

Chimica Ambientale

<http://dipbsf.uninsubria.it/qsar/>

<http://www.qsar.it>

Education

Prof. Paola Gramatica

[paola.gramatica @ uninsubria.it](mailto:paola.gramatica@uninsubria.it)

Introduzione alla chimica ambientale: le problematiche dell'inquinamento chimico. Interazioni dinamiche dei diversi comparti ambientali: acqua-suolo-aria. (11) 1h

Il comparto acqua: proprietà chimico-fisiche dei sistemi acquosi. Il sistema CO₂/H₂O. Parametri per la classificazione delle acque per qualità ambientale: proprietà fisiche e chimiche (pH, BOD, durezza, ecc.) Complessazione con complessanti sintetici (fosfati, EDTA, ecc) e naturali (acidi umici). Tensioattivi. Resine scambiatrici di ioni. (55) 6h

Il comparto suolo: caratteristiche chimico-fisiche della geosfera. Il suolo ed i suoi costituenti. I sedimenti. Parametri per l'adsorbimento dei composti chimici. Fertilizzanti e nutrienti.(32) 4h

Il comparto aria: struttura e composizione dell'atmosfera. Inquinanti inorganici gassosi: CO, CO₂, SO₂, NO_x; effetto serra e piogge acide. Deplezione dell'ozono stratosferico (CFC). Smog fotochimico. Particolato atmosferico (PM).(74) 9h

Principali inquinanti organici e inorganici: Inquinanti organici naturali ed antropogenici: idrocarburi aromatici e non, idrocarburi policiclici aromatici (PAH), policlorobifenili (PCB), diossine, pesticidi, (50); metalli.(6) 6h

Biodegradazioni e fotodegradazioni: principali biotrasformazioni ad opera di microorganismi e principali decomposizioni fotochimiche, loro ruolo nel disinquinamento.(9) 1h

Metodologie di analisi degli inquinanti: gas-cromatografia (GC), cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC), spettrometria di massa (MS), assorbimento atomico.(38) 4h

Testi consigliati: C. Baird "Chimica Ambientale" Zanichelli, 1997.

S. E.Manahan "Chimica dell'Ambiente" Ed. It. Piccin, 2000.

G.Schwedt "The Essential Guide to Environmental Chemistry" Wiley, 2001.

CALENDARIO LEZIONI

Lezioni sospese : Giovedì 11-Venerdì 12 marzo

Ultima lezione: Venerdì 16 aprile

1-8 marzo (8h): Introduzione – Comparto Acqua

15-19 marzo (6h) : Comparto Suolo – Fertilizzanti – Inquinanti inorganici

22-26 marzo (6h): Inquinanti Organici (pesticidi, ecc.) – Biodegradazioni

29 marzo-5 aprile (8h): Comparto Aria

15-16 aprile (4h) : Introduzione alla Chimica Analitica

32h di lezione: 4 Crediti Formativi Universitari (CFU)

Modalità Esami: Scritto di ammissione all'orale

Appelli previsti: Aprile (Ultima settimana)

**Giugno “ “ - Luglio (metà)
Settembre (metà)**

INQUINAMENTO CHIMICO

- Più di 22 milioni di composti chimici nel Chemical Abstract Service (CAS) (13/1/04: 22.630.299)
- Oltre 1.000.000 nuovi composti all'anno tra: Naturali e Antropogenici (xenobiotici o natural-uguali)
- 100.000 sul mercato (circa 2000 nuove immissioni/anno)
- CONTAMINANTI: composti introdotti nell'ambiente in quantità superiore al naturale, modificando quindi la composizione “naturale” del comparto ambientale in esame.
- INQUINANTI: contaminanti che causano danno, soprattutto in relazione all'utilizzo del comparto (possono essere Primari o Secondari, cioè derivati dai Primari)

INQUINAMENTO CHIMICO

Problema prima sottovalutato (diluizioni, sotterramento)

- 1962: “Silent Spring” di Rachel Carson**
- 1972: I° Summit ONU sull’Ambiente Umano - Stoccolma
U.N.E.P.**
- 1992: II° Summit ONU su Ambiente e Sviluppo-Rio de Janeiro
“Sviluppo Sostenibile”**
- Agende 21 locali: Sostenibilità e Certificazioni Ambientali**
- 2002: III° Summit ONU sullo Sviluppo Sostenibile –
Johannesburg**

INQUINAMENTO CHIMICO

da:

QUANTITA' (popolazione + industrie
⇒ Aumento concentraz. prodotti)

Valori limite, Livelli allarme

QUALITA' (tipo di composto,
sia Primario sia Secondario)

Bando di Prodotti (DDT, PCB, CFC)

PERSISTENZA (bioaccumulo,
biomagnificazione in catena alimentare:
POP, PBT)

TRASPORTO a lunga distanza
(LRT) (condensazioni fredde
lontano dalle sorgenti di emissione:
poli, ghiacciai)

Development of the global
annual production of synthetic
organic material since 1930

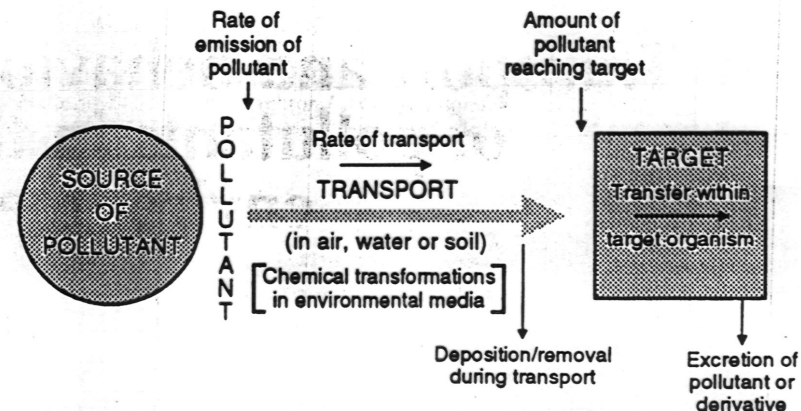
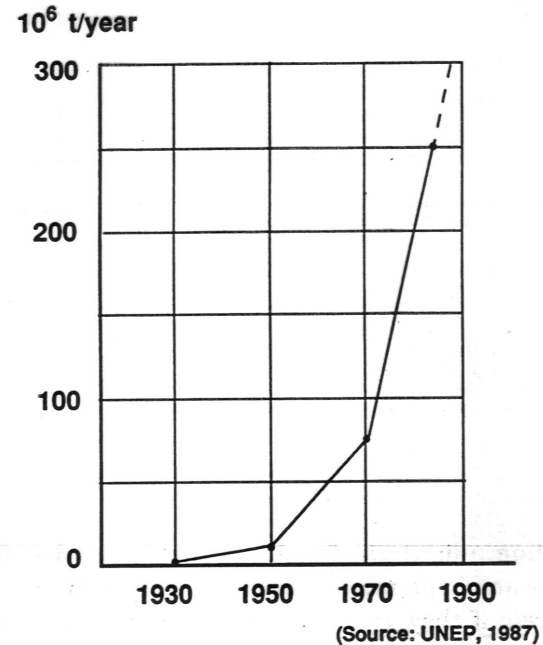
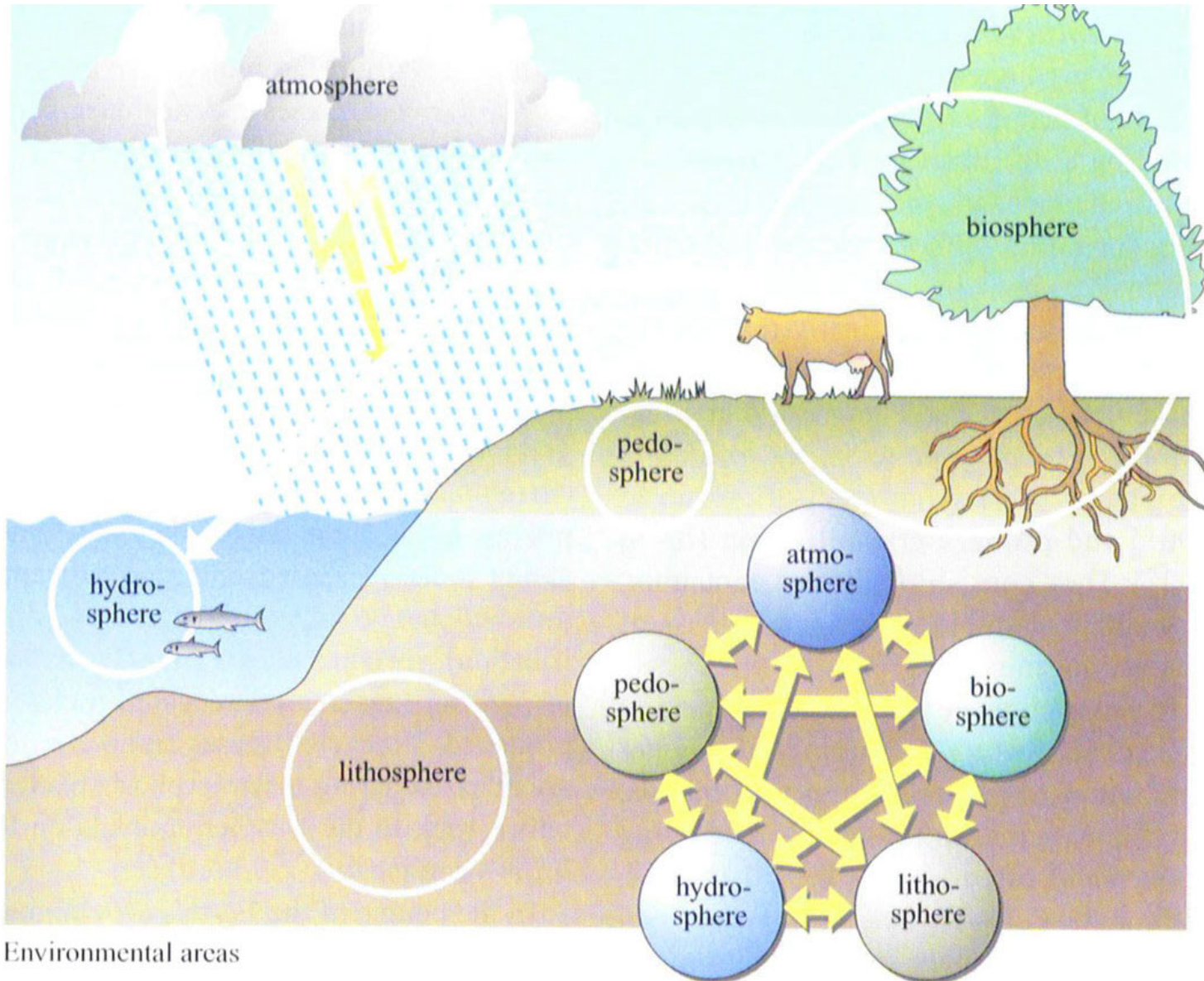
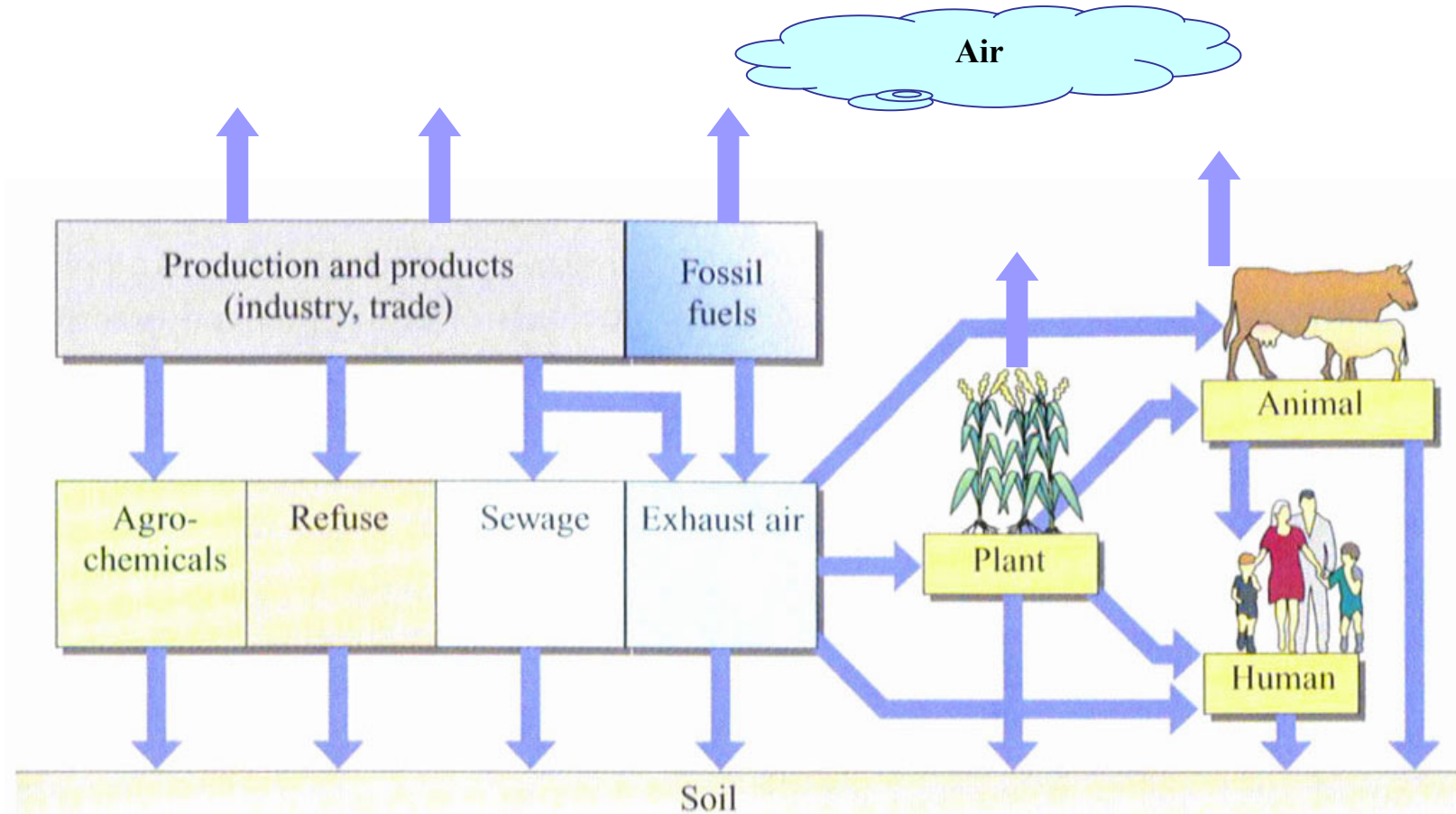


Figure 2.1 A simplified model of environmental pollution (from Holdgate, 1979).

I COMPARTI AMBIENTALI in interazione dinamica

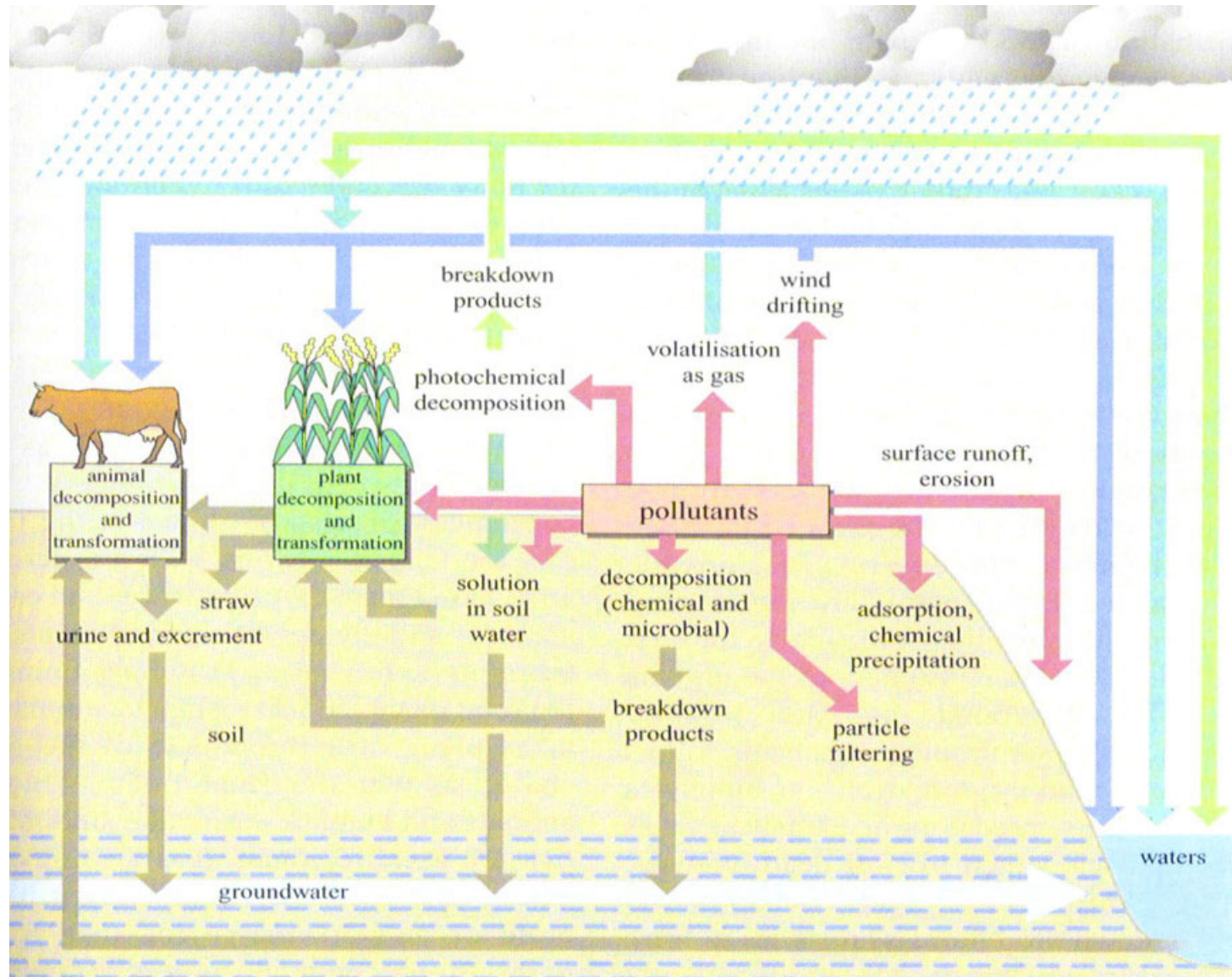


INFLUENZE dell'AZIONE dell'UOMO sui COMPARTI AMBIENTALI



The global anthropogenous cycle

Destino degli INQUINANTI nei vari comparti dell'ECOSISTEMA



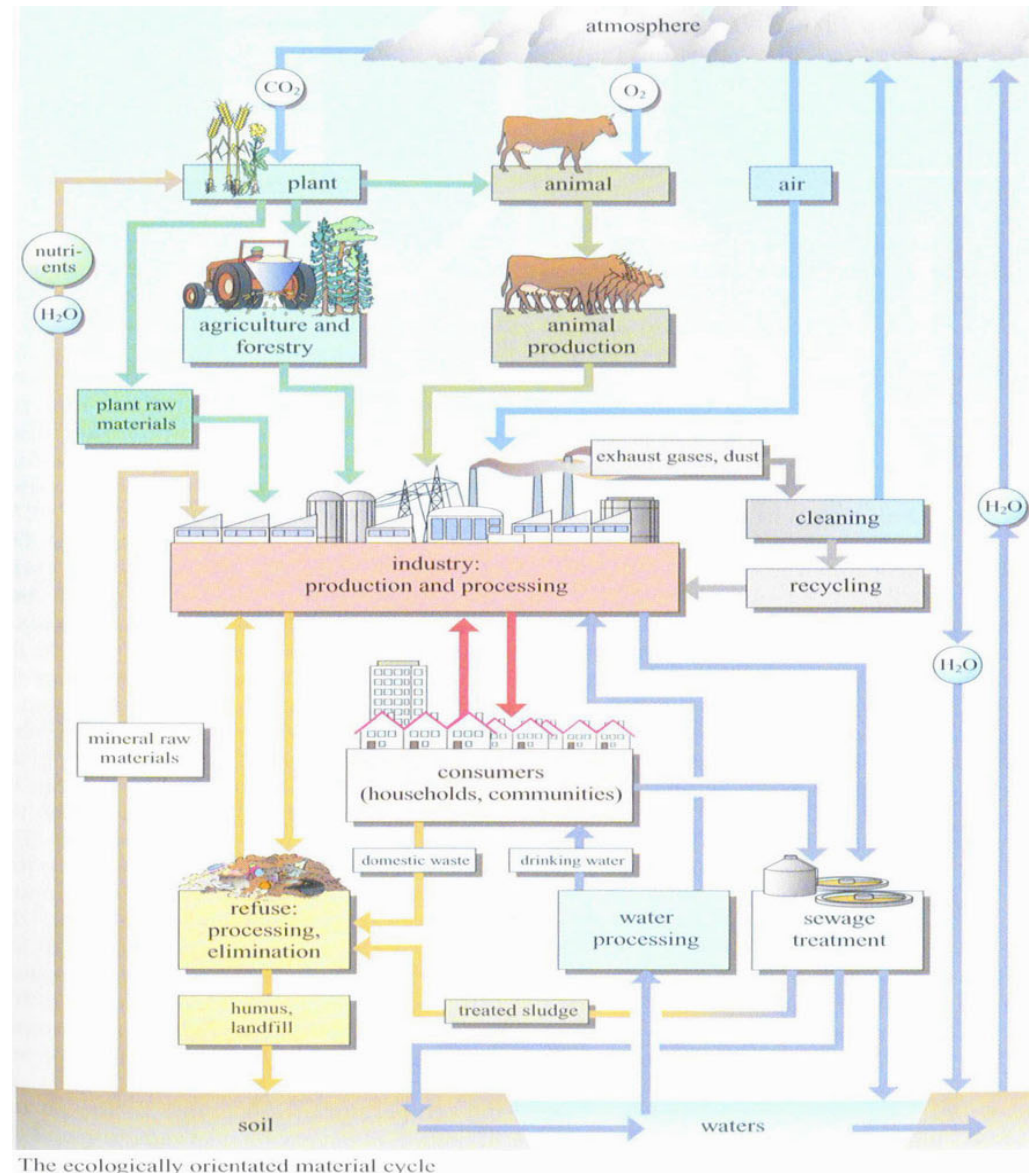
Pollutant pathways in ecosystems

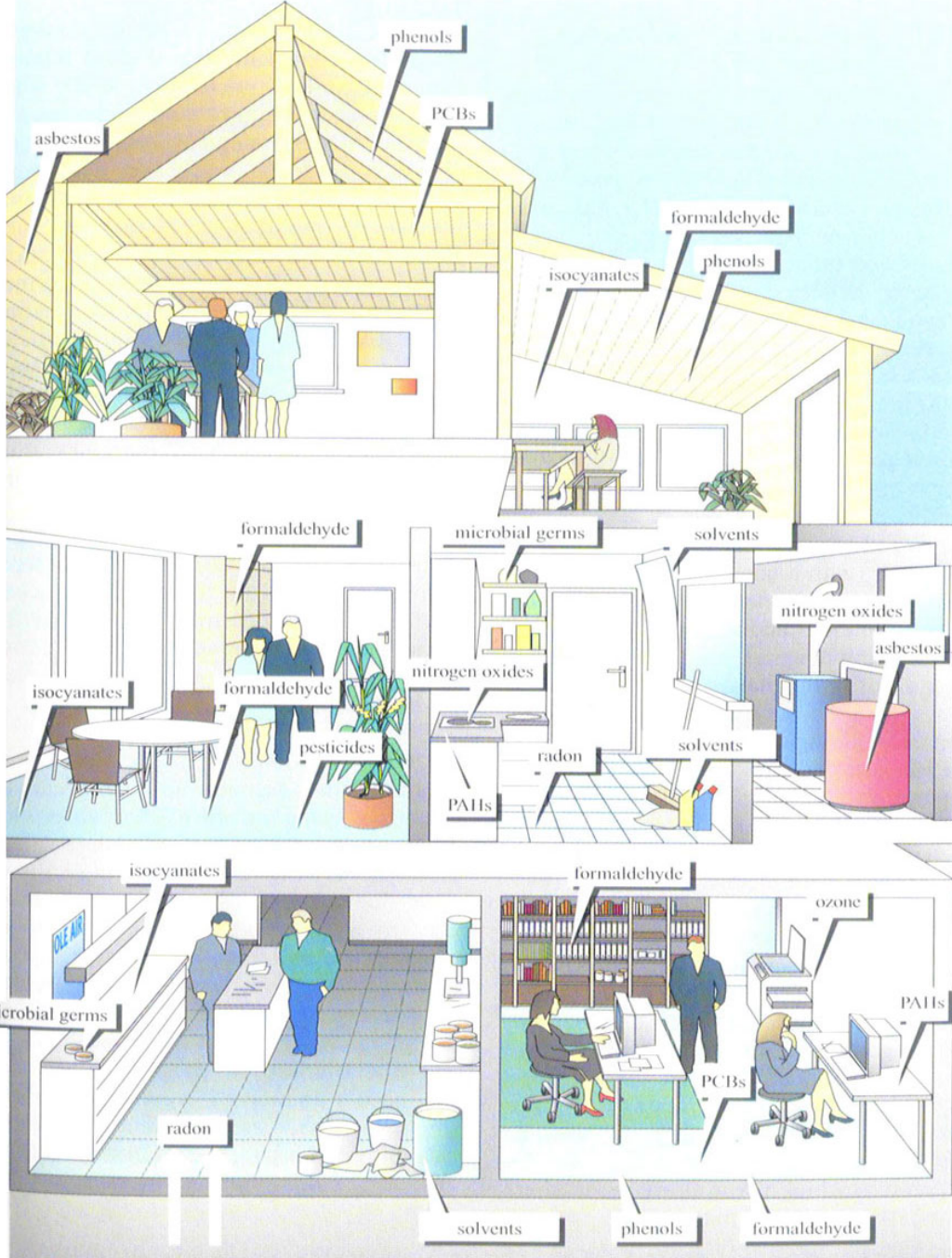
II CICLO ECOLOGICO dei COMPOSTI CHIMICI

Minimizzare l'impatto
Antropogenico (ARU):
“Avoid-Reduce-Utilise”

E' necessaria una
attenta gestione del
ciclo dei “materiali”
rivolta alla salvaguardia
della salute dell'uomo,
dell'ambiente ed al
risparmio energetico

(Life Cycle Assessment)





**Sorgenti di INQUINAMENTO
In AMBIENTI CHIUSI
(INDOOR)**

Sources of pollution in living and working environments

Disinquinamento dei diversi comparti ambientali

- ACQUA:
 - livelli di inquinamento: parametri macrodescrittori
 - impianti di potabilizzazione (pre-trattamento)
 - impianti di depurazione (post-trattamento)

- SUOLO:
 - inquinamento in genere meno evidente
 - tempi lunghi
 - influenza sui raccolti
 - biorisanamento (microorganismi)

- ARIA:
 - non si può “pulire” dopo
 - necessità di interventi preventivi
 - livelli di attenzione, livelli di allarme

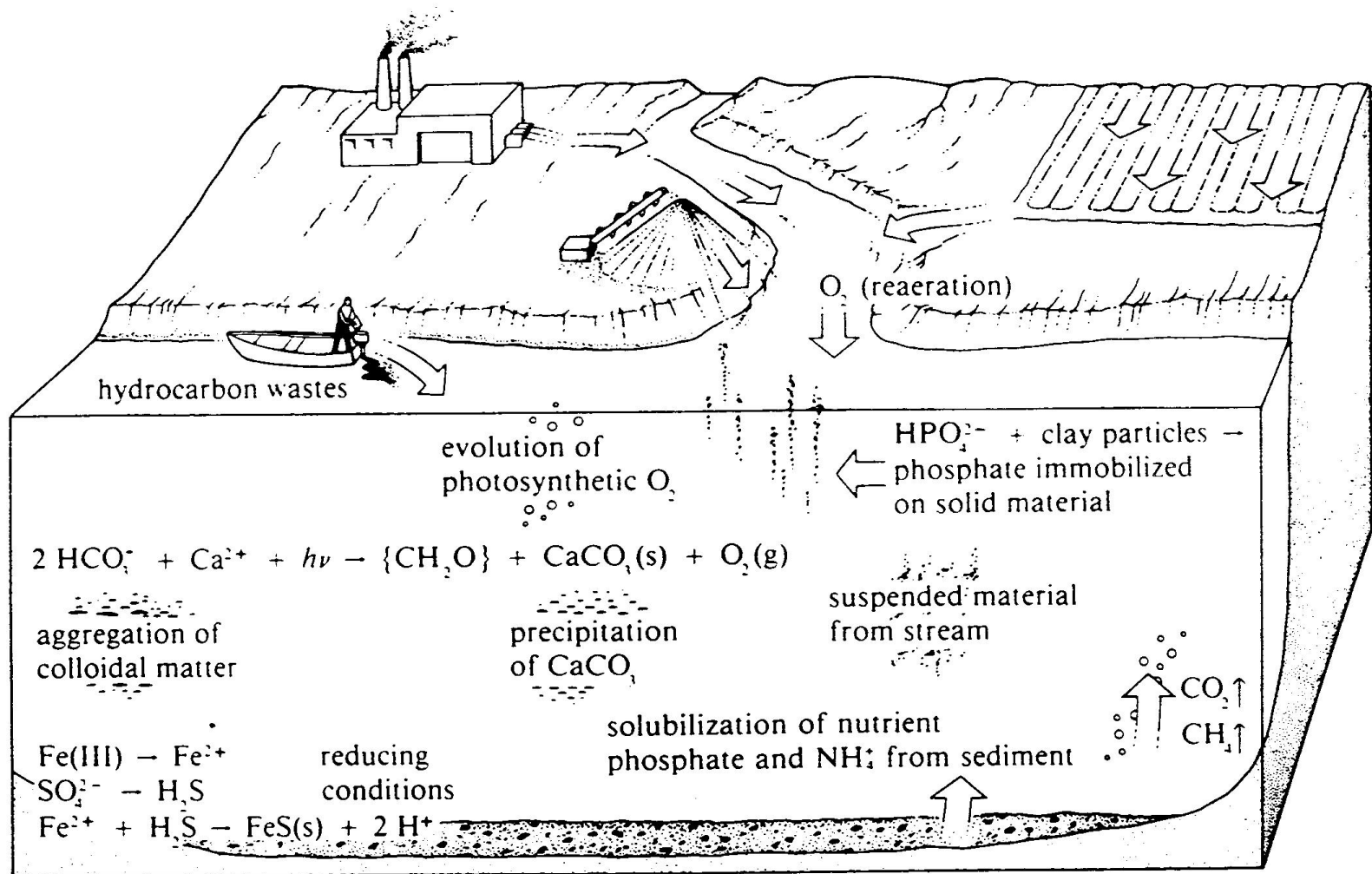
Corso di Chimica Ambientale

IL COMPARTO ACQUA

**[http://dipbsf.uninsubria.it/qsar/
Education](http://dipbsf.uninsubria.it/qsar/Education)**

Prof. Paola Gramatica

I più importanti processi chimici che avvengono in acqua



CICLO IDROLOGICO

Distribuzione e Circolazione delle ACQUE nell'Idrosfera

Tab. 1/II – Distribuzione dell'acqua nell'idrosfera.

	Volume (km ³ 10 ³)	% del volume totale	% del volume di acqua dolce	Tempo di residenza (a)
Oceani	1.370.323	93,9412		3000
Falda profonda	60.000	4,1132		5000
Falda superficiale	4000	0,2742	14,094	330
Ghiaccio	24.000	1,6453	84,566	8000
Laghi	280	0,0192	0,987	7
Umidità suolo	85	0,0058	0,300	1
Atmosfera	14	0,0010	0,049	0,027
Fiumi	1,2	0,0001	0,004	0,031
Totale acqua dolce	28.380,2	1,9415		
Totale acqua	1.458.703,2	100,0000	100,000	

Le acque dolci disponibili sono solo 0.3-0.6%.

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

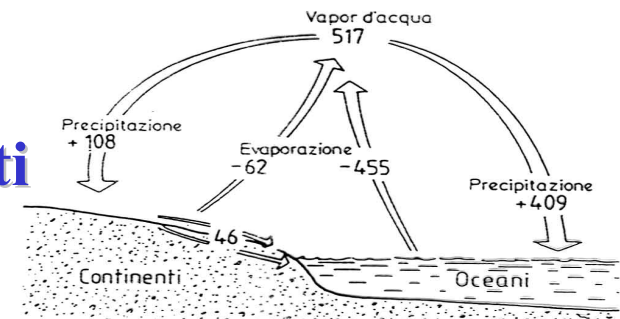
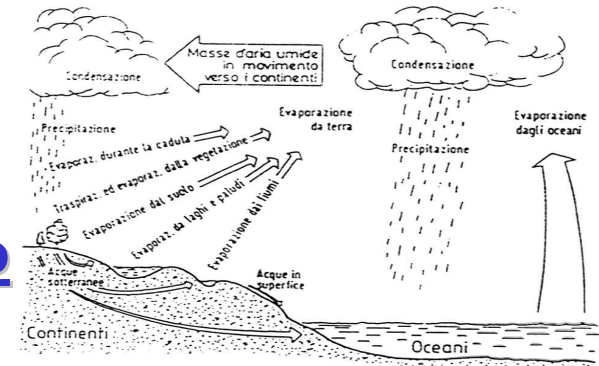


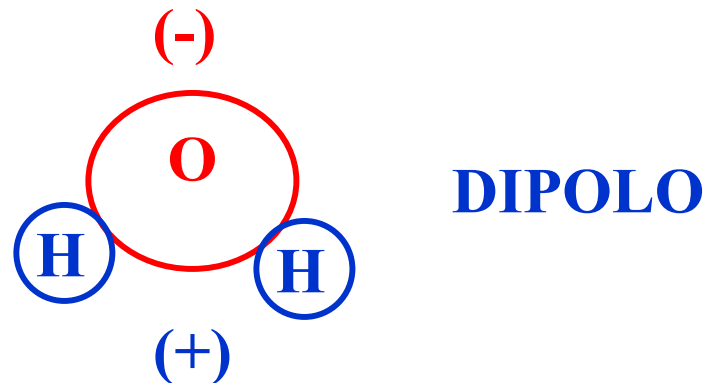
Fig. 1/II – Rappresentazione schematica del ciclo idrologico (in alto) e bilancio idrologico globale in km³ 10³ a⁻¹ (in basso).

SISTEMA ACQUATICO NATURALE:

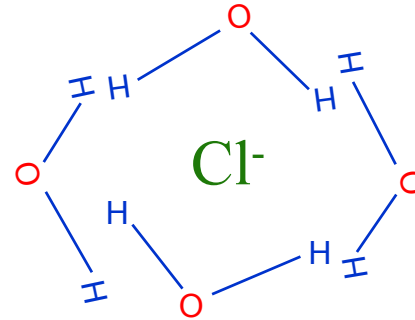
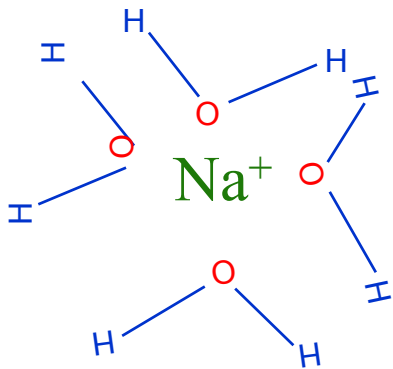
- molto complesso
- molte variabili
- difficile da riprodurre in laboratorio



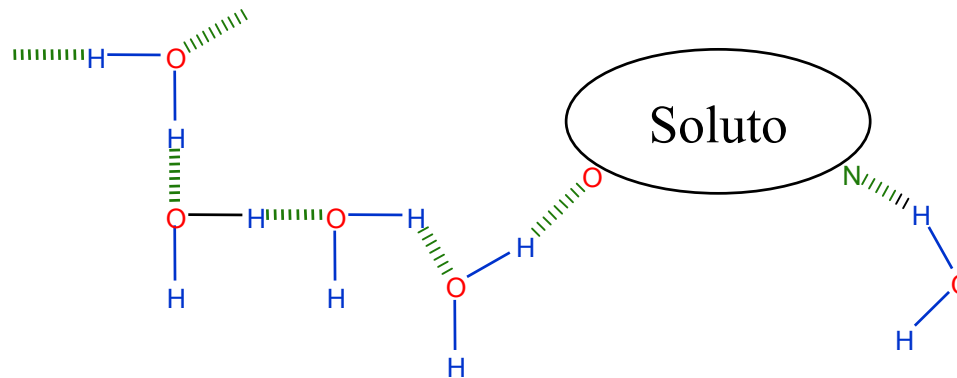
Modelli semplificati per rappresentare condizioni naturali



- **H₂O (polare) scioglie i sali e i composti ionici in quanto idrata gli ioni sia positivi che negativi**



- **H₂O forma legami ad idrogeno tra molecole di acqua e molecole di soluto contenenti: O, N, H (anche sospensioni colloidali)**



Carbonio inorganico in ACQUA

Il Carbonio inorganico è presente in acqua in una determinata forma (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) in dipendenza del valore del pH (diagramma).

Acqua pura in equilibrio a 25°C con atmosfera non inquinata $[\text{CO}_2] = 1.146 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

pH = 5.65

Piogge acide fino a pH= 2-3

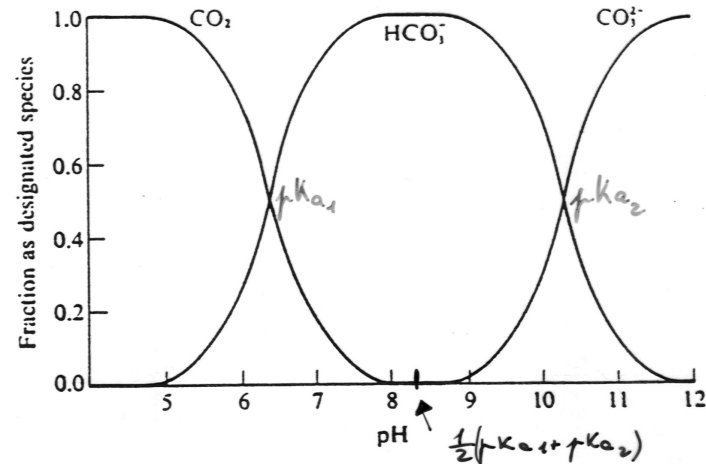
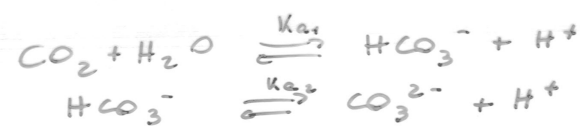


Figure 3.3. Distribution of species diagram for the $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ system in water.

$$K_{a_{TOT}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a1} \cdot K_{a2}$$

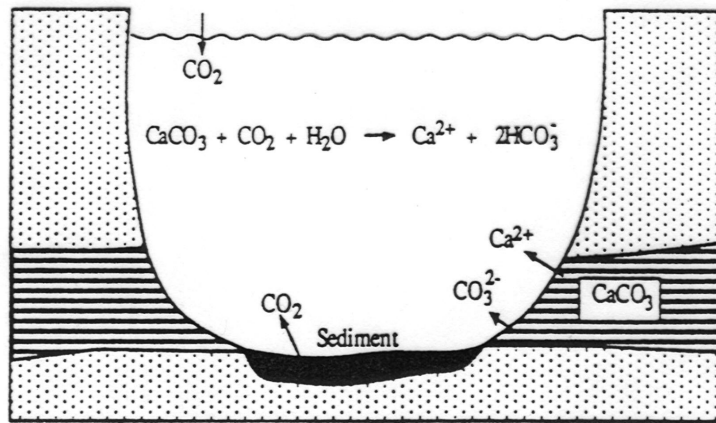
$$pK_{a_{TOT}} = pK_{a1} + pK_{a2}$$

FRAZIONI MOLARI

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (3.3.10)$$

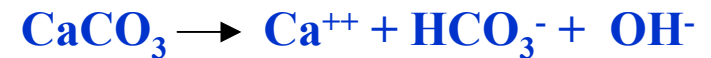
$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (3.3.11)$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (3.3.12)$$



Il ciclo del Carbonio Inorganico in ACQUA

Le acque calcaree, a contatto con carbonati, sono acque basiche



pH= 9.9

L'acqua in equilibrio con Carbonato di Calcio (CaCO_3) e Anidride Carbonica (CO_2) atmosferica è moderatamente basica (T=25°C)

pH = 8.29

Figure 3.4. Carbon dioxide-calcium carbonate equilibria.

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.45 \times 10^{-7}$$

the acid dissociation constant of HCO_3^- :

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11}$$

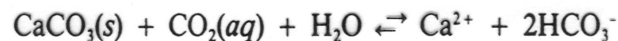
and the solubility product of calcium carbonate (calcite):

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4.47 \times 10^{-9}$$

$$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$$

Solub. $\text{CaCO}_3 = 6.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

The reaction between calcium carbonate and dissolved CO_2 is



for which the equilibrium expression is the following:

$$K' = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{K_{sp} K_{a1}}{K_{a2}} = 4.24 \times 10^{-5}$$

Classificazione delle ACQUE per qualità ambientale

Parametri di qualità : fisici e organolettici (b=di base, m=macrodescrittori)

- **Solidi Totali, sospesi (b) e disciolti**
- **Torbidità (m, per laghi)**
- **Colore, Odore, Sapore**
- **Temperatura (b)**
- **Conducibilità elettrica (b)**

Parametri di qualità : chimici

- **pH (b)**
- **Ossigeno disciolto (b)**
- **BOD (m)**
- **COD (m)**
- **Nutrienti P: Fosforo Tot (m), Ortofosfato (b)**
N: Azoto Tot (b), Ammoniacale (m), Nitrico (m)
- **Durezza (b)**
- **Alcalinità (b, per laghi)**

Classificazione dei SOLIDI presenti in un'acqua (Solidi sospesi è un parametro di base)

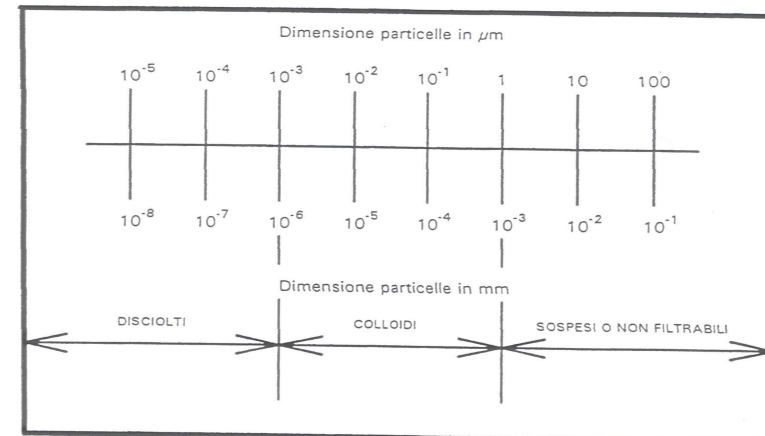
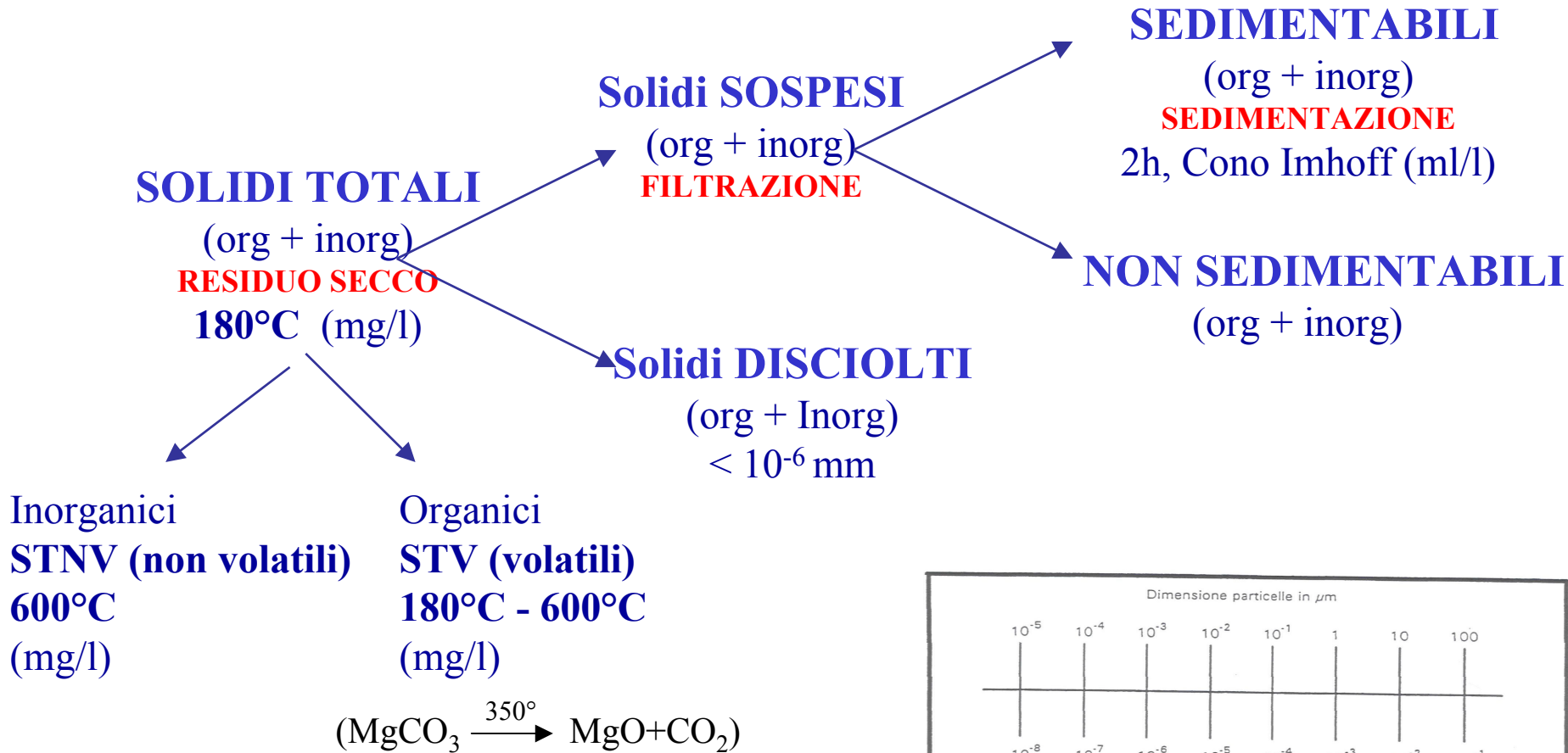


Fig.5 Classificazione dei solidi in acqua, in base alle dimensioni.

TORBIDITA'

La torbidità, parametro macrodescrittore per i laghi, è correlata con il contenuto (e la dimensione) di solidi sospesi.

- Incide sul gusto e odore (se organici)
- Diminuisce penetrazione luce (attività algale, specie ittiche)
- Influisce negativamente sull'uso (ricreazione, approvvigionamento)

Si misura per via spettrofotometrica con il nefelometro:
% luce diffusa su perpend. raggio incidente

Soluz. Standards :

- Unità di silice mg/l (Sosp. di Silice)
- Unità di Formazina.-F.T.U. (Sosp. di Formaz)

Unità di Silice/F.T.U. = 0.13

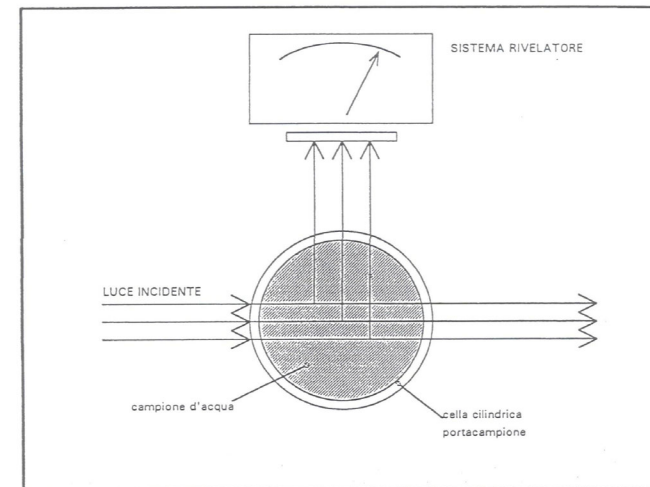


Fig. 6 Schema di nefelometro per la misura della torbidità (vista in pianta)

COLORE

Acqua pura incolore, colorazioni naturali per vegetali e/o sali.

Inquinamento per scarichi industrie (tessili, cartaria, chimiche..)

Misura per confronto con Standard (Soluz. Pt-Co) Unità Hazen (1mg/l)

Numero di Diluizioni (in acque sup. non visibile 1:20, in fogna 1:40)

ODORE e SAPORE

➤ Importante per Acque Potabili

o Ricerca Analitica di sostanze specifiche responsabili

o Tasso di Diluizione $TD = B/A$ B=vol.acqua di diluiz. A=campione

Giudizio 5-10 esaminatori (Tab. di classificazione e percezione)

Odore $TON = A + B/A$ (senza odore=1, TD=0)

MAX ammissibili Odore: TD2 TON3 T12°C, TD3 TON4 25°C

Sapore: TD3 T12°, 25°C

Tabella 2: Classificazione degli odori in base alla loro natura

Codice	Natura dell'odore	Descrizione dell'odore
A	Aromatico	Canfora, lavanda, limone, spezie
B	Balsamico	Fiori diversi
C	Chimico	
C _c	* Cloro	Cloro libero
C _h	* Idrocarburo	Petrolio e derivati
C _m	* Medicinale o farmaceutico	Fenolo iodoformio
C _s	* Solfuro	Idrogeno solforato
D	Sgradevole	
E	Terroso	Terra umida
F	Fecale	Pozzo nero
G	Erboso	Erba pestata
M	Muffa	Cantina umida
V	Vegetale	Radici vegetali

Tabella 3: Classificazione dei sapori in base alla loro natura

Codice	Natura del sapore	Descrizione del sapore
M	<u>Origine minerale</u>	
Mb	* Bicarbonato sodico	Acqua gassata
Mg	* Magnesiaco	Salato ed amaro
Mn	* Metallico	Tracce di Fe o Cu
Ms	* Salato	0.5 g/l di NaCl minimo
O	<u>Origine organica</u>	
Oh	* Idrocarburi	Petrolio e derivati
Om	* Medicinale	Prodotti fenolici
Ot	* Terra	
Ov	* Sostanze vegetali	Acque stagnanti

ODORI e SAPORI

Tabella 4: Limite di percettibilità dei sapori (conc. espressa in mg/l)

Sostanza	Nettamente percettibile	Debolmente percettibile	Non rilevabile
CaCl ₂ , NaCl	600	300	150
MgCl ₂	100	60	-
FeSO ₄	7	3,5	1,75
CuSO ₄	7	3,5	1,75
FeCl ₃	30	15	7,50
H ₂ S	1,15	0,55	0,30
H ₂ SO ₄	4	2	1
CaOCl ₂	0,5	0,2	0,05
Cl ₂	0,1	0,05	0,01

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

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

Cause: Sversamento acque di raffreddamento industriali (fino a 8-12°C)

Effetti:

- Riduz. Ossigeno disciolto
- Aumento reaz. autodepuraz.
- Alteraz. condiz. naturali specie acquatiche

INQUINAMENTO TERMICO

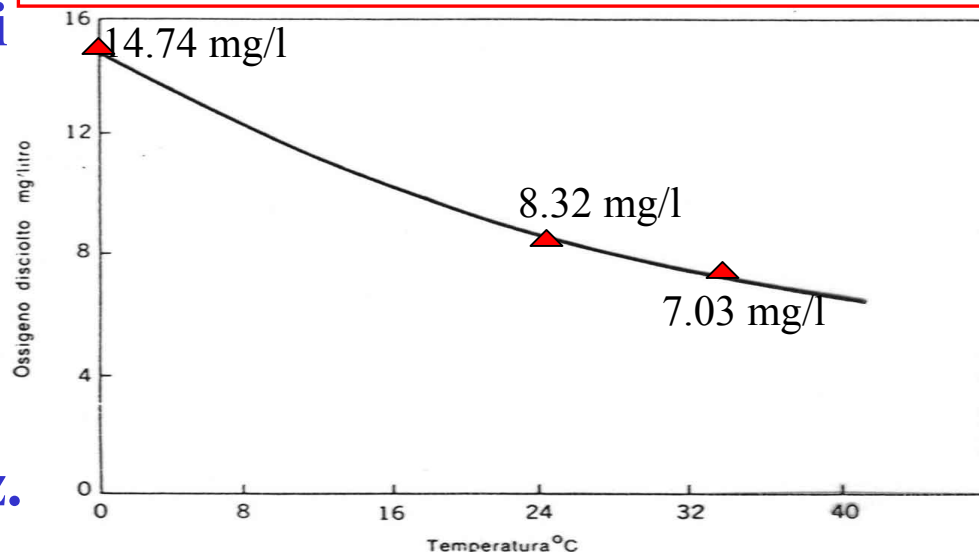


Fig. 8.7. La quantità di ossigeno disciolto nell'acqua è legata alla temperatura. Più alta è la temperatura più basso è il contenuto di ossigeno dell'acqua. L'inquinamento termico può abbassare il contenuto di ossigeno al di sotto del punto necessario per il sostentamento di molti animali
Da Richard H. Vagner, *Environment and Man*, Norton, New York, 1971, p. 137.

LIMITE incremento: 3°C tra monte e valle, con o senza

LIMITE MAX breve (dipende dalle specie ittiche): 30-32°C

LIMITE MAX settimanale (“ “ “): 30°C laghi, 35°C mare

Composizioni saline di ACQUE di diversa origine

Un parametro chimico-fisico, funzione del contenuto di ioni in soluzione, è la CONDUCIBILITA' ELETTRICA o CONDUTTIVITA' ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C) (S=Siemens) misurato per conduttimetria, che viene utilizzata come parametro di base per la classificazione della qualità delle acque.

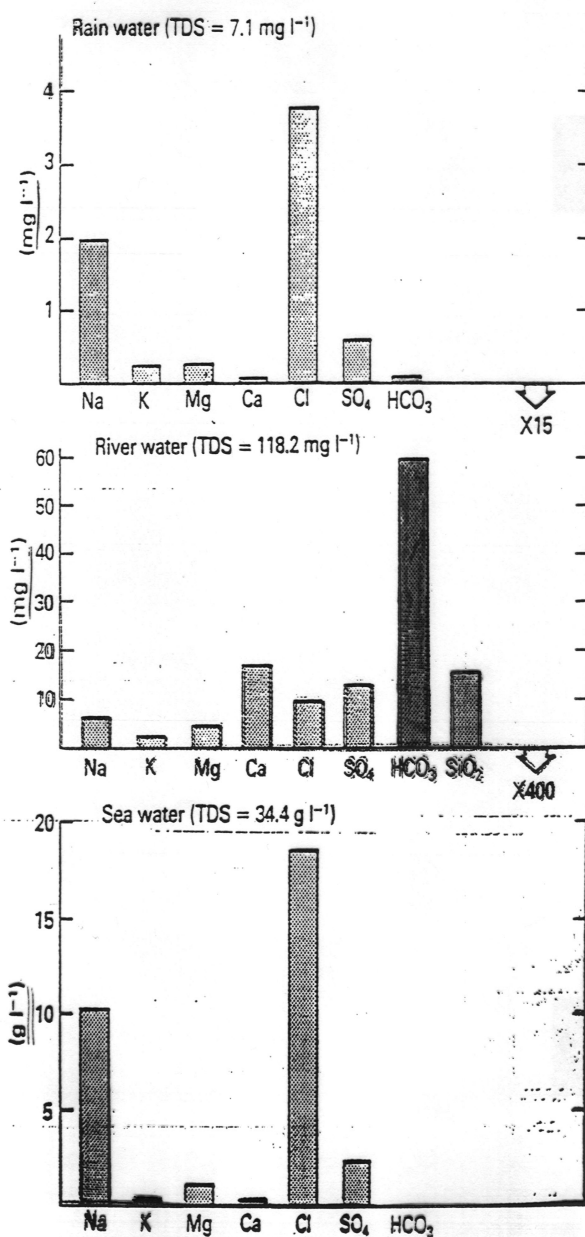


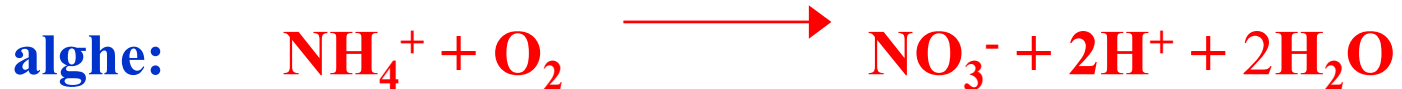
Fig. 2.3 The chemical composition of seawater, river water and rainwater (TDS = total dissolved solids). Note different scales for each histogram.

OSSIDO-RIDUZIONI IN H₂O

O₂ specie ossidante che si riduce



oltre a C organico ossida N ammoniacale ad N più assimilabile dalle



In acque poco profonde e in movimento (fiumi, torrenti): rifornimento continuo di O₂

In acque stratificate profonde (laghi): in superficie condizioni di **OSSIDAZIONE** e sul fondo condizioni di **RIDUZIONE**

Equazione di NERNST

Definisce il potenziale di elettrodo (o di riduzione) per ogni coppia ox-red riferita ad un potenziale di elettrodo standard (utilizzando l'elettrodo di H₂ come riferimento E⁰=0)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

R = costante dei gas (8.314 volt•coulomb/°K•mol)

T = temperatura (°K)

F = costante di Faraday (96485 coulomb/eq)

n = elettroni coinvolti

Semireazione Elettrodo standard a H₂



I potenziali standard di Riduzione (E^0) sono differenze di potenziale rispetto al riferimento H^+/H_2

Condizioni standard: $T=25^\circ$ $P=1$ atm $a=1$

E^0 positivo coppia ossidante più di H_3O^+ - cattura e^- dall'elettrodo



E^0 negativo coppia riducente più di H_2 - cede e^- all'elettrodo



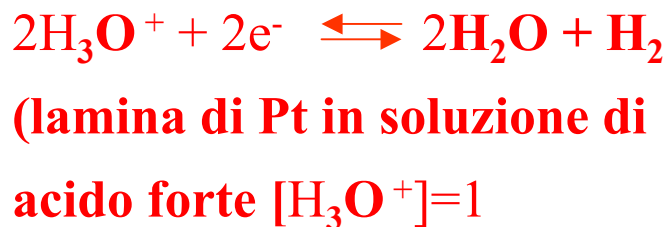
POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE A 25 °C

Reazione	E° (V)
$\text{Li}^+ - e \rightarrow \text{Li}$	-3.045
$\text{Na}^+ - e \rightarrow \text{Na}$	-2.714
$\text{V}^{2+} - 2e \rightarrow \text{V}$	-1.186
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} - 2e \rightarrow \text{Zn} - 4 \text{NH}_3$	-1.04
$\text{Zn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Fe}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cd}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Tl}^+ - e \rightarrow \text{Tl}$	-0.336
$\text{V}^{3+} - e \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.256
$\text{Ni}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Sn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$2 \text{H}^+ - 2e \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Cu}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2 \text{I}^-$	0.536
$\text{Au}(\text{SCN})_4^- - 3e \rightarrow \text{Au} + 4 \text{SCN}^-$	0.655
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	0.799
$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1.065
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4e \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Tl}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Tl}^+$	1.25
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	1.498
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	1.69
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2e \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1.81
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - 2e \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	2.01
$\text{F}_2 + 2e \rightarrow 2 \text{F}^-$	2.87

La tendenza assoluta ad acquistare elettroni non può essere misurata



Tendenza relativa dal ΔE di una cella con riferimento

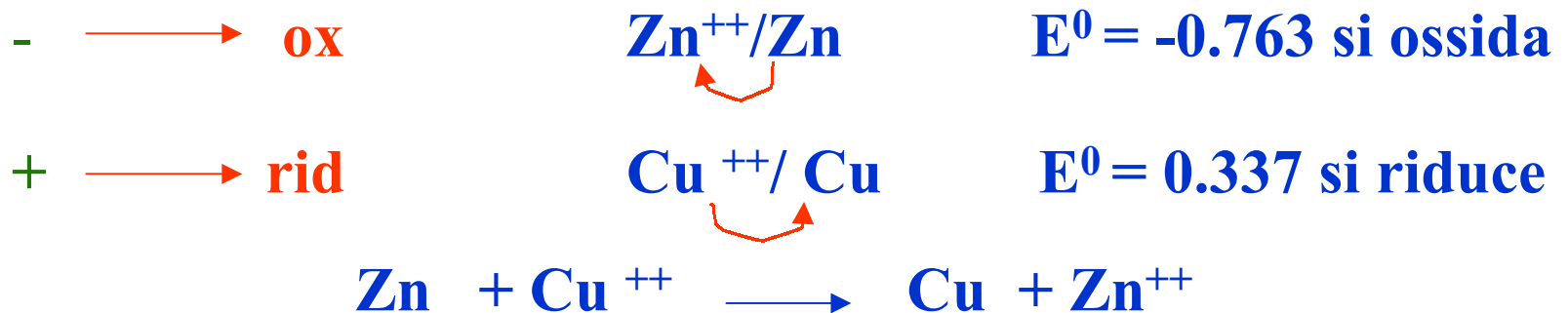


gorgoglio H_2 gas. $P = 1 \text{ atm}$;
 $T = 25$)

Si può prevedere quali reazioni di ox-red possono avvenire ed in che senso:

Ogni specie riducente può ridurre la specie ossidante con $E^0 >$,
ma non quella con $E^0 <$

Un valore positivo del E^0 di reazione significa che la reazione avviene spontaneamente, nell'ordine in cui è scritta



pH

Il pH è un parametro di base per la classificazione delle acque.

Le concentrazioni di H⁺ e OH⁻ in acqua sono legate dal prodotto ionico:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (\text{a } 22^\circ\text{C}) \quad [] \text{ in gr.eq/l}$$

Per definire l'acidità di un acqua si utilizza il

$$\text{pH} = -\log [H^+] = 1 / [H^+]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Quindi il pH varia tra 0 (acidità) e 14 (basicità) soluz. neutre a pH=7

Variazioni di pH incidono significativamente sugli equilibri chimici e biologici dell'ambiente acquatico.

Il pH di acque naturali deve essere controllato intorno alla neutralità (range tollerato: 6.5-9)

In analogia col $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

$\text{pE} = -\log [\text{att } e^-]$

$$\text{pE}^0 = \frac{E^0}{2.303 RT} \cdot \frac{1}{F} = \frac{E^0}{0.0591} \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

pE^0 più positivo la reazione è spostata a destra verso la riduzione



Se soluzioni di Cu^{2+} vengono in contatto con Pb si forma Pb^{2+} che è TOSSICO!

Attività ossidante o riducente in corpi d'acqua "profondi" (laghi,..)

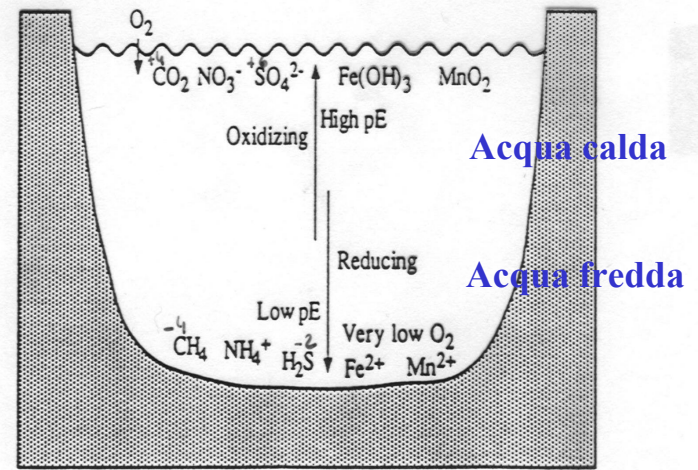


Figure 4.1. Predominance of various chemical species in a stratified body of water that has a high oxygen concentration (oxidizing, high pE) near the surface and a low oxygen concentration (reducing, low pE) near the bottom.

$$pE = -\log(a_{e^-})$$

- Specie ossidate in superficie
- AEROBIOSI
- (ossidazione- elementi perdono e⁻)

•alto valore di pE

- Specie ridotte in profondità
- ANAEROBIOSI
- (riduzione-elementi acquistano e⁻)

•basso valore di pE

Table 5.3. Inorganic Trace Metal Compounds That May be Stable under Oxidizing and Reducing Conditions

	Discrete Compound That May be Present	
	Oxidizing Conditions	Reducing Conditions
Cadmium	CdCO ₃	CdS
Copper	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	CuS
Iron	Fe ₂ O ₃ · x(H ₂ O)	FeS, FeS ₂
Mercury	HgO	HgS
Manganese	MnO ₂ · x(H ₂ O)	MnS, MnCO ₃
Nickel	Ni(OH) ₂ , NiCO ₃	NiS
Lead	2 PbCO ₃ · Pb(OH) ₂ , PbCO ₃	PbS
Zinc	ZnCO ₃ , ZnSiO ₃	ZnS

Valori di pE^0 per le reazioni Redox in ambiente acquatico

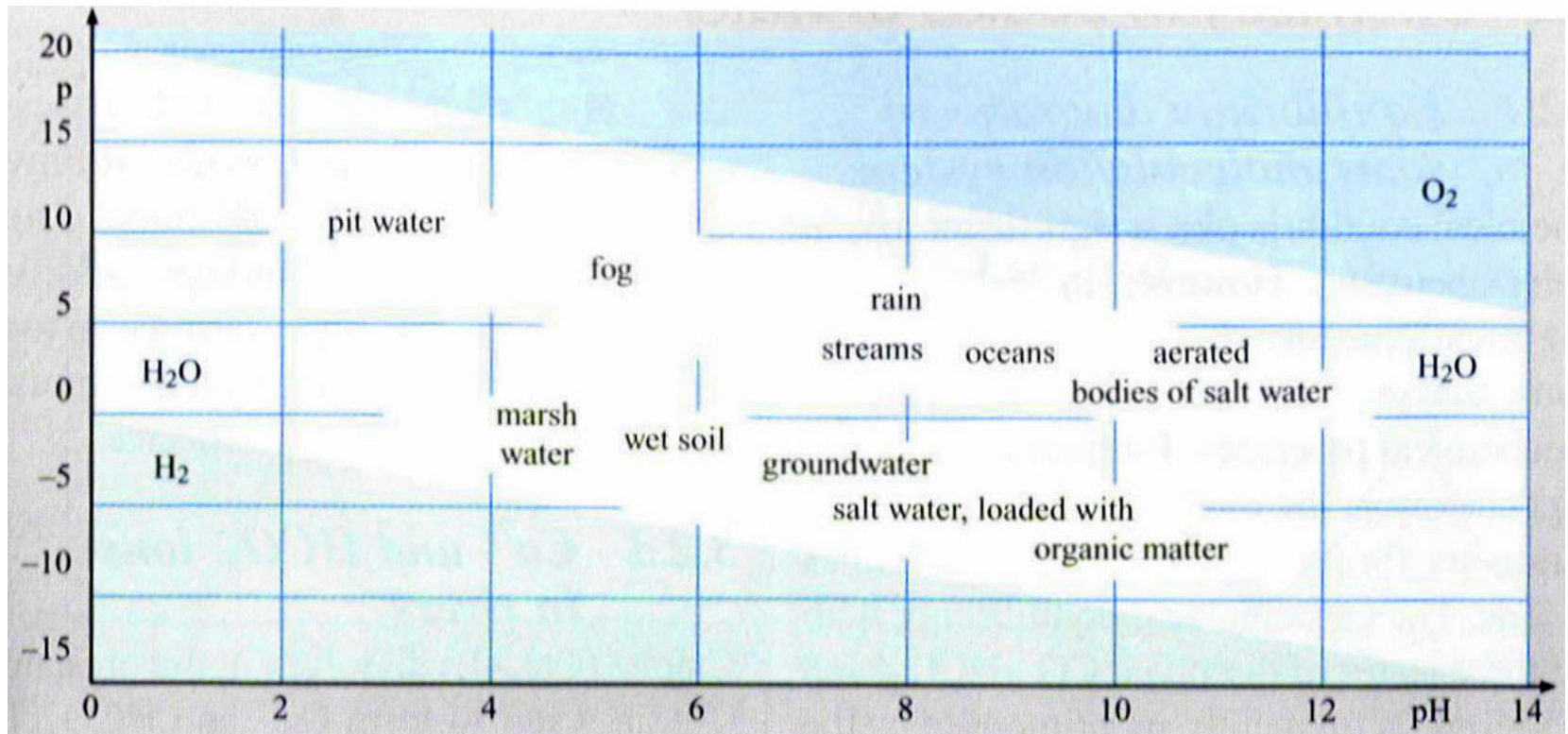
Reaction	pE^0	$pE^0(w)^a$
(1) $\frac{1}{4} O_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2O$	+ 20.75	+ 13.75
(2) $\frac{1}{5} NO_3^- + \frac{6}{5} H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{10} N_2(g) + \frac{3}{5} H_2O$	+ 21.05	+ 12.65
(3) $\frac{1}{2} MnO_2(s) + \frac{1}{2} HCO_3^-(10^{-3}) + \frac{3}{2} H^+(w) + e^-$ $\leftrightarrow \frac{1}{2} MnCO_3(s) + \frac{3}{8} H_2O$	—	+ 8.5 ^b
(4) $\frac{1}{2} NO_3^- + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} NO_2^- + \frac{1}{2} H_2O$	+ 14.15	+ 7.15
(5) $\frac{1}{8} NO_3^- + \frac{5}{4} H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8} NH_4^+ + \frac{3}{8} H_2O$	+ 14.90	+ 6.15
(6) $\frac{1}{6} NO_2^- + \frac{4}{3} H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{6} NH_4^+ + \frac{1}{3} H_2O$	+ 15.14	+ 5.82
(7) $\frac{1}{2} CH_3OH + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} CH_4(g) + \frac{1}{2} H_2O$	+ 9.88	+ 2.88
(8) $\frac{1}{2} CH_2O + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{4} CH_4(g) + \frac{1}{4} H_2O$	+ 6.94	- 0.06
(9) $Fe^+OOH(s) + HCO_3^-(10^{-3}) + 2 H^+(w) + e^-$ $\leftrightarrow Fe^+CO_3(s) + 2 H_2O$	—	- 1.67 ^b
(10) $\frac{1}{2} CH_2O + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} CH_3OH$	+ 3.99	- 3.01
(11) $\frac{1}{6} SO_4^{2-} + \frac{4}{3} H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{6} S(s) + \frac{2}{3} H_2O$	+ 6.03	- 3.30
(12) $\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{5}{4} H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8} H_2S(g) + \frac{1}{2} H_2O$	+ 5.75	- 3.50
(13) $\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{9}{8} H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8} HS^- + \frac{1}{2} H_2O$	+ 4.13	- 3.75
(14) $\frac{1}{2} S(s) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2S(g)$	+ 2.89	- 4.11
(15) $\frac{1}{8} CO_2 + H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8} CH_4 + \frac{1}{4} H_2O$	+ 2.87	- 4.13
(16) $\frac{1}{6} N_2(g) + \frac{4}{3} H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{3} NH_4^+$	+ 4.68	- 4.65
(17) $H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$	0.0	- 7.00
(18) $\frac{1}{4} CO_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{4} CH_2O(aq) + \frac{1}{4} H_2O$	- 1.20	- 8.20

La reazione
è tanto più
spostata
verso destra
quanto più
 pE^0 è
positivo

^a(w) indicates $a_{H^+} = 1.00 \times 10^{-7} M$ and $pE^0(w)$ is a pE^0 at $a_{H^+} = 1.00 \times 10^{-7} M$.

^bThese data correspond to $a_{HCO_3^-} = 1.00 \times 10^{-3} M$ rather than unity and so are not exactly $pE^0(w)$; they represent typical aquatic conditions more nearly than pE^0 values do.

Il campo di esistenza (pH-pE) della molecola di ACQUA

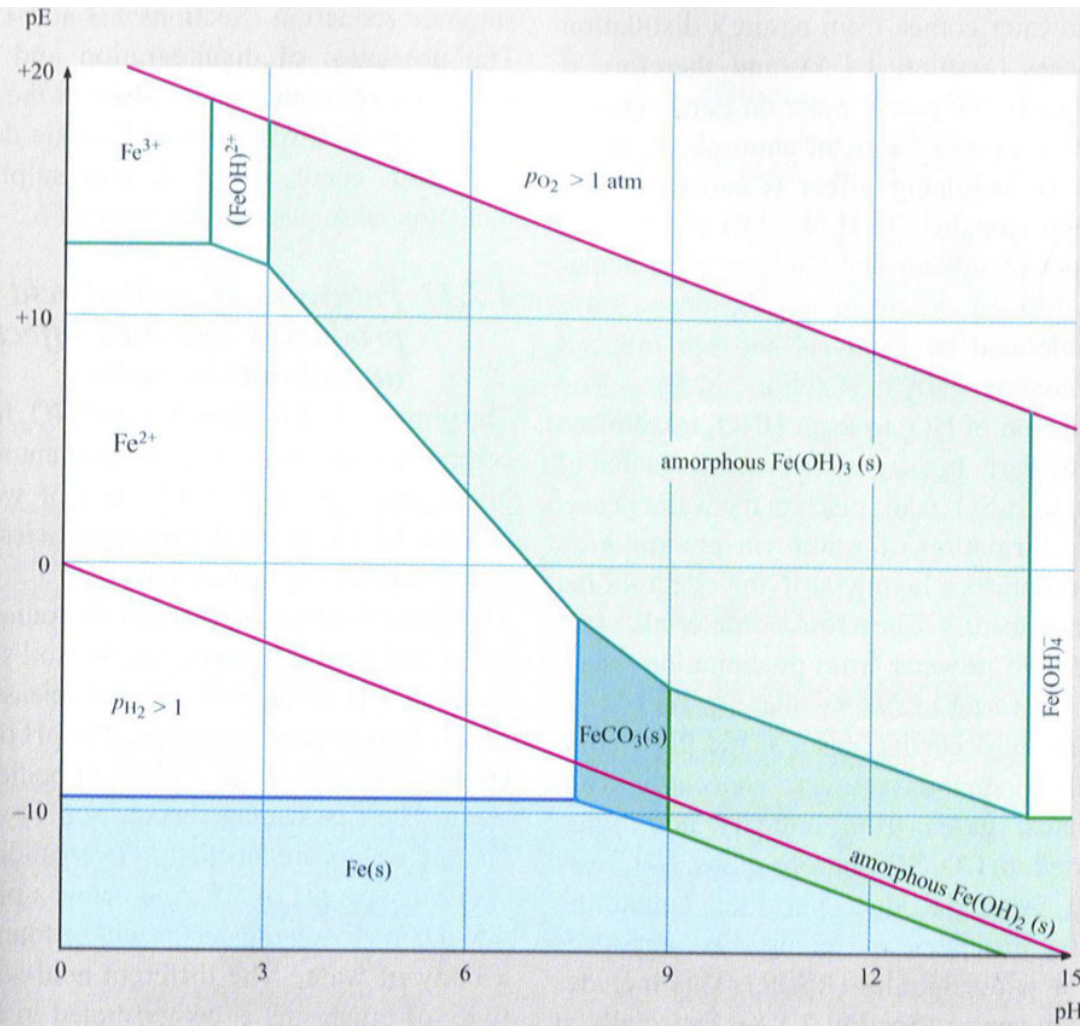


pH-pE diagrams with atmospheric influences

pH=attività ioni idrogeno (acidità o basicità)

pE=attività elettronica (potenziale di ossido-riduzione)

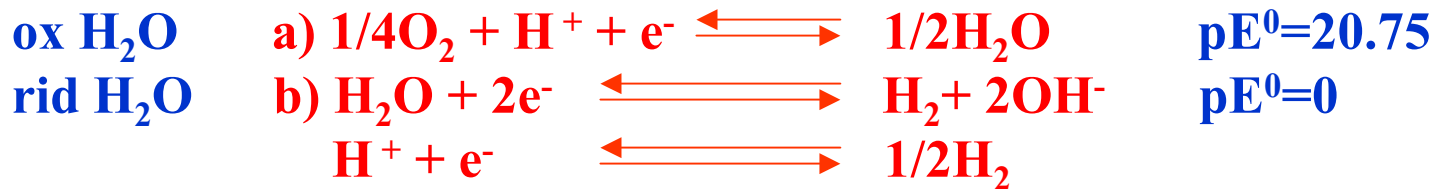
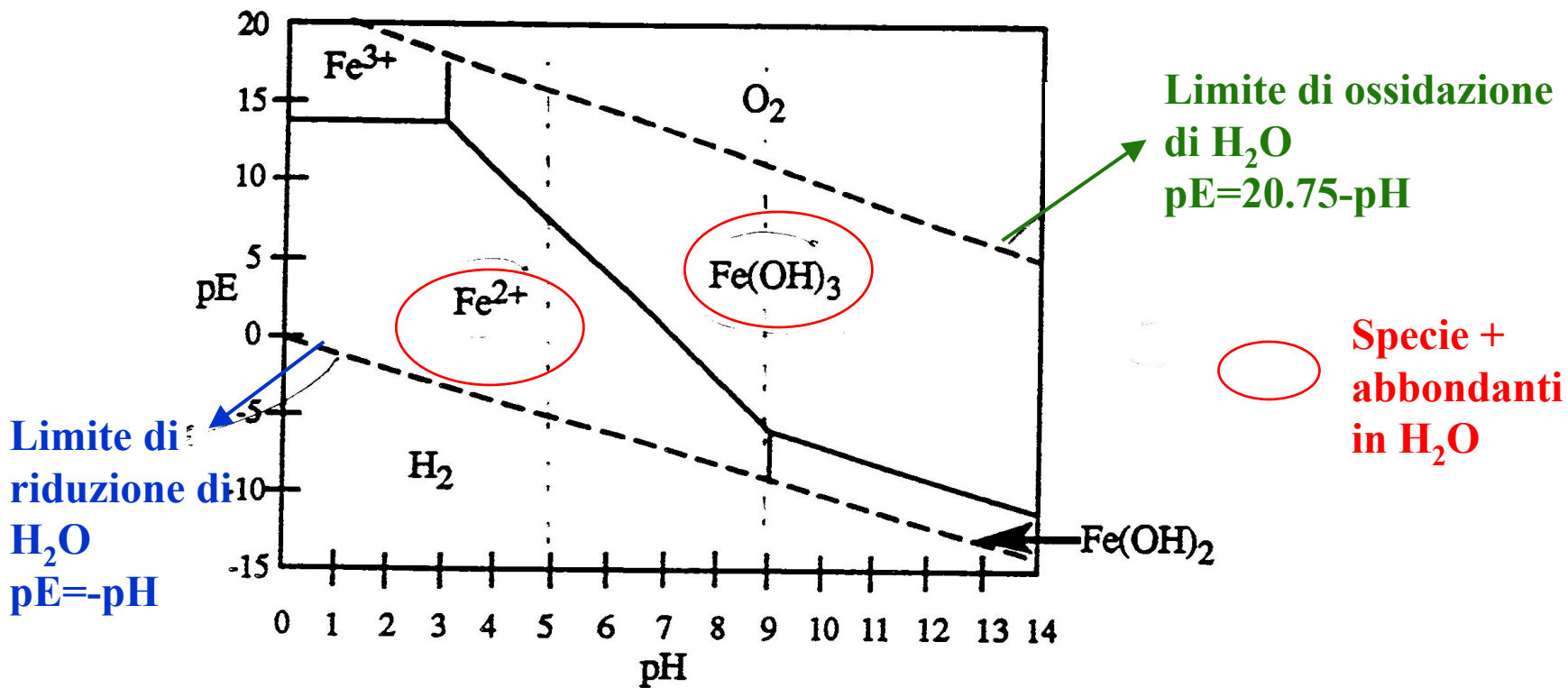
Diagramma pH-pE per le diverse specie del FERRO



pE-pH diagram for iron species

Da grafici di questo tipo per ogni metallo è possibile individuare la specie chimica presente, in funzione del pH e del pE del corpo idrico in esame.

Diagramma pE-pH per Ferro in H₂O



a) $pE = 20.75 + \log PO_2^{1/4} \cdot [H^+] = 20.75 - pH$

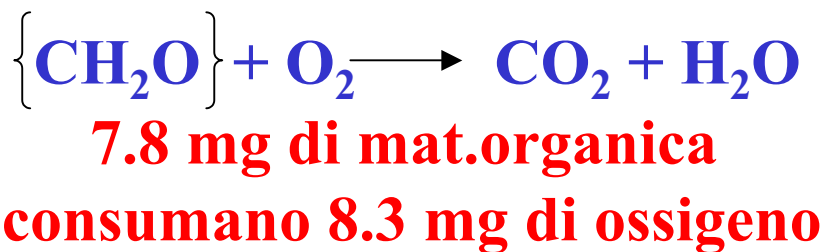
$P_{O_2} = 1 \text{ atm}$

b) $pE = 0 + \log [H^+] / P_{H_2}^{1/2} = - pH$

$P_{H_2} = 1 \text{ atm}$

I composti ORGANICI, pur avendo una bassa solubilità in ACQUA rispetto agli inorganici, sono degli inquinanti delle acque: la loro degradazione microbica ossidativa consuma ossigeno, deossigenando quindi le acque (OD: BOD, COD, TOD, anossia)

Acqua in eq con aria a 25°C contiene 8.32mg/l di O₂



Necessità di riossigenazione

Solubilità inversam. proporzionale alla dimensione molecolare (TSA, Vol. Mol.)

SOLUBILITA' ORGANICI

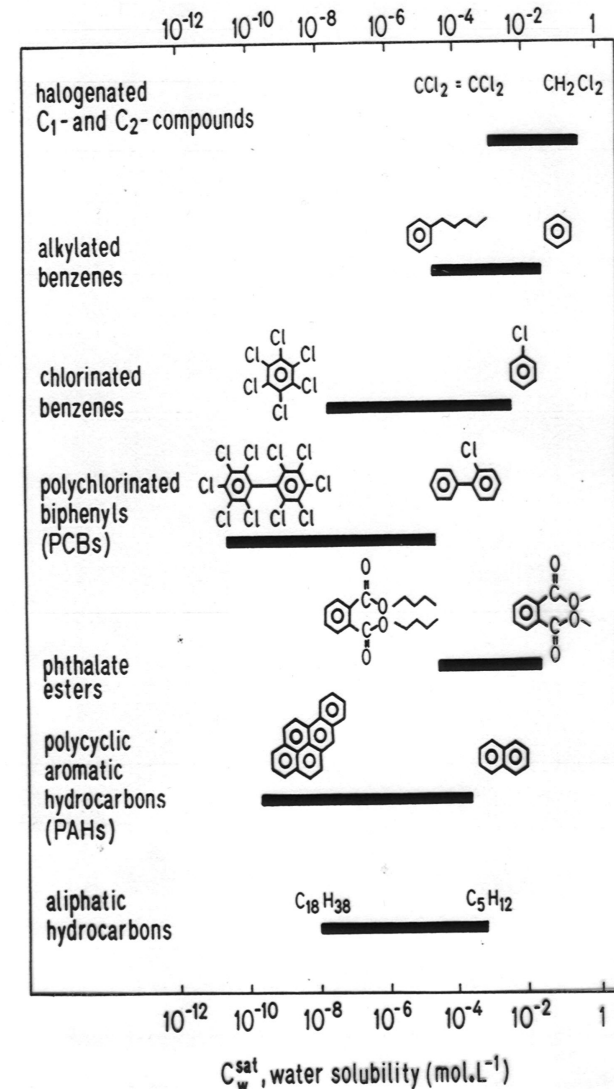


Figure 5.1 Ranges in water solubilities (C_w^{sat}) of some important classes of organic compounds.

Andamento della concentrazione di OSSIGENO in ACQUA per effetto della presenza di inquinanti ossidabili

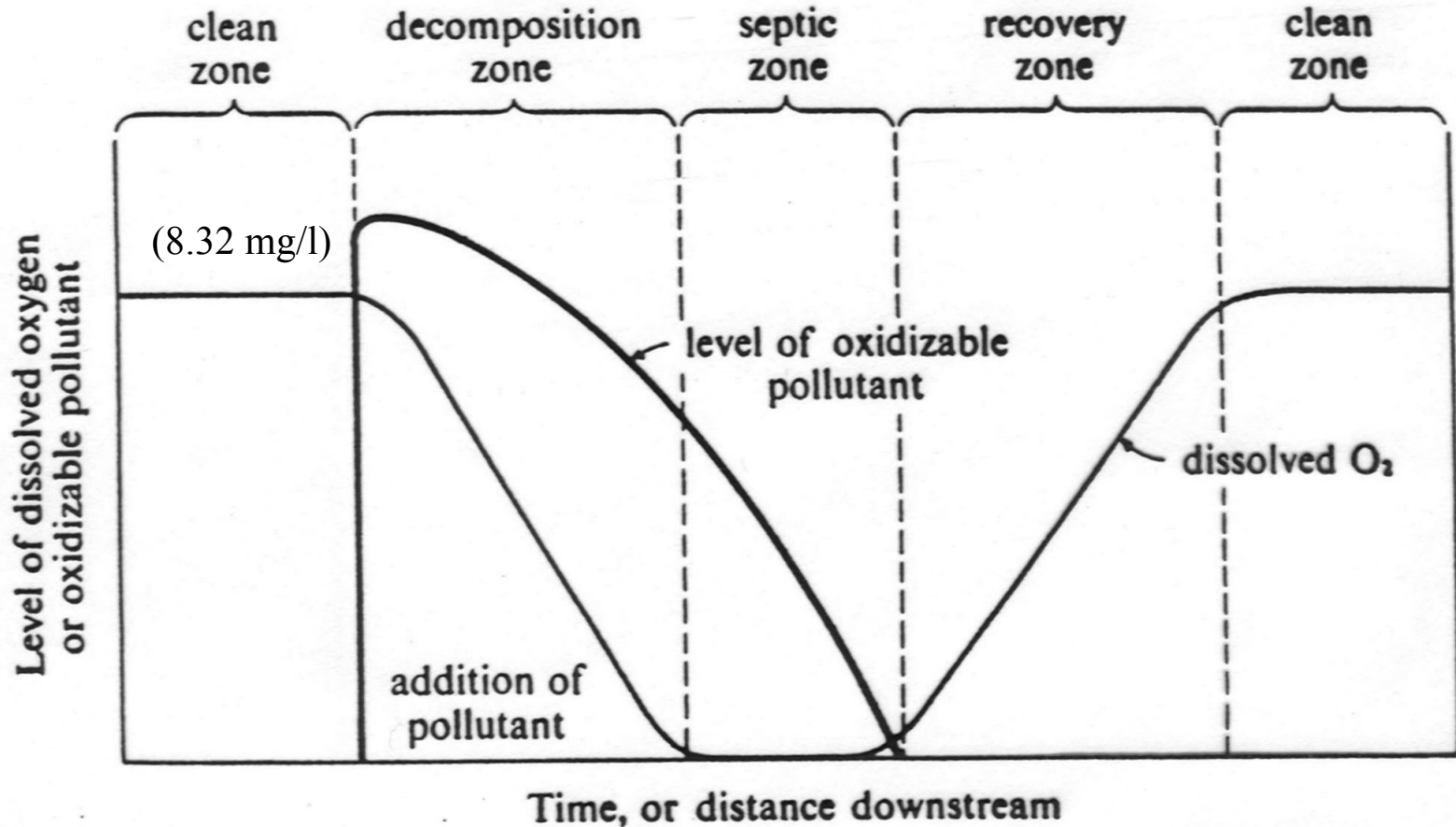


Figure 7.3. Oxygen sag curve resulting from the addition of oxidizable pollutant material to a stream.

BOD

Il BOD (Biological Oxygen Demand) è uno dei macrodescrittori per la classificazione della qualità delle acque.

E' una misura indiretta del contenuto di sostanza biodegradabile, mediante il consumo di O_2 (mg/l) fatto da batteri aerobici già presenti nel campione (o per scarichi industriali da inoculare e acclimatare)



Cinetica: $r = -kB$ r : vel rimozione (mg/l d) B : conc. BOD (mg/l) k : cost cinetica (d^{-1})
 $r = dB/dt$ $dB/dt = -kB$ **k dipende dalla T (valore standard: 20°C)**
e dal tipo di liquame ($>$ per meglio degrad.)

Integrando nel tempo $B = B_0 e^{-kT}$ o $B = B_0 10^{-k'T}$ B_0 : BOD tot. B : BOD residuo $k' = k/2.3$

Ossigeno consumato (mg/l) è complementare: $C = B_0 - B$
(tende a B_0 mentre BOD tende a 0: grafico)

Liquami domestici a 20°C : $BOD_{\text{ultimo}} = BOD_{20}$ (giorni)
Si utilizza il $BOD_5 = O_2$ consumato dopo 5 giorni.

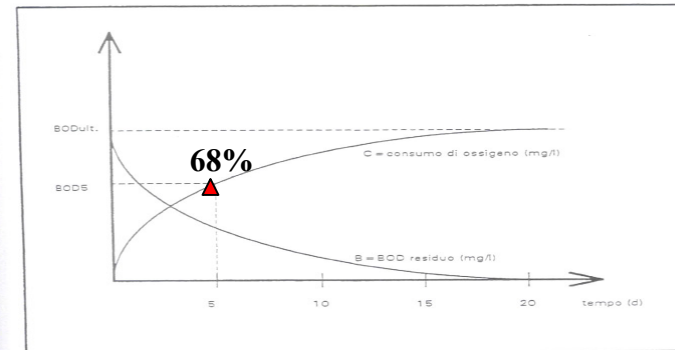
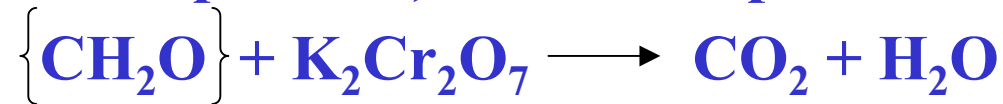


Fig. 7. Andamento del BOD residuo (B) e del consumo di ossigeno (C), nel tempo

COD

Il COD (Chemical Oxygen Demand) è un macrodescrittore della qualità delle acque, è una misura indiretta del contenuto tot. di sostanza organica nell'acqua: si misura la quantità di ossidante chimico (bicromato di potassio) necessario per l'ox.



Parzialmente ossidati idrocarb. aromatici, no piridina e ammonio
Ossidati: nitriti, solfuri, solfiti, Ferrosi.

TOC

Il TOC (Total Organic Carbon) misura il Carbonio Organico.
Per combustione a 950° la sostanza organica viene ossidata a CO₂ + H₂O
Carbonio Totale

Si deve evitare interferenza di C inorganico a 950° → C Inorg. 150° C Org. Differenza

COD/TOC= 2-6 in peso (2 dopo depurazione)

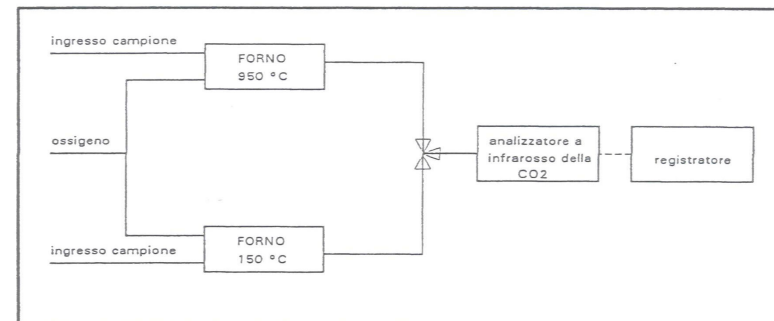
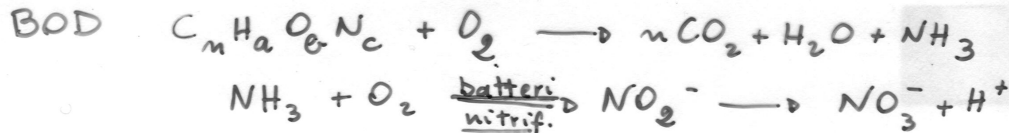
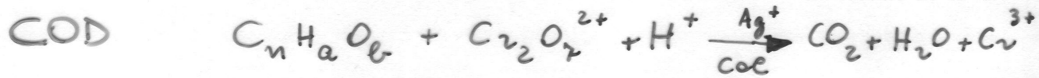
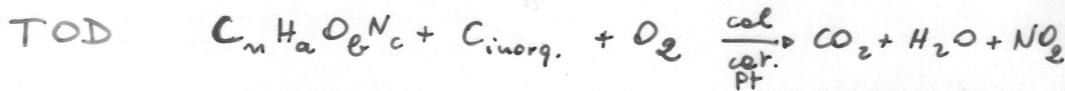


Fig.10 Schema semplificato di analizzatore del contenuto di carbonio

Contenuto in Sostanze Organiche



ox lenta, richiede in genere "acclimataimento"
 BOD 20 giorni: $BOD_{5 \text{ giorni}} (60\% - 80\% BOD_{20})$



TOC idem x combustione ossidativa totale

BOD < COD molti composti organici si ossidano chim. ma non biolog.

TOD e TOC +. precisi + brevi + costosi + nuovi

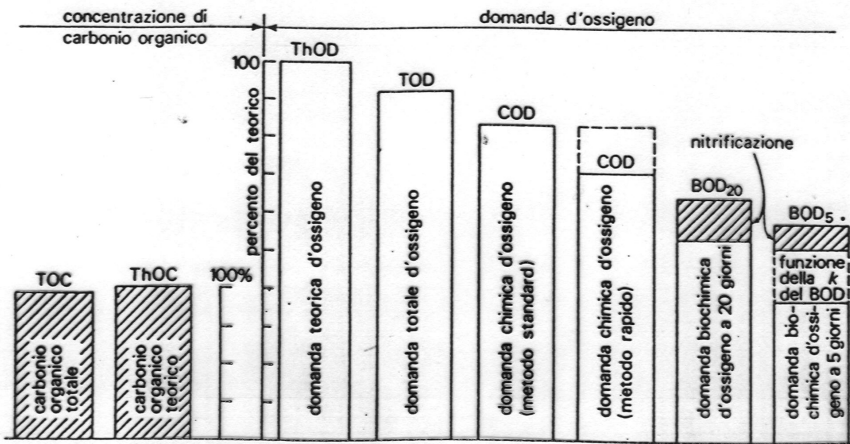


Fig. 43B-3. Relazione tra i parametri dell'ossigeno e del carbonio.

Determinazione del BOD

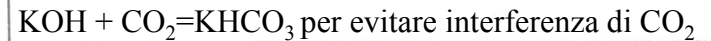
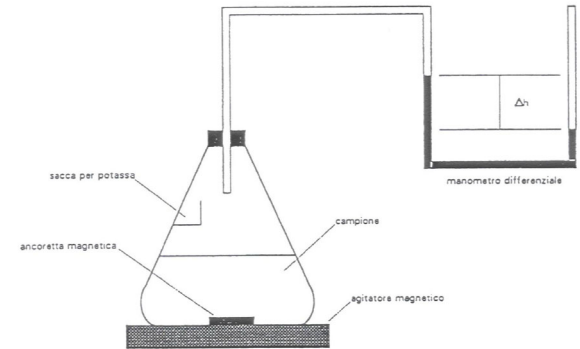


Fig. 8 Schema di apparecchio respirometrico per la misura del BOD

Determinazione del COD

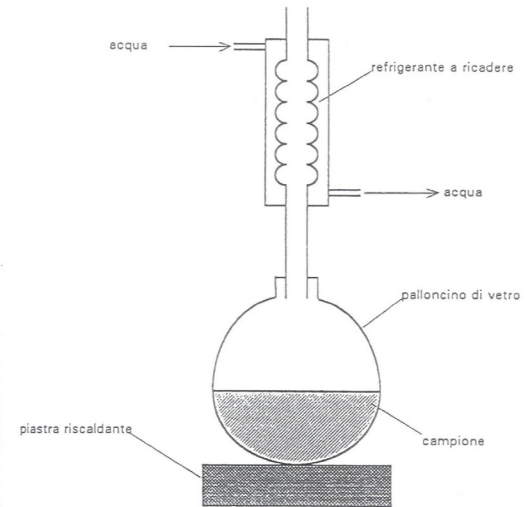


Fig. 9 Schema di apparecchiatura per la misura del COD

Tab. VII.7 Parametri di richiesta di ossigeno

BOD	(Biological Oxigen Demand) L'ossigeno consumato per azione batterica da un campione di acqua contenente sostanza organica biodegradabile
COD	(Chemical Oxigen Demand) L'ossigeno consumato per ossidazione chimica da un campione d'acqua inquinata da sostanza organica (sia biodegradabile che <i>non</i> biodegradabile)
BOD ₅ ²⁰	BOD consumato in 5 giorni a 20 °C
BOD _u ²⁰	BOD consumato a 20 °C per un tempo teoricamente infinito (in pratica fino a ~99% della reazione)
IOD	Consumo immediato di ossigeno (15 minuti) senza uso di ossidanti chimici o batteri
ThOD	(Theoretical Oxigen Demand) Richiesta stechiometrica teorica di ossigeno per ossidare una molecola nota

Tecniche di misura del BOD

Metodo diretto: per acque con BOD₅<5mg/l (naturali)

Insufflazione aria 20' fino a saturazione O₂ (10mg/l), in 2 bottiglie I bott.: Misura O₂ sciolto t=0, II bott.:idem dopo incubazione 20°C e 5 giorni ; BOD₅ è la differenza delle 2 misure.

Metodo per diluizione: si diluisce con acqua distillata e tamponata a pH=7.2

Si fornisce ossigeno per aerazione a saturazione. Idem per misura. $BOD_5 = (OD_0 - OD_5) \cdot f$ f:rapporto diluizione=vol. tot/vol. campione N.diluiz teorico = BOD₅/4 mg/l (Ossigeno apportato e consumato/diluiz. ma BOD₅ è la nostra incognita, quindi si fanno 3 diluizioni (metà e doppio dello stimato)

Metodo respirometrico:

bottiglia a chiusura ermetica in agitazione collegata con manometro (si misura depressione, correzione per CO₂)

Tab. 32/II – Valori tipici di BOD₅ per alcune tipologie di industrie alimentari.

TIPOLOGIA	BOD ₅
Distillerie, birrerie senza malteria	500-700
Macelli, salumifici, industrie conserviere	1000-2250
Caseifici	2000
Zuccherifici	1500
Oli vegetali	35.000-60.000

Tab. 33/II – Valori della popolazione equivalente per alcune tipologie industriali.

Tipo di industria	Unità produttiva	Popolazione equivalente (abitanti)
Latterie senza caseificio	1000 l di latte	25-70
Latterie con caseificio	1000 l di latte	45-23
Macelli	1 t di carne	130-140
Stalle per bovini	1 bovino	5-10
Stalle per suini	1 suino	3
Allevamenti di polli	1 pollo	0,12-0,25
Zuccherifici	1 t di barbabietole	45-70
Fabbriche di malto	1 t di cereali	10-100
Birrifici	1000 l di birra	150-350
Distillerie	1000 l di cereali	2000-3500
Fabbriche di lievito di birra	1 t di lievito	5000-7000
Cantine	1000 l di vino	100-140
Concerie	1 t di pellame	1000-3500
Lavatura lane	1 t di lana	2000-4500
Candeggi	1 t di panni	1000-3500
Colorificio con colori allo zolfo	1 t di materiale	2000-3000
Macerazione della canapa	1 t di canapa	700-1000
Cartiere	1 t di carta	200-900
Fabbriche di lana sintetica	1 t di lana sintetica	300-450
Lavanderie	1 t di biancheria	350-900
Scarichi di oli minerali	1 t di olio	11.000

Tabella 8.1 Livelli di BOD caratteristici

Fonte	BOD (ppm)
Liquami cittadini non trattati	100 - 400
Scarico da granai e campi di allevamento	100 - 10.000
Rifiuti da industrie alimentari	100 - 10.000

Da U.S. Dept. of Agriculture, *Wastes in Relation to Agriculture and Forestry*, pp. 41-44.

Tabella 8.2 Equivalente di BOD rispetto alla popolazione umana per fonti di rifiuti

Fonte dei rifiuti	Popolazione equivalente (milioni)
Produzione di carne in scatola	8,0
Produzione di cotone	5,1
Produzione di latticini	11,9
Mattatoi	13,7
Industria cartaria	216,0
Rifiuti di animali domestici	1.900,0

Da U.S. Dept. of Agriculture, *Wastes in Relation to Agriculture and Forestry*, pp. 41-46.

Tabella 8.3 Equivalente in BOD rispetto all'uomo per animale

Animale	Equivalente in BOD
Uomo	1,0
Cavallo	11,3
Vacca	16,4
Pecora	2,5
Maiale	1,9
Gallina	0,1

Da una tabella di U.S. Dept. of Agriculture, *Wastes in Relation to Agriculture and Forestry*, p. 41.

NUTRIENTI

Sono elementi essenziali per lo sviluppo della vita acquatica.

Nutrienti Primari: Carbonio, Azoto e Fosforo-Fattori limitanti:N e P

Oligoelementi (Ca, Mg, Na, Zn..)

AZOTO: Ammoniacale, nitriti, nitrati, azoto organico

Nelle analisi le loro singole concentrazioni sono parametri di base per la classificazione delle acque (di cui : macrodescrittori)

Azoto Totale

TKN (Azoto Kjeldahl) N ammoniacale+ organico

TN (Azoto totale) TKN + N nitroso + N nitrico

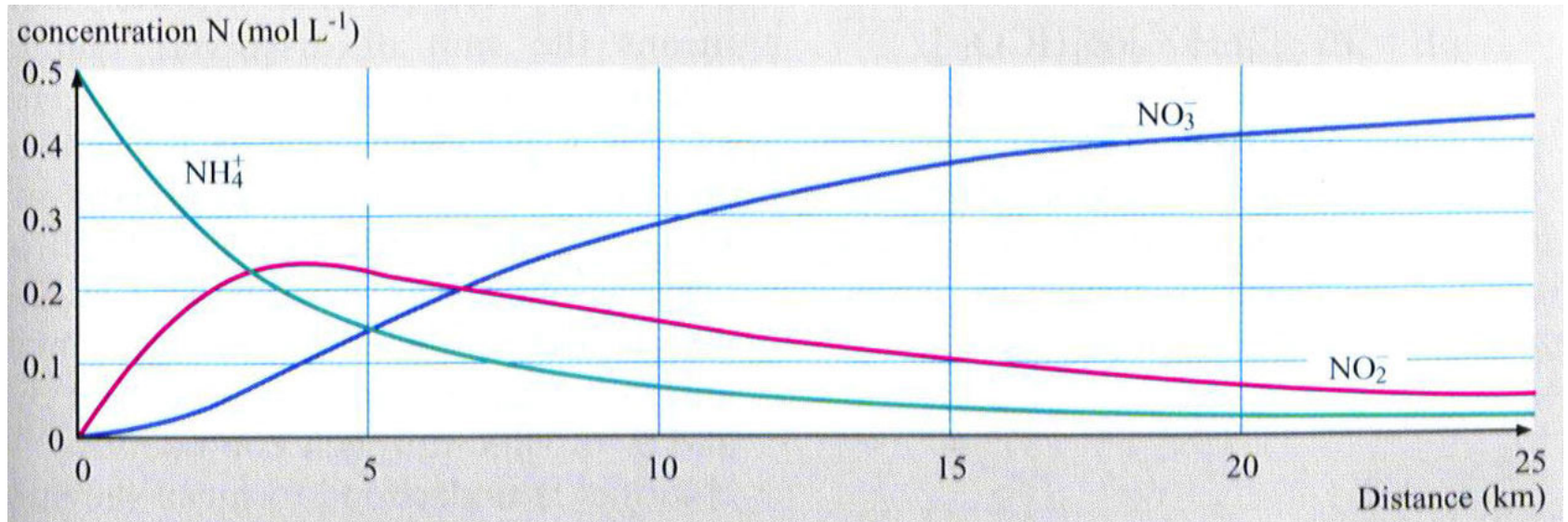
FOSFORO: ortofosfato, Fosforo organico, fosfati condensati
(che idrolizzano a ortofosfati)

Principale fattore limitante la crescita delle specie acquatiche

Problema dell'eutrofizzazione

Fosforo Totale è un parametro macrodescrittore, ortofosfato di base

Trasformazioni dello stato ossidativo dell'AZOTO in acque correnti



Conversion of ammonium in running waters

EUTROFIZZAZIONE

E' un fenomeno di inquinamento secondario conseguente ad un eccesso di nutrienti (nitrati e fosfati) nelle acque:

- Crescita primaverile abnorme di alghe (fioritura) e seconda fioritura (autunnale)**
- Accumulo in superficie e ostacolo alla penetrazione della luce**
- Accumulo su fondali con putrefazione e consumo di ossigeno dall'acqua (anossia)**

FATTORI EUTROFIZZAZIONE

Tab. VII.16 Fattori di varia natura che influiscono sull'eutrofizzazione dei laghi e sui suoi effetti

<i>Climatologia:</i>	latitudine e altitudine temperatura direzione, velocità e frequenza dei venti entità e frequenza delle precipitazioni
<i>Idrologia delle acque sotterranee e superficiali</i>	
<i>Prevalente uso del territorio:</i>	parco, turistico, agricolo, residenziale, industriale
<i>Prevalente uso delle acque:</i>	approvvigionamento, ricreazionale, idroelettrico, irrigazione, veicolo di rifiuti
<i>Morfologia lacustre:</i>	superficie, volume, profondità media e massima, sinuosità delle coste, lunghezza e aree del litorale, tempo di ricambio teorico e reale, stratificazione termica, cortocircuiti idraulici, ecc.
<i>Condizionamenti chimici:</i>	pH, bilancio delle sostanze nutrienti (N e P), concentrazione di O ₂ disciolto e CO ₂ , alcalinità, apporto di carico organico

Tab. VII.17 Indici di tendenza all'eutrofia dei laghi

<i>Indici biologici:</i>	aumento della biomassa algale oltre i 3-5 cc/m ³ , diminuzione delle varietà di specie bentoniche, e fitoplanctoniche, diminuzione delle specie di pesci pregiati, aumento della densità batterica, aumento della produttività primaria oltre i 200 g C assimilabile/m ² · anno, sviluppo della vegetazione litoranea subacquea e aerea, frequenza delle fioriture algali, aumento del numero di poche specie bentoniche e planctoniche dette "indicatori", misura della produzione e consumo di O ₂ epilimnico e ipolimnico.
<i>Indici chimici:</i>	deficit di O ₂ disciolto in profondità, aumento del tenore di azoto e fosforo oltre i 10-20 mg P tot/m ³ e i 300 mg N minerale/m ³ , apporti di azoto e fosforo del bacino oltre i 0,2-0,5 g P _{tot} /m ² · anno e 5-10 g N _{tot} /m ² · anno, pH dell'acqua, supersaturazione di O ₂ disciolto nell'epilimnio, tenore di clorofilla nell'epilimnio, rapporto N/P dell'acqua, tipo di sedimento.
<i>Indici fisici:</i>	profondità media del lago, trasparenza dell'acqua, rapporto epilimnio/ipolimnio ≥ 1.

Carichi di Fosforo in Italia del Nord

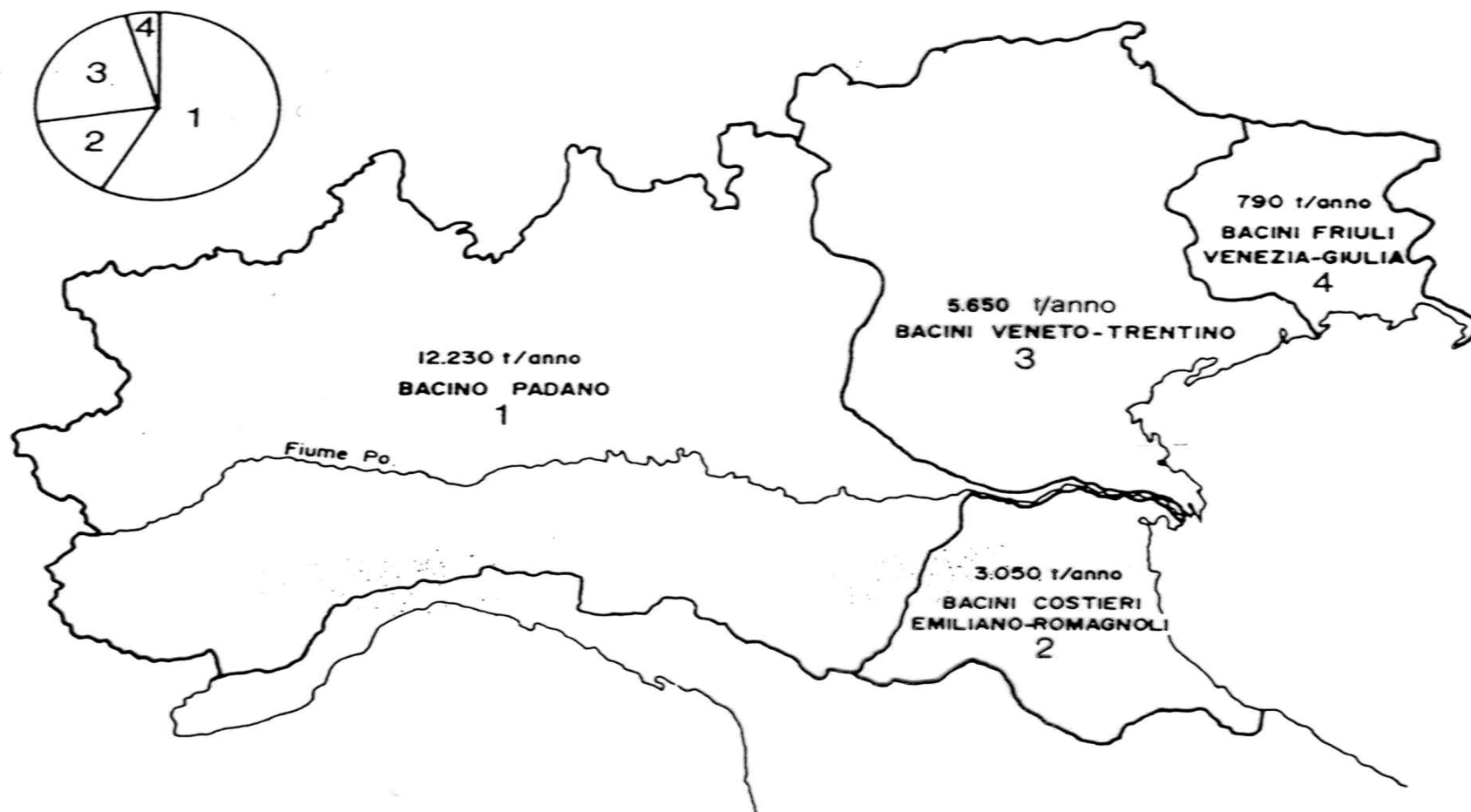


Fig. VII.16 Confronto tra carichi di fosforo annuali del bacino del Po e degli altri bacini

FONTI FOSFORO E AZOTO NEI LAGHI

Tab. VII.19 Fonti di apporto dell'azoto e del fosforo nei laghi

	<i>N</i>	<i>P</i>
<i>Fonti controllabili</i>		
Insedimenti urbani	12,5 g/ab · giorno	1,5 g/ab · giorno
Detersivi domestici	—	0,2 g/ab · giorno
Fognature urbane	15-100 mg/l	5-20 mg/l
Liquami domestici depurati fino al 2° stadio	8-50 mg/l	3-10 mg/l
Liquami industriali	variabile	variabile
<i>Fonti non controllabili</i>		
Fiumi affluenti	—	0,01-1 mg/l
Acque sotterranee	variabile	variabile
Drenaggio di aree coltivate	0,11 g/m ² · anno	0,135 g/m ² · anno
Drenaggio di aree coltivate	—	0,05-1,0 mg/l
Drenaggio di aree prative e pascoli	0,85 g/m ² · anno	0,071 g/m ² · anno
Drenaggio di aree boschive	0,24 g/m ² · anno	0,008 g/m ² · anno
Drenaggio di aree improduttive	0,18 g/m ² · anno	0,006 g/m ² · anno
Animali lacustri (anatre)	480 g/capo · anno	90 g/capo · anno
Precipitazioni sul lago	0,58 g/m ² · anno	0,044 g/m ² · anno

CARICHI ZOOTECNICI

Tab. 36/II – Carichi unitari prodotti secondo vari Autori, per gli animali di maggiore interesse zootecnico (si hanno dati anche per polli e simili, per i quali si ha un carico unitario di 0,17 kg N a⁻¹ per capo di 1,6 kg di peso).

SPECIE	Deiezioni kg g ⁻¹		Carichi unitari kg a ⁻¹	
	Solide	Liquide	P totale	N totale
Equini	17	4,5	8,9	59,7
Bovini	27	9,3	7,4-15,7	54,8-112,5
Ovini	1,5	1,5	0,8-1,0	4,9-12,0
Suini	5,5	1,5	3,8-5,6	11,3-15,5

	N	P
Molto bassi	< 15	< 22
Medi	45-60	0,43-0,54
Molto elevati	> 90	> 0,76

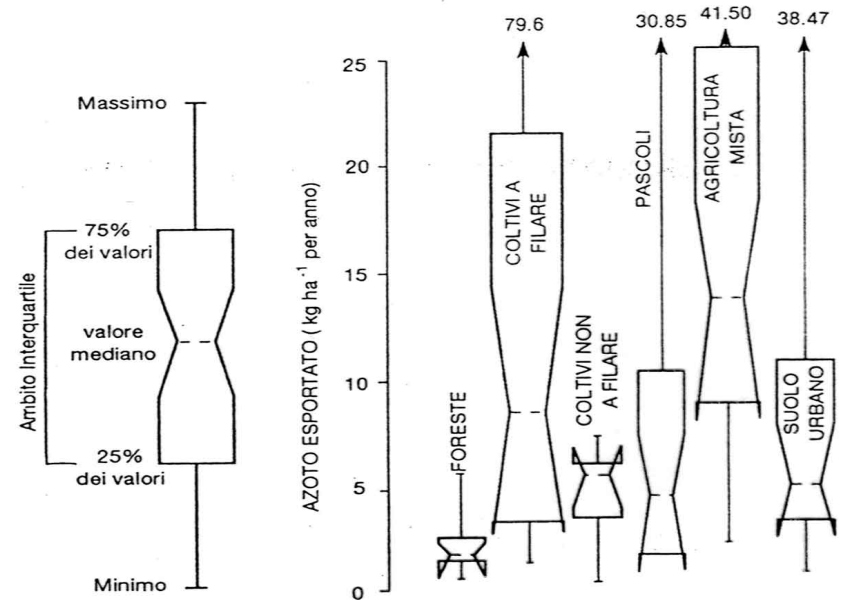


Fig. 62/II – Carichi di azoto esportati da terreni soggetti a diversi tipi di colture, in kg ha⁻¹ a⁻¹. A sinistra sono specificati i vari simboli utilizzati nel grafico [77, modificato].

Tab. 35/II – Valori del carico di fosforo e azoto ceduti dai terreni del bacino del Lago Lemano [80].

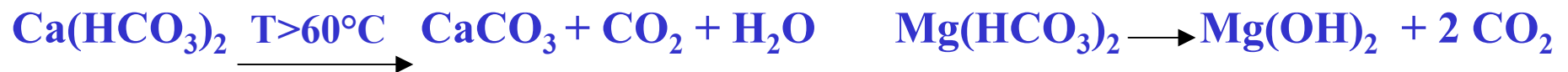
COLTURA	AZOTO			FOSFORO		
	Applicato (kg ha ⁻¹ a ⁻¹)	Perso anno	%	Applicato (kg ha ⁻¹ a ⁻¹)	Perso anno	%
Terreni forestali	-	3	-	-	0,18	-
Prati polifiti (policolture erbacee)	100	4,1	4	40	0,24	0,6
Terreni aperti a mais grano ecc.	160	15	10	75	0,5	0,7
Arboricoltura	50	8,5	17	25	0,2	0,8
Vigneti	100	22	22	60	4	7

DUREZZA

E' uno dei parametri chimico-fisici per la classificazione delle acque, soprattutto di approvvigionamento: acque troppo dure incrostano le tubature, inibiscono potere detergente dei detersivi,...

E' data dalla concentrazione di ioni metallici polivalenti, soprattutto **Ca²⁺, Mg²⁺** (in misura minore Fe²⁺ Mn²⁺, Sr²⁺, Al³⁺) Fonte geochimica

DUREZZA TEMPORANEA: carbonatica (si elimina per riscaldamento)



DUREZZA PERMANENTE: non carbonatica (cloruri, solfati, ecc)

Si determina per titolazione con complessante EDTA

Si misura in Gradi Francesi $1^\circ\text{F} = 10 \text{ mg/l CaCO}_3$

$\text{mg/l CaCO}_3 = \text{P.E. CaCO}_3 (50) (\text{meq/l Ca} + \text{meq/l Mg})$

ELIMINAZIONE della DUREZZA ADDOLCIMENTO delle ACQUE

Complessazione: legami per donazione di elettroni da anioni ai cationi metallici

Chelazione: se gli atomi donatori sono più d'uno.

Complessanti utilizzati:

➤ **FOSFATI** (dal 1930) ione pirofosfato

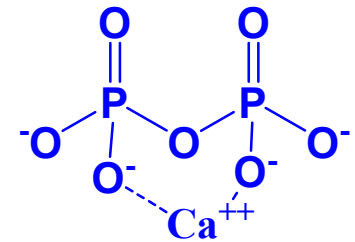
Si idrolizza in acqua a ortofosfato PO_4^{3-}
(parametro di base per la classificazione)

Problema: eutrofizzazione

➤ **EDTA** (etilendiammino tetracetato)

➤ **NTA** (nitrilotriacetato)

➤ **Zeoliti**



Complessanti sintetici

- EDTA (etilendiammino tetraacetato)
- NTA (nitrilo triacetato)

Sono dei Chelanti che complessano molti metalli (Ca, Mg, ma anche Pb (NTA), Cu, Fe, Cd, Zn, Ni)

Usati nel trattamento dei metalli, delle acque industriali, nei detersivi come sostituenti dei Fosfati per ovviare all'eutrofizzazione

Quando tutti i protoni acidi sono stati ceduti, i quattro atomi di ossigeno anionici e i due atomi di azoto donano ciascuno un doppietto elettronico allo ione metallico, formando un complesso chelato ottaedrico (Fig. II-3).

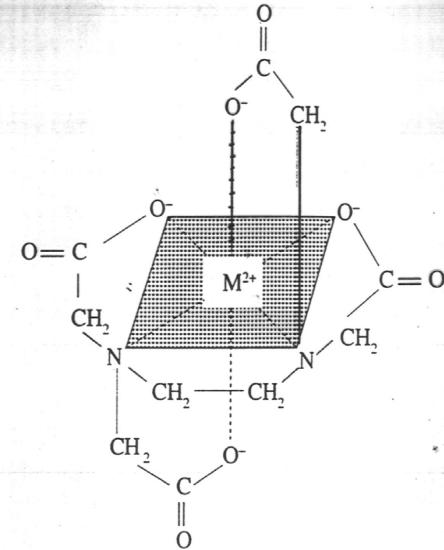


Fig. II.3

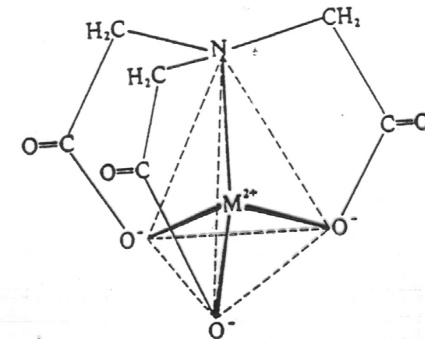
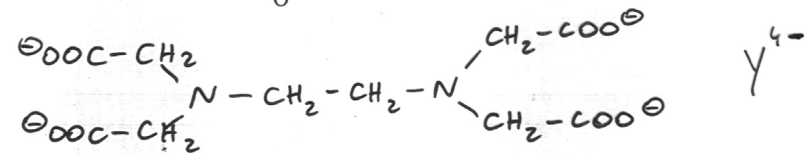


Figure 3.5. Nitrilotriacetate chelate of a divalent metal ion in a tetrahedral configuration.

RESINE SCAMBIATRICI si usano per “catturare” ioni
(ad es. NaCl, metalli)

prima H₂O passa su



poi su



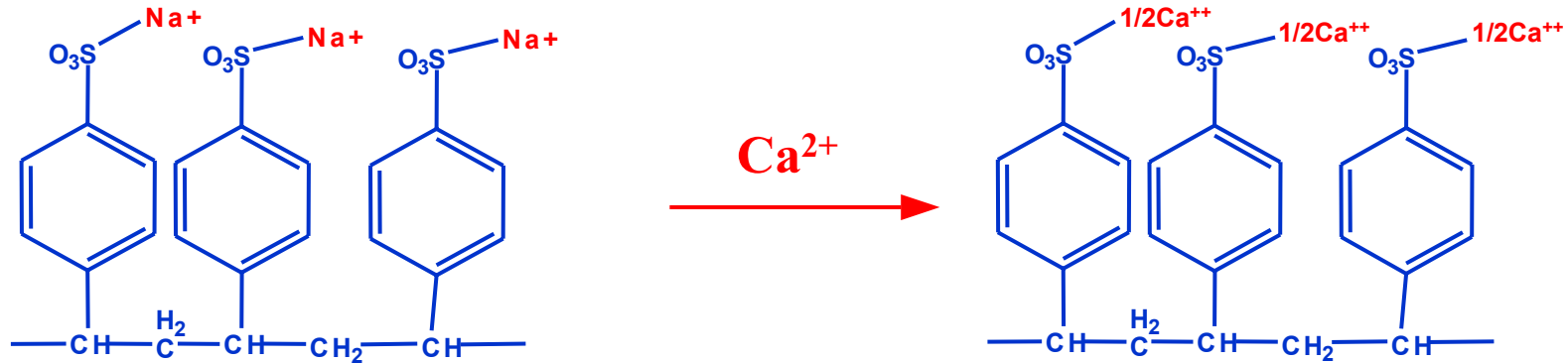
Si può usare lo stesso tipo di resine per allontanare Ca²⁺;
la resina poi si rigenera con NaCl (es. lavastoviglie)

Zeoliti: silicati di alluminio (minerali naturali con proprietà di scambiatori di ioni) usate anche per addolcimento delle acque.

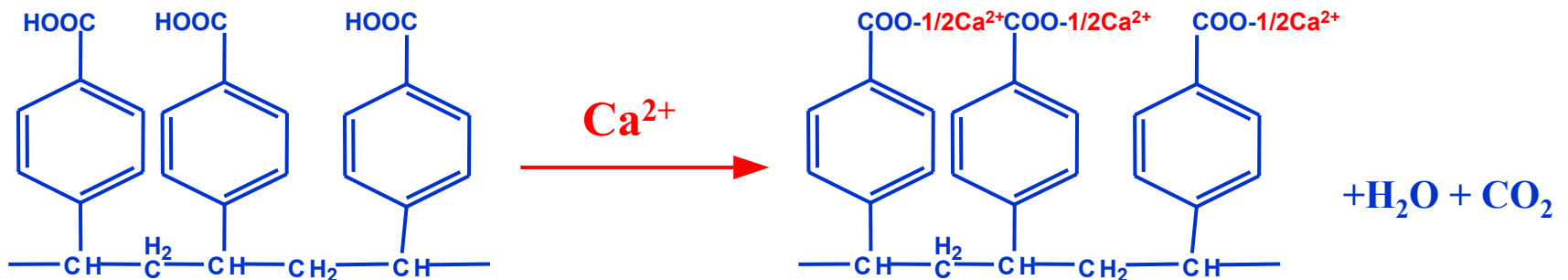
RESINE SINTETICHE SCAMBIATRICI DI IONI

CATIONICHE

– **fortemente acide:** necessità di grandi quantità di NaCl per essere rigenerate (quindi entra molto NaCl negli scarichi)

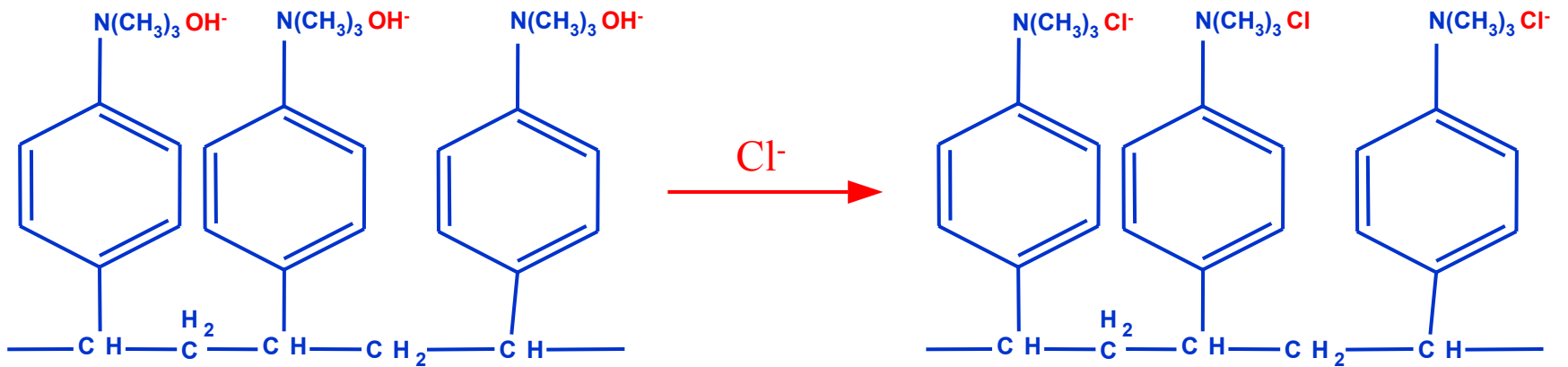


– **debolmente acide:** usate per eliminare l'alcalinità di HCO_3^- . Si rigenerano con acidi forti diluiti stechiometrici



ANIONICHE

- fortemente basiche



SOSTANZE UMICHE

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

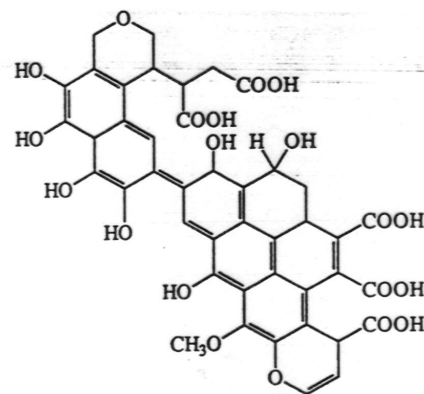


Figure 1.22. Fuchs' model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.

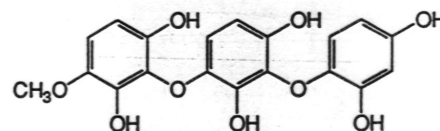


Figure 1.23. Flaig's model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.

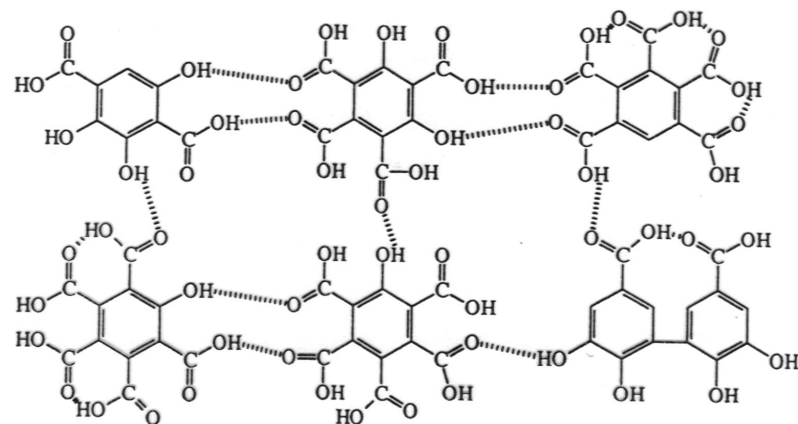
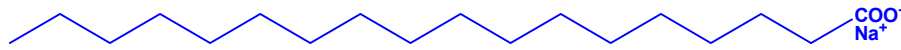


Figure 1.24. Schnitzer and Kahn's (1972) model for fulvic acid structure. Reprinted by permission of Marcel Dekker, Inc.

Tensioattivi

SAPONI: Sali di sodio o potassio di Acidi Grassi a lunga catena (12-18C)



Potere emulsionante dato da:

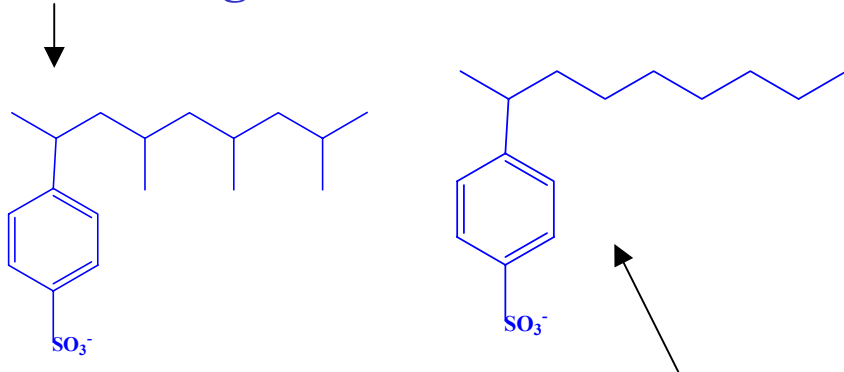
catena idrofoba/lipofila e testa polare idrofila
MA formano Sali insolubili con Ca^{2+} e Mg^{2+}
e producono schiume

DETERGENTI ANIONICI Sintetici:

Sali di Acidi Solfonici (+solubili)

ABS (AlchilBenzenSolfonici)

poco biodegradabili



LAS (LineariAlchilbenzenSolfonici)

Biodegradabili, no schiume

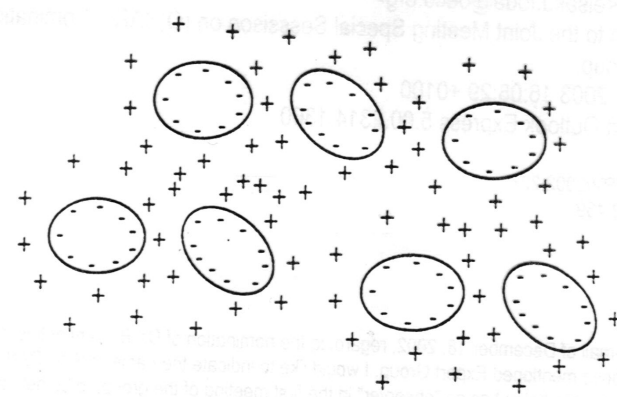


Figure 5.3. Representation of negatively charged hydrophobic colloidal particles surrounded in solution by positively charged counter-ions, forming an electrical double layer. (Colloidal particles suspended in water may have either a negative or positive charge.)

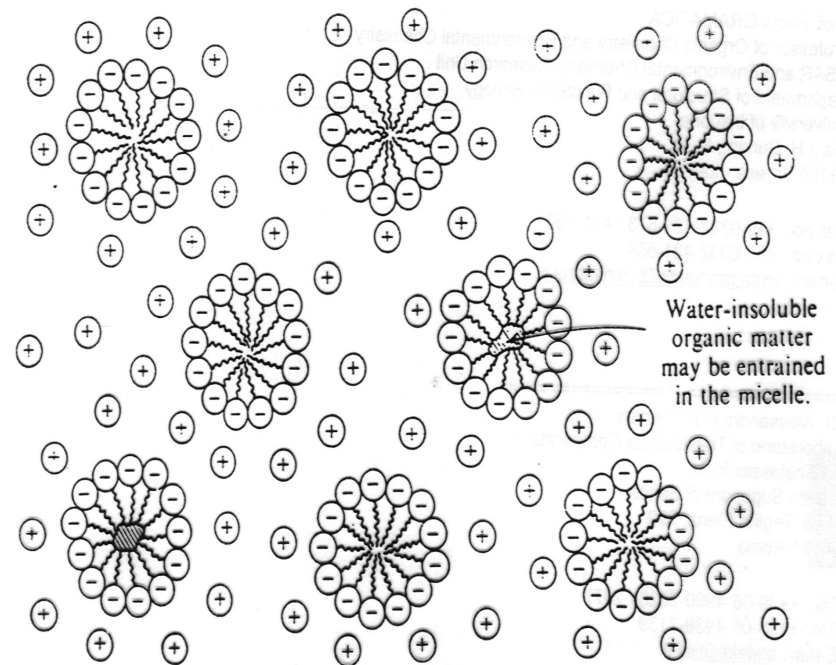


Figure 5.4. Representation of colloidal soap micelle particles.

ALCALINITA'

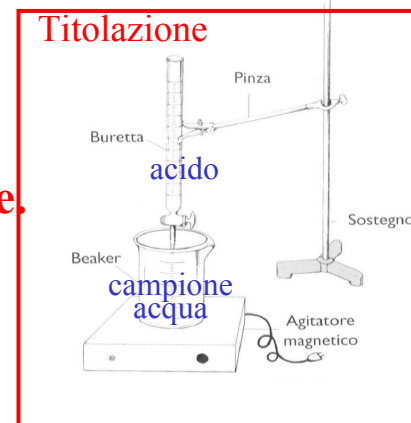
E' uno dei parametri chimico-fisici di base per la qualità di un acqua. Indica la capacità di neutralizzare l'acidità e quindi di tamponare il pH delle acque: determina abilità di supportare vita acquatica (misura di fertilità per la produzione di biomassa).



$$\text{ALCALINITA}' = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}^+]$$

Le specie che determinano l'alcalinità dipendono dal pH della soluzione.

Si misura titolando con acido forte (HCl o H₂SO₄) si esprime in ml acido/l acqua:



- **Alcalinità alla fenolftaleina**
- **Alcalinità al metilarancio (totale)**

ml/l=mgCaCO₃/l con H₂SO₄ N/50

INQUINAMENTO dell'ACQUA e PARAMETRI di RIFERIMENTO

➤ **Inquinamento Estetico-Organoleptico**

(solidi sospesi, torbidità, colore, odore, sapore)

➤ **Inquinamento Chimico**

- **ioni** (conducibilità, durezza, alcalinità)
- **deossigenazione** (BOD, COD, TOC)
- **eutrofizzazione** (carichi di N e P)
- **tossicità** (ammoniacale, metalli, idrocarburi aromatici, fenoli, IPA, PCB, solventi clorurati, pesticidi, tensioattivi....)

➤ **Inquinamento Termico** (temperatura)

➤ **Inquinamento Radioattivo**

➤ **Inquinamento Microbiologico** (batteri, virus, protozoi)

GRUPPI DI INQUINANTI /1

Tab. VII.6 Suddivisione in gruppi di differente rischio di inquinanti nelle acque destinate al consumo umano

Parametri organolettici, fisici, chimico-fisici e generali

Colore
Odore
Sapore
pH
Conducibilità elettrica specifica
Torbidità
Temperatura
Ossidabilità
Durezza totale
Residuo fisso
Anidride carbonica libera
Ossigeno disciolto
Carbonio organico totale
Sostanze estraibili con cloroformio

Parametri chimici

Cloruri
Calcio
Solfati
Alluminio
Magnesio
Potassio
Sodio
Silice

Parametri chimici indesiderabili

Cloro residuo libero
Azoto ammoniacale
Azoto nitrico
Azoto nitroso
Ferro
Fosforo totale
Azoto organico
Argento
Bario
Boro
Composti organoalogenati
Fenoli
Fluoro
Idrogeno solforato
Idrocarburi disciolti o emulsionati
Manganese
Rame
Tensioattivi anionici (MBAS)
Tensioattivi non ionici
Zinco

GRUPPI DI INQUINANTI /2

Tab. VII.6 (Segue)

Parametri chimici tossici

Cadmio
Cromo
Piombo
Antimonio
Antiparassitari e prodotti assimilati
Arsenico
Berillio
Cianuri
Cobalto
Idrocarburi policiclici aromatici
Mercurio
Nichel
Selenio
Vanadio

Parametri microbiologici

Coliformi fecali
Coliformi totali
Streptococchi fecali
Conteggio delle colonie su agar a 36 °C e a 22 °C
Spore di clostridi solfito-riduttori
Stafilococchi patogeni
Enterobatteri patogeni
Batteriofagi anti-*E. coli*
Enterovirus
Pseudomonas aeruginosa
Protozoi
Elminti
Alghe
Funghi

INQUINAMENTO RADIOATTIVO

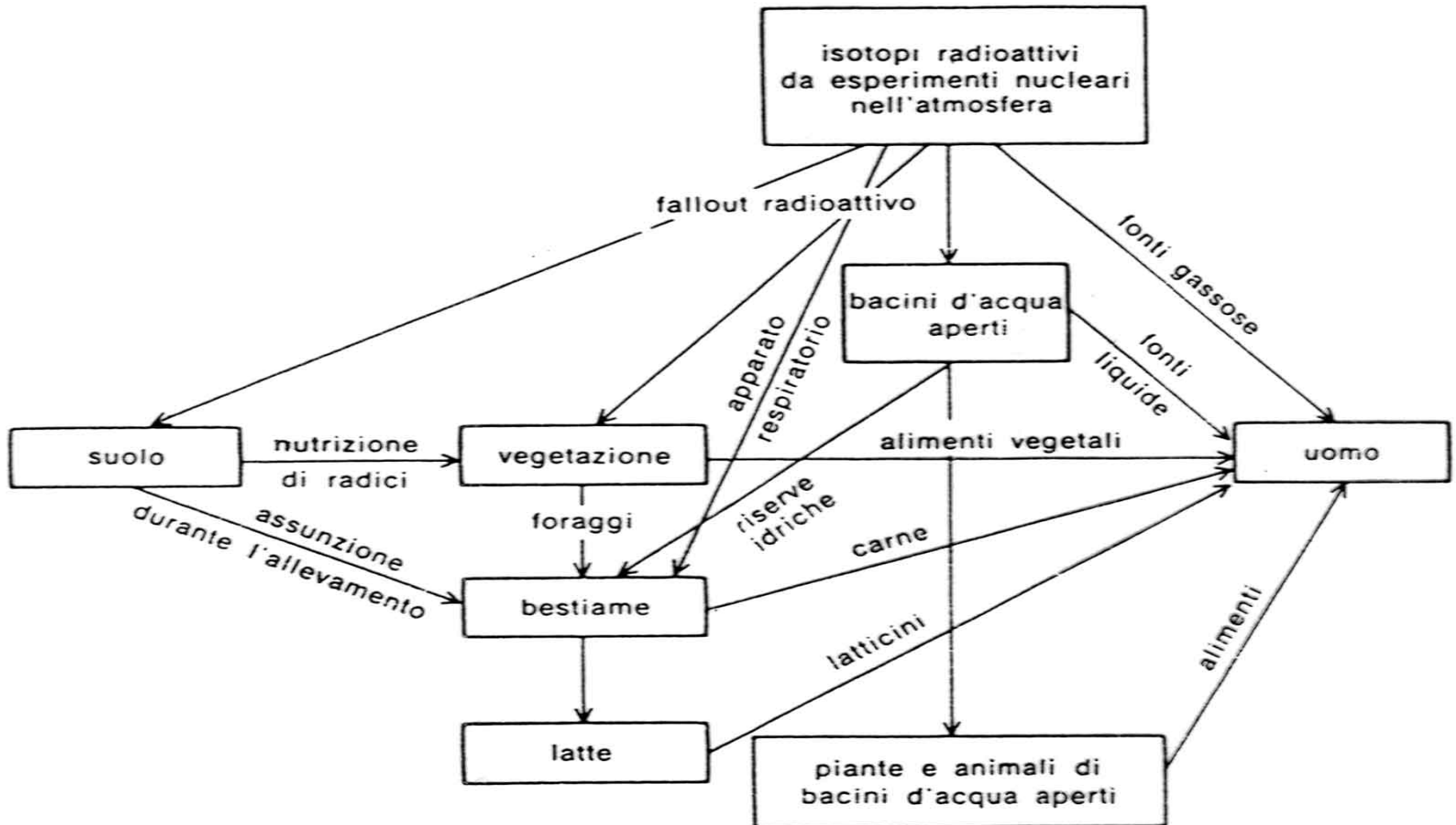


Fig. 8.4. Trasmissione all'uomo del fallout radioattivo

Da U.S. Dept. of Agriculture, *Wastes in Relation to Agriculture and Forestry*, p. 18.

Le ACQUE sono in grado di AUTODEPURARSI

Tab. VII.5 Meccanismi di autodepurazione delle acque

Fisici	Diluizione Sedimentazione Adsorbimento Assorbimento Scambio ionico Abrasione
Chimici	Reazione acido base Reazione redox Complessazione Chelazione Precipitazione Flocculazione Idrolisi
Biologici	Degradazione da batteri, muffe, funghi, vermi, insetti Ingestione da parte di organismi superiori (sostanze sospese) Assimilazione vegetale (sostanze solubili) Assimilazione animale (catena alimentare)

Principi Chimico-fisici alla base della distribuzione ambientale dei prodotti chimici: ACQUA

