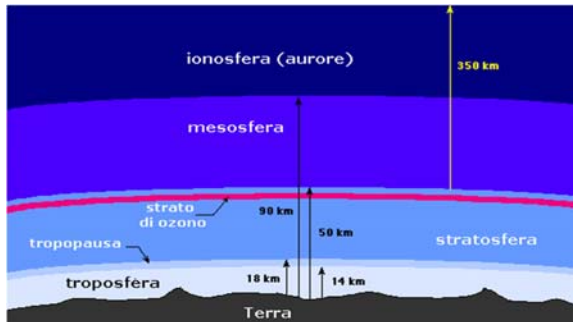


# Caratteristiche dell'atmosfera

**Atmosfera:** Involucro gassoso di varia composizione e natura, che circonda la Terra.

- ↪ Filtro protettivo (assorbimento raggi cosmici, radiazioni solari);
- ↪ trasmette radiazioni tra 300-2500 nm (vicino UV, visibile, vicino IR) e tra 0.01-40 m (onde radio);
- ↪ riassorbe gran parte delle radiazioni infrarosse dalla terra, stabilizzandone la temperatura;
- ↪ fonte di CO<sub>2</sub> per fotosintesi e di O<sub>2</sub> per respirazione;
- ↪ fonte di N<sub>2</sub> per batteri fissatori;
- ↪ mezzo di trasporto dell'acqua da mare a terraferma (agisce come condensatore di un distillatore ad energia solare);
- ↪ scarica di specie inquinanti



## Definizioni

**reservoir (serbatoio - bacino):** un dominio come l'atmosfera o la biosfera dove un inquinante può "risiedere" per un certo tempo.

**burden (carico):** la quantità di un inquinante specifico in un *reservoir*, espressa in teragrammi (Tg) =  $10^{12}$  g ( $10^6$  tonnellate). **flux (flusso):** la velocità di trasferimento di un inquinante da una sfera di dominio ad un'altra, in Tg/anno.

**residence time (tempo di residenza)** di un inquinante in un dato *reservoir*: se un *reservoir* contiene inizialmente un inquinante di massa  $M_i$  che si allontana ad una velocità  $R_i$ , governato da un'equazione di primo ordine del tipo:

$$R_i = -\frac{dm_i}{dt} = \beta_i M_i$$

il **tempo medio di residenza,  $t_i$**  è dato dall'equazione

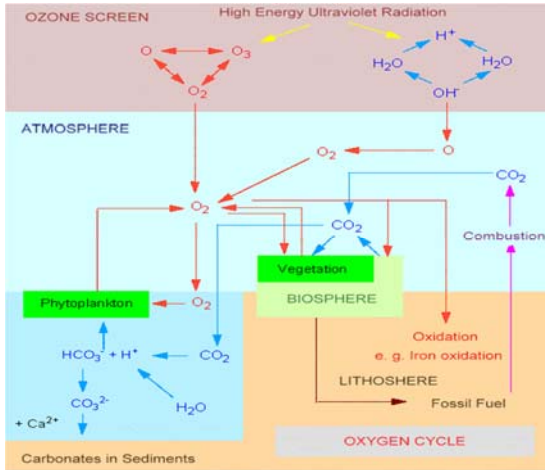
$$\tau_i = \frac{m_i}{R_i} = \frac{1}{\beta_i}$$

$\beta_i$  = costante per un *dato sistema*, **coefficiente netto di trasferimento per la rimozione** = somma dei coefficienti di trasferimento per la rimozione che coinvolgono tutti i maggiori processi di rimozione.

Se il *reservoir* è equilibrio secolare, o in uno stato stazionario, la velocità di produzione dell'inquinante  $P_i$  equivale alla velocità di rimozione:  $\frac{dm_i}{dt} = P_i - R_i = 0$

- Le attività umane possono cambiare la meteorologia (es. in scala meso – La città + 5°C rispetto all'ambiente circostante. Città "calde isole").
- La  $CO_2$  in città (da attività umane) può assorbire radiazione infrarosse (locale effetto "green house" – effetto serra). Controbilanciamento riflessione energia entrante da parte del materiale particellare

# Ciclo dell'ossigeno



Depositi geologici di ossidi ferrosi risalenti a circa 2 miliardi di anni fa sono la prima testimonianza della presenza dell'ossigeno sulla superficie della terra.

Molte rocce lo fissano e lo utilizzano nella loro formazione.

Da circa 20 milioni di anni atmosfera terrestre è costituita dal 20% di ossigeno (1/20 nell'aria, il resto è fissato nella formazione di carbonati da materia organica, in ossidi di ferro).

Il ciclo dell'ossigeno è molto complesso e coinvolge composti organici, inorganici,  $H_2O$ .

Molto ossigeno viene consumato nei processi di combustione.

# Ciclo dell'azoto

Elemento essenziale per la vita animale e vegetale (deve essere prima fissato da organismi specializzati o da processi chimici, naturali e artificiali).

In atmosfera:  $N_2 + O \xrightarrow{E, T} NO_x \xrightarrow{ox, idrat., solidif.} NO_3^-$

Nel suolo:  
- può essere fissato dalle radici di vegetali  
- decomposizione di materiale vegetale (batteri, lombrichi, funghi, ...)  $\longrightarrow NH_3 \xrightarrow{OX} NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$

Fonti Globali di Azoto Disponibile Biologicamente (Fissato)

## Sorgenti antropogeniche Rilascio annuale di azoto fissato (Tg)

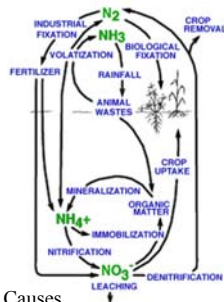
Fertilizzanti	80
Legumi ed altre piante	40
Combustibili fossili	20
Combustione biomassa	40
Prosciugamento terre umide	10
Disboscamenti	20

**Totale da sorgenti umane 210**

## Sorgenti naturali

Batteri del suolo, alghe, fulmini... 140

Peter M. Vitousek et al., "Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequences", *Issues in Ecology*, 1 (1997), pp. 4-6.



# Composizione dell'atmosfera

## Composizione (in volume percentuale)

1-3% di acqua sottoforma di vapore

### Componenti Principali:

**Azoto** (78.08 %)

**Ossigeno** (20.95 %)

### Componenti Secondari

argon (0.934 %)

biossido di carbonio (0.035 %)

### Componenti in tracce < 0.002%,:

Neon ( $1.818 \cdot 10^{-3}$  %) elio ( $5.24 \cdot 10^{-4}$  %)

kripton ( $1.14 \cdot 10^{-4}$  %) metano ( $1.6 \cdot 10^{-4}$  %)

N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, Xe, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO.

**La presenza di alti livelli di inquinamento può dare luogo in ambito locale a significative variazioni di composizione**

Gas in tracce  
in aria secca,  
% in volume

<i>Gas o specie</i>	<i>% in volume</i>	<i>Fonti principali</i>	<i>Processi di rimozione dall'atmosfera</i>
CH <sub>4</sub>	$1.6 \cdot 10^{-4}$	Biogenico	Fotochimico
CO	$\sim 1.2 \cdot 10^{-5}$	Fotochimico, antropogenico	Fotochimico
N <sub>2</sub> O	$3 \cdot 10^{-5}$	Biogenico	Fotochimico
NO <sub>x</sub>	$10^{-10} - 10^{-6}$	Fotochimico, fulmini, antropogenico	Fotochimico
HNO <sub>3</sub>	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotochimico	“Wash out”- precipitazioni
NH <sub>3</sub>	$10^{-8} - 10^{-7}$	Biogenico	Fotochimico, “wash out”- precipitazioni
H <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-5}$	Biogenico, fotochimico	Fotochimico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$10^{-8} - 10^{-6}$	Fotochimico	“Wash out”- precipitazioni
HO·	$10^{-13} - 10^{-10}$	Fotochimico	Fotochimico
HO <sub>2</sub> ·	$10^{-11} - 10^{-9}$	Fotochimico	Fotochimico
H <sub>2</sub> CO	$10^{-8} - 10^{-7}$	Fotochimico	Fotochimico
CS <sub>2</sub>	$10^{-9} - 10^{-8}$	Antropogenico, biogenico	Fotochimico
OCS	$10^{-8}$	Antropogenico, biogenico, fotochimico	Fotochimico
SO <sub>2</sub>	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	Antropogenico, fotochimico, vulcanico	Fotochimico
I <sub>2</sub>	0 - tracce	—	—
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	$2.8 \cdot 10^{-5}$	Antropogenico	Fotochimico
H <sub>3</sub> CCCl <sub>3</sub>	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	Antropogenico	Fotochimico

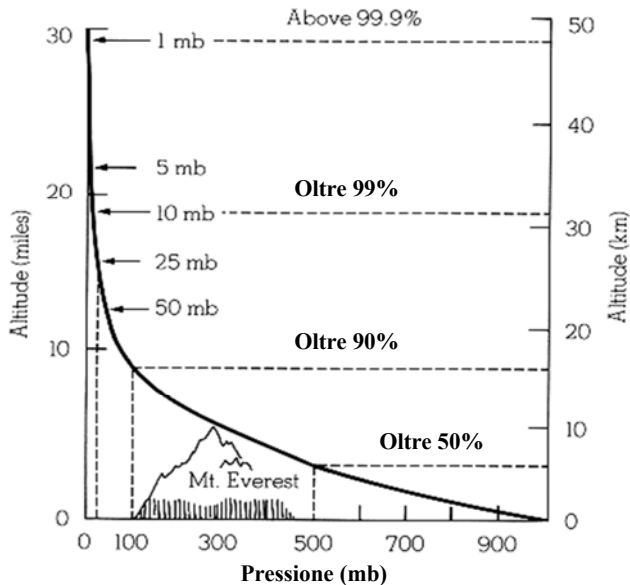
Gas in tracce  
in aria secca,  
% in volume

<i>Gas o specie</i>	<i>% in volume</i>	<i>Fonti principali</i>	<i>Processi di rimozione dall'atmosfera</i>
CH <sub>4</sub>	$1.6 \cdot 10^{-4}$	Biogenico	Fotochimico
CO	$\sim 1.2 \cdot 10^{-5}$	Fotochimico, antropogenico	Fotochimico
N <sub>2</sub> O	$3 \cdot 10^{-5}$	Biogenico	Fotochimico
NO <sub>x</sub>	$10^{-10} - 10^{-6}$	Fotochimico, fulmini, antropogenico	Fotochimico
HNO <sub>3</sub>	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotochimico	“Wash out”- precipitazioni
NH <sub>3</sub>	$10^{-8} - 10^{-7}$	Biogenico	Fotochimico, “wash out”- precipitazioni
H <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-5}$	Biogenico, fotochimico	Fotochimico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$10^{-8} - 10^{-6}$	Fotochimico	“Wash out”- precipitazioni
HO·	$10^{-13} - 10^{-10}$	Fotochimico	Fotochimico
HO <sub>2</sub> ·	$10^{-11} - 10^{-9}$	Fotochimico	Fotochimico
H <sub>2</sub> CO	$10^{-8} - 10^{-7}$	Fotochimico	Fotochimico
CS <sub>2</sub>	$10^{-9} - 10^{-8}$	Antropogenico, biogenico	Fotochimico
OCS	$10^{-8}$	Antropogenico, biogenico, fotochimico	Fotochimico
SO <sub>2</sub>	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	Antropogenico, fotochimico, vulcanico	Fotochimico
I <sub>2</sub>	0 - tracce	—	—
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	$2.8 \cdot 10^{-5}$	Antropogenico	Fotochimico
H <sub>3</sub> CCCl <sub>3</sub>	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	Antropogenico	Fotochimico

## Caratteristiche fisiche dell'atmosfera

Il 99.9 % della massa totale ( $5.14 \cdot 10^{15}$  t) dell'atmosfera si trova entro i 30 Km

Corrisponde ad  $1/10^6$  della massa della terra.





## Caratteristiche fisiche dell'atmosfera

P diminuisce ~ esponenzialmente con altitudine.

In assenza di mescolamento e ad un'ipotetica T costante:

$$P_h = P_0 \cdot e^{-Mgh/RT}$$

$P_0 = P$  a livello del mare;

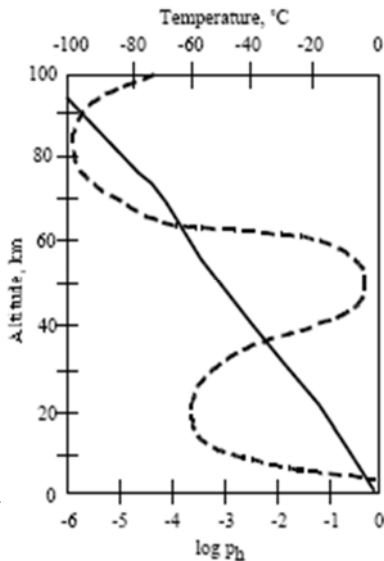
M = massa molare media dell'aria (28.97 g/mol nella troposfera);

$g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ; h = altitudine; R = cost. dei gas

$RT/Mg =$  scala dell'altezza (aumento in altitudine in cui P decresce di  $e^{-1}$ )

Densità diminuisce in modo esponenziale con l'altezza (legge dei gas e della gravità)

**Cammino libero medio:** distanza percorsa da specie reattiva prima di collidere con un reagente. Se a livello del mare è  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ , a 500 Km diventa  $1 \cdot 10^6 \text{ cm}$  (P molto inferiore).



# Stratificazione dell'atmosfera

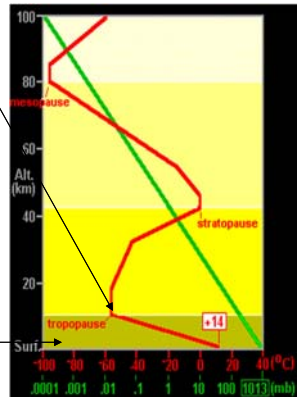
L'atmosfera è divisa in diversi strati sulla base della relazione tra temperatura/densità che risulta dalle interazioni tra processi fisici e fotochimici.

•**Tropopausa:** limite superiore della troposfera agisce da barriera che provoca la condensazione dell'acqua a ghiaccio impedendo la foto-dissociazione negli strati superiori.

•**Troposfera:** si estende dal livello del mare a 10-16 Km, caratterizzato da una distribuzione omogenea dei gas maggiori a causa di un costante rimescolamento. La temperatura diminuisce con l'allontanarsi dalla superficie radiante della terra. E' mediamente 15°C a livello del mare e -56°C nel limite superiore. La formazione delle nubi, evaporazione e precipitazioni comportano una disomogeneità nella distribuzione dell'acqua.

— Trend della **temperatura**

— Trend della **pressione**



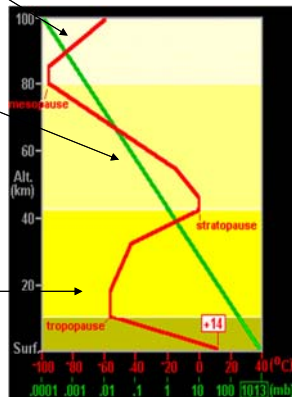
## Stratificazione dell'atmosfera

**Termosfera:** la parte superiore della mesosfera, il gas rarefatto può raggiungere a causa dell'elevata energia delle radiazioni solari incidenti (lunghezza d'onda inferiore 200 nm) temperature molto elevate.

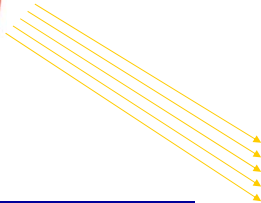
**Mesosfera:** immediatamente sopra la stratosfera, è caratterizzata dall'assenza di specie chimiche che assorbano grosse quantità di energia per cui si ha una forte diminuzione della temperatura ad una altezza di 85 km si registrano valori attorno  $-92^{\circ}\text{C}$ .

**Stratosfera:** si estende dalla tropopausa a circa 50Km di altezza. La T aumenta sino a un massimo di  $-2^{\circ}\text{C}$  per l'assorbimento di radiazioni ultraviolette da parte di  $\text{O}_3$  (fino a 10 ppm in volume).

— Trend della **temperatura**  
— Trend della **pressione**



## Bilanci di energia nell'atmosfera

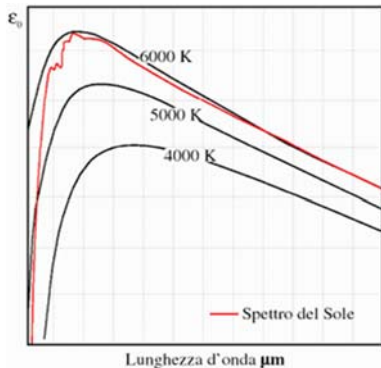


**1340 watts/m<sup>2</sup>** = flusso di energia solare  
(radiazione solare incidente), detto **costante  
solare**.



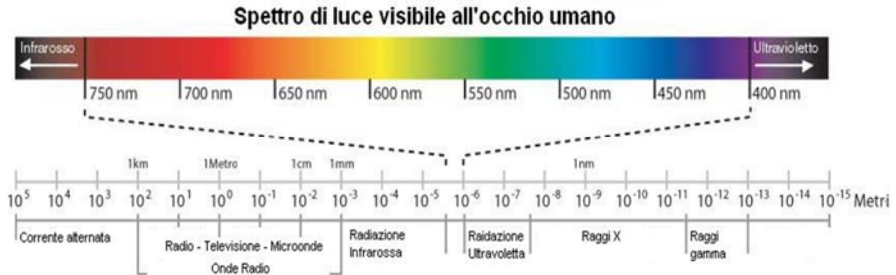
## Bilanci di energia nell'atmosfera

Legge di Wien "la lunghezza d'onda del massimo di emissione, diminuisce al crescere della temperatura, secondo la legge  $\lambda_{\max} T = 2880$  con  $\lambda$  in  $\mu\text{m}$  e  $T$  in  $^{\circ}\text{K}$ .



Spettro di emissione del Sole a confronto con quello del corpo nero.  
È possibile notare come la temperatura della luce solare si avvicini ai 6000K.

# Radiazione solare incidente sulla terra



$$E = h\nu$$

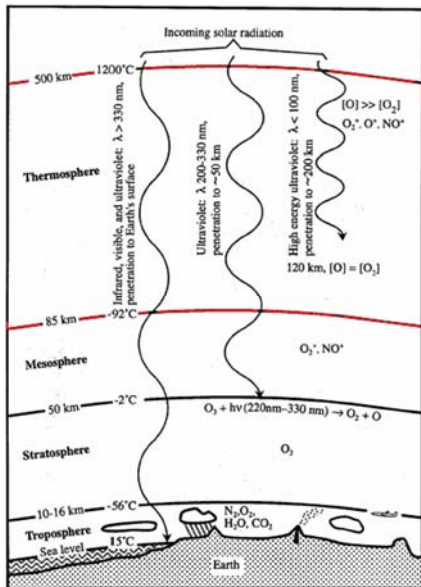
$$\nu = c/\lambda$$

$\lambda$  = è la lunghezza d'onda di un onda elettromagnetica

$c$  = velocità della luce =  $3 \times 10^8$  m/s

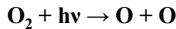
$\nu$  = frequenza dell'onda

## Radiazione solare incidente sulla terra



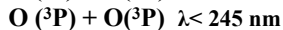
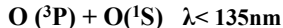
L'atmosfera ha un'azione protettiva nei confronti delle radiazioni più energetiche.

Nell'atmosfera superiore, rarefatta, l'ossigeno molecolare dissocia ad ossigeno atomico secondo la seguente reazione:



Legame O-O è forte (120 Kcal/mol) e per romperlo è necessaria radiazione UV.

Secondo dell'intensità della radiazione si ha la formazione di specie di Ossigeno atomico a diverso stato elettronico.



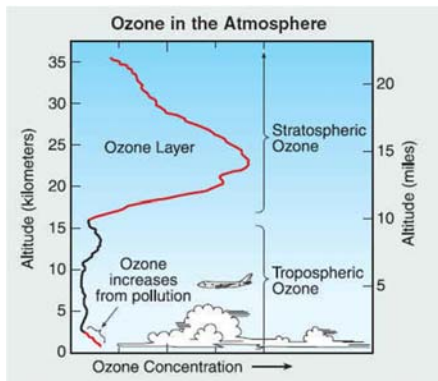
A queste altezze  $[\text{O}] \gg [\text{O}_2]$

**Aurora:** La ionizzazione per impatto elettronico con elettroni di Ossigeno e azoto porta alla formazione di specie eccitate che emettono radiazioni elettromagnetiche nel visibile.

# Radiazione solare incidente sulla terra

## Ozono Stratosferico

Viene prodotto per via fotochimica (ciclo di Chapman):



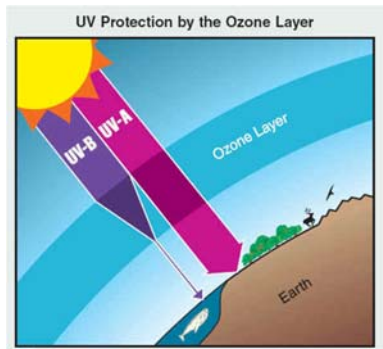
(M = N<sub>2</sub> opp. O<sub>2</sub>)

Massima concentrazione (90-95% del totale ) di ozono ~ 25-30 Km (10 ppm).



# Radiazione solare incidente sulla terra

## Ozono Stratosferico



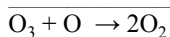
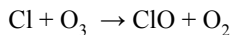
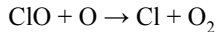
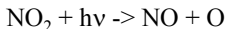
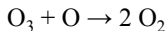
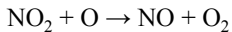
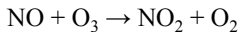
L'ozono ha una essenziale funzione protettiva (assorbe radiazioni UV 230-320 nm nella stratosfera).

La concentrazione di ozono in stratosfera è il risultato del bilanciamento fra reazioni di formazione e distruzione. Se non intervengono altri fattori, la quantità di ozono raggiunge quindi un cosiddetto stato stazionario soggetto a normali oscillazioni stagionali poichè regolato dalla quantità di luce e di ossigeno presente. Per effetto delle correnti stratosferiche l'ozono inoltre viene trasportato dalle regioni tropicali a quelle polari dove è quindi presente in quantità superiore.

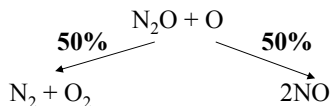
# Radiazione solare incidente sulla terra

## Ozono Stratosferico

**La reale concentrazione dell'ozono stratosferico deve tenere in considerazione altri cicli fotochimici: Ciclo dell'NO<sub>x</sub> e ciclo del ClO<sub>x</sub> presenti in piccole quantità ma capaci di modificare il bilancio dell'O<sub>3</sub>**



La principale fonte di NO in stratosfera è data dalla reazione di O(<sup>1</sup>D) con N<sub>2</sub>O di origine troposferico.

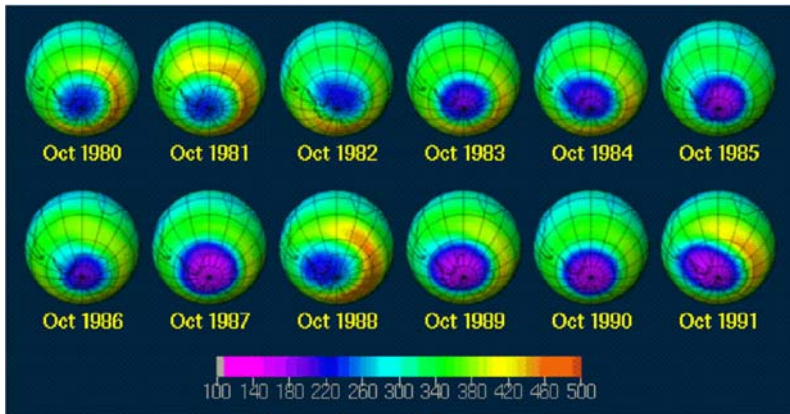


**Da un punto di vista cinetico questa seconda reazione è più veloce.**

## Il Buco dell'ozono

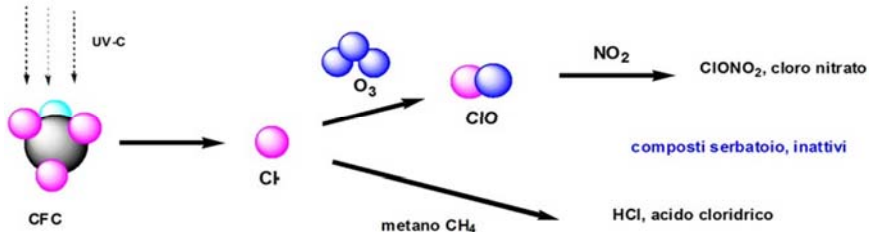
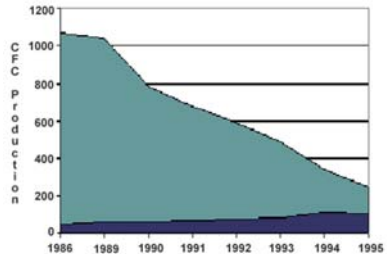
A partire dalla metà degli anni '70 è stata notata una progressiva e consistente diminuzione della quantità stratosferica di ozono misurata ogni mese di ottobre sopra l'Antartide.

La causa della formazione del "buco" dell'ozono è stata individuata nell'immissione in atmosfera di massicce quantità di composti di origine antropogenica, i clorofluorocarburi (CFC).



# Il Buco dell'ozono

I clorofluorocarburi sono composti chimici di origine sintetica composti da carbonio, cloro e fluoro, non tossici e chimicamente inerti. Proprio per queste ottime caratteristiche, il loro utilizzo è stato massiccio: sono stati impiegati come liquidi refrigeranti nei frigoriferi e nei condizionatori, come solventi, negli estintori, come isolanti termici, come propellenti, nella produzione di schiume espanse



Fortunatamente la maggior parte di cloro radicale formatosi dai CFC viene trasformata in stratosfera in acido cloridrico  $\text{HCl}$  e cloronitrato  $\text{ClONO}_2$ , composti innocui per l'ozono (molecole riserva).

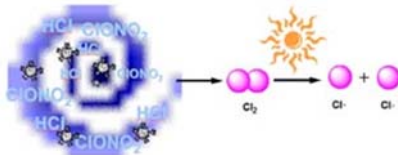
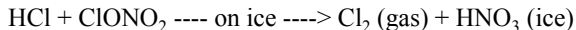
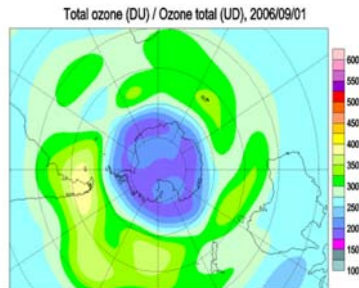
## Il Buco dell'ozono

I clorofluorocarburi provocano una diminuzione primaverile massiccia di ozono sull'Antartide.

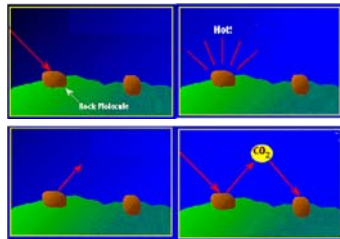
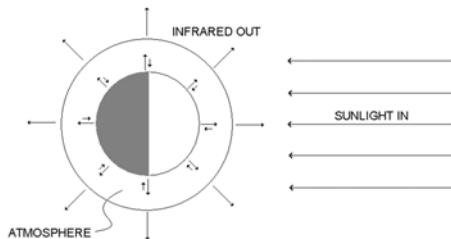
La causa risiede nelle particolari condizioni climatiche che si instaurano durante l'inverno: temperature bassissime e formazione di PSC (nubi stratosferiche polari) e vortici.

All'interno di queste nubi, viene promossa la formazione di grandi quantità di cloro molecolare gassoso che al primo sole primaverile si dissocia formando cloro monoatomico radicale ed innescando così la reazione di distruzione di quasi tutto l'ozono stratosferico sopra l'Antartide.

In tarda primavera le PSC scompaiono, i meccanismi di distruzione catalitica si arrestano ed il "buco" si richiude.



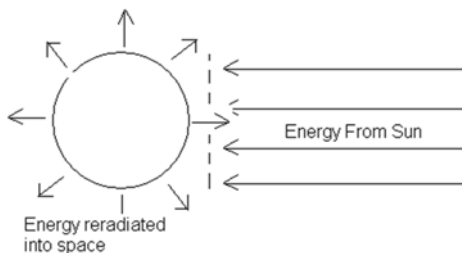
# Effetto Serra



L'atmosfera terrestre produce un **effetto serra naturale** di circa 34°C (se non ci fosse l'atmosfera la T media del pianeta sarebbe pari a -19°C).

Principale gas serra: **vapore d'acqua**, i cui livelli in atmosfera sono determinati dall'equilibrio naturale tra evaporazione e precipitazioni e non sono direttamente influenzati dalle attività umane.

## Bilanci di energia nell'atmosfera



La **legge di Stefan-Boltzmann**, che l'energia (per secondo) irradiata da un corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della sua temperatura

$$U = \sigma T^4$$

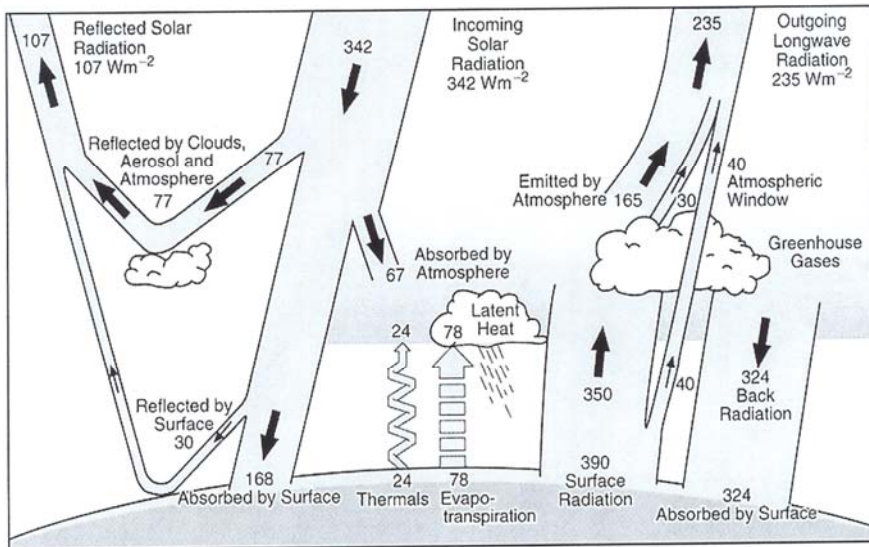
dove U è l'energia irradiata dall'unità di superficie nell'unità di tempo, T la temperatura assoluta espressa in Kelvin e  $\sigma$  è la costante di Stefan-Boltzmann che vale:  $5.66 \cdot 10^{-8} \text{ watt m}^{-2}\text{K}^{-4}$

La legge, in questo enunciato, è valida solo per corpi neri ideali.

$$\frac{S}{4} = \sigma T^4 \quad \mathbf{342 \text{ watts/m}^2 \text{ (in arrivo)}}$$

$$(1-A) \frac{S}{4} = \sigma T^4 \quad \mathbf{235 \text{ watts/m}^2 \text{ (assorbiti)}} \quad A = \text{Albedo planetario} - \text{Circa } 31\%$$

## Bilanci di energia nell'atmosfera



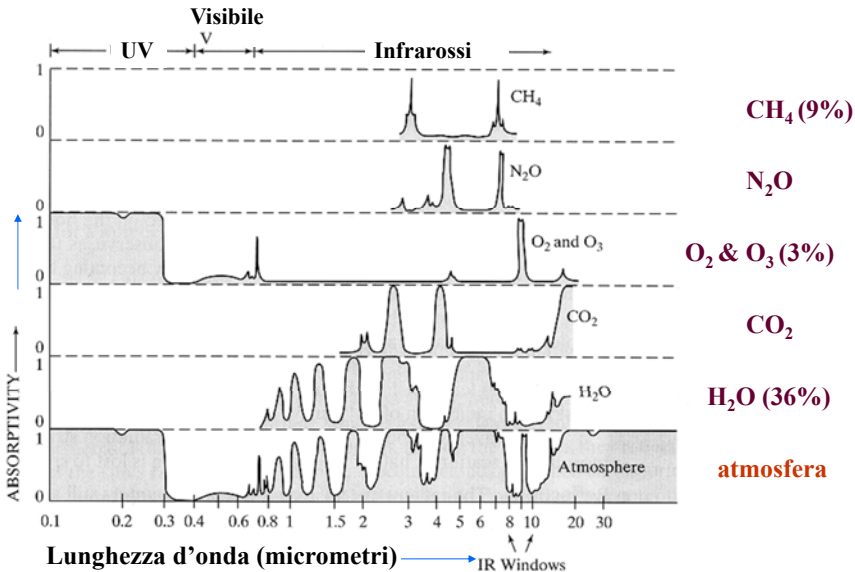


# Effetto Serra

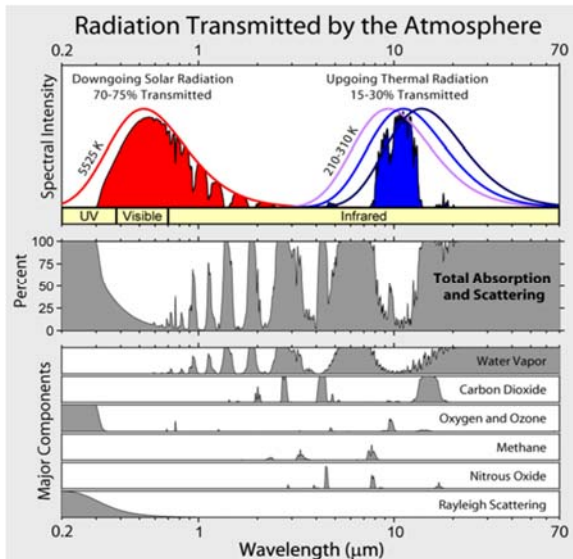
## Il meccanismo di base

- Consideriamo un semplice modello radiativo, senza convezione, evaporazione e condensazione
- La radiazione solare scalda la superficie, che a sua volta scalda l'atmosfera
- L'atmosfera emette verso l'alto e verso il basso
- Il flusso infrarosso verso l'alto deve essere bilanciato non soltanto dal flusso in entrata dal sole ma anche quello infrarosso verso la terra
- La temperatura superficiale deve salire fin quando riesce a produrre una radiazione termica che bilancia il flusso termico solare
- La temperatura dell'atmosfera diminuisce con l'altezza

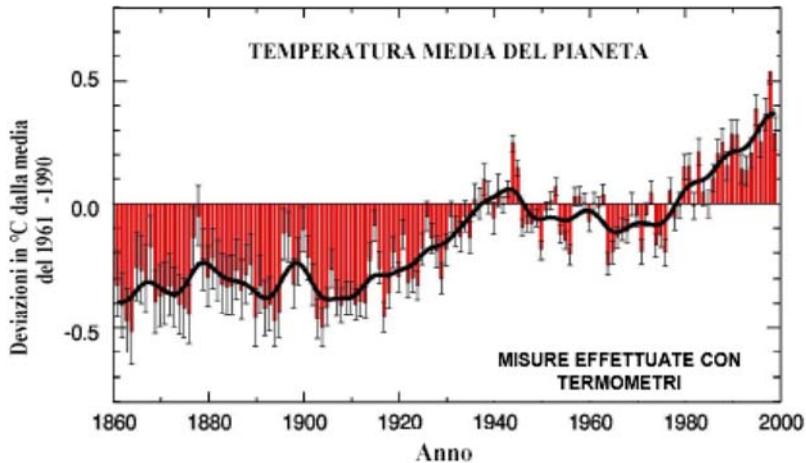
# Spettro di assorbimento dei gas atmosferici



# Radiation IN/OUT

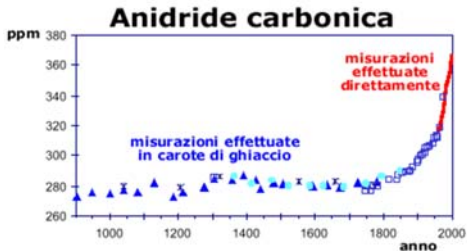


# Riscaldamento Globale

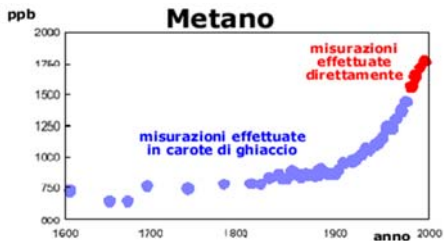


# Riscaldamento Globale

Dall'inizio della Rivoluzione Industriale, la concentrazione atmosferica dell'anidride carbonica è aumentata del 30% circa, la concentrazione del gas metano è più che raddoppiata.



Secondo il Segretariato delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici – UNFCCC **I combustibili fossili sono responsabili in misura del 96,7%** delle emissioni dei gas serra (95% CO<sub>2</sub> e 20% CH<sub>4</sub>) di cui il 39,1% dovuti alla produzione di energia elettrica e il 26,7% dovuti ai trasporti.



## Gas serra

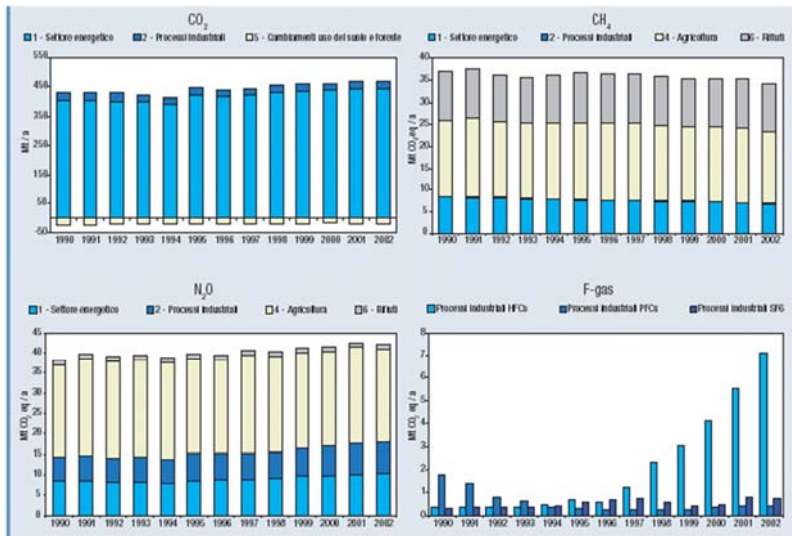
Le emissioni antropiche di gas serra vengono valutate in termini di CO<sub>2</sub>-equivalente secondo i coefficienti di conversione di seguito elencati

<b>Gas serra</b>	<b>GWP, <u>Global Warming Potential</u></b>
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> )	1
Metano (CH <sub>4</sub> )	21
Protossido di azoto (N <sub>2</sub> O)	310
Idrofluorocarburi (HFC)	140 - 11.700 (in media 1.600)
Perfluorocarburi (PFC)	6.500 - 9.200 (in media 7.000)
Esafluoruro di zolfo (SF <sub>6</sub> )	23.900

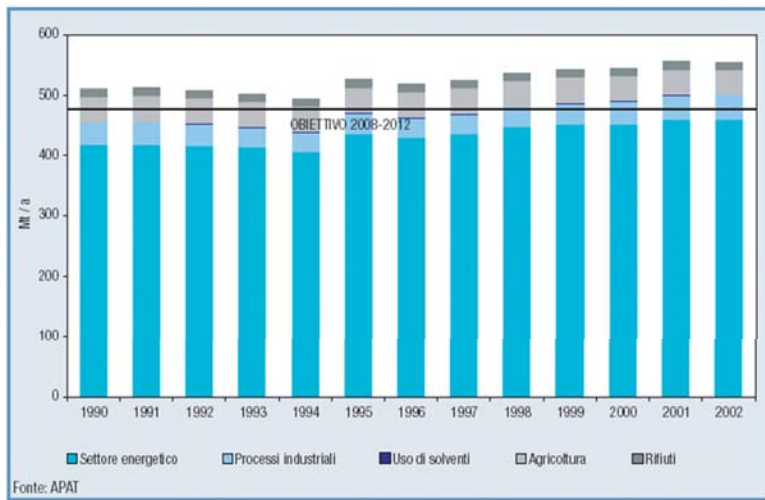
I sei gas serra sopra elencati sono quelli presi in considerazione dal **Protocollo di Kyoto** (1997). Paesi industrializzati si sono impegnati a ridurre entro il 2008-2012 le loro emissioni annue complessive del 5,2% rispetto ai livelli del 1990.

Gli obiettivi per i singoli Paesi sono differenziati: Russia, Ucraina e Nuova Zelanda 0%; Canada, Ungheria, Polonia e Giappone -6%; Usa -7%; Unione Europea -8%.

## Emissioni nazionali settoriali di gas serra

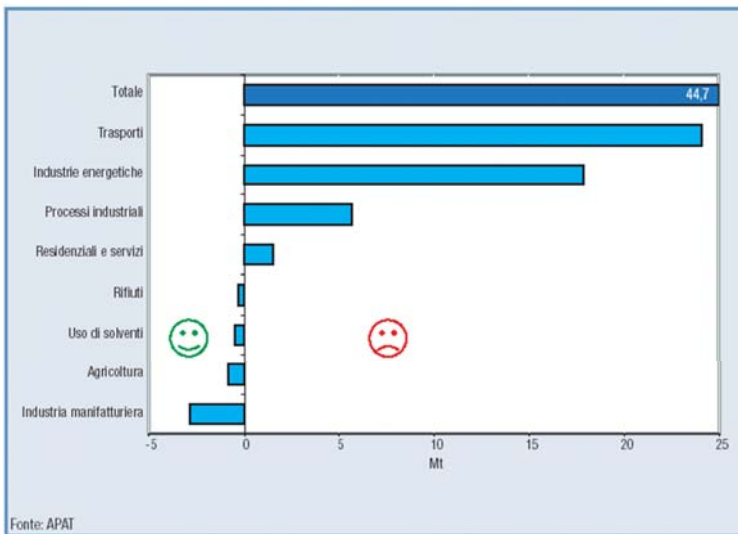


## Emissioni nazionali complessive di gas serra





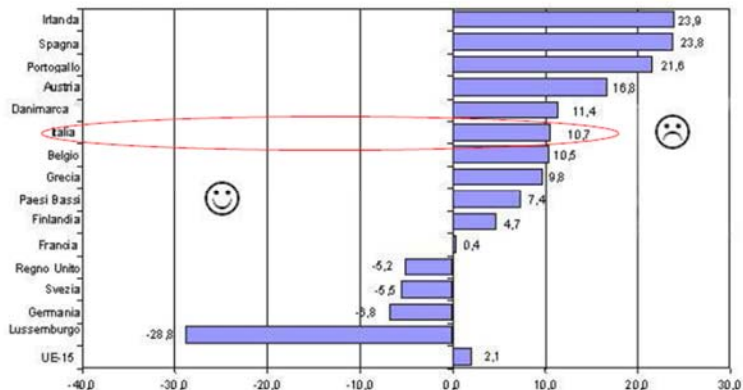
## Variazioni delle emissioni nazionali di gas serra per settore (dal 1990 al 2002)



Fonte: APAT

Fonte APAT 2004

Indicatore della distanza rispetto al traguardo (DTI) per gli Stati membri dell'Ue nel 2001 (obiettivi del protocollo di Kyoto e di ripartizione degli oneri dell'Ue)



# Processi chimici in atmosfera

Composti organici ed inorganici

**Materiale  
particellato**



**Molecole allo stato  
gassoso**

**Processi di condensazione**

**Reazioni chimiche (fotochimiche)**

**Adsorbimento**

**Ossidazione-riduzione**

**Rimozione attraverso precipitazioni secche e umide**

# Modalità di trasferimento di energia nell'atmosfera

## **Conduzione:**

scambio di calore per interazione di atomi o molecole adiacenti senza movimento di materia.

## **Convezione:**

meccanismo di propagazione del calore che coinvolge movimento dell'intera massa d'aria (calda o fredda).

## **Irraggiamento:**

emissione di radiazione elettromagnetica nella regione IR dello spettro. È l'unico modo con cui l'energia viene trasmessa nel vuoto.

## Trasferimento di massa

**Tempo:** variazioni a breve termine nello stato dell'atmosfera.

Dipende da 7 fattori principali, strettamente legati tra loro:

- temperatura, nuvole, venti, umidità, visibilità orizzontale (nebbia, ecc.), tipo e quantità di precipitazioni, pressione atmosferica.

L'**acqua** ha un peso enorme nel trasferimento di massa ed energia  
(cicli di evaporazione/condensazione).

$$\text{Umidità relativa (\%)} = \frac{\text{quantità di vapore acqueo in aria}}{\text{max quantità che aria può contenere ad una data T}}$$

Per condensare, diventando pioggia o neve, l'aria deve raffreddarsi sotto il punto di rugiada e devono essere presenti **nuclei di condensazione** (sostanze igroscopiche come sali, goccioline di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , materia organica).

Le **nuvole** si formano quando condensa il vapore acqueo per raffreddamento adiabatico. Sono importanti perché assorbono e riflettono radiazioni. Sono influenzate dalla presenza di  $\text{SO}_2$  e  $\text{HCl}$ .

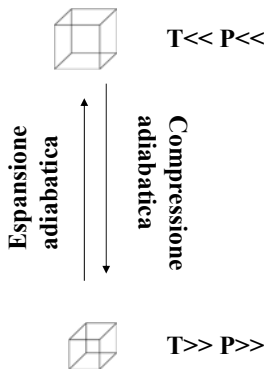
# Masse d'aria

I gas si muovono da regioni ad alta pressione atmosferica verso regioni a bassa pressione.

L'espansione (adiabatica) provoca raffreddamento, mentre la compressione provoca innalzamento della temperatura.

Le masse d'aria sono caratterizzata da distribuzione orizzontalmente omogenea, temperatura e contenuto di vapore acqueo costante, in dipendenza dalla natura della superficie su cui si formano.

**I fronti** hanno origine allorché si ha l'incontro di due masse d'aria di origine diversa. Poiché le masse d'aria non si mescolano, a meno che non siano simili per temperatura e per contenuto di umidità, avviene la formazione di una frontiera o fronte (perturbazione).



# Processi chimici in atmosfera

Composti organici ed inorganici

**Materiale  
particellato**



**Molecole allo stato  
gassoso**

**Processi di condensazione**

**Reazioni chimiche (fotochimiche)**

**Adsorbimento**

**Ossidazione-riduzione**

**Rimozione attraverso precipitazioni secche e umide**

# Gas inorganici in atmosfera

L'aria che respiriamo può essere contaminata da sostanze inquinanti provenienti da industrie, veicoli, centrali elettriche e molte altre fonti.

Questi inquinanti rappresentano un grosso problema per gli effetti dannosi che possono avere nei confronti della salute o dell'ambiente in cui viviamo. Il loro impatto dipende da vari fattori, come ad esempio la quantità di inquinante dell'aria al quale si è esposti, la durata dell'esposizione e la pericolosità dell'inquinante stesso.

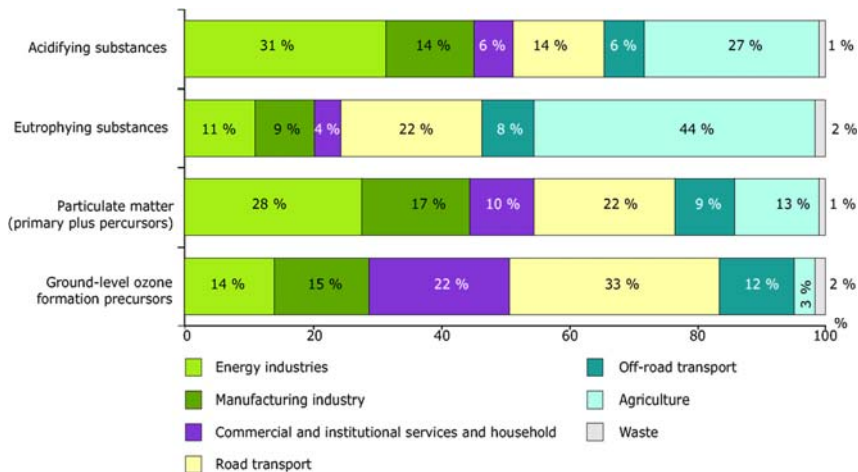
Gli effetti sulla salute possono essere di piccola entità e reversibili (come un'irritazione agli occhi) oppure debilitanti (come un aggravamento dell'asma) o anche fatali (come il cancro).

**CO, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>** sono quelli presenti in maggiore quantità

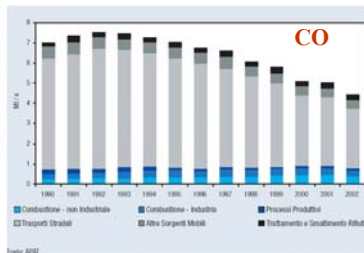
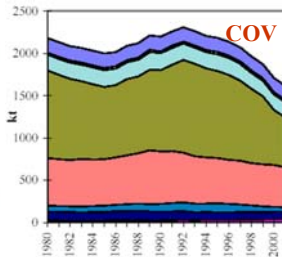
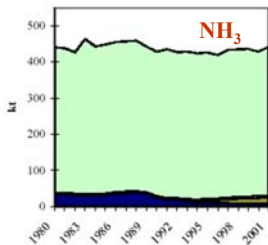
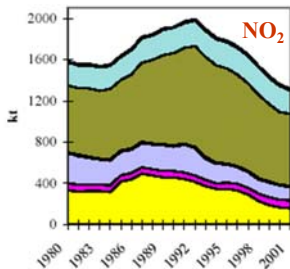
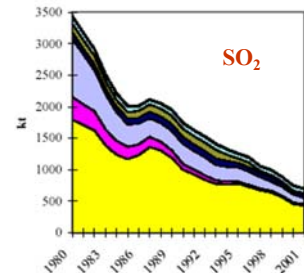
**Altri gas inorganici:** NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub>, HCl, HF.



## Impatti delle emissioni in atmosfera per macrosettore Europa



## Emissioni nazionali per macrosettore (Kt)



- Trattamento e Smaltimento Rifiuti
- Altre Sorgenti Mobili
- Trasporti Stradali
- Processi Produttivi
- Combustione - Industria
- Combustione - Non industriale
- Combustione - Energia e industria di trasformazione
- Altre Sorgenti di Emissioni ed Assorbimenti
- Agricoltura
- Trattamento e Smaltimento Rifiuti
- Trasporti Stradali
- Processi Produttivi

Fonte APAT 2004

Fonte APAT

## PRINCIPALI SORGENTI EMISSIVE DI INQUINANTI ATMOSFERICI (Lombardia, Italia, Unione Europea)

Macrosettori	SO <sub>x</sub>			NO <sub>x</sub>			NMCOV			CH <sub>4</sub>			CO			CO <sub>2</sub>			N <sub>2</sub> O			NH <sub>3</sub>		
	L	I	UE	L	I	UE	L	I	UE	L	I	UE	L	I	UE	L	I	UE	L	I	UE	L	I	UE
1. Produzione energia	58	63	52	12	18	18	-	-	-	-	-	-	-	1	-	22	30	26	16	5	4	-	-	-
2. Combustioni ind.	25	17	25	21	9	11	1	-	-	-	-	-	5	6	6	24	20	22	13	2	2	-	-	-
3. Combustioni civili	7	3	6	7	4	4	3	2	3	1	1	1	12	6	10	25	15	18	16	5	2	-	-	-
4. Processi produttivi	4	7	4	1	1	2	7	4	6	-	1	-	8	3	5	-	5	5	-	17	24	2	2	3
5. Estr./distr. comb. fossile	-	-	-	-	-	1	3	4	6	11	14	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6. Uso di solventi	-	-	-	-	-	-	46	23	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7. Trasporto su strada	4	8	4	49	51	51	31	47	34	1	2	1	66	72	65	25	23	18	14	6	2	2	2	-
8. Altre sorgenti mobili	2	1	3	8	16	12	1	10	3	-	-	4	1	7	3	1	4	-	4	3	-	-	-	-
9. Smaltimento rifiuti	-	-	1	-	1	1	-	1	1	38	34	24	-	5	6	1	-	1	1	-	1	-	3	1
10. Agricoltura	-	-	-	-	-	-	-	-	4	47	45	34	2	-	1	-	-	1	36	57	33	96	92	95
11. Natura	-	1	5	1	-	-	8	8	17	1	2	24	6	-	3	-	2	6	1	4	32	-	-	2

Fonti: Environmental European Agency, 2000; ANPA, 2000; Invent. Emiss. in Atmosfera Lombardia, 1997

## Emissioni di inquinanti nella Provincia di Bologna (in Kg/anno)

	<b>CIVILI</b>	<b>PRODUTTIVI</b>	<b>FONTI MOBILI</b>	<b>TOTALI</b>
<b>COV</b>	2.587.176 <b>11,77 %</b>	5.274.756 <b>23,99 %</b>	14.121.187 <b>64,24 %</b>	<b>21.983.119</b>
<b>CO</b>	915.366 <b>0,89 %</b>	10.335.224 <b>9,96 %</b>	92.486.210 <b>89,15 %</b>	<b>103.736.800</b>
<b>NO<sub>x</sub></b>	2.150.995 <b>6,78 %</b>	12.318.178 <b>38,83 %</b>	17.254.816 <b>54,39 %</b>	<b>31.723.989</b>
<b>SO<sub>x</sub></b>	3.434.253 <b>27,98 %</b>	7.227.596 <b>58,88 %</b>	1.612.997 <b>13,14 %</b>	<b>12.274.846</b>
<b>PTS</b>	152.518 <b>2,42 %</b>	4.171.398 <b>66,16 %</b>	1.981.243 <b>31,42 %</b>	<b>6.305.159</b>

(Fonte: Provincia di Bologna - Assessorato all'Ambiente – “Valutazione preliminare della qualità dell'aria dell'area metropolitana bolognese” - Anno 1999 - Giugno 2000).

# Livelli standard di qualità dell'aria

## Valori limite e soglia di attenzione ed allarme

	SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	PM10 (µg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	CO (mg/m <sup>3</sup> )	O <sub>3</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
Valore limite	125 Media 24 h	50 Media 24 h	200 Max oraria	10 Max 8h	-
Soglia di attenzione					180 Max oraria
Soglia di allarme	400 Per 3 h		400 Per 3 h		240 Max oraria

D. M. 60/2002

D. Lg. 183/2004,

## Processi Fotochimici

Lo studio di reazioni fotochimiche presenta molte difficoltà, sia nell'ambiente sia nelle simulazioni di laboratorio. Le quantità coinvolte sono molto basse.

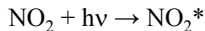
**Reazioni fotochimiche** → reazioni catalizzate dalla luce (radiazioni elettromagnetiche solari ad alta energia, in particolare UV) che non avverrebbero altrimenti nelle comuni condizioni di T e P atmosferiche.

Anche in assenza un catalizzatore chimico, avvengono a T molto inferiori rispetto a quelle che altrimenti sarebbero necessarie.

Svolgono un ruolo assai importante nel determinare la natura e il destino ultimo delle specie chimiche nell'atmosfera.

Il biossido di azoto,  $\text{NO}_2$ , è una delle specie più attive fotochimicamente riscontrabili in un'atmosfera inquinata ed è un partecipante essenziale nel processo di formazione di smog.

Può assorbire la luce di energia  $h\nu$ , producendo una **molecola elettronicamente eccitata** (indicata con \*):

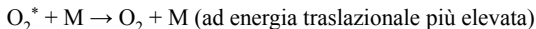


- molecole eccitate
- radicali liberi
- ioni

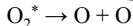
tre specie reattive ed instabili  
coinvolte enormemente nei processi  
chimici atmosferici

## Processi di cessione di energia da parte di molecole eccitate

- Cessione di E ad altra molecola o atomo (M) per **quenching fisico** e seguente dissipazione di E sotto forma di calore:

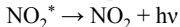


- **Dissociazione** della molecola eccitata (produce gran parte di  $\text{O}_2$  atomico nell'atmosfera superiore):

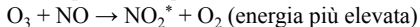


- **Reazione diretta** con altre specie  $\text{O}_2^* + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$

- **Luminescenza** (perdita di energia per emissione di radiazione elettromagnetica)



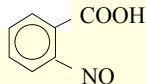
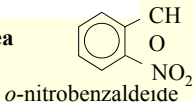
Si parla di **chemiluminescenza** quando le specie eccitate si formano da una reazione chimica. Es:



- **Trasferimento di energia intermolecolare**  $\text{O}_2^* + \text{Na} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Na}^*$

- **Trasferimento di energia intramolecolare**  $\text{XY}^* \rightarrow \text{XY}^\dagger$  ( $a \neq$  stato di eccitazione)

- **Isomerizzazione spontanea**

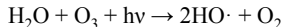


- **Fotoionizzazione** attraverso perdita di un elettrone  $\text{N}_2^* \rightarrow \text{N}_2^+ + e^-$

## Radicale ·OH nell'atmosfera

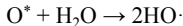
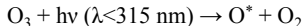
Radicale idrossilico, HO·, è il più importante intermedio di reazione dei processi chimici in atmosfera. Si forma attraverso diversi meccanismi.

In stratosfera:



In troposfera tale fotolisi avviene grazie ad una banda molto stretta di lunghezze d'onda centrata a 300nm (finestra di luce che riesce ad attraversare la stratosfera) che eccita l'ozono (troposferico)

Nella troposfera relativamente non inquinata per fotolisi dell'ozono:



A causa della sua elevata reattività la concentrazione in troposfera di HO· è molto bassa. (0.1ppt)

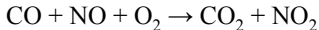
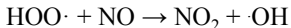
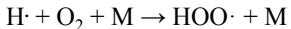
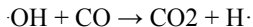
Poiché la sua esistenza è legata all'attività solare la sua concentrazione mostra un ciclo giornaliero.

HO· non reagisce con i principali ioni in atmosfera (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O) ma solo con i componenti in tracce trasformandoli spesso in prodotti solubili in acqua.

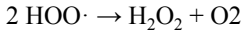


## Radicale $\cdot\text{OH}$ nell'atmosfera

In termini quantitativi reagisce soprattutto con il CO (OH recycling)

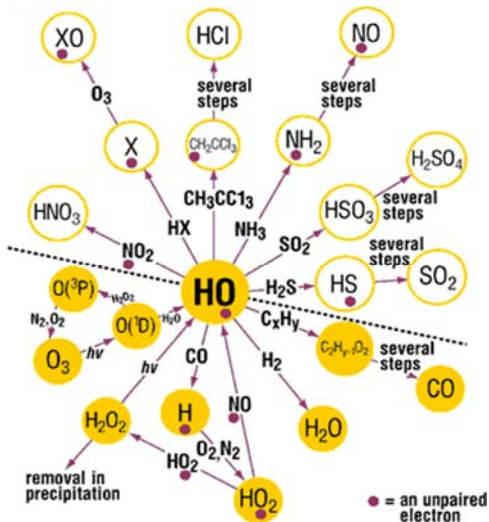


Se NO ha basse concentrazioni si può formare acqua ossigenata.



Anche  $\cdot\text{NO}_2$  prodotto è un partner di reazione importante del radicale ossidrilico che porta alla formazione di acido nitrico

## Reazioni del radicale OH· con altre specie chimiche nella troposfera



Processi coinvolti nel controllo della concentrazione dei reagenti e prodotti associati alle reazioni con HO·

○ Riserve di specie atmosferiche

Processi largamente coinvolti nel controllo della concentrazione di HO· Nella troposfera

# CO



Un primo inquinante da considerare con attenzione è l'ossido di carbonio per le sue caratteristiche di velenosità.

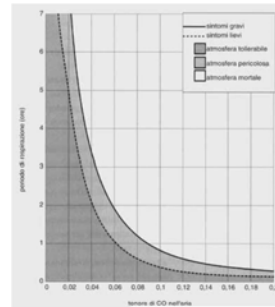
**L'ossido di carbonio (CO) o monossido di carbonio** è un gas incolore, inodore, infiammabile, e molto tossico.

Gli effetti sull'ambiente sono da considerarsi trascurabili, mentre gli effetti sull'uomo sono particolarmente pericolosi. La sua pericolosità è dovuta alla formazione con l'emoglobina del sangue di un composto fisiologicamente inattivo, la **carbossiemoglobina**, che impedisce l'ossigenazione dei tessuti.

A basse concentrazioni provoca emicranie, debolezza diffusa, giramenti di testa; a concentrazioni maggiori può provocare esiti letali.



Gruppo eme



# CO

Le principali emissioni naturali sono dovute agli incendi delle foreste, alle eruzioni dei vulcani, alle emissioni da oceani e paludi e all'ossidazione del metano ad opera del  $\text{OH}\cdot$  e degli idrocarburi in genere emessi naturalmente in atmosfera (es la degradazione della clorofilla nei mesi autunnali libera ~ 20% del carico annuale di CO).

La fonte principale di emissione da parte dell'uomo è costituita **dall'utilizzo dei combustibili fossili** per i motori a scoppio degli autoveicoli e per le attività industriali (soprattutto impianti siderurgici e raffinerie di petrolio).

Nei motori a scoppio, l'utilizzo di miscela povera o di marmitte catalitiche limita le emissioni ( $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ )

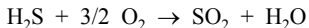
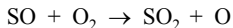
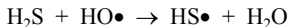


## Composti dello zolfo

Sono soprattutto d'origine antropica per ossidazione dello zolfo nel corso dei processi di combustione delle sostanze che contengono questo elemento (combustione di petrolio e carbone) ed in minor misura naturale: spray marino, decadimento biologico di materiale organico, eruzioni vulcaniche ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

### Acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ )

E' rapidamente ossidato ad  $\text{SO}_2$



## Ossidi di zolfo (SO<sub>2</sub> , SO<sub>3</sub>)

Normalmente gli ossidi di zolfo presenti in atmosfera sono l'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) e l'anidride solforica (SO<sub>3</sub>); questi composti vengono anche indicati con il termine comune SO<sub>x</sub>.

**SO<sub>2</sub>** - è un gas incolore, irritante molto solubile in acqua e dall'odore pungente.

**SO<sub>3</sub>** - è prodotto soprattutto dall'ossidazione dell'anidride solforosa. Reagisce con l'acqua, sia liquida che allo stato di vapore, originando rapidamente l'acido solforico. Responsabile in gran parte del fenomeno delle **piogge acide**.

Dato che la reazione di ossidazione che conduce alla formazione dell'anidride solforica è molto lenta, e data la reattività di questo composto con l'acqua, in genere la concentrazione del triossido di zolfo varia fra l'1 e il 5% della concentrazione del biossido di zolfo (che viene considerato l'inquinante di riferimento).

Le reazioni che coinvolgono gli ossidi di zolfo sono influenzati da T, umidità, intensità della luce, trasporto atmosferico e caratteristiche della superficie della particelle.

## Reazioni del biossido di zolfo in atmosfera

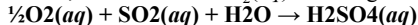
Principale reazione di ossidazione di SO<sub>2</sub> in fase gassosa:



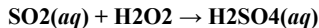
Eccetto in atmosfere relativamente secche, SO<sub>2</sub> è probabilmente ossidato all'interno di goccioline d'acqua, seguendo un percorso complesso: trasporto in fase acquosa di SO<sub>2</sub> e dell'ossidante, idrolisi ed ionizzazione di SO<sub>2</sub> e ossidazione da parte di un agente quale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH·, O<sub>3</sub>.



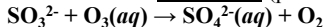
In assenza di specie catalitiche, la reazione con O<sub>2</sub>(aq) non è significativa:



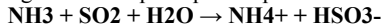
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è un'importante agente ossidante:



Con ozono reagisce velocemente lo ione solfito (più lentamente HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>2</sub>):



L'ossidazione di SO<sub>2</sub> nelle goccioline è più rapida in presenza di NH<sub>3</sub>:



Alcuni ioni disciolti (Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) possono catalizzare l'ossidazione di SO<sub>2</sub>

# Composti dell'AZOTO

Pur essendo presenti in atmosfera diverse specie di Azoto per quanto riguarda l'inquinamento dell'aria si fa quasi esclusivamente riferimento al termine NO<sub>x</sub> che sta ad indicare la somma pesata del monossido di azoto (NO) e del biossido di azoto (NO<sub>2</sub>).

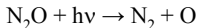
## Ossidi di azoto in atmosfera



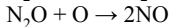
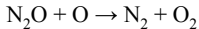
### Protossido di azoto

**N<sub>2</sub>O** (anestetico, usato nelle bombolette) ~ 0.3 ppm in atm. non inquinata  
Reagisce prevalentemente nella stratosfera:

reazione fotochimica:



con ossigeno atomico:



Incide sulla riduzione dello strato di ozono.



## NO e NO<sub>2</sub>

**L'ossido di azoto (NO)** è un gas incolore, insapore ed inodore. E' prodotto soprattutto nel corso dei processi di combustione ad alta temperatura assieme al biossido di azoto (che costituisce meno del 5% degli NO<sub>x</sub> totali emessi). Viene poi ossidato in atmosfera.

**Il biossido di azoto** è un gas tossico di colore giallo-rosso, dall'odore forte e pungente e con grande potere irritante; è un energetico ossidante, molto reattivo e quindi altamente corrosivo.

Esiste nelle due forme N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (forma dimera) e NO<sub>2</sub> che si forma per dissociazione delle molecole dimere. Il colore rossastro dei fumi è dato dalla presenza della forma NO<sub>2</sub> (che è quella prevalente). Il ben noto colore giallognolo delle foschie che ricoprono le città ad elevato traffico è dovuto per l'appunto al biossido di azoto.

**Sorgenti naturali:** essenzialmente decomposizioni organiche anaerobiche che riducono i nitrati a nitriti; i nitriti in ambiente acido formano acido nitroso che, essendo instabile, libera ossidi di azoto. Da segnalare anche l'azione dei fulmini, gli incendi e le emissioni vulcaniche.

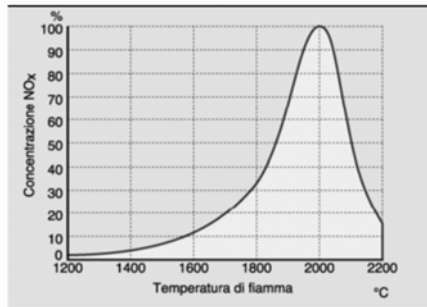
**Sorgente Antropica:** la principale fonte antropogenica di ossido di azoto è data dalle combustioni ad alta temperatura, come quelle che avvengono nei motori degli autoveicoli: l'elevata temperatura che si origina durante lo scoppio provoca la reazione fra l'azoto dell'aria e l'ossigeno formando monossido di azoto.

La quantità prodotta è tanto più elevata quanto maggiore è la temperatura di combustione e quanto più veloce è il successivo raffreddamento dei gas prodotti, che impedisce la decomposizione in azoto ed ossigeno.

## NO e NO<sub>2</sub>

Gli ossidi di azoto possono generarsi attraverso tre distinti meccanismi:

- **produzione "termica"** da azoto atmosferico, che si sviluppa in zone dove si supera la soglia di 1600°C raggiungendo condizioni energetiche sufficienti ad attivare la reazione dell'azoto molecolare dell'aria con l'ossigeno;
- **produzione da "prompt NO"**, in cui i composti radicalici che si formano dalla dissociazione dell'idrocarburo combustibile, la cui concentrazione risulta particolarmente ricca sul fronte di fiamma, attaccano l'azoto atmosferico.
- **produzione da azoto del combustibile**, processo che si realizza solo nel caso il combustibile impiegato contenga azoto;



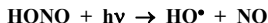
## Reazioni in atmosfera di $\text{NO}_x$

In atmosfera gli ossidi di azoto sono coinvolti in diversi cicli fotochimici. Il monossido può essere convertito da ossidanti (quali perossidi) in  $\text{NO}_2$ . Entrambi gli ossidi possono essere convertiti negli acidi corrispondenti.

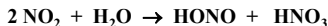
- **Acido nitroso ( $\text{HNO}_2$ )** si forma durante la notte secondo la reazione



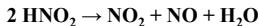
e fotolizza alla luce costituendo una fonte di radicali  $\text{HO}^\bullet$ :



oppure si forma in fase acquosa per idrolisi di  $\text{NO}_2$



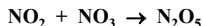
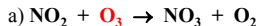
L'acido Nitroso decompone rapidamente in soluzione



Oppure



- **Acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ )**: il biossido di azoto ne è il principale precursore



nelle ore diurne l'efficienza di tale processo

è ridotta dalle reazioni :



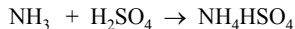
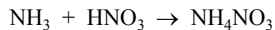
(in fase acquosa)

$\text{HNO}_3$  per l'elevata tensione di vapore può essere presente in fase gassosa; può poi condensare a nitrato particellare, ma per la sua notevole solubilità è più facilmente incorporato in fase acquosa.

## Ammoniaca (NH<sub>3</sub>):

È emessa da microrganismi, decadimento di rifiuti animali, trattamento di liquami, lavorazione di carbone ed ammoniaca, perdite da sistemi di refrigerazione.

È la sola base solubile in acqua presente a livelli significativi in atmosfera e, con gli ioni Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, contribuisce alla neutralizzazione degli acidi che vi si trovano, formando però sali molto corrosivi:



# Smog

Smog è un termine generale riferito all'inquinamento atmosferico in cui la visibilità è parzialmente oscurata da particolato e/o aerosol liquido.

La parola deriva da Smoke e Fog

Ci sono due tipi di Smog:

**Smog classico** (tipo Londra) costituito da una miscela di fumo e nebbia (*smoke + fog*) impregnata di SO<sub>2</sub>. E' associato all'uso dei combustibili fossili quali il carbone. In presenza di umidità le particelle carboniose possono fungere da nuclei di condensazione di goccioline d'acqua formando una nebbia irritante.

Nel 1952 a Londra vi furono 4000 morti a causa dello smog persistente.

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

Lo **smog fotochimico** è un particolare inquinamento dell'aria che si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione. Gli ossidi di azoto (NOx) e i composti organici volatili (VOC), emessi nell'atmosfera da molti processi naturali od antropogenici, 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 (O<sub>3</sub>), perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN), aldeidi e centinaia di altre sostanze. Tali inquinanti secondari vengono indicati col nome collettivo di smog fotochimico perché sono generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce e costituiscono la componente principale dello smog che affligge molte città ed aree industrializzate.

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 biossido 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.

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

- la presenza della **luce solare** (che funge da catalizzatore);
- una temperatura di **almeno 18°C**, necessaria perché molte delle reazioni del processo di formazione dello smog fotochimico richiedono specifiche energie di attivazione (garantite dalla temperatura relativamente alta);
- la presenza di **composti organici volatili (VOC)**- Questo gruppo comprende sostanze come il benzene, l'etanolo ed il tricloroetano e miscele come la benzina e la trementina. La loro presenza nell'aria è dovuta principalmente alla combustione incompleta dei combustibili fossili, all'evaporazione di solventi e di carburanti ed alla combustione del materiale vegetale. I VOC vengono anche prodotti in seguito alla volatilizzazione di composti organici naturali come i terpeni (gli eucaliptus, ad esempio, ne rilasciano una quantità significativa).
- la presenza di **ossidi di azoto**.

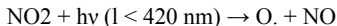
Gli ossidi di azoto vengono emessi principalmente nel corso dei processi di combustione, con le emissioni degli autoveicoli che utilizzano i combustibili fossili (sia benzina che gasolio), con la combustione di legna e gas in stufe e cucine e con l'incenerimento dei rifiuti. Una parte significativa di NOx deriva anche dagli incendi boschivi, dall'azione dei fulmini e dai vari processi microbiologici. In ogni caso, le emissioni naturali di VOC e di NOx sono in genere diffuse in zone estese, tanto che i danni provocati da questi inquinanti risultano secondari.

Al contrario le emissioni prodotte dall'uomo sono concentrate in aree ben definite. Gli ossidi di azoto ed i composti organici volatili sono infatti fra i componenti principali delle emissioni nelle aree urbane e le città poste nelle aree geografiche caratterizzate da radiazione solare intensa e temperatura elevata (ad es. quelle dell'area del Mediterraneo) costituiscono le candidate ideali allo sviluppo di episodi di inquinamento fotochimico acuto, soprattutto in estate, nelle ore centrali della giornata, in presenza di alta insolazione e bassa velocità del vento.

## Ciclo Fotostazionario dell'Ozono troposferico

Le condizioni che comportano il manifestarsi dello smog fotochimico si innescano durante il traffico di prima mattina quando le emissioni degli scarichi degli autoveicoli delle persone che vanno al lavoro contribuiscono all'aumento della presenza in atmosfera di idrocarburi e ossidi di azoto (monossido e biossido).

L'azione della luce del sole causa:

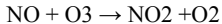


Questa reazione avviene molto più velocemente man mano che aumenta l'irraggiamento solare.

Gli atomi di ossigeno che si formano possono reagire per produrre l'ozono:



L'ozono a sua volta può reagire con l'ossido nitrico per produrre biossido di azoto e ossigeno



Queste tre reazioni costituiscono il cosiddetto **ciclo fotostazionario dell'ozono** e, di per sé, mantengono la concentrazione dell'ozono ad un livello stabile e non inquinante tramite un equilibrio dinamico.

Il ciclo fotostazionario avviene solamente in presenza della luce del sole, di notte l'ozono viene infatti consumato nel corso di altri processi.

## Smog Fotochimico

I radicali OH reagiscono con gli idrocarburi volatili e gli ossidi di azoto presenti nelle emissioni di scarico degli autoveicoli formando varie sostanze come le aldeidi, i nitrati organici e gli idrocarburi ossidati (ROx).

Gli ROx possono reagire con il monossido di azoto provocando l'aumento della concentrazione di biossido di azoto



La formazione di biossido di azoto tramite una via che non implica la rimozione dell'ozono troposferico (tipica del ciclo fotostazionario), fa sì che la concentrazione dell'ozono aumenti, fino al raggiungimento di valori che possono risultare tossici.

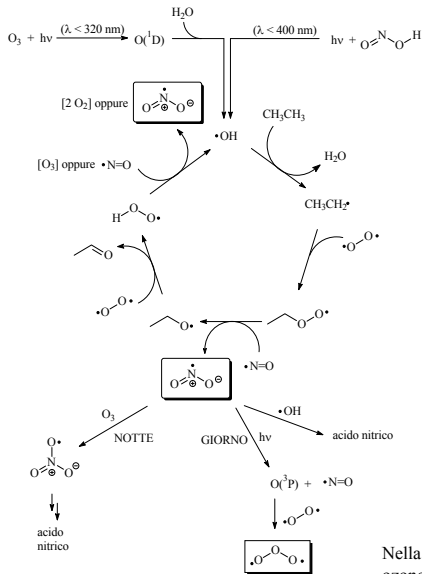
Parte del biossido di azoto può reagire con vari idrocarburi volatili per formare composti chimici tossici come il perossiacetil nitrato (PAN).

**Il risultato di tutte queste reazioni consiste in quello che viene definito smog fotochimico.**

Man mano che compare lo smog, la visibilità diminuisce per l'effetto di deviazione della luce provocato dagli aerosol che si formano.



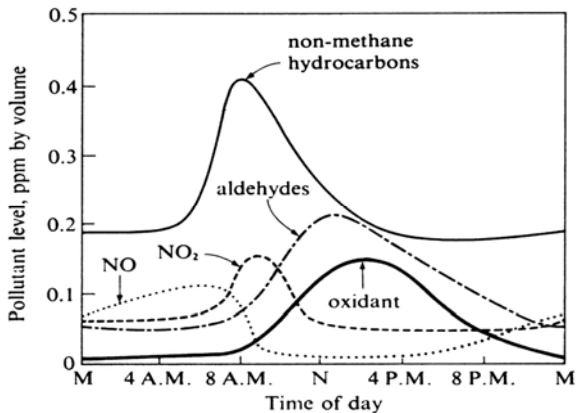
## I principali cicli troposferici dell'ozono, dell' NO<sub>2</sub> e dei VOC (esemplificati dall'etano).



Nella troposfera la principale sorgente di ozono è rappresentata dall'ossigeno atomico messo a disposizione dalla fotolisi del biossido di azoto.

# Mecanismi di formazione Smog fotochimico

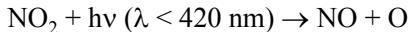
Composizione giornaliera dello smog fotochimico:





## Schema delle reazioni a catena radicaliche coinvolte nella formazione dello smog fotochimico

1. Reazione fotochimica primaria, che produce atomi di ossigeno:



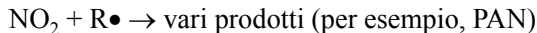
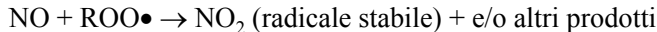
2. Reazioni che coinvolgono le diverse specie dell'ossigeno (M è un terzo corpo assorbitore di energia):



3. Produzione di radicali liberi organici dagli idrocarburi, RH:



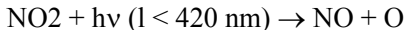
4. Propagazione della catena, ramificazione e terminazione attraverso una varietà di reazioni come le seguenti (le più frequenti):



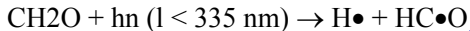
Terminazione anche per assorbimento su superficie particellare

## Composti che subiscono fotolisi in atmosfera

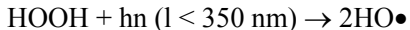
Il più importante è NO<sub>2</sub>:



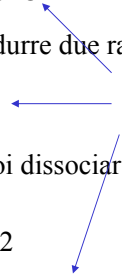
La fotodissociazione che segue, per ordine di importanza, è quella dei composti carbonilici, in particolare la formaldeide:



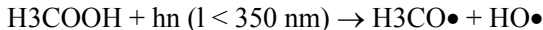
Il perossido di idrogeno si fotodissocia per produrre due radicali idrossili:



due radicali liberi  
per fotone assorbito



Infine, perossidi organici possono formarsi e poi dissociarsi mediante le reazioni seguenti:



## Origine dello smog fotochimico

Radicali  $\text{OH}\cdot$  reagiscono con idrocarburi volatili e ossidi di azoto formando varie sostanze: **aldeidi**, **nitrati organici** e **idrocarburi ossidati** ( $\text{ROx}$ ).  $\text{ROx}$  possono reagire con  $\text{NO}$  provocando un'aumento della conc. di  $\text{NO}_2$ . La formazione di  $\text{NO}_2$  tramite una via che non implica la rimozione dell' $\text{O}_3$  (tipica del ciclo fotostazionario), fa sì che la conc. di  $\text{O}_3$  aumenti, fino al raggiungimento di valori che possono risultare tossici.



Parte del biossido di azoto può reagire con vari idrocarburi volatili per formare composti chimici tossici come il perossiacetil nitrato (PAN).

# REATTIVITÀ DEGLI IDROCARBURI

La reattività degli idrocarburi è basata soprattutto sulla interazione con il radicale idrossile. Esempi di reattività relativa:

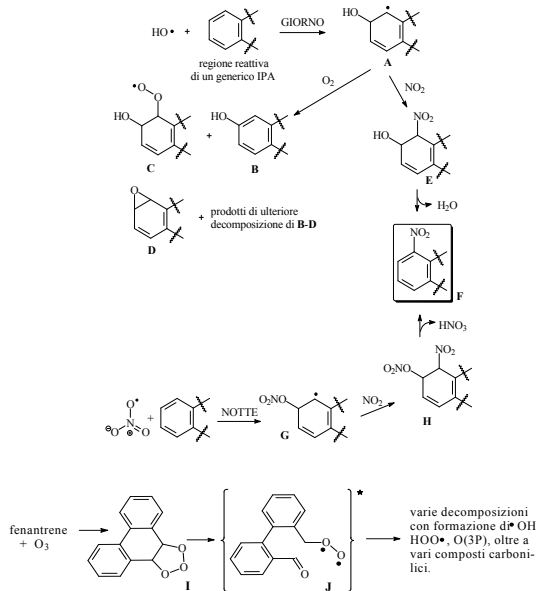
Metano: ha la minor reattività (tempo di mezza vita atmosferico > 10 giorni); gli viene assegnato un valore di reattività di 1.0 (ma dà contributo importante a reazioni di fotolisi, a causa della sua elevata concentrazione in atmosfera).

$\beta$ -pinene: prodotto da alberi di conifere ed altra vegetazione, è circa 9000 volte più reattivo del metano.

*d*-limonene: prodotto da buccia di arancia, è circa 19000 volte più reattivo del metano.

Quelli meno reattivi (ad es., propano) possono causare la formazione di smog anche molto lontano dal punto di rilascio.

## Esempio di reazioni di decomposizione ossidativa in troposfera degli IPA.





# TEMPI DI VITA MEDI di alcuni inquinanti atmosferici

## RADICALI

*La concentrazione totale dei radicali è determinata dal bilancio tra velocità di produzione e di scomparsa in seguito alle reazioni con gli altri inquinanti.*

Le **concentrazioni giornaliere** di queste specie sono dunque **molto variabili** poiché dipendono dal livello d'inquinamento atmosferico, dal periodo del giorno, dalla copertura del cielo, dalla concentrazione di aerosols che influenzano la trasmissione delle radiazioni solari in atmosfera

**HO•** ⇒ concentrazione media:  **$5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$  molecole  $\text{cm}^{-3}$**

**HOO•** ⇒ concentrazione media:  **$1 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^8$  molecole  $\text{cm}^{-3}$**

## BIOSSIDO di ZOLFO

**SO<sub>2</sub>** ⇒ Tempo di vita medio: **10 – 13 giorni**

## OSSIDI di AZOTO

**NO<sub>2</sub>** ⇒ Tempo di vita medio: **1 giorno**

Il suo tempo di dimezzamento in seguito a fotolisi è di 85 secondi a 40° di latitudine

**NO<sub>3</sub>** ⇒ Tempo di vita medio: **3 secondi**

In seguito a fotolisi

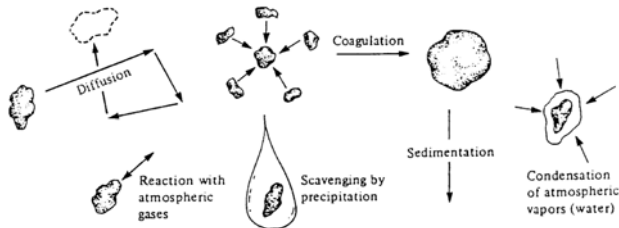
## Reattività relative degli idrocarburi e del CO con il radicale OH·

<i>Classe di reattività</i>	<i>Intervallo di reattività</i>	<i>Tempo di mezza vita (approx.) in atmosfera</i>	<i>Composti in ordine crescente di reattività</i>
I	< 10	> 10 d	metano
II	10-100	24 h – 10 d	CO, acetilene, etano
III	100-1000	2.4-24 h	benzene, propano, <i>n</i> -butano, isopentano, metiletilchetone, 2-metilpentano, toluene, <i>n</i> -propilbenzene, isopropilbenzene, etilene, <i>n</i> -esano, 3-metilpentano, etilbenzene
IV	1000-10000	15 min – 2.4 h	<i>p</i> -xilene, <i>p</i> -etiltoluene, <i>o</i> -etiltoluene, <i>o</i> -xil., metilisobutilchetone, <i>m</i> -etiltoluene, <i>m</i> -xil., 1,2,3-trimetilbenzene, propilene, <i>cis</i> -2-butene, $\beta$ -pinene, 1,3-butadiene
V	> 10000	< 15 min	2-metil-2-butene, 2,4-dimetil-2-butene, <i>d</i> -limonene

# Particelle in atmosfera

Il **particolato atmosferico** è costituito da particelle discrete in fase solida, liquida o in miscela eterogenea, originate da diversi tipi di sorgenti e che possono presentare proprietà chimiche, fisiche, termodinamiche e morfologiche molto differenti.

Le dimensioni (da 1-3 nm a 100  $\mu\text{m}$ ) e soprattutto la composizione chimica sono i fattori più importanti nel caratterizzare gli effetti sull'ambiente e sulla salute del particolato atmosferico.



# Formazione delle particelle

**Dimensione e composizione** sono determinati dall'origine del particolato che può essere naturale o antropica. In questo secondo caso la variabilità composizionale e dimensionale è assai più elevata.

Le particelle possono essere emesse direttamente tal quali (**primarie**) o formarsi attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera (**secondarie**).

## Particelle primarie

Tra le particelle primarie ritroviamo quelle generate per azione meccanica del vento quali aerosol marino e polveri prodotte da risospensione di materiale fine depositato a terra su qualsiasi superficie (rocce, terreno, strade, foglie ecc), ceneri prodotte da processi di combustione, ecc.

La concentrazione delle particelle primarie dipende dal loro tasso di emissione, trasporto, dispersione e dal tasso di rimozione dall'atmosfera.

## Particelle secondarie:

I processi di formazione delle particelle secondarie comprendono la condensazione di vapori derivati da reazioni chimiche di precursori in fase gassosa in atmosfera, le reazioni di gas liberi, adsorbiti o disciolti. I processi secondari possono dar luogo sia alla formazione di nuove particelle sia all'aggiunta di materiale particolato su particelle preesistenti.

Es.  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

A causa della molteplicità di fattori che possono intervenire nella formazione dell'aerosol secondario l'identificazione delle sorgenti che emettono i precursori di queste specie risulta più difficile rispetto a quella delle particelle primarie.

# Formazione delle particelle

Possono avere origine da **processi fisici** e **processi chimici**.

## Processi fisici

Da fonti naturali, come spray marino, polvere sollevata dal vento, polvere vulcanica.

Da fonti antropiche, come frantumazione di carbone o minerali, formazione di spray nelle torri di raffreddamento, sollevamento di polvere da suolo dovuta ad attività agricole.

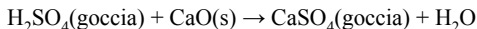
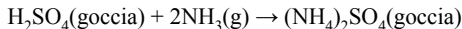
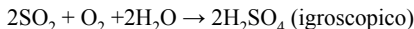
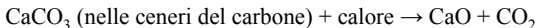
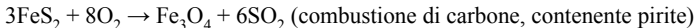
## Processi chimici

La maggior parte è costituita da **processi di combustione**:

centrali elettriche (combustibile fossile), inceneritori, forni, camini e stufe, motori a combustione interna, incendi di foreste, attività vulcaniche.

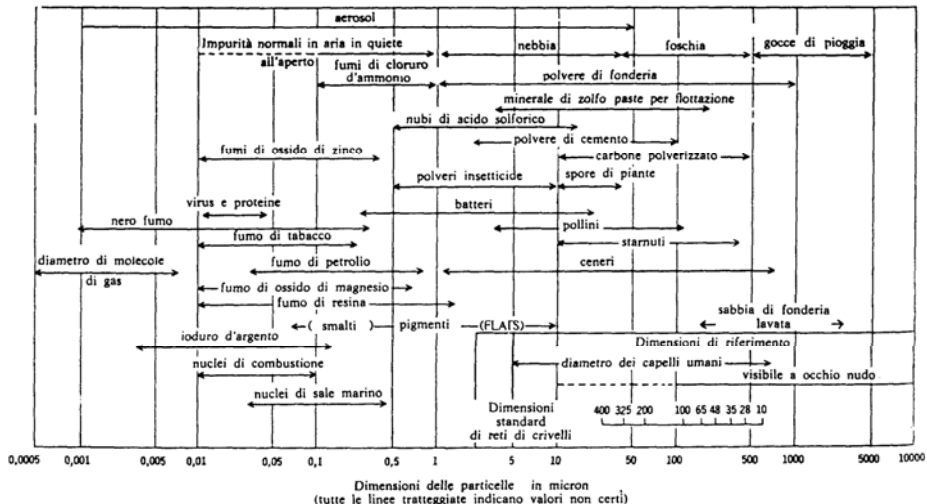
Hanno solitamente dimensioni  $< 1 \mu\text{m}$  e sono molto importanti perché più rapidamente trasportate negli alveoli polmonari.

Veicolano molti metalli pesanti tossici.



# Dimensione delle particelle volatili

Tabella 6.2 Dimensioni di particelle volatili



Da L. BYERS, "Controlling Atmospheric Particulates", *Technology Tutor*, 1, 43, 1971

## Classificazione dimensionale del particolato

**Le proprietà, il destino e tutto quanto determina il tempo di residenza in atmosfera e il tasso di deposizione al suolo o nel tratto respiratorio del particolato atmosferico sono funzione delle dimensioni delle particelle che lo costituiscono.**

La velocità di deposizione dipende dalle dimensioni e dalla densità delle particelle.

Per particelle sferiche, maggiori approssimativamente di 1  $\mu\text{m}$  di diametro:

**legge di Stokes**

$$v = \frac{g d^2 (\rho_1 - \rho_2)}{18 \eta}$$

dove:  $v$  = velocità di deposizione (cm/s)  
 $g$  = accelerazione di gravità (cm/s<sup>2</sup>)  
 $\rho_1$  = densità della particella (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\rho_2$  = densità dell'aria (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\eta$  = viscosità dell'aria (poise)

## Classificazione dimensionale del particolato

Per tener conto delle diverse interazioni delle particelle con l'ambiente sono stati date diverse definizioni di diametro:

**Diametro equivalente ( $D_e$ ):** si definisce tale quello di una particella di forma sferica che abbia lo stesso comportamento fisico della particella atmosferica.

**Diametro aerodinamico ( $D_a$ ):** si definisce come il diametro di una particella sferica con uguale velocità di deposizione ma con densità di  $1 \text{ g/cm}^3$

**Diametro di Stokes ( $D_p$ ):** descrive la dimensione delle particelle sulla base della forza aerodinamica di trascinamento impartita sulla particella quando la sua velocità differisce da quella del fluido circostante.

Il Diametro aerodinamico e il Diametro di Stokes sono i due parametri più spesso utilizzati



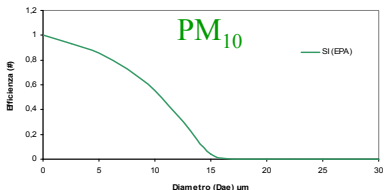
## Definizione corretta EPA di $PM_{2,5}$ e $PM_{10}$

Nel 1987, la Unites States Environmental Agency (EPA) ha introdotto la definizione di  $PM_{10}$  e successivamente di  $PM_{2,5}$ .

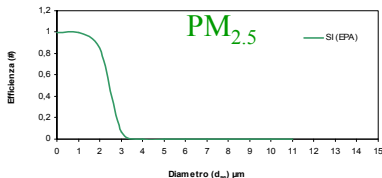
La frazione  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  è stata definita come quella porzione di particolato raccolta da un sistema di campionamento rispondente a determinate caratteristiche geometriche in relazione ai flussi di prelievo.

L'EPA ha pubblicato le specifiche per la costruzione delle testate di prelievo poiché, anche una lieve variazione, può comportare un errore significativo. Qualsiasi sistema di campionamento con caratteristiche diverse da quelle descritte, può essere comparato solo dopo dimostrazione sperimentale d'equivalenza.

L'EPA ha dato una **tabella delle efficienze dello strumento**.



Per la frazione  $PM_{10}$  l'efficienza del sistema di campionamento è del **55 % per  $d_{oe} = 10 \mu m$**  mentre si annulla per valori sopra i **15  $\mu m$**



Per la frazione  $PM_{2,5}$  l'efficienza del sistema di campionamento è del **48 % per  $d_{oe} = 2.5 \mu m$**  mentre si annulla per valori sopra i **4  $\mu m$**

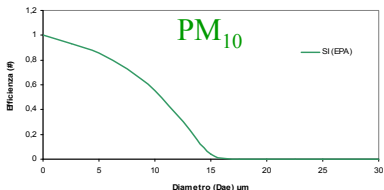
## Definizione corretta EPA di $PM_{2,5}$ e $PM_{10}$

Nel 1987, la Unites States Environmental Agency (EPA) ha introdotto la definizione di  $PM_{10}$  e successivamente di  $PM_{2,5}$ .

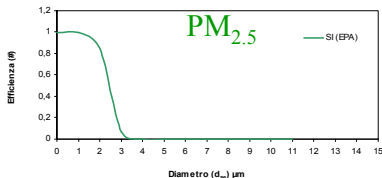
La frazione  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  è stata definita come quella porzione di particolato raccolta da un sistema di campionamento rispondente a determinate caratteristiche geometriche in relazione ai flussi di prelievo.

L'EPA ha pubblicato le specifiche per la costruzione delle testate di prelievo poiché, anche una lieve variazione, può comportare un errore significativo. Qualsiasi sistema di campionamento con caratteristiche diverse da quelle descritte, può essere comparato solo dopo dimostrazione sperimentale d'equivalenza.

L'EPA ha dato una **tabella delle efficienze dello strumento**.



Per la frazione  $PM_{10}$  l'efficienza del sistema di campionamento è del **55 % per  $d_{oe} = 10 \mu m$**  mentre si annulla per valori sopra i **15  $\mu m$**

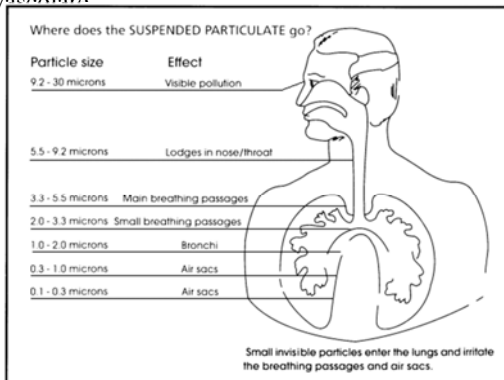


Per la frazione  $PM_{2,5}$  l'efficienza del sistema di campionamento è del **48 % per  $d_{oe} = 2.5 \mu m$**  mentre si annulla per valori sopra i **4  $\mu m$**

## Interazione del particolato con l'apparato respiratorio

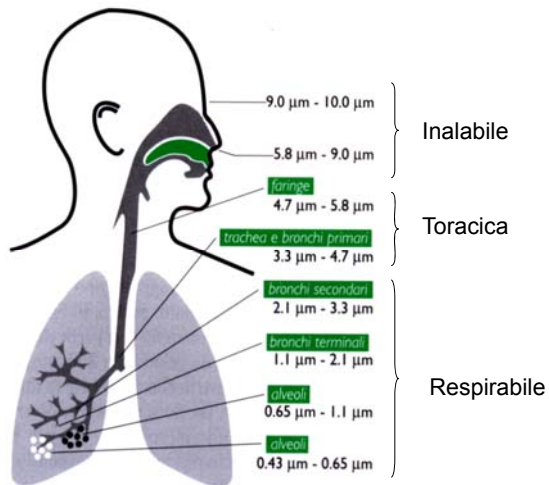
Il particolato atmosferico interagisce con l'apparato respiratorio in modo differente a seconda delle sue dimensioni.

In particolare, le particelle fini ( $PM_{10}$ ) possono entrare in contatto con i polmoni, fino ad arrivare ai bronchi e agli alveoli ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ), coinvolgendo anche l'apparato cardiovascolare.



L'attenzione degli enti di controllo si sta volgendo sempre più verso la determinazione in aria della concentrazione delle polveri più fini.

# Classificazione Dosimetrica



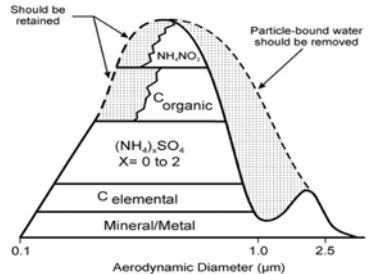
# Composizione Chimica

La composizione media del particolato varia con la dimensione delle particelle, la stagione e la collocazione geografica.

**Le particelle grossolane** sono costituite da polveri risospese da suoli, strade ecc., ceneri volanti, ossidi di elementi cristalli, spray marini, frammenti animali e vegetali ecc.

Derivano perlopiù da solidi e liquidi attraverso processi meccanici come erosione, attriti, urti, abrasione tra superfici, evaporazione di spray. Tra le fonti di emissione più comuni troviamo la sospensione di polveri derivate da usura delle strade, impianti industriali, lavorazioni agricole e minerarie, combustione di carbone ed oli, nebulizzazioni di acque.

**Il particolato fine (PM<sub>2.5</sub>)** è costituito generalmente da solfati, nitrati, composti organici (IPA, NPA), carbonio elementare (soot), sali di ammonio e metalli in tracce. Le specie chimiche principali sono a loro volta suddivisibili in sottospecie, per cui possiamo trovare solfati acidi o neutri, composti organici pesanti o leggeri, nitrato di ammonio o nitrato di sodio, ecc.



▨ Semivolatile components subject to evaporation during or after sampling

# Componenti Inorganici

La composizione media del particolato varia con la dimensione delle particelle, la stagione e la collocazione geografica.

## La componente inorganica:

Nelle atmosfere inquinate, sono costituite da sali, ossidi, nitrati, solfati, metalli vari e radionuclidi.

Nelle aree costiere particelle di cloruro di sodio.

I principali elementi in tracce ( $\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sono Al, Ca, C, Fe, K, Na e Si.

## Probabili fonti degli elementi:

- **Al, Fe, Ca, Si:** erosione del suolo, polveri di rocce, combustione di carbone;
- **C:** combustione incompleta di combustibili carbonacei;
- **Na, Cl:** aerosol marino, cloruri provenienti da incenerimento rifiuti contenenti alogenuri polimerici;
- **Sb, Se:** elementi molto volatili, forse provenienti da combustione di petrolio, carbone o rifiuti;
- **V:** combustione di bitume di petrolio (molto presente nel petrolio del Venezuela);
- **Zn:** solitamente si trova in piccole particelle, forse da combustione;
- **Pb:** combustione di rifiuti e di alcuni combustibili per autovetture (fino al 2002).

Particelle carboniose, derivanti da processi di combustione, grazie all'elevate proprietà di adsorbimento, possono trasportare inquinanti gassosi, altro particolato, e catalizzare importanti reazioni atmosferiche (es.,  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ )

# I METALLI PESANTI

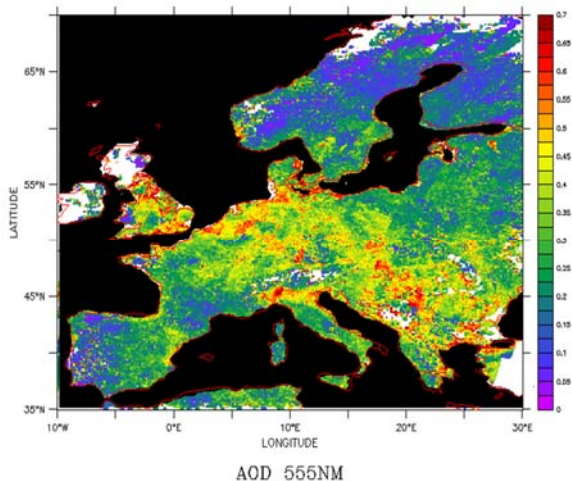
Per metalli pesanti (Heavy Metals) s'intendono quegli elementi con **densità maggiore di 4,6 g/cm<sup>3</sup>**

questa definizione comprende circa 70 metalli a numero atomico maggiore di 20, ma i più importanti dal punto di vista ambientale sono circa una ventina

Molti metalli pesanti sono **oligoelementi essenziali** per piante e animali, ma, se presenti in quantità elevate, possono provocare **tossicità acuta** ed in certi casi anche **cronica** (soprattutto Pb, Hg, Cd, elementi non essenziali)

Elem.	Densità g/cm <sup>3</sup>	Nota come inquinante (I)	Essenziale per le piante (E <sub>p</sub> )	Essenziale per gli animali (E <sub>a</sub> )	Tossico per le piante (T <sub>p</sub> )	Tossico per gli animali (T <sub>a</sub> )
Ag	10.5	I	-	-	T <sub>p</sub>	T <sub>a</sub>
Cd	8.7	I	-	-	T <sub>p</sub>	T <sub>a</sub>
Cr	7.2	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	T <sub>a</sub>
Co	8.9	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	-
Cu	8.9	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	T <sub>a</sub>
Fe	7.9	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	-
Hg	13.6	I	-	-	T <sub>p</sub>	T <sub>a</sub>
Mn	7.4	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	T <sub>a</sub>
Pb	11.3	I	-	-	T <sub>p</sub>	T <sub>a</sub>
Mo	10.2	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	-	T <sub>a</sub>
Ni	8.9	I	-	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	-
Pt	21.5	-	-	-	-	-
Tl	11.9	I	-	-	T <sub>p</sub>	-
Th	11.5	I	-	-	-	-
Sn	7.3	I	-	-	T <sub>p</sub>	T <sub>a</sub>
U	19.1	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	-
V	6.1	-	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	-	T <sub>a</sub>
W	19.3	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	-
Zn	7.1	I	E <sub>p</sub>	E <sub>a</sub>	T <sub>p</sub>	-
Zr	6.5	-	-	E <sub>a</sub>	-	-

# Particolato atmosferico. Le dimensioni del problema



costo dei  
danni alla salute umana  
dovuti al PM

~250 miliardi € / yr (VLY)  
~0.5 % del PIL EU25

*aerosol optical depth, august 1997*

*TNO Physics and Electronics Laboratory.*

CAFÉ

<http://europa.eu.int/comm/environment/air/cafe/>

