



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE**

CORSO di CHIMICA AMBIENTALE A.A. 2022-23

2-3c – Chimica della Troposfera

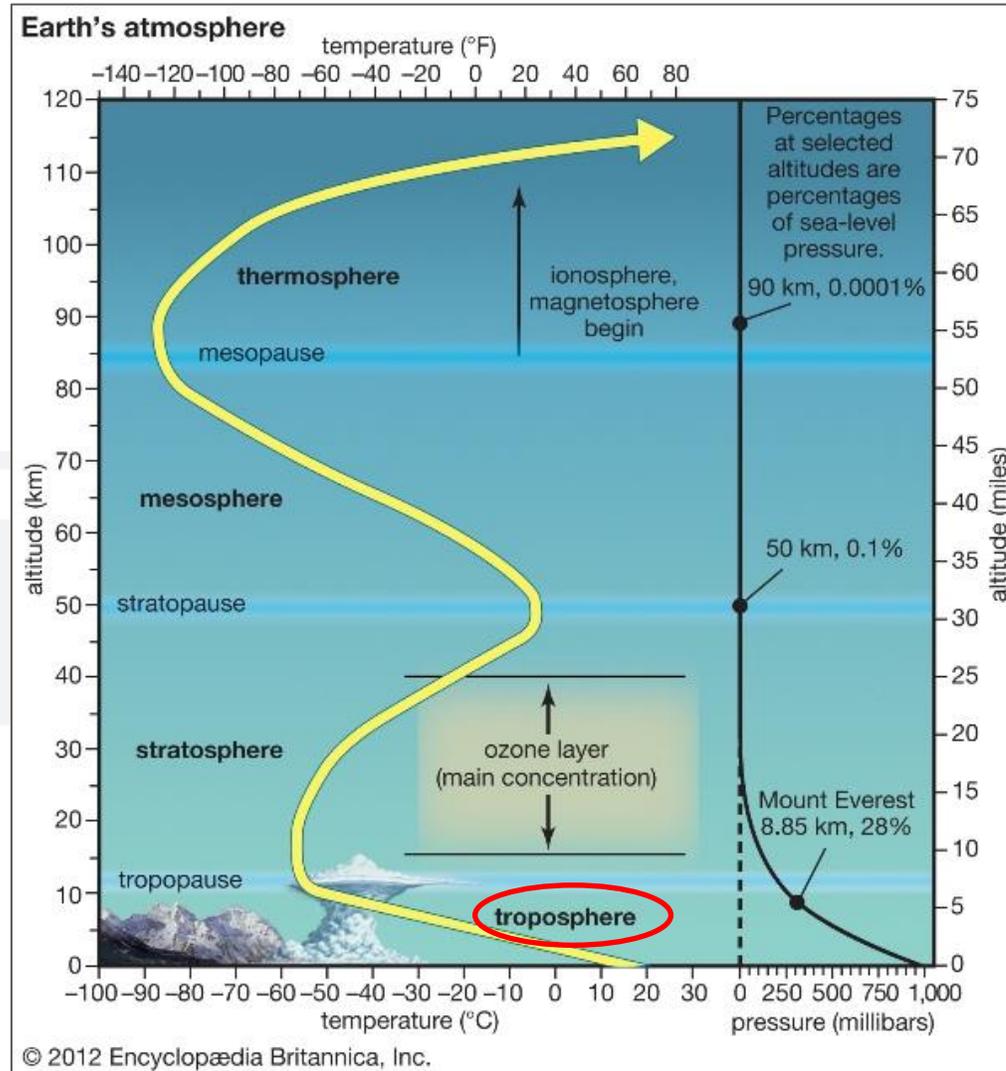
Docente:

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.

Il monossido di carbonio (CO)

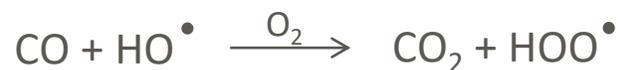
Le principali emissioni naturali sono dovute a:

- incendi delle foreste;
- eruzioni dei vulcani;
- emissioni da oceani e paludi;
- ossidazione del metano ad opera del radicale ossidrilico HO[•];
- 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



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



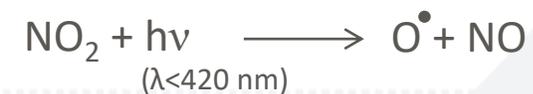
oppure



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

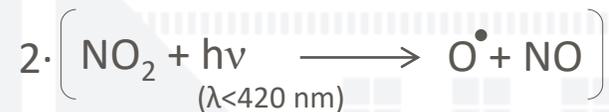
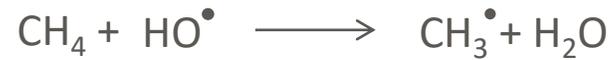


In presenza di alte concentrazioni di NO, le reazioni proseguono

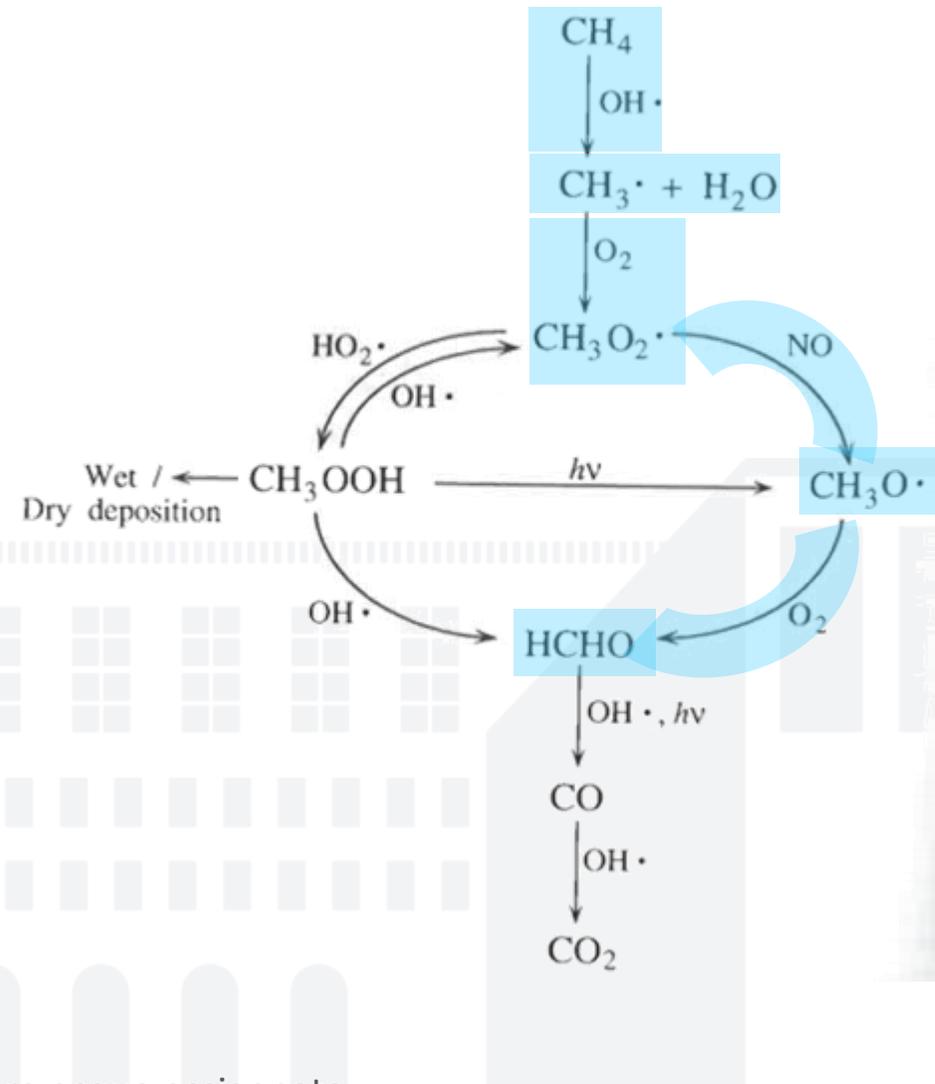


Può essere vista come un'ossidazione catalitica di CO a CO₂ perché né il radicale ossidrile, né l'idroperossido vengono consumati

Ciclo di ossidazione del metano

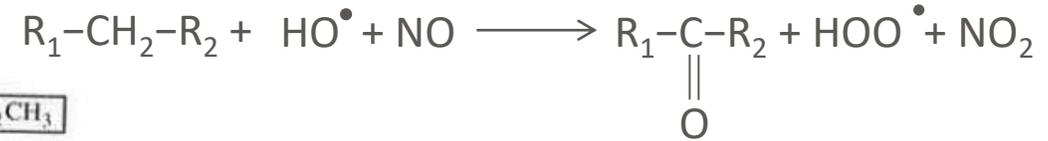
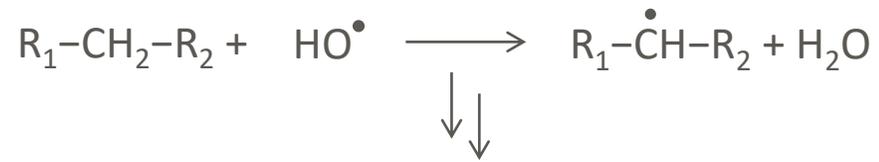


Il ciclo viene terminato se si forma acido nitrico, oppure acqua ossigenata:



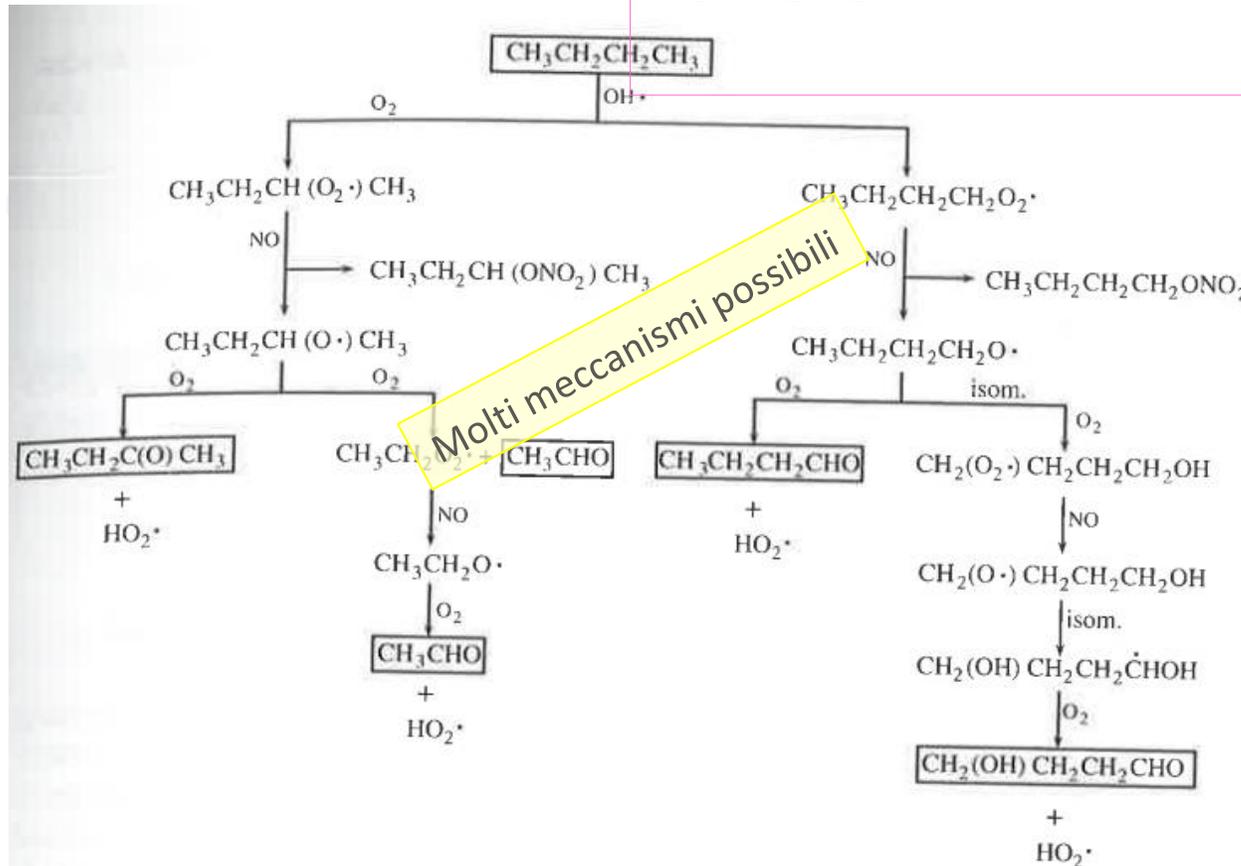
Ossidazione di alcani

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.



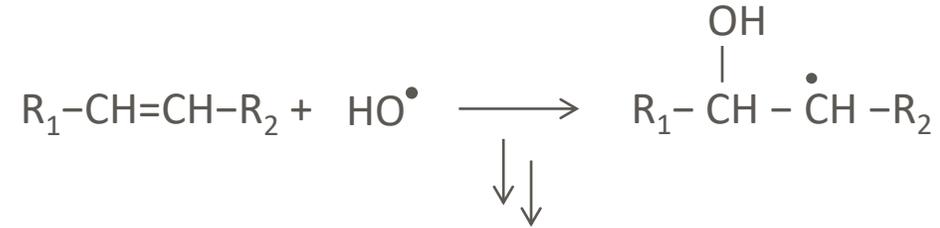
Se $R_2 = H$ si ottiene un'aldeide

Esempio del butano:



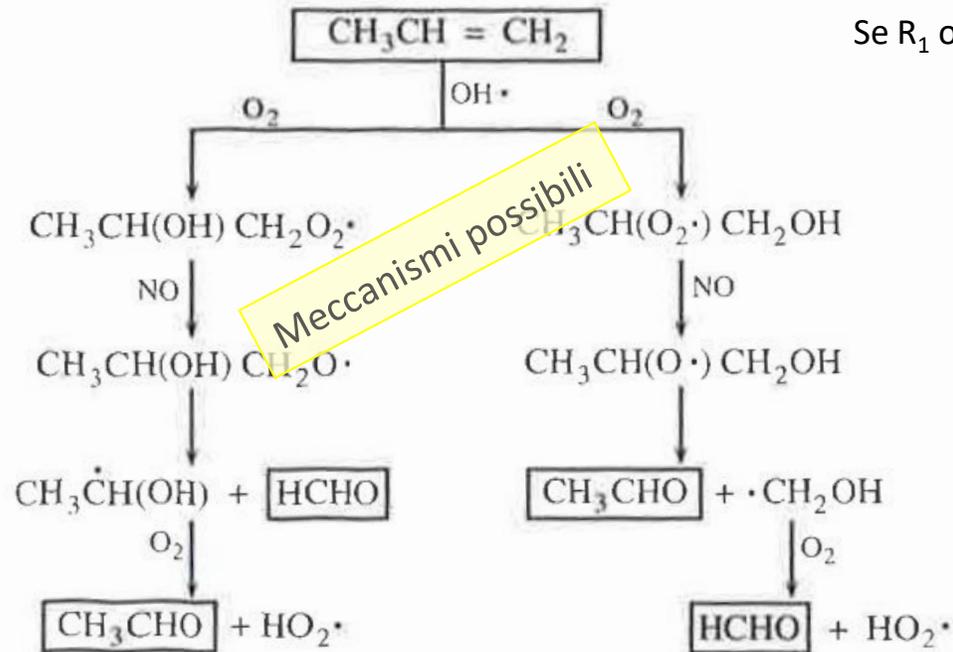
Ossidazione di alcheni

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



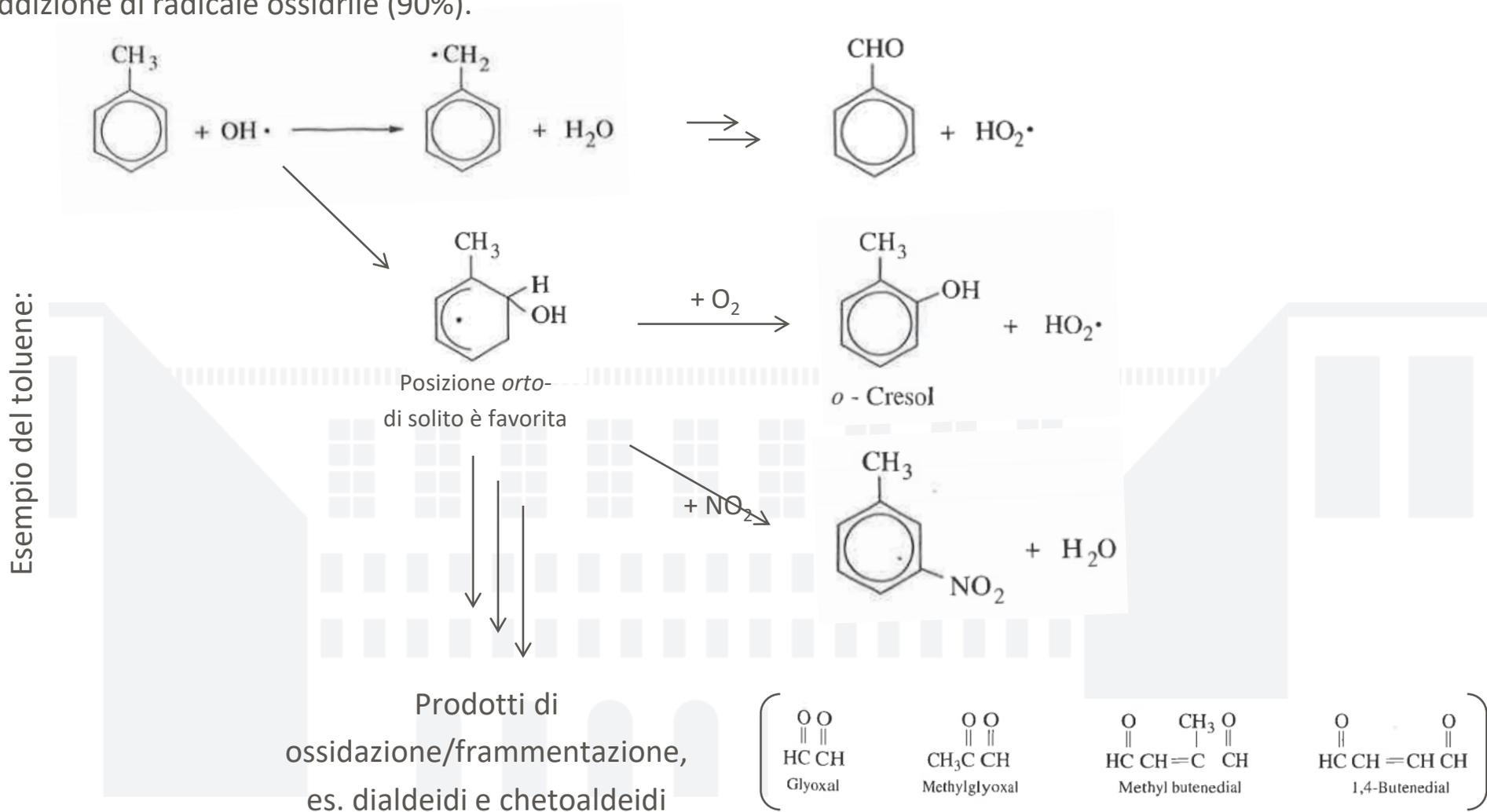
Se R_1 o $R_2 = H$ si ottiene formaldeide

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%).

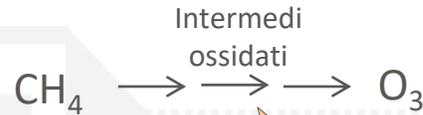


Ozono troposferico

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:



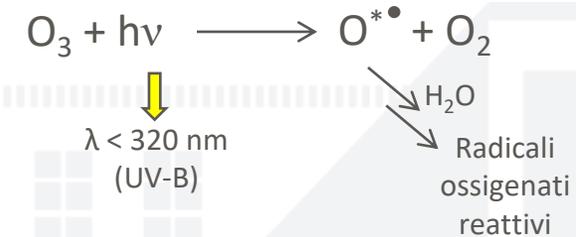
Ruolo fondamentale di NO, che reagisce con il radicale idroperossido:



Altra fonte di O₃ deriva dall'ossidazione del CO:



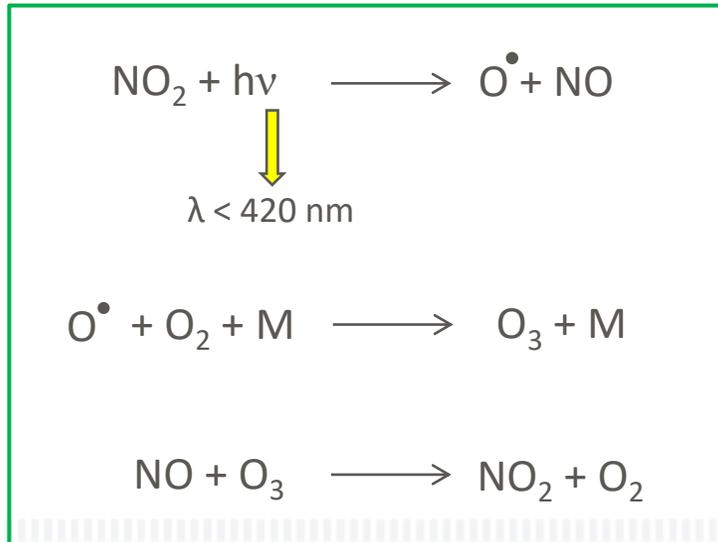
La principale reazione chimica di **decomposizione** *in situ* è per via fotolitica:



A concentrazioni basse di NO, invece si ha **decomposizione** chimica:



Ciclo fotostazionario dell'ozono troposferico



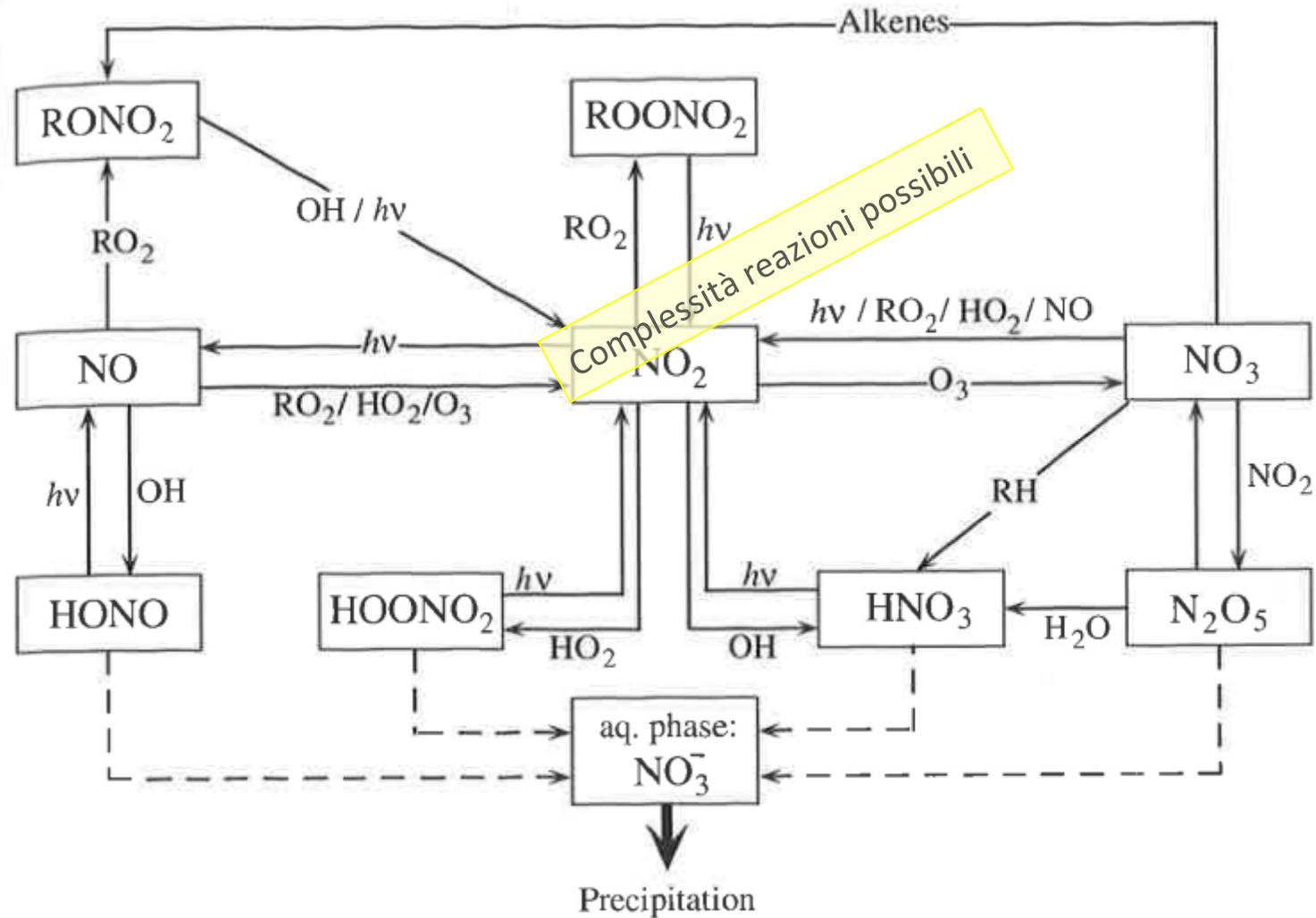
- In una atmosfera "pulita" questo ciclo si trova in uno **stato quasi-stazionario**, poiché l'ossigeno molecolare è presente in eccesso e l'ossigeno radicale monoatomico reagisce nella seconda reazione ad una velocità simile a quella di formazione durante la prima reazione.
- Può anche essere denominato **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!



Riassunto reazioni degli ossidi di azoto

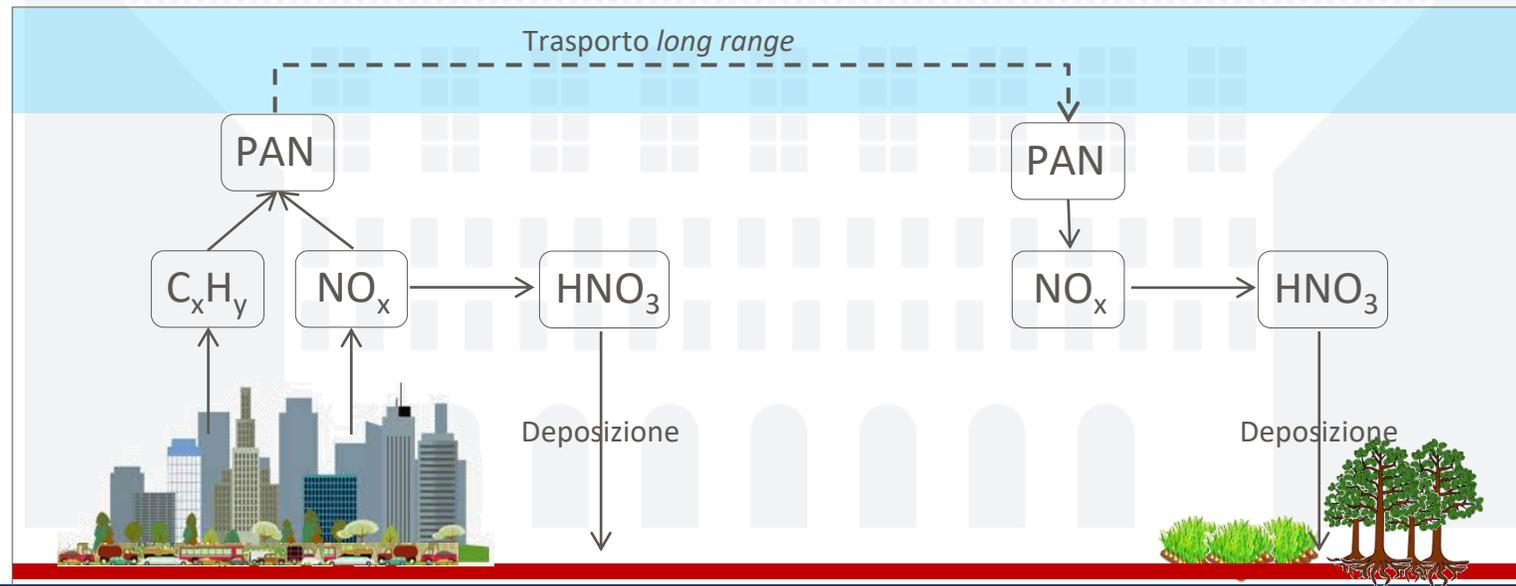


I perossiacilnitrati (PAN)

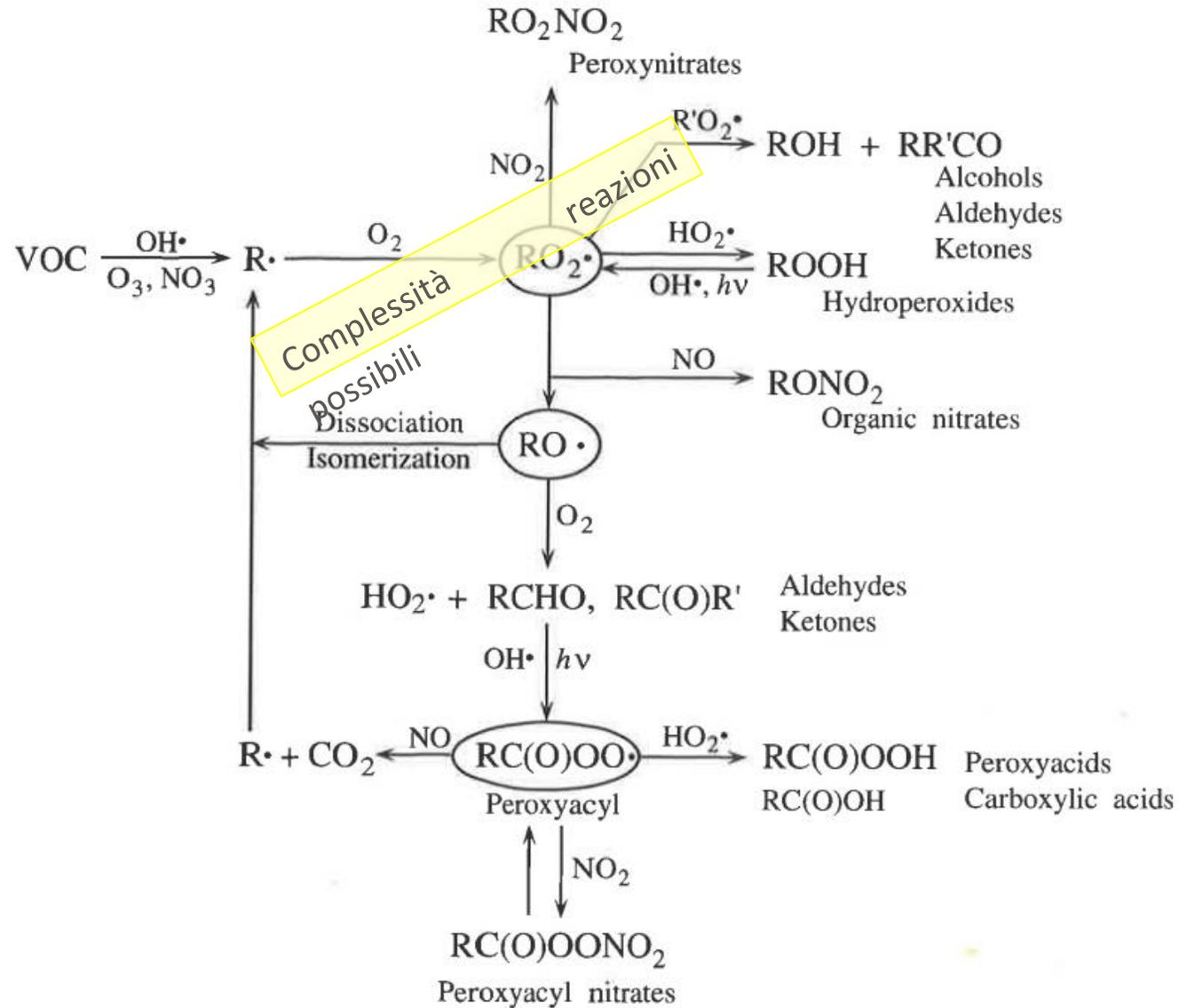
I PAN vengono prodotti dalla reazione di NO_2 con radicali perossiacilici (prodotti di reazione di aldeidi e chetoni con radicale ossidrilico).



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.



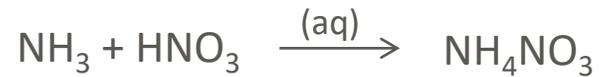
Riassunto reazioni di ossidazione dei VOC



Ammoniaca

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

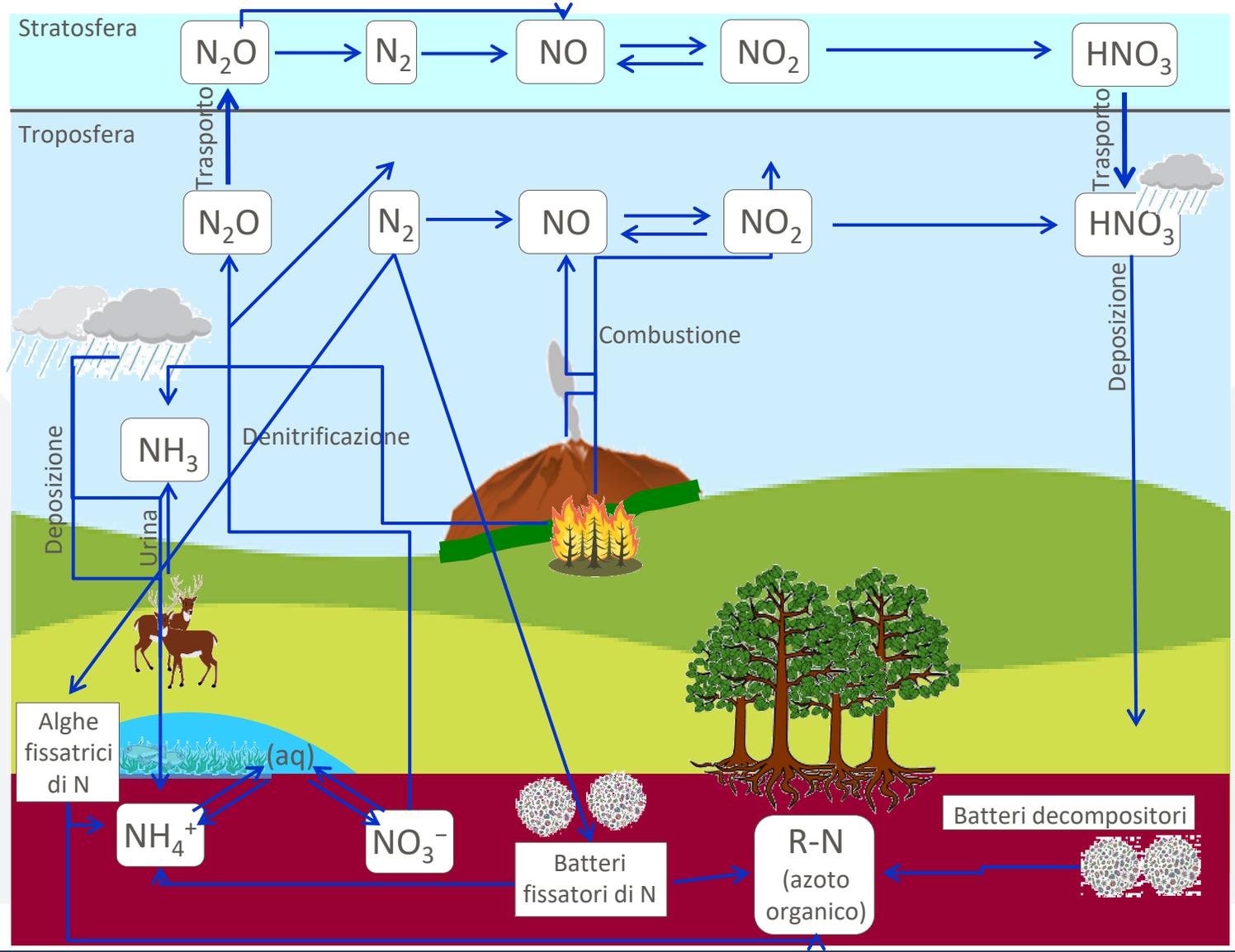
È una specie chiave nella neutralizzazione di acidi presenti nell'aerosol atmosferico che genera nitrati e solfati:



I sali di ammonio sono molto corrosivi.

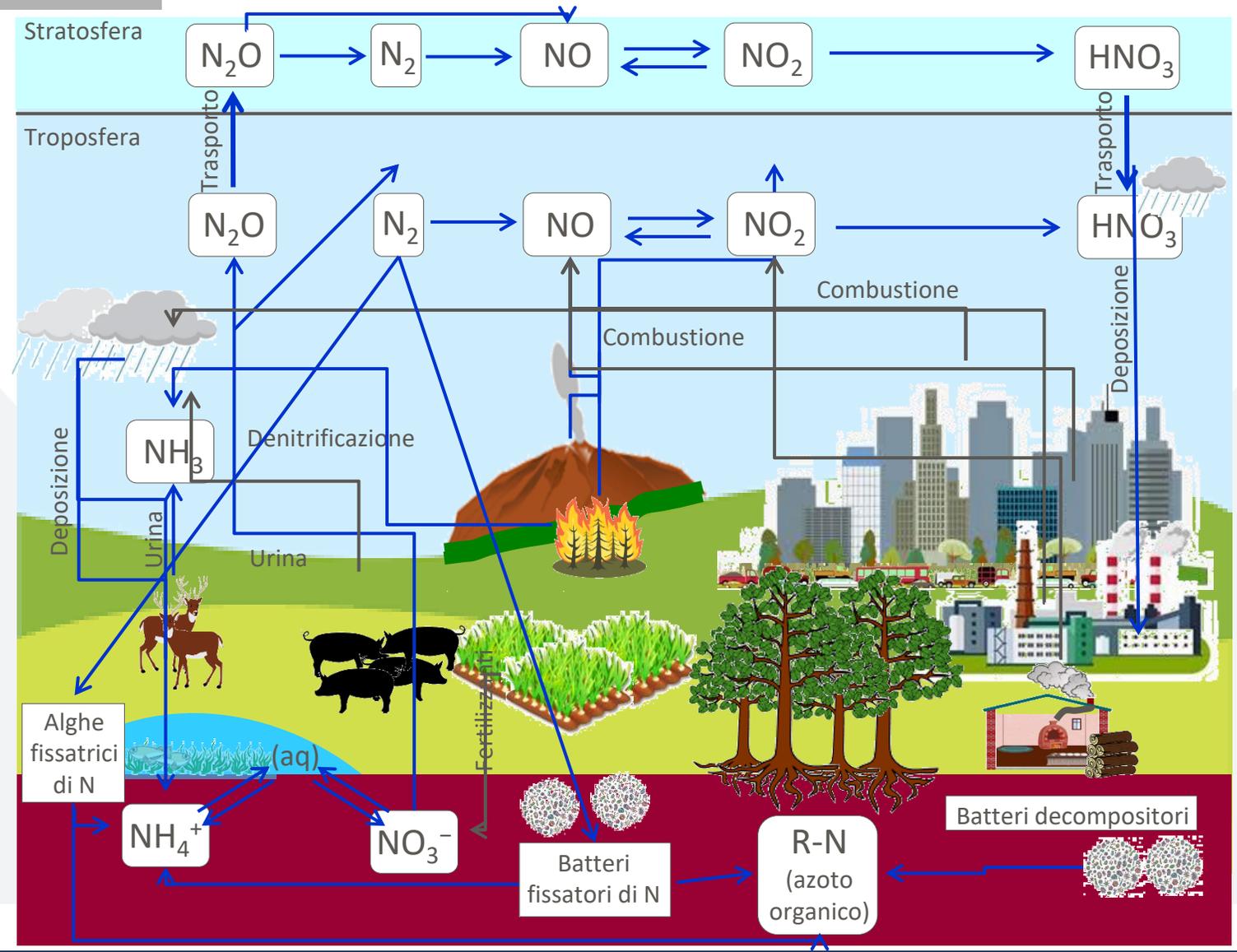
Ciclo biogeochimico dell'azoto

In assenza di contributo antropico:



Ciclo biogeochimico dell'azoto

In PRESENZA di contributo antropico:



Smog fotochimico

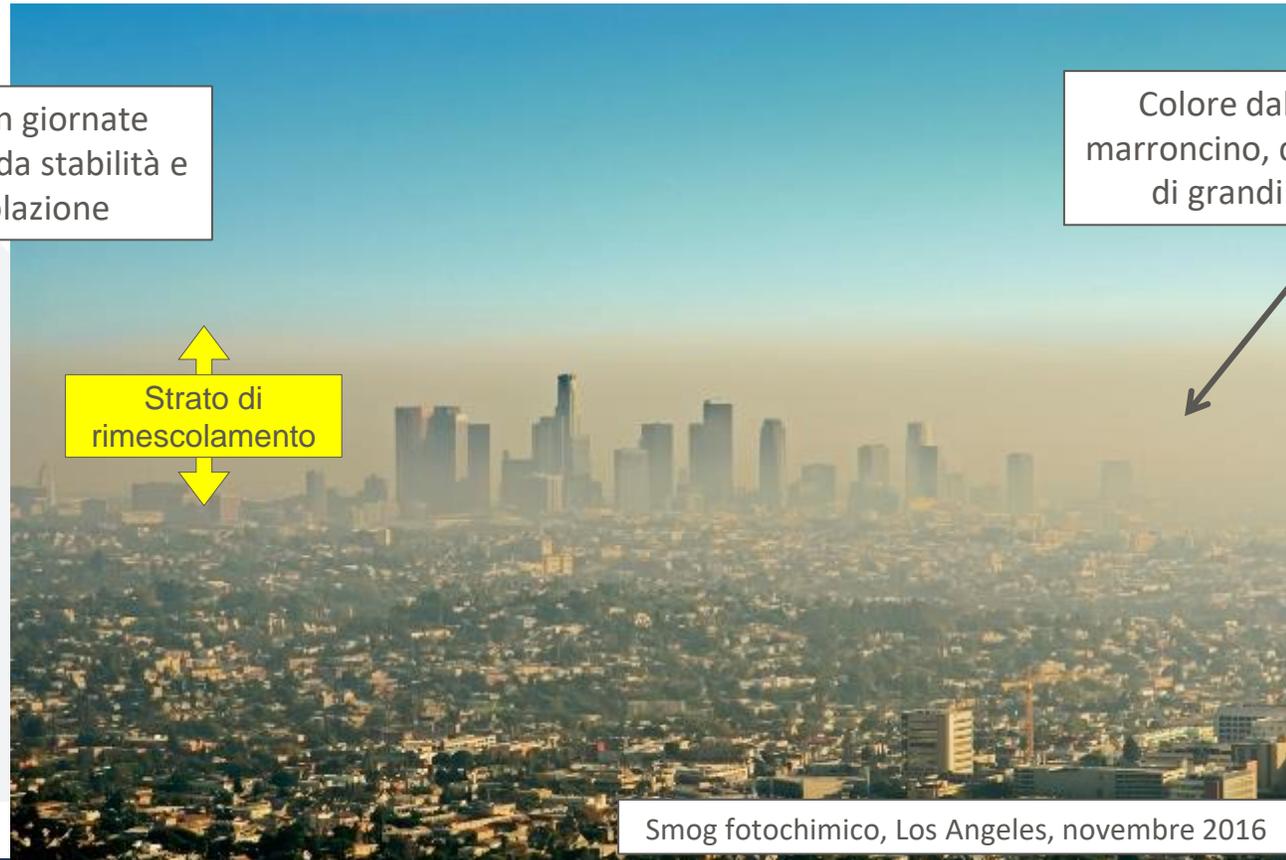
Lo smog fotochimico (o ossidante) è quel fenomeno atmosferico che viene prodotto dall'azione della radiazione solare (in particolare, la componente UV) sugli ossidi di azoto e sugli idrocarburi emessi durante i processi di combustione, come quelli che avvengono in molti impianti industriali e negli autoveicoli.

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)**.

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.

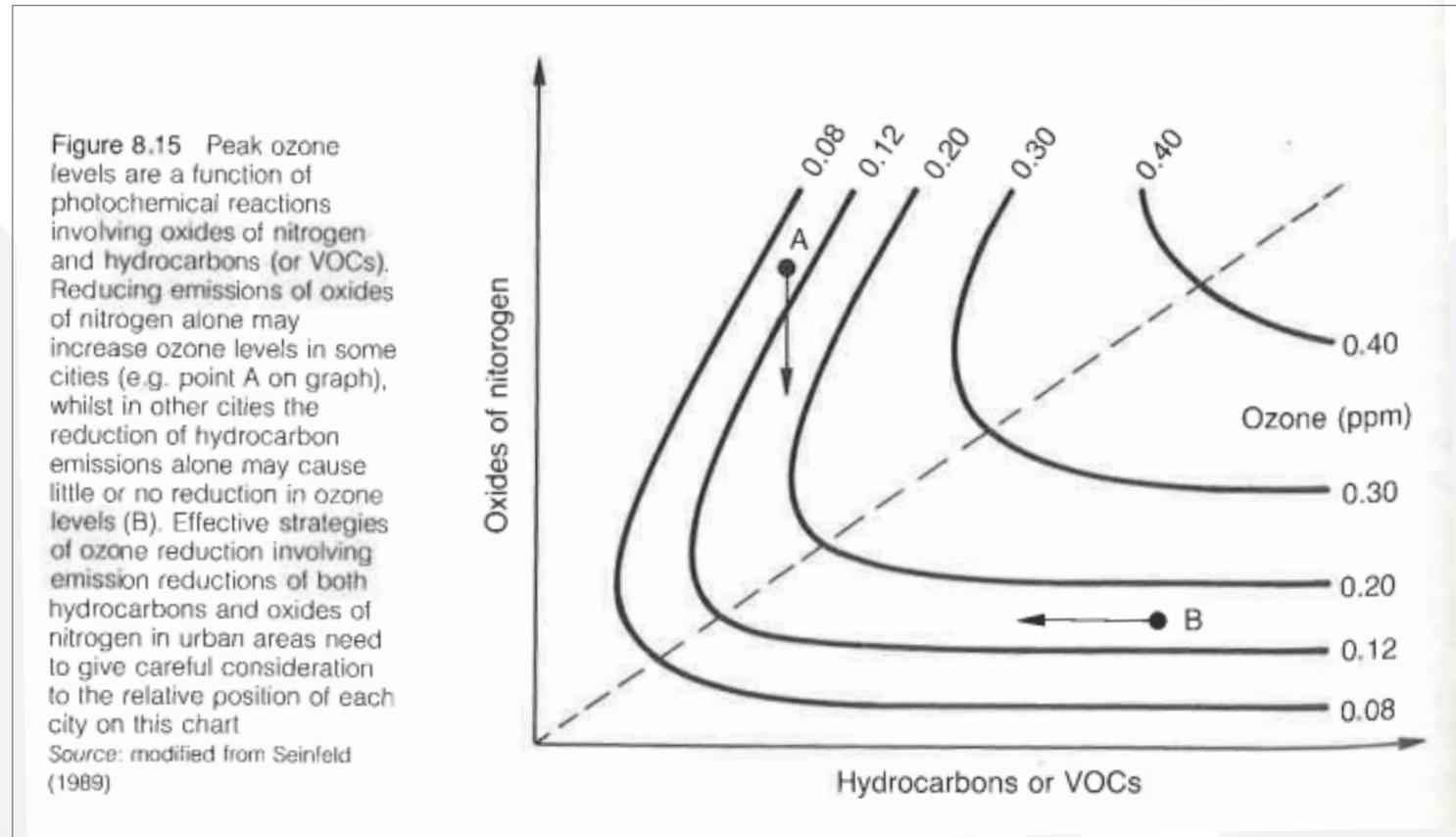
"Smog fotochimico"

I 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.

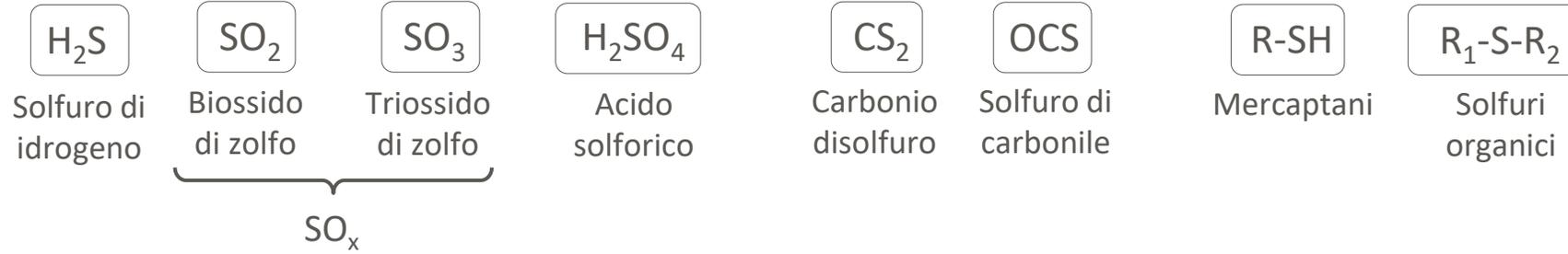


Smog fotochimico - possibile riduzione

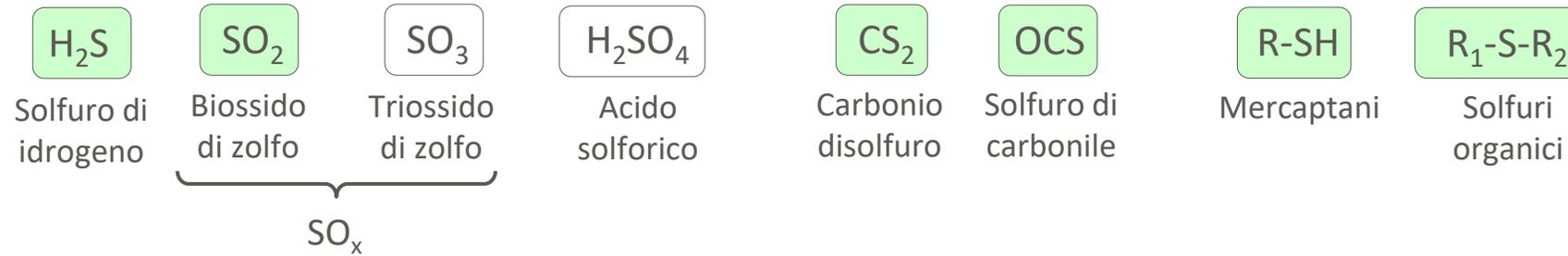
Per ottenere una effettiva riduzione dell'ozono troposferico è necessario sia ridurre le emissioni di NO_x che di VOC.



Specie solforate presenti nella troposfera



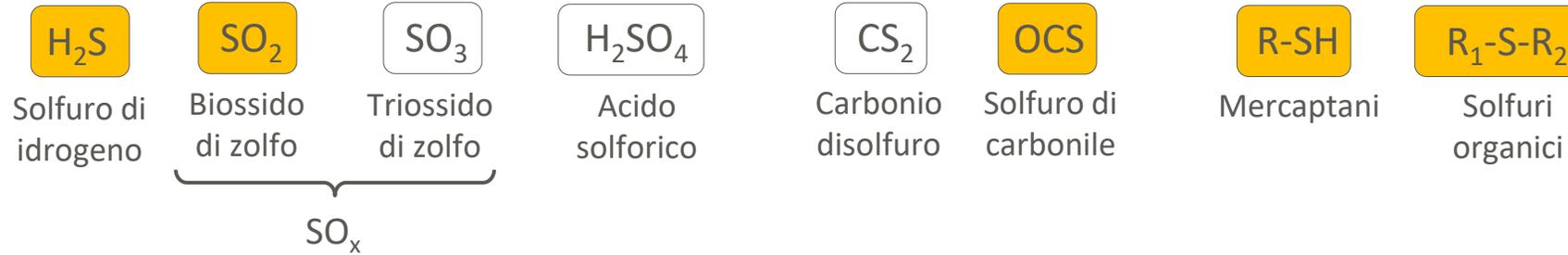
Specie solforate presenti nella troposfera



Le principali emissioni naturali sono dovute a:

- eruzioni dei vulcani (H_2S , SO_2 , OCS);
- incendi di foreste (SO_2 , OCS);
- emissioni di organismi presenti in oceani e paludi (H_2S , CS_2 , composti solforati organici, principalmente DMS);
- decomposizione di resti organici nel suolo (H_2S , CS_2 , composti solforati organici).

Specie solforate presenti nella troposfera



Le principali emissioni naturali sono dovute a:

- eruzioni dei vulcani (H_2S , SO_2 , OCS);
- incendi di foreste (SO_2 , OCS);
- emissioni di organismi presenti in oceani e paludi (H_2S , CS_2 , composti solforati organici, principalmente DMS);
- decomposizione di resti organici nel suolo (H_2S , CS_2 , composti solforati organici).

Le principali fonti antropogeniche sono:

- combustione di combustibili fossili (SO_2);
 - industria metallurgica (SO_2);
 - combustione di biomasse (SO_2 , OCS);
- trattamento di liquami fognari (H_2S , composti solforati organici).

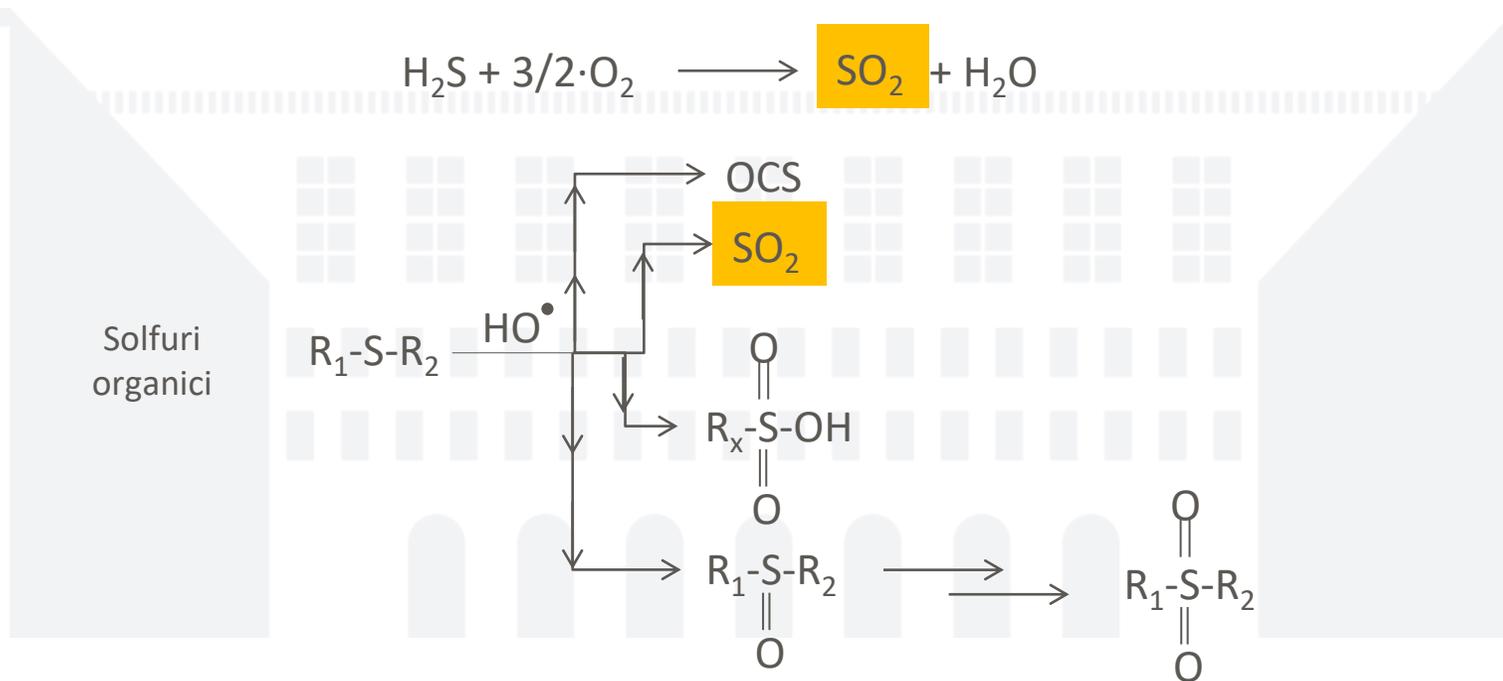
Formazione di SO₂

L' SO₂, oltre ad essere direttamente immessa nell'atmosfera, si può formare per ossidazione di H₂S ad opera del radicale ossidrile e anche per ossidazione di composti organici solforati contenenti zolfo in forma ridotta (es. solfuri organici).

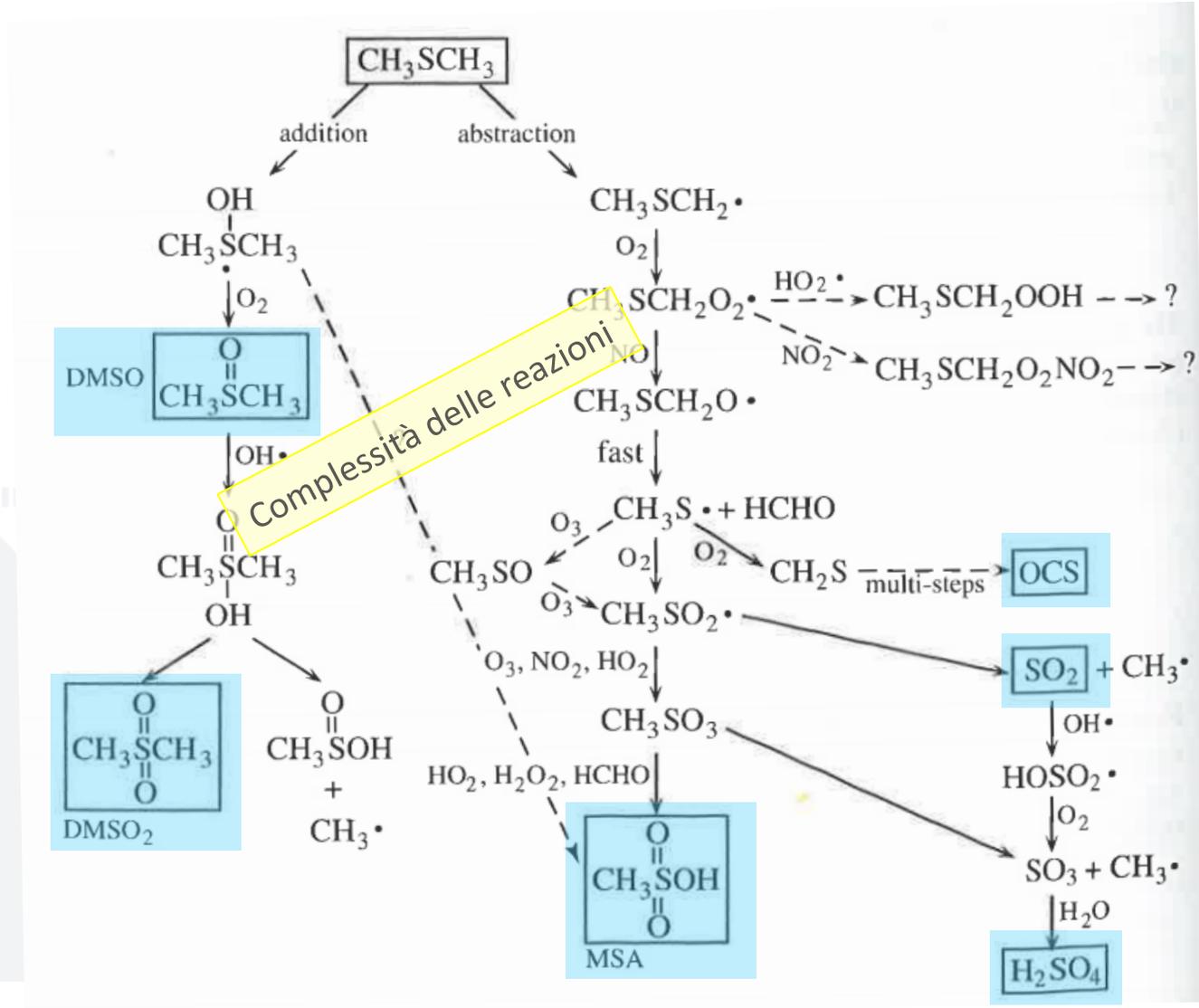


Formazione di SO₂

L' SO₂, oltre ad essere direttamente immessa nell'atmosfera, si può formare per ossidazione di H₂S ad opera del radicale ossidrile e anche per ossidazione di composti organici solforati contenenti zolfo in forma ridotta (es. solfuri organici).



Reazioni di reazione di ossidazione del dimetilsolfuro



Formazione di H₂SO₄ in fase gassosa

La seguente reazione è favorita termodinamicamente ma la velocità di reazione in assenza di catalizzatori è molto bassa in fase gassosa quindi non è considerata fonte diretta di SO₃:



Formazione di H₂SO₄ in fase gassosa

La seguente reazione è favorita termodinamicamente ma la velocità di reazione in assenza di catalizzatori è molto bassa in fase gassosa quindi non è considerata fonte diretta di SO₃:



Invece in fase gassosa è predominante la reazione con il radicale ossidrilico:

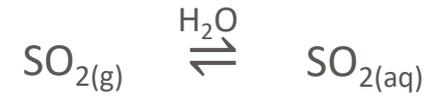


In presenza di vapor d'acqua
si forma acido solforico



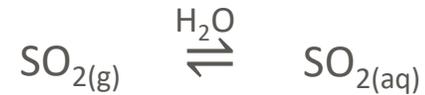
Formazione di H_2SO_4 in fase acquosa

In fase acquosa (nelle goccioline di acqua aerodisperse) si instaura il seguente equilibrio:



Formazione di H₂SO₄ in fase acquosa

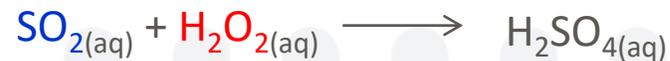
In fase acquosa (nelle goccioline di acqua aerodisperse) si instaura il seguente equilibrio:



Seguono diverse possibili reazioni di ossidazione a dare acido solforico:

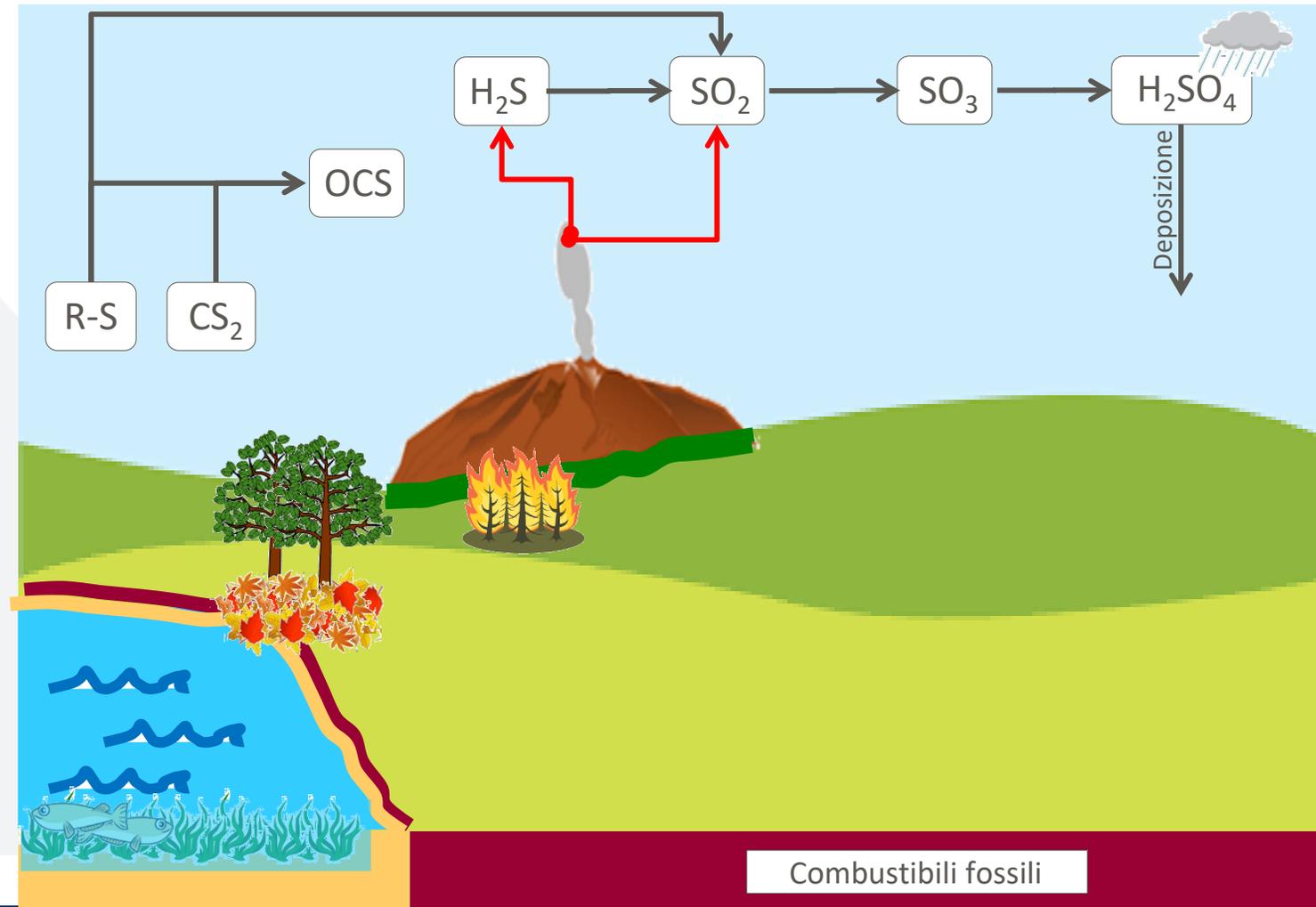


Lenta in assenza di catalizzatori



Ciclo biogeochimico dello zolfo

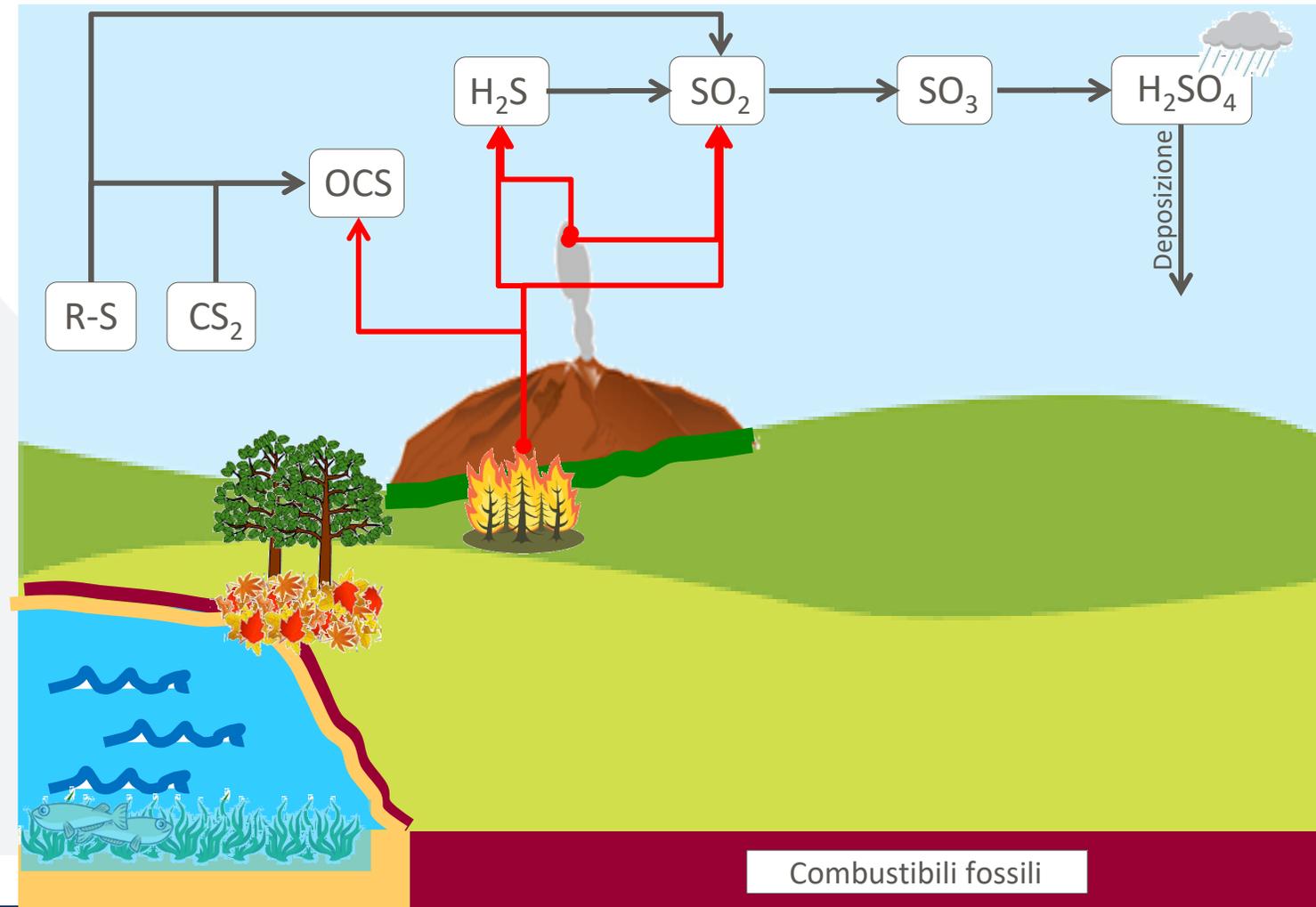
In assenza di contributo antropico:



→ Combustione
→ Metabolismo biota

Ciclo biogeochimico dello zolfo

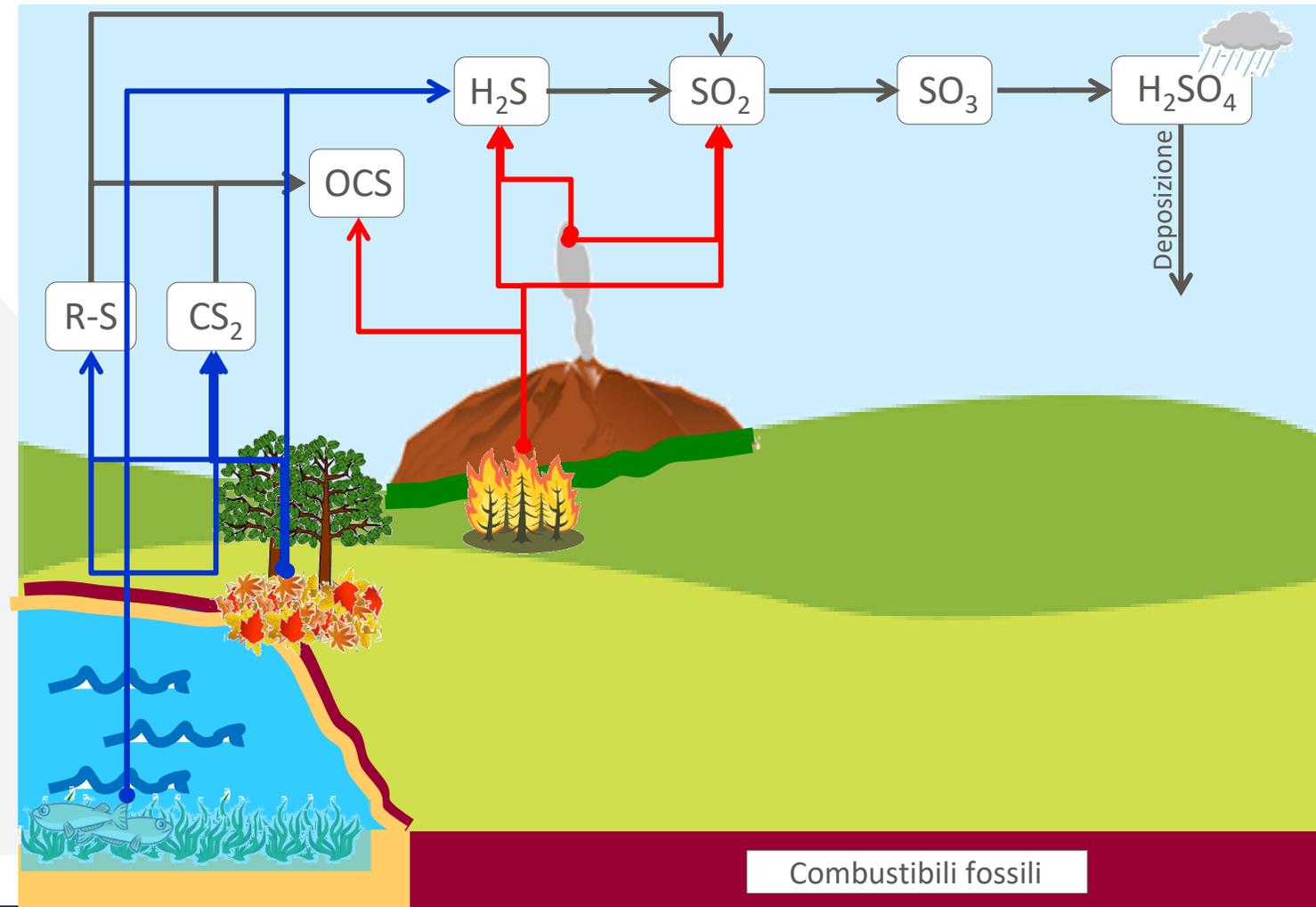
In assenza di contributo antropico:



→ Combustione
→ Metabolismo biota

Ciclo biogeochimico dello zolfo

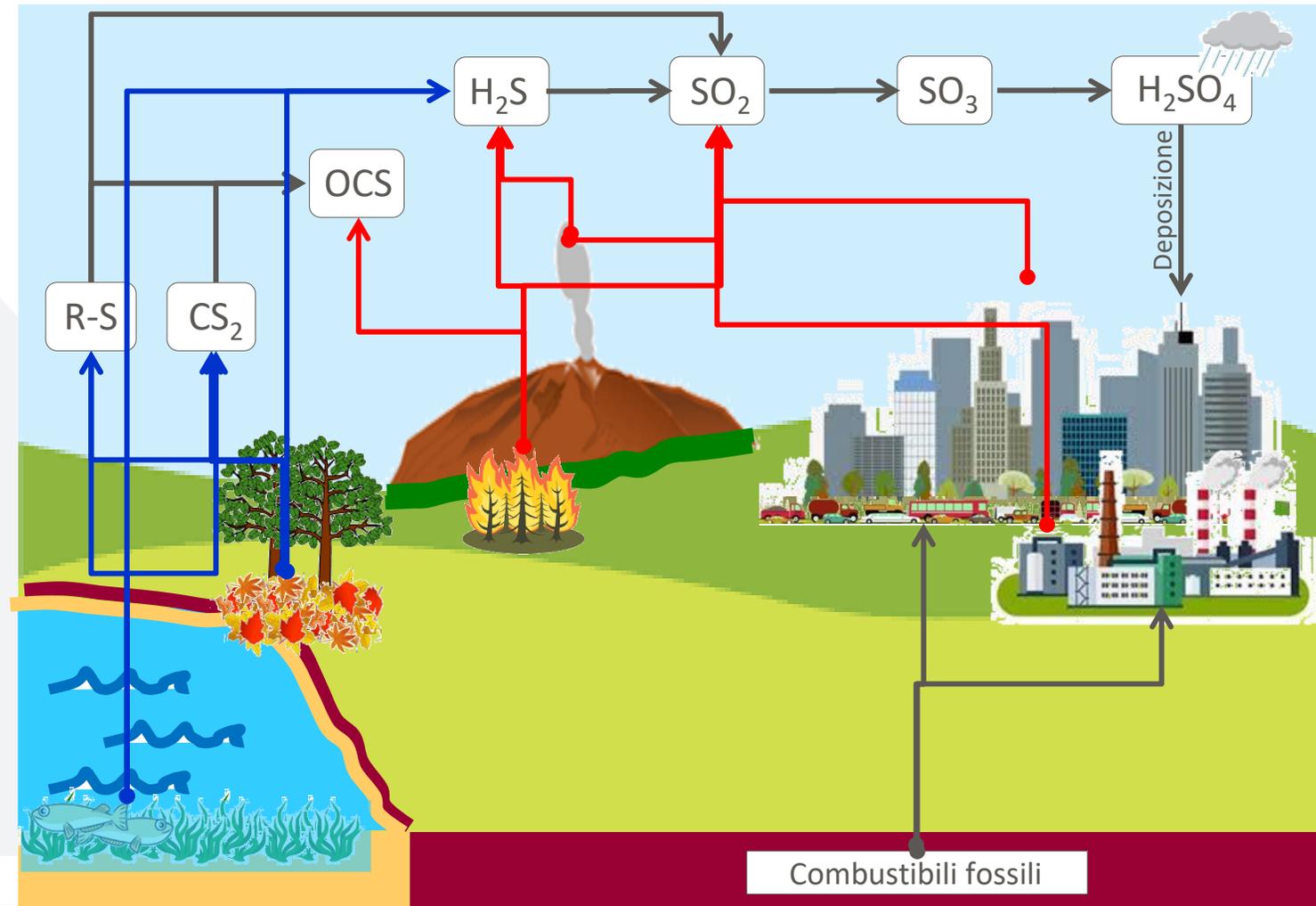
In assenza di contributo antropico:



→ Combustione
→ Metabolismo biota

Ciclo biogeochimico dello zolfo

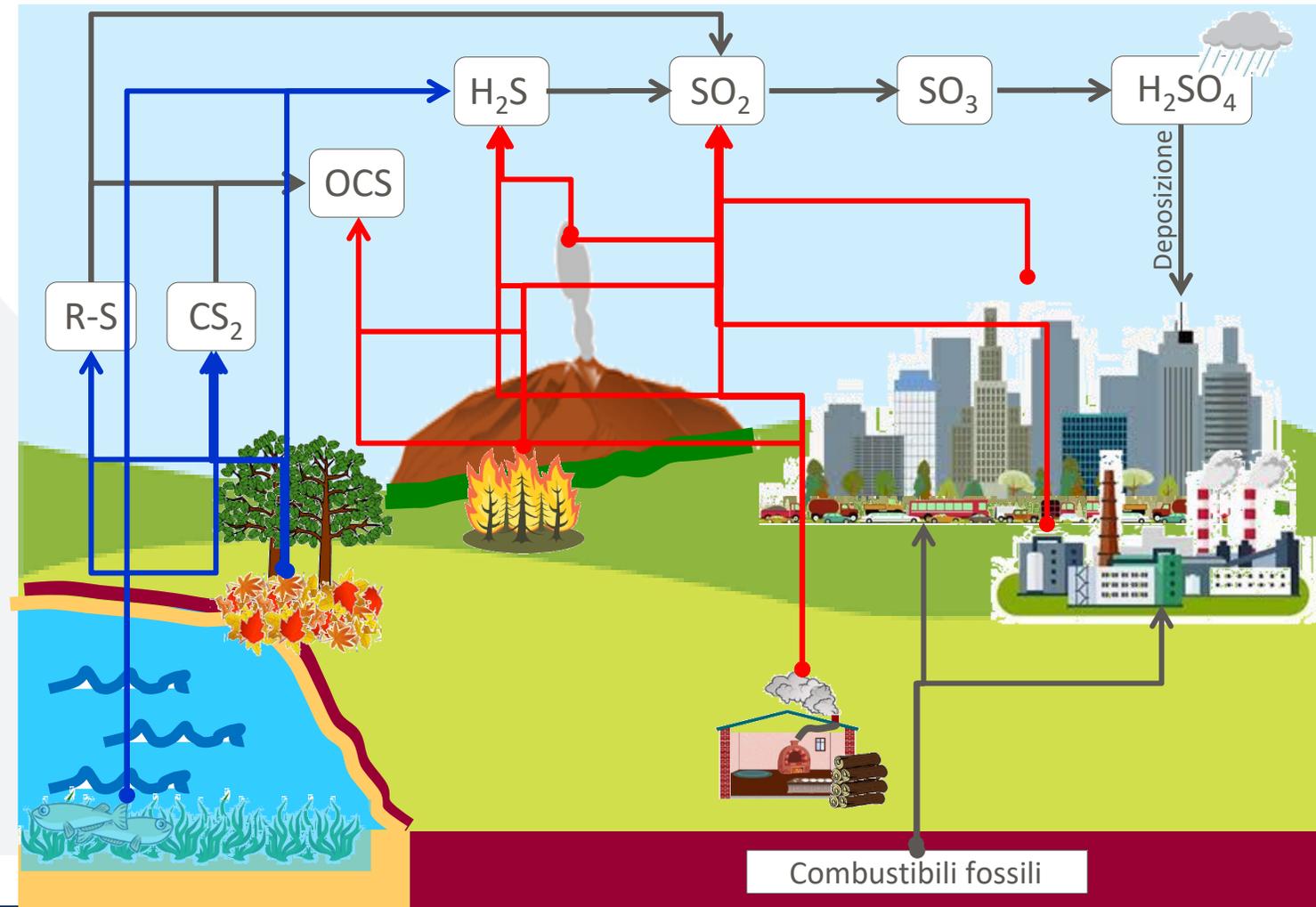
In PRESENZA di contributo antropico:



→ Combustione
→ Metabolismo biota

Ciclo biogeochimico dello zolfo

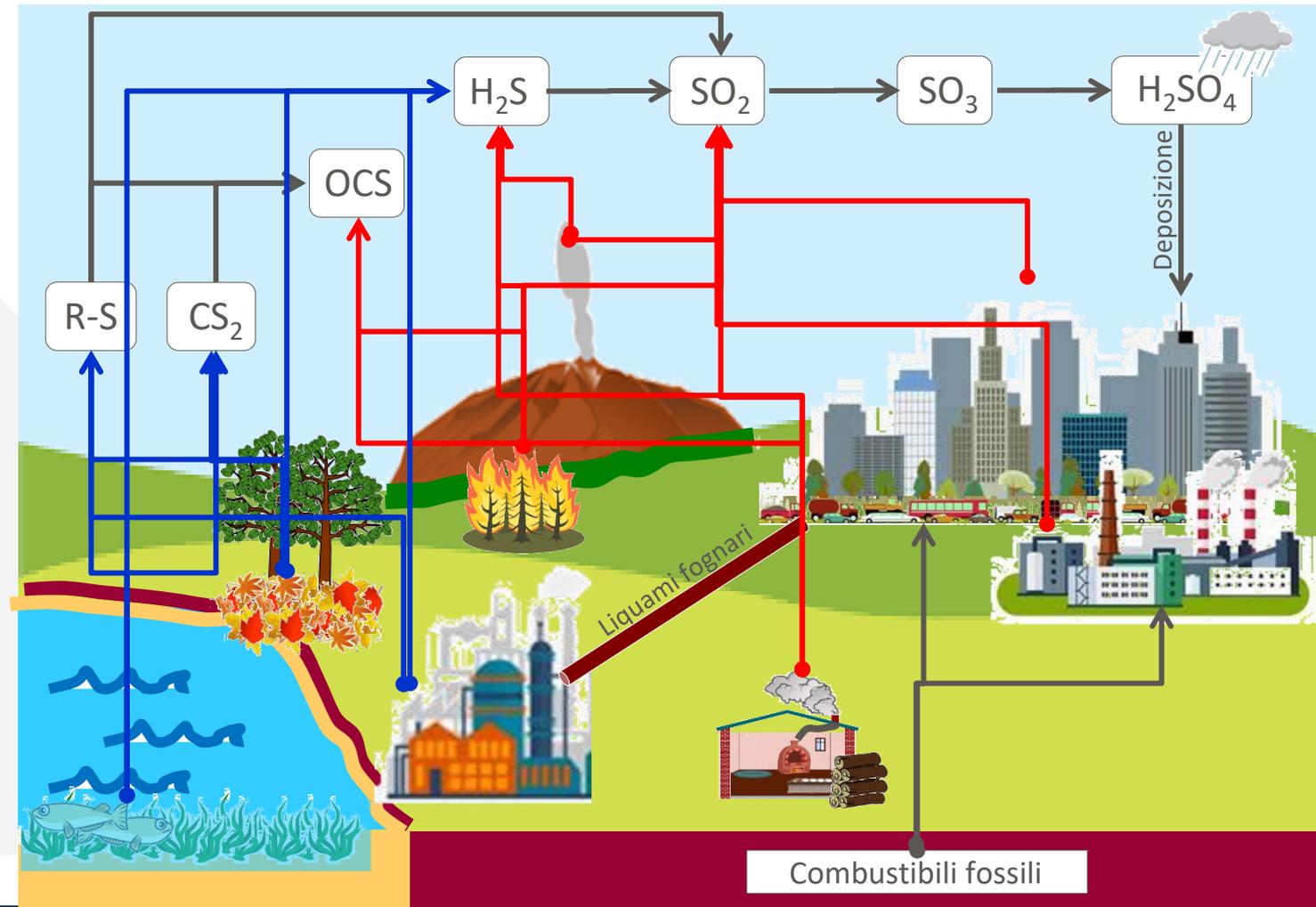
In PRESENZA di contributo antropico:



→ Combustione
→ Metabolismo biota

Ciclo biogeochimico dello zolfo

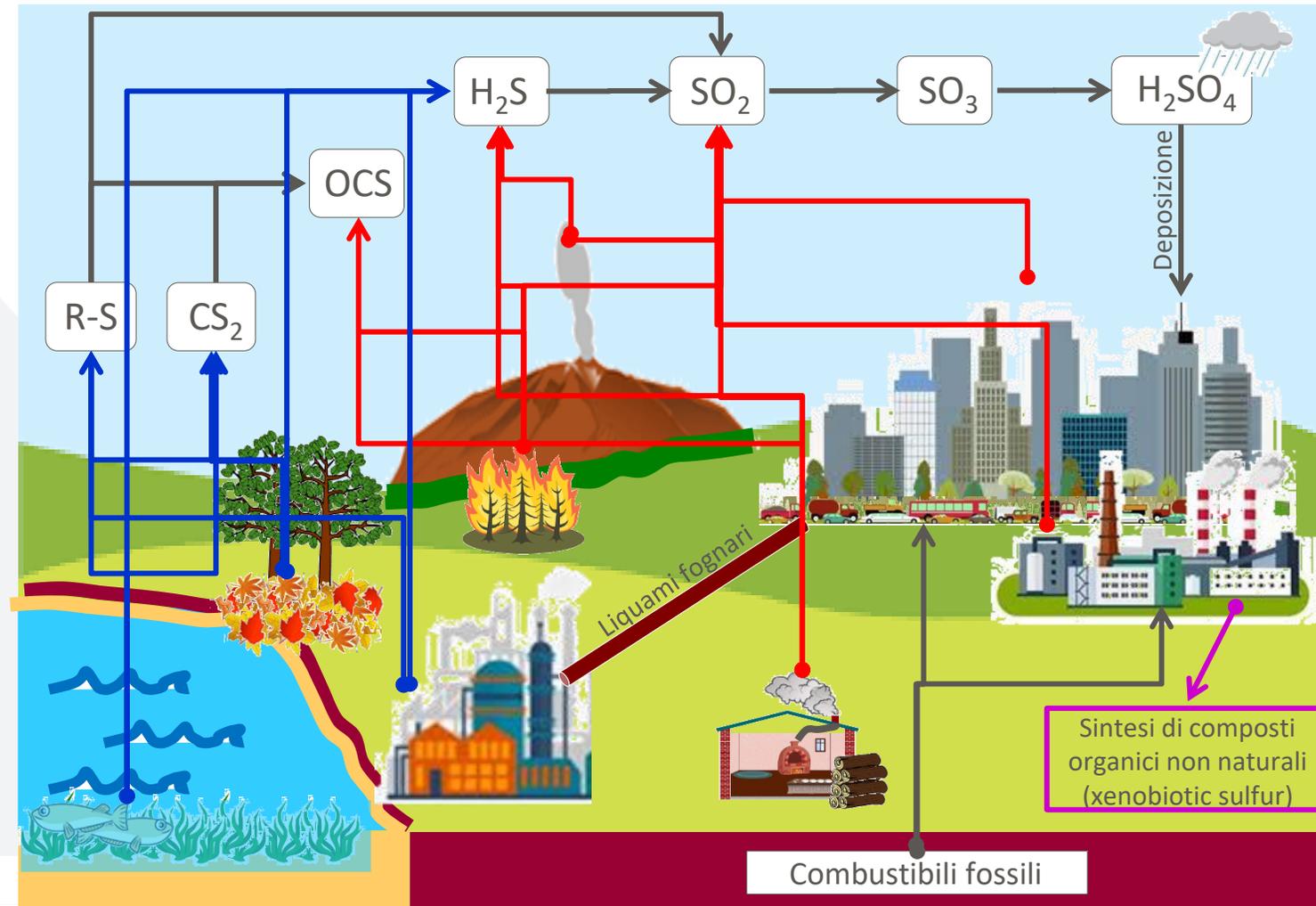
In PRESENZA di contributo antropico:



→ Combustione
→ Metabolismo biota

Ciclo biogeochimico dello zolfo

In PRESENZA di contributo antropico:



- Combustione
- Metabolismo biota

Ciclo biogeochimico dello zolfo (2)

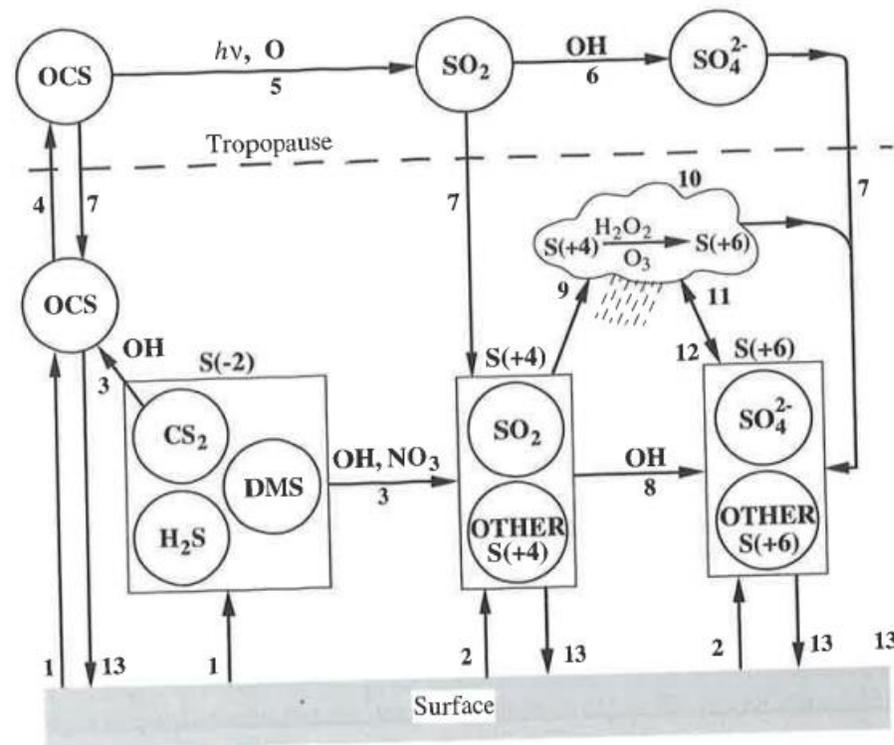
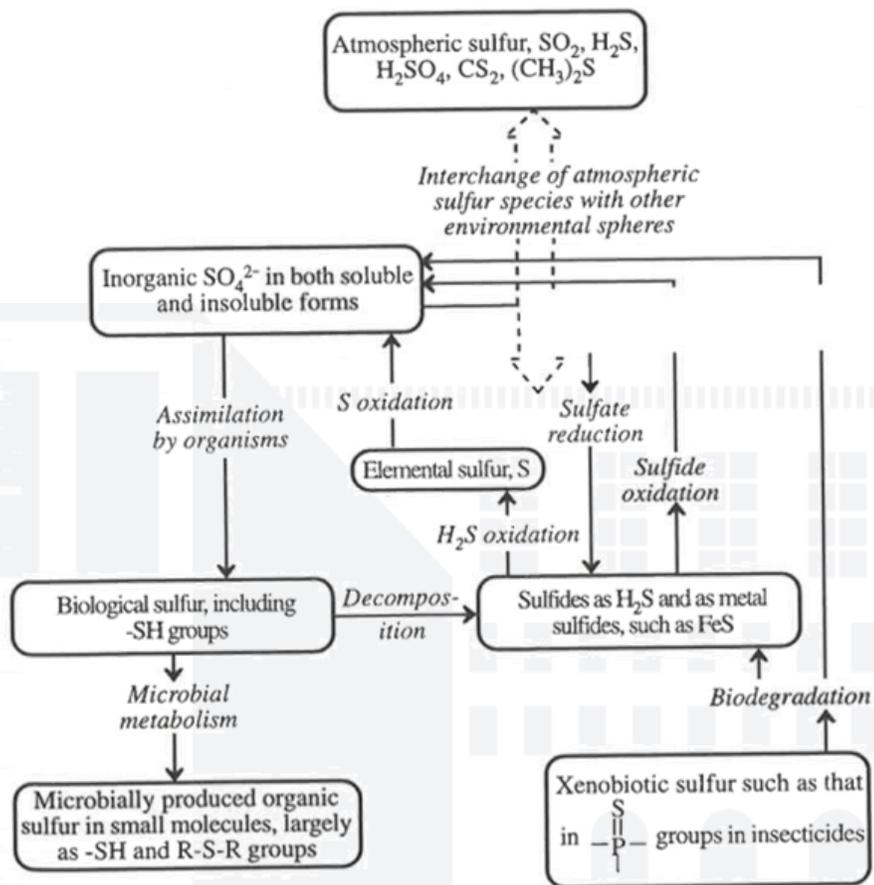


FIGURE 2.3 Major pathways of sulfur compounds in the atmosphere (Berresheim et al., 1995). The paths are labeled according to the processes: (1) emission of DMS, H_2S , CS_2 , and OCS; (2) emission of $\text{S}(+4)$ and $\text{S}(+6)$; (3) oxidation of DMS, H_2S , and CS_2 by OH, and DMS, by NO_3 in the troposphere; (4) transport of OCS into the stratosphere; (5) photolysis of OCS or reaction with O atoms to form SO_2 in the stratosphere; (6) oxidation of SO_2 in the stratosphere; (7) transport of stratospheric OCS, SO_2 , and sulfate back into the troposphere; (8) oxidation of SO_2 and other $\text{S}(+4)$ products by OH in the troposphere; (9) absorption of $\text{S}(+4)$, mainly SO_2 , into hydrosols (cloud/fog/rain droplets, moist aerosol particles); (10) liquid phase oxidation of $\text{S}(+4)$ by $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ in hydrosols (and by O_2 in the presence of elevated levels of catalytic metal ions); (11) absorption/growth of $\text{S}(+6)$ aerosol—mainly sulfate—into hydrosols; (12) evaporation of cloud-water leaving residual $\text{S}(+6)$ aerosol; (13) deposition of OCS, $\text{S}(+4)$, and $\text{S}(+6)$.

Smog classico (fumo di Londra)

Lo smog così detto "fumo di Londra" è costituito da una miscela di fumo e nebbia (*smoke + fog*) **impregnata di SO₂**. Il termine è stato probabilmente coniato intorno al **1905** per descrivere le condizioni atmosferiche delle maggiori città inglesi.

E' associato all'uso dei combustibili fossili, in particolare al **carbone** che contiene consistenti quantità di zolfo. In presenza di umidità le particelle carboniose possono fungere da nuclei di condensazione di goccioline d'acqua formando una nebbia irritante.

Già nell'autunno del **1909** più di **1000 morti** avvenute nelle città di Glasgow ed Edimburgo furono attribuite allo smog. Nel **1952** a Londra vi furono **4000 morti** a causa dello smog persistente.



Great Smog of London, 1952

Piogge acide

- È la precipitazione la cui **acidità supera quella normalmente determinata dalla presenza di gas di origine naturale (in particolare, CO_2)**. Solitamente si prende come valore di riferimento $\text{pH} = 5.6$;
- Il termine indica genericamente anche gli altri tipi di precipitazione umida, quali nebbia, rugiada, neve e grandine;
- Più in generale, deposizione acida si riferisce alla deposizione di acidi acquosi, sommata alla deposizione secca di gas acidi (come SO_2) e sali acidi (NH_4HSO_4).



Piogge acide

- È la precipitazione la cui **acidità supera quella normalmente determinata dalla presenza di gas di origine naturale (in particolare, CO₂)**. Solitamente si prende come valore di riferimento pH = 5.6;
- Il termine indica genericamente anche gli altri tipi di precipitazione umida, quali nebbia, rugiada, neve e grandine;
- Più in generale, deposizione acida si riferisce alla deposizione di acidi acquosi, sommata alla deposizione secca di gas acidi (come SO₂) e sali acidi (NH₄HSO₄).

Rispetto alla CO₂, la SO₂ contribuisce maggiormente all'acidità per:

- ❖ maggiore solubilità in acqua (costante di Henry SO₂ = 1.2 mol/(L · atm) rispetto a 3.38 · 10⁻² mol/(L · atm) della CO₂);
- ❖ costante di dissociazione acida K_{a1} = 1.7 · 10⁻² (contro 4.45 · 10⁻⁷ della CO₂).

Piogge acide

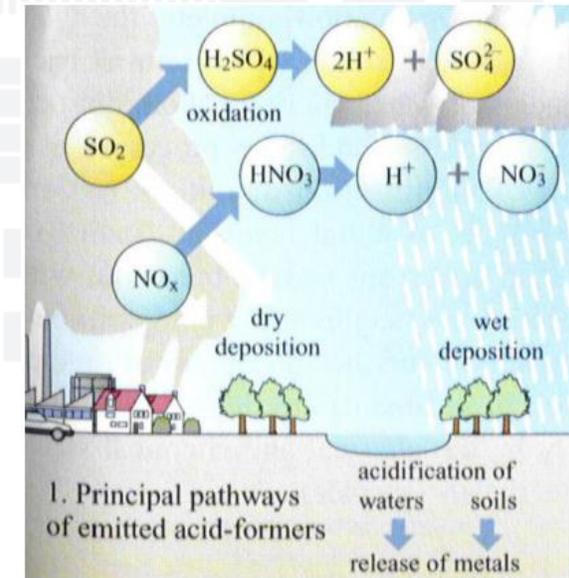
- È la precipitazione la cui **acidità supera quella normalmente determinata dalla presenza di gas di origine naturale (in particolare, CO₂)**. Solitamente si prende come valore di riferimento pH = 5.6;
- Il termine indica genericamente anche gli altri tipi di precipitazione umida, quali nebbia, rugiada, neve e grandine;
- Più in generale, deposizione acida si riferisce alla deposizione di acidi acquosi, sommata alla deposizione secca di gas acidi (come SO₂) e sali acidi (NH₄HSO₄).

Rispetto alla CO₂, la SO₂ contribuisce maggiormente all'acidità per:

- ❖ maggiore solubilità in acqua (costante di Henry SO₂ = 1.2 mol/(L · atm) rispetto a 3.38 · 10⁻² mol/(L · atm) della CO₂);
- ❖ costante di dissociazione acida K_{a1} = 1.7 · 10⁻² (contro 4.45 · 10⁻⁷ della CO₂).

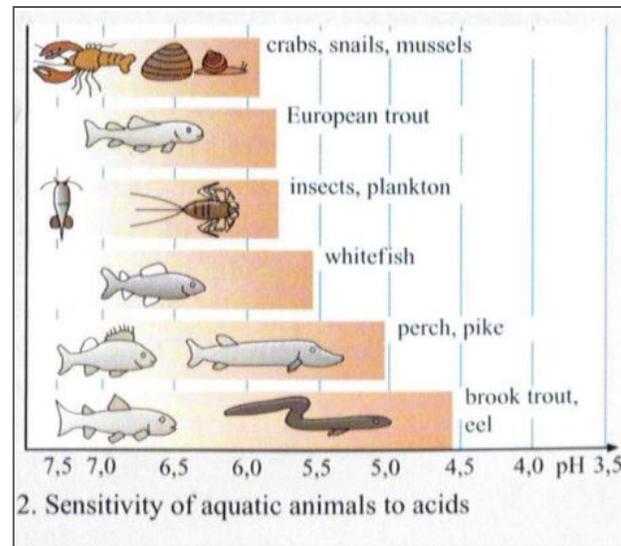
La pioggia acida può formarsi per diretta emissione di acidi forti (HCl o H₂SO₄), ma la maggior parte è un prodotto di **inquinanti secondari** ottenuti per trasformazione chimica di inquinanti primari (NO_x e SO₂).

Gli spostamenti delle masse d'aria portano i gas responsabili delle **precipitazioni acide anche a distanza di migliaia di km dal punto di emissione**, depositandoli parecchi giorni dopo la loro formazione.

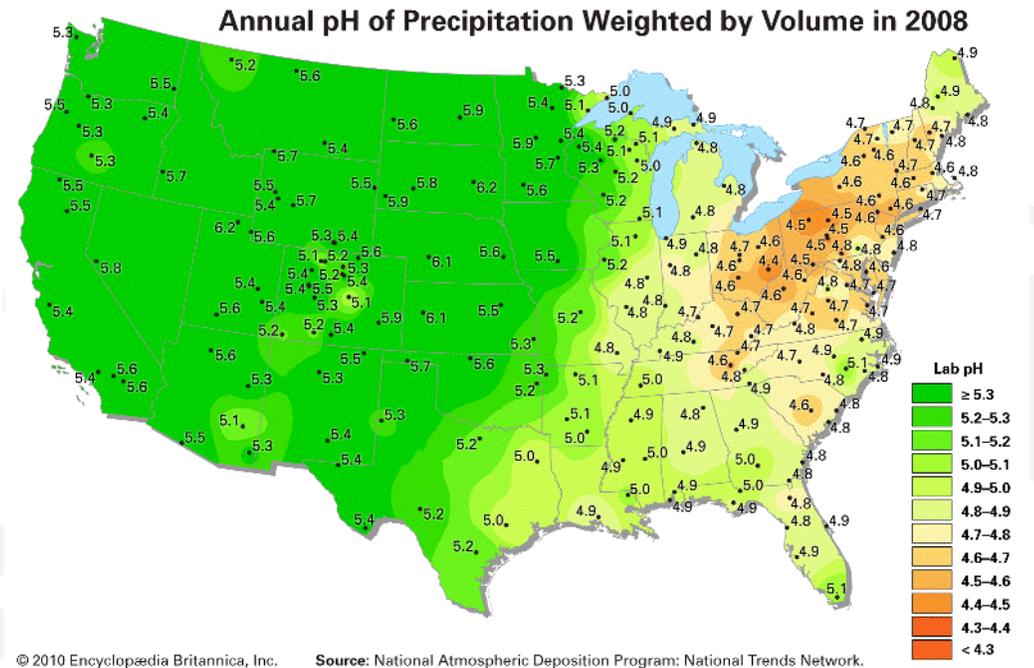
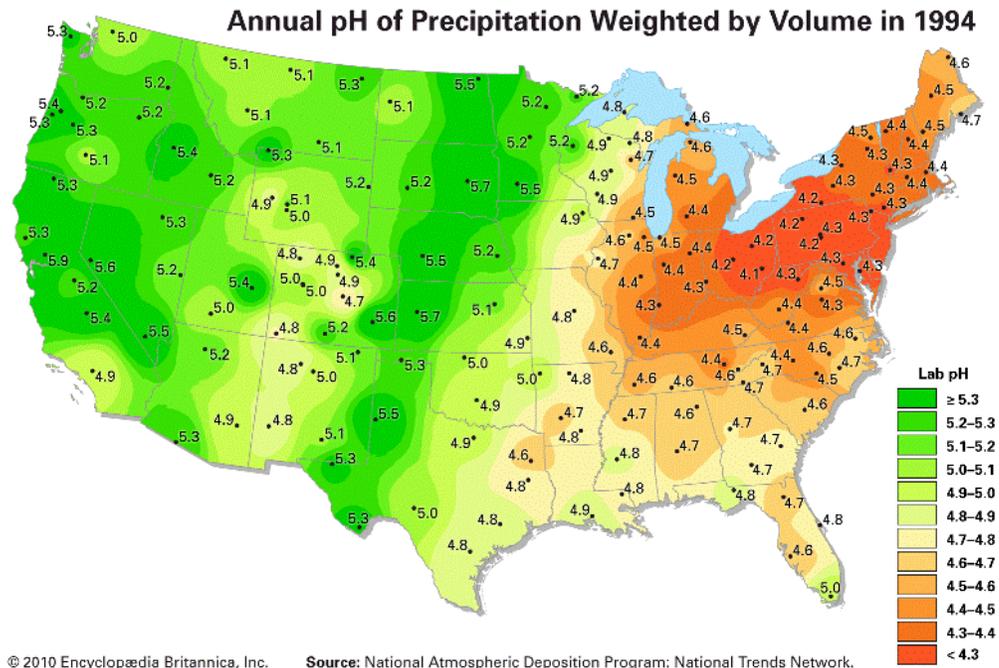


Effetti delle piogge acide

- ✓ Fitotossicità diretta sulle piante per l'eccessiva concentrazione degli acidi;
- ✓ Fitotossicità dovuta ai gas che provocano l'acidità, in particolare SO_2 e NO_2 , che accompagnano la pioggia acida;
- ✓ Fitotossicità indiretta, come quella dovuta all' Al^{3+} liberato dal suolo;
- ✓ Distruzione di foreste sensibili;
- ✓ Effetti sulla respirazione dell'uomo e degli animali;
- ✓ Acidificazione dell'acqua dei laghi con effetti tossici sulla flora e sulla fauna;
- ✓ Corrosione di strutture esposte, materiali elettrici e monumenti. In particolare il calcare è estremamente suscettibile di degrado da parte di acidi.

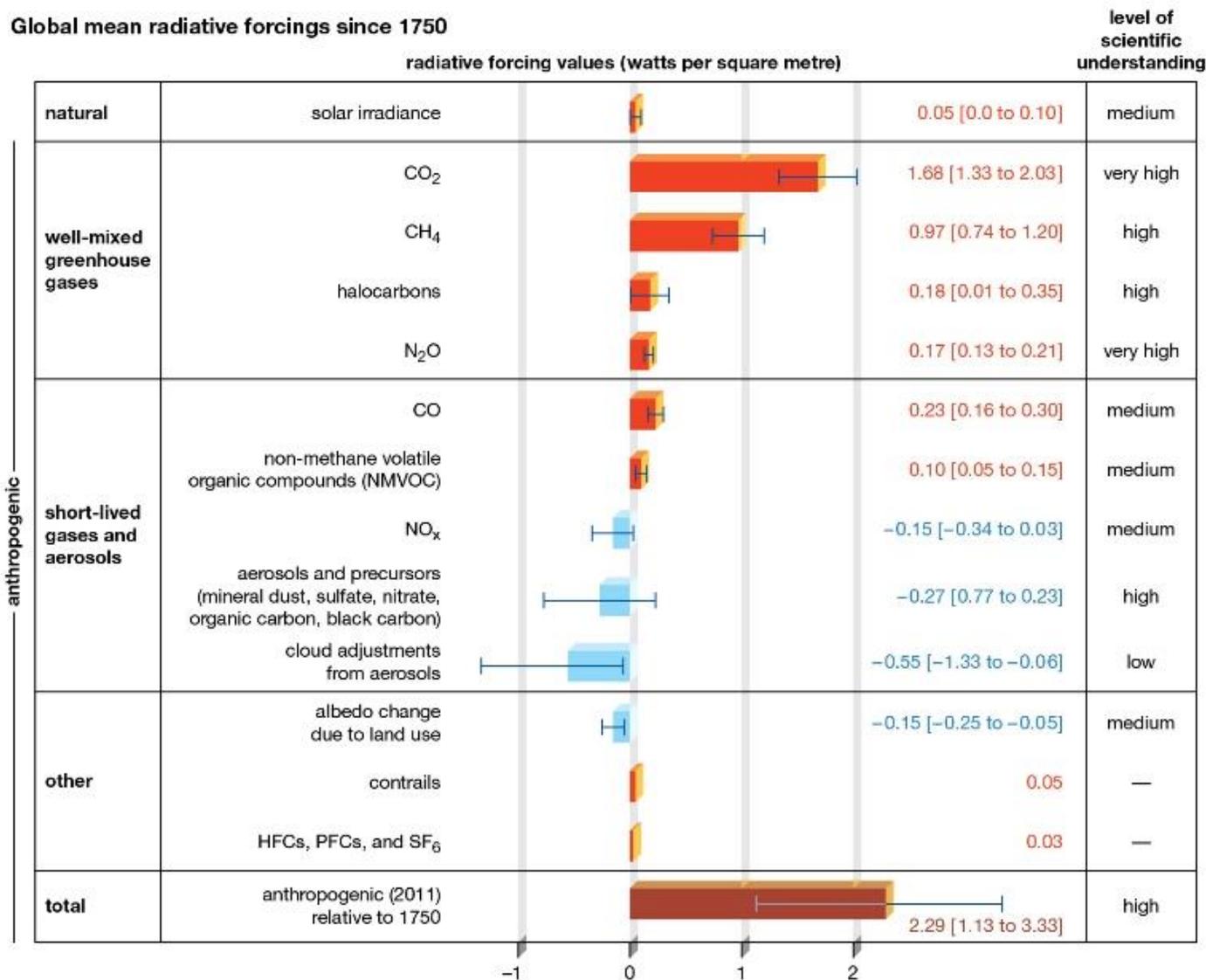


Diminuzione delle piogge acide con il contenimento delle emissioni



Effetto serra dei gas in atmosfera

Global mean radiative forcings since 1750



Source: Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2014: The Physical Science Basis*, "Summary for Policymakers."