



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE**

CORSO di CHIMICA AMBIENTALE A.A. 2022-23

2-3b – Chimica della Troposfera

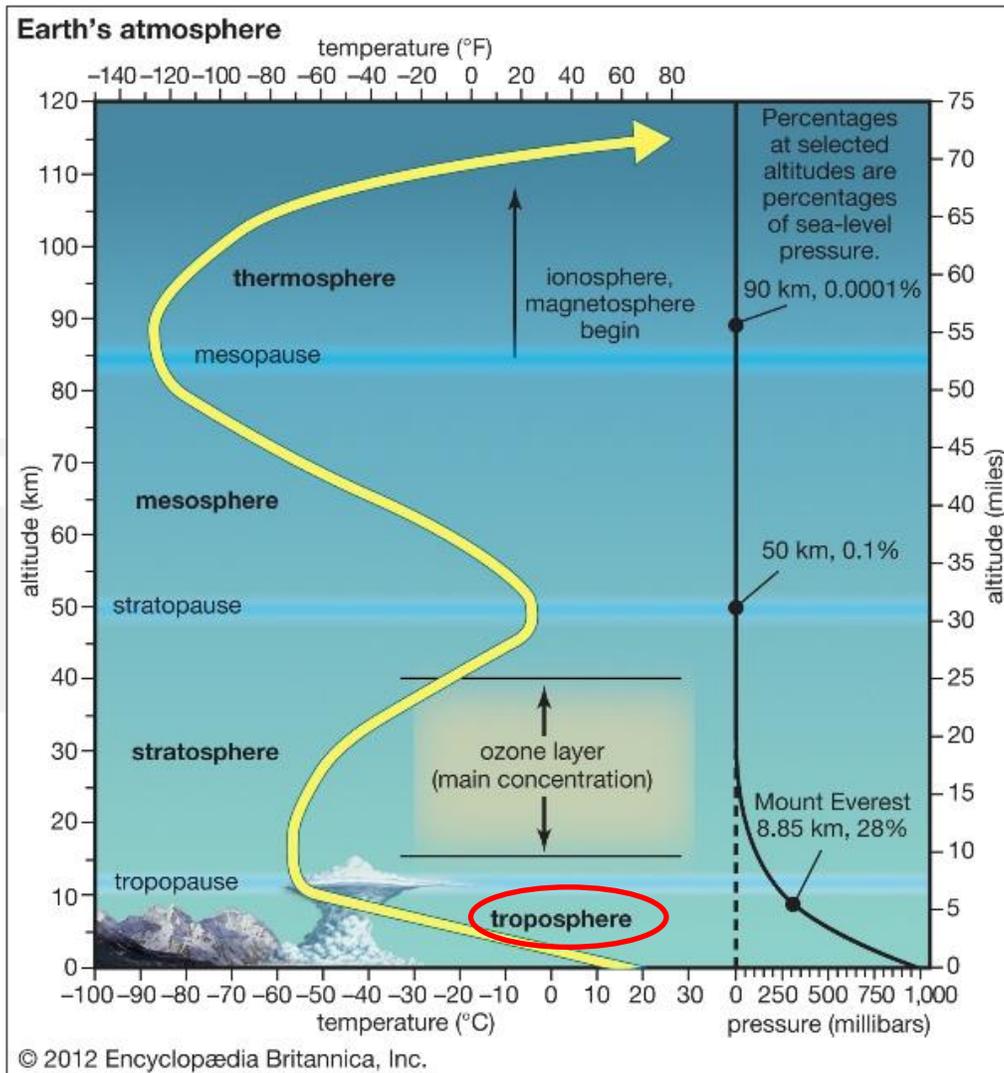
Docente:

Enrico Greco, PhD

Assistant Professor, Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences

(enrico.greco@units.it)

La troposfera

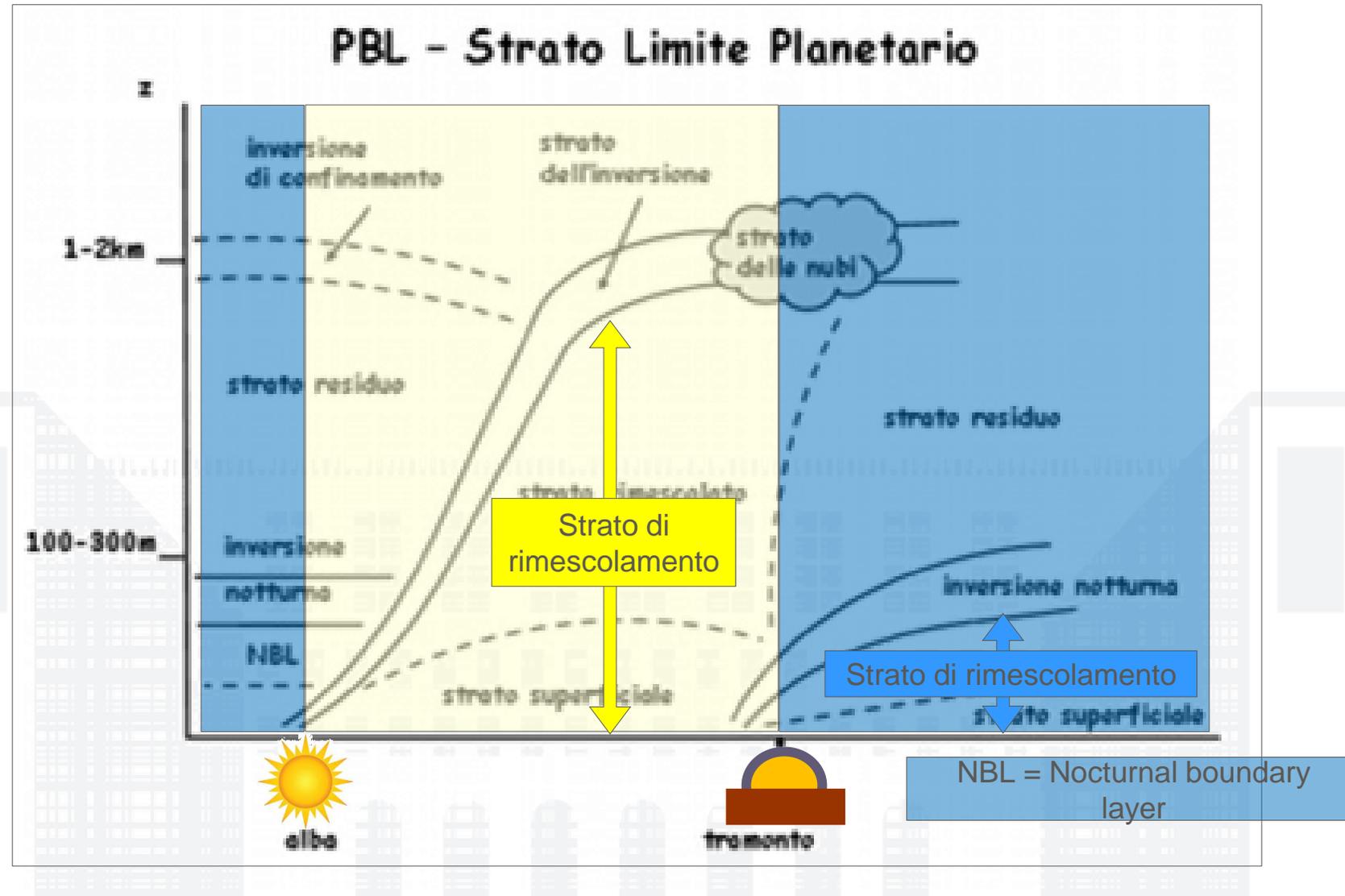


Troposfera:

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

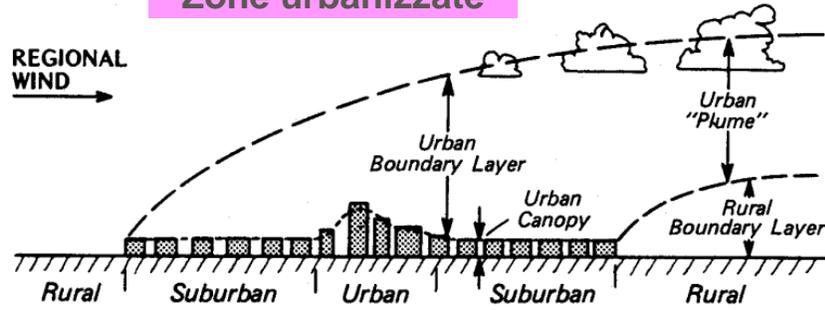
Strato di rimescolamento

Altezza dello strato di rimescolamento = l'altezza dello strato adiacente alla superficie all'interno del quale un composto viene disperso verticalmente per turbolenza meccanica o convettiva in un tempo pari a un'ora circa. L'altezza di rimescolamento influenza direttamente la concentrazione degli inquinanti immessi vicino alla superficie.



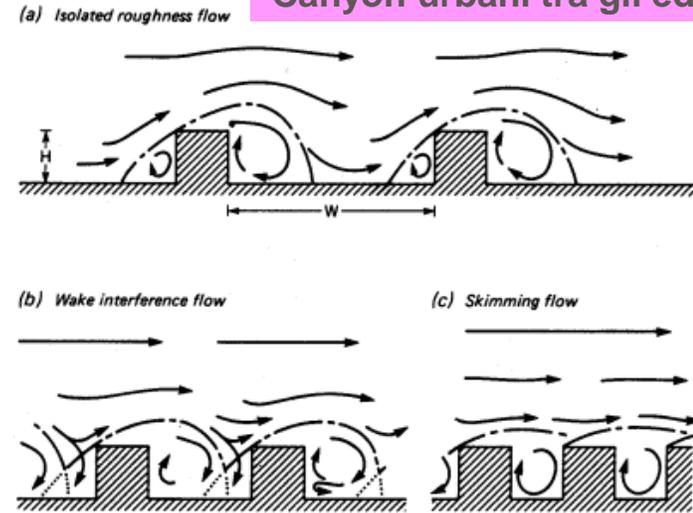
Situazioni superficiali eterogenee

Zone urbanizzate



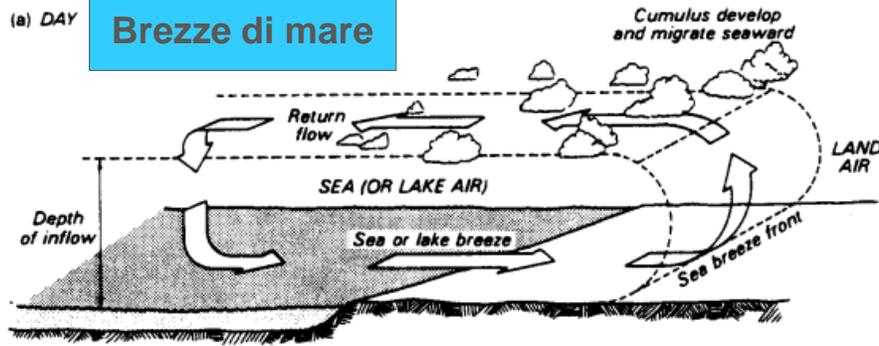
(fenomeno delle isole di calore)

Canyon urbani tra gli edifici



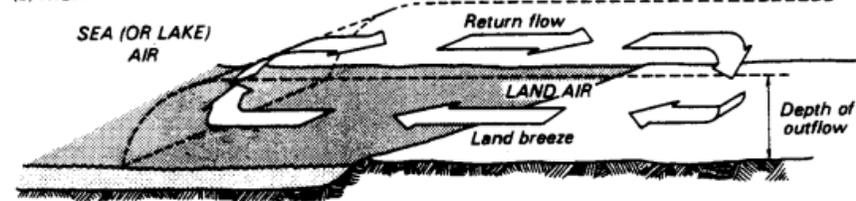
(a) DAY

Brezze di mare

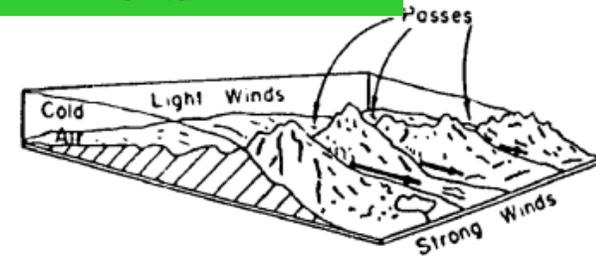


Brezze di terra

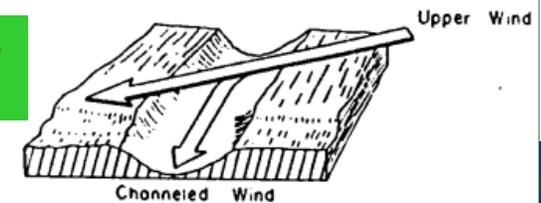
(b) NIGHT



Incanalamento nei passi montani



Incanalamento nelle valli



Principali gas inorganici presenti nella troposfera

Composti del carbonio:

- CO
- CO₂

Composti dello zolfo:

- H₂S
- SO₂

Composti dell'azoto:

- NO
- NO₂
- N₂O
- NH₃

} NO_x

Composti del cloro:

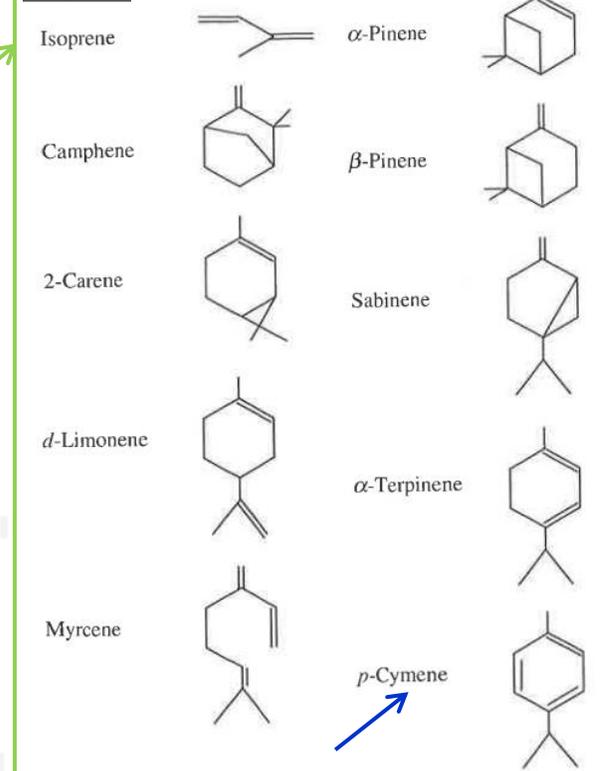
- HCl

Principali composti organici volatili (VOC) presenti nella troposfera

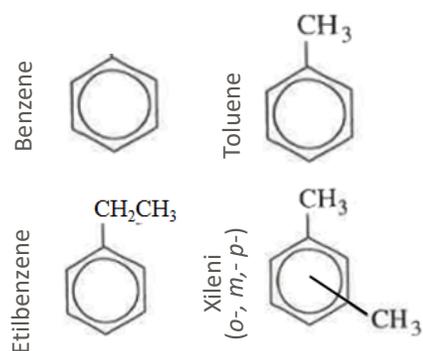
TABLE 2.8 Some Atmospheric Organic Species

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

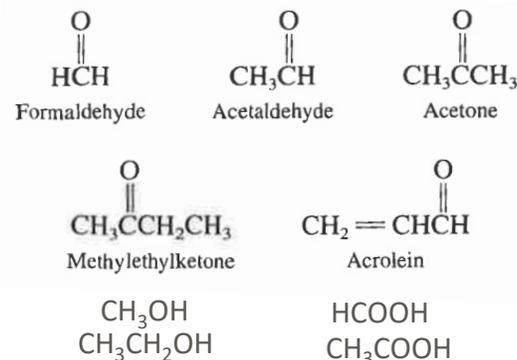
Terpeni:



Composti aromatici:



Composti ossigenati:



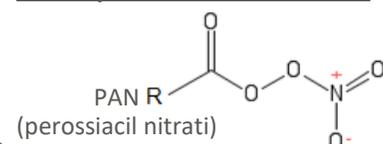
Composti del cloro:

- CH₃Br
- CH₃Cl
- CFC

Composti dello zolfo:

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

Composti dell'azoto:



Origine delle specie chimiche presenti nella troposfera

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

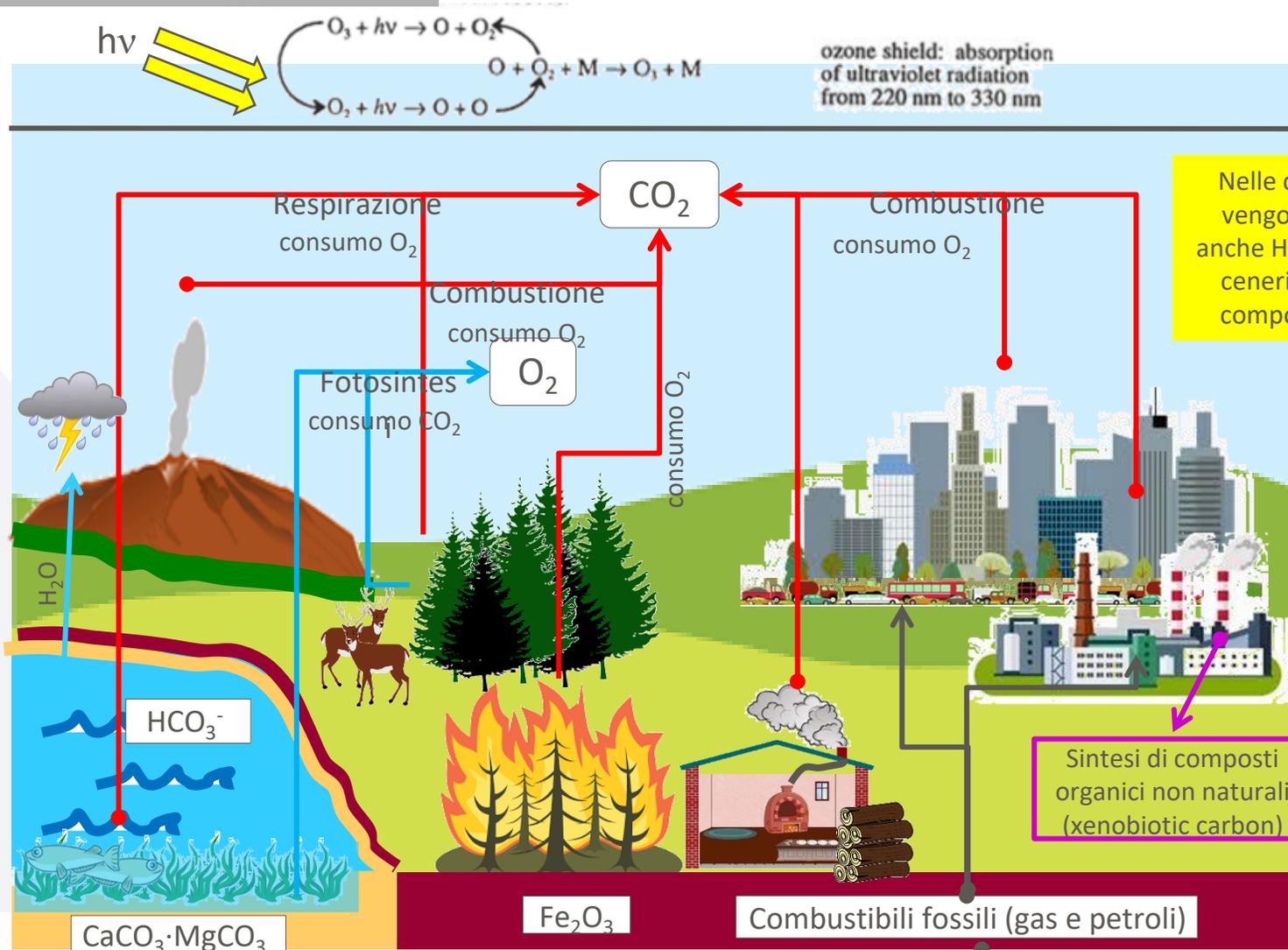
<i>Constituent</i>	<i>Chemical formula</i>	<i>Mole fraction in dry air</i>	<i>Major sources</i>
Nitrogen	N ₂	78.084%	Biological
Oxygen	O ₂	20.948%	Biological
Argon	Ar	0.934%	Inert
Carbon dioxide	CO ₂	360 ppm	Combustion, ocean, biosphere
Neon	Ne	18.18 ppm	Inert
Helium	He	5.24 ppm	Inert
Methane	CH ₄	1.7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

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



Cicli biogeochimici dell'ossigeno e del carbonio

In PRESENZA di contributo antropico:



immobilizzazione di CO_2 e O_2 tramite decomposizione microbica delle conchiglie

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

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

Ossidanti in atmosfera

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

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

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

Le tre più importanti specie ossidanti in atmosfera sono:

- Il radicale ossidrile
- Il radicale nitrato
- L'ozono



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

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

Radicale ossidrile

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

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

Radicale ossidrile

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

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

Tempo di vita piuttosto lungo nella troposfera

Radicale ossidril

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

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

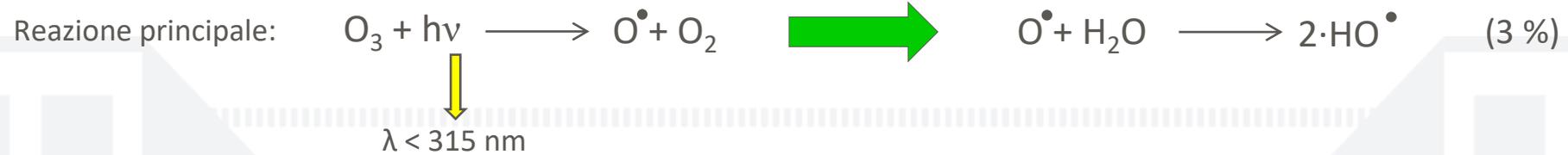
Tempo di vita piuttosto lungo nella troposfera



Radicale ossidrile (2)

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

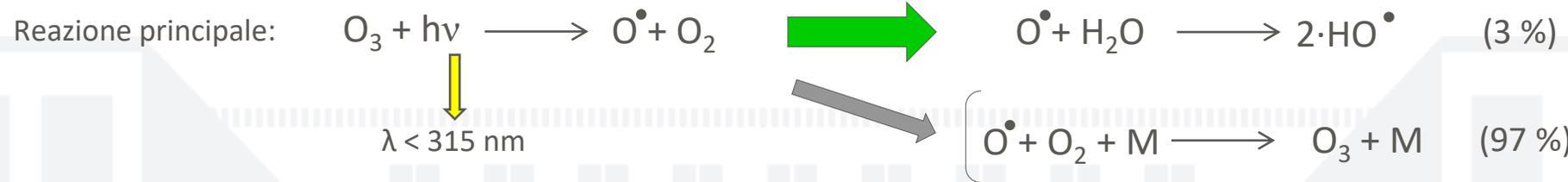
Reazioni di generazione del radicale ossidrile in atmosfera:



Radicale ossidrile (2)

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

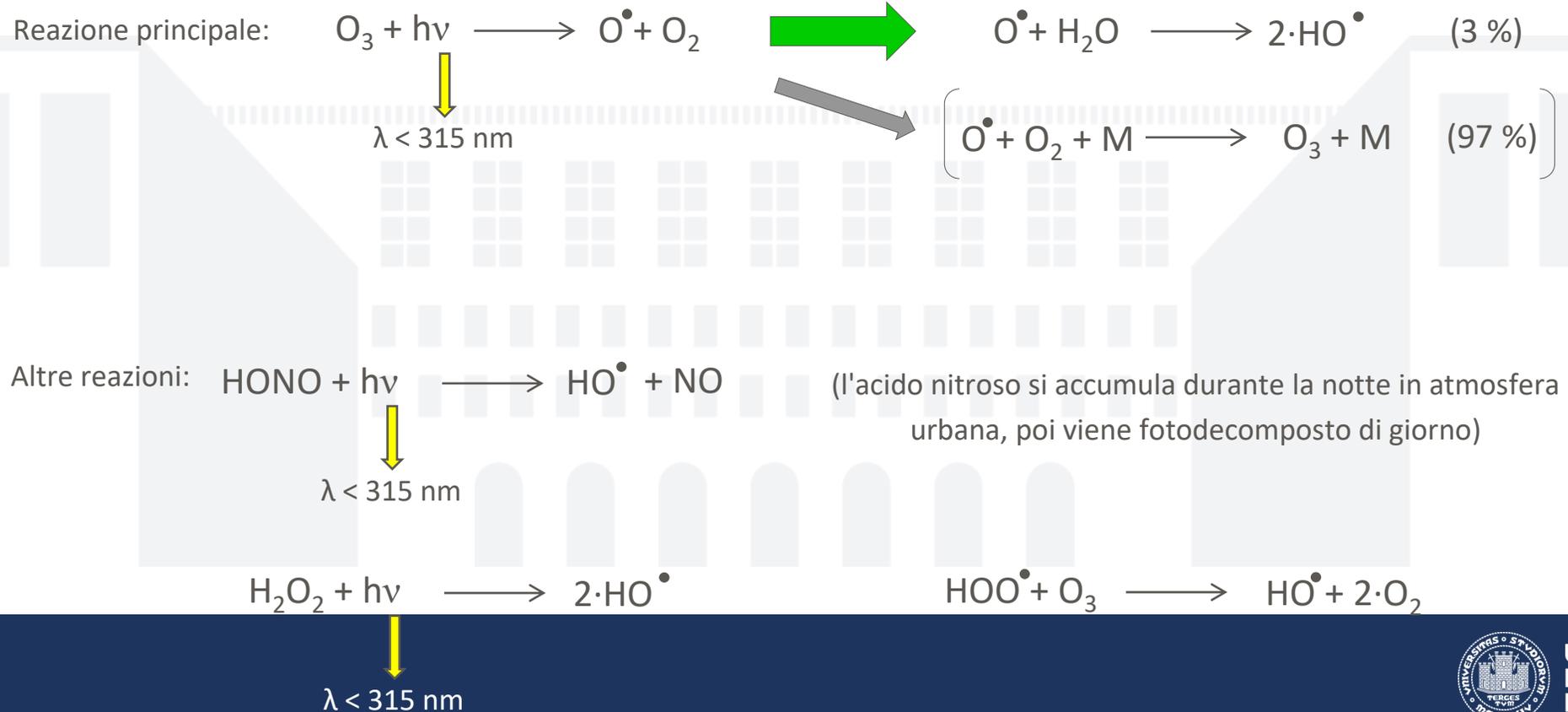
Reazioni di generazione del radicale ossidrile in atmosfera:



Radicale ossidrile (2)

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

Reazioni di generazione del radicale ossidrile in atmosfera:



Radicale ossidrile (3)

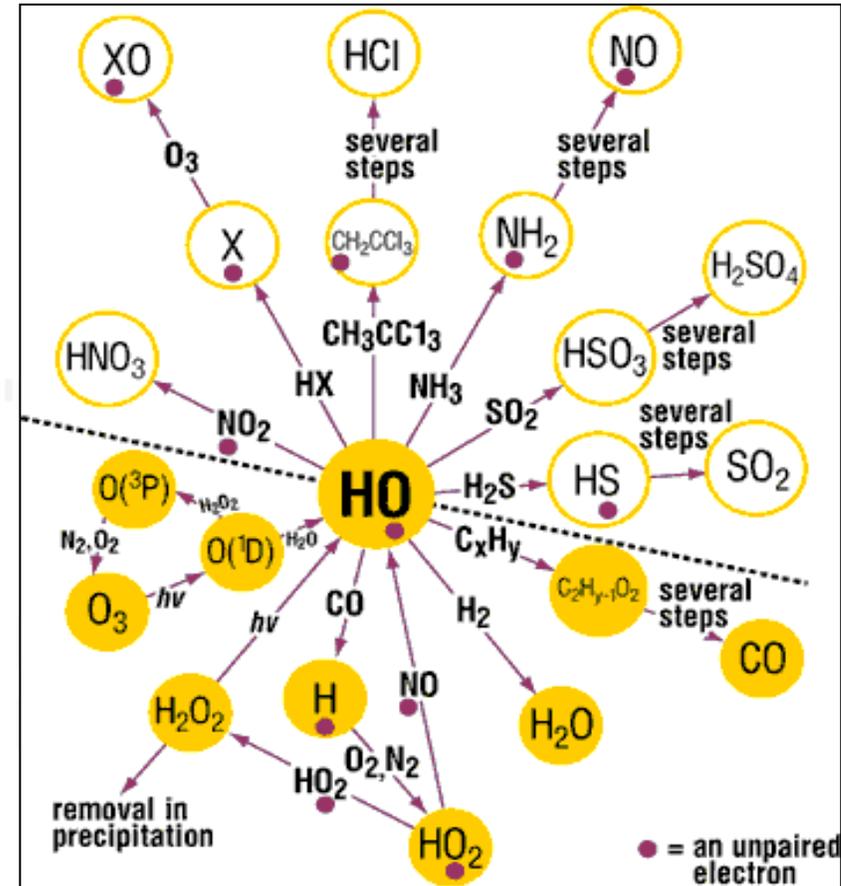
La concentrazione in troposfera del radicale ossidrile dipende da diversi fattori:

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

Radicale ossidrile (3)

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

- a causa della sua elevata reattività il suo tempo di vita medio è di meno di un secondo;
- poiché la sua generazione è legata all'attività solare, mostra un ciclo giornaliero;
- ad elevate altitudini la sua concentrazione è minore perché l'aria è più secca, quindi c'è meno H_2O a disposizione;
- in presenza di sorgenti biogeniche importanti (grandi foreste) la sua concentrazione è più bassa perché reagisce con le specie organiche biogeniche presenti nella troposfera.



Il monossido di carbonio (CO)

Le principali emissioni naturali sono dovute a:

- incendi delle foreste;
- eruzioni dei vulcani;
- emissioni da oceani e paludi;
- ossidazione del metano ad opera del radicale ossidrilico HO^\bullet ;
- ossidazione di idrocarburi emessi naturalmente in atmosfera (es. la degradazione della clorofilla nei mesi autunnali libera $\sim 20\%$ del carico annuale di CO).

Il monossido di carbonio (CO)

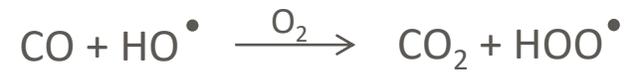
Le principali emissioni naturali sono dovute a:

- incendi delle foreste;
- eruzioni dei vulcani;
- emissioni da oceani e paludi;
- ossidazione del metano ad opera del radicale ossidrilico HO^\bullet ;
- ossidazione di idrocarburi emessi naturalmente in atmosfera (es. la degradazione della clorofilla nei mesi autunnali libera ~ 20% del carico annuale di CO).

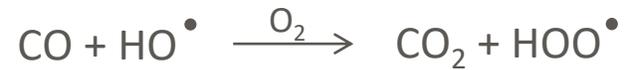
La principale fonte antropogenica è dovuta a utilizzo di combustibili fossili in:

- combustione nel motore a scoppio di autoveicoli (90 % del contributo antropogenico);
 - combustione in impianti domestici e industriali;
 - impianti siderurgici;
 - raffinerie di petrolio.

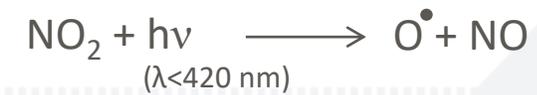
Ossidazione del CO



Ossidazione del CO

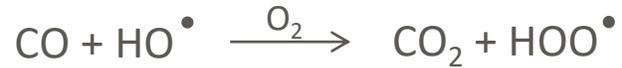


In presenza di alte concentrazioni di NO, le reazioni proseguono

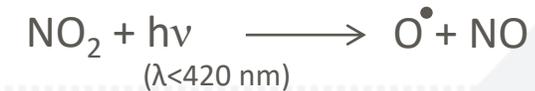


Può essere vista come un'ossidazione catalitica di CO a CO₂ perché né il radicale ossidrile, né l'idroperossido vengono consumati

Ossidazione del CO



In presenza di alte concentrazioni di NO, le reazioni proseguono

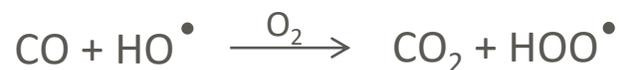


Può essere vista come un'ossidazione catalitica di CO a CO₂ perché né il radicale ossidrile, né l'idroperossido vengono consumati

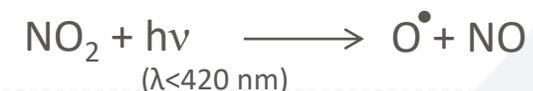
Il ciclo viene terminato se si forma acido nitrico, in presenza di NO₂:



Ossidazione del CO



In presenza di alte concentrazioni di NO, le reazioni proseguono



In presenza di basse concentrazioni di NO, tramite reazione con ozono viene rigenerato il radicale ossidrile, oppure si può formare acqua ossigenata



oppure

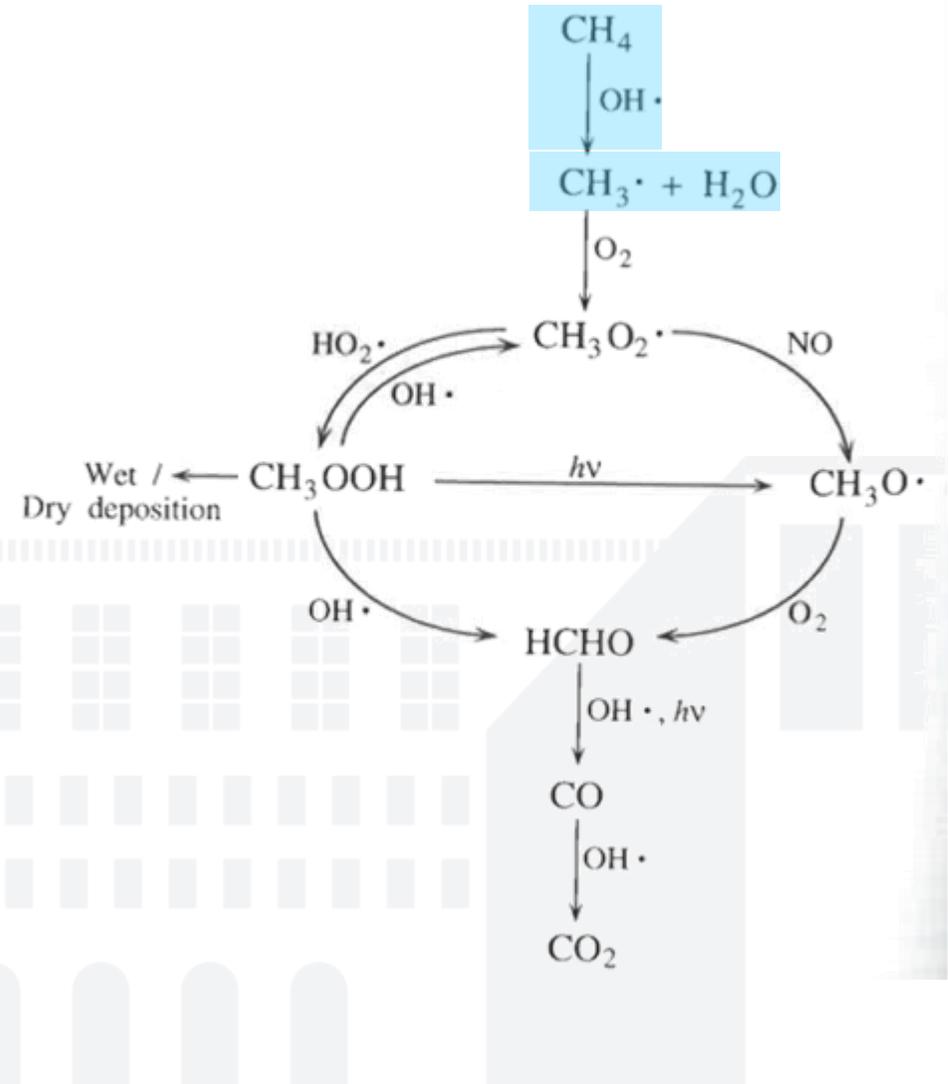


Può essere vista come un'ossidazione catalitica di CO a CO₂ perché né il radicale ossidrile, né l'idroperossido vengono consumati

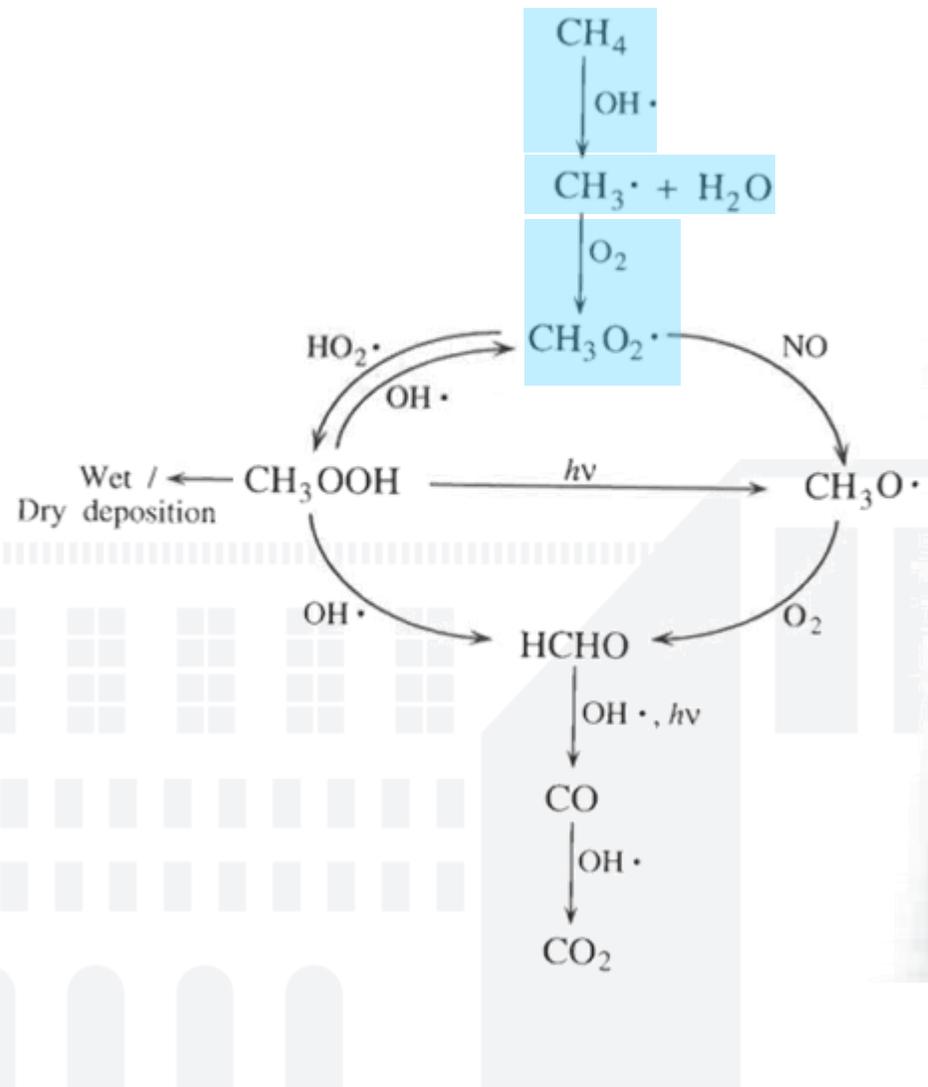
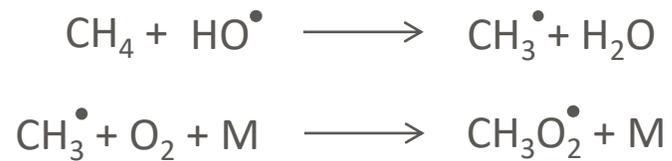
Il ciclo viene terminato se si forma acido nitrico, in presenza di NO₂:



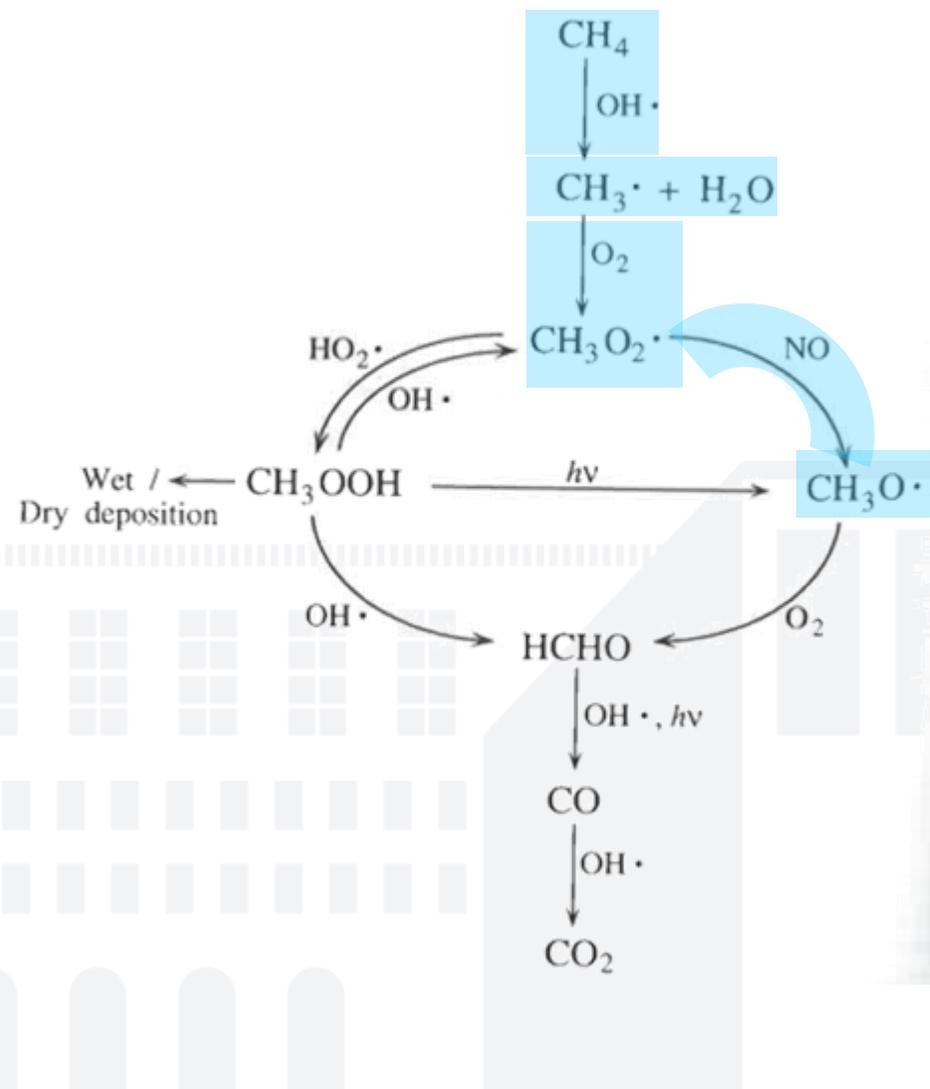
Ciclo di ossidazione del metano



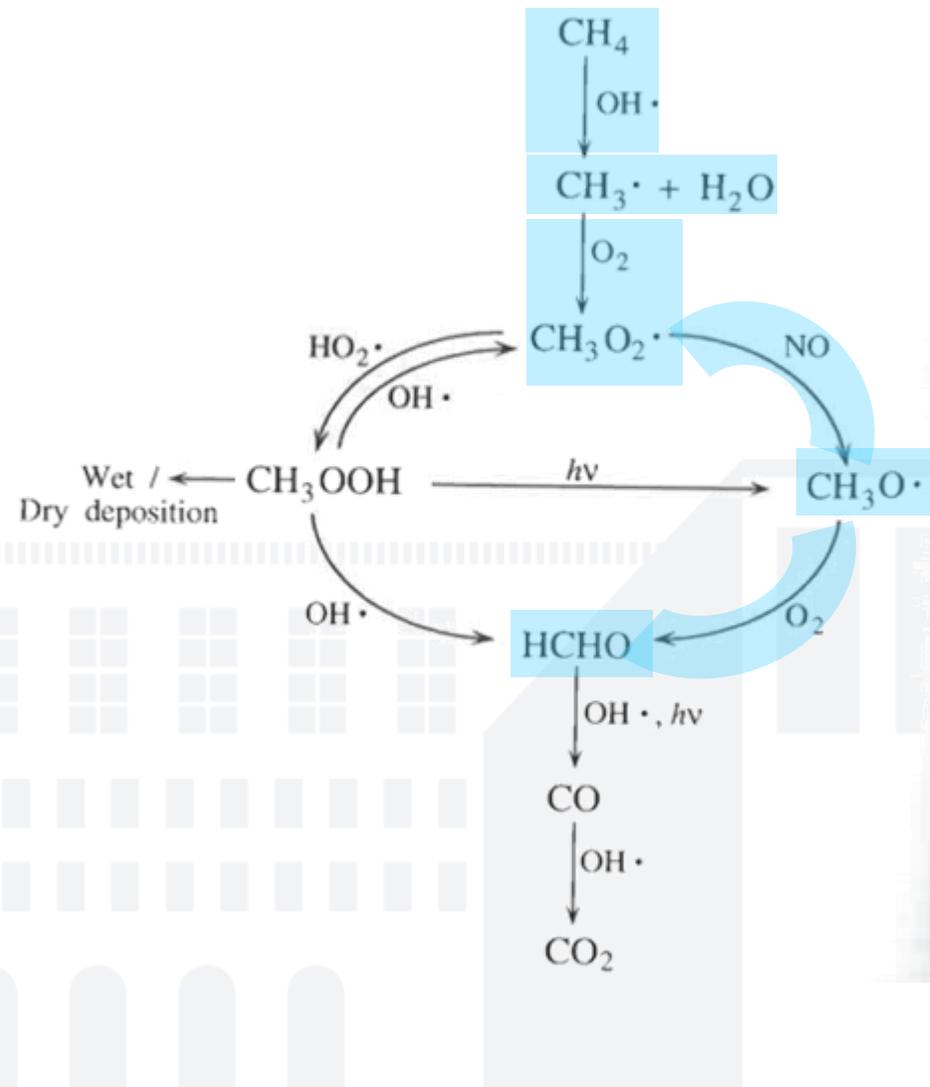
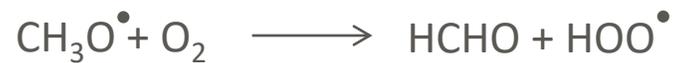
Ciclo di ossidazione del metano



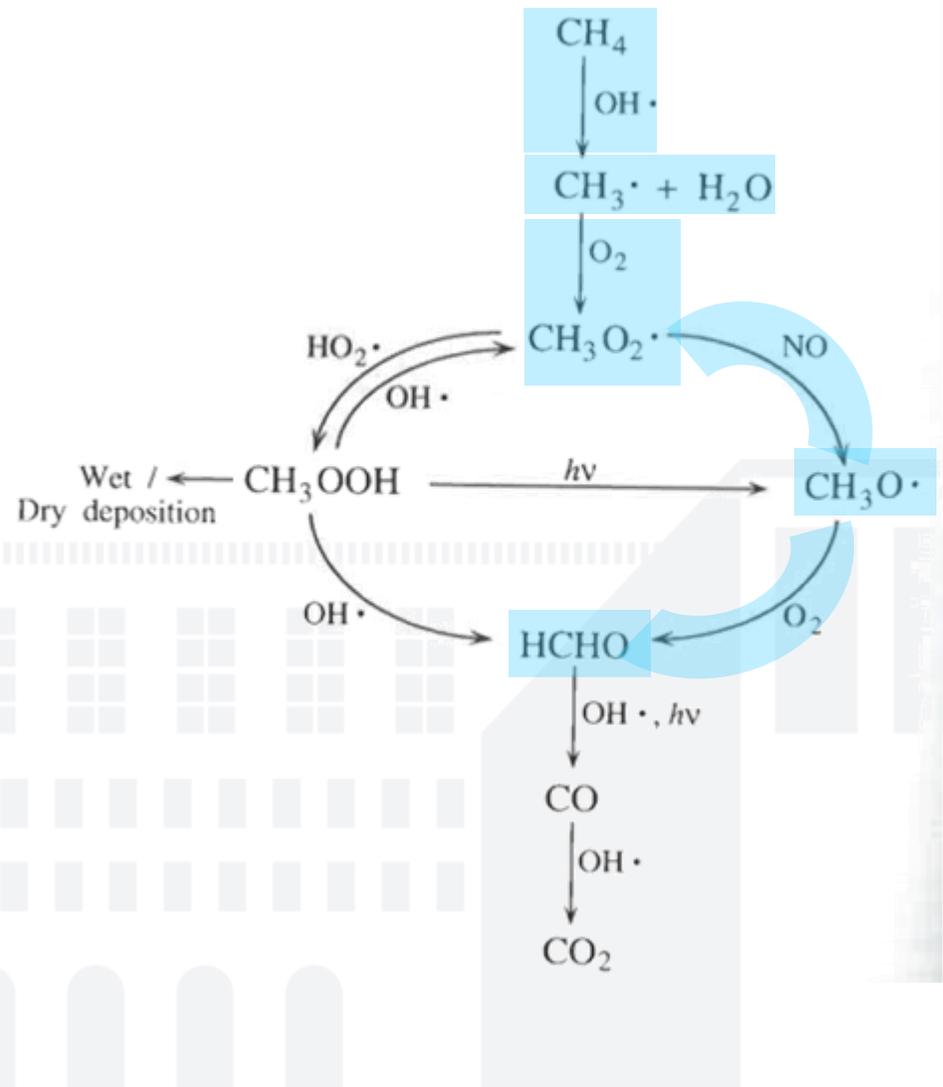
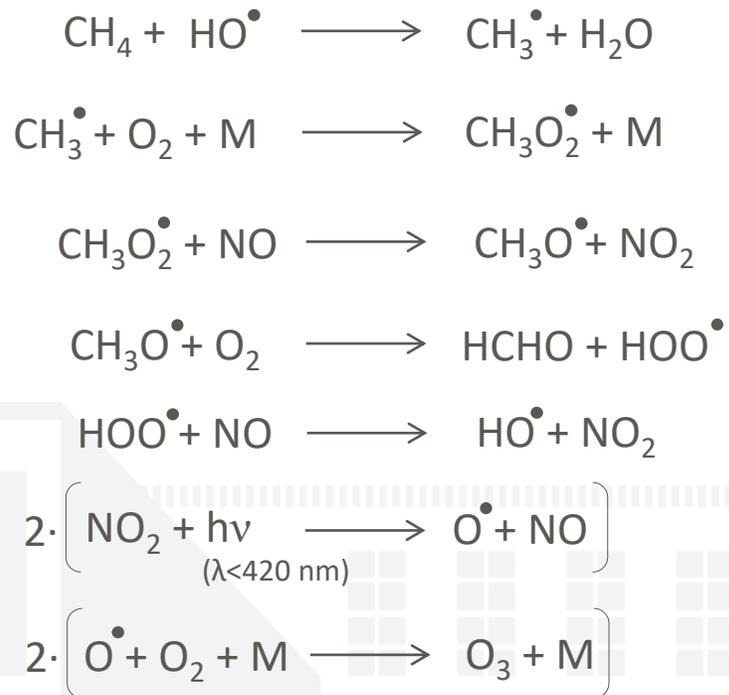
Ciclo di ossidazione del metano



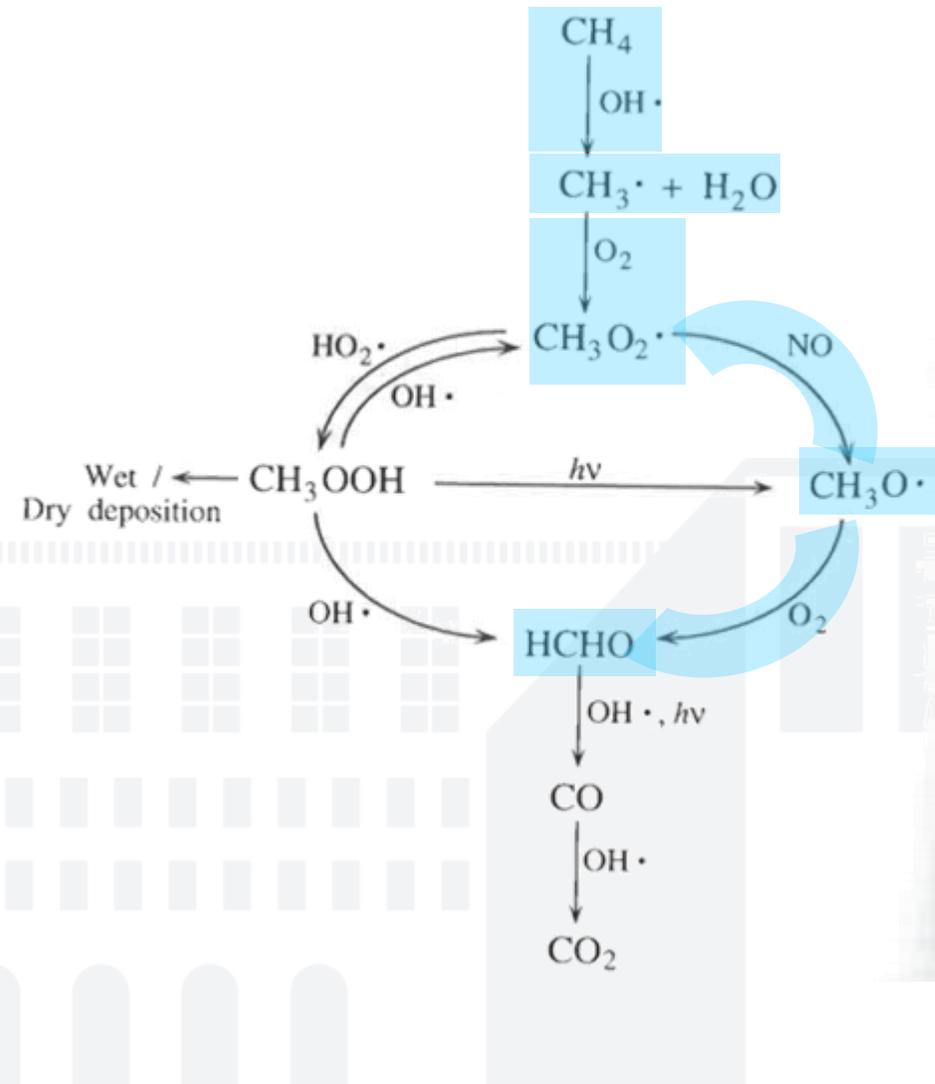
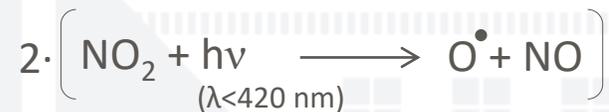
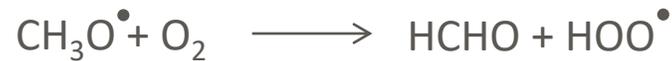
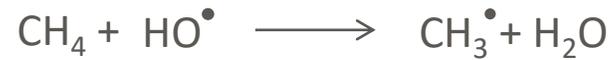
Ciclo di ossidazione del metano



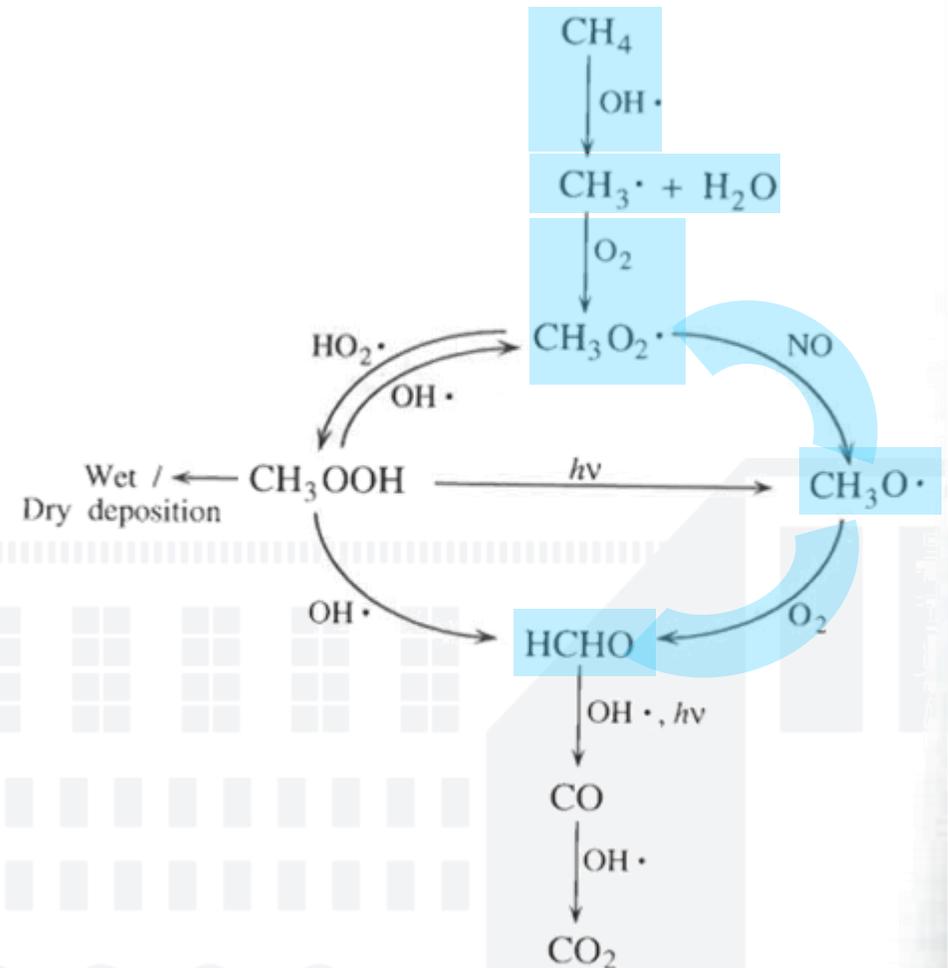
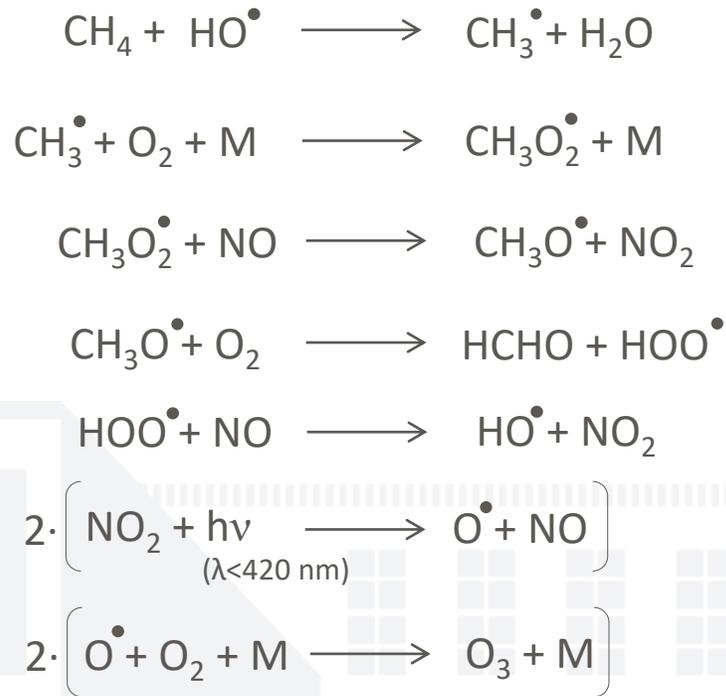
Ciclo di ossidazione del metano



Ciclo di ossidazione del metano



Ciclo di ossidazione del metano

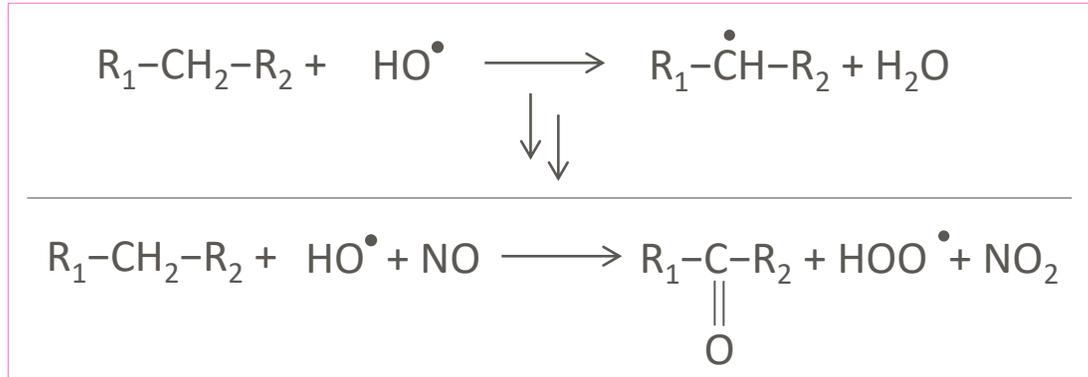


Il ciclo viene terminato se si forma acido nitrico, oppure acqua ossigenata:



Ossidazione di alcani

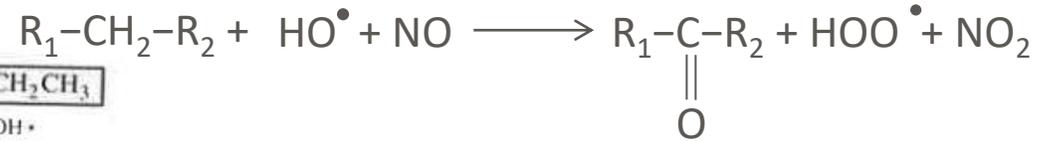
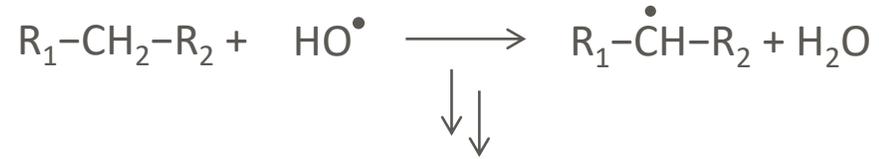
L'ossidazione di alcani inizia allo stesso modo che per il metano, con l'estrazione di un idrogeno da parte del radicale ossidrilico. Vengono prodotti aldeidi o chetoni.



Se $R_2 = H$ si ottiene un'aldeide

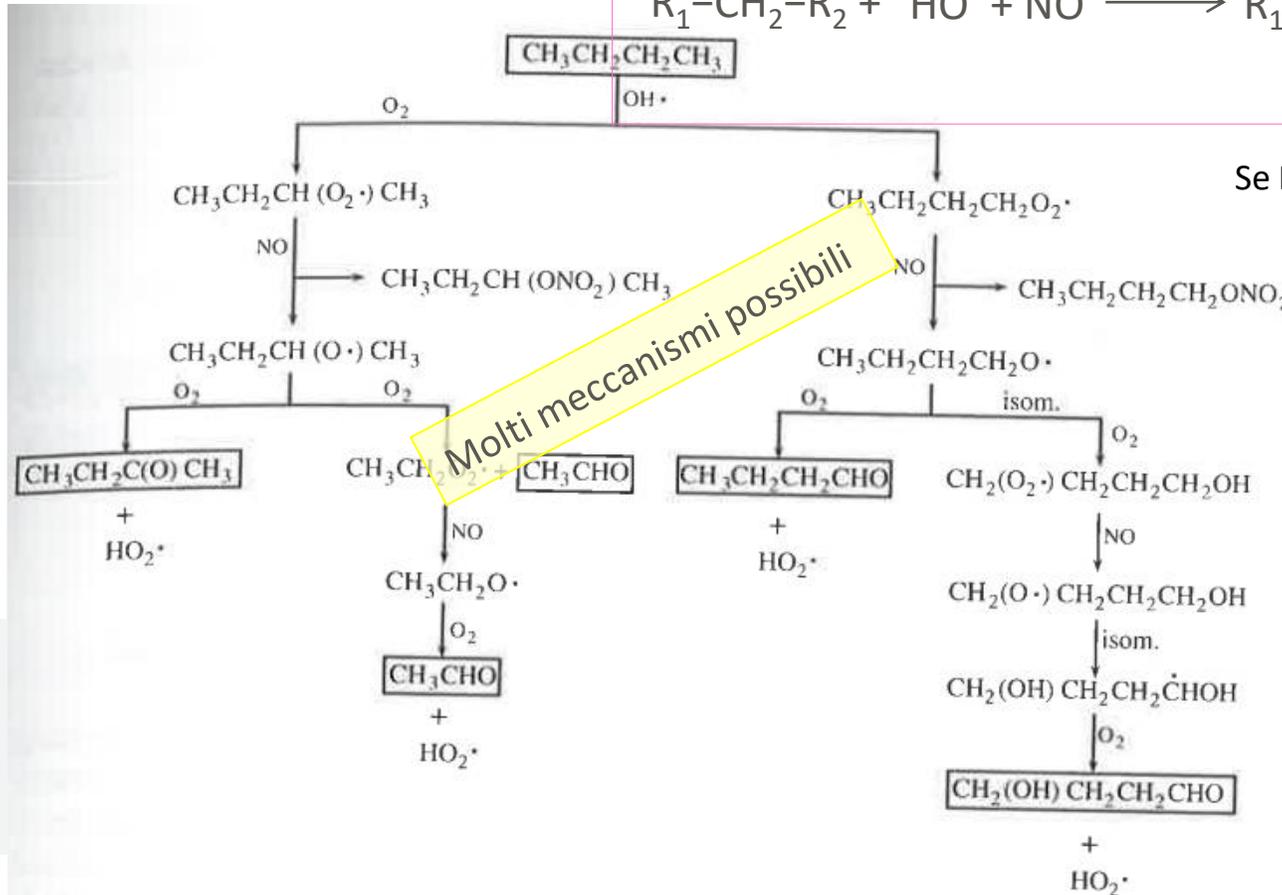
Ossidazione di alcani

L'ossidazione di alcani inizia allo stesso modo che per il metano, con l'estrazione di un idrogeno da parte del radicale ossidrilico. Vengono prodotti aldeidi o chetoni.



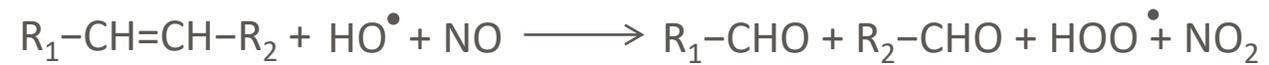
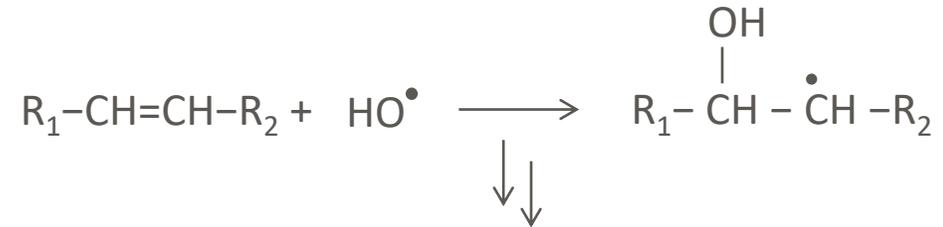
Se $R_2 = H$ si ottiene un'aldeide

Esempio del butano:



Ossidazione di alcheni

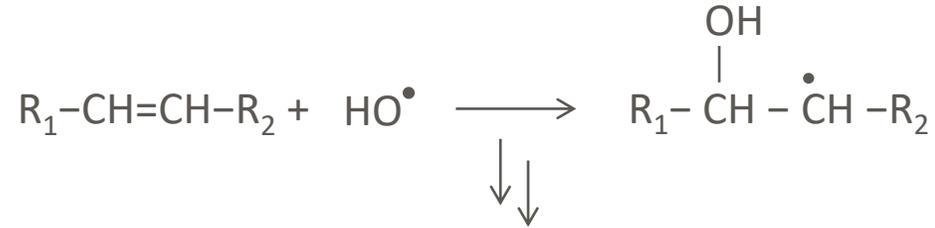
L'ossidazione di alcheni inizia con l'addizione del radicale ossidrile al doppio legame. Vengono prodotte aldeidi.



Se R_1 o $\text{R}_2 = \text{H}$ si ottiene formaldeide

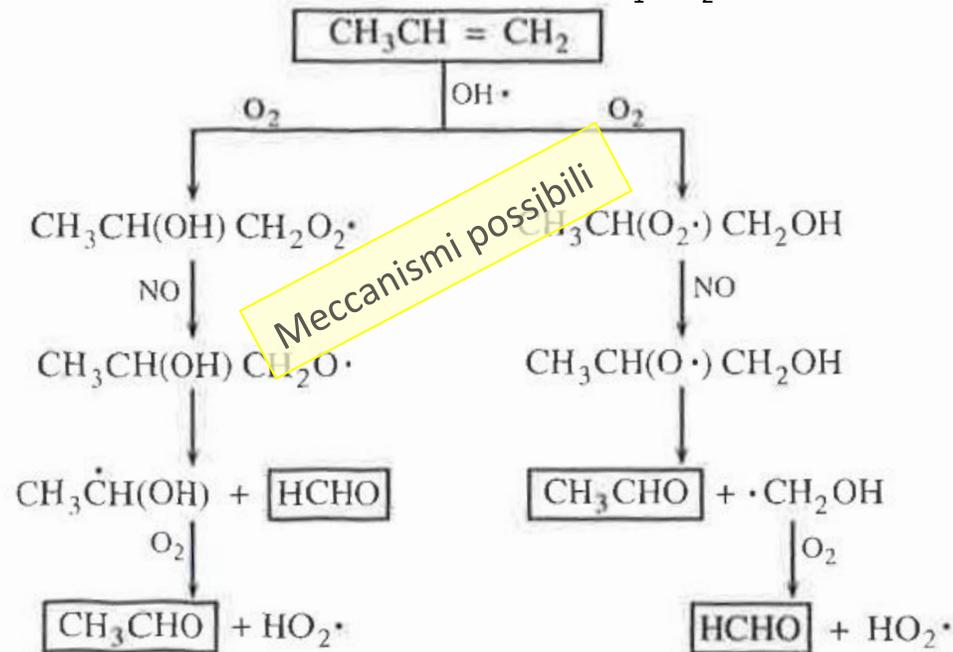
Ossidazione di alcheni

L'ossidazione di alcheni inizia con l'addizione del radicale ossidrilico al doppio legame. Vengono prodotte aldeidi.



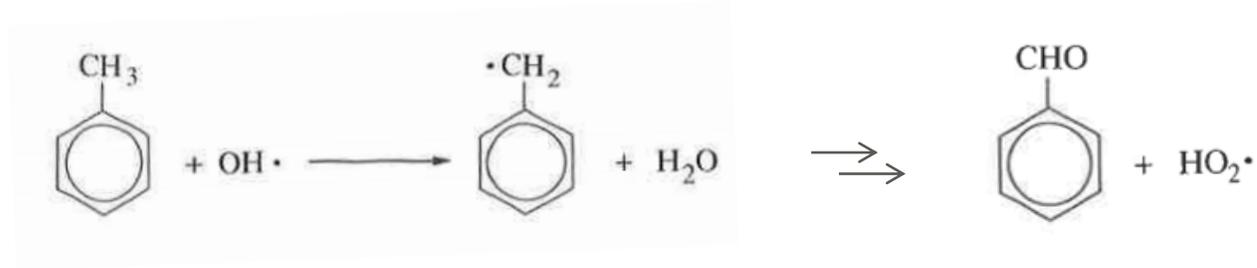
Se R_1 o $R_2 = H$ si ottiene formaldeide

Esempio del propene:



Ossidazione di idrocarburi aromatici

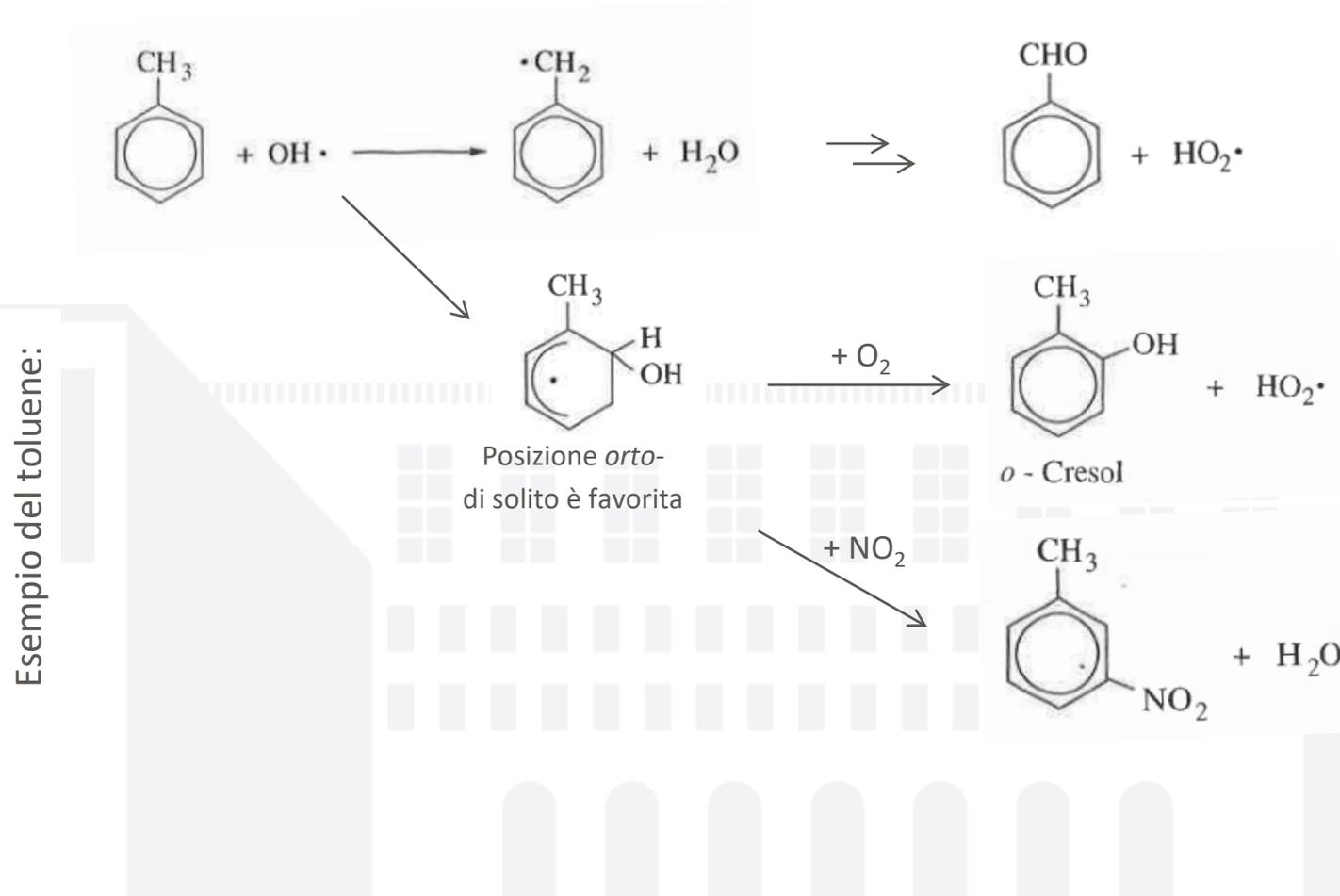
L'ossidazione di idrocarburi aromatici può avvenire per estrazione di un idrogeno (10%) oppure per addizione di radicale ossidrile (90%).



Esempio del toluene:

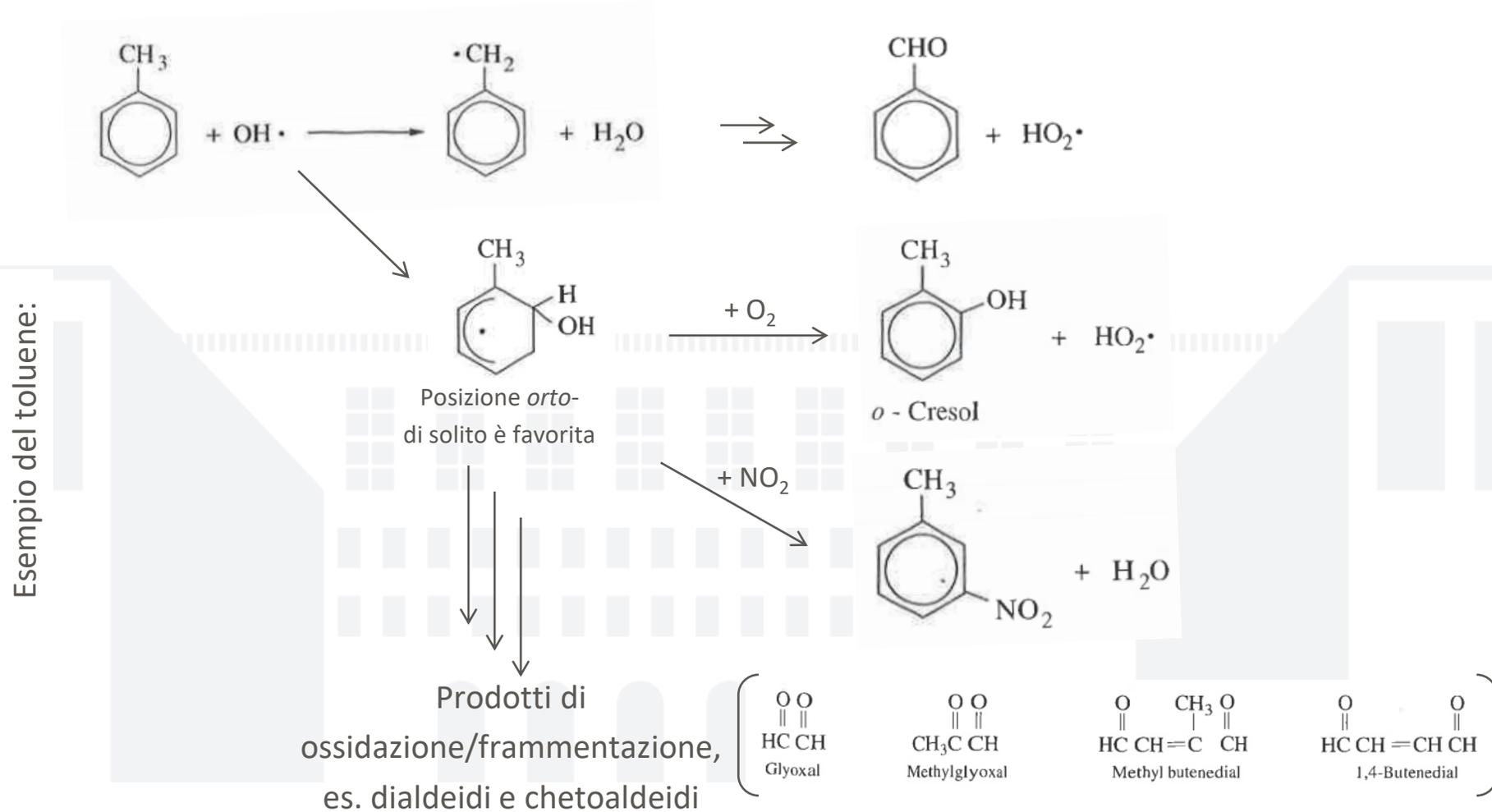
Ossidazione di idrocarburi aromatici

L'ossidazione di idrocarburi aromatici può avvenire per estrazione di un idrogeno (10%) oppure per addizione di radicale ossidrile (90%).



Ossidazione di idrocarburi aromatici

L'ossidazione di idrocarburi aromatici può avvenire per estrazione di un idrogeno (10%) oppure per addizione di radicale ossidrile (90%).



Ozono troposferico

Fonti: reazioni chimiche *in situ*; migrazione dell'ozono stratosferico (è residuale);

Pozzi: decomposizione chimica *in situ*; deposizione secca sulla superficie terrestre.

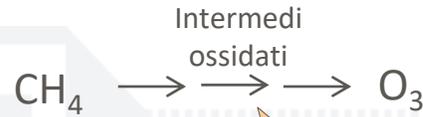


Ozono troposferico

Fonti: reazioni chimiche *in situ*; migrazione dell'ozono stratosferico (è residuale);

Pozzi: decomposizione chimica *in situ*; deposizione secca sulla superficie terrestre.

La **fonte** principale di O₃ da reazioni chimiche *in situ* è quella derivata dal ciclo di ossidazione del metano:



Ruolo fondamentale di NO, che reagisce con il radicale idroperossido:

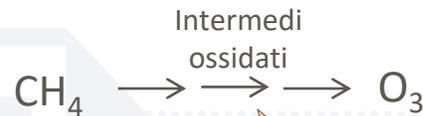


Ozono troposferico

Fonti: reazioni chimiche *in situ*; migrazione dell'ozono stratosferico (è residuale);

Pozzi: decomposizione chimica *in situ*; deposizione secca sulla superficie terrestre.

La **fonte** principale di O₃ da reazioni chimiche *in situ* è quella derivata dal ciclo di ossidazione del metano:



Ruolo fondamentale di NO, che reagisce con il radicale idroperossido:



Altra fonte di O₃ deriva dall'ossidazione del CO:

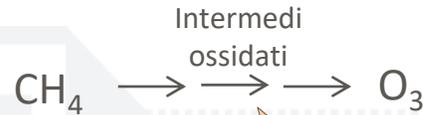


Ozono troposferico

Fonti: reazioni chimiche *in situ*; migrazione dell'ozono stratosferico (è residuale);

Pozzi: decomposizione chimica *in situ*; deposizione secca sulla superficie terrestre.

La **fonte** principale di O₃ da reazioni chimiche *in situ* è quella derivata dal ciclo di ossidazione del metano:



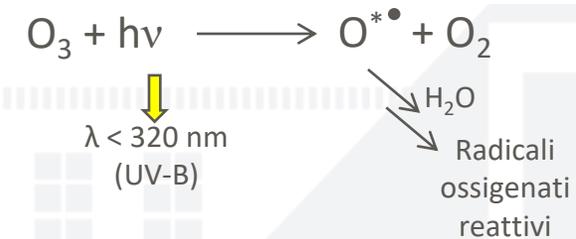
Ruolo fondamentale di NO, che reagisce con il radicale idroperossido:



Altra fonte di O₃ deriva dall'ossidazione del CO:



La principale reazione chimica di **decomposizione** *in situ* è per via fotolitica:



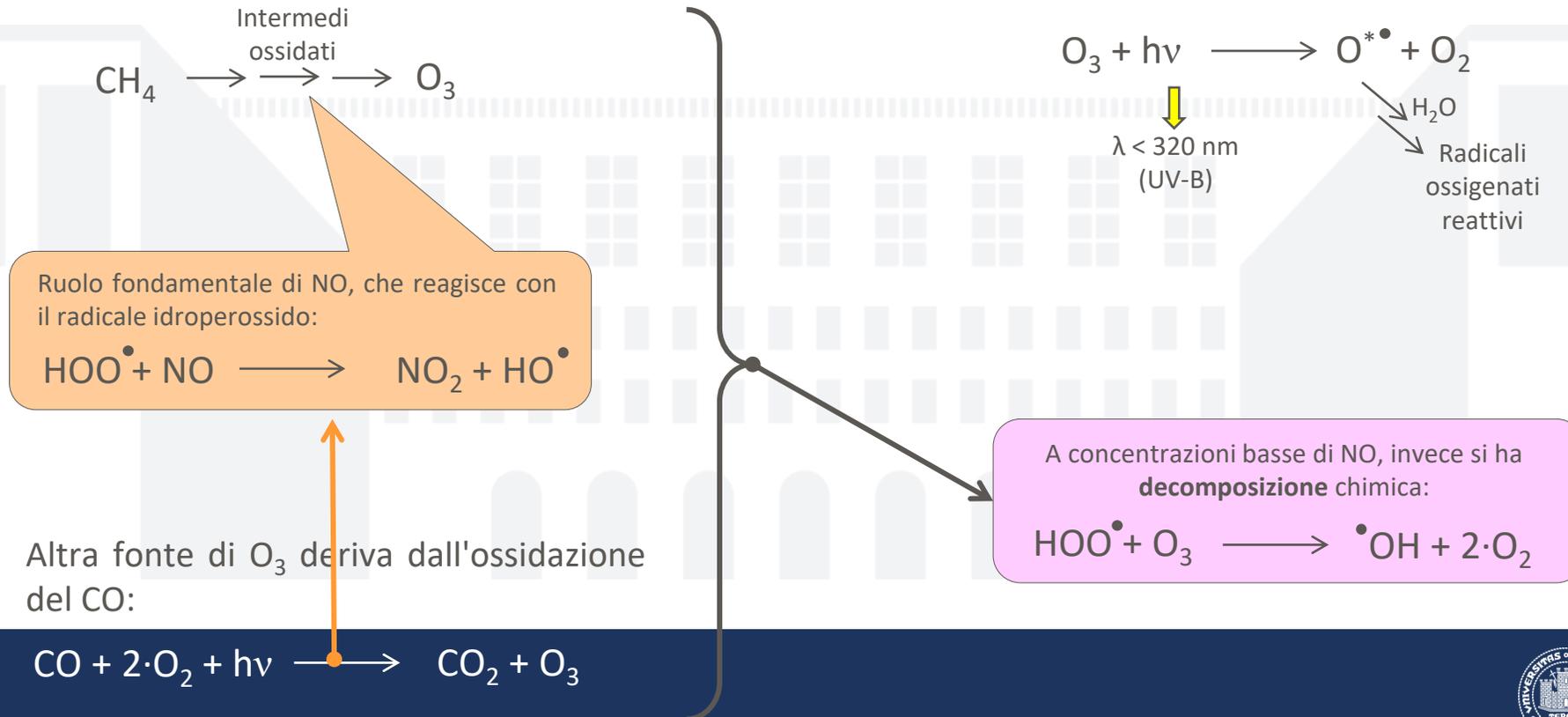
Ozono troposferico

Fonti: reazioni chimiche *in situ*; migrazione dell'ozono stratosferico (è residuale);

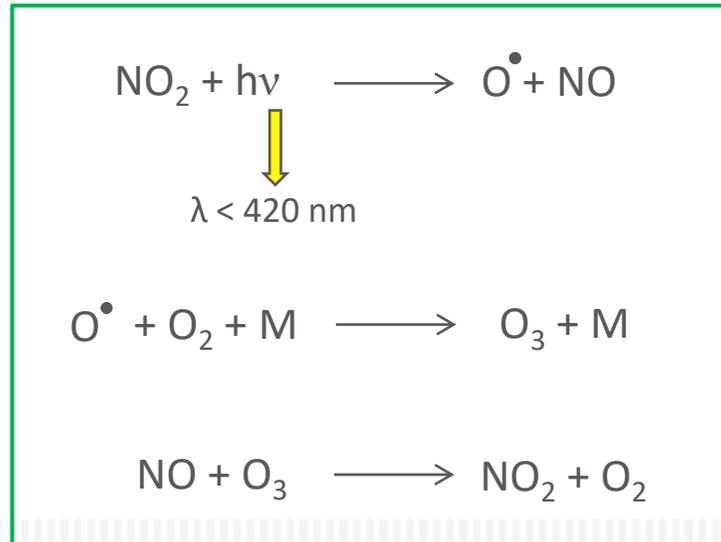
Pozzi: decomposizione chimica *in situ*; deposizione secca sulla superficie terrestre.

La **fonte** principale di O₃ da reazioni chimiche *in situ* è quella derivata dal ciclo di ossidazione del metano:

La principale reazione chimica di **decomposizione** *in situ* è per via fotolitica:

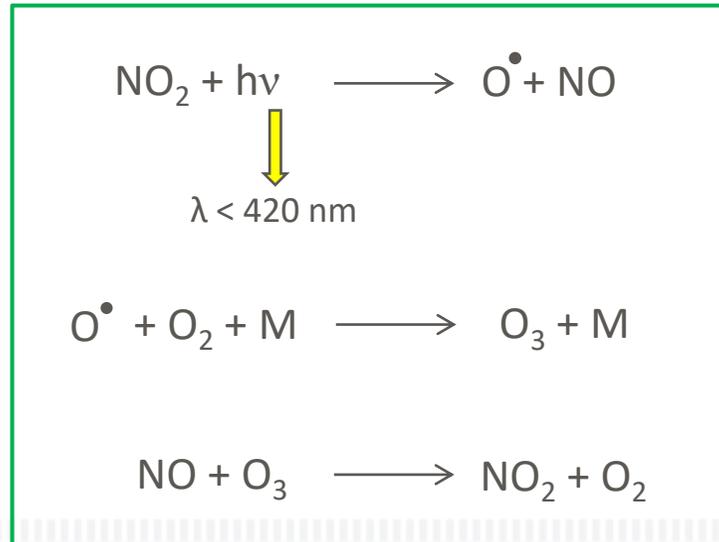


Ciclo fotostazionario dell'ozono troposferico



- In una atmosfera "pulita" questo ciclo si trova in uno **stato quasi-stazionario**, poiché l'ossigeno molecolare è presente in eccesso e l'ossigeno radicale monoatomico reagisce nella seconda reazione ad una velocità simile a quella di formazione durante la prima reazione.
- Può anche essere denominato **ciclo nullo** (*null cycle*) poiché non c'è né aumento né diminuzione netta di alcuna delle specie coinvolte.

Ciclo fotostazionario dell'ozono troposferico



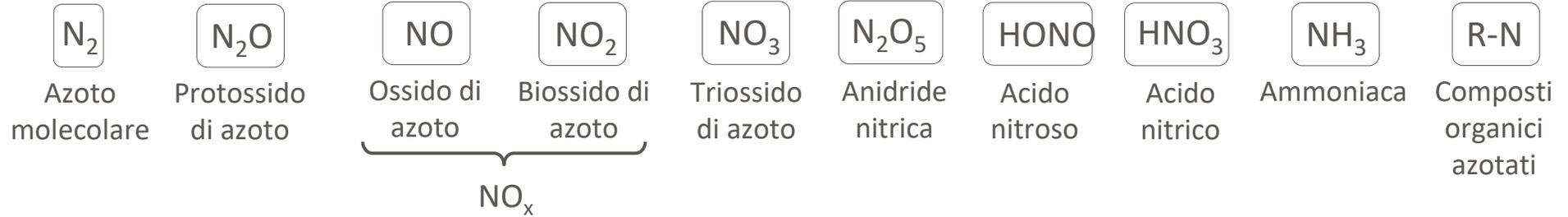
- In una atmosfera "pulita" questo ciclo si trova in uno **stato quasi-stazionario**, poiché l'ossigeno molecolare è presente in eccesso e l'ossigeno radicale monoatomico reagisce nella seconda reazione ad una velocità simile a quella di formazione durante la prima reazione.
- Può anche essere denominato **ciclo nullo** (*null cycle*) poiché non c'è né aumento né diminuzione netta di alcuna delle specie coinvolte.
- Lo stato quasi-stazionario viene **perturbato** quando **NO reagisce con altre specie** presenti nell'atmosfera e quindi viene **sottratto** alla reazione di decomposizione dell'ozono (terza reazione).



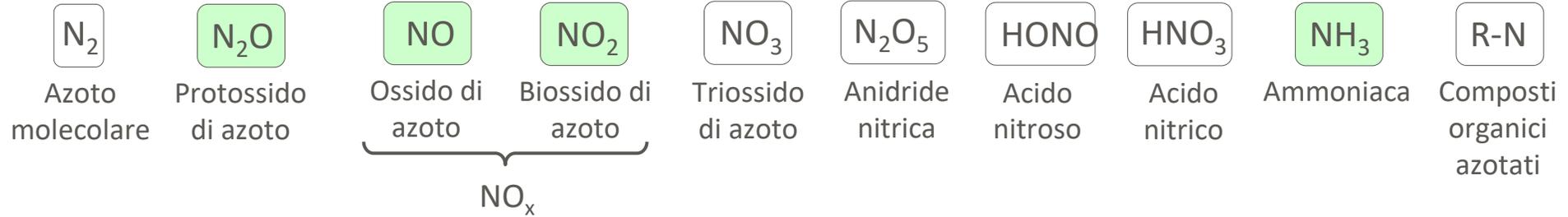
$\text{O}_3 \uparrow$ Aumenta!



Specie azotate presenti nella troposfera



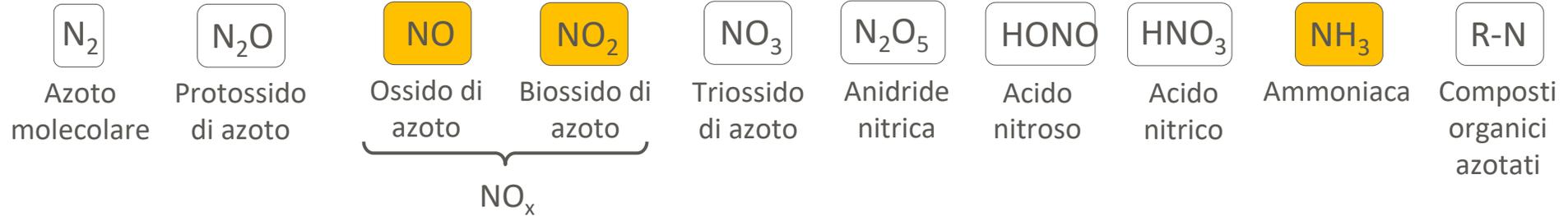
Specie azotate presenti nella troposfera



Le principali emissioni naturali sono dovute a:

- denitrificazione batterica (N_2O e in parte N_2 , a partire da NO_3^- nel suolo);
- deiezioni animali e decomposizione di resti organici nel suolo e nelle acque (NH_3);
 - incendi delle foreste (NO_x e NH_3);
 - eruzioni dei vulcani (NO_x).

Specie azotate presenti nella troposfera



Le principali emissioni naturali sono dovute a:

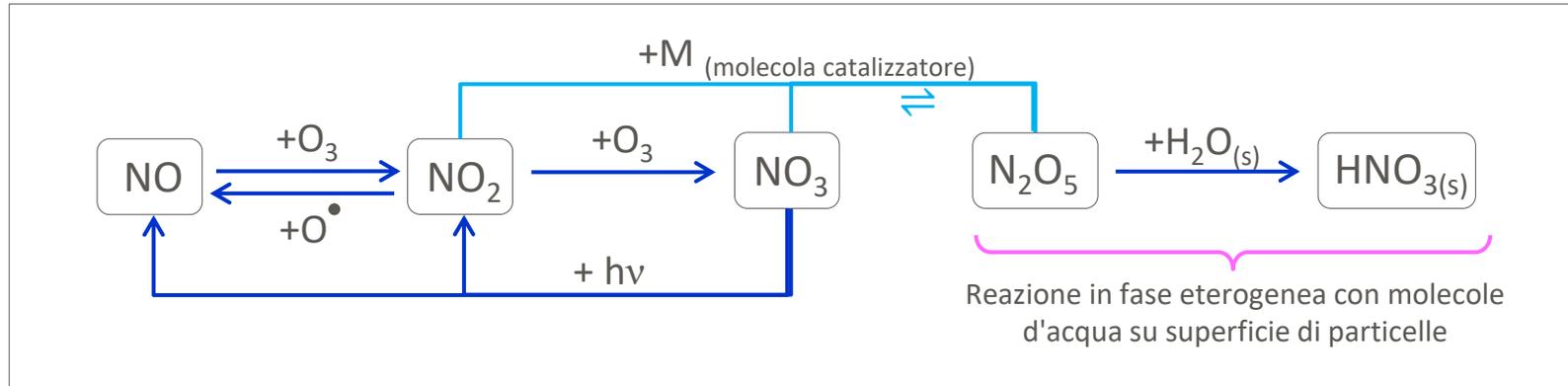
- denitrificazione batterica (N_2O e in parte N_2 , a partire da NO_3^- nel suolo);
- deiezioni animali e decomposizione di resti organici nel suolo e nelle acque (NH_3);
 - incendi delle foreste (NO_x e NH_3);
 - eruzioni dei vulcani (NO_x).

Le principali fonti antropogeniche sono:

- combustione nel motore a scoppio di autoveicoli (NO_x);
- combustione in impianti domestici e industriali (NO_x);
 - combustione di biomasse (NO_x e NH_3);
 - deiezioni animali di allevamento (NH_3);
 - trattamento di liquami fognari (NH_3);
 - fertilizzanti azotati (NH_3).

Reattività degli ossidi di azoto nella troposfera

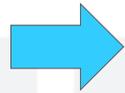
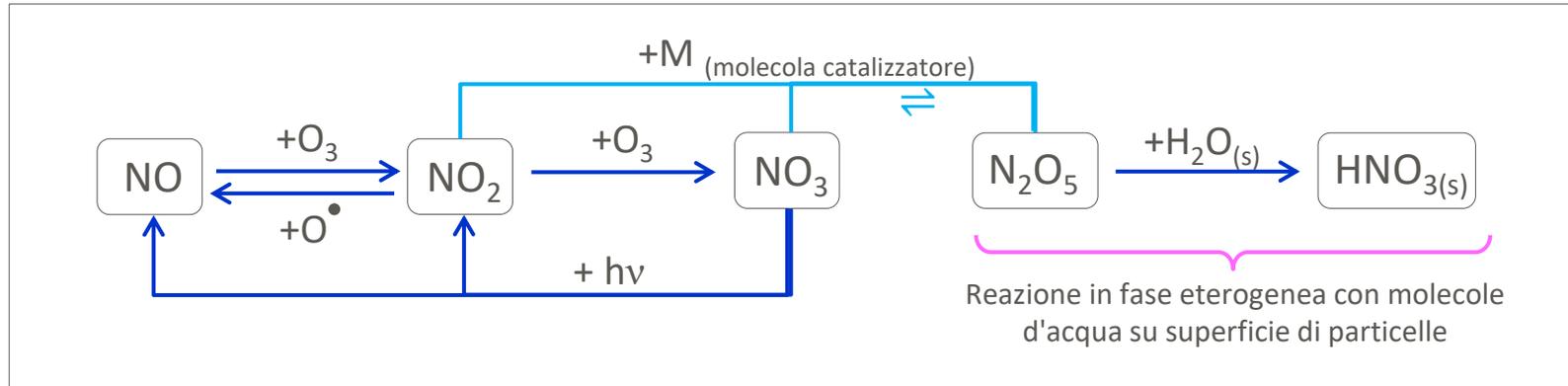
Parte della reattività avviene come nella stratosfera:



Nella troposfera c'è una maggiore presenza di umidità, quindi sono possibili più tipi di reazioni in fase acquosa (es. nelle nuvole).

Reattività degli ossidi di azoto nella troposfera

Parte della reattività avviene come nella stratosfera:



Nella troposfera c'è una maggiore presenza di umidità, quindi sono possibili più tipi di reazioni in fase acquosa (es. nelle nuvole).

Acido nitroso

a) si accumula di notte secondo la reazione:



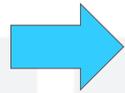
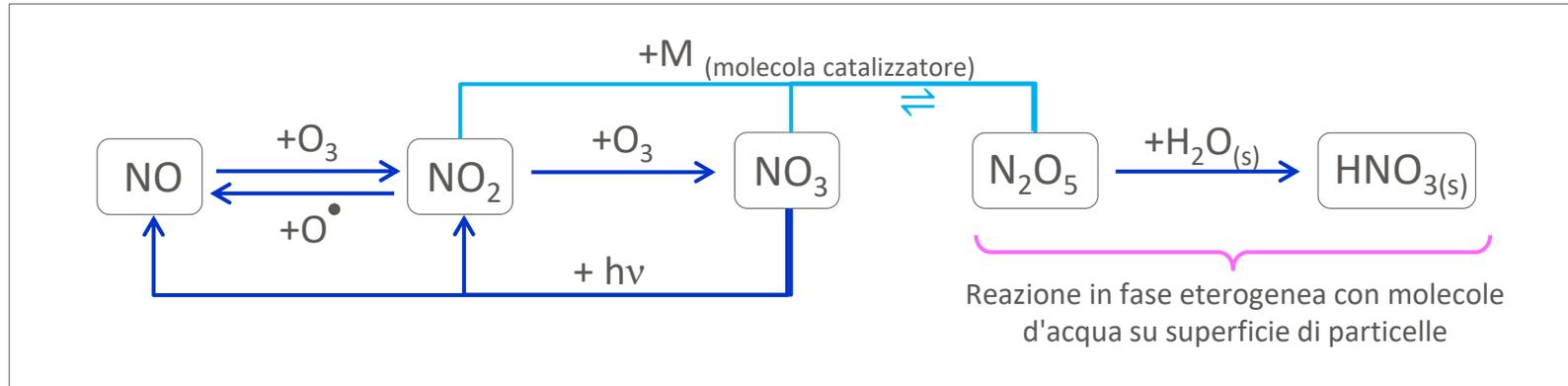
b) viene fotodecomposto di giorno:



$\lambda < 315 \text{ nm}$

Reattività degli ossidi di azoto nella troposfera

Parte della reattività avviene come nella stratosfera:



Nella troposfera c'è una maggiore presenza di umidità, quindi sono possibili più tipi di reazioni in fase acquosa (es. nelle nuvole).

Acido nitroso

a) si accumula di notte secondo la reazione:



b) viene fotodecomposto di giorno:



$\lambda < 315 \text{ nm}$

Radicale nitrato

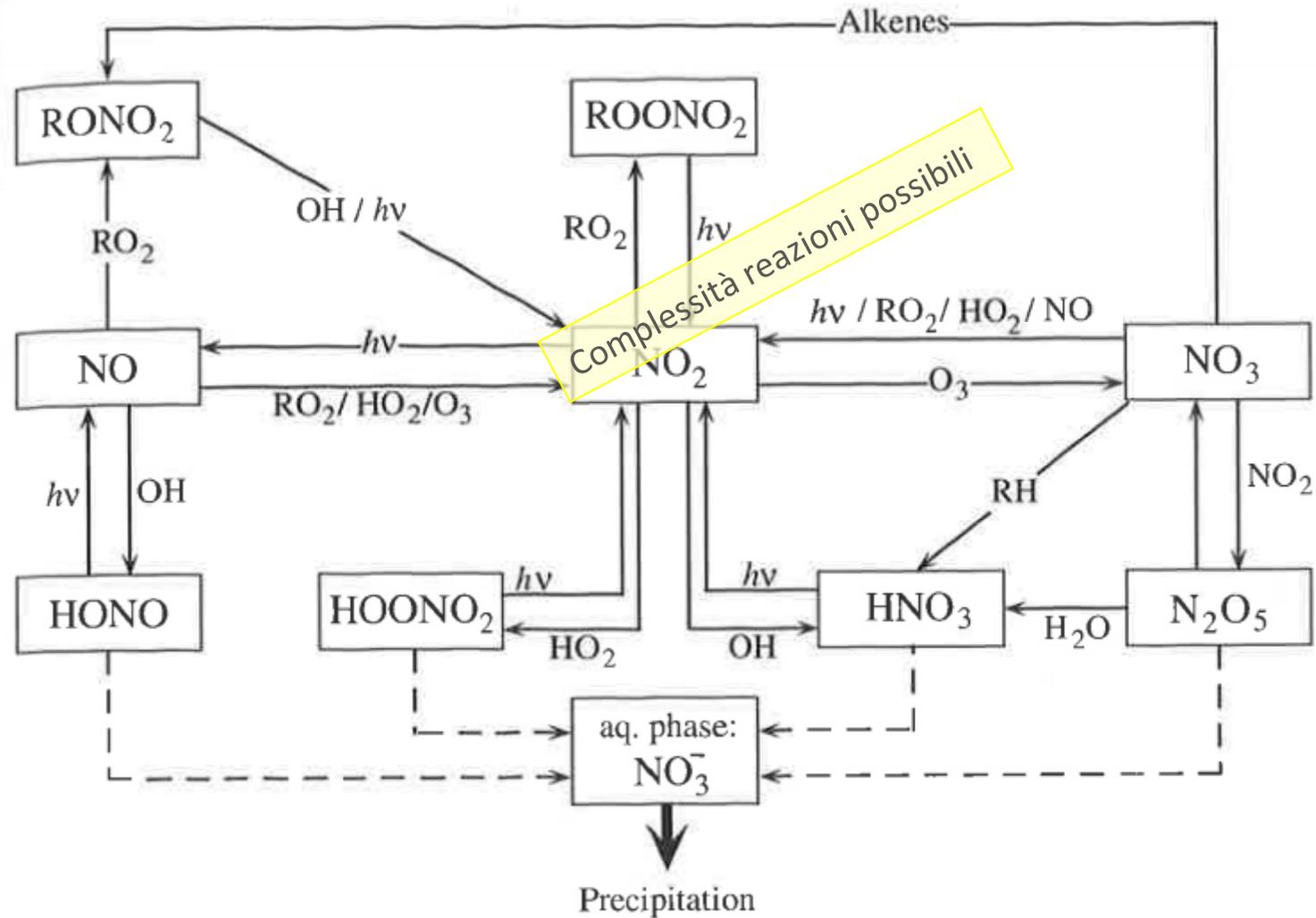
a) si accumula maggiormente di notte secondo la reazione:



b) viene fotodecomposto di giorno:

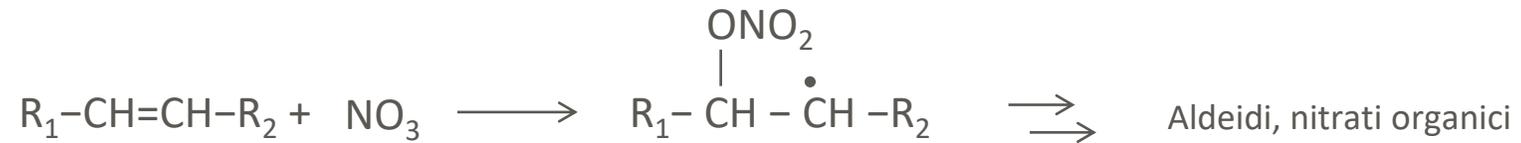


Riassunto reazioni degli ossidi di azoto



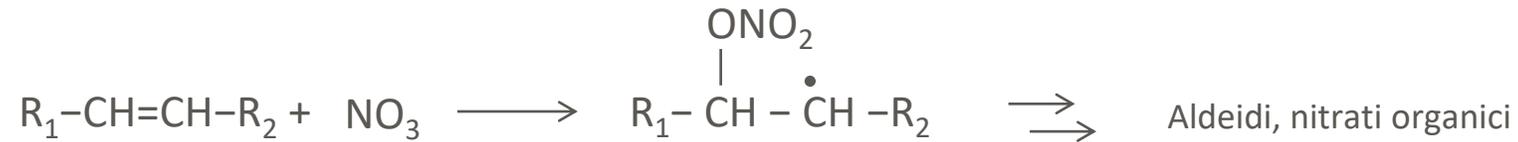
Reazione del radicale nitrato con alcheni

Il radicale nitrato (NO_3) reagisce con alcheni più lentamente rispetto al radicale ossidrilico, quindi la sua attività aumenta di notte quando la concentrazione del radicale ossidrilico diminuisce a causa dell'assenza di reazioni fotochimiche che lo generano.

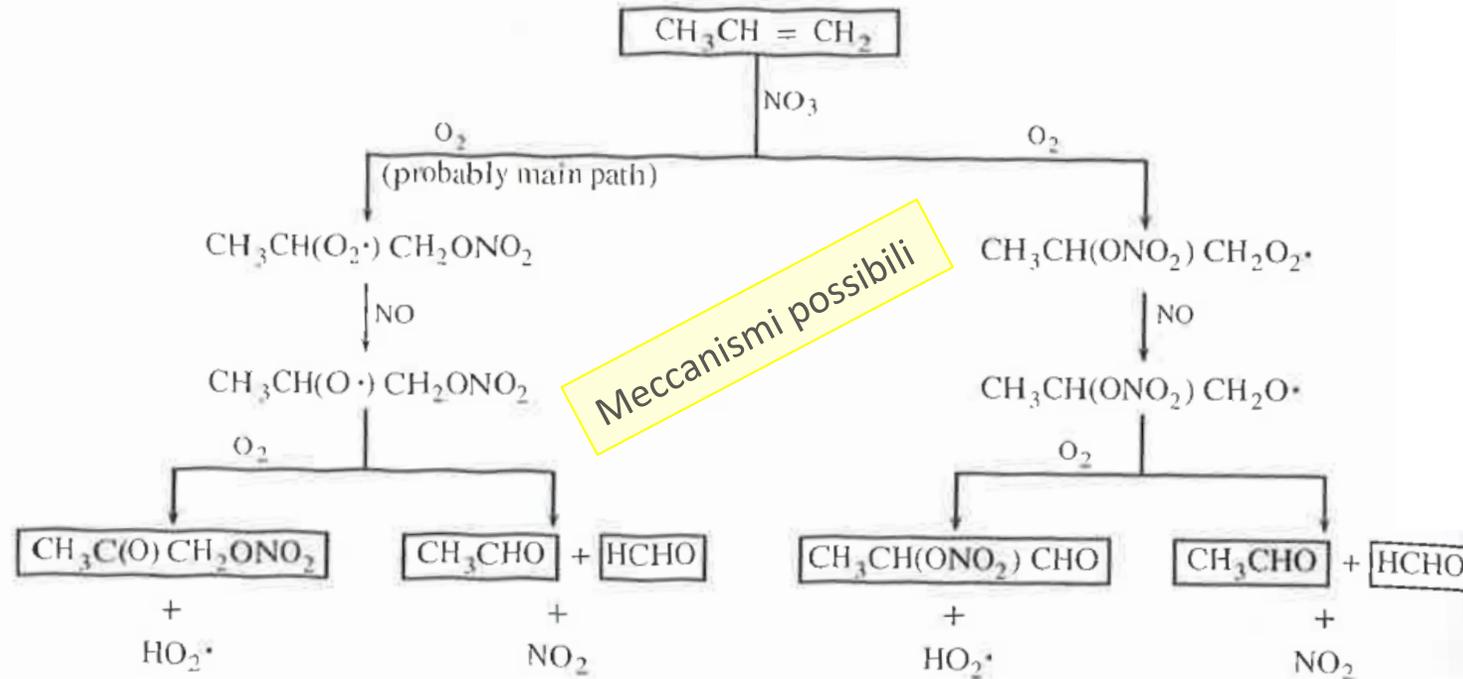


Reazione del radicale nitrato con alcheni

Il radicale nitrato (NO_3) reagisce con alcheni più lentamente rispetto al radicale ossidrilico, quindi la sua attività aumenta **di notte** quando la concentrazione del radicale ossidrilico diminuisce a causa dell'assenza di reazioni fotochimiche che lo generano.



Esempio del propene:



I perossiacilnitrati (PAN)

I PAN vengono prodotti dalla reazione di NO_2 con radicali perossiacilici (prodotti di reazione di aldeidi e chetoni con radicale ossidrilico).

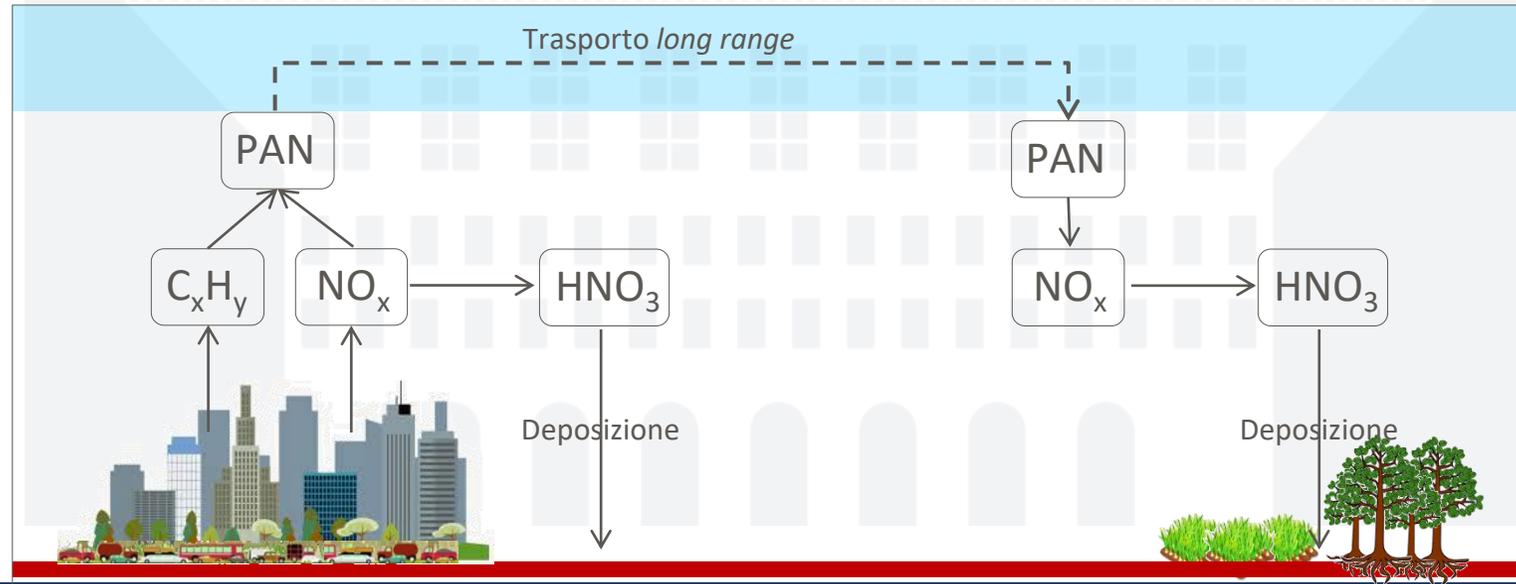


I perossiacilnitrati (PAN)

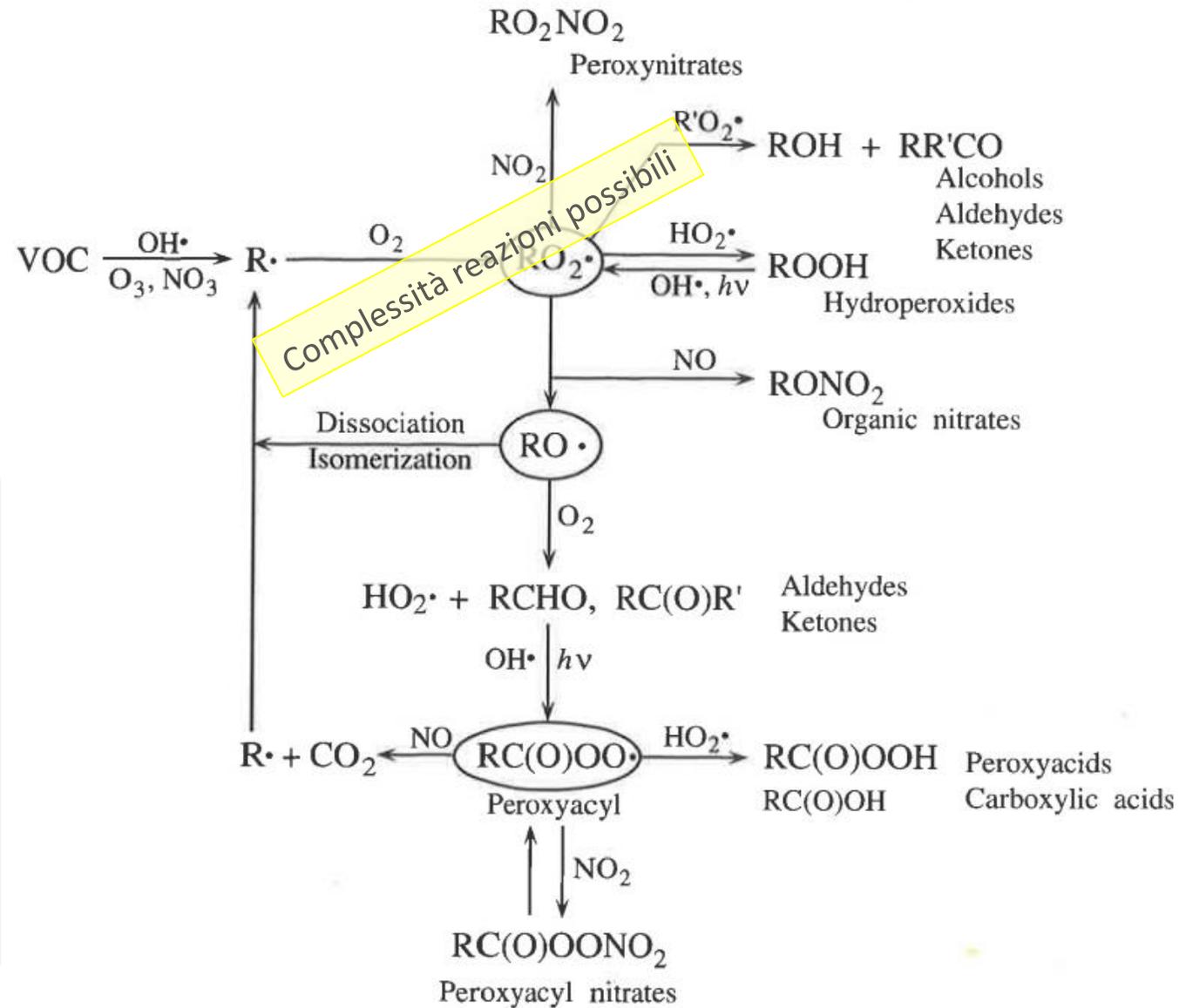
I PAN vengono prodotti dalla reazione di NO_2 con radicali perossiacilici (prodotti di reazione di aldeidi e chetoni con radicale ossidrilico).



I PAN sono piuttosto stabili a basse temperature, quindi possono essere trasportati a lunga distanza se si formano o migrano nella parte alta della troposfera.



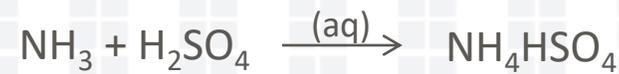
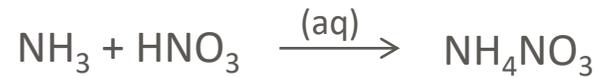
Riassunto reazioni di ossidazione dei VOC



Ammoniaca

L'ammoniaca viene rimossa dall'atmosfera a causa della sua affinità con l'acqua oppure per la sua reattività come base.

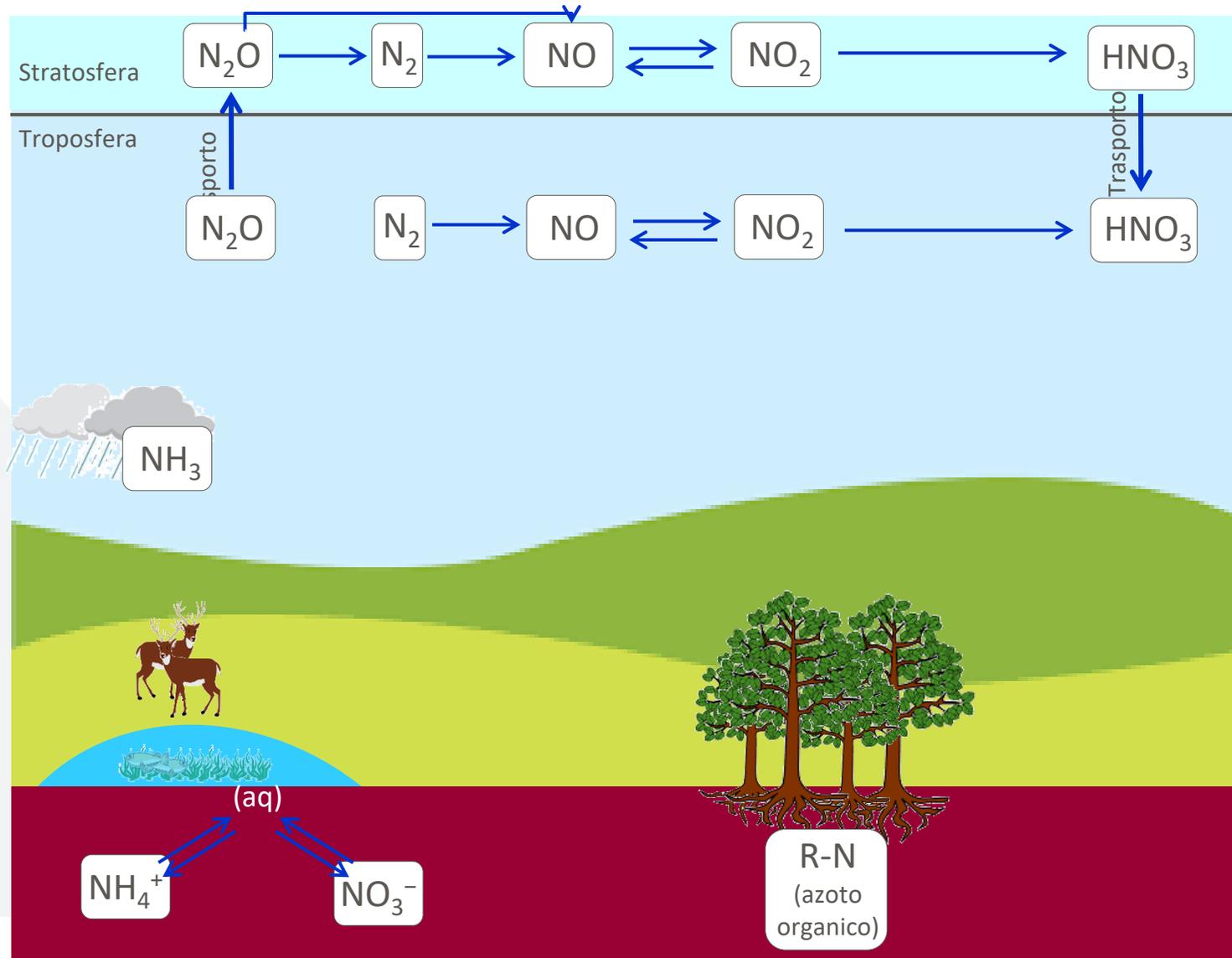
È una specie chiave nella neutralizzazione di acidi presenti nell'aerosol atmosferico che genera nitrati e solfati:



I sali di ammonio sono molto corrosivi.

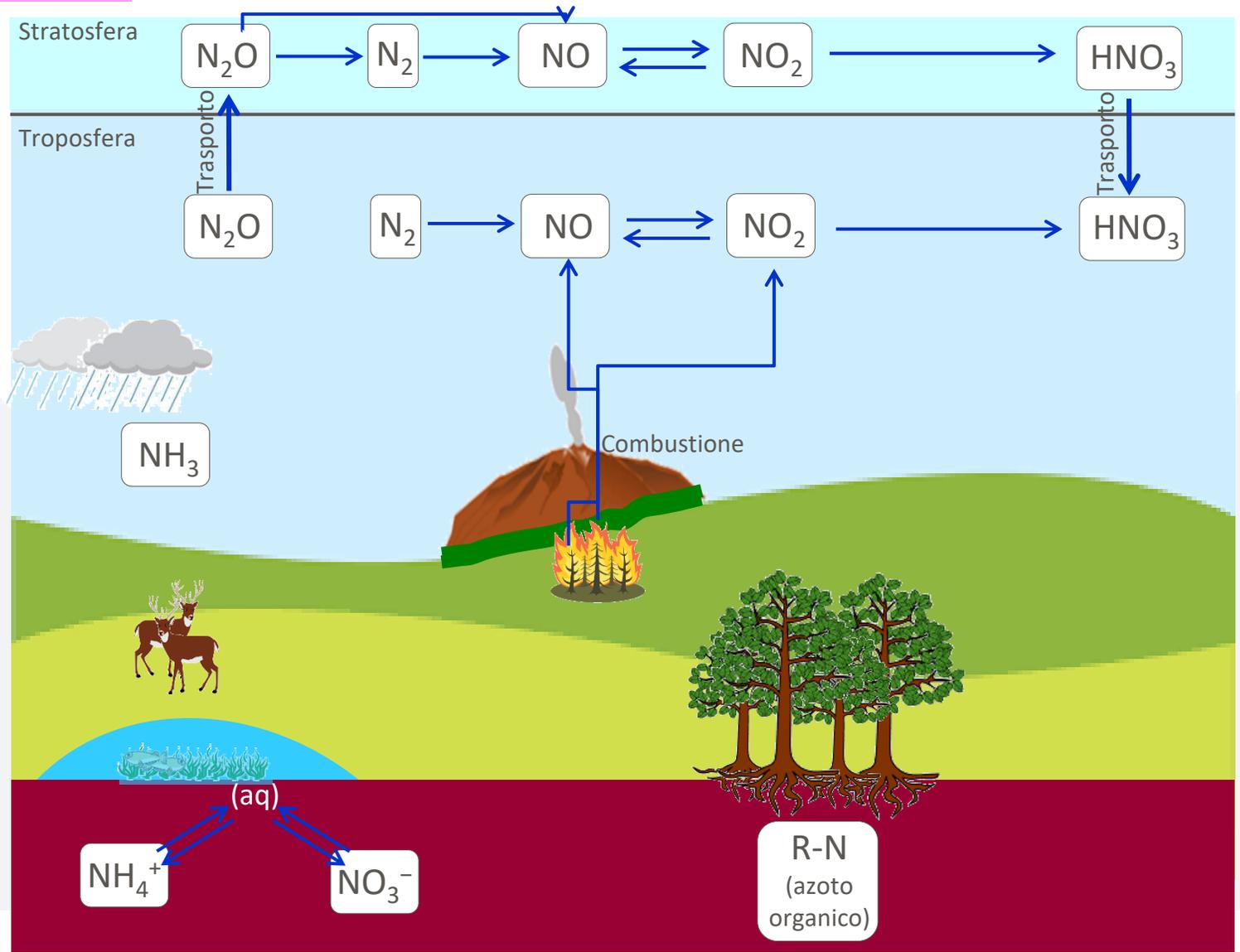
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In assenza di contributo antropico:



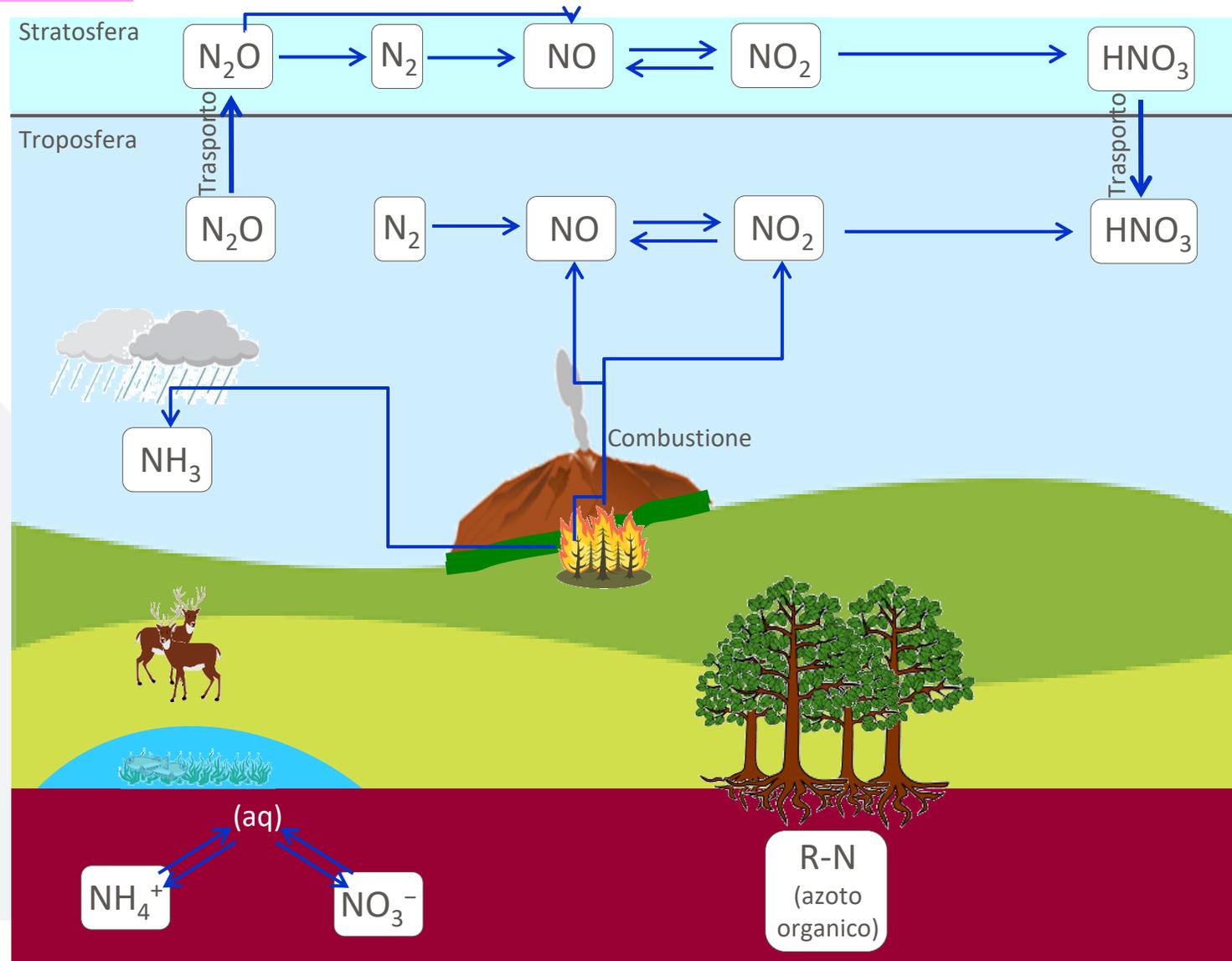
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In assenza di contributo antropico:



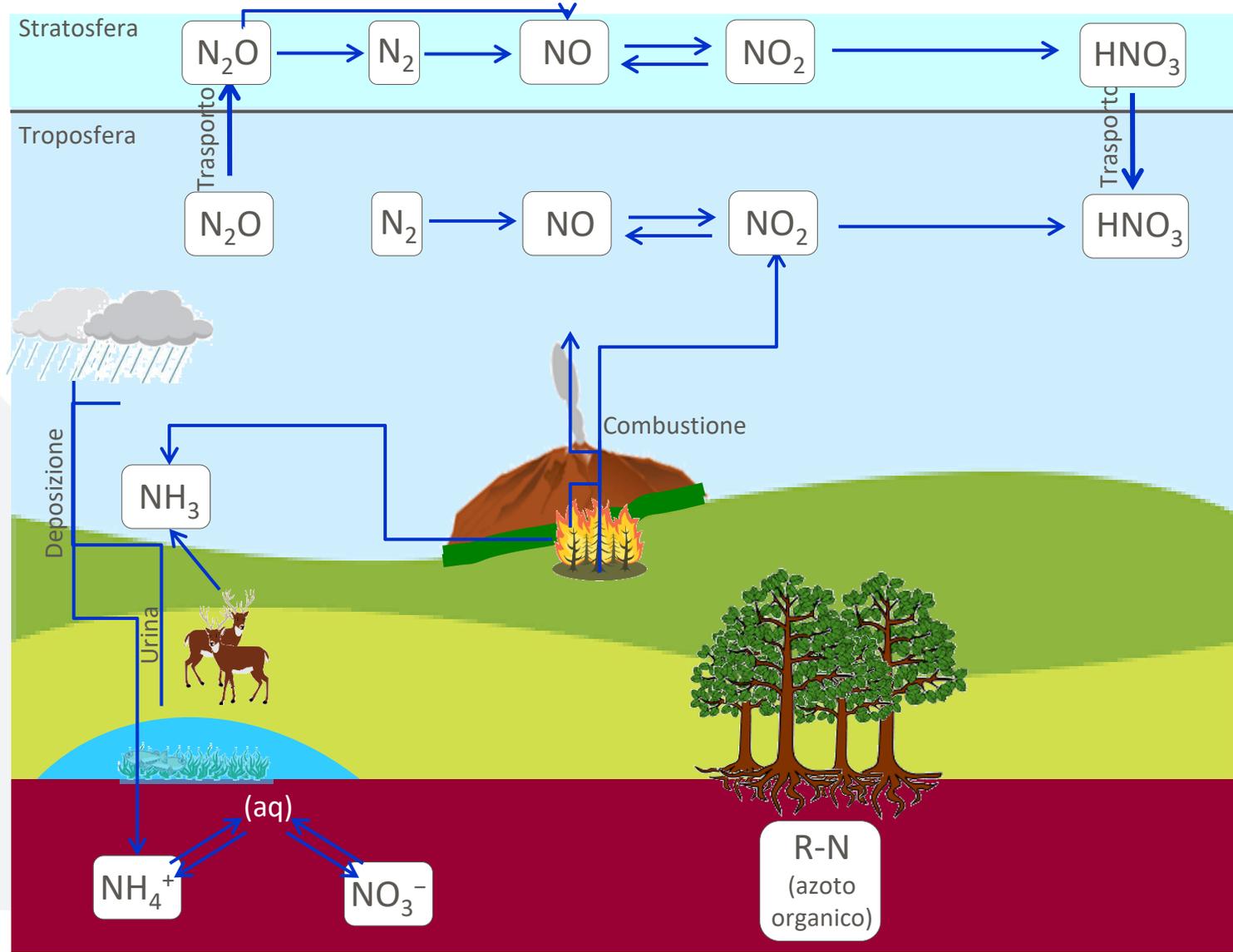
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In assenza di contributo antropico:



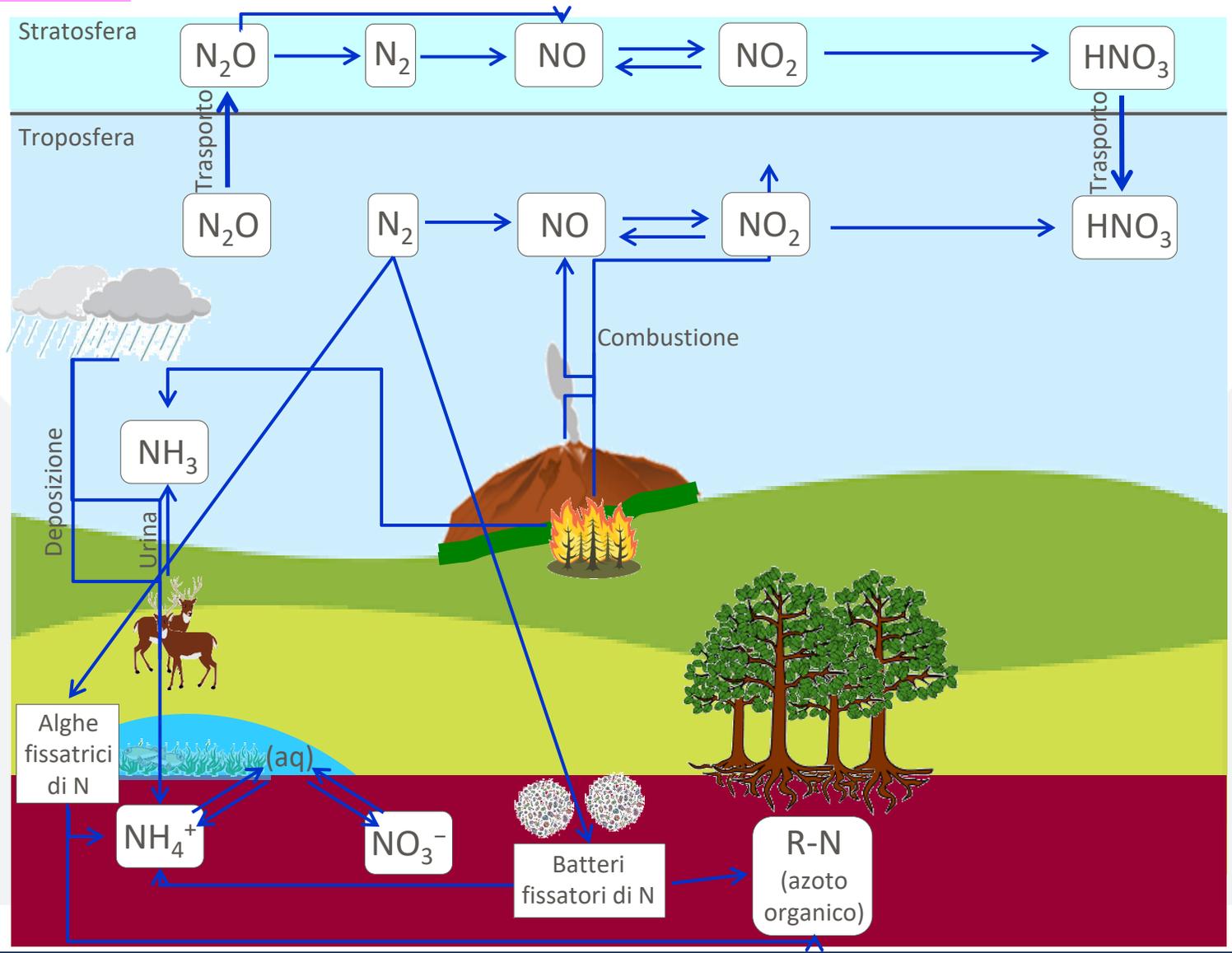
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In assenza di contributo antropico:



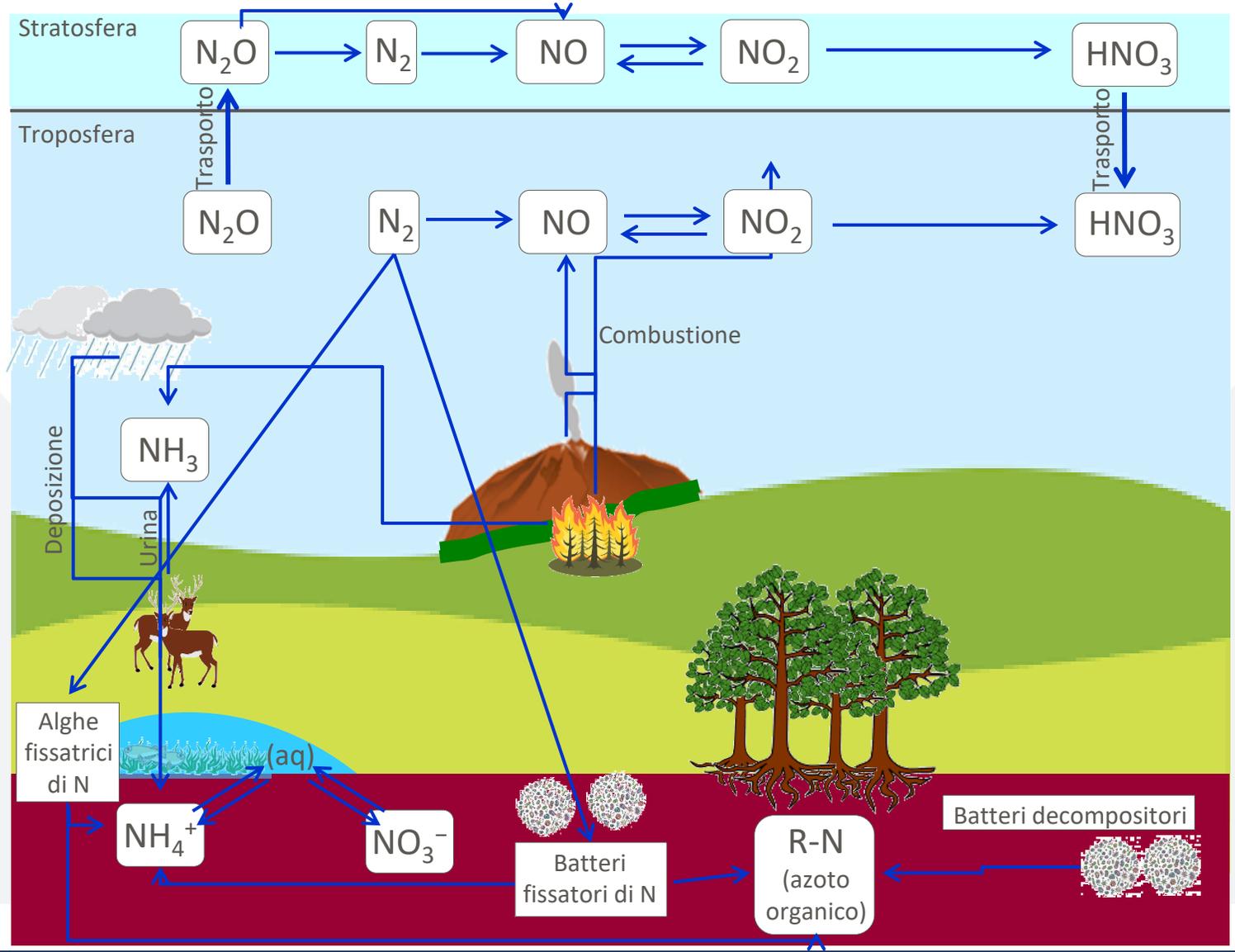
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In assenza di contributo antropico:



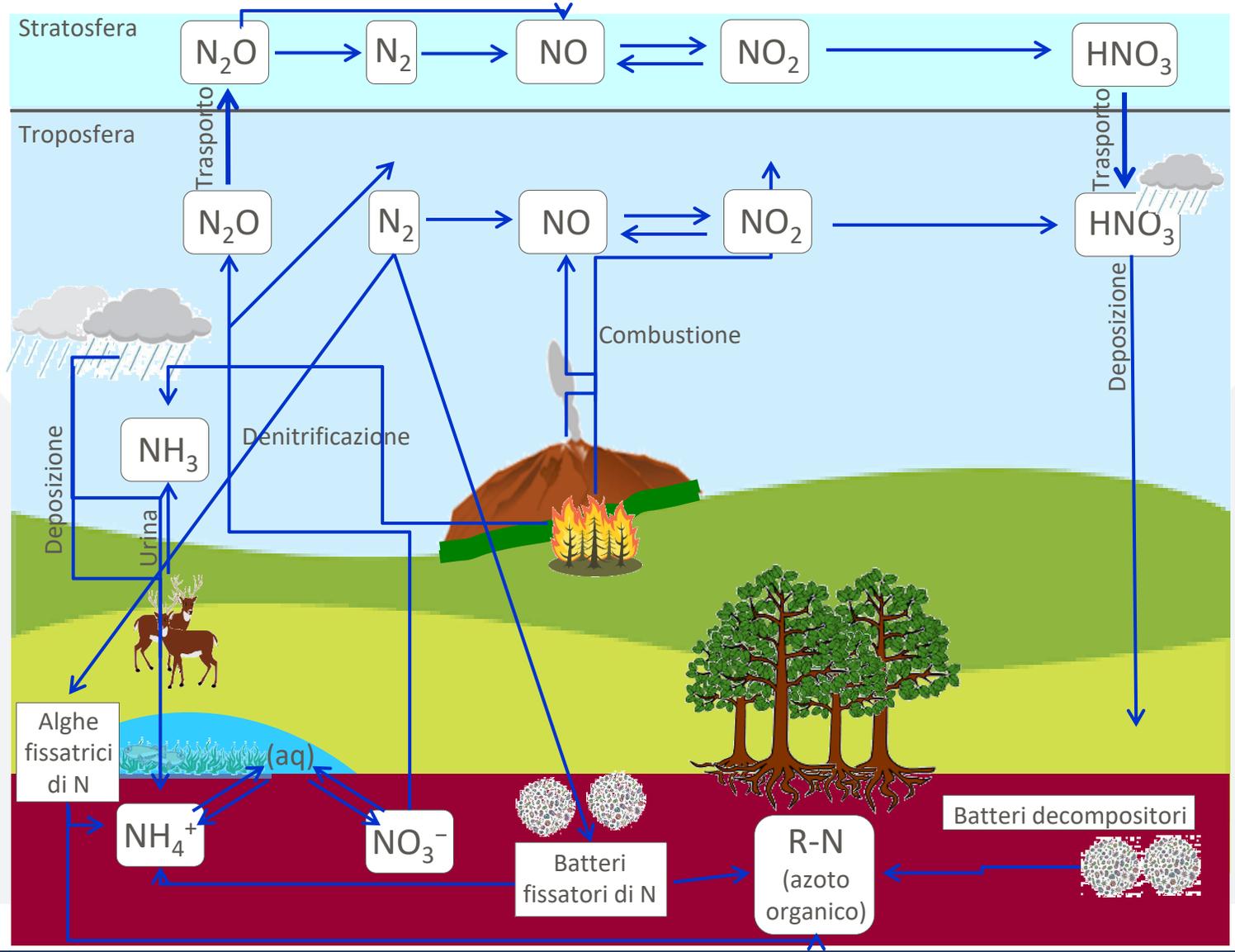
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In assenza di contributo antropico:



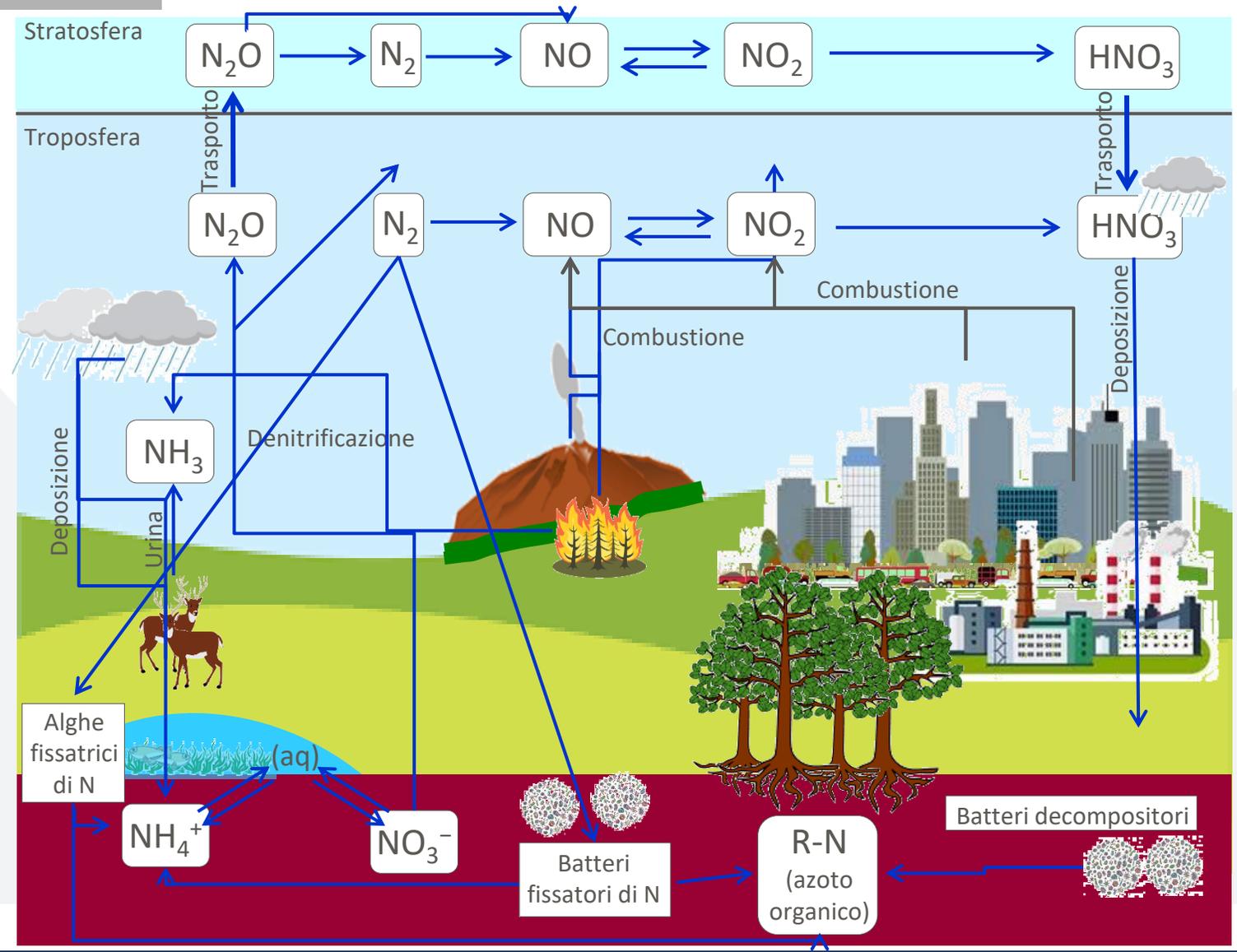
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In assenza di contributo antropico:



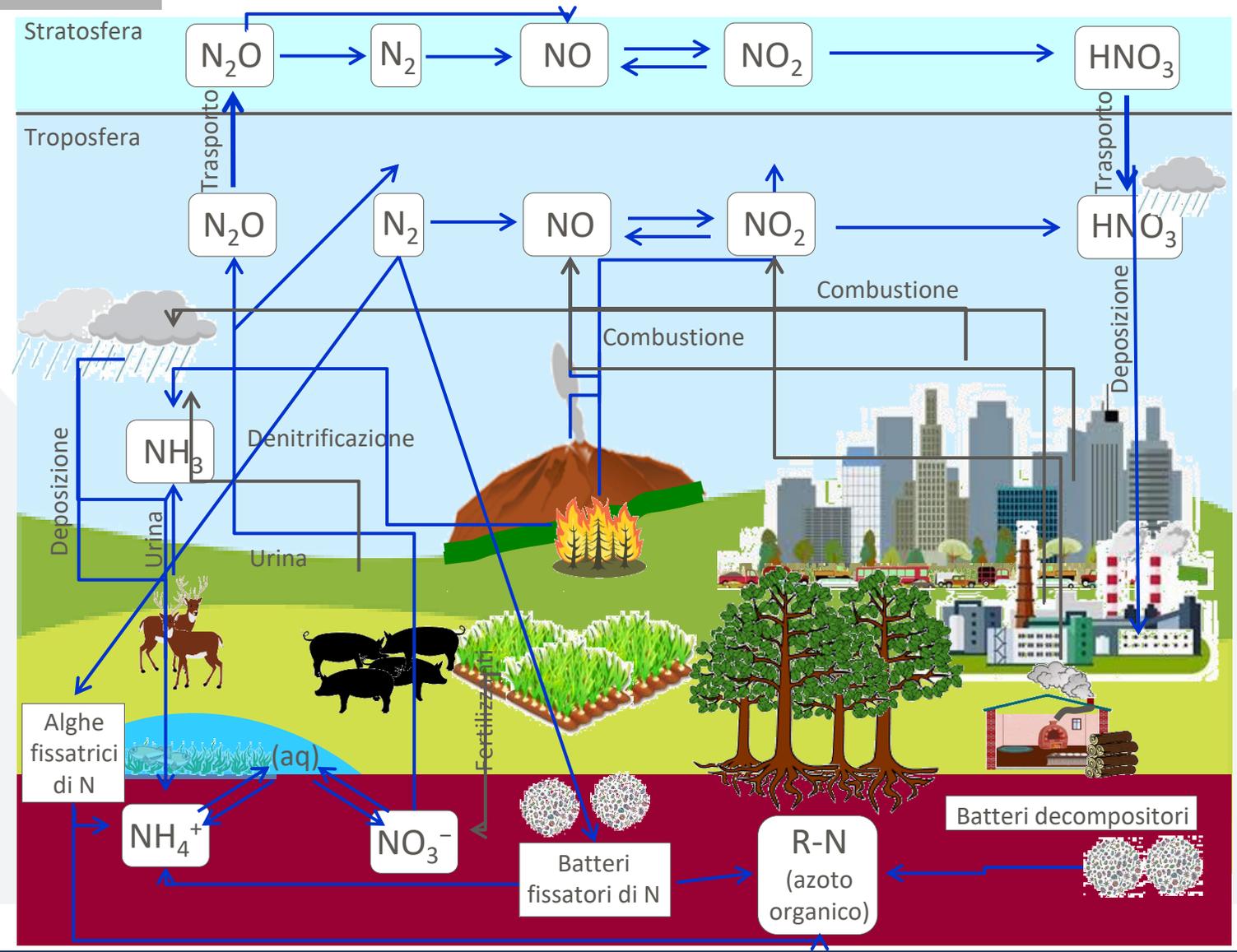
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In PRESENZA di contributo antropico:

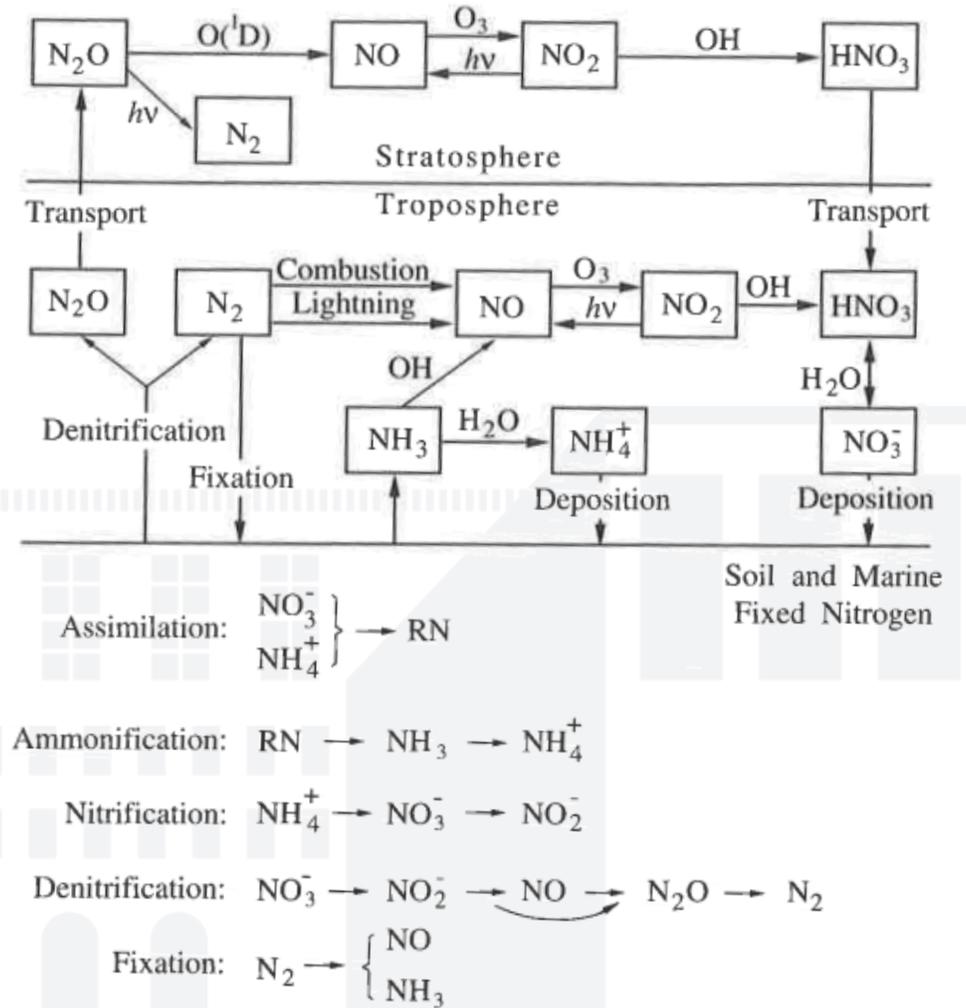
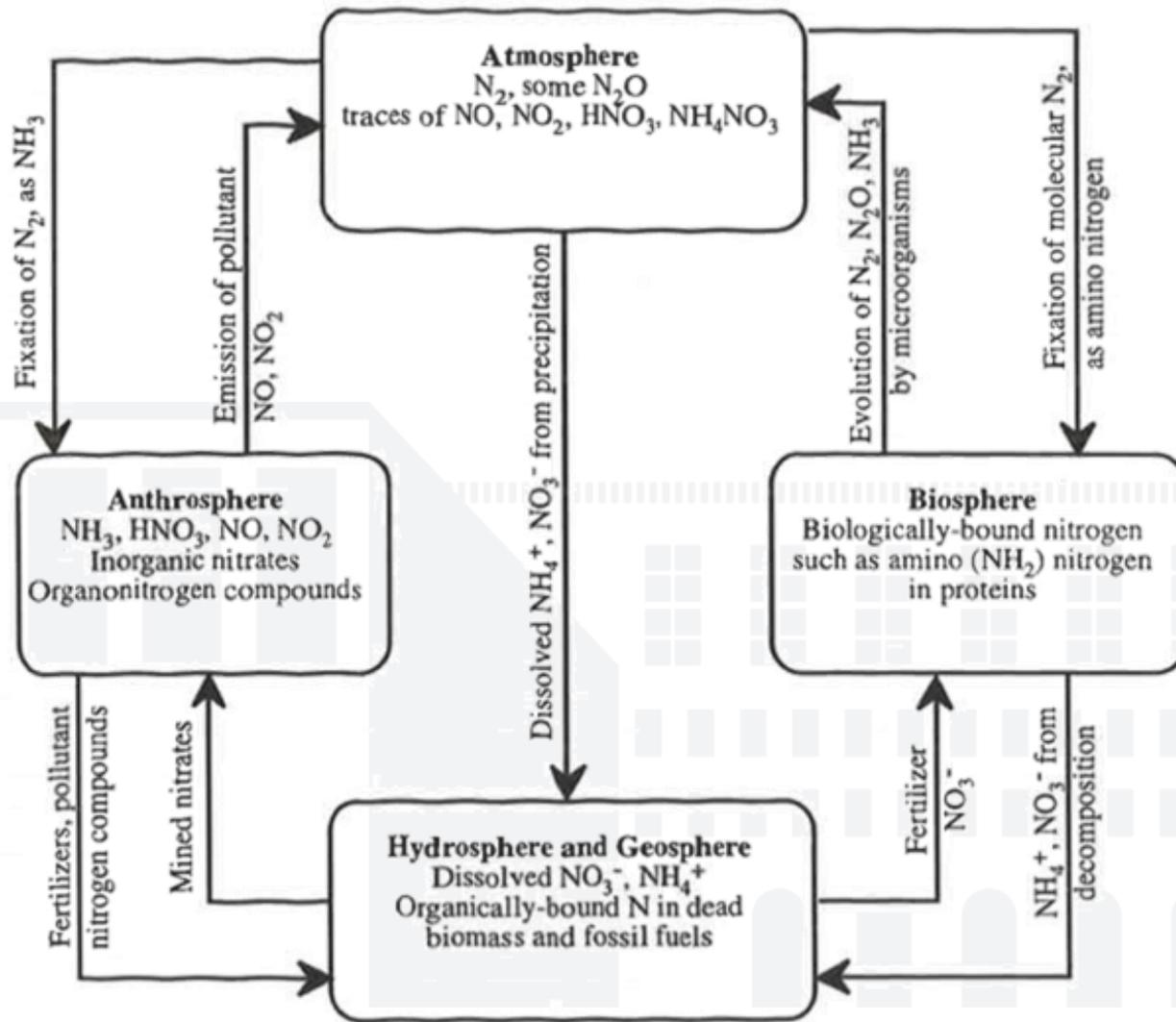


Ciclo biogeochimico dell'azoto

In PRESENZA di contributo antropico:



Ciclo biogeochimico dell'azoto (2)



Smog fotochimico

Lo smog fotochimico (o ossidante) è quel fenomeno atmosferico che viene prodotto dall'azione della radiazione solare (in particolare, la componente UV) sugli ossidi di azoto e sugli idrocarburi emessi durante i processi di combustione, come quelli che avvengono in molti impianti industriali e negli autoveicoli.

Tale fenomeno è particolarmente evidente durante periodi di scarso rimescolamento atmosferico.



Smog fotochimico

Lo smog fotochimico (o ossidante) è quel fenomeno atmosferico che viene prodotto dall'azione della radiazione solare (in particolare, la componente UV) sugli ossidi di azoto e sugli idrocarburi emessi durante i processi di combustione, come quelli che avvengono in molti impianti industriali e negli autoveicoli.

Tale fenomeno è particolarmente evidente durante periodi di scarso rimescolamento atmosferico.



Colore dal giallo-arancio al marroncino, dovuto alla presenza di grandi quantità di NO₂

Smog fotochimico, Los Angeles, novembre 2016

Smog fotochimico

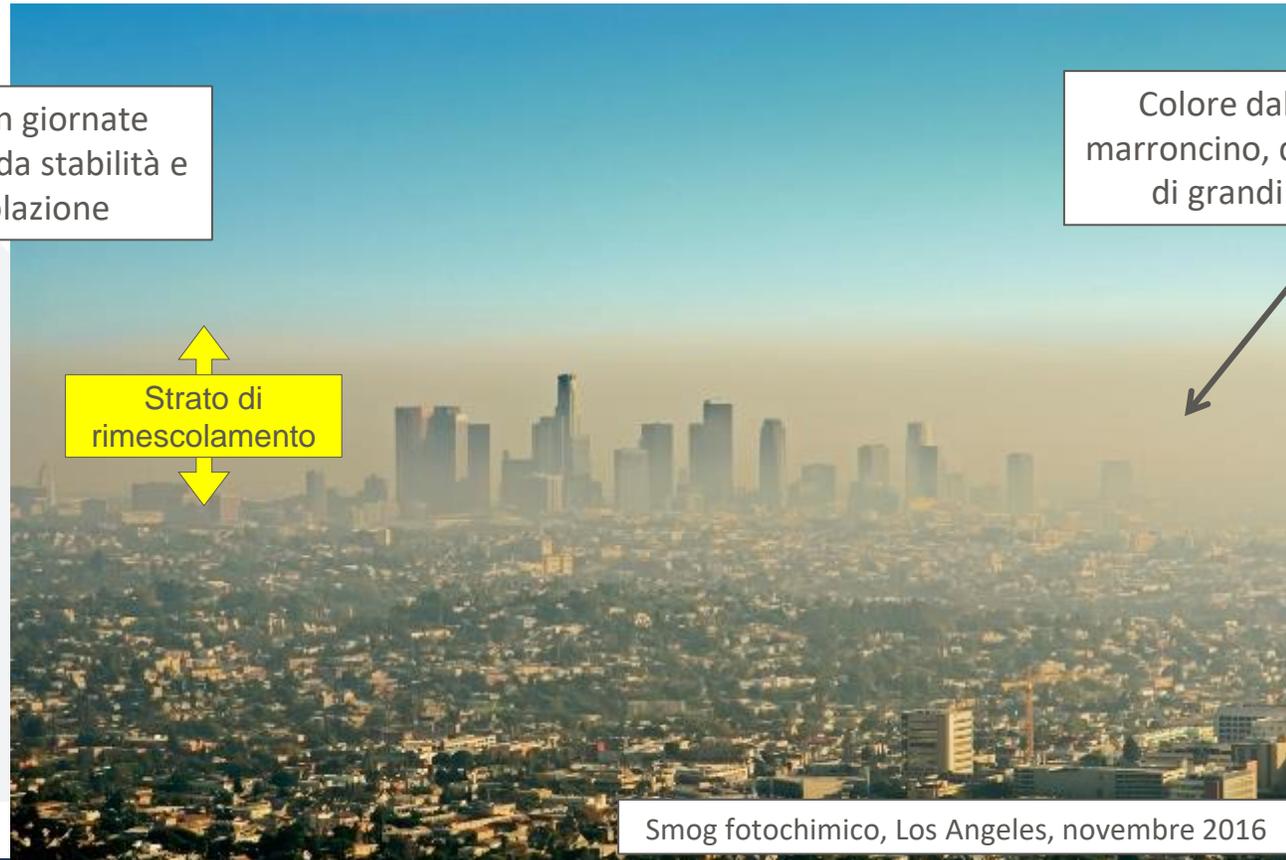
Lo smog fotochimico (o ossidante) è quel fenomeno atmosferico che viene prodotto dall'azione della radiazione solare (in particolare, la componente UV) sugli ossidi di azoto e sugli idrocarburi emessi durante i processi di combustione, come quelli che avvengono in molti impianti industriali e negli autoveicoli.

Tale fenomeno è particolarmente evidente durante periodi di scarso rimescolamento atmosferico.

Si produce in giornate caratterizzate da stabilità e forte insolazione

Colore dal giallo-arancio al marroncino, dovuto alla presenza di grandi quantità di NO_2

Strato di rimescolamento



Smog fotochimico, Los Angeles, novembre 2016

Smog fotochimico - genesi ed effetti

Condizioni ambientali che portano all'instaurarsi dei processi che portano allo smog fotochimico:

- ✓ la presenza della **luce solare** (che funge da catalizzatore);
- ✓ una temperatura di **almeno 18°C**, necessaria perché molte delle reazioni del processo di formazione dello smog fotochimico richiedono specifiche energie di attivazione (garantite dalla temperatura relativamente alta);
- ✓ la presenza di **VOC** (es. benzene, etanolo, tricloroetano, miscele come la benzina e la trementina). La loro presenza nell'aria è dovuta principalmente alla combustione incompleta dei combustibili fossili, all'evaporazione di solventi e di carburanti ed alla combustione del materiale vegetale. I VOC possono anche essere di origine biogenica come i terpeni (gli *eucaliptus*, ad esempio, ne rilasciano una quantità significativa);
- ✓ la presenza di **ossidi di azoto (NO_x)**.

Smog fotochimico - genesi ed effetti

Condizioni ambientali che portano all'instaurarsi dei processi che portano allo smog fotochimico:

- ✓ la presenza della **luce solare** (che funge da catalizzatore);
- ✓ una temperatura di **almeno 18°C**, necessaria perché molte delle reazioni del processo di formazione dello smog fotochimico richiedono specifiche energie di attivazione (garantite dalla temperatura relativamente alta);
- ✓ la presenza di **VOC** (es. benzene, etanolo, tricloroetano, miscele come la benzina e la trementina). La loro presenza nell'aria è dovuta principalmente alla combustione incompleta dei combustibili fossili, all'evaporazione di solventi e di carburanti ed alla combustione del materiale vegetale. I VOC possono anche essere di origine biogenica come i terpeni (gli *eucaliptus*, ad esempio, ne rilasciano una quantità significativa);
- ✓ la presenza di **ossidi di azoto (NO_x)**.

Gli **NO_x** e i **VOC** vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce **UV**, il tutto porta alla formazione di **O₃**, **PAN** (perossiacilnitrati), **aldeidi** e centinaia di **altre** sostanze.

"Smog fotochimico"

Smog fotochimico - genesi ed effetti

Condizioni ambientali che portano all'instaurarsi dei processi che portano allo smog fotochimico:

- ✓ la presenza della **luce solare** (che funge da catalizzatore);
- ✓ una temperatura di **almeno 18°C**, necessaria perché molte delle reazioni del processo di formazione dello smog fotochimico richiedono specifiche energie di attivazione (garantite dalla temperatura relativamente alta);
- ✓ la presenza di **VOC** (es. benzene, etanolo, tricloroetano, miscele come la benzina e la trementina). La loro presenza nell'aria è dovuta principalmente alla combustione incompleta dei combustibili fossili, all'evaporazione di solventi e di carburanti ed alla combustione del materiale vegetale. I VOC possono anche essere di origine biogenica come i terpeni (gli *eucaliptus*, ad esempio, ne rilasciano una quantità significativa);
- ✓ la presenza di **ossidi di azoto (NO_x)**.

Gli **NO_x** e i **VOC** vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce **UV**, il tutto porta alla formazione di **O₃**, **PAN** (perossiacilnitrati), **aldeidi** e centinaia di **altre** sostanze.

"Smog fotochimico"



composti che costituiscono lo smog fotochimico sono sostanze tossiche per gli esseri umani, per gli animali ed anche per i vegetali, inoltre sono in grado di degradare molti materiali diversi per il loro forte potere ossidante.

