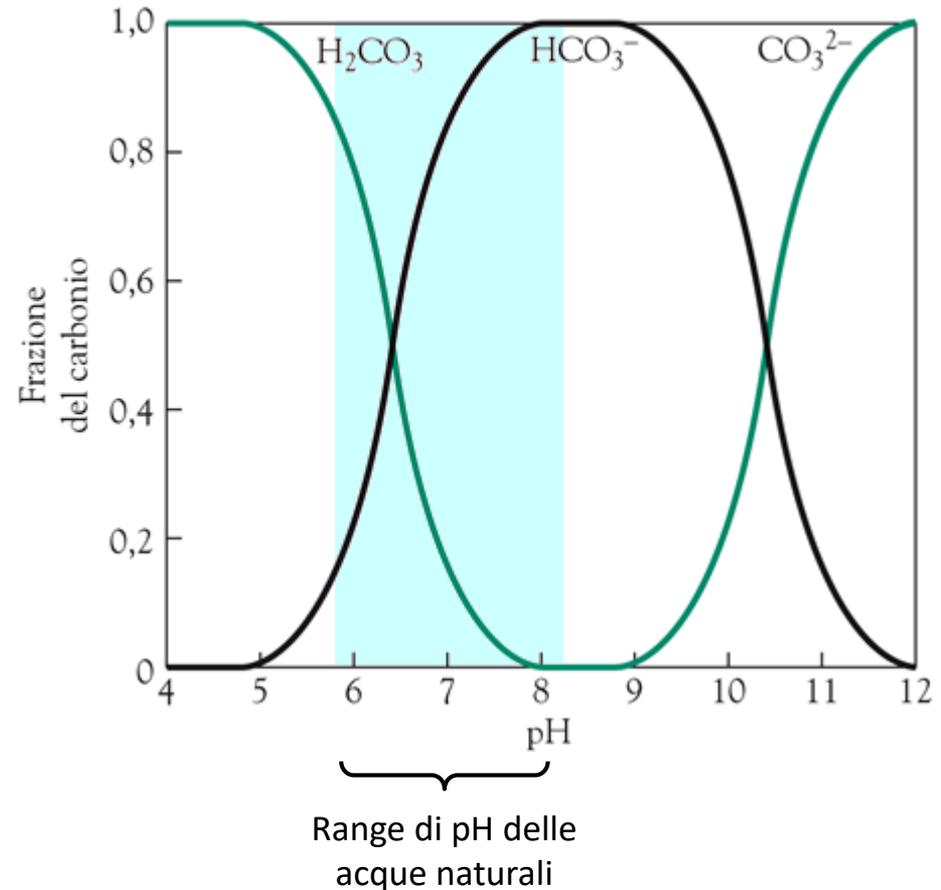
# CO<sub>2</sub> disciolta



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

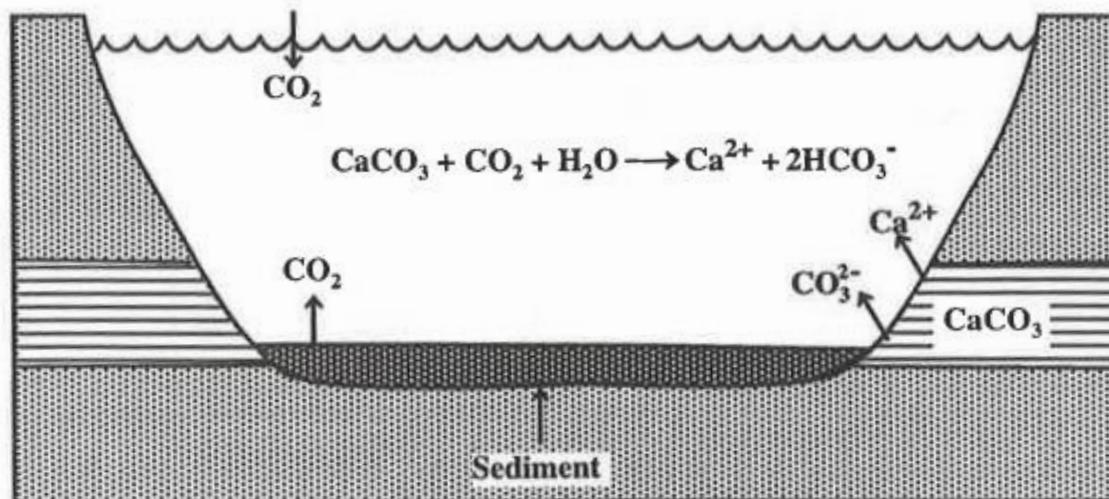
$$K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$$

$$K_1 \gg K_2$$



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

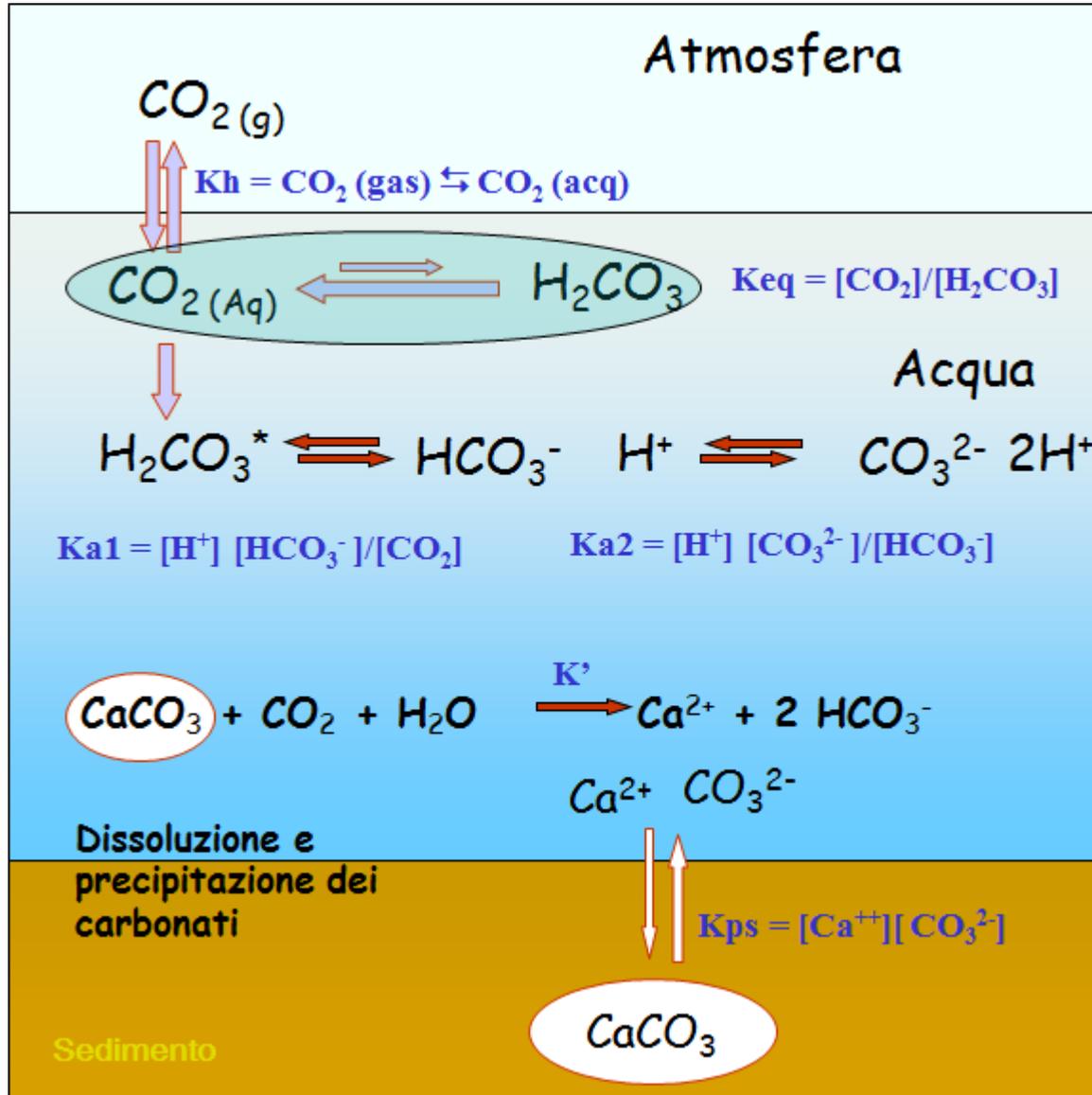
# Equilibri CO<sub>2</sub> - carbonati



**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



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

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

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

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

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

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

# Ciclo biogeoquímico del carbono

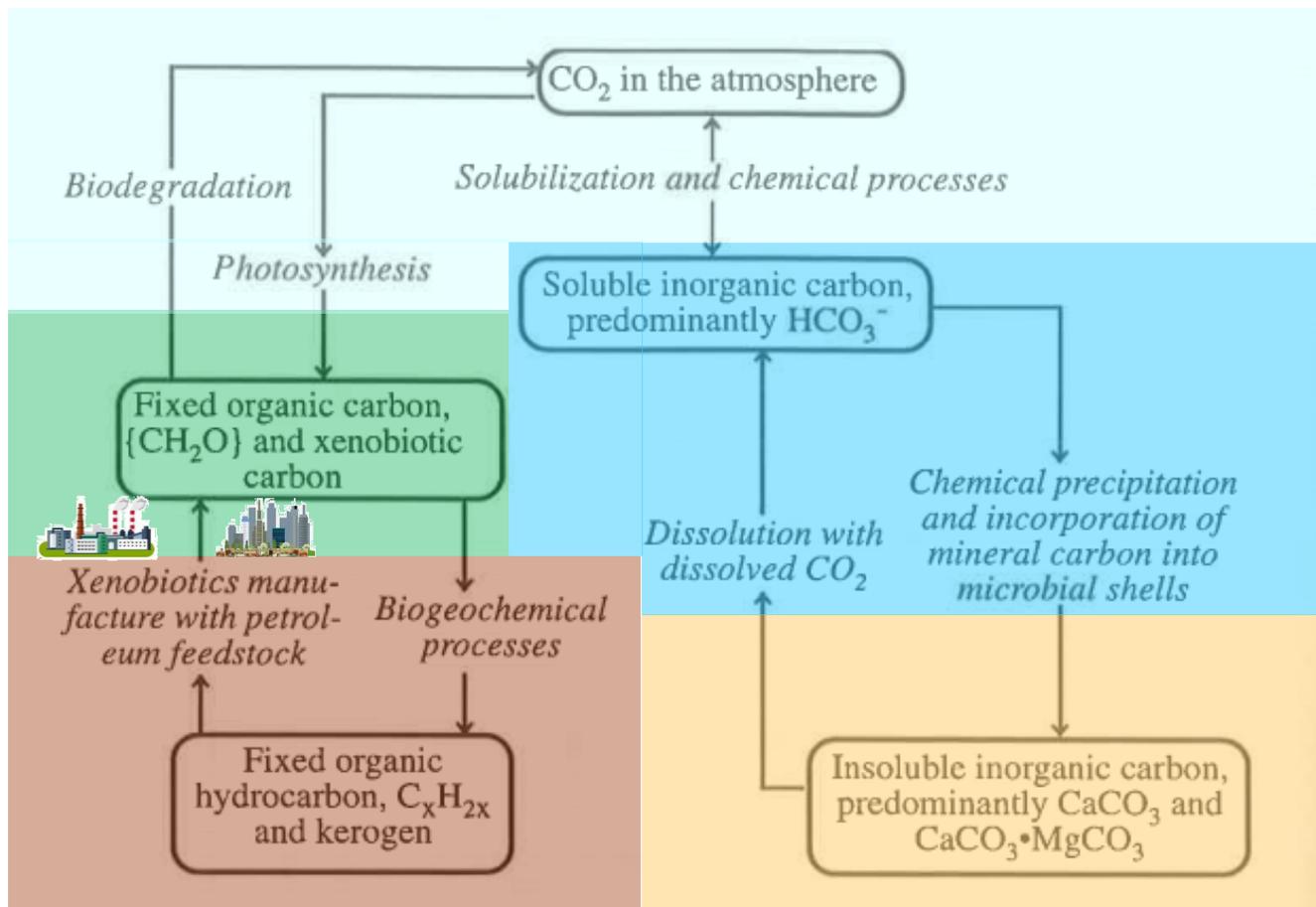


Figure 1.5. The carbon cycle. Mineral carbon is held in a reservoir of limestone,  $\text{CaCO}_3$ , from which it may be leached into a mineral solution as dissolved hydrogen carbonate ion,  $\text{HCO}_3^-$ , formed when dissolved  $\text{CO}_2(\text{aq})$  reacts with  $\text{CaCO}_3$ . In the atmosphere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

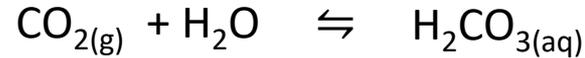
- Il tasso di solubilizzazione della maggior parte dei minerali è fortemente pH dipendente. Il *weathering* dei carbonati, silicati, e allumino-silicati consuma protoni e rilascia metalli in forma cationica.
- IL pH influenza i processi di adsorbimento. La carica superficiale di molti minerali è pH dipendente.

# 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>

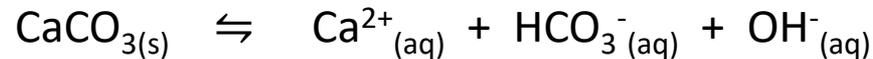


Diminuzione del pH  
Aumento del pH

Respirazione e degradazione aerobica, fotosintesi

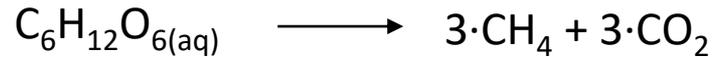


Dissoluzione dei carbonati, precipitazione



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

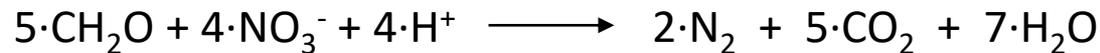
## Fermentazione metanica (degradazione anaerobia)



Diminuzione del pH

Aumento del pH

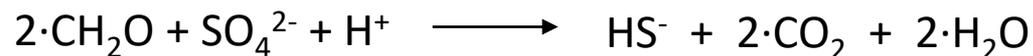
## Denitrificazione



## Riduzione dei nitrati



## Riduzione dei solfati



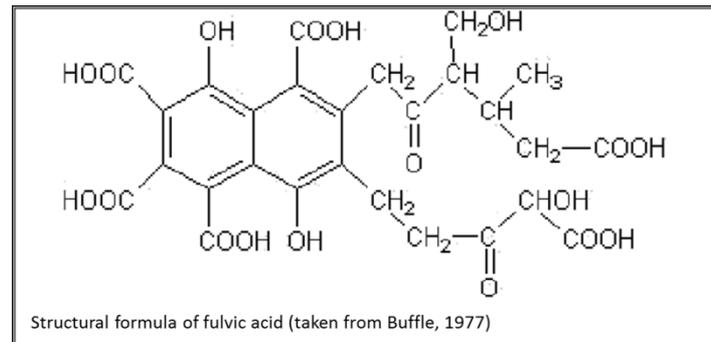
# Acidità

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)

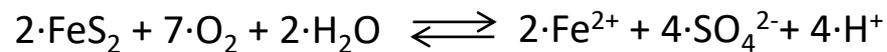
La determinazione separata dei diversi acidi presenti nelle acque non è semplice, ad esempio  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  presentano difficoltà nella conservazione del campione, essendo soluti volatili.

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

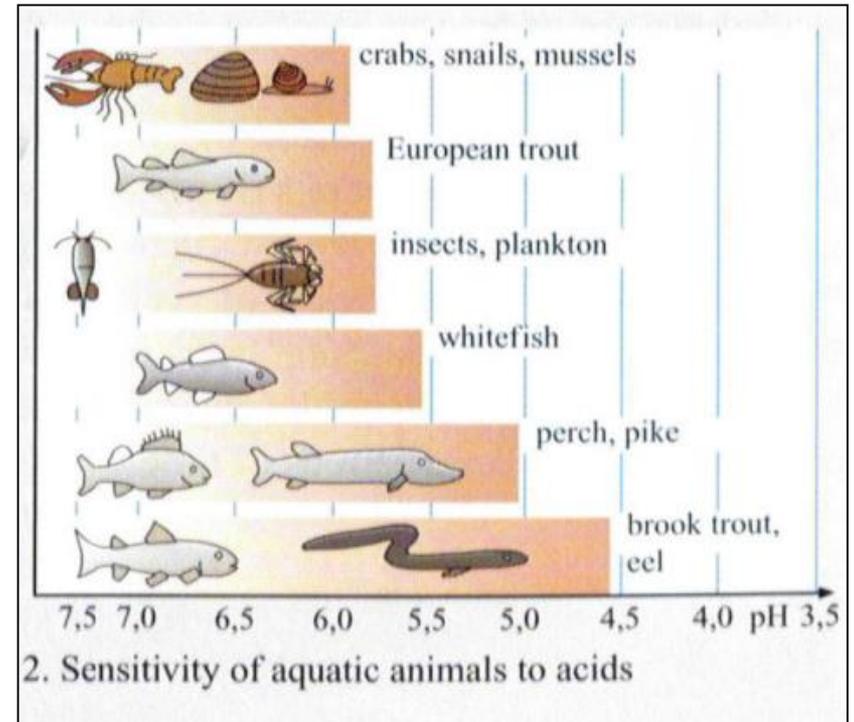
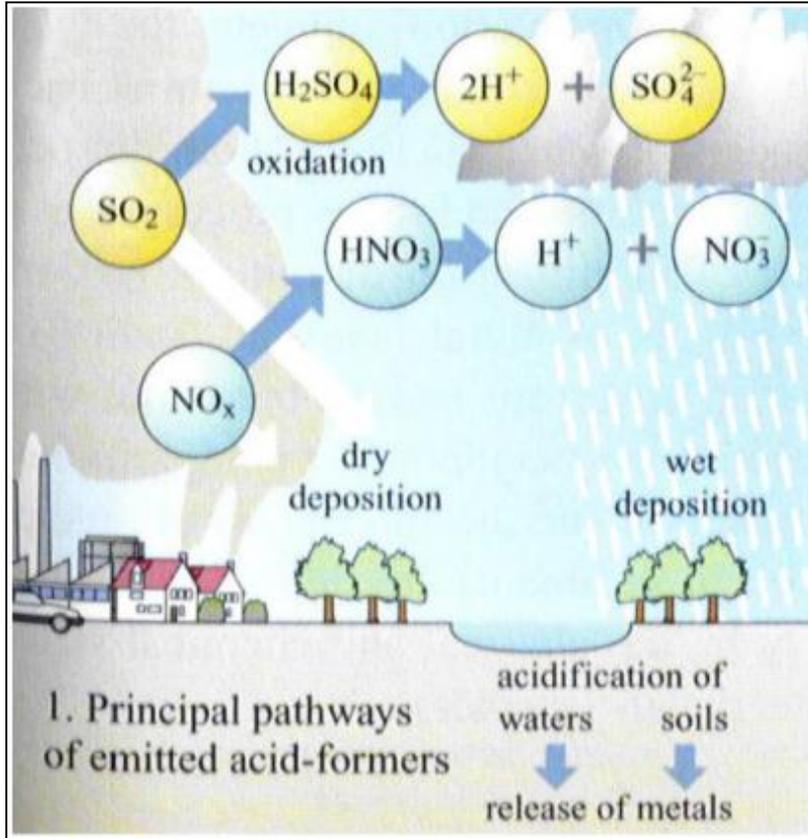
L'**acidità minerale libera** (dovuta a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , ecc.) si determina con titolazione al viraggio del **metilarancio** (pH = 4.3).

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  $\text{H}^+$ :



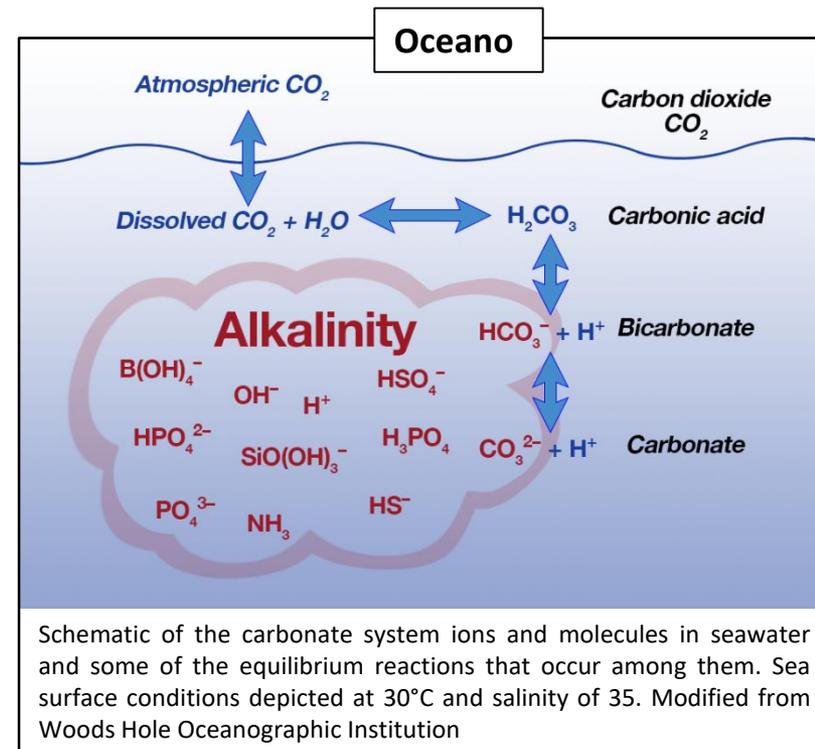
# Piogge acide



# 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).

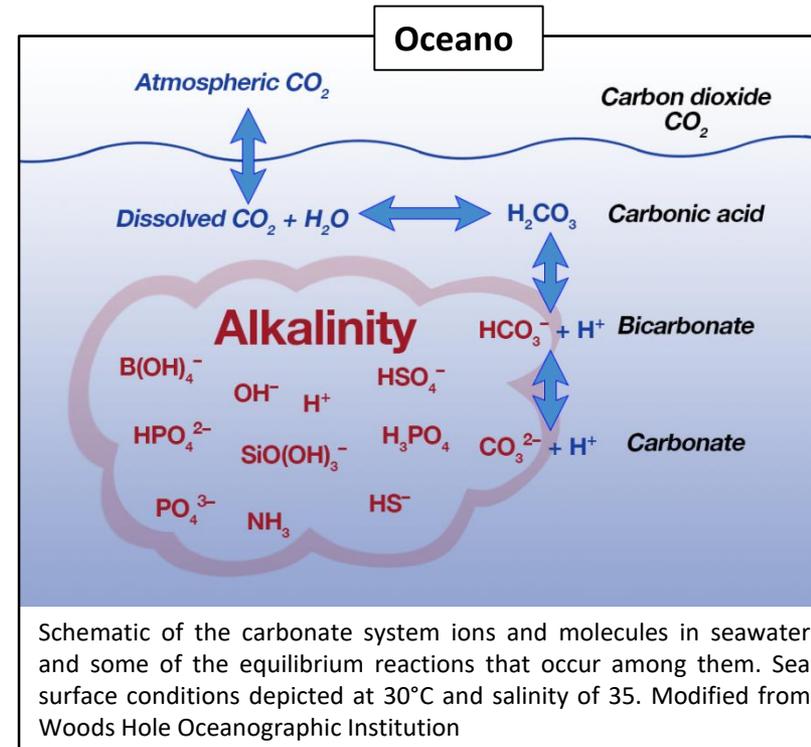


# Alcalinità

- 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.

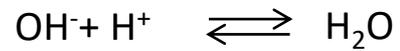
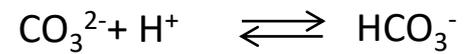
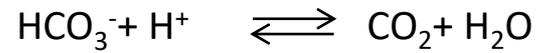
Es: soluzione  $10^{-3}$  M di NaOH è molto basica (pH = 11), ma 1l di essa neutralizza solo  $10^{-3}$  moli di acido. Soluzione 0.100 M di  $HCO_3^-$  è meno basica (pH = 8.34), ma 1 litro neutralizza 0.100 moli di acido (alcalinità 100 volte maggiore).

- 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).



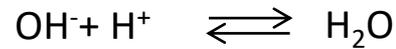
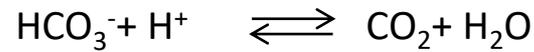
# Alcalinità (2)

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:

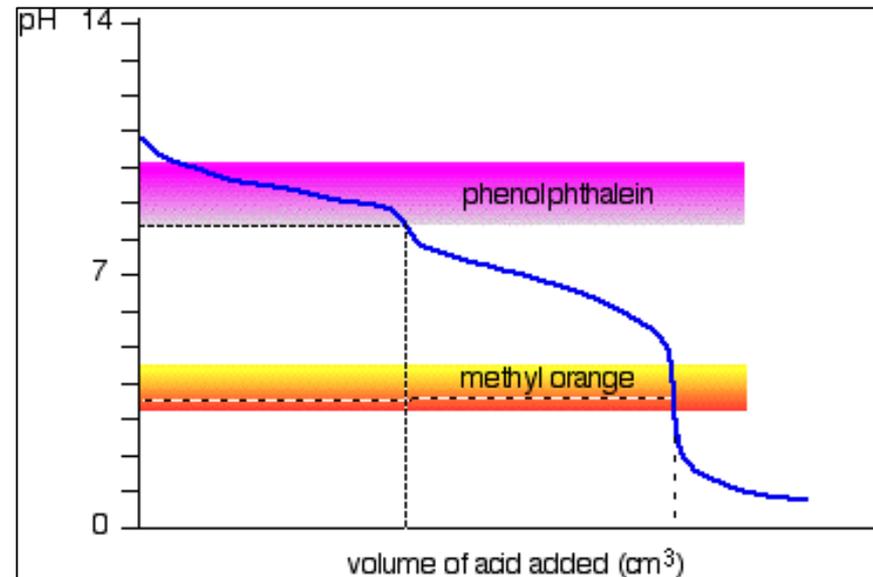


## Alcalinità alla fenolftaleina:

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**.

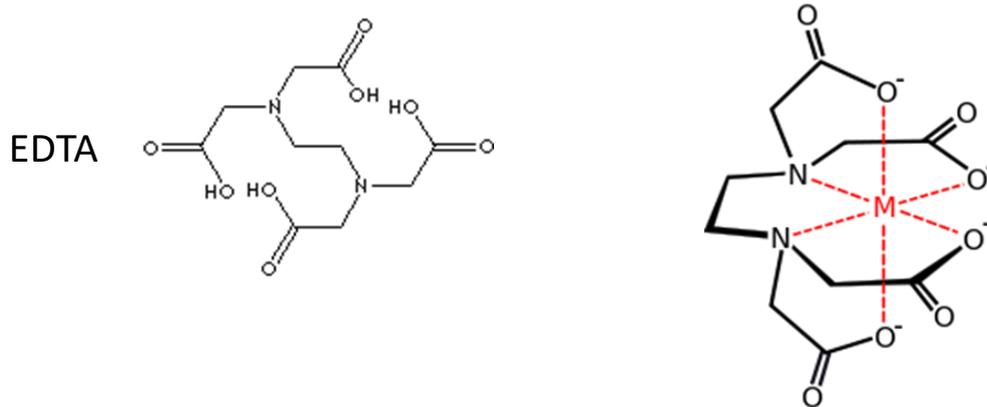
# Misura della durezza

- 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.

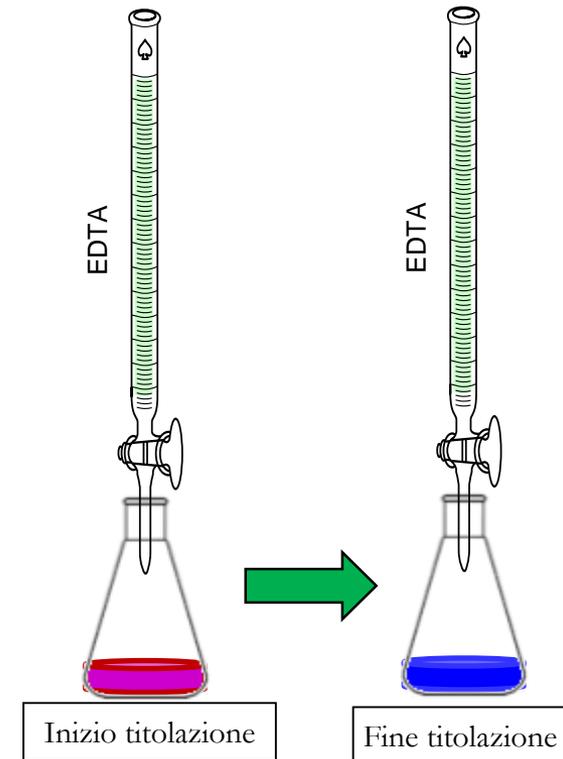
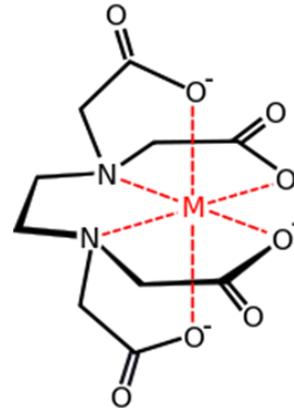
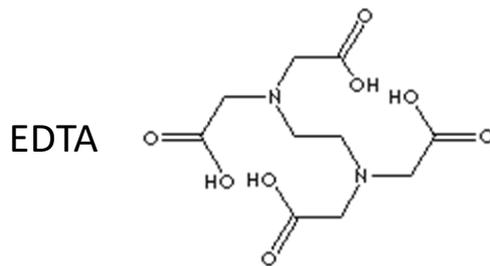


# Misura della durezza

➤ 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).



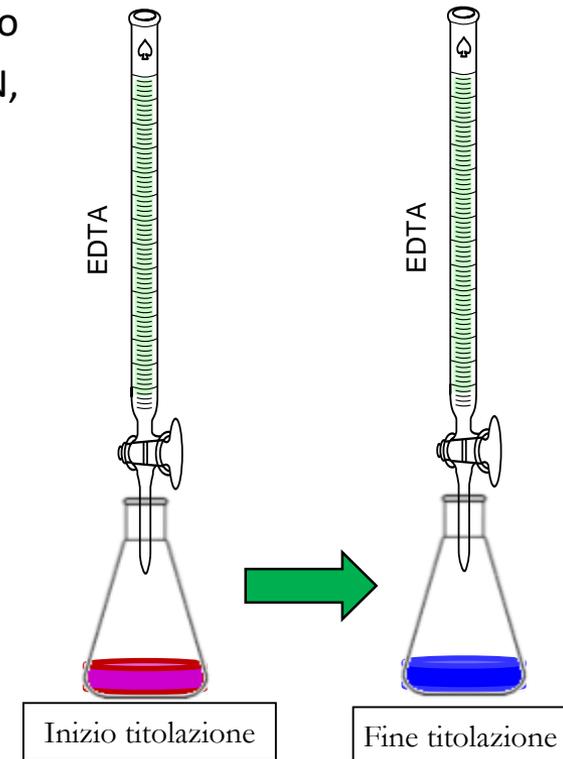
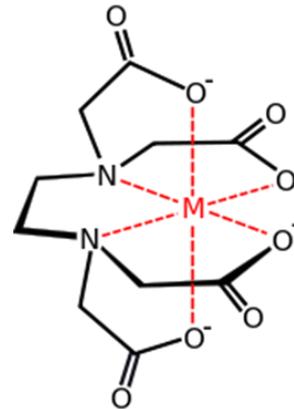
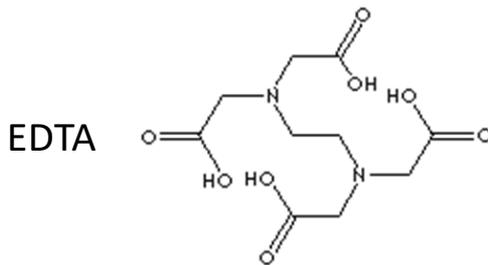
# Misura della durezza

➤ 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).



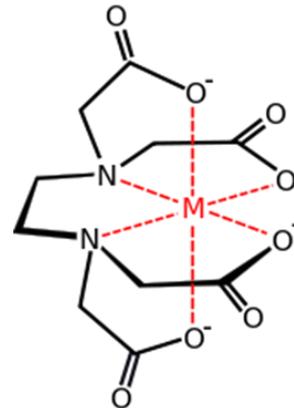
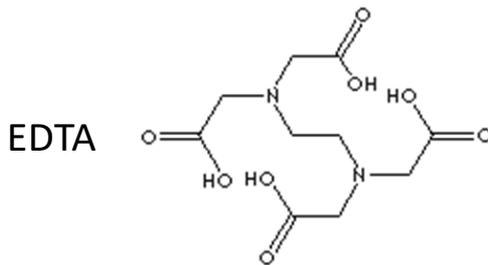
# Misura della durezza

- 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.

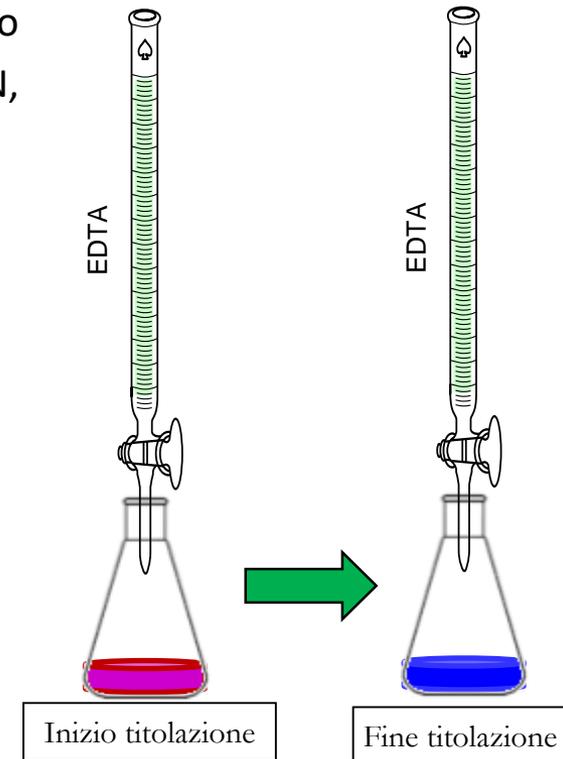
In tali condizioni il campione da titolare assume un **colore rosso-violetto** (causato dalla formazione del complesso di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  con l'indicatore) che al raggiungimento del punto equivalente vira al **blu** (quando gli ioni sono tutti complessati da EDTA).

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  $\text{CaCO}_3$

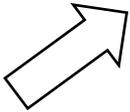
- 1 grado francese (1 °F) = 10 mg/l di  $\text{CaCO}_3$



# Misura della durezza (2)

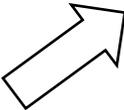
- La **DUREZZA PERMANENTE** (o residuo fisso) viene misurata per pesata dopo aver sottoposto il campione al processo di ebollizione.
- La **DUREZZA TEMPORANEA** viene calcolata per differenza

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

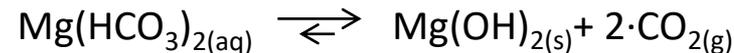


# Misura della durezza (2)

- 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

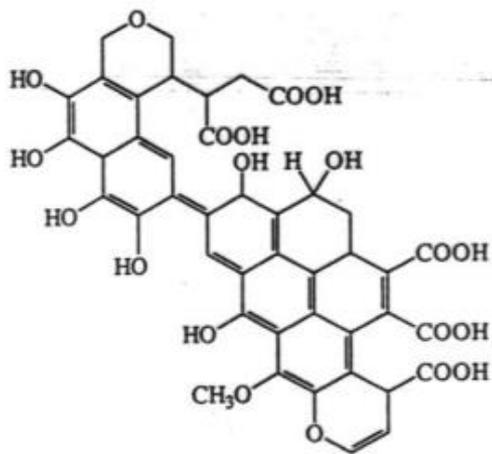

$$\text{DUREZZA TEMPORANEA} = \text{DUREZZA TOTALE} - \text{DUREZZA PERMANENTE}$$

- 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:

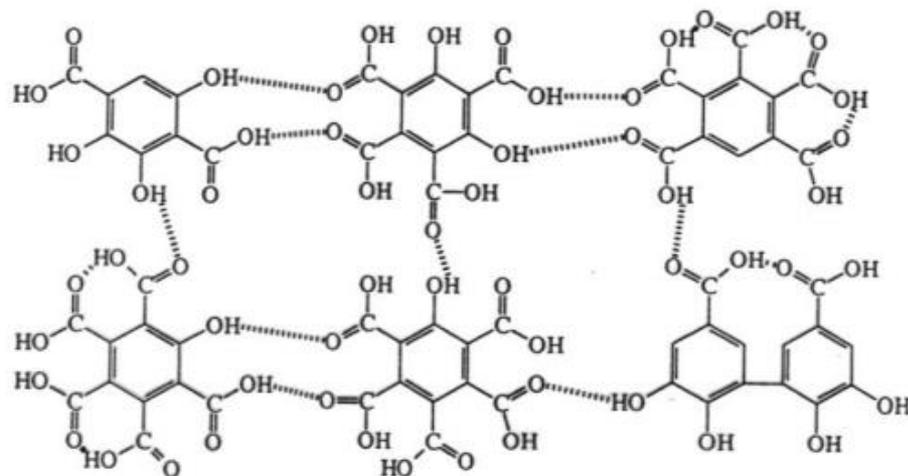


# Sostanze umiche

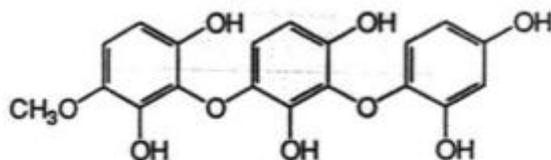
Le **sostanze umiche** (umina, acidi umici, acidi fulvici) derivano dalla decomposizione dei vegetali e sono componenti naturali dei suoli ricchi di materia organica e delle acque: sono **complessanti naturali** di molti metalli (Fe, Al, Ni, Ca, Pb, Zn)



**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.