



L' Atmosfera terrestre

- Origine ed evoluzione
- Struttura (suddivisione)
- Azioni fotochimiche nell'alta atmosfera
- Composizione
- Inquinanti

L'Atmosfera terrestre

L'atmosfera è l'involucro di gas e particelle sospese che circonda la Terra.

Soggetta alla forza di gravità, influenza profondamente le condizioni ambientali sulla superficie del pianeta (processi chimici).

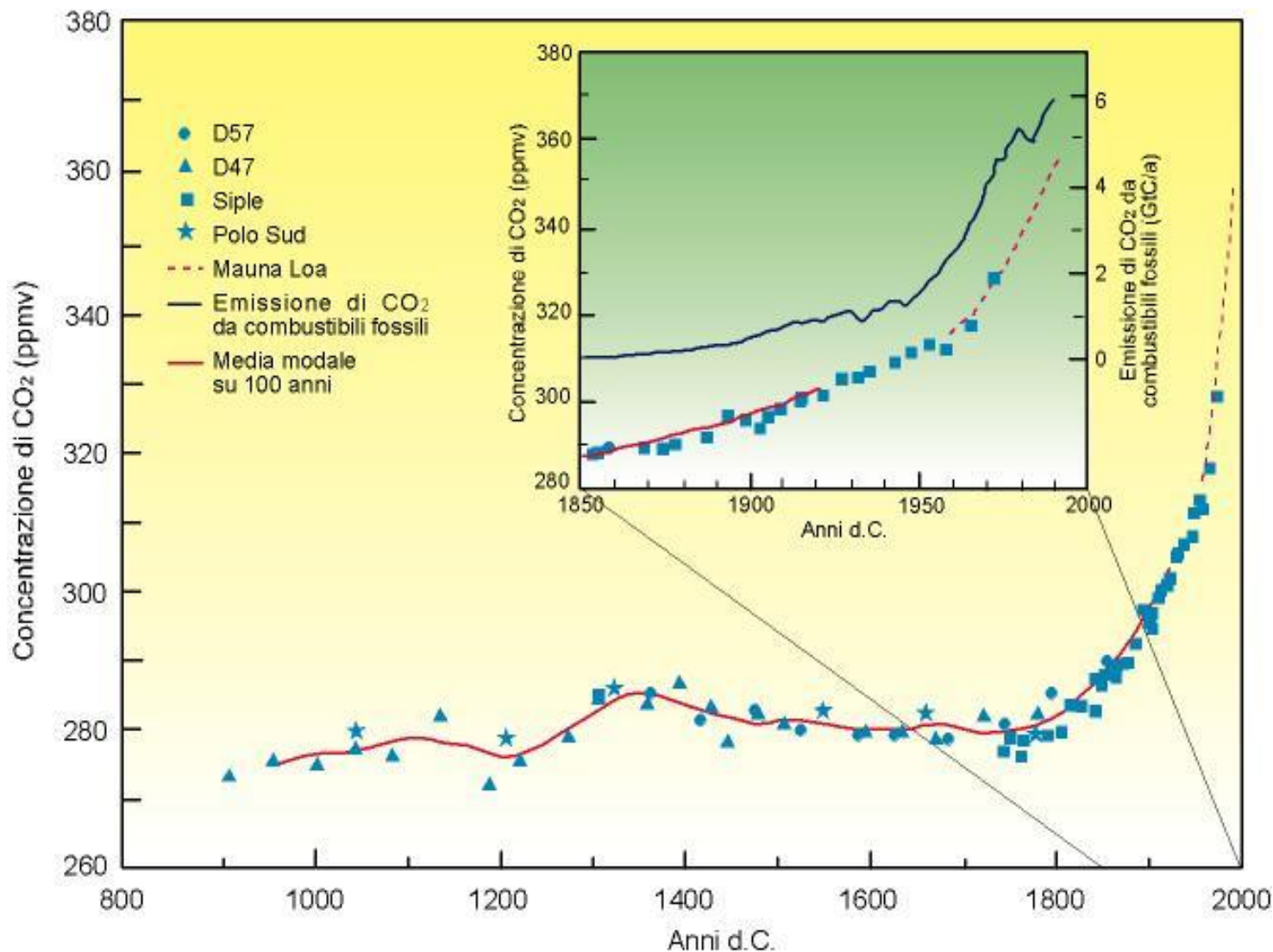
Il confine superiore oltre il quale i gas si disperdono nello spazio si trova ad una altitudine di circa 1.000 km sopra il livello del mare.

Più del 99% della massa totale dell'atmosfera è concentrata nei primi 40 km dalla superficie della Terra (il 50% nei primi 5 km).

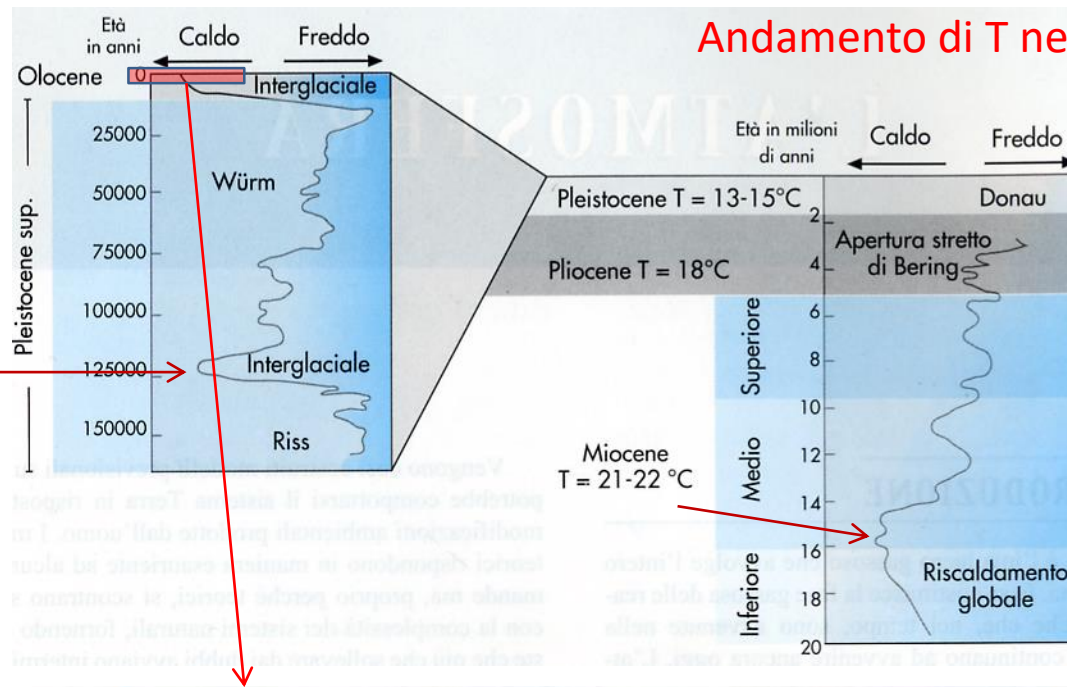
La composizione chimica dell'atmosfera è rimasta quasi costante dalla comparsa dell'uomo fino a due secoli fa, poi.....

.....emissioni di CO₂ ed altri inquinanti hanno indotto modificazioni a cui si imputano variazioni del clima.

Il biossido di carbonio si scioglie facilmente in acqua: gli oceani ne contengono enormi quantità, ma cosa provoca l'aumento di temperatura (dovuto all'effetto serra)?
Diminuisce la solubilità del gas in acqua, si libera nuovo gas nell'atmosfera e il fenomeno accelera.



Andamento di T negli ultimi 20 M di anni!

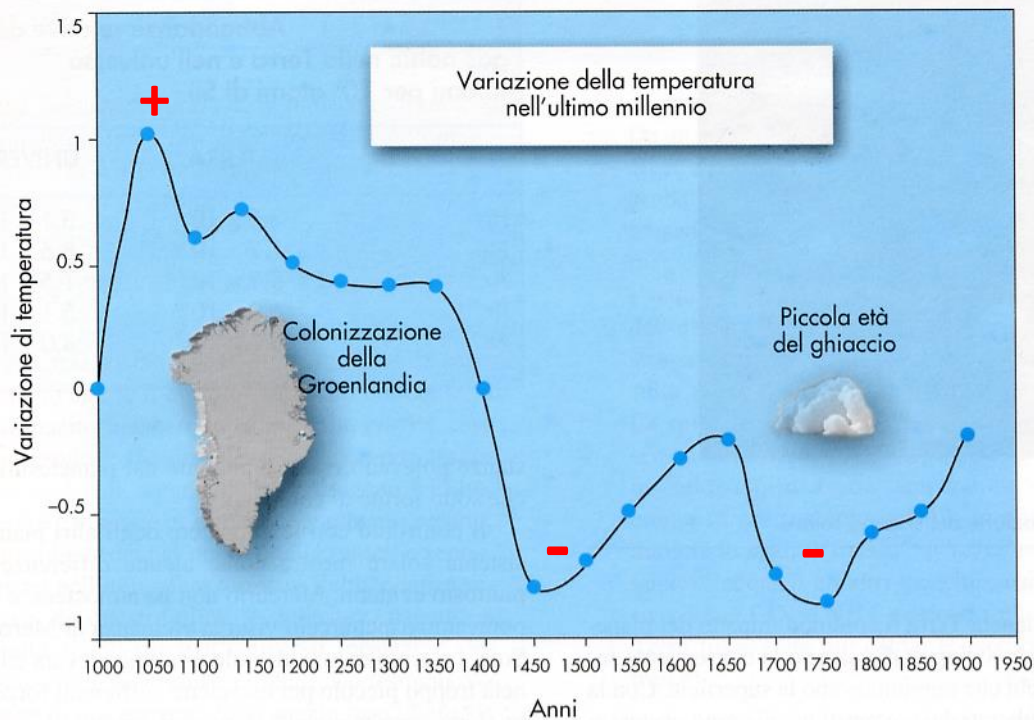


2-3°C > T attuale
(16°C)
Aumento del livello del mare
(5-7 m)

← Glaciazioni (100 k anni)
← Poli ghiacciati

↑
raffreddamento

6000 anni fa:
1.5 °C > T attuale
(16°C)



Origine dell'atmosfera

L'atmosfera primordiale della Terra (5.6-4.6 miliardi): idrogeno e gas nobili (elio, neon, argo, cripto, xeno) dispersi dal vento solare nello spazio.

Man mano che procedeva il raffreddamento della Terra, si formarono i materiali della crosta; **i vulcani liberarono gas e formarono una nuova atmosfera: CH₄, H₂, NH₃, CO₂, SO₂, H₂S, HCl e vapore acqueo («origine secondaria»)**

L'idrogeno si disperse nello spazio sfuggendo alla forza di gravità; parte del vapore acqueo condensando formò gli oceani; **le scariche elettriche dei fulmini e i raggi ultravioletti del Sole trasformarono CH₄, NH₃, CO₂, SO₂, H₂S e HCl in nuove sostanze che le piogge riversarono negli oceani.**

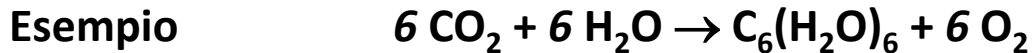
L'atmosfera terrestre si sarebbe quindi formata a partire da gas emessi dai vulcani ?

Però **la composizione dei gas vulcanici è radicalmente differente dalla composizione dell'atmosferai vulcani non emettono Ossigeno!**

Esiste la prova dell'assenza di Ossigeno durante il primo miliardo di anni di esistenza della Terra.

Come si sarebbe prodotto l'Ossigeno?

- 1) scomposizione del vapore acqueo causata dalla luce ultravioletta (fotodissociazione) che avrebbe prodotto Ossigeno e Idrogeno.**
- 2) attraverso il processo di fotosintesi, nel quale biossido di carbonio e acqua si combinano per produrre carboidrati e ossigeno:**



Approssimativamente il 99% dell'ammontare totale di ossigeno libero è stato prodotto dalla fotosintesi.

La vita stessa deve essersi originata in un ambiente estremamente ostile. Senza ossigeno, le radiazioni ultraviolette del Sole, mortali per tutte le cellule, avrebbero raggiunto la superficie della Terra in dosi letali.

Struttura dell'Atmosfera

Le caratteristiche fisiche dell'atmosfera variano con l'aumento di quota?
Diminuisce sia la **densità** che la **pressione**, mentre la **temperatura** mostra delle oscillazioni.

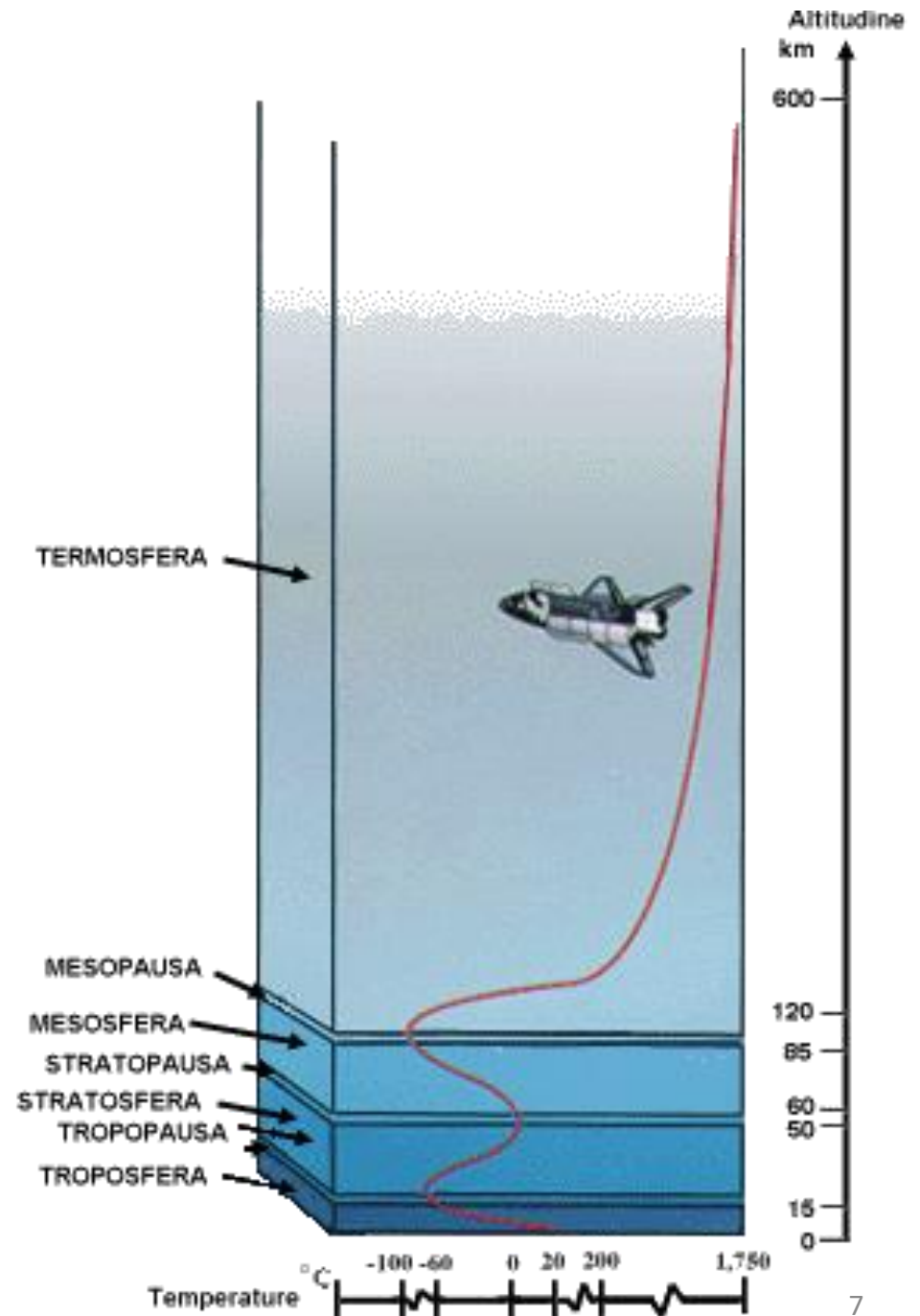
In base alle variazioni di T, viene divisa in 4 (o 5) strati: **troposfera**, **stratosfera**, **mesosfera** e **termosfera**.

La troposfera e la stratosfera sono separate dalla **tropopausa** che varia in altitudine da circa 16 km vicino all'equatore fino a 9 km vicino ai poli.

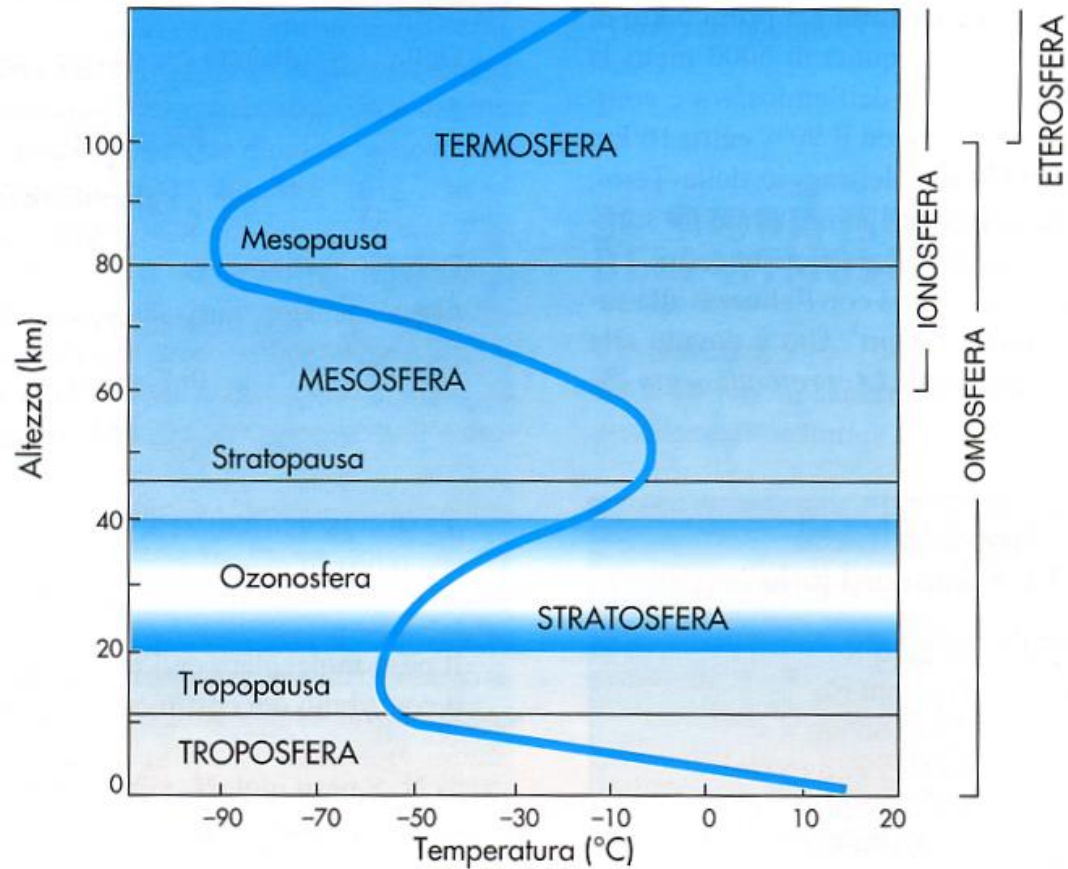
La stratosfera e la mesosfera sono separate dalla **stratopausa** che si trova a circa 50 km.

La mesosfera e la termosfera sono separate dalla **mesopausa**, a circa a 80 km di altezza.

La porzione più esterna dell'atmosfera, fino a 450-500 km, è chiamata **termosfera** che sfuma nell'**esosfera**.



Struttura dell'Atmosfera e profilo della temperatura nei primi 100 km



	Volume
0-5000 m	50 %
0-12 km	75%
0-16 km	90%

Massa atmosfera 1/280 idrosfera

densità superficiale = 0.0013 g/m³

Troposfera (def. «regione di mescolamento»)

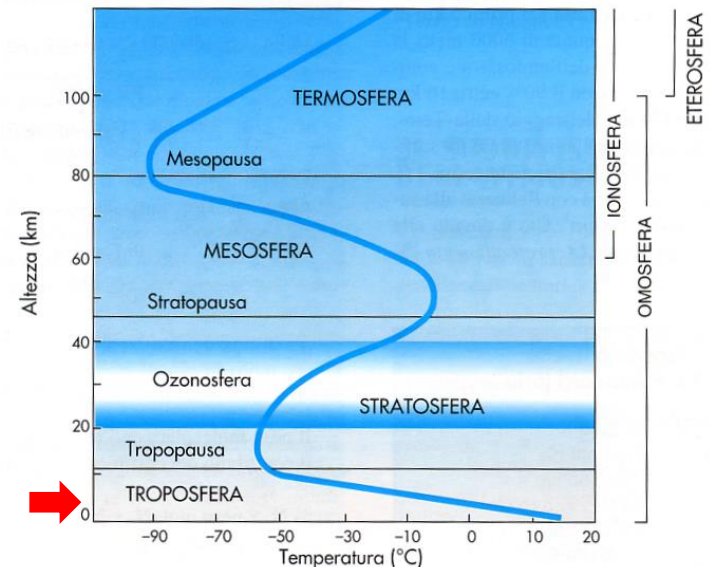
La temperatura media diminuisce verticalmente di 6 °C/km (fino a $-53/-83\text{ °C}$)

Ospita l'**80%** della massa d'aria ed il **99%** di tutto il vapore acqueo dell'atmosfera che gioca un ruolo notevole nella regolazione della temperatura dell'aria.

Vapore acqueo varia anche con la latitudine
(**max ai tropici, dove può superare il 3%**)
e diminuisce verso i poli → assorbimento radiazione

Tutti i fenomeni atmosferici avvengono all'interno della troposfera
(*Planetary Boundary Layer: 0-1000m mescolati*)

Limite superiore **varia in altezza da 8 km alle alte latitudini a 18 km sopra l'equatore e con le stagioni** (maggiore in estate e minore in inverno).



Mesosfera

Si estende circa da 50 a 80 km, è caratterizzata dalla diminuzione della temperatura fino a $-80 \div -85 \text{ °C}$ nel suo limite superiore.

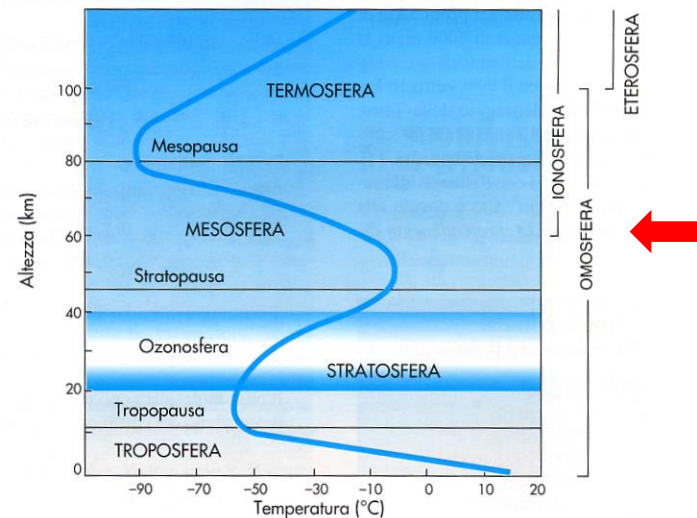
In questa regione, le concentrazioni di O_3 e vapore acqueo sono trascurabili, pertanto la temperatura è più bassa rispetto alla troposfera e alla stratosfera.

Con l'aumentare della distanza dalla superficie della Terra, l'atmosfera si arricchisce di gas leggeri.



stratificazione in base alla loro massa molecolare (forza gravitazionale)

Nella **Mesopausa** il gradiente di temperatura s'inverte nuovamente.



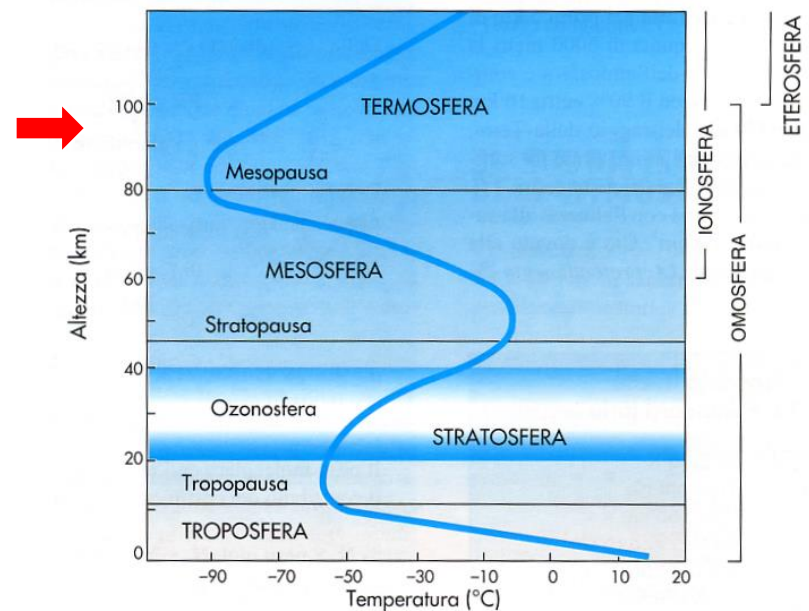
Termosfera

La temperatura generalmente aumenta con l'altitudine (≥ 1200 °C)
→ assorbimento $\lambda < 240$ nm.

A 100-200 km di altitudine, i principali componenti dell'atmosfera sono ancora N_2 e O_2 .

La termosfera con la porzione più esterna della mesosfera costituiscono la Ionosfera.

La presenza di particelle ionizzate sono molto importanti per le telecomunicazioni in quanto hanno la capacità di riflettere al suolo le onde radio provenienti dalla Terra in una direzione diversa da quella di provenienza.





La ionosfera è anche sede del fenomeno delle aurore polari.

Si formano in seguito a interazioni tra protoni ed elettroni di origine solare e i gas rarefatti (N_2 e O_2) presenti nell'atmosfera.

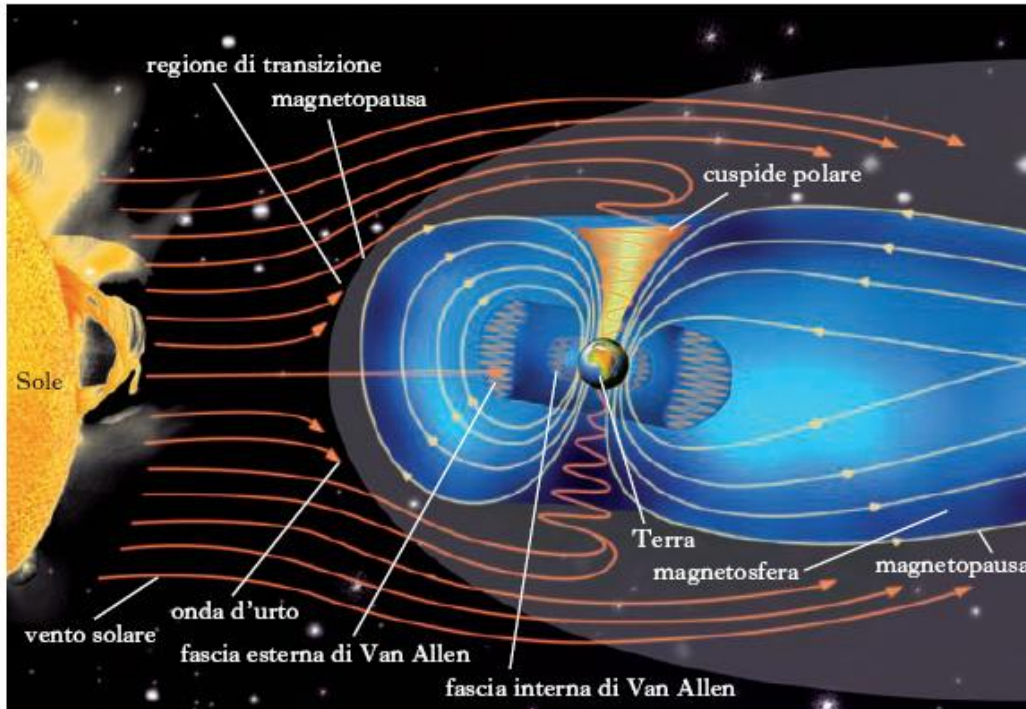
Esosfera

E' la regione più distante dalla superficie della Terra (> 550 km): il limite superiore dello strato è relativamente indefinito.

Zona di transizione tra l'atmosfera terrestre e lo spazio interplanetario

T media = 700 °C (300°C- 1.700 °C)

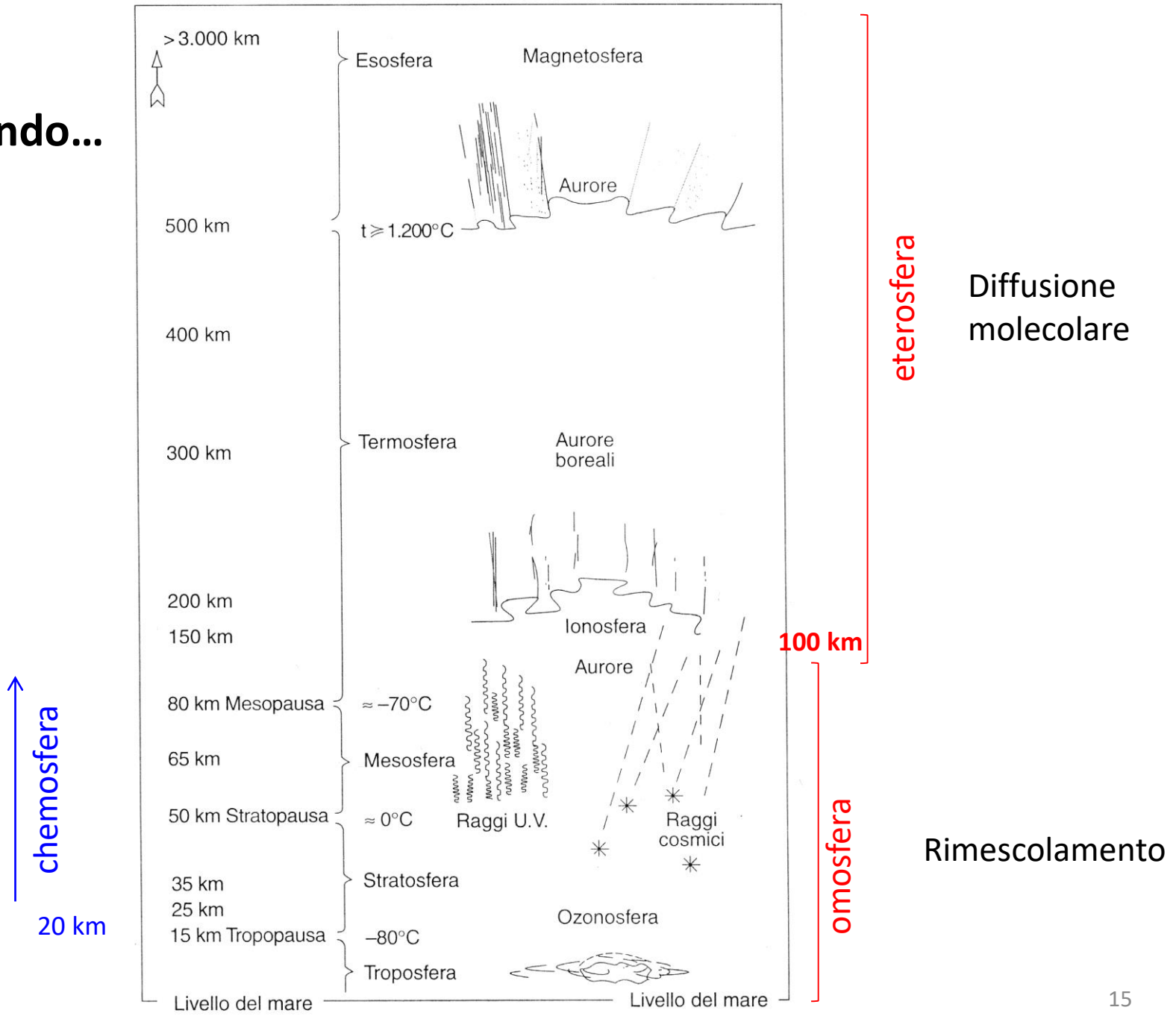
Termosfera + esosfera → alta atmosfera.



L'alta atmosfera contiene anche la **Magnetosfera**. Dalla parte del lato illuminato della Terra la magnetosfera arriva ad un'altezza di 64.000 km circa, mentre dalla parte opposta si estende a distanze considerevoli.

La magnetosfera intercetta e devia le radiazioni ionizzanti che sarebbero dannose per gli esseri viventi.

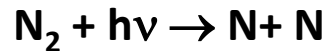
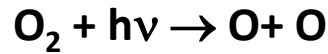
Riassumendo...



Azioni Fotochimiche nell'Alta Atmosfera

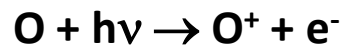
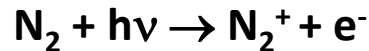
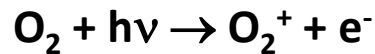
Si verificano diverse reazioni fotochimiche per effetto della radiazione solare.

Radiazioni con λ intorno ai 2445 Å provocano la dissociazione di molecole di Ossigeno e Azoto secondo le reazioni:



è stimato che a 400 km di altezza il 25% delle molecole di N_2 sia dissociato.

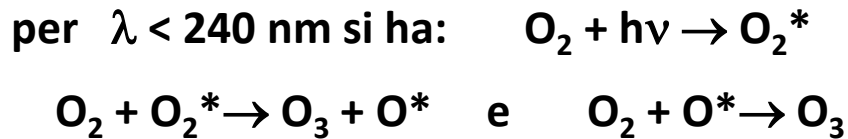
Mentre radiazioni con λ 585 e 1012 Å provocano la ionizzazione degli stessi elementi secondo le reazioni



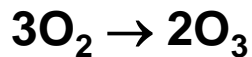
reazioni di questo tipo sono responsabili della presenza delle zone ad alta concentrazione di ioni che costituiscono la Ionosfera

Le reazioni fotochimiche più importanti sono quelle che danno luogo alla formazione e dissociazione dell'ozono (O_3).

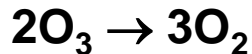
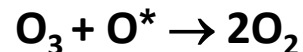
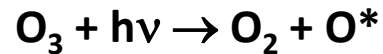
Si origina da molecole di ossigeno biatomico (l'ossigeno "normale") mediante *fotolisi*, scissione operata da radiazioni ultraviolette, seguita dalla ricombinazione di ossigeno atomico (O) con ossigeno molecolare (O_2).



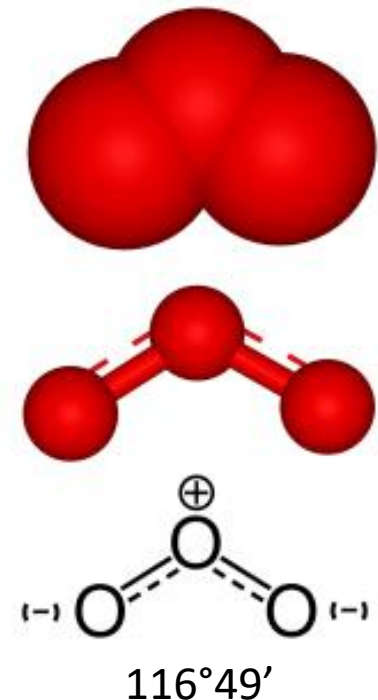
dove con O^* si indica un atomo eccitato



viceversa, per radiazioni dal visibile all'UV si ha la distruzione:



Nell'ozonosfera è raggiunta una situazione di **equilibrio fotochimico**.



L'OZONO si può formare anche in seguito al passaggio di una scarica elettrica attraverso l'ossigeno gassoso

- densità 2,5 volte O₂.
- T condensazione -112 °C (liquido blu)
- T solidificazione -193°C.
- Potente agente ossidante.
- Altamente esplosivo (gas o liquido concentrato).
- Sintetizzato dall'O₂ per scariche elettriche.

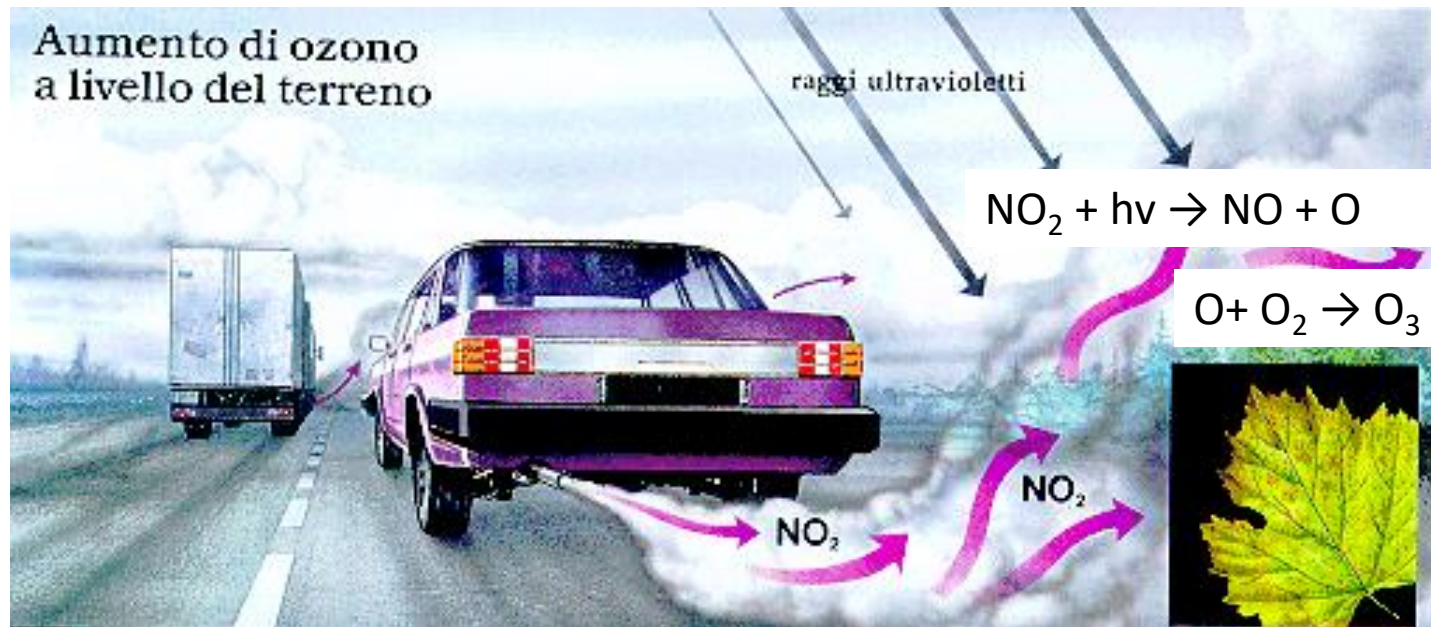
La maggior parte dell'ozono è concentrato nella stratosfera, a circa 20-45 km di altezza. Perché?

In questa regione, l'ozono si comporta come uno scudo a protezione della superficie della Terra in quanto assorbe le radiazioni ultraviolette nocive (UV-B tra 200 e 320 nm), ma è anche causa della sua distruzione!

In base al luogo in cui si trova, l'O₃ può proteggere o danneggiare la vita sulla Terra.

A contatto con la superficie del pianeta l'ozono è un pericoloso inquinante che causa danni ai tessuti degli animali e delle piante.

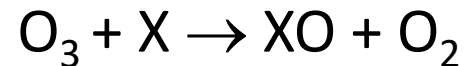
Il NO₂ della combustione con forte irraggiamento solare produce NO che produce O libero e, combinandosi con O₂, da O₃.



NO₂ e O₃ sono tossici per l'uomo e la vegetazione!

L'ozono è una molecola altamente instabile che rapidamente cede la sua molecola extra di ossigeno a molte specie di radicali liberi come azoto, idrogeno, bromo, e cloro.

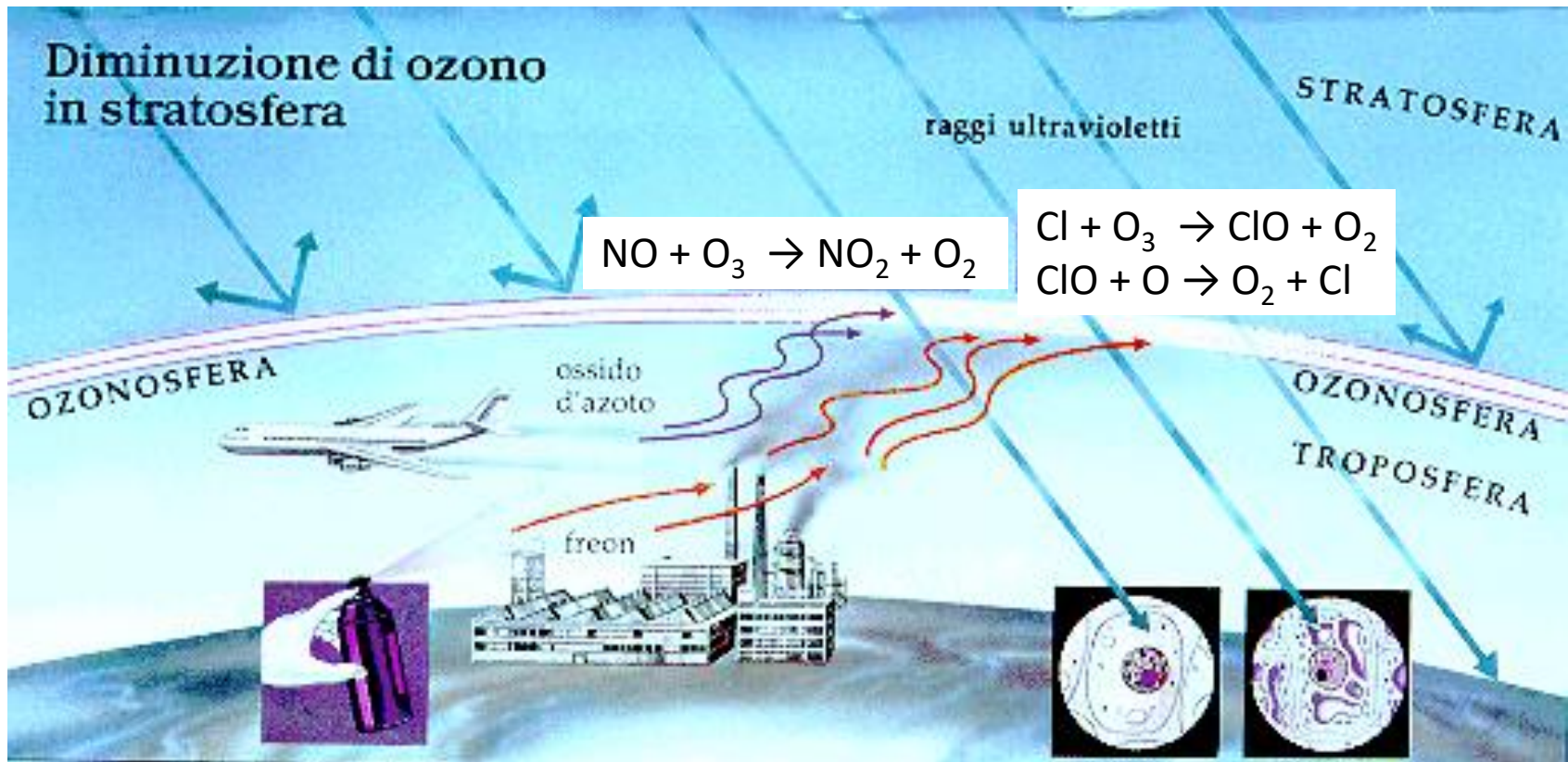
Questi composti si trovano nella stratosfera rilasciati da sorgenti come suolo, vapore acqueo e oceani:



dove X può essere O, NO, OH, Br o Cl.

Il cloro, rilasciato dai **CFC (clorofluorocarburi)**, e il bromo sono due elementi presenti in prodotti d'uso comune



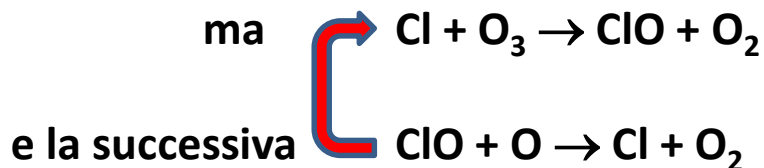
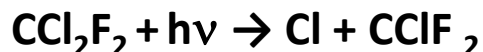


Vicino alla superficie della Terra, i CFC sono relativamente innocui e chimicamente inerti, ma sono virtualmente indistruttibili; non sono solubili in acqua e non possono essere eliminati dalla pioggia.

I CFC rimangono nella troposfera per più di 40 anni prima che si completi la loro lenta migrazione nella stratosfera.

Anche bloccando la loro produzione oggi, purtroppo non potremo impedire che continuino a distruggere l'ozono per i prossimi anni.

Nella stratosfera, l'alta energia delle radiazioni UV spezza le molecole di CFC attraverso una reazione di fotodissociazione, rilasciando Cloro:



L'atomo di Cloro rigenerato è quindi libero di iniziare un nuovo ciclo che si ripete quasi indefinitamente.

Questa distruttiva catena di reazioni può essere limitata soltanto dalla quantità di Cloro disponibile per attivare il processo.

La maggior parte del Cloro nell'atmosfera si è originato dai prodotti chimici realizzati dall'uomo.

Composizione dell'atmosfera

Composizione media	
Componenti	Concentrazione (%)
Azoto (N ₂)	78.1
Ossigeno (O ₂)	20.9
Argon (Ar)	0.9
Altri	0.1

Elementi minori in rapporto fisso	
Componenti	Concentrazione (ppm V)
Elio (He)	5.24
Neon (Ne)	18.18
Argon (Ar)	9340
Kripton (Kr)	1.14
Xenon (Xe)	0.087

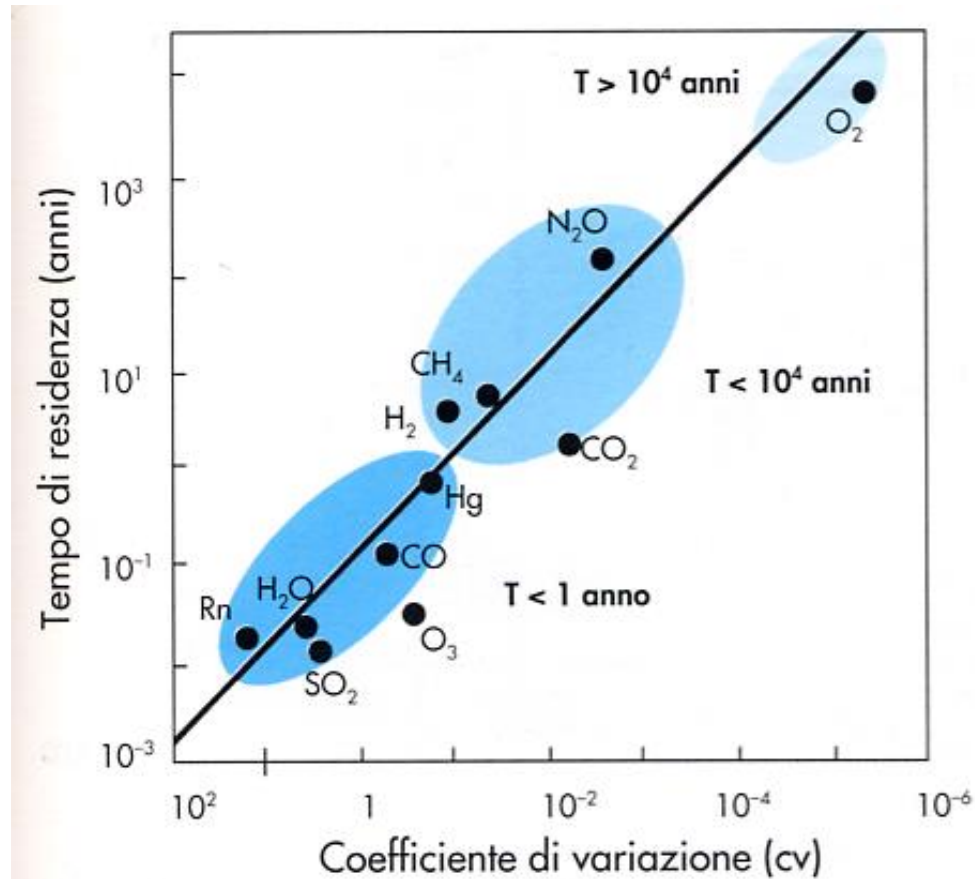
H₂O, sotto forma di vapore (variabile con T, Lat, e H) e CO₂ rappresentano una piccolissima percentuale, ma la loro importanza, è molto superiore alla limitata quantità percentuale.

Componenti dell'atmosfera in quantità variabile

	Concentrazione %	Concentrazione ppmV	Cause della variazione
Vapore acqueo	0-4	-----	Temperatura; Latitudine; Altitudine
Anidride carbonica	0.037	370	Processi di combustione; Fotosintesi; Respirazione; Attività vulcanica
Metano	17×10^{-5}	1.7	Combustione biomassa, allevamenti, discariche, risaie
Ossidi di azoto	3×10^{-5}	0.3	Attività antropiche
Ozono	4×10^{-6}	0.04	Aumento con la quota nella stratosfera, attività antropiche nella troposfera
Radon	$5-10^*$		Prodotto dal decadimento radioattivo di U e Th, diminuisce con la quota; $t_{\frac{1}{2}} = 3.8$ giorni
Materiale particolato	1×10^{-6}	0.01	Alterazione delle rocce, attività vulcanica, attività antropica
CFC	1×10^{-8}	0.0001	Attività antropica
Monossido di carbonio	$4 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$	0.04 - 0.200	Processi incompleti di combustione
Anidride solforosa e solforica	2×10^{-8}	0.0002	Combustione di prodotti contenenti zolfo; Emissioni vulcaniche
Acido solfidrico	2×10^{-8}	0.0002	Decomposizione sostanza organica; Emissioni vulcaniche
Ammoniaca	1×10^{-6}	0.01	Decomposizione sostanza organica
Aerosol	Variabili		Cause sia naturali che antropiche

*La concentrazione del radon è espressa in Bq/m³

Variabilità di concentrazione in relazione al tempo di residenza



I gas con breve tempo di residenza rispetto ai processi di mescolamento atmosferici sono i più variabili (es. H_2O = ca. 10 gg.)

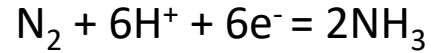
L' Azoto (N₂)

Contenuto di N in diversi comparti amb.

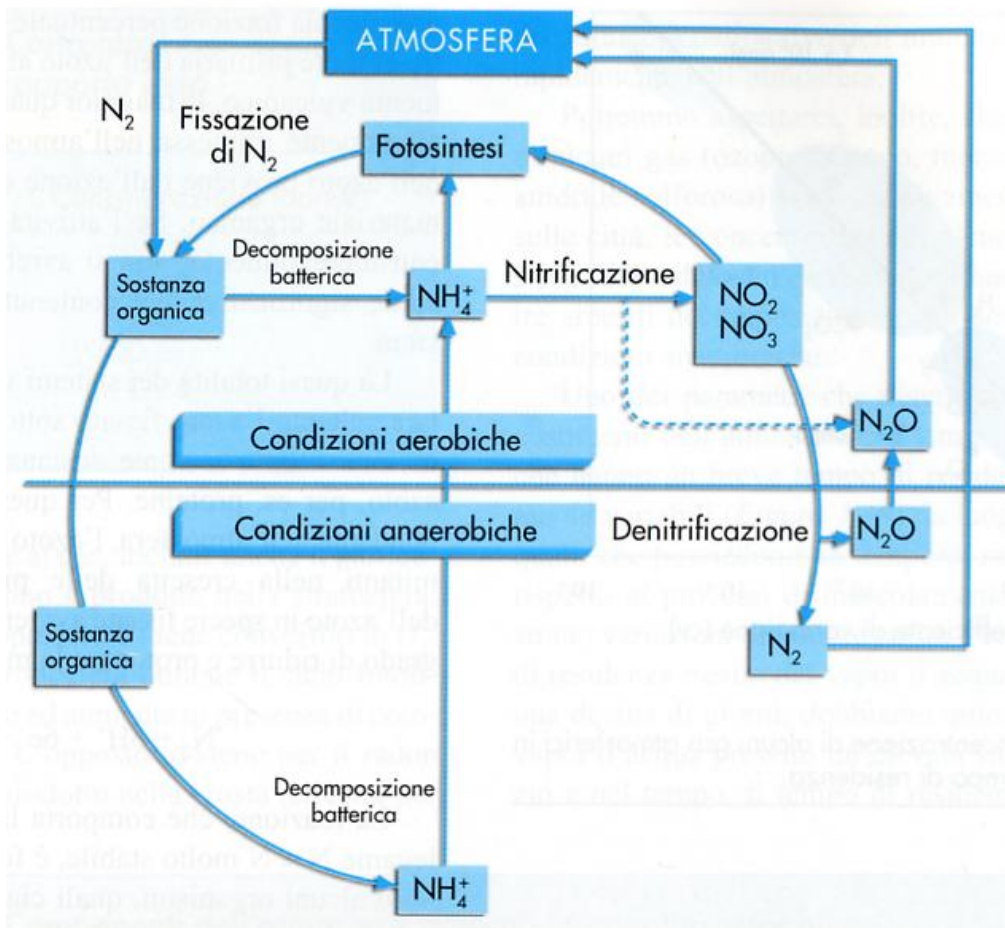
	g x 10 ²⁰	(%)
Atmosfera	38.6	87.1
Idrosfera	0.3	0.7
Rocce sedimentarie	5.2	11.7
Rocce ignee e metam.	0.2	0.5
Totale	44.3	100

- Geo-biochimicamente inerte
- Immagazzinato nel mantello (97% del pianeta)
- Fonte primaria: degassamento vulcanico
- Fonte attuale per l'atmosfera: attività batterica di degradazione della sostanza organica (ciclo dell'N₂)
- Assorbito dagli organismi solo in forma di ammoniacale, ione nitrato o sost. organica (es. proteine) → elemento limitante per i vegetali

Alcuni organismi (es. cianobatteri) convertono l' N₂ in specie assimilabili:



Processi naturali, quali scariche elettriche dei fulmini o l'azione dei raggi solari, possono procedere alla conversione in ammoniaca in quantità ridotte.



Ridotta è pure la quantità di N₂ fissata da batteri e piante per cui il turnover è ridotto ed il tempo di residenza lungo (>10⁴ anni)

L' Ossigeno (O₂)

Elemento più abbondante negli oceani e nella crosta, il secondo nell'atmosfera.

Elevata mobilità nel sistema idrosfera-atmosfera-biosfera (es. H₂O, CO₂, O₂, composti organici)

Atmosfera primordiale: CO₂, CH₄, NH₃, H₂



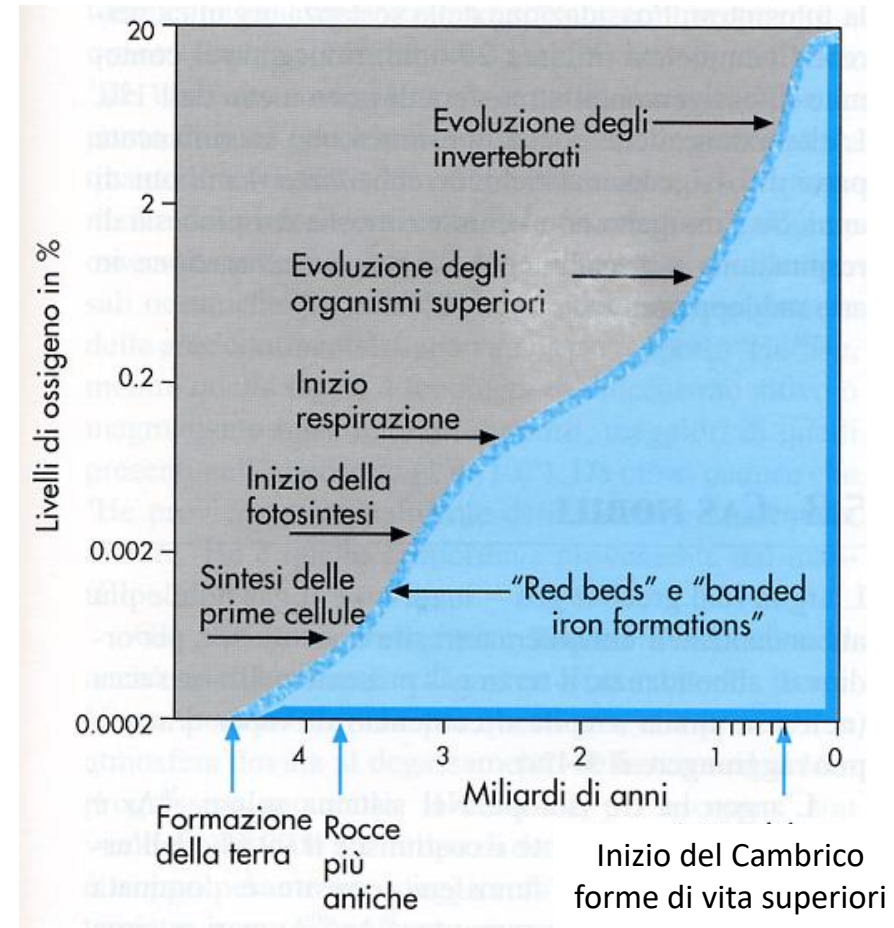
Reazioni di fotolisi (UV) come unica fonte di O₂ molecolare :



3,5 Miliardi di anni fa, la fotosintesi:



e poi...



Evoluzione dell'ossigeno sulla Terra

L' Ossigeno (O₂)

...l'ossidazione delle rocce (*Red beds*) e...
... la respirazione (2,7 Md anni fa):



ad opera di batteri autotrofi con conseguente guadagno di energia!

Circa 1 Md di anni fa, l'O₂ comincia ad accumularsi in aria per la saturazione delle rocce e per prevalenza della fotosintesi sulla respirazione.

...ed il Carbonio si accumula per seppellimento della sostanza organica nei sedimenti!

Cambriano : O₂ sufficiente per gli invertebrati → formazione stratosfera (strato di O₃)
(541-485 Ma)



protezione raggi UV sviluppo → flora terrestre (*Silurico*, 400 Ma)



riduzione effetto serra → glaciazioni *Permo-Carbonifere* (250-350 Ma)

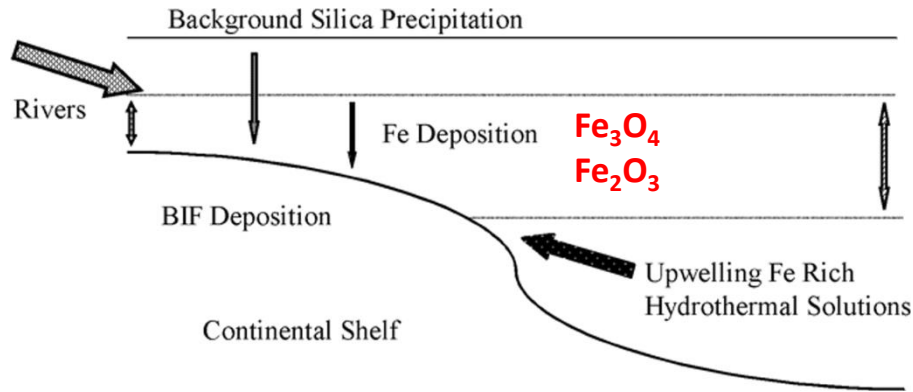
Composizione dell'atmosfera



Banded Iron Formations

O₂ in atmosfera = fotosintesi – (respirazione + ossidazione sost. organica)

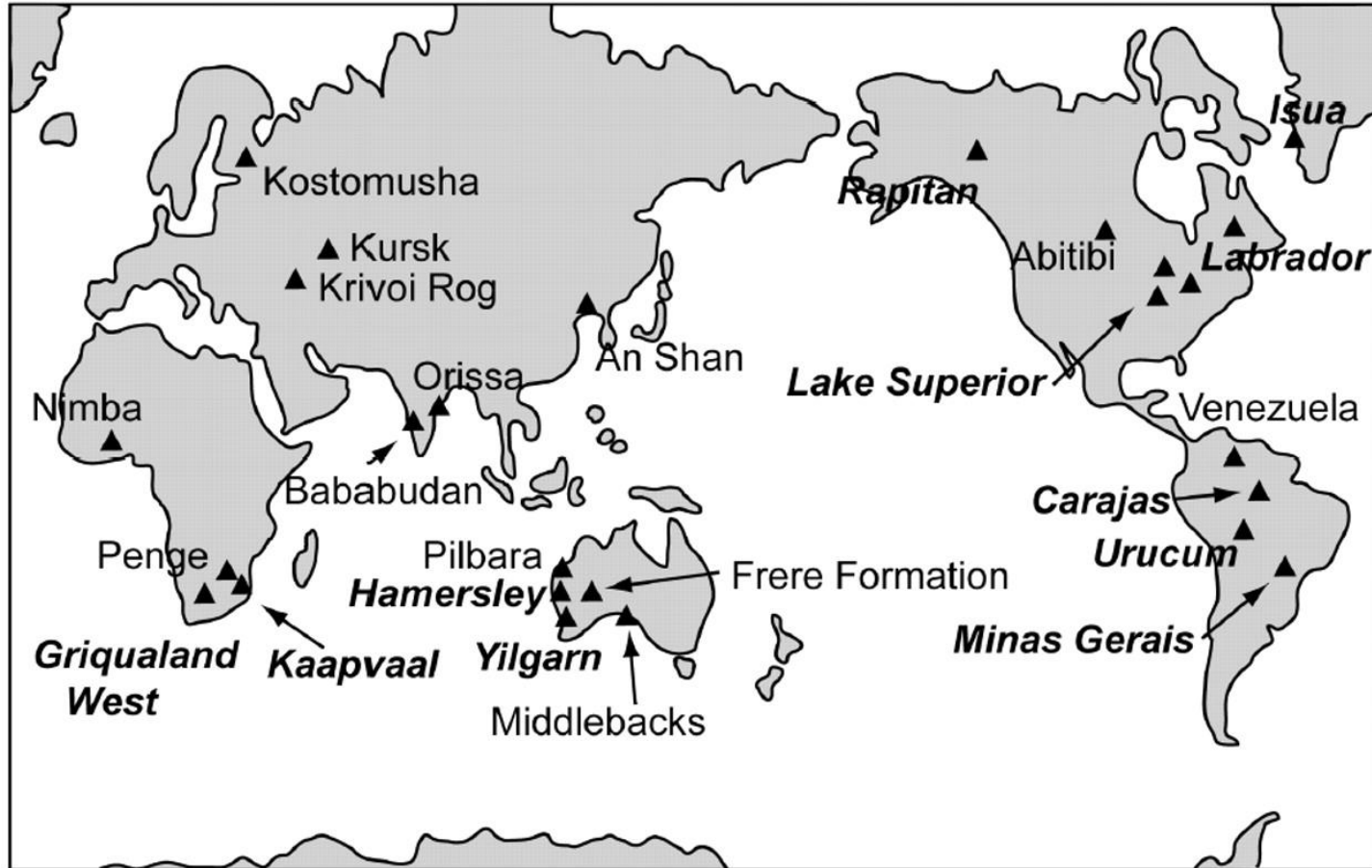
L' Ossigeno (O₂)



Composizione dell'atmosfera



Banded Iron Formations



Gas nobili

TABELLA 1.7 Concentrazioni ed abbondanze isotopiche dei gas nobili

Gas	Concentrazione (ppmV)	Isotopi	Abbondanze (%)
Elio	5.24	^3He	1.4×10^{-4}
		^4He	circa 100
Neon	18.18	^{20}Ne	90.5
		^{21}Ne	0.26
		^{22}Ne	9.23
Argon	9340	^{36}Ar	0.337
		^{38}Ar	0.063
		^{40}Ar	99.6
Krypton	1.14	^{78}Kr	0.354
		^{80}Kr	2.27
		^{82}Kr	11.56
		^{83}Kr	11.55
		^{84}Kr	56.90
		^{86}Kr	17.37
Xenon	0.087	^{124}Xe	0.096
		^{126}Xe	0.090
		^{128}Xe	1.919
		^{129}Xe	26.44
		^{130}Xe	4.08
		^{131}Xe	21.18
		^{132}Xe	26.89
		^{134}Xe	10.44
		^{136}Xe	8.87

Argon: è il più abbondante! ^{36}Ar al 99.6% nell'atmosfera solare, in quella terrestre ^{40}Ar ($^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar} \approx 1/300$) che deriva dal degassamento terrestre per decadimento di ^{40}K

Da stime, la quantità di ^{40}Ar prodotta dovrebbe essere il doppio di quella presente in atmosfera quindi buona parte permane ancora nel mantello

Elio: prodotto nella litosfera dal decadimento radioattivo di ^{232}Th , ^{235}U e ^{238}U ; diversamente da Ar sfugge nello spazio.

^3He (raro) ma tracciante del degassamento del mantello terrestre (dorsali) mentre ^4He più caratterizzante del vulcanismo continentale

Umidità

Ampio intervallo di variabilità (fino al 4%) del vapor d'acqua

Processi di evaporazione e traspirazione delle piante responsabili della presenza in atmosfera

Si misura con gli **igrometri** in: **g/l**, **mmHg** (pressione parziale di vapor d'acqua) o **umidità relativa** (% quantità esistente sulla quantità alla saturazione per una determinata temperatura)

La pressione di vapor saturo dell'acqua a 20°C è pari a 17.5 mmHg

Applicando $PV = RT \times g/M \rightarrow 0.017 \text{ g H}_2\text{O}$



Inquinanti in atmosfera

L'inquinamento atmosferico è definito dal art. 280, D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152 come:

“Ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell’aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell’aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell’uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell’ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati”.

Inquinanti in atmosfera

Contaminante:

sostanza immessa in atmosfera che ne cambia la composizione senza produrre effetti nocivi

Inquinante:

sostanza immessa in atmosfera in grado di produrre effetti nocivi sugli organismi viventi ed ambiente

Primario:

quando immesso direttamente dal processo che lo ha prodotto (es. ossidi di azoto, monossido di carbonio, ossidi di zolfo, benzene, idrocarburi incombusti, polveri)

Secondario:

se ha origine da processi di trasformazione degli inquinanti primari cioè reazioni che producono sostanze gassose e particellari

Una ulteriore classificazione è basata sull'origine dell'**inquinamento atmosferico**, che può essere naturale oppure antropica:

Origine naturale:

- eruzioni vulcaniche;
- incendi della vegetazione;
- decomposizione di sostanze organiche.

Origine antropica:

- traffico autoveicolare;
- attività industriali: impianti petrolchimici e siderurgici, raffinerie di petrolio;
- cokerie, cementifici, concerie;
- attività industriali per la produzione di energia: centrali termoelettriche;
- impianti di trattamento dei rifiuti: inceneritori (termovalorizzatori);
- allevamenti zootecnici intensivi;
- impianti termici: processi di combustione per la produzione di calore;
- attività nucleare: emissione di polveri e gas radioattivi;
- attività agricole: spargimento di pesticidi e fertilizzanti chimici.

I PRINCIPALI INQUINANTI ATMOSFERICI

<i>sostanza</i>	<i>formula</i>	<i>fonte</i>	<i>effetti</i>
monossido di carbonio	CO	combustioni in presenza di insufficiente quantità di ossigeno (motori a benzina)	riduce la capacità di emoglobina di trasportare l'ossigeno
biossido di carbonio	CO ₂	combustione di combustibili fossili e di sostanze organiche; decomposizione di sostanze organiche; incendi.	riscaldamento dell'atmosfera (effetto serra)
ossidi di azoto	NO, NO ₂	uso di combustibili fossili; combustione di sostanze organiche	danni alle vie respiratorie; piogge acide; contribuiscono alla distruzione dell'ozono della stratosfera
protossido di azoto	N ₂ O	fertilizzanti usati in agricoltura; combustione di sostanze organiche	riscaldamento dell'atmosfera (effetto serra)
biossido di zolfo	SO ₂	combustione di combustibili fossili; processi di lavorazione dei metalli	danni alle vie respiratorie; componente dello smog invernale; piogge acide
metano	CH ₄	decomposizione di sostanze organiche; allevamenti di bestiame	riscaldamento dell'atmosfera (effetto serra); contribuisce alla distruzione dell'ozono della stratosfera
piombo	Pb	motori a benzina con antidetonanti a base di piombo; processi industriali	saturnismo
clorofluorocarburi	CFC	bombolette spray; fluidi refrigeranti; produzione di alcune materie plastiche	distruzione dello strato di ozono protettivo della stratosfera
particelle sospese		combustioni; processi industriali	danni alle vie respiratorie; componenti dello smog
idrocarburi		combustioni incomplete; evaporazione di idrocarburi	smog fotochimico

Ossidi d'Azoto – 1/4

$N_2 \approx 80 \%$

Forme ossidate: N_2O (+1), NO (+2), NO_2 (+4), HNO_3 (+5)

Forma ridotta: NH_3 (-3)

Ossido nitroso (N_2O), il più abbondante (ca. 300 ppbV), è un gas incolore prodotto dall'attività batterica (processo di denitrificazione)

NO_x derivano da processi naturali come da quelli antropici (combustione)

NO scariche elettriche in atmosfera

NO_2 per reazione del NO con l'ozono troposferico

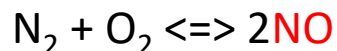
HNO_3 $OH^* + NO_2 \Rightarrow HNO_3$

Solubile è rimosso dalle gocce d'acqua oppure, se presente NH_3 in atmosfera, come nitrato d'ammonio (NH_4NO_3) in particelle

Ossidi d'Azoto - 2/4

NH_3 la base più importante derivante da:

- decomposizione della sostanza organica
- fertilizzanti ammoniacali
- emissioni industriali



Poco reattivi a T ambiente ma reazione endotermica ad alte T (700-800 °C) in molti processi di combustione e produce importanti quantità di NO; con il raffreddamento si torna ai composti di partenza!

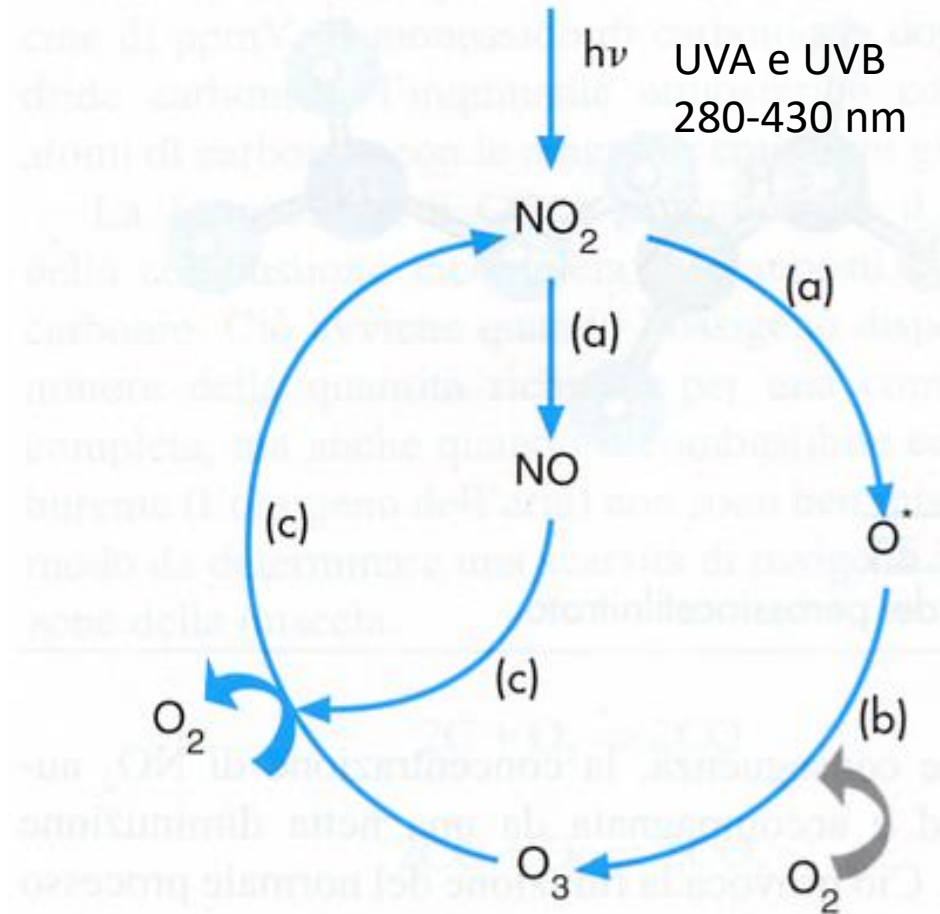
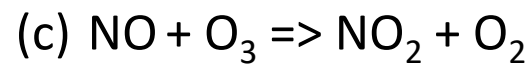
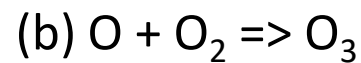
Inoltre...



L'ossidazione di NO è dipendente dalla sua concentrazione che si diluisce dopo la sua immissione in atmosfera (solo un 10% è ossidato a NO_2)

Ossidi d'Azoto - 3/4

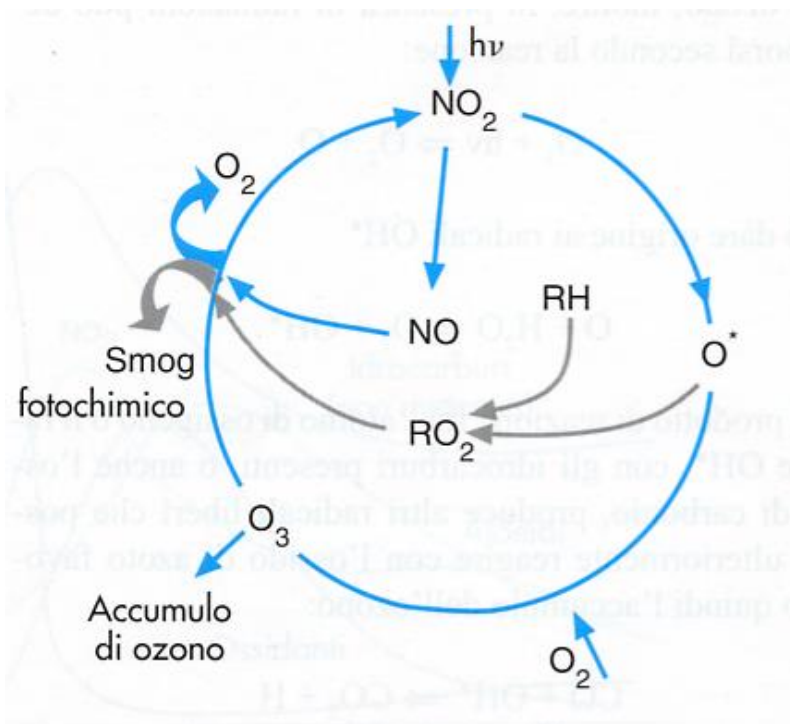
Cosa succede dell' NO_2 ?



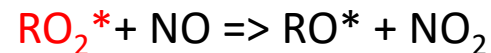
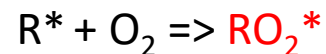
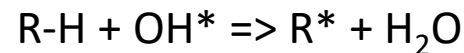
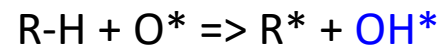
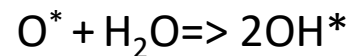
Azione della radiazione solare sugli ossidi di N
(**ciclo fotolitico**)

Ossidi d'Azoto - 4/4

Composti organici volatili (VOC) determinano un aumento di Ozono nella troposfera e la formazione di composti tossici



Dalla fotolisi del NO_2 , l' O^* reagisce attaccando molecole di idrocarburi volatili (R-H) per produrre radicali liberi (R^*), il radicale ossidrilico (OH^*) e il radicale libero perossido (RO_2^*)



In sintesi, NO_2 aumenta con diminuzione di NO



ridotta eliminazione di Ozono

Azione della radiazione solare sugli ossidi di N (**ciclo fotochimico in presenza di idrocarburi**)

Smog = smoke + fog

La miscela di nebbia e alcuni inquinanti atmosferici primari con forte riduzione di visibilità

Smog classico: si sviluppa nei mesi invernali, favorito dall'inversione termica, caratterizzati da basse temperature (al mattino) e bassa insolazione, stabilità dell'aria e contributo di prodotti derivanti dalla combustione (ossidi di S e particolato); ristagno nella bassa troposfera dei prodotto di combustione; è riducente.



Londra

Smog = *smoke* + *fog*

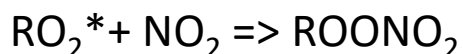
Smog fotochimico (di natura ossidante): miscela di prodotti risultanti da reazioni chimiche complesse in cui la radiazione solare interagisce con ossidi di N e idrocarburi presenti in aria con produzione anche di ozono; si verifica nelle ore diurne e nei mesi a maggior insolazione e con scarso rimescolamento



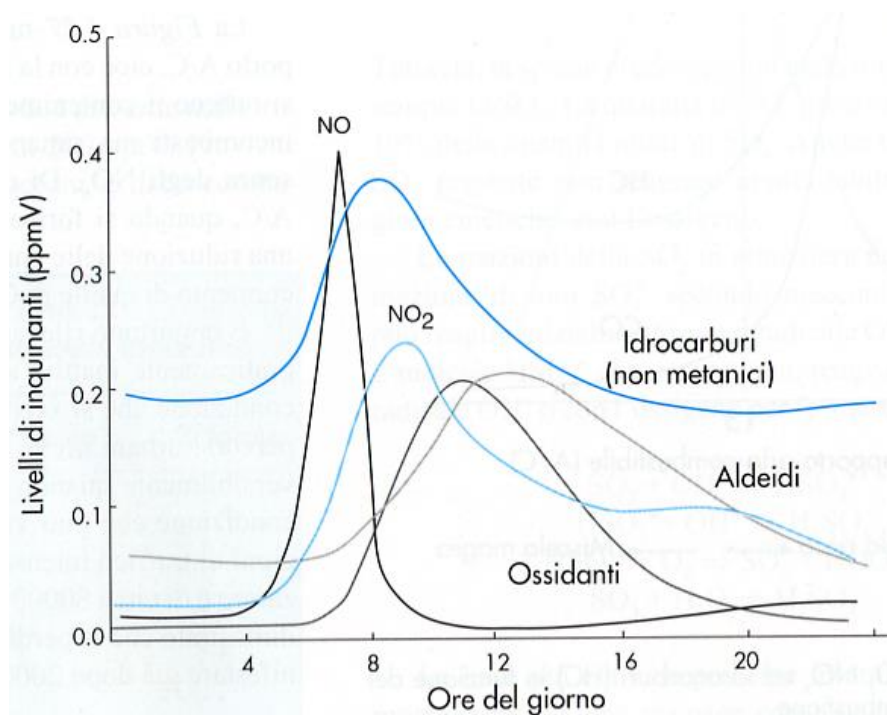
SMOG fotochimico

La miscela derivante dall'iterazione degli idrocarburi con il ciclo fotolitico di NO_2

I radicali liberi (tipo RO_2^*) possono reagire con altri gruppi quali NO , NO_2 , O_2 , O_3



Formando composti (es. perossiacetilnitrati) tossici per la vegetazione anche a concentrazioni basse (inquinanti secondari).



In città, durante la giornata, la concentrazione del NO_2 segue un andamento regolato dalla luce solare e dal traffico!

Ossido di Carbonio – 1/3

Quanto? CO = 40-200 ppbV nella troposfera (non inquinata), con concentrazioni più elevate nell'emisfero nord e nelle aree urbane (decine di ppm!!)

Da dove? ossidazione fotochimica CH₄ e.....



Ossido di Carbonio – 2/3

Il **CO**, dopo la **CO₂**, l'inquinante atmosferico del carbonio con le maggiori emissioni globali

E' il risultato della combustione incompleta di composti contenenti Carbonio.

$2C + O_2 \Rightarrow 2CO$ più veloce di 10 x → CO sempre presente!

$2CO + O_2 \Rightarrow 2CO_2$

CO non si accumula in atmosfera ma viene rimosso in poche settimane o mesi attraverso l'ossidazione in aria a **CO₂**:

$CO + 1/2O_2 \Rightarrow CO_2$

$CO + OH \Rightarrow CO_2 + H$

Funghi e batteri nel suolo possono convertire CO in **CO₂**

Ossido di Carbonio – 3/3

Il CO atmosferico è tossico e provoca la morte ad elevate concentrazioni.

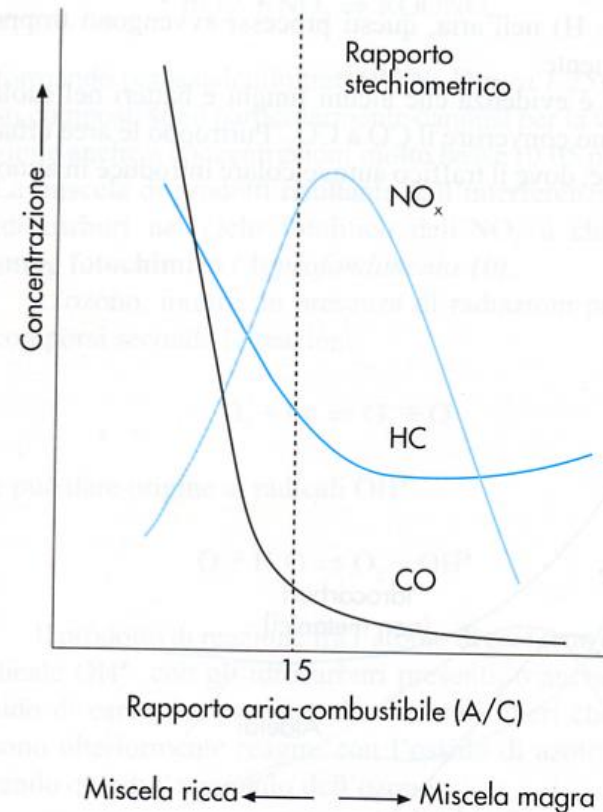
A basse concentrazioni ? danni al sistema nervoso, cardio-circolatorio e cardio-vascolare.

La tossicità è data dalla sua efficacia capacità di legarsi all'emoglobina (Hb) nei globuli rossi, proteina con cui viene trasportato l'O₂ dai polmoni alle cellule.

$Hb + CO = COHb$ carbosiemoglobina



riduzione del trasporto di O₂



Impatto ambientale dei carburanti emessi dagli autoveicoli

Composti dello Zolfo – 1/5

Ossidi (SO_x , SO_2 e SO_3)

Idrogeno solforato (H_2S)

Dimetilsolfuro ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$)

Solfuro di carbonio (CS_2)

Solfuro di carbonile (COS)

Emissioni naturali (2/3): vulcani, degradazione sostanza organica, incendi boschivi... quindi estese a tutto il pianeta

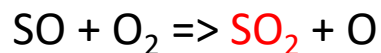
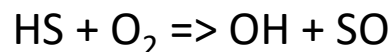
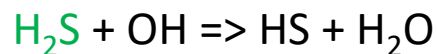
Emissioni antropiche (1/3): combustione del carbone (50%) e di olii combustibili (25%) sono fonti principali di inquinamento...ma in aree ristrette!

Principali fonti di inquinamento da SO_x e stima delle emissioni		
fonte	10^6t/anno	(%)
Trasporti	0.8	2.4
Combustione	24.4	73.5
Processi industriali	7.3	22.0
Smaltimento rifiuti	0.1	0.3
Varie	0.6	1.8
Totale	33.2	100

Composti dello Zolfo – 2/5

Idrogeno solforato (H₂S) o acido solfidrico

Odora di uova marce (anche per < 1 ppm), emesso dalle manifestazioni vulcaniche e dalla decomposizione della sostanza organica in condizioni riducenti. E' ossidato a SO₂:



Solfuro di carbonile (O=C=S)

Presente nella troposfera (500 pptV) e proveniente dall'ossidazione del solfuro di carbonio (CS₂), dagli oceani e dalla combustione della biomassa.

E' il più abbondante gas dello S in atmosfera per effetto del tempo di residenza lungo e scarsa reattività.

Composti dello Zolfo – 3/5

Dimetilsolfuro ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$)

Deriva dalla decomposizione del **dimetil-solfonioproponiato** prodotto dagli organismi marini (batteri) → «odore di mare»

Concentrazione decresce dalla superficie degli oceani (100 ppt) alla troposfera (pochi pptV)

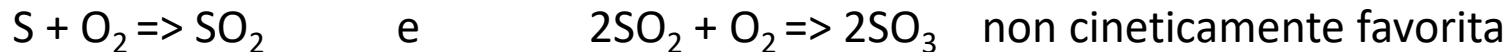
Rimosso per azione dei radicali OH^* , con tenori massimi durante la notte.

L'ossidazione del $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ determina la formazione di particelle di solfato che si depositano con le precipitazioni.

Composti dello Zolfo – 4/5

Ossidi di zolfo (SO_x)

Inquinanti primari prodotti dalla combustione di materiali vari contenenti S:



SO_2 : 20 pptV – ppbV nell'aria non inquinata

fino a qualche centinaia di ppbV in aree urbane ed in prossimità di aree industriali.

E' la forma gassosa predominante!

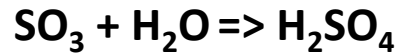
SO_3 : non supera il 10% del totale di SO_x .

Concentrazioni basse per rimozione, in presenza di umidità, come ione solfato o solfato d'ammonio, $(NH_4)_2SO_4$, per la presenza di ammoniaca in atmosfera.

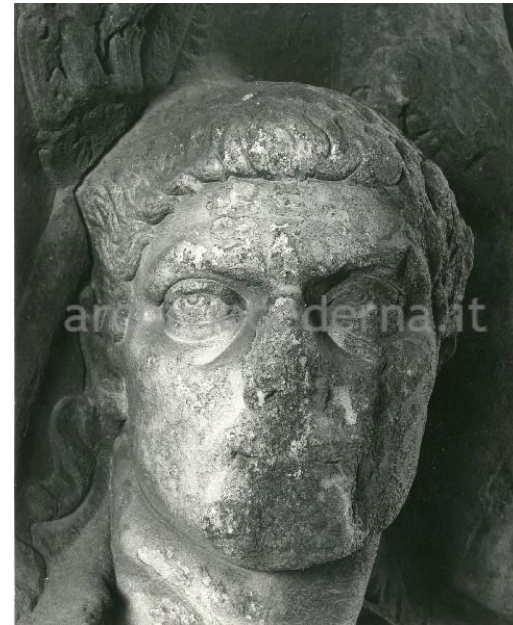
Composti dello Zolfo – 5/5

Ossidi di zolfo (SO_3)

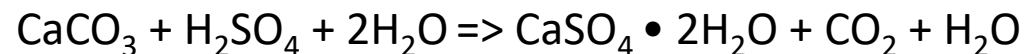
Azione irritante dell'apparato respiratorio ($> 0.1 \text{ ppmV}$)



Danni acuti (necrosi) e cronici (ingiallimento foglie) nelle piante.



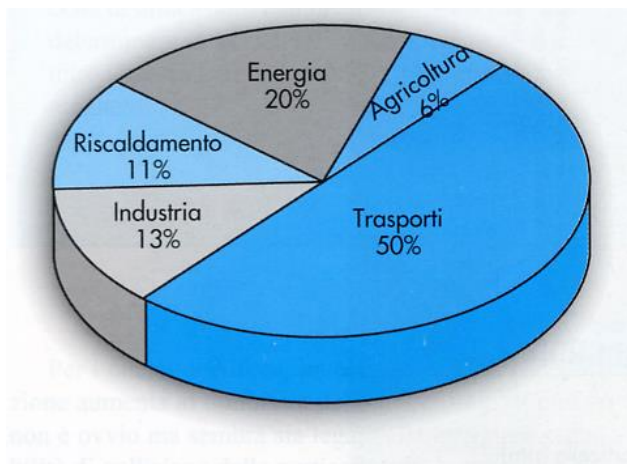
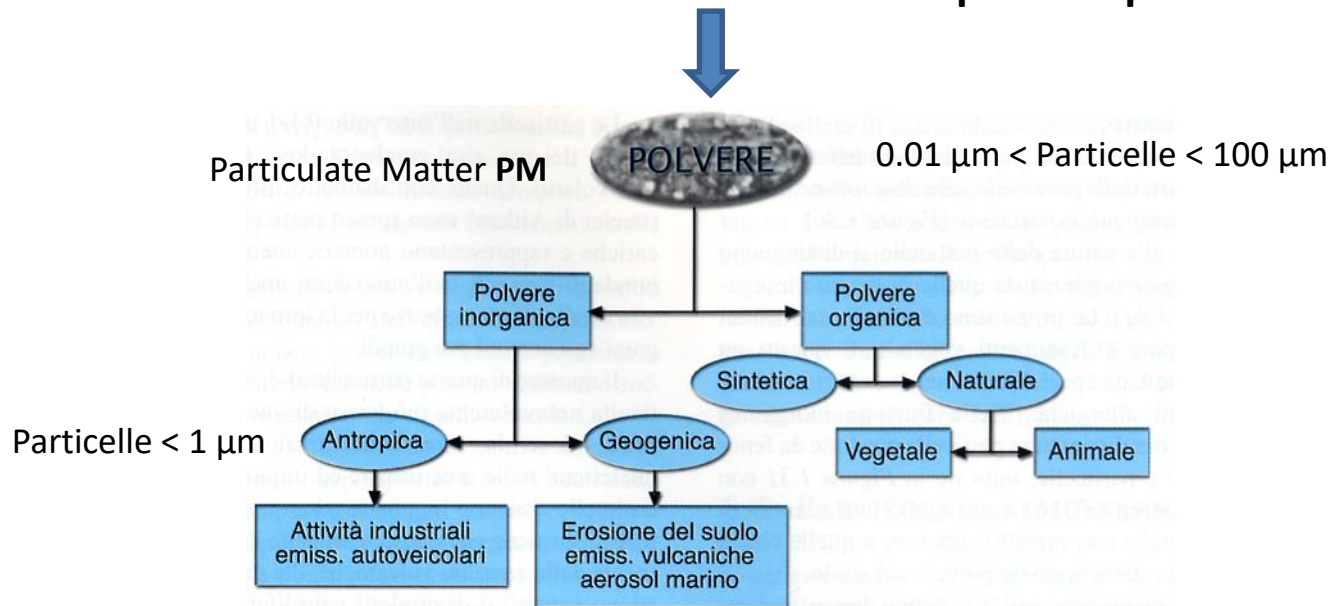
Danni ai materiali lapidei:



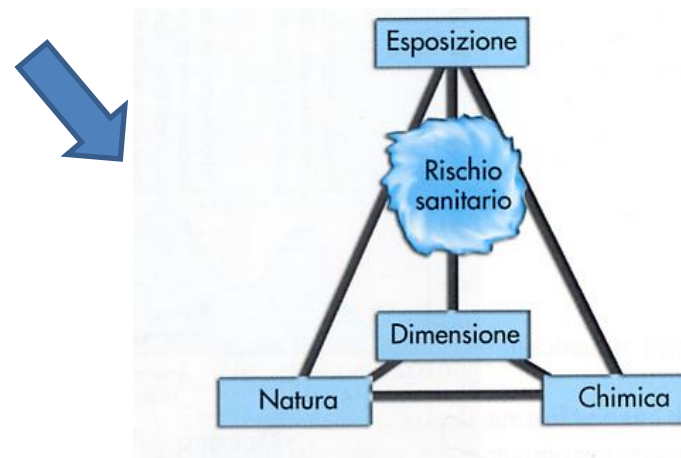
Particolato atmosferico

Inquinanti

Aerosol atmosferico: materiale solido o liquido disperso in aria



Contributi dei diversi settori dei processi di combustione



Rischio sanitario

Particolato atmosferico

Inquinanti

Natura delle particelle

Particelle $> 1 \mu\text{m}$: deposizione influenzata dalla gravità

Particelle $0.1\text{-}1 \mu\text{m}$: condensazione di gas

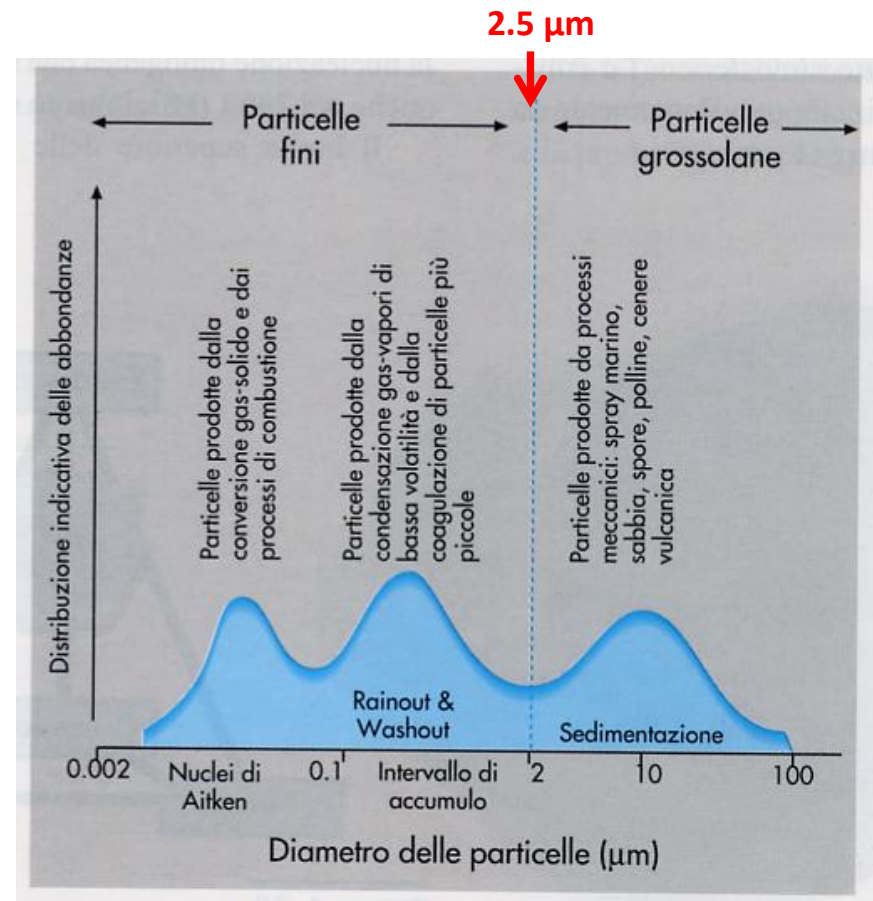
Particelle $< 0.05 \mu\text{m}$: elettricamente cariche si aggregano agli aerosol

Tempi di residenza variabili per il particolato



f (morfologia, dimensioni, caratteristiche chimiche):

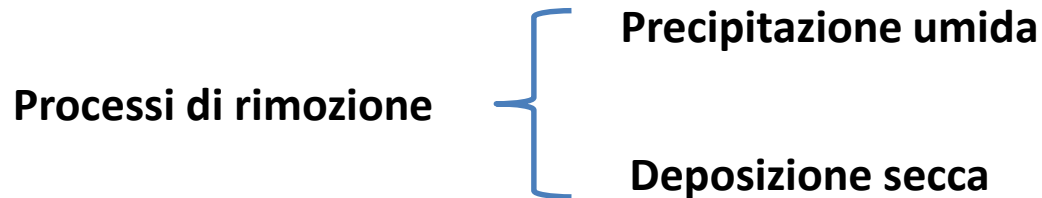
Troposfera 3-20 gg, stratosfera 0.5-5 anni, mesosfera 5-10 anni



Dimensioni delle particelle
($0.01\text{-}100 \mu\text{m}$)

Particolato atmosferico

Inquinanti



Potenzialmente dannoso per la salute umana (polmoni)!

PM₁₀ (polveri inalabili → naso-laringe)

PM_{2.5} (polveri respirabili → bronchi-alveoli polmonari)

Maggior interesse sanitario rispetto alle PTS (Polveri Totali Sospese)!

Capacità di penetrazione nell'apparato respiratorio:

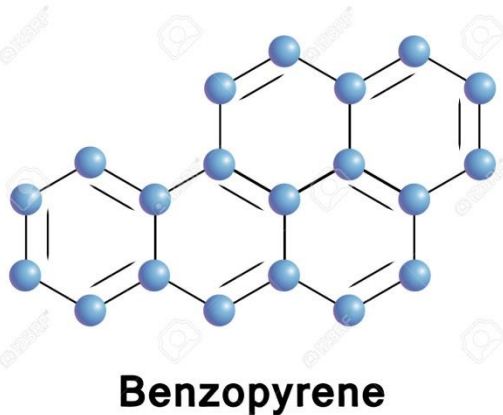
1. tratto respiratorio o extratoracico, costituito da cavità nasali e laringe; vi si depositano le particelle con diametro maggiore/uguale a $10\ \mu\text{m}$.
2. vie aeree di conduzione o tratto tracheobronchiale, costituito da faringe, trachea, bronchi e bronchioli più grandi; vi si depositano le particelle con diametro minore/uguale a $10\ \mu\text{m}$.
3. tratto polmonare, costituito da bronchioli respiratori e alveoli; vi si depositano le particelle con diametro minore/uguale a $2.5\ \mu\text{m}$.



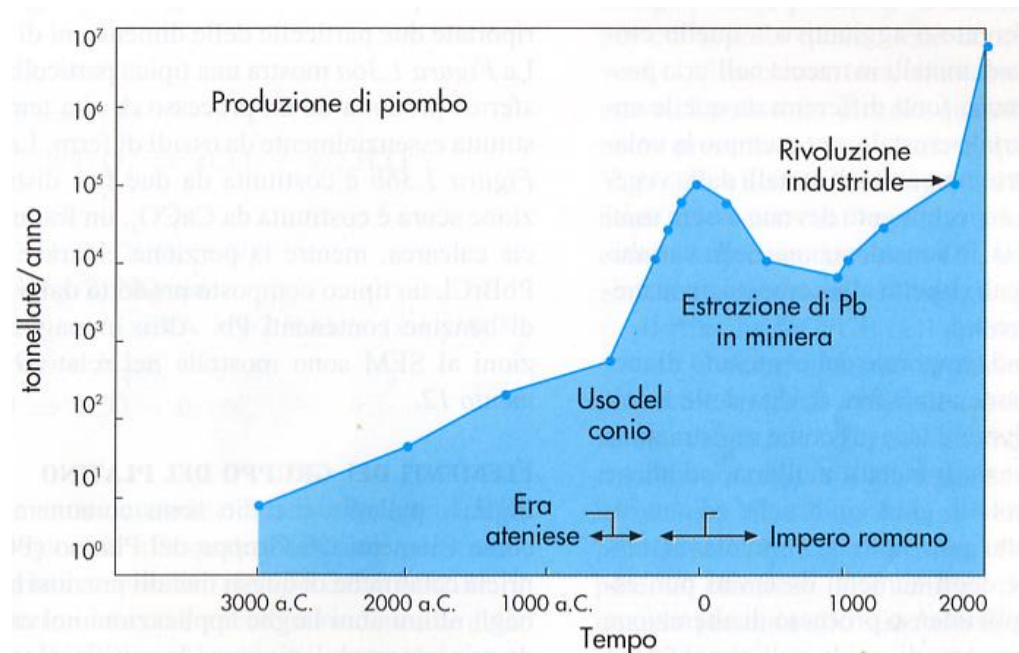
Particolato atmosferico

La composizione chimica è importante, alquanto variabile e riveste importanza in relazione alla salute pubblica.

Aerosol organici: composti organici di sintesi quali, IPA cioè idrocarburi policicli aromatici (es. benzene)

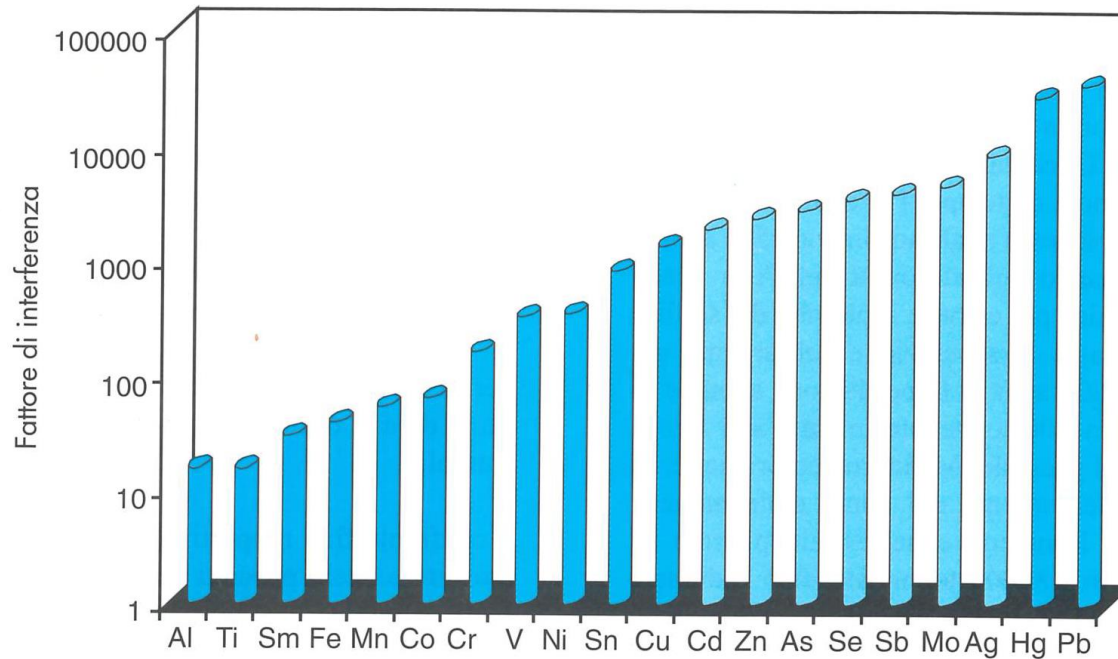


Aerosol inorganici: Si, Al, Ca e Fe con metalli in tracce (es. Pb, Cd, Cu, Zn...)



Come si valutano le immissioni di metalli in tracce in atmosfera?

1) **Fattore d'interferenza (IF)**: $\frac{\text{Emissioni antropiche}}{\text{Emissioni naturali}}$



Come si valutano le immissioni di metalli in tracce in atmosfera?

2) **Fattore di arricchimento (EF):** -----

$$\frac{(Me/Al)_{aria}}{(Me/Al)_{crosta}}$$

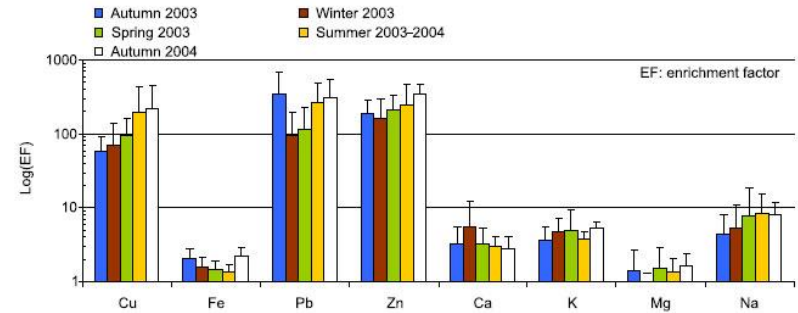
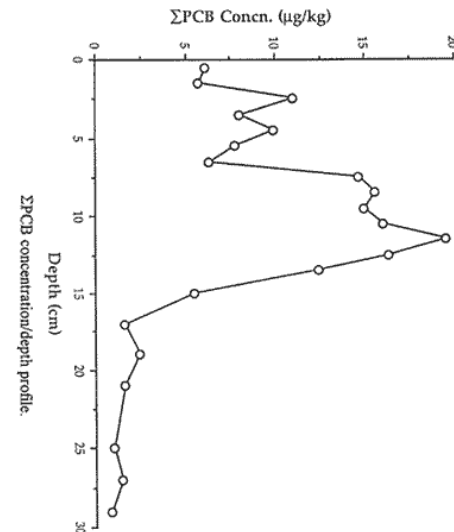


Figure 3. Logarithm of enrichment factor (EF) for elements in PM10 samples from SPA.

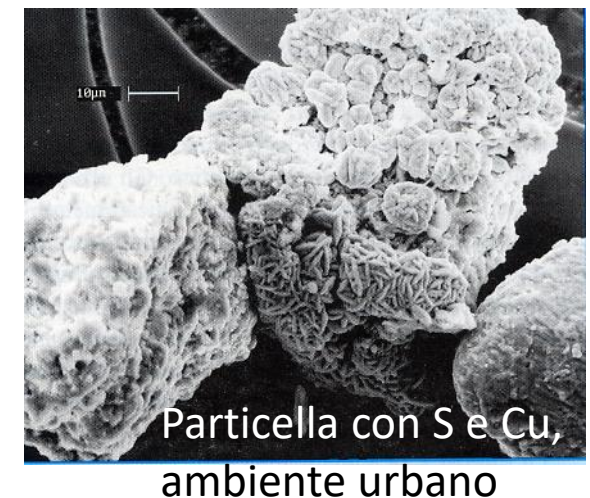
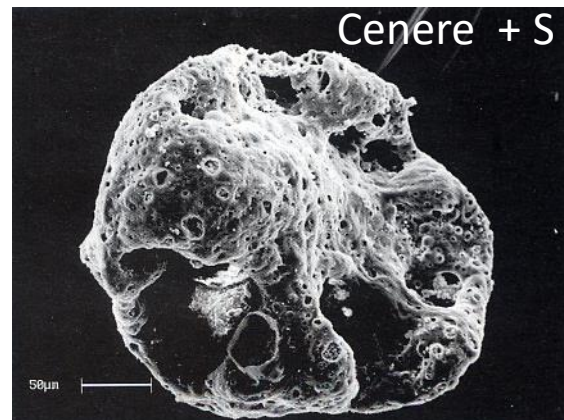
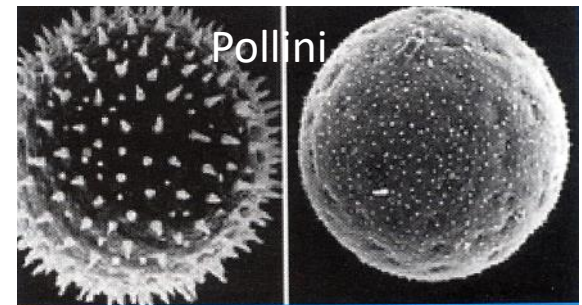
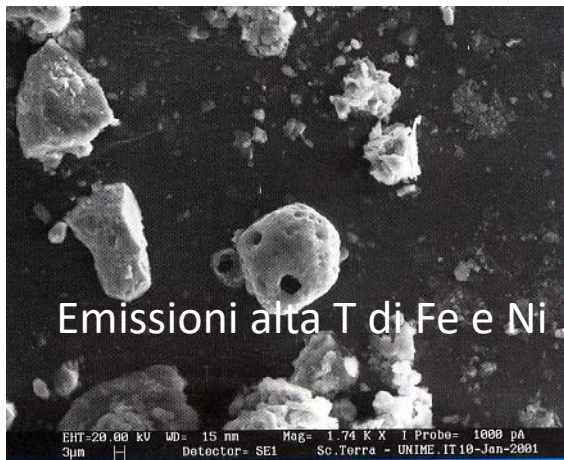
3) **Trend temporale:** es (carote di ghiaccio, carote di sedimenti lacustri)



Particolato atmosferico

Inquinanti

Analisi al microscopio a scansione (SEM): classificazione in base alla morfologia ed alla sorgente

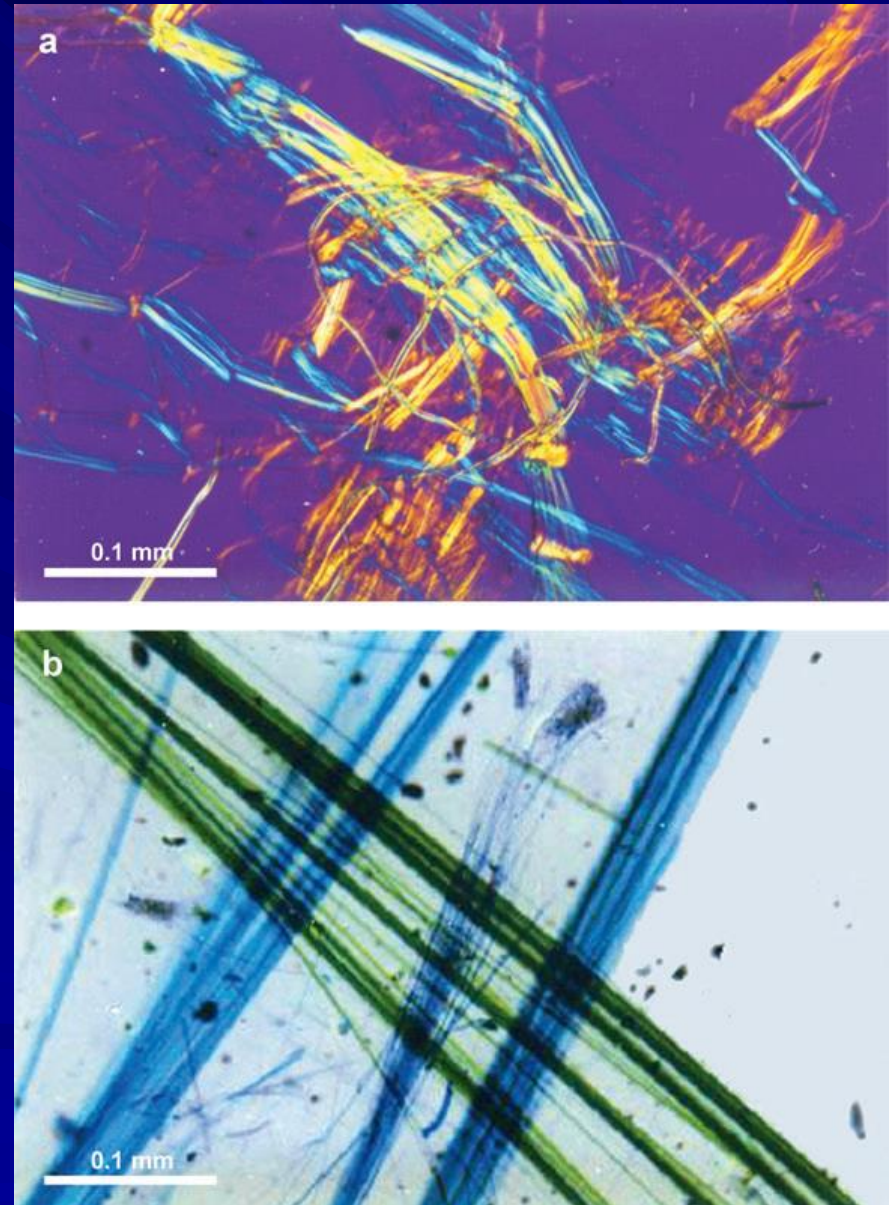


AMIANTO

L'amianto è un gruppo diversificato di minerali con diverse proprietà comuni: separazione in fibre lunghe e sottili, resistenza al calore e inerzia chimica.

Negli anni '80 la comunità medica statunitense ha riconosciuto che l'esposizione alle fibre respirabili di amianto può causare gravi problemi di salute tra cui *mesotelioma*, *cancro ai polmoni* e *asbestosi*

- (a) Fasci di fibre flessibili di **crisotilo** o "amianto bianco". Microfotografia ottica sotto polarizzazione incrociata. I diversi colori sono legati allo spessore dei fasci di fibre.
- (b) **Crocidolite** fibrosa, la forma di amianto del minerale riebeckite noto anche come "amianto blu". Microfotografia ottica sotto polarizzazione incrociata. I fasci di fibre dritte e parallele sono tipici del gruppo minerale dell'anfibolo. Per gentile concessione di Malcolm Ross, USGS



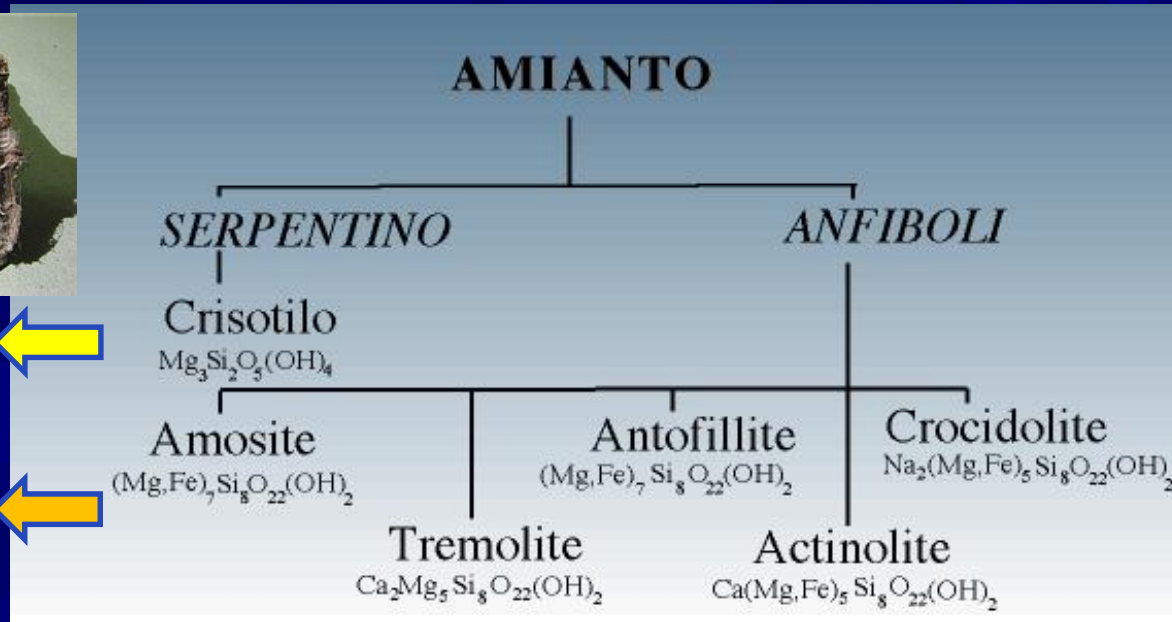
AMIANTO

Non tutte le forme di amianto sono ugualmente cancerogene e dannose per la salute



Meno tossico ←

← Più tossico



Il crisotilo può rompersi più facilmente in fibre più corte, e quindi può essere eliminato più facilmente dai polmoni.

Gli anfiboli dell'amianto sono meno solubili del crisotilo nei fluidi corporei, e quindi non possono essere eliminati altrettanto facilmente dal corpo.

Caratteristiche tecniche dell'amianto

- Elevata resistenza al calore e al fuoco
- Inattaccabilità da parte di agenti chimici aggressivi
- Resistenza alla trazione
- Capacità fono-assorbente e termo-isolante
- Molto flessibile, facile da filare, può essere tessuto
- Facile da polverizzare
- Si lega facilmente con materiali da costruzione (calce, gesso, cemento*) e con alcuni polimeri (gomma, PVC)

*fibrocemento o, dal nome del più diffuso prodotto commerciale "Eternit ®"

In Italia, l'uso dell'amianto è stato bandito con la Legge 257/92

Tecniche di intervento sull'amianto

- RIMOZIONE

Eliminazione di ogni fonte di esposizione con produzione di rifiuti pericolosi di asbesto da smaltire



- INCAPSULAMENTO

Trattamento con prodotti penetranti o ricoprenti per inglobare le fibre alla struttura che rimane sana (durata limitata nel tempo).



- CONFINAMENTO

Separazione fisica, richiede controlli e manutenzione



Gas vulcanici

Vapor acqueo, CO, CO₂, H₂S, SO₂, SO₃, HCl, HF, CH₄

Pericoli:

- asfissia senza sintomi premonitori per i gas inodori (es. Lago Nyos, Camerun 1986)
- piogge acide
- assorbimento da parte della cenere vulcanica (es. fluoro)
- raffreddamento troposfera per riflessione della radiazione solare da parte di aerosol acidi nella stratosfera (gocce di acido solforico + ceneri vulcaniche)



Il Lago Nyos (Camerun) si trova all'interno di un cratere (largo 1800 m e profondo 200m) formatosi a seguito di un'eruzione esplosiva di CO₂. Nell'agosto 1986 una nuvola di CO₂ emessa dal lago uccise 1700 persone.



Impatto delle emissioni vulcaniche

Inquinanti

Ceneri nell'atmosfera

80 incidenti aerei in 15 anni: alcune linee aeree attraversano zone di intensa attività vulcanica.

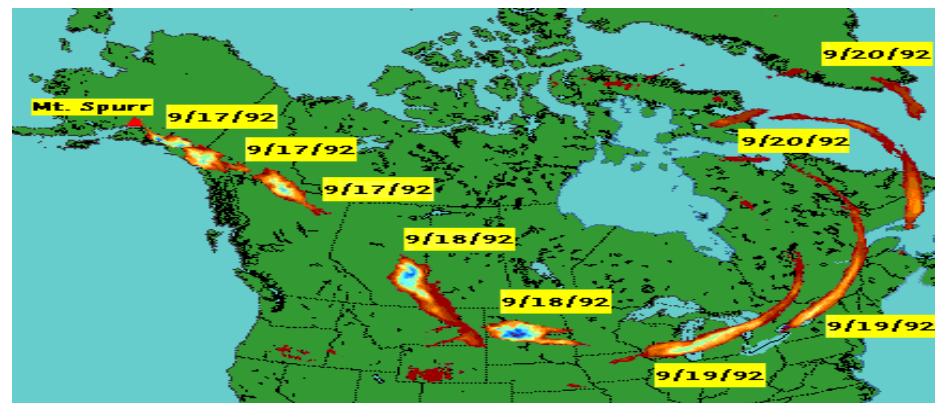


I danni dipendono dalla concentrazione dei gas e delle particelle nella nube e dalla durata del transito e riguardano non solo i reattori dei velivoli, ma anche le parti meccaniche e la superficie esterna per l'effetto abrasivo, oltre ai sistemi elettronici attraverso l'impianto di ventilazione.



Eruzione nella penisola della Kamchatka, Russia. Colonna di ceneri alta 20 km costituisce una densa cortina che si estese per 800 km coprendo un'area di 150.000 km² - Immagine dello Space Shuttle Endeavour (ottobre 1994)

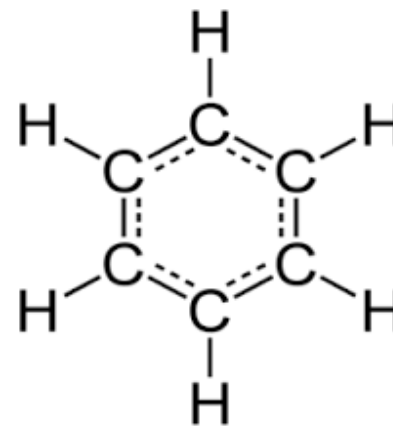
Eruzione del Vulcano Spurr in Alaska (settembre 1992) e percorso della nube di cenere all'interno del continente nord-americano.



BENZENE (C₆H₆)

Idrocarburo Policiclo Aromatico

Liquido, volatile ed incolore, infiammabile



Inquinanti

Presente nel petrolio greggio insieme ad altri composti aromatici e naftenici.

Materia prima nell'industria chimica per composti secondari per la fabbricazione di plastiche, resine, detergenti, pesticidi, vernici, collanti, inchiostri, adesivi e prodotti per la pulizia

Principali sorgenti di emissione: i veicoli alimentati a benzina (gas di scarico), gli impianti di stoccaggio e distribuzione dei combustibili, i processi di combustione che utilizzano derivati dal petrolio e l'uso di solventi contenenti benzene

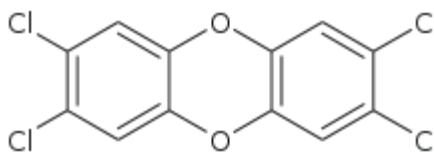
Cancerogeno (Gruppo I - IARC), assorbito per inalazione, ingestione e contatto cutaneo

Lipofilo, si accumula in particolare nel fegato dove, legandosi a DNA, RNA e proteine, provoca aberrazioni cromosomiche (→ leucemia).

Diossine

Inquinanti

Derivanti da 3 famiglie: *cloro-dibenzo-p-diossine*, *cloro-dibenzofurani*, *policloro-difenili*.
La più comune e tossica: *2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina* (TCDD)



Si formano dall'incenerimento di sostanze contenenti C e Cl, come rifiuti solidi-urbani ed industriali, carbone e petrolio ma anche legno trattato a base di cloro-fenoli (battericidi).

Cartiere per lo sbiancamento della carta (dalla reazione della cellulosa con Cl)

Persistenti, trasportabili dall'aria ed accumulabili in suolo, acque, vegetali e sedimenti fino ad organismi animali (ppt).

Lipofili e degradabili solo a $T > 800^{\circ}\text{C}$

Cancerogene (Gruppo I - IARC), malattie della pelle (cloroacne) e cardiovascolari, danni al fegato, forme tumorali; interferenti endocrini.



IL RADON

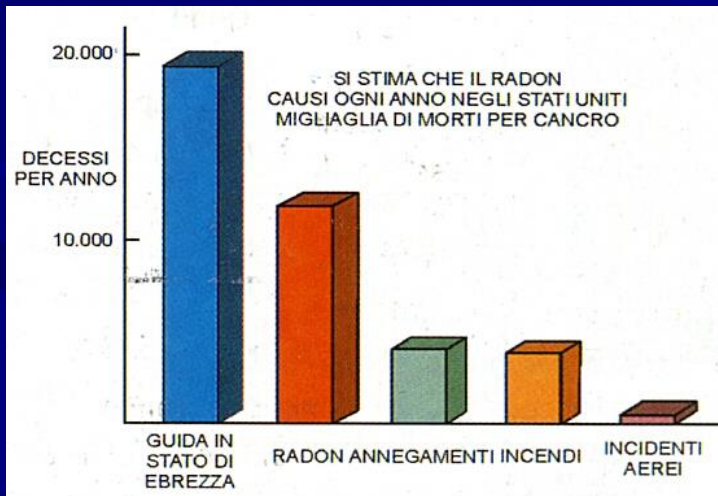


Gas nobile radioattivo inodore, incolore, insapore ed inerte (9.72 g/l a 0°C, 8 x l'aria) prodotto dal decadimento di tre famiglie di nuclidi:

Uranio 238 → **Rn 222 (t/2 3.82 giorni)**

Torio 232 e Uranio 235 → Rn 220 e Rn 219

Alcuni studi nell'ultimo trentennio hanno dimostrato che l'inalazione di Rn ad alte concentrazioni aumenta di molto il rischio di tumore polmonare.

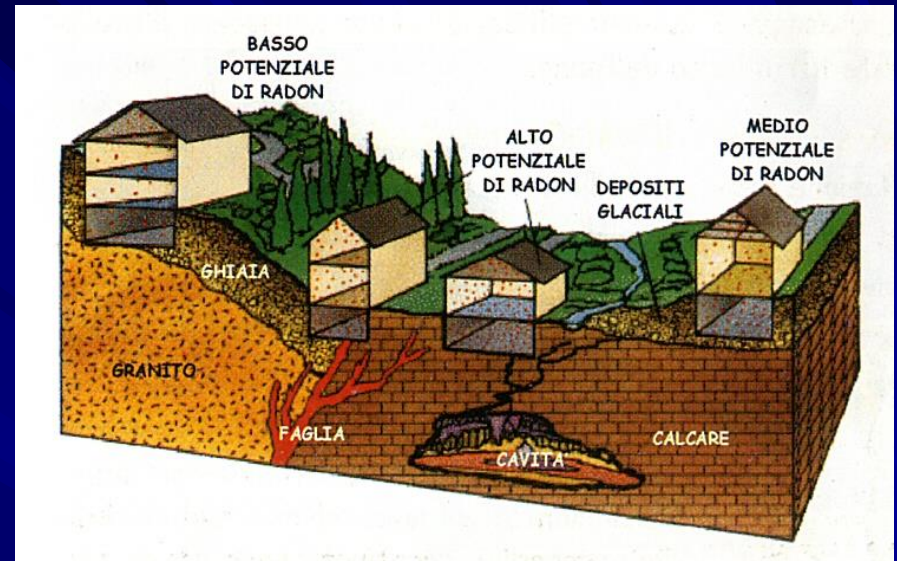


Serie di decadimento dell'uranio-238 (238U)

tipo di radiazione	nuclide	periodo di emivita
	uranio-238	4,5 x 10 ⁹ anni
α	torio-234	24,5 giorni
β	protoattinio-234	1,14 minuti
β	uranio-234	2,33 x 10 ⁵ anni
α	torio-230	8,3 x 10 ⁴ anni
α	radio-226	1.590 anni
α	radon-222	3,825 giorni
α	polonio-218	3,05 minuti
α	piombo-214	26,8 minuti
β	bismuto-214	19,7 minuti
β	polonio-214	1,5 x 10 ⁻⁴ secondi
α	piombo-210	22 anni
β	bismuto-210	5 giorni
β	polonio-210	140 giorni
α	piombo-206	stabile

IL RADON: provenienza

- Miniere di Uranio, Stagno e Ferro.
- Emissioni da rocce vulcaniche (tufi, pozzolane, graniti, lave), a volte sedimentarie (flysch, marne, calcari) se fagliate e dai suoli
- Materiali edilizi (ricchi in Ra 226)
- Acque termali ed artesiane



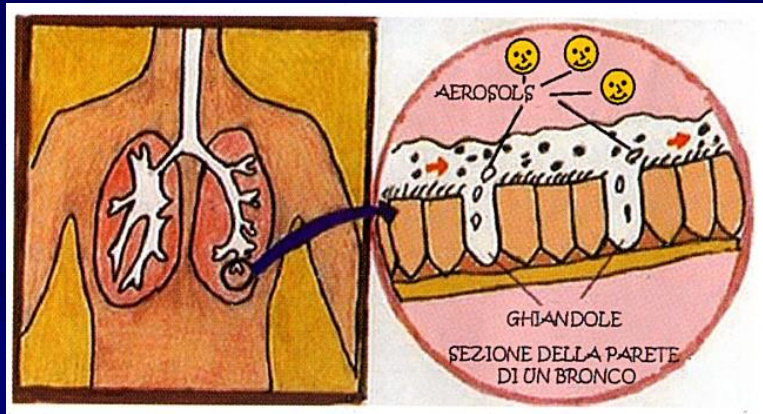
IL RADON: come si misura?

Nelle abitazioni con dosimetri (metodo passivo ed integrato nel tempo) o conteggio diretto e continuo mediante rivelatori elettronici (particelle α)

Unità di misura internazionale: Becquerel (Bq/m^3 o Bq/l) o picocuries ($1 \text{ pCi}/\text{l} = 0.037 \text{ Bq}/\text{l}$)

- In aria tra 1 e 10 Bq/m^3
- In forma disciolta nelle falde acquifere (media 50 Bq/l)
- **N.B! Acqua potabile 100 Bq/l (32 x bambini), 1000 Bq/l azioni correttive richieste**

IL RADON



1) Assorbimento di elementi radioattivi derivanti dal Rn da parte delle particelle di pulviscolo atmosferico

2) Inalazione e contatto con tessuto polmonare

3) Irradiazione dei tessuti e danni al DNA da parte di particelle α dei nuclidi «figli» (^{210}Po e ^{210}Bi)

10 % dei casi di tumore ai polmoni negli USA attribuibili al Rn (15.000 morti/anno)

Sinergia fra esposizione al Rn e tabagismo

pCi/l	Se 1000 persone che fumano sono state esposte a questi livelli per tutta la vita	Il rischio di cancro per esposizione al radon	Cosa fare? Smettere di fumare e...
20	Circa 135 persone si ammalano di cancro ai polmoni	100 volte maggiore del rischio di annegamento	Bonificare l'abitazione
10	Circa 71 persone si ammalano di cancro ai polmoni	100 volte maggiore del rischio di morire in un incendio domestico	Bonificare l'abitazione
8	Circa 57 persone si ammalano di cancro ai polmoni		Bonificare l'abitazione
4	Circa 29 persone si ammalano di cancro ai polmoni	100 volte maggiore del rischio di morire in un incidente aereo	Bonificare l'abitazione
2	Circa 15 persone si ammalano di cancro ai polmoni	2 volte maggiore del rischio di morire in un incidente d'auto	La casa è sufficientemente bonificata tra 2 e 4 pCi/l
1.3	Circa 9 persone si ammalano di cancro ai polmoni	livello medio di radon indoor	Ridurre la concentrazione al di sotto dei 2 pCi/l è molto difficile
0.4	Circa 3 persone si ammalano di cancro ai polmoni	livello medio di radon outdoor	

Chi è maggiormente esposto al RADON?

- Minatori (miniere di Uranio ma non solo)
- Lavoratori in bonifiche di siti radioattivi
- Addetti agli impianti nucleari sotterranei
- Addetti alla produzione o utilizzo di fosfati
- Lavoratori delle raffinerie di petrolio
- Addetti ai campi geotermici o bagni termali

Dove si è esposti maggiormente al RADON?

- Emanazioni di gas da suoli e rocce
- Utilizzo di acque dalle sorgenti
- Materiali di costruzione

Distribuzione dell'Uranio nei suoli e nelle rocce degli USA

depositi glaciali



Costa pacifica:
basalti
poveri in U

Ohio: scisti ricchi
in U affioranti ed
erosi dai ghiacci

California
(Sierra Nevada):
graniti ricchi in U

Montagne Rocciose:
graniti e rocce
metamorfiche ricchi in
U: Rn indoor e in falda

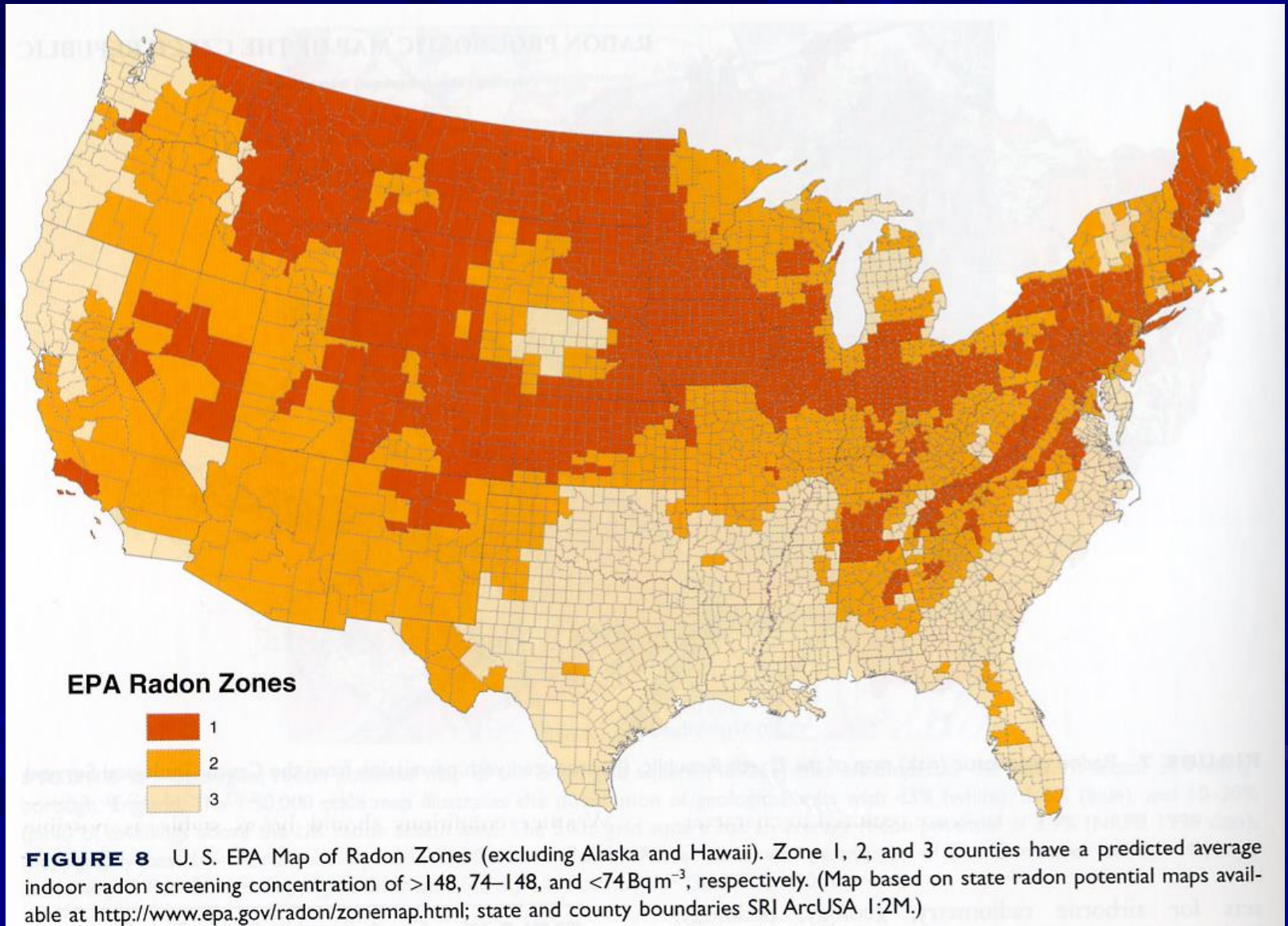
Nebraska: separazione delle
sabbie quarzifere dai minerali
pesanti per deflazione eolica

U.S. Geological Survey, 1992

sabbie, silt, argille
non consolidate
povere in U

Appalachi: graniti
ricchi in U + scisti e
suoli su calcare
mediamente ricchi in
U: Rn indoor e falda

Concentrazioni medie previste di Rn indoor



IL RISCHIO RADON

In spazi aperti è diluito, in ambienti chiusi si accumula!

- 1950: prime misure di Rn in miniera
- 1956: prime misure in abitazioni (Svezia)
- anni '60: primi rilevamenti epidemiologici
- anni '80: estensione degli studi e ricerca sulle abitazioni

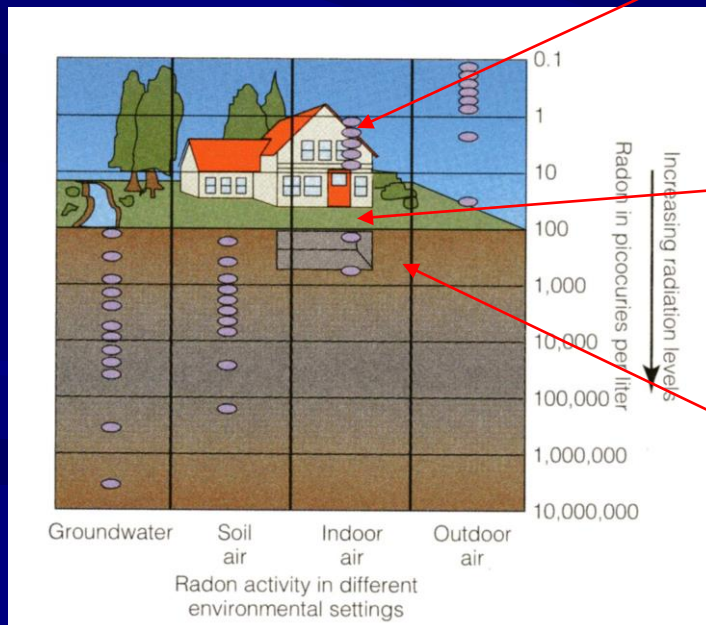
Soluzioni:

- sigillazione
- depressurizzazione,
- ventilazione

Fattori da cui dipendono le concentrazioni di Rn nelle abitazioni:

- tipo di costruzione
- ventilazione
- temperatura (es. giorno/notte)

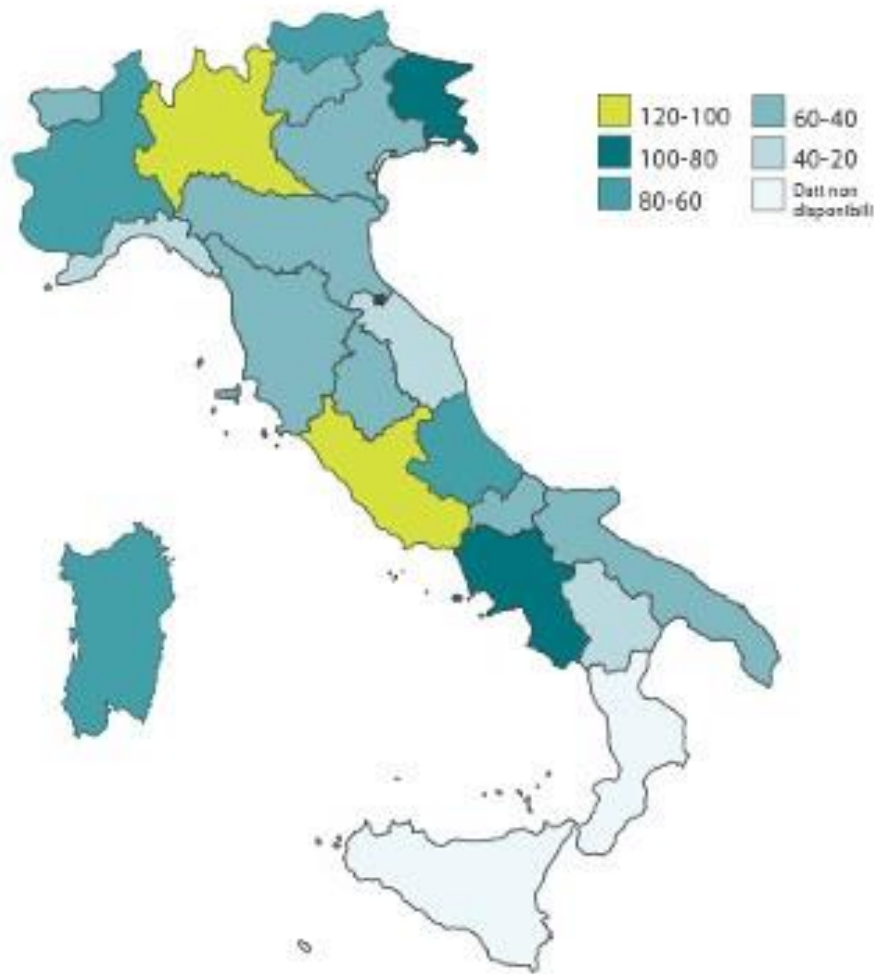
Vie di immissione nelle abitazioni:
spaccature, giunture, tubazioni, muratura



Quantità di gas rilasciata dal suolo dipende da:

- permeabilità del suolo
- stato fisico
- condizioni meteorologiche (T, P, v e dir. vento)

CONCENTRAZIONE DI RADON (Bq/m^3)



IL RISCHIO RADON

Regioni a rischio: Lazio, Lombardia, Campania, Friuli Venezia Giulia e Trentino-Alto Adige

Es: Roma e Alto Lazio
100- 400 Bq/m^3 (max > 1000)
media nazionale 80 Bq/m^3
(*Dati ENEA*)

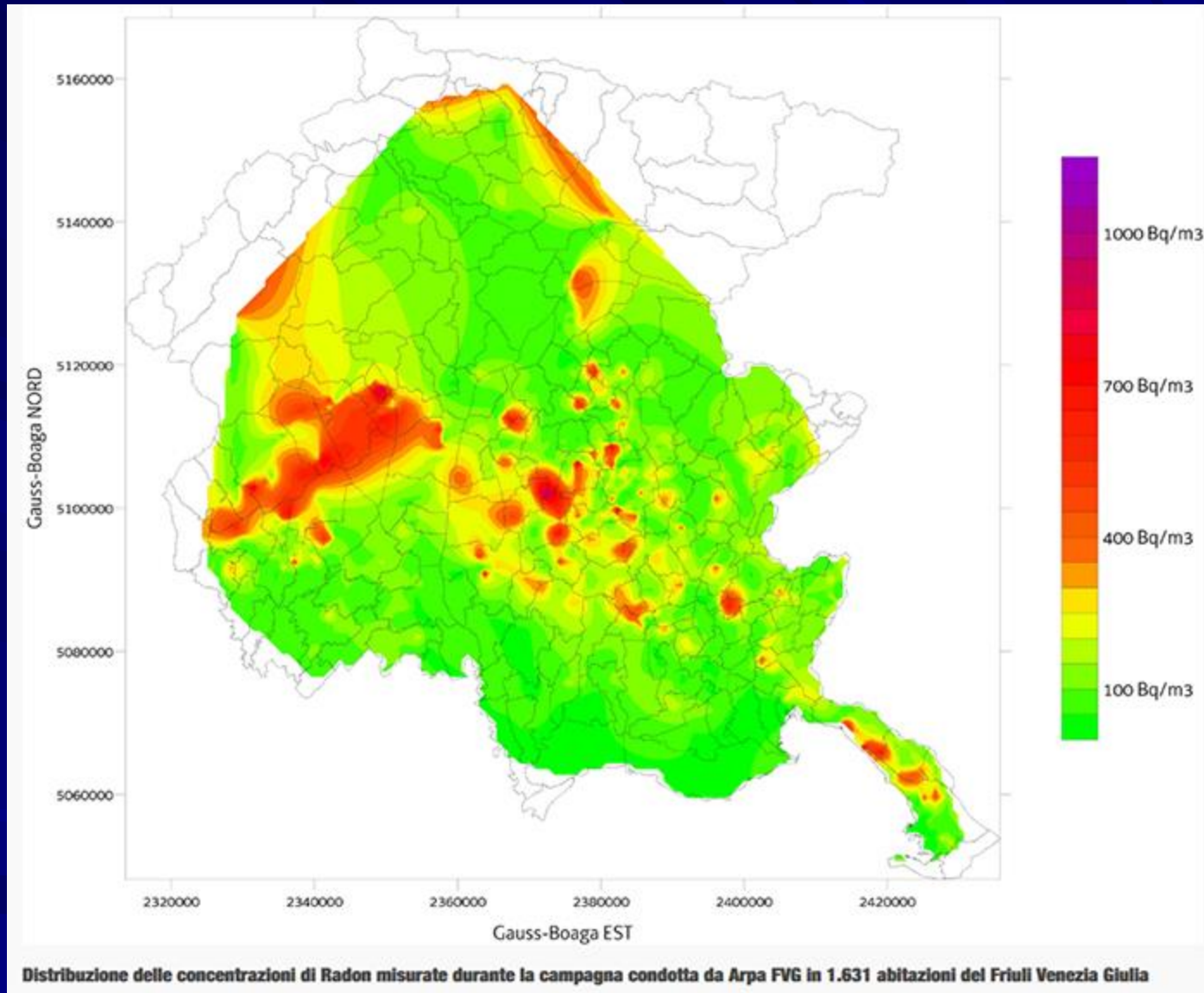
livello soglia: 200-400 Bq/m^3
(provvedimenti correttivi)
“livello di azione”: 500 Bq/m^3

Decreti legislativi 230/95 e 241/00:
definiscono gli obblighi di controllo per i
luoghi di lavoro

Raccomandazioni EU n. 143/90 e
928/01: criteri per la protezione contro
l'esposizione indoor al Radon e acque
potabili

IL RISCHIO RADON

Friuli Venezia Giulia (dati ARPA 2018)



media regionale 153 Bq/m³ 12% > 300 Bq/m³ limite di attenzione