

Inquinanti Organici nell'Atmosfera

Composti Organici Volatili

- Gli inquinanti organici possono avere forti effetti sulla qualità dell'atmosfera
- **Effetti diretti:** danni alla salute derivati dalla tossicità (acuta o cronica) dell'agente inquinante (importanti ad esempio anche per gli ambienti chiusi)
- **Effetti indiretti:** causati da inquinanti secondari, come lo smog fotochimico derivato dagli idrocarburi

Composti organici volatili (COV o VOC)

- Sono composti chimici che hanno una pressione di vapore alta alle temperature e pressioni ambientali.
- Un esempio diffuso è la formaldeide, che può evaporare dalle vernici.
- Possono essere pericolosi per l'uomo e per l'ambiente. Possono essere naturali (emessi dalle piante) o antropogeni.
- La loro emissione è spesso fortemente regolamentata, specie nel caso dell'impiego in ambienti chiusi. Sono soprattutto preoccupanti per gli effetti cronici.
- Definizione (varie se ne trovano): sono sostanze che hanno un punto di ebollizione tra 50 e 250°C (tra *n*-esano and *n*-esadecano). Composti con T_b inferiore all'esano sono chiamati VVOC, composti con T_b superiore all'esadecano sono chiamati SVOC (*semi-volatile*).
- Si stima che fonti biologiche (soprattutto piante, ma anche animali, microbi, funghi, muffe) emettano più di un milione di tonnellate di VOC nell'atmosfera all'anno. *Il composto principale è l'isoprene.*
- L'odore delle piante è dovuto a VOC. L'emissione dipende dalla stagione, dall'insolazione, dalla temperatura. Una foresta grande come 1/5 dell'Italia può emettere 3000 tonnellate di terpeni in una giornata di Agosto.

Destino degli inquinanti organici nell'atmosfera

- Diverse modalità per l'allontanamento degli inquinanti organici dall'atmosfera:
 - Dissoluzione nelle precipitazioni
 - Deposizione secca
 - Reazioni fotochimiche
 - Formazione di particolato e inglobamento
 - **Assimilazione da parte delle piante (*le piante purificano l'atmosfera*)**

Alberi (specie nelle foreste) offrono all'atmosfera un'alta area superficiale e filtrano gli inquinanti dall'aria.



L'assimilazione aumenta con la lipofilità dei composti e con l'area superficiale delle foglie.

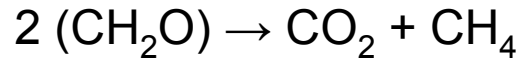
Gli alberi e le piante entrano in contatto con l'atmosfera tramite gli strati cuticolari LIPOFILI.

Come ad esempio studiato sulle conifere: 1) l'inquinante viene adsorbito sulla superficie dell'ago/foglia; 2) viene trasportato nell'ago e nella pianta.

Anche le piante producono sostanze organiche volatili ...

Sostanze organiche da sorgenti naturali

- Sono il contributo più importante alle sostanze organiche presenti nell'atmosfera (rapporto 6:1 con gli idrocarburi generati e rilasciati dall'uomo)
- La frazione più importante è il metano prodotto dai batteri anaerobi nella decomposizione del materiale organico nell'acqua, nei sedimenti, nel suolo.



Le emissioni degli animali allevati portano ogni anno nell'atmosfera **85-100 milioni di tonnellate di metano.**

Probabilmente altri 100 milioni di tonnellate all'anno dalle condizioni anaerobiche delle risaie.

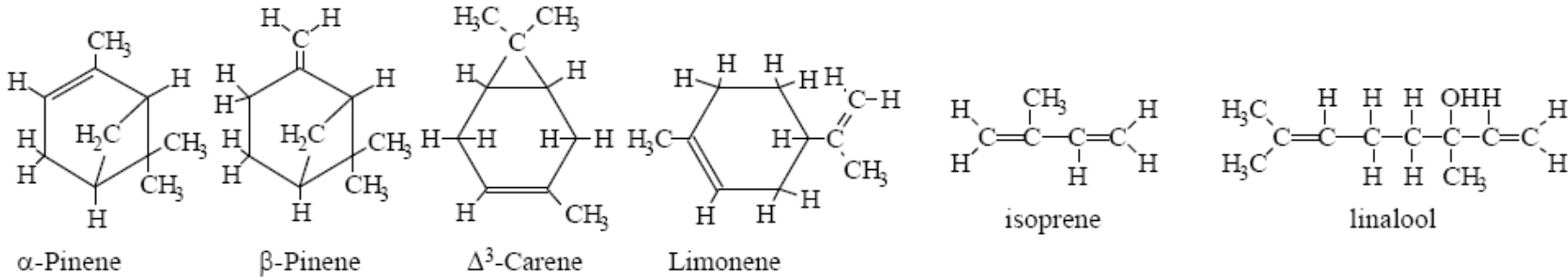
Il metano è costituente naturale della troposfera per circa 1.4 ppm. Contribuisce alla formazione fotochimica di CO e O₃.

Nella stratosfera il metano è ossidato fotochimicamente e rappresenta la principale fonte di H₂O.

La principale fonte degli idrocarburi atmosferici biogeni è la vegetazione, che immette più di 350 prodotti diversi nell'atmosfera. Altre sorgenti sono i microrganismi, gli incendi delle foreste, gli escrementi degli animali, i vulcani.

Composti rilasciati dalle piante

- **Etilene:** C_2H_4 rilasciato da una varietà di piante. Reagisce rapidamente con $\bullet OH$
- **Terpeni:** una vasta classe di composti. Si trovano negli oli essenziali. Le conifere sono quelle che li emettono in maggior misura, insieme alle piante del genere *Myrtus* e *Citrus*.
 - Uno dei più comuni è l' **α -pinene**, componente dell'essenza di trementina.



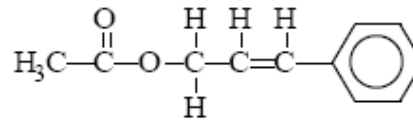
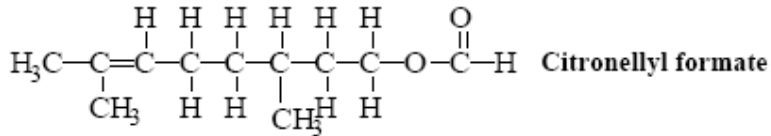
- Il **limonene** si trova nei limoni e negli aghi di pino e si trova nell'atmosfera circostante queste piante.
- L'**isoprene** (2-metil-1,3-butadiene) è stato identificato nelle emissioni di cotone, eucalipto, quercia, abete.
- Poiché contengono doppi legami $C=C$, sono composti molto reattivi nell'atmosfera. Reagiscono con $\bullet OH$ e O_3 .
- Probabilmente la loro ossidazione atmosferica porta alla formazione di particolato (aerosol causa foschia blu sulle zone con molta vegetazione).

Tempi di vita nell'atmosfera di VOC biogenici

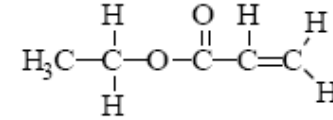
| Biogenic VOCs | Lifetime for reaction with | | |
|------------------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| | OH | NO ₃ | O ₃ |
| isoprene | 1.4 h | 50 min | 1.3 days |
| camphene | 2.6 h | 50 min | 18 days |
| Δ_3 -carene | 1.6 h | 4 min | 11 h |
| limonene | 50 min | 3 min | 2.0 h |
| β -myrcene | 40 min | 3 min | 50 min |
| α -pinene | 2.6 h | 5 min | 4.6 h |
| β -pinene | 1.8 h | 13 min | 1.1 days |
| sabinene | 1.2 h | 3 min | 4.6 h |
| β -caryophyllene | 40 min | 2 min | 2 min |
| linalool | 50 min | 3 min | 55 min |

Esteri delle piante

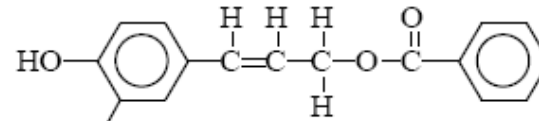
- Emessi in quantità molto minore di altri composti
- Sono in grande varietà. Sono responsabili dei profumi delle piante.



Cinnamyl acetate



Ethyl acrylate



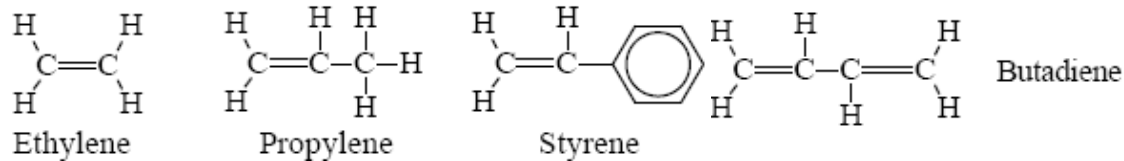
Coniferyl benzoate

Idrocarburi inquinanti

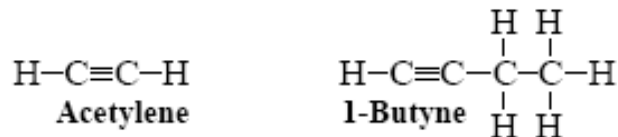
- I prodotti del petrolio, a causa del loro uso come carburanti, sono gli inquinanti organici antropogenici prevalenti nell'atmosfera.
- Entrano direttamente o come sottoprodotti della combustione parziale (in tal caso spesso sono composti aromatici o insaturi molto reattivi).
- Gli **alcani** sono tra gli idrocarburi più stabili nell'atmosfera
 - Quelli con 1-6 atomi di carbonio sono presenti come vapori
 - Quelli con >20 atomi di carbonio sono presenti come aerosol o adsorbiti su particelle
 - Quelli con 6–20 atomi di carbonio possono essere presenti come vapori o aerosol a seconda delle condizioni.
- La reazione con l'•OH nell'atmosfera porta a perdita di un idrogeno e formazione di un *radicale alchilico*. Una reazione successiva con l'O₂ porta ad un *radicale alchilperossidico* $C_nH_{2n+1}O_2\bullet$ che può poi diventare *alcossilico* $C_nH_{2n+1}O\bullet$.
- In seguito a queste e successive reazioni, gli alcani a basso peso molecolare possono sedimentare nell'atmosfera ed essere infine biodegradati nel terreno.

Alcheni e alchini

- Gli **alcheni** entrano nell'atmosfera attraverso le emissioni dei motori a scoppio, dalle fonderie, dalla raffinazione del petrolio.
- La produzione mondiale di alcheni è estremamente massiva (diversi milioni di tonnellate annue) poiché sono intermedi per molti prodotti (ad es. i polimeri)

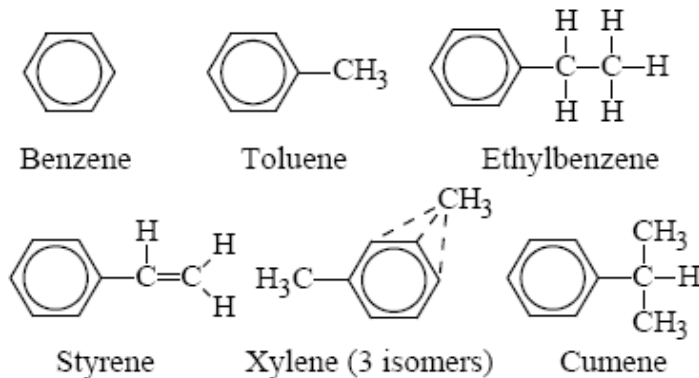


- Tutti questi prodotti sono almeno in parte rilasciati nell'atmosfera o direttamente o attraverso processi che li formano, come le combustioni parziali ed il 'cracking' degli alcani nei motori a scoppio.
- Gli alcheni sono molto reattivi nell'atmosfera e reagiscono, ad esempio con il •OH per dare una varietà di prodotti ossigenati ed anche perossidici. Attraverso reazioni a catena possono partecipare a costituire lo smog fotochimico.
- Gli **alchini** sono nell'atmosfera meno comuni degli alcheni, Si possono trovare tracce di acetilene e di 1-butino.



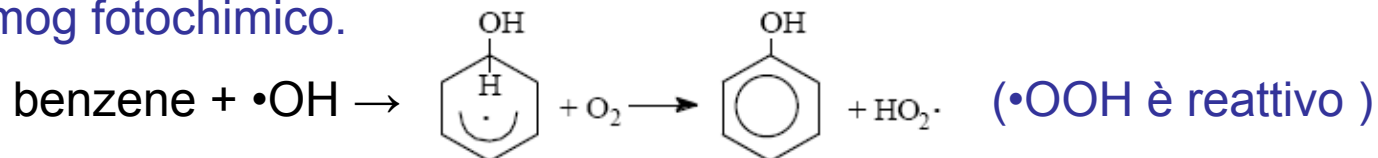
Idrocarburi aromatici

- Sono suddivisibili in quelli con solo un anello e quelli policiclici (che abbiamo già visto)
- Gli aromatici sono sostanze prodotte nell'industria in grande quantità. Sono stati individuati 55 diversi aromatici ad anello singolo nell'atmosfera.



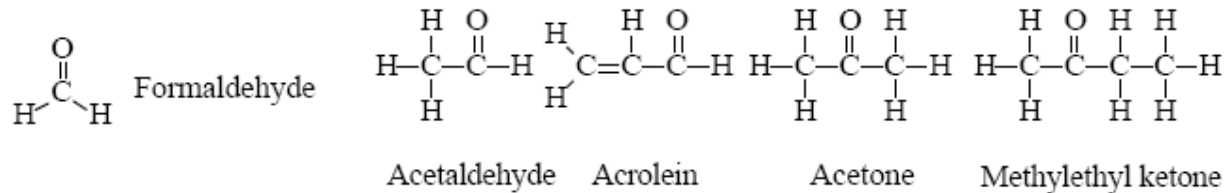
Tra i 50 composti prodotti in maggiore quantità

- Gli aromatici ad anello singolo sono importanti costituenti delle benzine verdi (hanno sostituito il piombo tetraetile). Sono utilizzati ampiamente come solventi e come monomeri e plastificanti nei polimeri.
- Possono derivare dal fumo di tabacco ed essere quindi importanti inquinanti degli ambienti chiusi.
- Reagiscono con il radicale ossidrilico •OH. Generano specie radicaliche delocalizzate che poi possono reagire con l'O₂ atmosferico e contribuire anche allo smog fotochimico.

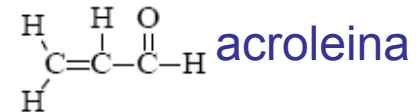


Aldeidi e chetoni

- Si possono formare nell'ossidazione fotochimica degli idrocarburi atmosferici.
- La **formaleide** è prodotta annualmente in più di un milione di tonnellate. Si usa per plastiche, resine, tinte, esplosivi. È tossica e l'uomo può esservi esposto durante la produzione di resine o altri materiali e nell'impiego di colle (ad es. per il legno pressato). I processi di produzione stanno riducendo l'uso di formaldeide.

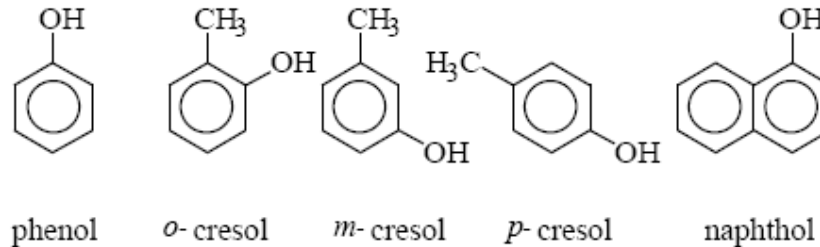


- L'**acetaldeide** è prodotta in grande quantità per fare plastiche ed acido acetico.
- Viene prodotto annualmente circa un milione di tonnellate di **acetone**, da usare come solvente e per la produzione di plastiche, gomma e cuoio.
- Il **metiletilchetone** è impiegato come solvente basso bollente per vernici.
- Anche vegetazione e microrganismi possono produrre ed emettere aldeidi e chetoni.
- Il gruppo carbonile può assorbire luce e generare radicali.
- Le aldeidi olefiniche sono particolarmente reattive nell'atmosfera.



Alcoli

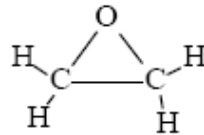
- Metanolo, etanolo, isopropanolo, glicole etilenico sono tutti prodotti in più di un milione di tonnellate/anno. Sono spesso intermedi per altri composti.
- Il metanolo si usa come solvente e per fare la formaledeide. L'etanolo si usa come solvente e per fare acetaldeide, acido acetico, etere etilico, etilbromuro ed esteri. Metanolo ed etanolo si possono usare come combustibili, spesso miscelati con idrocarburi.
- Il glicole etilenico è un composto antigelo.
- Gli alcoli leggeri sono presenti nell'atmosfera come inquinanti, in quanto volatili (metanolo, etanolo, 1-propanolo, 2-propanolo, glicole propilenico, 1-butanolo). L'ottandecanolo viene rilasciato dalle piante, così come alcuni alcoli insaturi, tra cui il *cis*-3-esen-1-olo detto 'alcol delle foglie.'
- Essendo molto solubili in acqua sono efficacemente rimossi dall'atmosfera. Reagiscono velocemente per via fotochimica.
- I **fenoli** (alcoli aromatici) sono soprattutto inquinanti delle acqua. I seguenti sono anche inquinanti atmosferici:



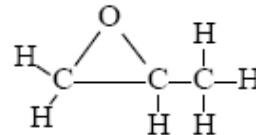
- Il fenolo è prodotto in grandi quantità per la produzione di resine e polimeri. Si formano dal 'coking' del carbone.

Eteri, ossidi, acidi carbossilici

- Gli eteri non sono comuni inquinanti atmosferici.
- Eteri alchenilici sono prodotti nei motori a scoppio: il viniletere, ad esempio.
- Il tetraidrofurano è un importante solvente industriale e si trova come inquinante dell'aria.
- Il metilterbutil etere si usa per aumentare il numero di ottano delle benzine. Ha bassa tensione di vapore ed è un potenziale inquinante in ragione del suo uso diffuso. Analogo interesse ricopre il diisopropil etere.
- **Gli ossidi di etilene e propilene** sono prodotti in grandi quantità. L'ossido di etilene è un gas di odore piacevole, incolore, infiammabile, mediamente tossico usato come intermedio, sterilizzante, fumigante. È risultato mutageno e cancerogeno per gli animali da laboratorio.



Ethylene oxide



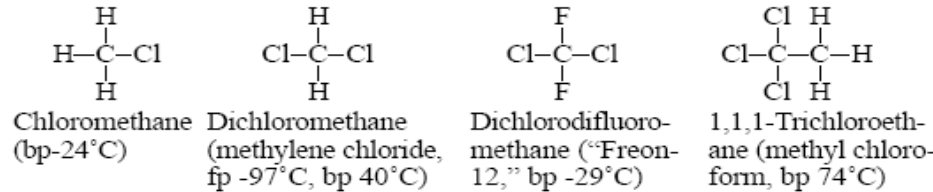
Propylene oxide

- La maggiore parte degli acidi carbossilici ritrovati nell'atmosfera derivano probabilmente dall'ossidazione fotochimica di altri composti. Hanno bassa tensione di vapore e alta solubilità in acqua per cui vengono facilmente e velocemente portati via dall'atmosfera.

Composti organici alogenati

- Sono idrocarburi che contengono almeno un atomo di Cl, Br, F, I. Possono essere saturi, insaturi, aromatici.

- Si trovano comunemente nell'atmosfera:



- Il clorometano si usa nella produzione dei siliconi; il diclorometano è un eccellente solvente volatile per soluti non polari. Usato negli svernicianti, come schiumogeno per i poliuretani, tempo fa per la decaffeinazione (ora non più).
- Il dicloro-difluorometano (Freon 12) si usava come refrigerante ed è coinvolto nella distruzione di ozono stratosferico.
- Il 1,1,1-tricloroetano è un solvente usato nell'industria.
- Gli alogenuri olefinici importanti sono, ad esempio:
 - il **cloruro di vinile**, usato come monomero per la produzione di PVC (tubi, manicotti, materiale da imballaggio). Un gas di odore piacevole può causare angiosarcoma (un raro cancro al fegato).
 - Il **tricloroetilene**, un liquido volatile incolore e non infiammabile, solvente nei processi di pulizia a secco anche in ambito domestico
 - Il **cloruro di allile**, intermedio per la produzione di insetticidi, vernici, resine, farmaceutici.
- Il metilcloruro, il metil-cloroformio (1,1,1-tricloroetano) ed il tetracloruro di carbonio sono i clorurati che si trovano di più nell'atmosfera (1-decine ppb). Il metilcloroformio può avere tempi di persistenza atmosferica di diversi anni.

Clorofluorocarburi

- I CFC, chiamati comunemente Freon, sono composti volatili ad 1 o 2 atomi di carbonio che contengono Cl e F legati al C. Sono molto stabili e non tossici. Sono stati lungamente usati per la creazione di schiume flessibili e rigide e come fluidi per la refrigerazione ed il condizionamento.

| Principal CFCs [hide] | | | |
|--|---|--------------------|---|
| Systematic name | Common/trivial name(s), code | Boiling point (°C) | Formula |
| Trichlorofluoromethane | Freon-11, R-11, CFC-11 | 23 | CCl ₃ F |
| Dichlorodifluoromethane | Freon-12, R-12, CFC-12 | -29.8 | CCl ₂ F ₂ |
| Chlorotrifluoromethane | Freon-13, R-13, CFC-13 | -81 | CClF ₃ |
| Chlorodifluoromethane | R-22, HCFC-22 | -40.8 | CHClF ₂ |
| Dichlorofluoromethane | R-21, HCFC-21 | 8.9 | CHCl ₂ F |
| Chlorofluoromethane | Freon 31, R-31, HCFC-31 | | CH ₂ ClF |
| Bromochlorodifluoromethane | BCF, Halon 1211, H-1211, Freon 12B1 | | CBrClF ₂ |
| 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane | Freon 113, R-113, CFC-113, 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane | 47.7 | Cl ₂ FC-CClF ₂ |
| 1,1,1-Trichloro-2,2,2-trifluoroethane | Freon 113a, R-113a, CFC-113a | 45.9 | Cl ₃ C-CF ₃ |
| 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane | Freon 114, R-114, CFC-114, Dichlorotetrafluoroethane | 3.8 | ClF ₂ C-CClF ₂ |
| 1-Chloro-1,1,2,2,2-pentafluoroethane | Freon 115, R-115, CFC-115, Chloropentafluoroethane | -38 | ClF ₂ C-CF ₃ |
| 2-Chloro-1,1,1,2-tetrafluoroethane | R-124, HCFC-124 | -12 | CHFClCF ₃ |
| 1,1-Dichloro-1-fluoroethane | R-141b, HCFC-141b | 32 | Cl ₂ FC-CH ₃ |
| 1-Chloro-1,1-difluoroethane | R-142b, HCFC-142b | -9.2 | ClF ₂ C-CH ₃ |
| Tetrachloro-1,2-difluoroethane | Freon 112, R-112, CFC-112 | 91.5 | CCl ₂ FCCl ₂ F |
| Tetrachloro-1,1-difluoroethane | Freon 112a, R-112a, CFC-112a | 91.5 | CClF ₂ CCl ₃ |
| 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane | Freon 113, R-113, CFC-113 | 48 | CCl ₂ FCClF ₂ |
| 1-Bromo-2-chloro-1,1,2-trifluoroethane | Halon 2311a | 51.7 | CHClFCBrF ₂ |
| 2-Bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane | Halon 2311 | 50.2 | CF ₃ CHBrCl |
| 1,1-Dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane | R-225ca, HCFC-225ca | 51 | CF ₃ CF ₂ CHCl ₂ |
| 1,3-Dichloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropane | R-225cb, HCFC-225cb | 56 | CClF ₂ CF ₂ CHClF |

Di più sul freon

- Nomenclatura commerciale (per CFC e HCFC): esempio Freon 12 o Freon 11 o Freon 115

Freon *chf*:

dove f, numero di F

h, numero di H +1 (se è 1, significa niente H)

*c, numero C -1 (se è 0, derivato del metano, non si scrive, es
Freon 12)*

- Negli anni '80 immessi nell'atmosfera circa un milione di tonnellate di CFC
- Non sono infiammabili, sono chimicamente inerti. Hanno utili proprietà che li rendono propizi come refrigeranti.
- Freon 12 o CFC-12 è il CF_2Cl_2 , un gas a T_{amb} . Liquefa sotto pressione. Dal 1930 impiegato nei frigoriferi al posto di ammoniaca o SO_2 tossici. Usato anche per i condizionatori delle automobili da cui facilmente si disperdeva.
- La vaporizzazione del CFC-12 liquido poteva essere impiegata per creare bolle dentro schiume polimeriche, rigide o flessibili. **A seconda della plastica, il CFC può uscire subito tutto o restare intrappolato ed uscire nel corso degli anni.**
- CFC-11 è un liquido basso bollente, impiegato per creare bolle dentro le schiume polimeriche morbide (schiume poliuretatiche per isolamento termico).
- CFC-11 e CFC-12 sono stati impiegati massivamente come propellenti per le bombolette spray, da cui sono stati massivamente dispersi nell'ambiente.
- Il CFC-113 ($\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$) è stato impiegato in grandi quantità per pulire i residui di grasso, colla e saldatura nell'industria elettronica.

ATMOSFERA

È lo strato d'aria che circonda la Terra, si estende per un'altezza di oltre 150 km. Per convenzione si è soliti dividere l'atmosfera in strati sovrapposti.

TROPOSFERA

La porzione più bassa dell'atmosfera di spessore variabile ai poli (7,5 Km) e all'equatore (14-16 Km); vi si trovano nubi di vapore d'acqua; si riscontra un gradiente termico; vi sono considerevoli movimenti d'aria causati da differenze di temperatura.

STRATOSFERA

La parte più alta dell'atmosfera; regione isotermica (-65°C ai poli e -80°C all'equatore), non vi sono nuvole di vapore d'acqua e movimenti d'aria causati da differenze di temperatura.

Segue: clorofluorocarburi

- I CFC non sono reattivi, sono (erano) prodotti e rilasciati in grandi quantità e quindi sono presenti nell'atmosfera a livello globale. Nel 1974 è stato suggerito che potrebbero catalizzare la distruzione dello strato di ozono stratosferico che filtra i raggi solari che provocano il cancro.
- Il problema è che i CFC sono inerti nella bassa atmosfera (troposfera) e non trovano un 'pozzo' in questa.
- Un 'pozzo' è un processo naturale di rimozione (come può essere una reazione degradativa, la dissoluzione nella pioggia, ecc.)
- I CFC che non possono essere degradati nella troposfera, dopo anni, salgono nella stratosfera.
- Nella stratosfera possono subire fotodecomposizione da parte degli UV ad alta energia (<220 nm, UV-C, che non penetrano più giù). **La reazione libera Cl• che reagisce con l'ozono distruggendolo:**

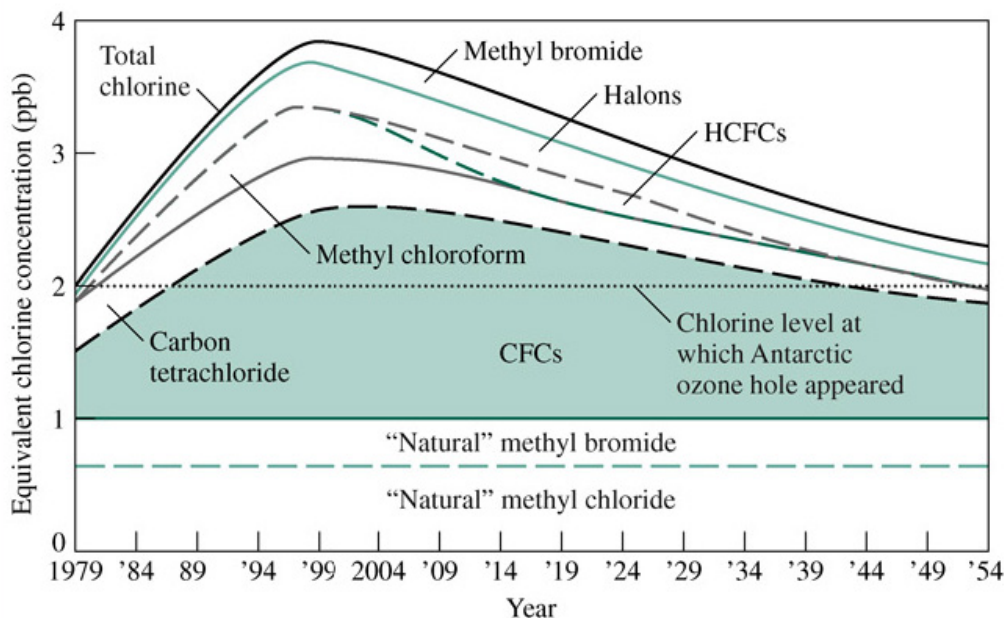
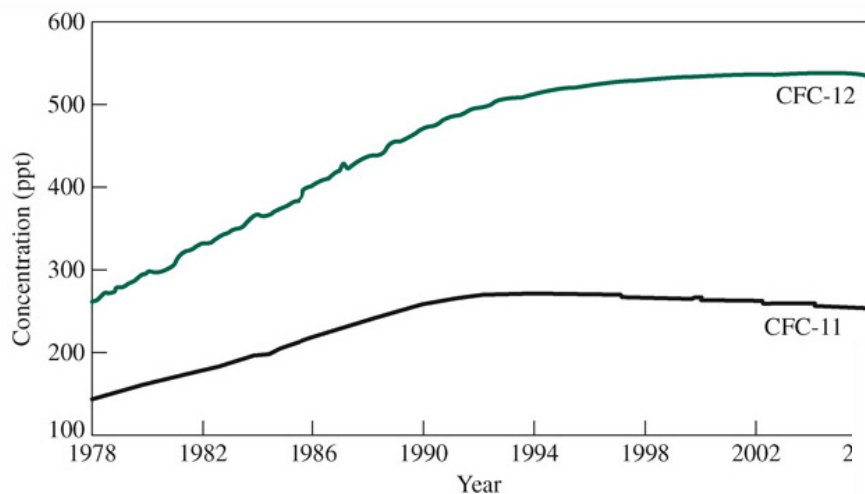


- ClO generato può reagire con O atomico e NO presenti nell'alta atmosfera innescando reazioni a catena che distruggono l'ozono:



Tempi di vita dei CFC

- Per arrivare nella stratosfera ed essere degradati i CFC ci mettono anni, per cui si ritrovano a lungo (anche molto tempo dopo che sono stati banditi)
- CFC-11 rimane nell'atmosfera 60 anni, CFC-12 per 105. CFC-11 si degrada a quote inferiori per cui è responsabile della degradazione dell'ozono alle quote minori della stratosfera.



Altri composti alogenati post-CFC

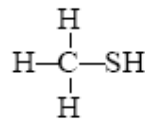
- Dal 1989 i CFC sono stati ridotti fortemente, e sostituiti dagli **HCFC** che contengono anche idrogeno. A causa della maggior rapidità di distruzione del legame C–H questi si rompono prima di raggiungere la stratosfera.
- CH₂FCF₃ (HFC-134a, condizionatori e refrigeratori), CHCl₂CF₃ (HCFC-123, agente schiumogeno per plastiche), CH₃CCl₂F (HCFC-141b, agente schiumogeno per plastiche) CHClF₂ (HCFC-22, condizionatori e agente schiumogeno per contenitori alimentari).
- Gli Halon sono gli analoghi composti bromurati, usati negli estintori (CBrClF₂, CBrF₃, C₂Br₂F₄, C₂Br₂F₄). Anche gli halon possono essere deleteri per lo strato di ozono.
- CCl₄ impiegato come solvente e come reagente per fare CFC. Anche per il tetracloruro di carbonio non c'è un pozzo nella troposfera e contribuisce a degradare l'ozono nella stratosfera. È tossico e non più usato come solvente. Il suo tempo di permanenza nell'atmosfera è 26 anni.
- CH₃-CHCl₃, metilcloroformio. Impiegato in passato per la pulitura dei metalli e per questo finisce nell'atmosfera. In parte degradato nella troposfera dal radicale ossidrilico, resta 5 anni e quindi sta scomparendo.

Perfluorocarburi

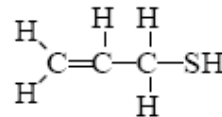
- Sono composti completamente fluorurati (CF_4 e C_2F_6 sono i più comuni).
- Sono prodotti in centinaia di tonnellate, come solventi, per l'industria elettronica e per la produzione dell'alluminio.
- Non reagiscono con $\text{OH}\cdot$, O_3 o altre specie reattive atmosferiche. Sono fotolizzati da radiazioni con lunghezze d'onda inferiori a 130 nm (alta energia).
- Non essendo reattivi, non partecipano alla formazione dello smog fotochimico, né nella distruzione dell'ozono. Sono molto persistenti: la vita media di CF_4 nell'atmosfera è 50000 anni!
- Possono causare surriscaldamento per effetto serra con efficienza centinaia di volte maggiore del CO_2 .
- I composti altamente fluorurati non sono molecole molto polarizzabili (F molto elettronegativo) né polari: non sono né lipofile né idrofile, per cui repellono oli e acqua (sono usati nei trattamenti superficiali).
- I perfluorocarburi insaturi sono molto reattivi (più dei corrispondenti idrocarburi). Il perfluoroetilene polimerizza facilmente ($\rightarrow\text{PTFE}=\text{Teflon}$).

Composti organosolfurati

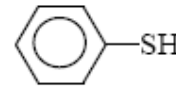
- Il metantiolo e altri tioli leggeri sono inquinanti atmosferici con odore molto forte e repellente.
- Il metantiolo viene usato come additivo del gas naturale, del propano e del butano per impartire un odore e aiutare nel rilevare le perdite. È anche usato come intermedio nella sintesi degli insetticidi.
- Il dimetilsolfuro è il solfuro (o tioetere) più semplice. È moderatamente tossico. Il solfuro ciclico più comune è il tiofene, usato per la produzione di coloranti e resine.
- Gli organosolfurati possono derivare dalla degradazione microbica, dalla macerazione del legno, dai rifiuti animali e dei conservifici, dal trattamento delle acque di scarico, dalla raffinazione del petrolio.
- Per la scala in cui sono prodotti, non rappresentano un problema di inquinamento globale, ma per il forte odore possono rappresentare un serio problema su scala locale.



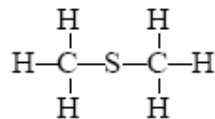
Methanethiol



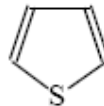
2-Propene-1-thiol



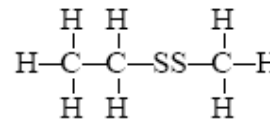
Benzenethiol



Dimethylsulfide

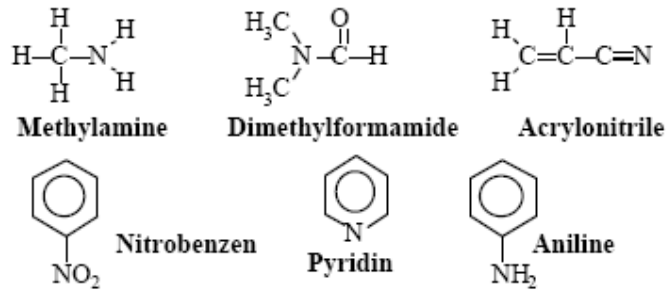


Thiophene

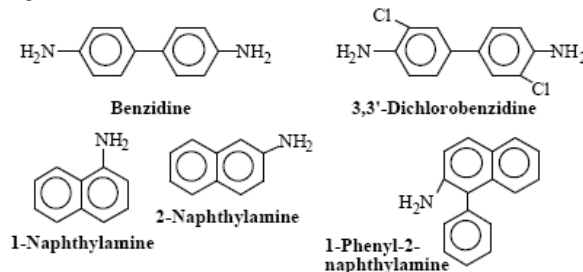


Ethylmethyldisulfide

Composti organici azotati

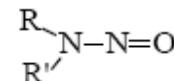


- Ammine, ammidi, nitrili, nitrocomposti, eterocicli azotati possono essere inquinanti organici atmosferici. Le ammine a basso peso molecolare sono volatili (e hanno forte odore di pesce marcio).
- Molte ammine sono prodotte industrialmente in quantità tali che le possono rendere pericolose per l'ambiente. L'anilina è usata per la produzione di coloranti e farmaci. Sono anche derivate dalla degradazione di materiale organico (dalle proteine).
- L'inquinamento da ammine aromatiche è preoccupante (specie sui luoghi di lavoro) perché possono causare cancro al tratto urinario.



Ammine aromatiche comuni

- L'acrilonitrile è prodotto in grandi quantità (più di un milione di tonnellate) per la sintesi del poliacrilonitrile.
- Le nitrosammine meritano attenzione in quanto cancerogene



Emissioni antropogene di VOC

- Si stima si attestino sulle 140000 tonnellate annue.

Vernici. Trattanti superficiali, specie smalti e vernici sono una fonte ingente di VOC, specie perché sono richiesti solventi per l'applicazione delle vernici.

Solventi tipici sono gli idrocarburi alifatici, l'etil acetato, gli esteri glicolici, l'acetone. A causa dell'inquinamento prodotto, i prodotti commerciali stanno diventando a basso o nullo VOC (vernice a base acquosa).

Clorofluorocarburi. Ora i CFC e composti correlati sono banditi o fortemente regolamentati. Il tetracloroetene è usato nei lavaggi a secco. I combustibili fossili producono CFC o direttamente per rilascio dai combustibili o dalla combustione incompleta.

Benzene. Si trova nel fumo di tabacco, viene rilasciato dai combustibili e dalla loro combustione incompleta, dai vulcani o dagli incendi delle foreste. È impiegato dall'industria dei materiali polimerici, delle fibre o per fare altri composti.

Il benzene evapora velocemente ed essendo più denso dell'aria resta negli strati superficiali. Può inquinare acqua e cibi. I sintomi dell'intossicazione sono vomito, vertigini, assopimento, tachicardia e, ad alti livelli, la morte.

Cloruro di metilene. Si trova nei solventi per vernici e negli svernicianti. È dimostrato essere cancerogeno per gli animali. Nel corpo converte in monossido di carbonio e può dare sintomi simili all'intossicazione da CO.

Inquinamento in ambienti chiusi

- La permanenza prolungata in interni in ambito domestico e soprattutto lavorativo porta all'esposizione a VOC rilasciati da mobili nuovi, pannelli di ricoperura dei muri, attrezzatura da ufficio (fotocopiatrici) che possono emettere gas nell'aria. Pare ci possano essere effetti correlati di aumento di malattie come la leucemia ed il linfoma. La ventilazione degli ambienti è importante per ridurre gli effetti di questi VOC.
- Negli ambienti chiusi, la concentrazione dei VOC può essere 2-5 volte (ma in taluni casi fino a 1000 volte) rispetto agli esterni. Specialmente i nuovi edifici presentano alte emissioni totali di VOC (TVOC).
- Anche i prodotti chimici per uso personale emettono VOC. Iniziano ad esserci etichette di garanzia sull'emissione di VOC dai prodotti di uso quotidiano.
- La **formaldeide** è il prodotto che merita maggior attenzione. Rilasciata da vernici, adesivi, pannelli per pareti e controsoffittature, prodotti a base di legno (truciolari). Irrita le mucose e può rendere irritabili. Il suo rilascio è anche funzione dell'umidità atmosferica.
- Gli effetti sulla salute includono: irritazione agli occhi, il naso, la gola; mal di testa, nausea, perdita di coordinazione, danni al sistema nervoso centrale. Alcuni causano il cancro negli animali da laboratorio o nell'uomo. Sintomi chiave associati sono irritazione congiuntivale, fastidio alla gola o al naso, cefalea, reazione cutanee, dispnea, nausea, emesi, epistassi, vertigini, affaticamento.

Come ridurre l'esposizione

- Aumentare l'areggiamento.
- Seguire le istruzioni dei prodotti. Non lasciare aperti i contenitori dei prodotti.
- Ridurre l'uso dei pesticidi mediante lotta integrata
- Individuare, ridurre o isolare sorgenti ambientali di formaldeide
- Acquistare prodotti in quantità adeguata per l'impiego per evitare o ridurre l'immagazzinamento (piccole perdite anche da contenitori chiusi).
- Utilizzare prodotti con CH_2Cl_2 in esterni e non immagazzinarli.
- Non fumare (attivo o passivo) in ambienti chiusi.
- Gli indumenti lavati a secco non devono odorare di percloroetilene. Nel caso, richiedete una asciugatura più accurata prima della consegna.
- Varie leggi regolano l'impiego di VOC in ambito lavorativo (industrie che ne fanno uso come solventi o per pulizia)

Curiosità

- **Chemical fingerprinting.** Il fiato umano contiene alcune centinaia di VOC e possono servire come marcatore della salute, ad esempio per il cancro ai polmoni o malattie metaboliche. È stato mostrato che i VOC sono principalmente presenti nel sangue e quindi consentono il monitoraggio di svariate patologie.

La verniciatura

- Spesso causa di rilascio di grandi quantità di VOC.
- Vernici a base acquosa non necessariamente VOC=0.
- **Efficienza di trasferimento:** descrive l'abilità di un'attrezzatura di verniciatura spray di creare una ricopertura delle parti degli oggetti piuttosto che fare sfuggire la vernice. Efficienza =20% se si emettono 10 kg di vernice e gli oggetti acquistano 2 kg di peso.
- Tecnologie di verniciatura:
 - **Pistole ad aria tradizionali per atomizzazione della vernice**
 - **Pistole senza aria o quasi senza aria**
 - **Attrezzatura ad alto volume e bassa pressione**
 - **Attrezzatura per tinteggiatura elettrostatica**
 - **Attrezzatura per spray di componenti multipli**



Prodotti domestici e per l'igiene personale

- **VOC: sono gli odori e gli aromi che respiriamo intorno a noi**
 - Profumi
 - Fragranze per saponi e shampoo
 - Lacca per capelli
 - Deodorante
 - Candele profumate, incenso
 - Cosmetici
 - Deodorante
 - Fiori, piante, alberi
- **Le fragranze:** 90% delle fragranze sono sintetiche (7000 VOC diversi). Alcune mascherano odori spiacevoli nei prodotti, altri inibendo la nostra capacità di avvertire l'odore spiacevole. La grande maggioranza degli ingredienti delle fragranze non sono stati testati a sufficienza per la tossicità per l'uomo.
- Si sa dagli anni '90 che "Eternity" è tossico per il sistema respiratorio e per il sistema nervoso. Laboratori indipendenti (coinvolti dall'*Environmental Health Network of California*) hanno trovato che la tossicità di parte dei 41 ingredienti non era documentata, alcuni erano scarsamente documentati, alcuni erano molto tossici (per contatto o inalazione) per la pelle, le mucose, i sistemi respiratorio, riproduttivo, nervoso. Due ingredienti, (estere fenilmetilacetico e 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenolo), sono stati identificati come possibili cancerogeni [dati Global Training Edge Inc.].

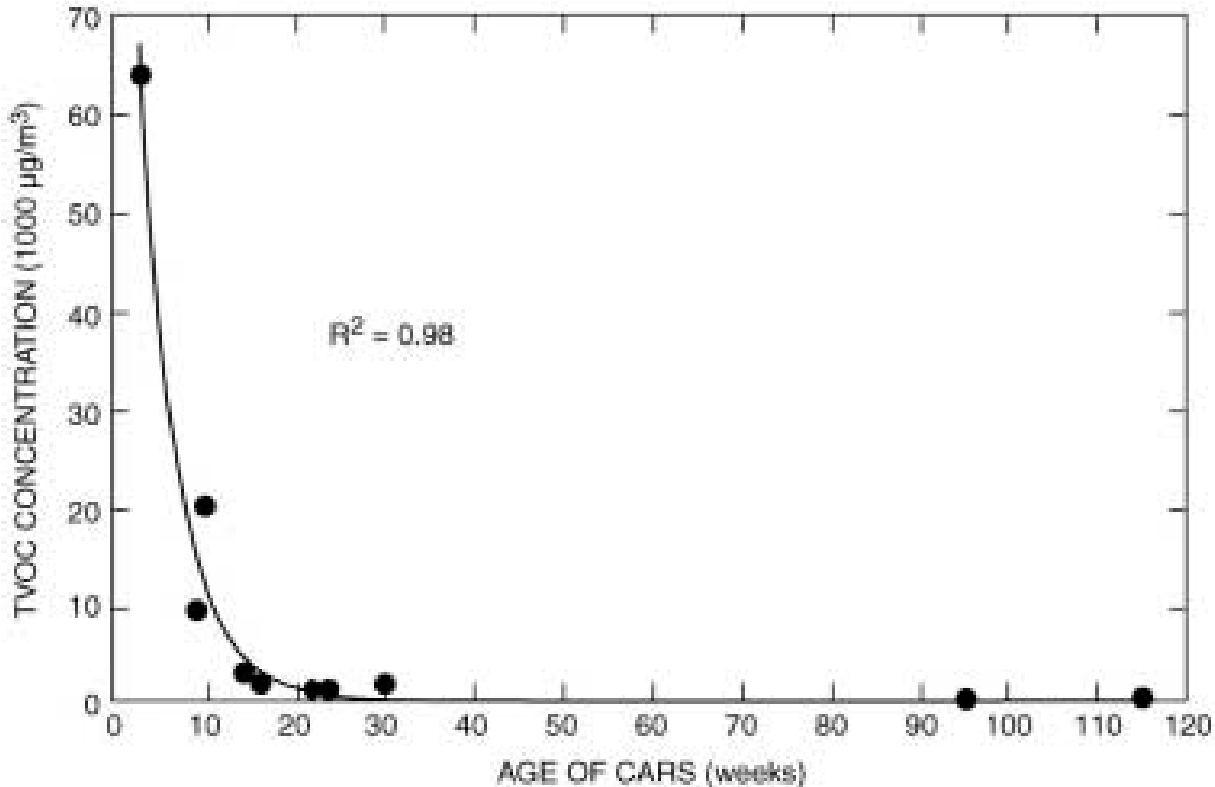


Emissione di VOC vs. invecchiamento

($\mu\text{g}/\text{hour}/\text{m}^2$ of total VOCs)

| Prodotto | 1 ora | 1 giorno | 1 settimana | 1 mese | 1 anno |
|--------------------------------|-----------|----------|-------------|--------|--------|
| Adesivi | 400 | 100 | < 1 | 0 | 0 |
| Moquette | 600 | 80 | 20 | 10 | 5 |
| Laminati per pavimentazione | 1 000 | 1 000 | 900 | 600 | 3 |
| Pitture a base oleosa | 3 000 000 | 200 000 | 0 | 0 | 0 |
| Pitture a base acquosa | 50 000 | 40 000 | 20 000 | 200 | 20 |

VOC nelle auto nuove



I livelli di VOC totali ritrovati nelle auto nuove sono paragonabili a quelli che possono causare irritazione e problemi di memoria in soggetti umani. Potrebbe esserci un problema di sicurezza.

Decadimento esponenziale di TVOC di circa 20% alla settimana. Dopo 26 settimane i livelli erano compatibili con quelli fissati per interni dal *National Health and Medical Research Council*.

**I bassi strati
dell'atmosfera
(troposfera)
giocano un ruolo
di primaria
importanza per**

- trasporto
- dispersione
- ricaduta al suolo degli inquinanti

NELLA TROPOSFERA:

- ✓ la temperatura diminuisce con la quota (circa 6.5°C ogni km);
- ✓ i rimescolamenti verticali sono facilitati in quanto l'aria calda, e dunque più leggera, si trova sotto l'aria più fredda (più pesante)

Circolazione d'aria e temperatura

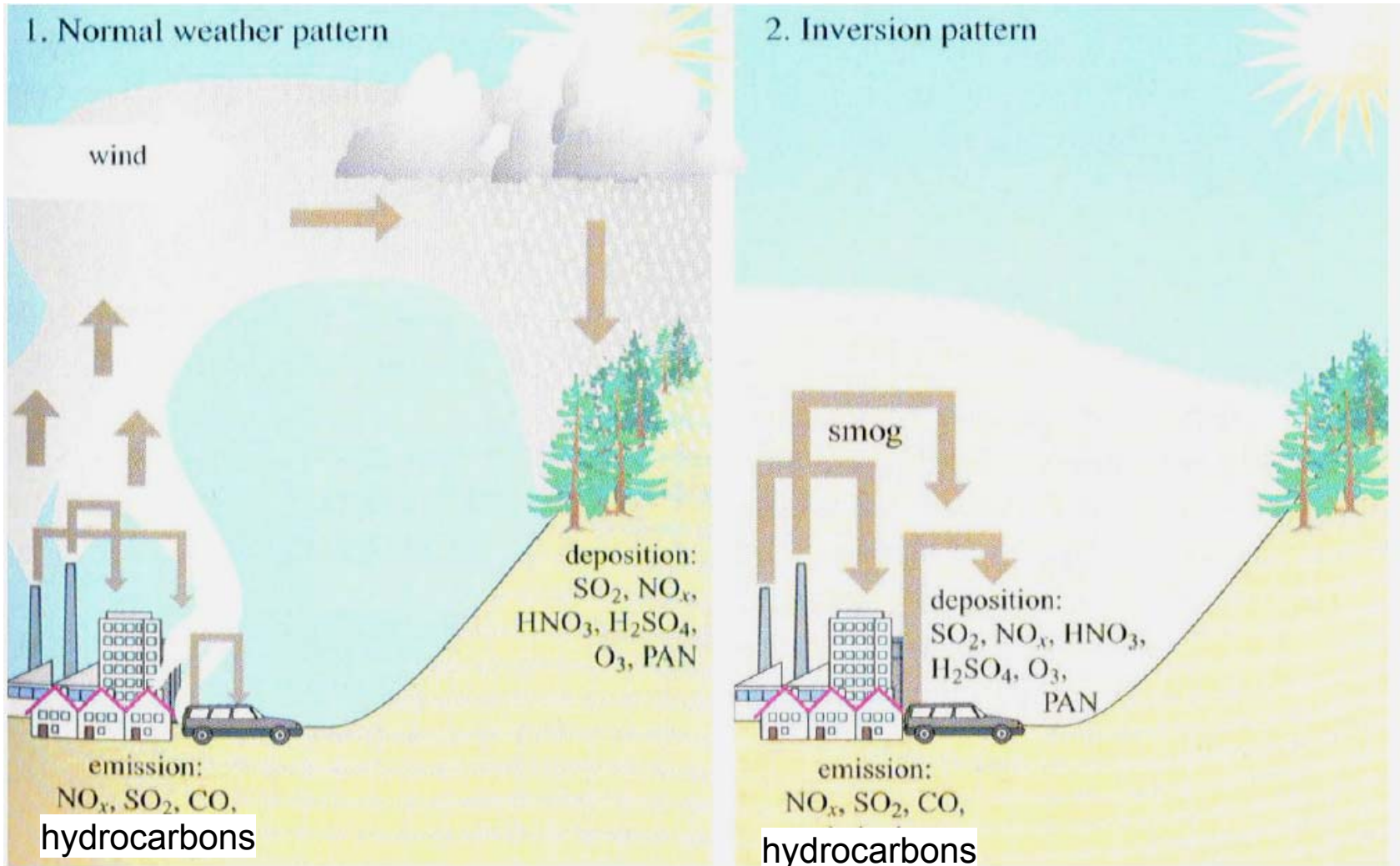
Nella stratosfera gli scarsi moti verticali determinano una netta stratificazione delle masse d'aria

Nella troposfera il mescolamento delle masse d'aria rende omogenea la composizione. Normalmente le masse di aria fredda sono sopra a quelle calde, tranne che nei fenomeni di inversione termica, in cui le masse di aria calda circolano sopra quelle più fredde e questo determina stagnazione degli inquinanti negli strati più bassi della troposfera

INVERSIONE TERMICA

In tal caso l'aria densa e fredda si trova sotto quella più calda e il rimescolamento verticale spontaneo non è più possibile. Questi strati, che si possono trovare sia al livello del suolo che in quota, costituiscono quindi un coperchio per le sostanze inquinanti che vengono continuamente emesse al livello del suolo, per cui si viene a creare una sacca di crescente concentrazione.

Influenze climatiche sulla distribuzione degli inquinanti



Emission and deposition under different weather conditions

Inquinamento Primario

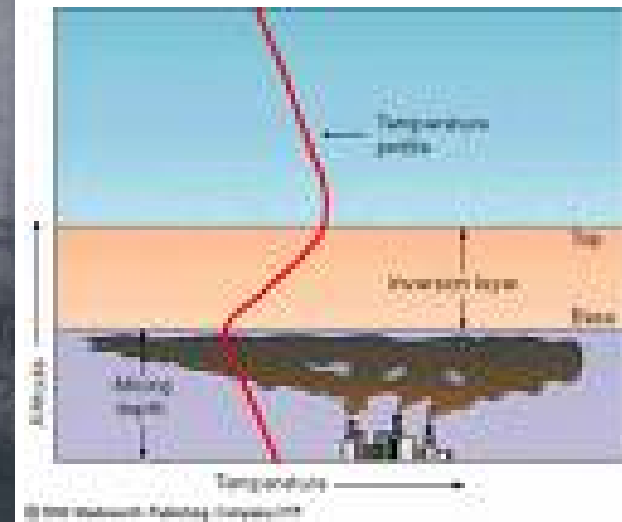
Es smog tipo Londra

Episodi di smog classico si verificano in condizioni di bassa insolazione, bassa velocità del vento e temperatura prossima a 0° C. Gli inquinanti caratteristici prodotti dalla combustione sono anidride solforosa e l'orario caratteristico è quello vicino all'alba.

Lo smog si forma per il ristagno dell'atmosfera delle particelle solide e dell'anidride solforosa prodotti dalla combustione a seguito di condizioni meteorologiche favorevoli all'instaurarsi dei fenomeni di inversione termica. Si ha il fenomeno dell'inversione termica quando la temperatura dell'aria diminuisce avvicinandosi al suolo oppure aumenta con la quota invece di diminuire.

...
The yellow fog that rubs its back upon the window-panes,
The yellow smoke that rubs its muzzle on the window-panes,

...
[T. S. Eliot]



Inquinamento secondario

smog fotochimico: particolare inquinamento dell'aria che si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione.

Con questo termine si indicano infatti una serie di inquinanti secondari generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce.



smog fotochimico dal caratteristico colore dovuto alla presenza del biossido di azoto (Seattle USA).



Smog

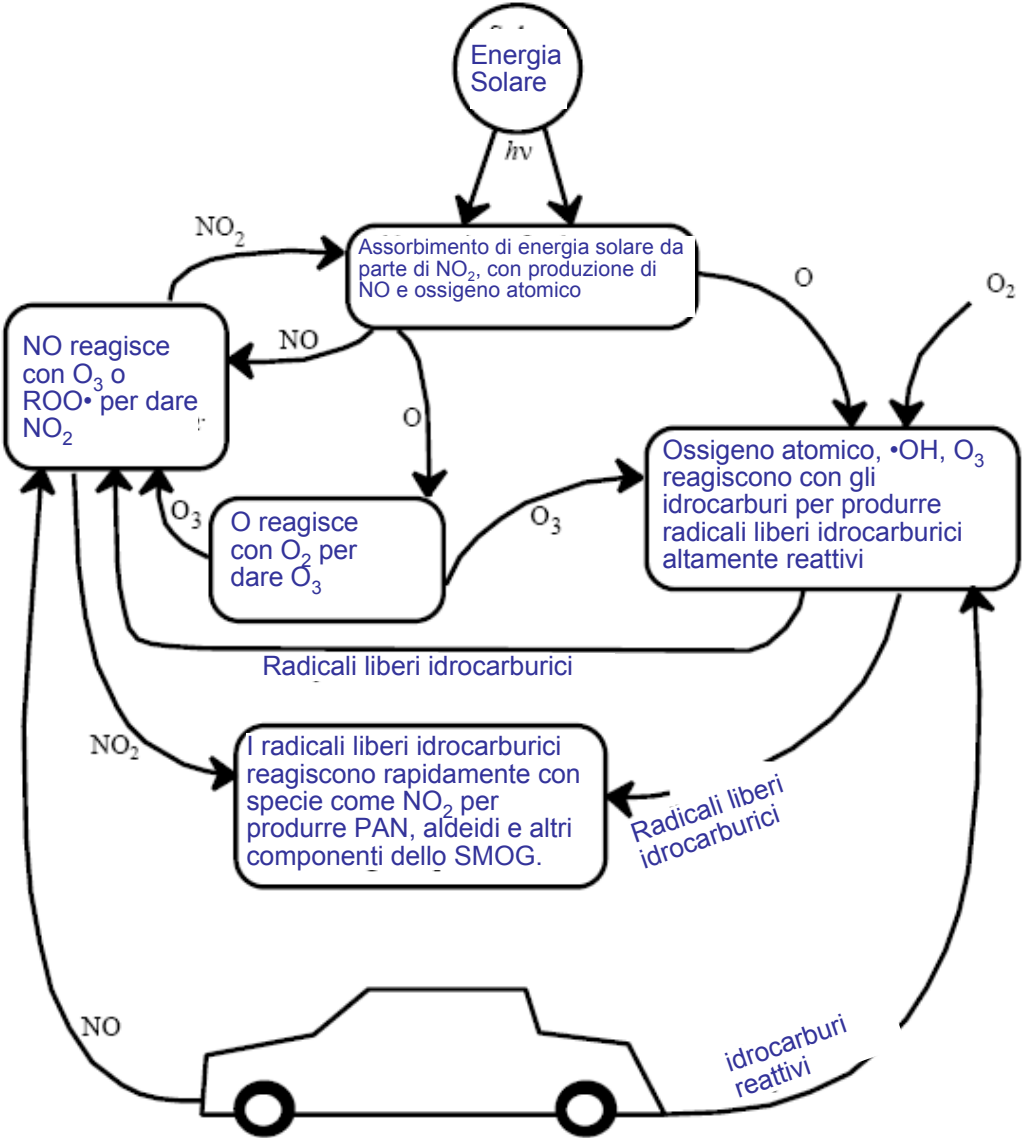
- L'inquinamento fotochimico (o **smog fotochimico** o ossidante) è un particolare tipo di inquinamento che si viene a creare in giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione.
- Gli ossidi di azoto e i composti organici volatili, emessi nell'atmosfera da molti processi, a lungo termine vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce ultravioletta presente nei raggi del sole; il tutto porta alla formazione di ozono, perossiacetil nitrato , perossibenzoil nitrato e centinaia di altre sostanze molto rare.
- Tali inquinanti secondari vengono indicati col nome collettivo di smog fotochimico perché sono generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce.
- Questo particolare smog si può facilmente individuare per il suo caratteristico colore che va dal giallo-arancio al marroncino, colorazione dovuta alla presenza nell'aria di grandi quantità di ossidi di azoto. 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 e salute

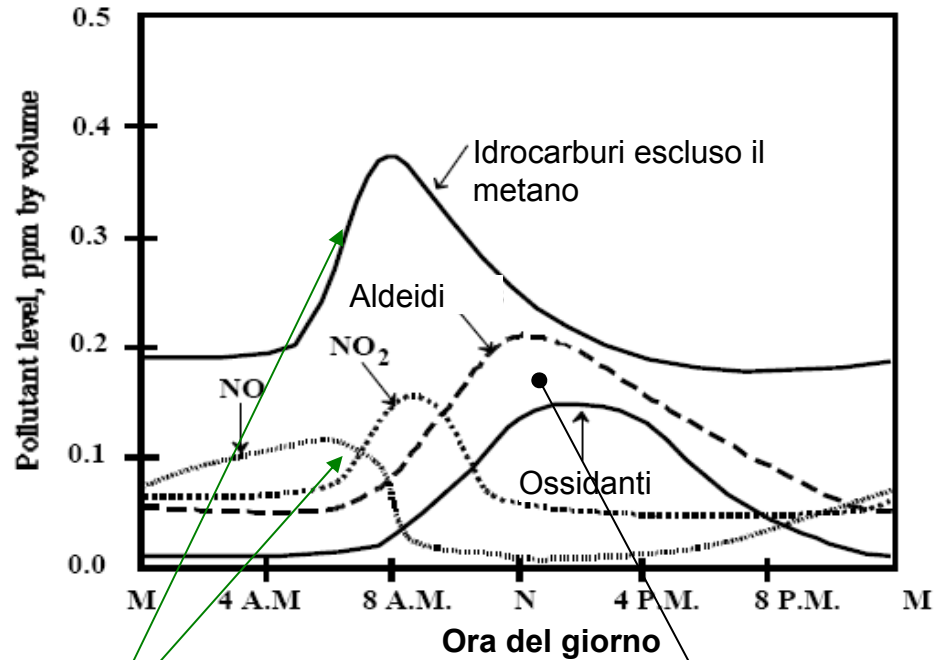
- irritazioni alla gola, tosse e senso di oppressione al petto;
- possibile riduzione di funzionalità e della performance polmonare rendendo più difficile il respiro
- aggravamento dell'asma: l'ozono rende le persone più sensibili agli allergeni
- aggravamento di malattie polmonari croniche come enfisema e bronchiti e riduzione della capacità di combattere infezioni batteriche.
- danneggiamento permanente dei polmoni : in particolare l'esposizione ripetuta allo smog fotochimico può danneggiare lo sviluppo polmonare dei bambini. Negli adulti può accelerare il declino naturale della funzionalità polmonare che avviene nel normale invecchiamento.
- un continuo ed assillante mal di testa.



Lo smog fotochimico è anche conseguenza del traffico veicolare



La tempistica dello smog fotochimico



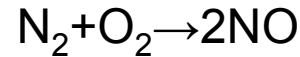
Traffico veicolare aumenta e produce NO e VOC

NO si trasforma in NO₂

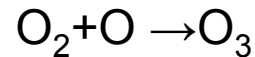
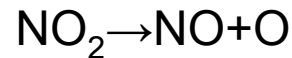
Composti organici ossidati e O₃ si producono grazie all'NO₂

Le reazioni chimiche

- Alle elevate temperature delle combustioni anche l'azoto, normalmente non reattivo, può reagire in una reazione molto endotermica. Questo avviene ad esempio nei motori a combustione interna.

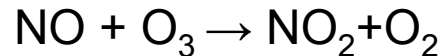


- Nell'aria NO è ossidato a NO₂, formando nell'insieme quello che è detto NO_x. La presenza di inquinanti accelera questa trasformazione. Sono gli NO_x che danno il colore giallo allo smog fotochimico.
- Nella troposfera si produce ozono grazie all'NO₂.



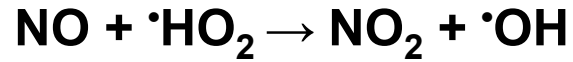
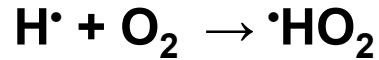
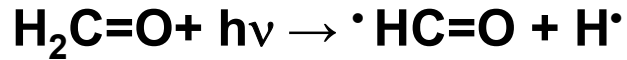
(nella stratosfera si produce ozono partendo dalla scissione omolitica di O₂, invece)

- Se nella troposfera c'è molto NO (traffico veicolare), questo però reagisce e tiene basso l'O₃:



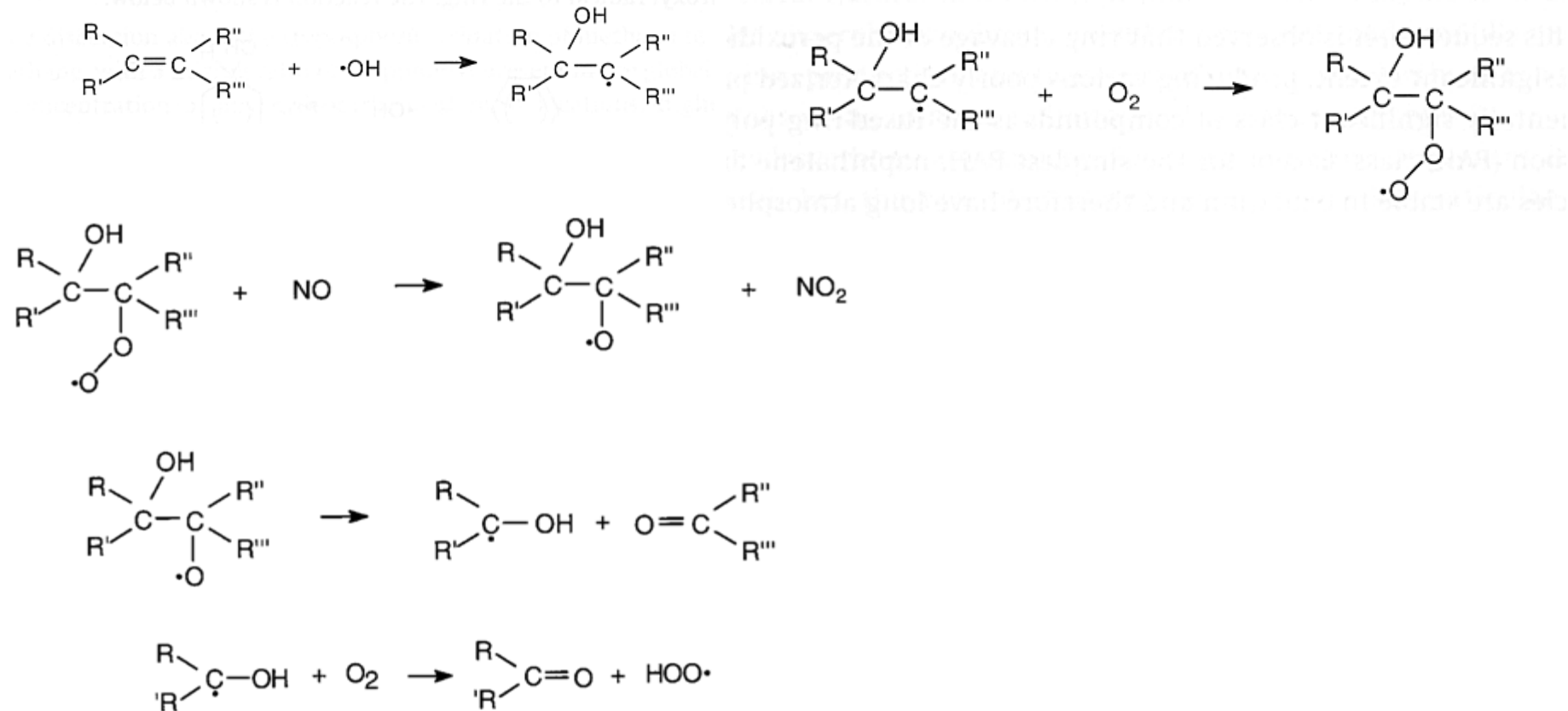
La somma delle tre reazioni si annulla. Non ci sarebbe aumento netto di ozono. Per la reazione dei COV nelle zone inquinate, si producono più radicali liberi (**per fotolisi**) che agiscono da catalizzatori. Dai COV si generano quindi prodotti organici ossidati tossici, NO₂ e radicali. Quando l'NO si è ridotto (dopo alcune ore) molto a causa dell'ossidazione da parte di radicali liberi ed altro, allora può crescere l'ozono (nelle ore calde a metà della giornata).

Reazioni dei COV

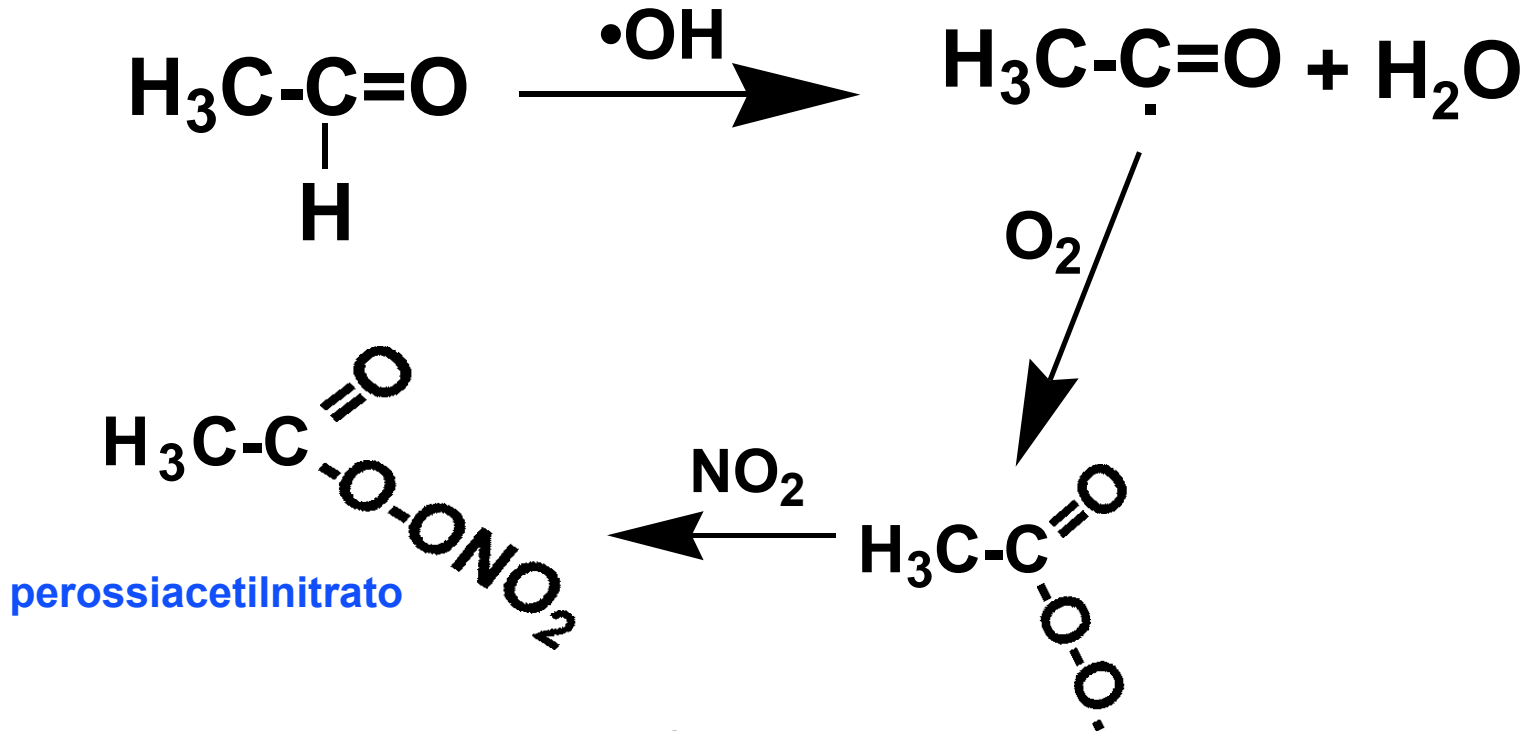


Che produce NO_2 che fa crescere O_3 .

$\cdot\text{OH}$ può attaccare i COV per fare formaldeide ed altre specie radicaliche

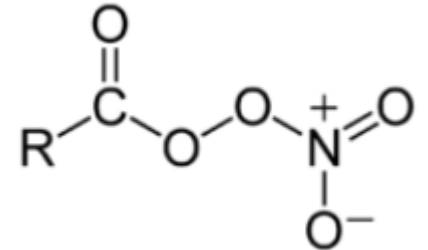


Si formano anche composti dell'azoto: i PAN



Perossiacilnitrati (PAN) sono forti irritanti e danneggiano le piante. Il membro più rappresentativo è il perossiacetilnitrato.

Si dissolvono facilmente in acqua e quindi possono essere allontanati dall'atmosfera.



Formula generica PAN