



Chimica dell'Ambiente

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

Prof. Paola Gramatica

Unità di ricerca di QSAR e Chimica Ambientale

DBSF – Università dell'Insubria – Varese

CHIMICA DELL'AMBIENTE I°

F58 triennale (5 crediti - CHIM12)

Prof. Paola GRAMATICA

Per ricevimento: paola.gramatica@uninsubria.it

Introduzione alla chimica ambientale: trasformazioni dei composti chimici nei e tra i vari comparti ambientali: acqua-suolo-aria.

Il comparto acqua: proprietà chimico-fisiche dei sistemi acquosi. Il sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Parametri per la classificazione delle acque. Metalli in acqua: complessazione e solubilizzazione. Interazioni di fase: solubilità di gas e di solidi, colloidali e sedimenti, complessazione con acidi umici. Tensioattivi e polifosfati. Trattamenti di depurazione delle acque.

Il comparto suolo: caratteristiche chimico-fisiche della geosfera. Il suolo ed i suoi costituenti. I sedimenti. Adsorbimento dei composti chimici. Fertilizzanti e nutrienti.

Il comparto aria: struttura e composizione dell'atmosfera. Inquinanti inorganici gassosi: CO , CO_2 , SO_2 , NO_x ; effetto serra e piogge acide. Inquinanti organici naturali ed antropogenici: idrocarburi aromatici e non, alogenocarburi (CFC). Deplezione dell'ozono stratosferico. Smog fotochimico. Particolato atmosferico (PM).

Principali inquinanti organici e inorganici: pesticidi, idrocarburi policiclici aromatici (PAH), policlorobifenili (PCB), diossine; metalli.

Biodegradazioni e fotodegradazioni: principali biotrasformazioni ad opera di microrganismi e principali decomposizioni fotochimiche, loro ruolo nel disinquinamento.

Modelli predittivi a base strutturale :

Introduzione alle metodologie QSAR/QSPR (relazioni quantitative struttura-attività o proprietà). Esempi di applicazioni in campo ambientale.

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

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

B. Rindone, "Introduzione alla chimica ambientale"-Città Studi Ed., 1996

INQUINAMENTO CHIMICO

- Più di 22 milioni di composti chimici nel Chemical Abstract Service (CAS) (24/9/03)
- Oltre 1.000.000 nuovi composti all'anno tra: Naturali e Antropogenici (xenobiotici o natural-uguali)
- 100.000 sul mercato (circa 2000 nuove immissioni/anno)
- **CONTAMINANTI**: composti introdotti nell'ambiente in quantità superiore al naturale, modificando quindi la composizione “naturale” del comparto ambientale.
- **INQUINANTI**: contaminanti che causano danno, soprattutto in relazione all'utilizzo del comparto (sono Primari o Secondari)

INQUINAMENTO CHIMICO

Problema prima sottovalutato (diluizioni, sotterramento)

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

INQUINAMENTO CHIMICO

da:

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

Valori limite, Livelli allarme

QUALITA' (tipo di composto,
sia Primario sia Secondario)
Bando di Prodotti (DDT, PCB, CFC)

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

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

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

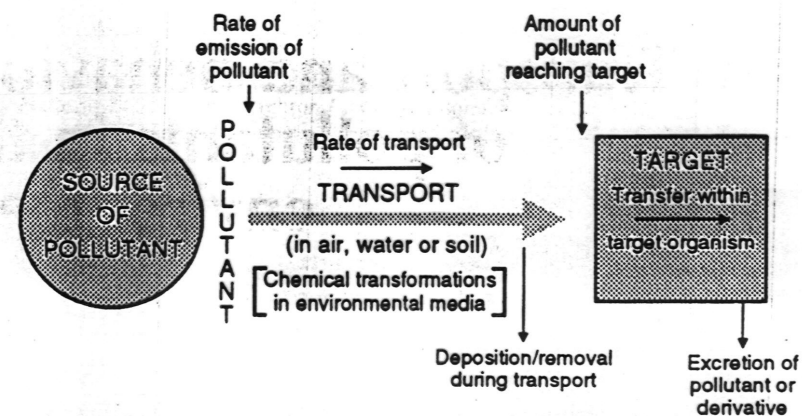
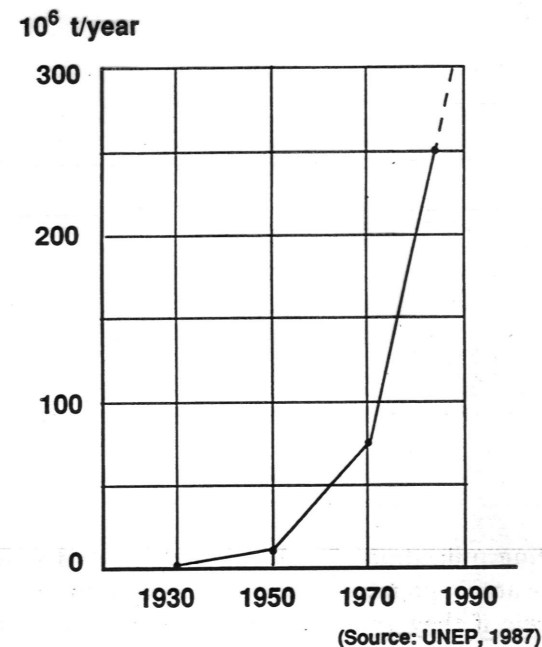
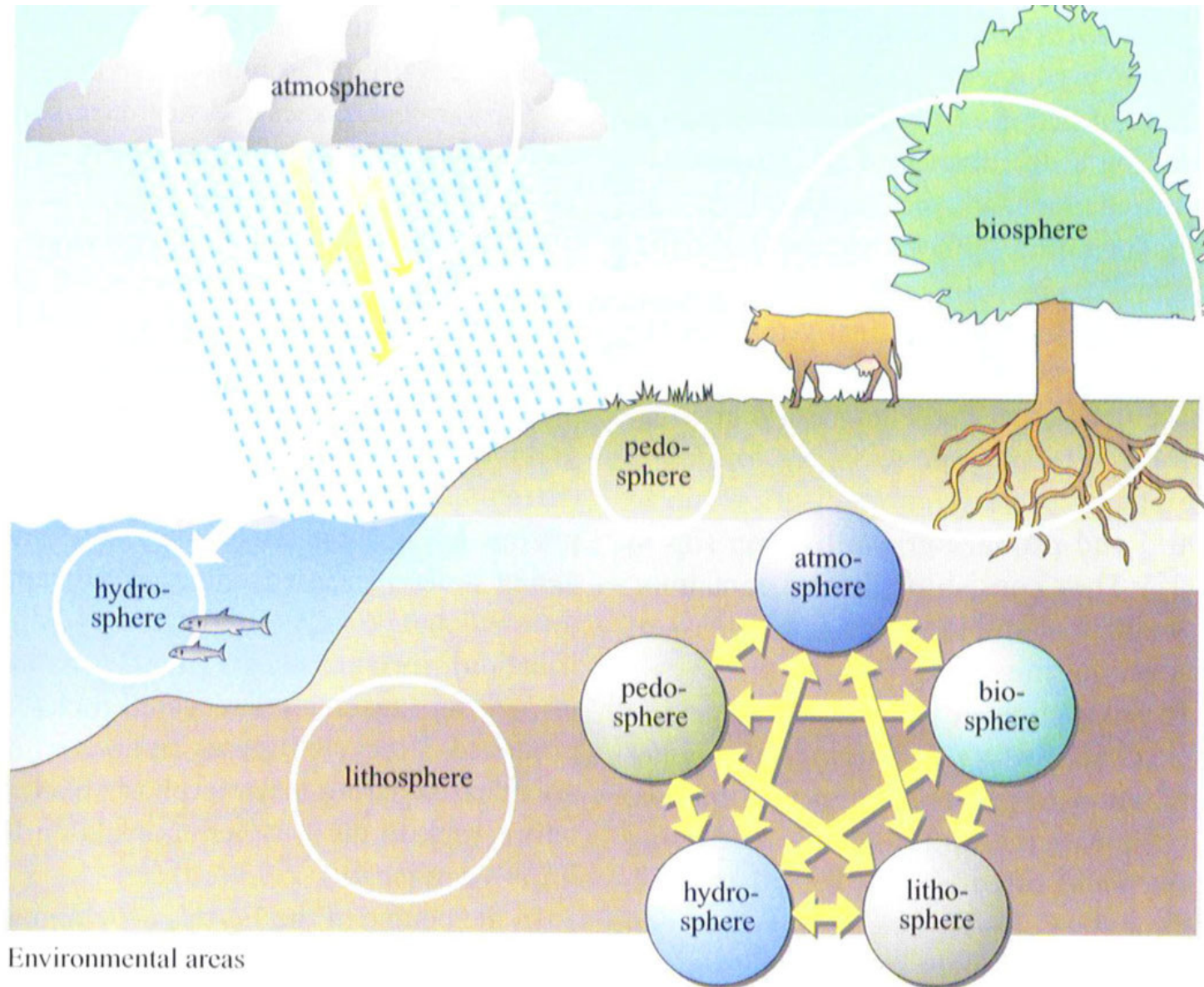
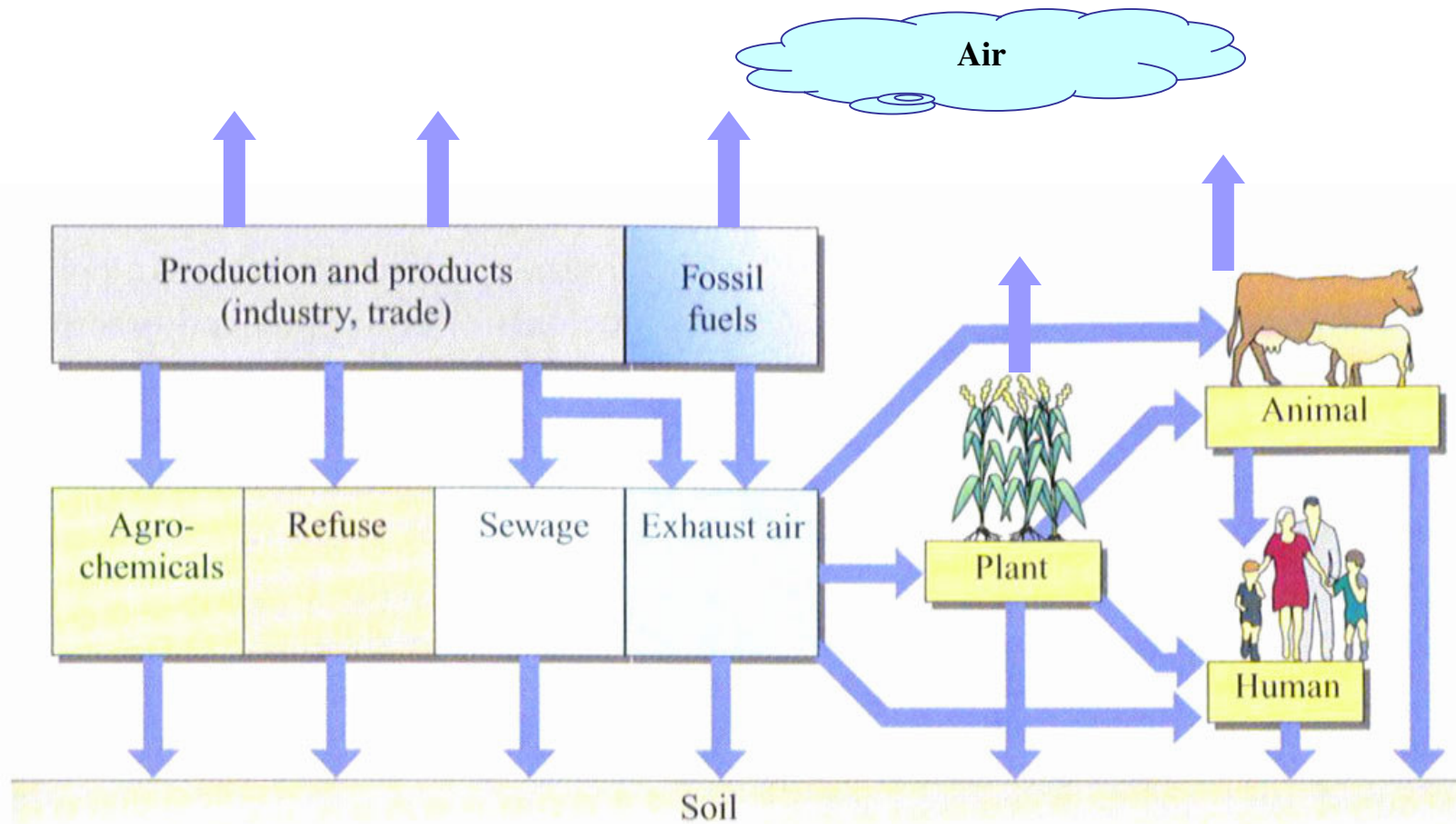


Figure 2.1 A simplified model of environmental pollution (from Holdgate, 1979).

I COMPARTI AMBIENTALI in interazione dinamica

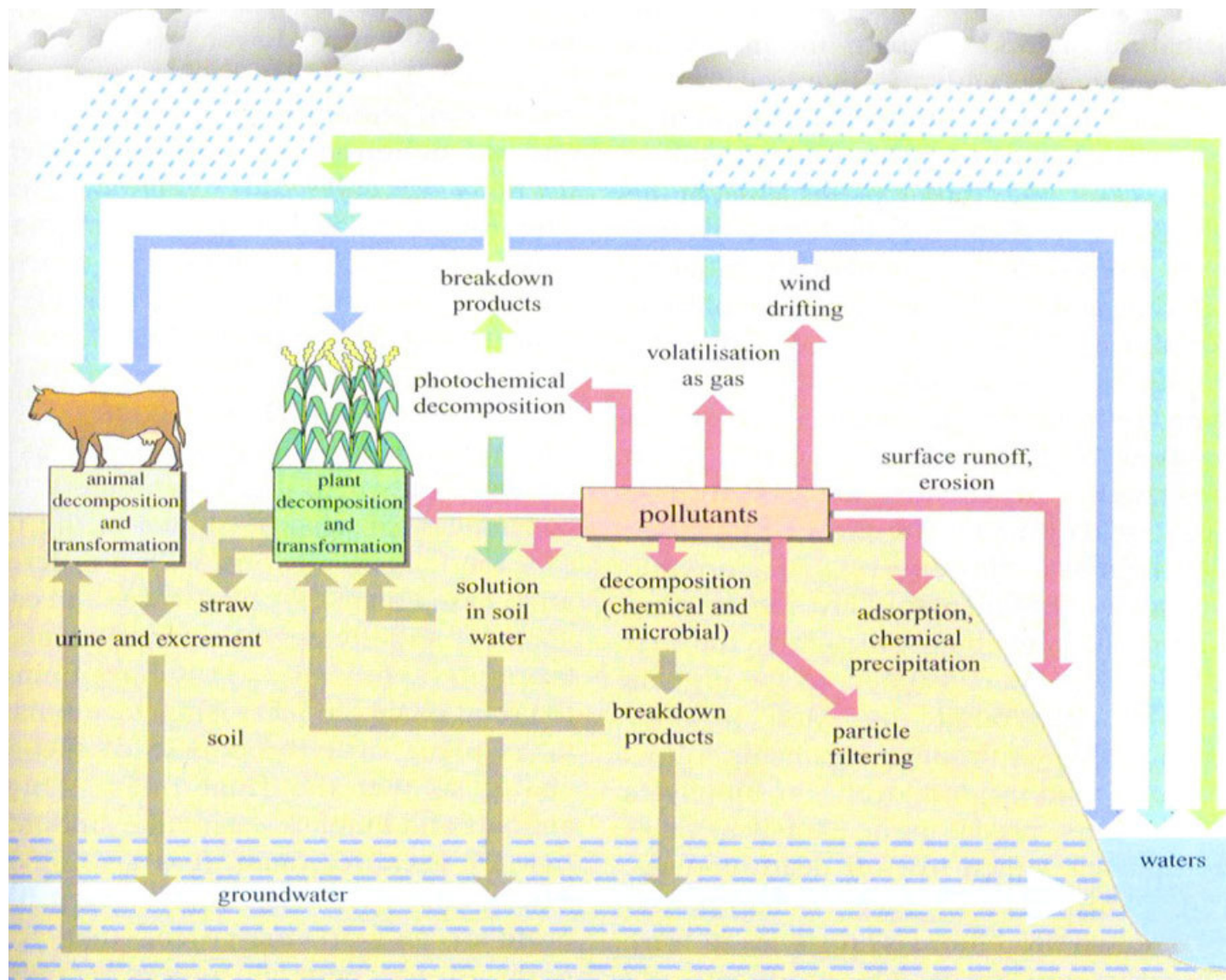


INFLUENZE dell'AZIONE dell'UOMO sui COMPARTI AMBIENTALI



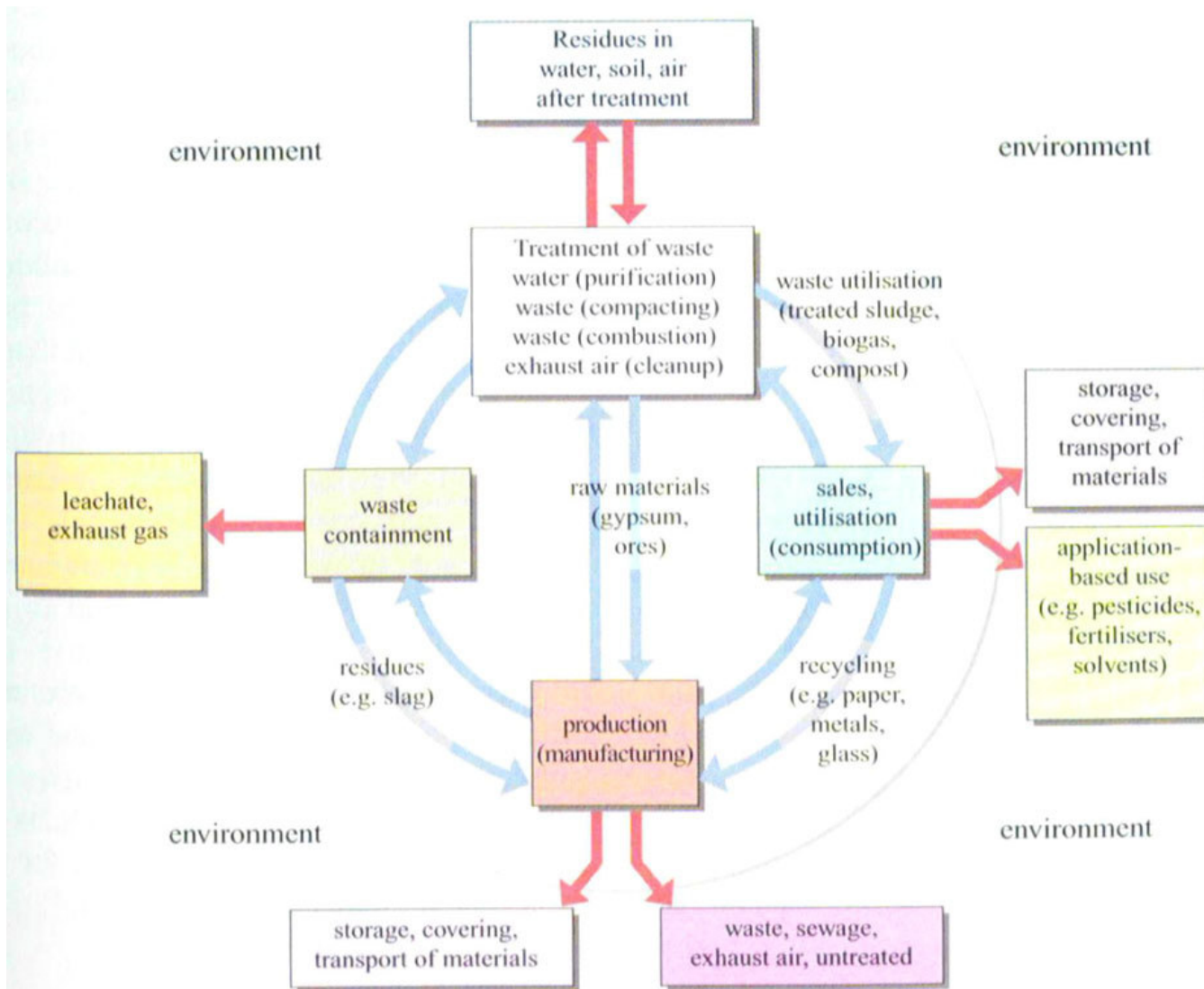
The global anthropogenous cycle

Destino degli INQUINANTI nei vari comparti dell'ECOSISTEMA



Pollutant pathways in ecosystems

Contaminazione dell'ambiente ad opera di inquinanti



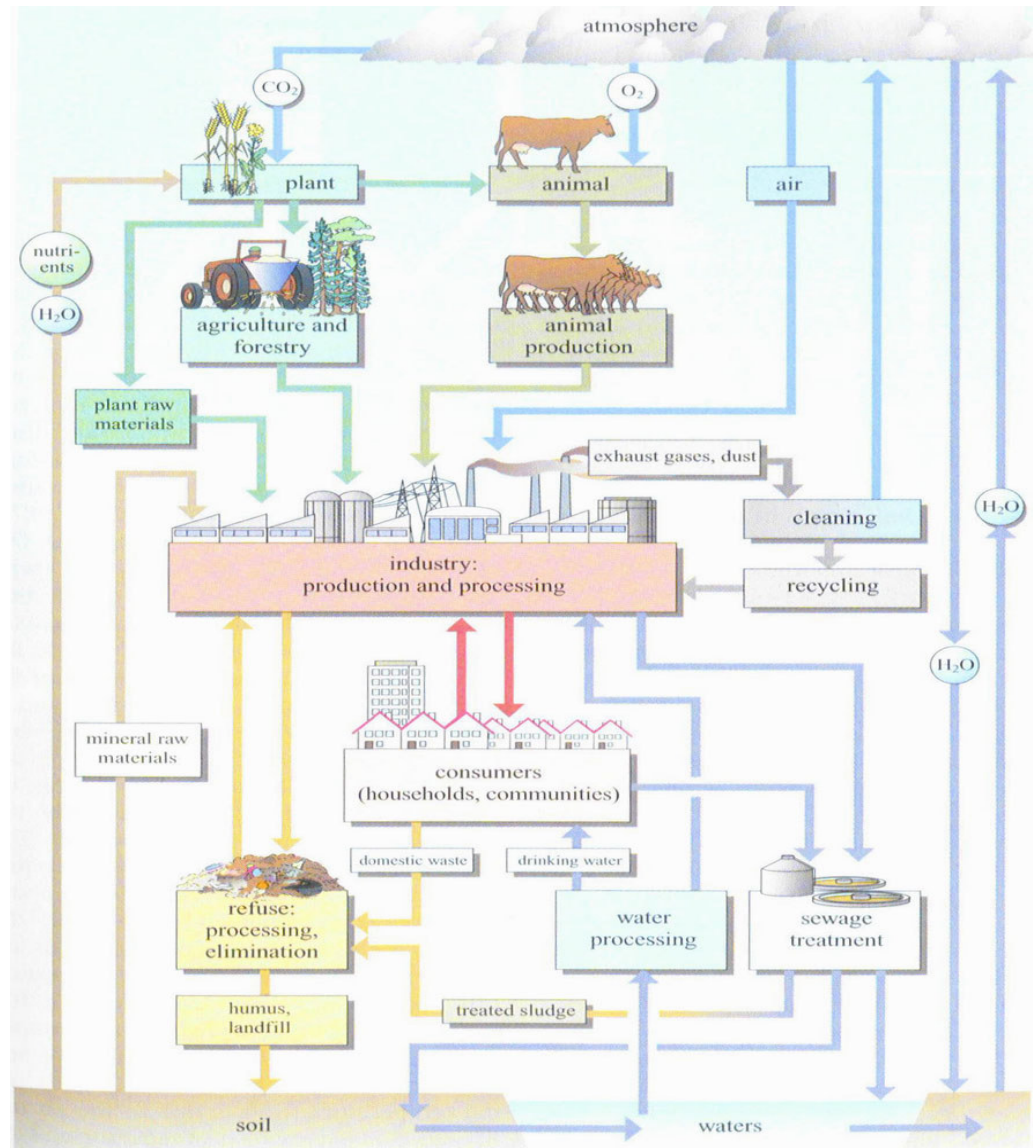
Material cycles with links to the environment

IL CICLO ECOLOGICO dei COMPOSTI CHIMICI

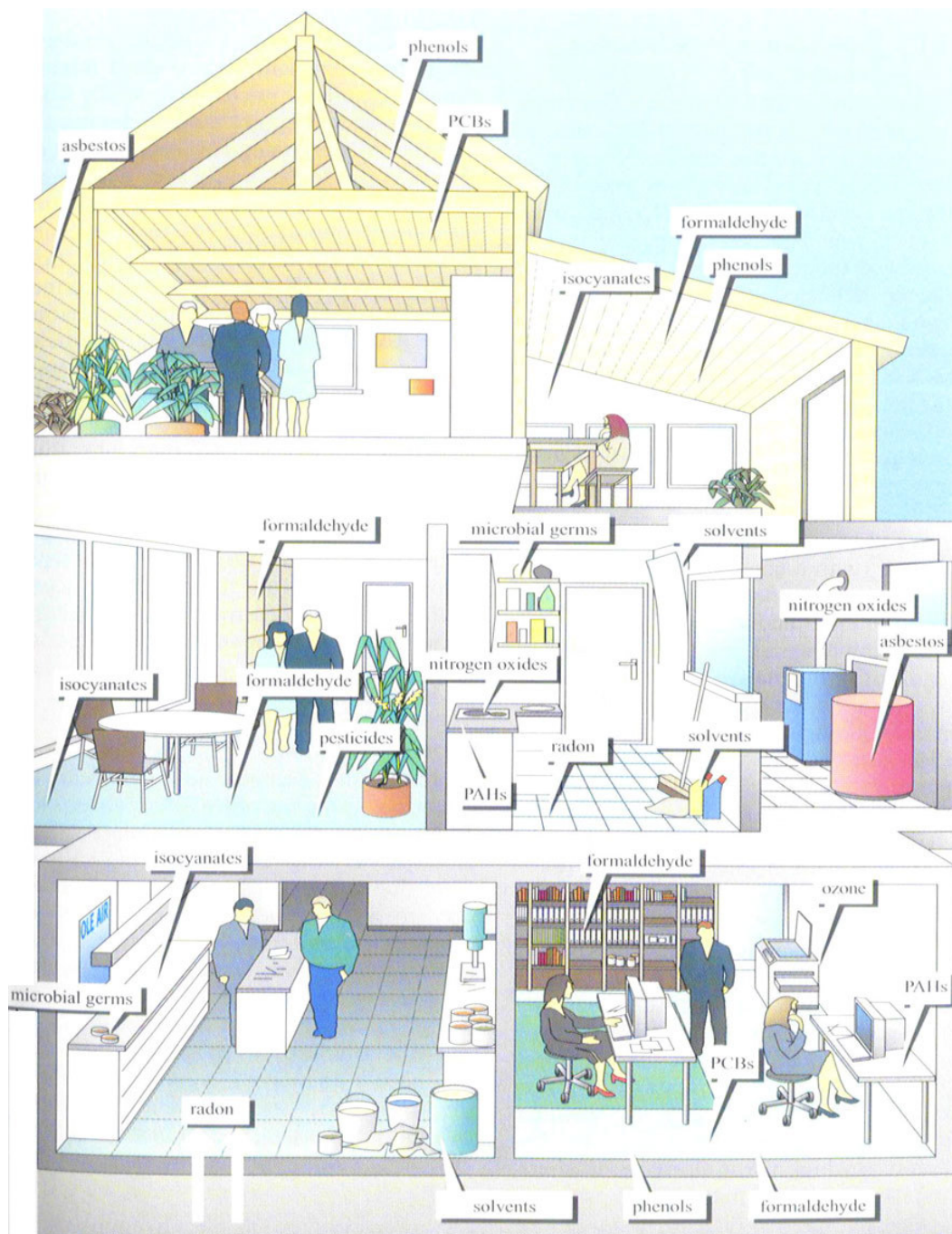
Minimizzare l'impatto
Antropogenico (ARU):
“Avoid-Reduce-Utilise”

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

(Life Cycle Assessment)



The ecologically orientated material cycle



Sorgenti di INQUINAMENTO In AMBIENTI CHIUSI (INDOOR)

Sources of pollution in living and working environments

Disinquinamento dei diversi comparti ambientali

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

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

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

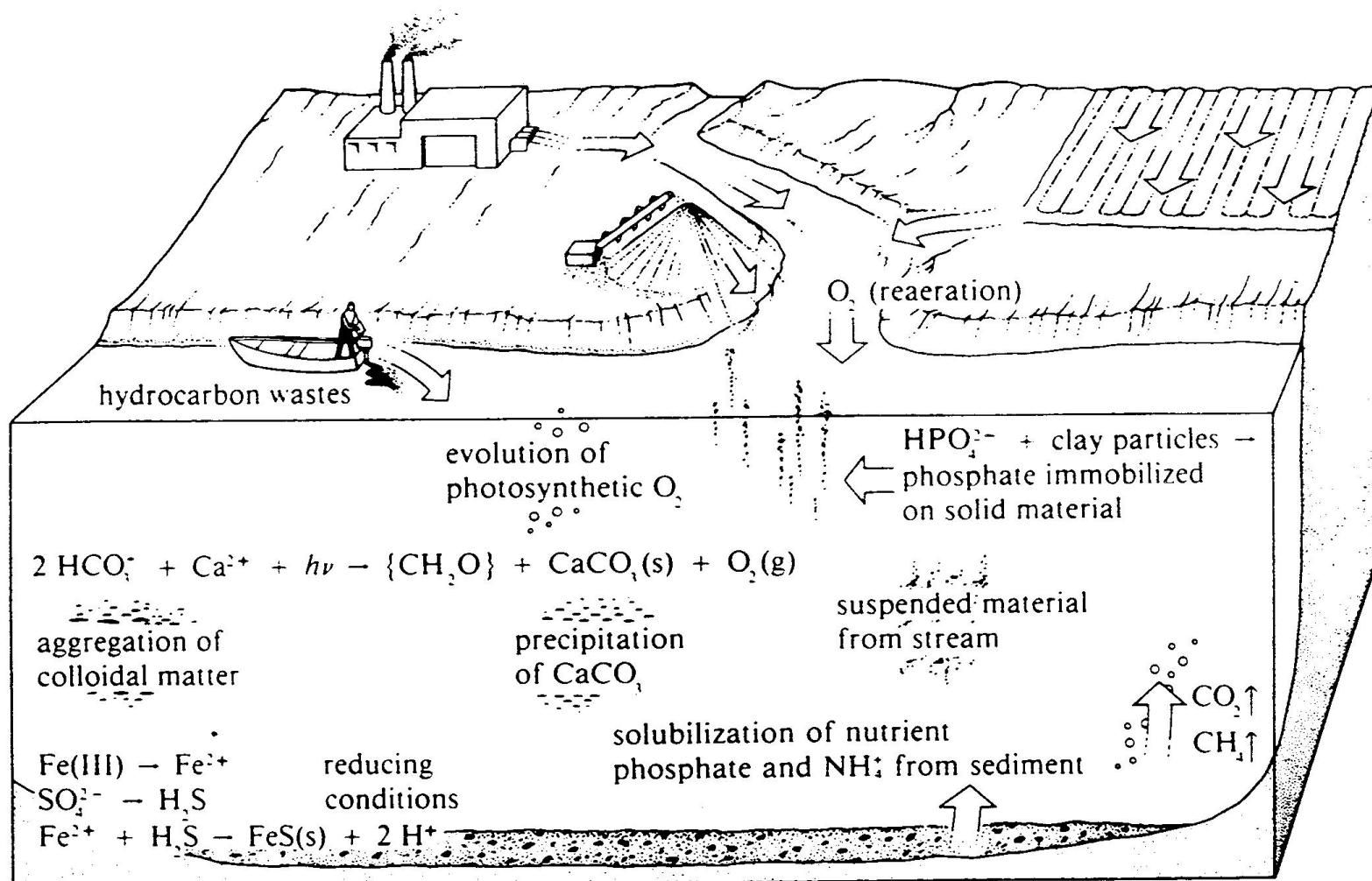
Corso di Chimica dell'Ambiente

IL COMPARTO ACQUA

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

Prof. Paola Gramatica

I più importanti processi chimici che avvengono in acqua



CICLO IDROLOGICO

Distribuzione e Circolazione delle ACQUE nell'Idrosfera

Le acque dolci disponibili sono solo 0.3-0.6%.

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

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

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

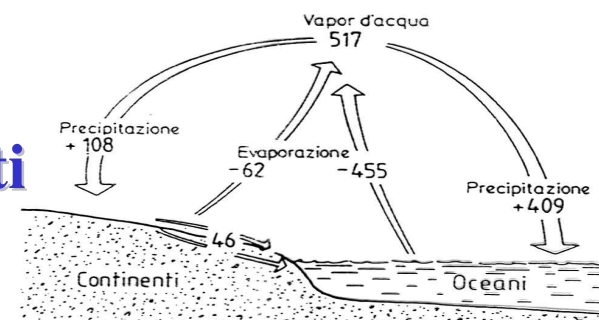
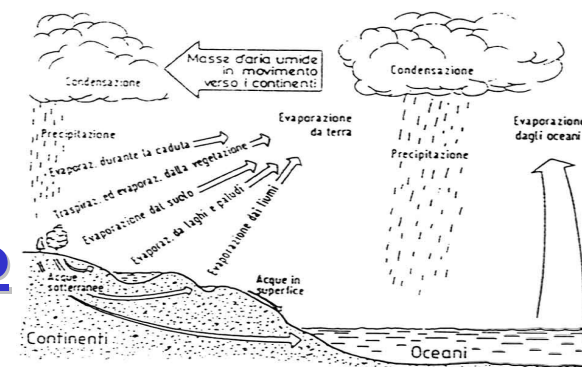


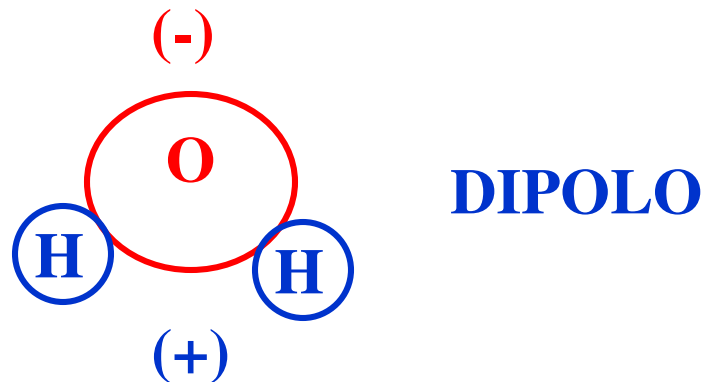
Fig. 1/II – Rappresentazione schematica del ciclo idrologico (in alto) e bilancio idrologico globale in km³ 10³ a⁻¹ (in basso).

SISTEMA ACQUATICO NATUTRALE:

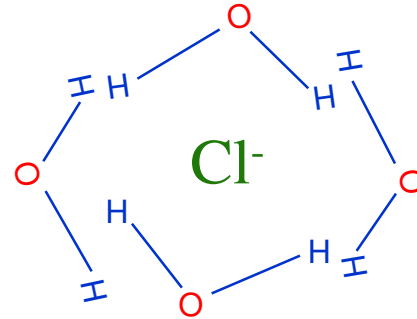
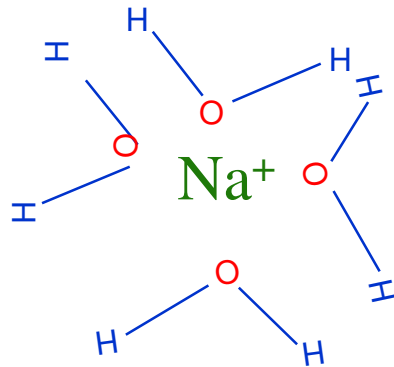
- molto complesso
- molte variabili
- difficile da riprodurre in laboratorio



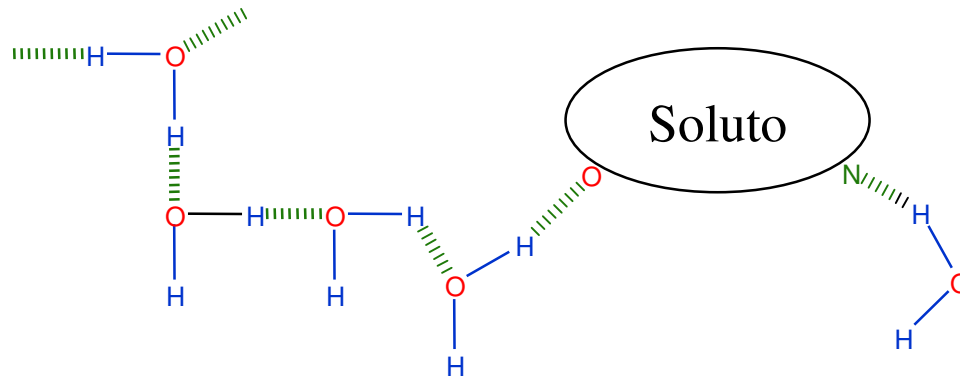
Modelli semplificati per rappresentare condizioni naturali



- H_2O (polare) scioglie i sali e i composti ionici in quanto idrata gli ioni sia positivi che negativi



- H_2O forma legami ad idrogeno tra molecole di acqua e molecole di soluto contenenti: O, N, H (anche sospensioni colloidali)



Carbonio inorganico in ACQUA

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

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

pH = 5.65

Piogge acide fino a pH= 2-3

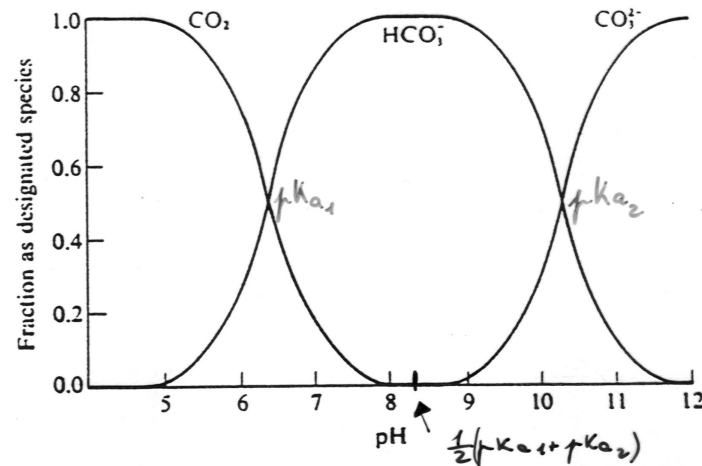
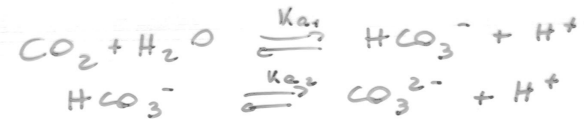


Figure 3.3. Distribution of species diagram for the CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} system in water.

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

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

FRAZIONI MOLARI

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha_{\text{CO}_2} &= \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} & (3.3.10) \\ \alpha_{\text{HCO}_3^-} &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} & (3.3.11) \\ \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} &= \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} & (3.3.12) \end{aligned} \right.$$

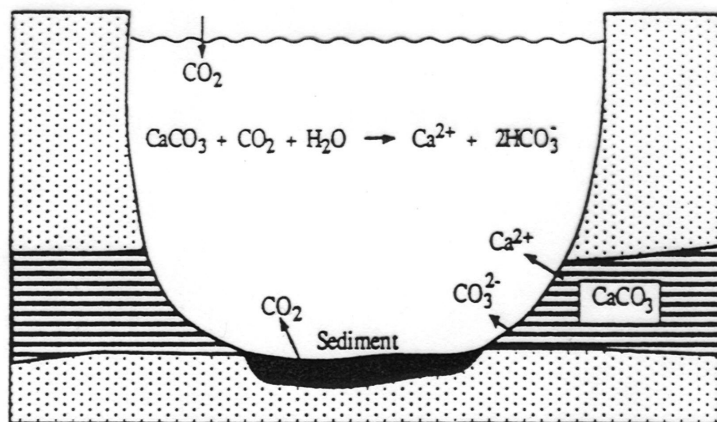


Figure 3.4. Carbon dioxide-calcium carbonate equilibria.

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7}$$

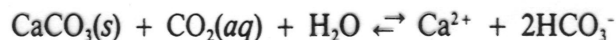
the acid dissociation constant of HCO_3^- :

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11}$$

and the solubility product of calcium carbonate (calcite):

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4.47 \times 10^{-9}$$

The reaction between calcium carbonate and dissolved CO_2 is

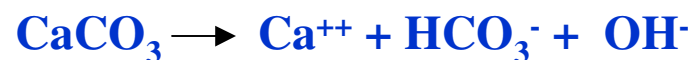


for which the equilibrium expression is the following:

$$K' = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{[CO_2]} = \frac{K_{sp}K_{a1}}{K_{a2}} = 4.24 \times 10^{-5}$$

Il ciclo del Carbonio Inorganico in ACQUA

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



pH= 9.9

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

pH = 8.29

Classificazione delle ACQUE per qualità ambientale

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

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

Parametri di qualità : chimici

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

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

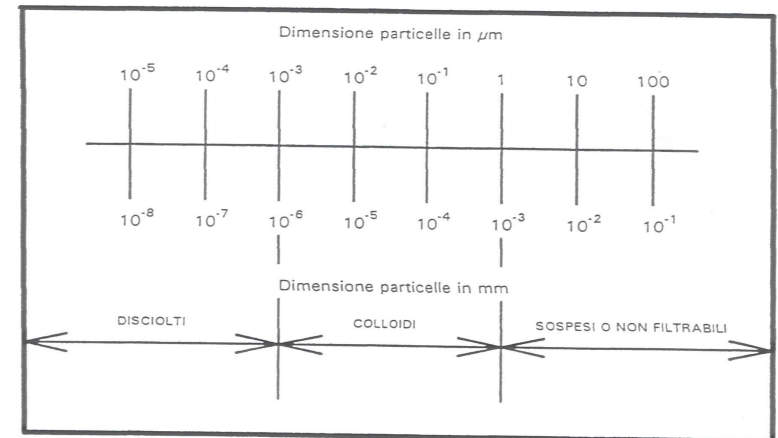
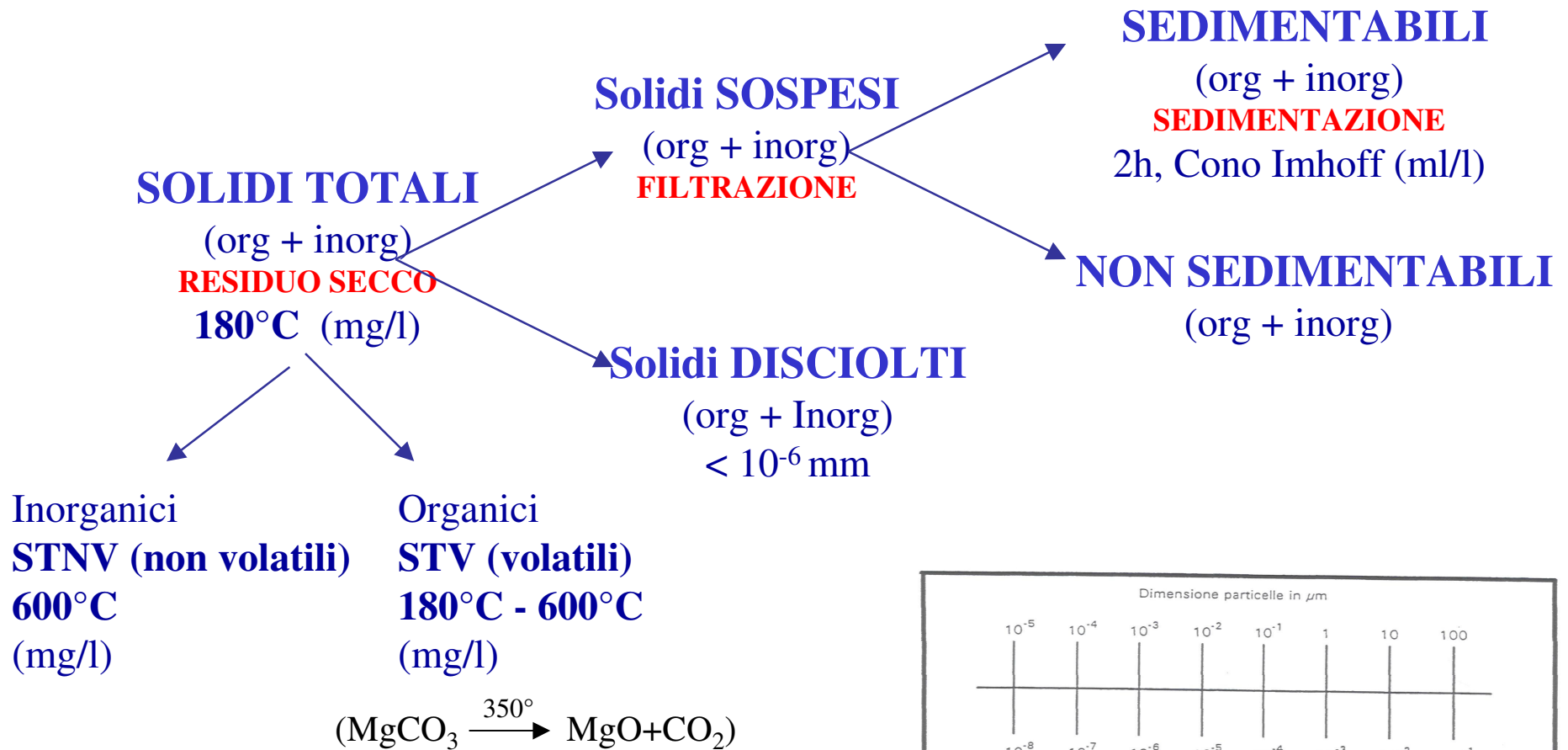


Fig.5 Classificazione dei solidi in acqua, in base alle dimensioni.

TORBIDITA'

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

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

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

Soluz. Standards :

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

$$\text{Unità di Silice/F.T.U.} = 0.13$$

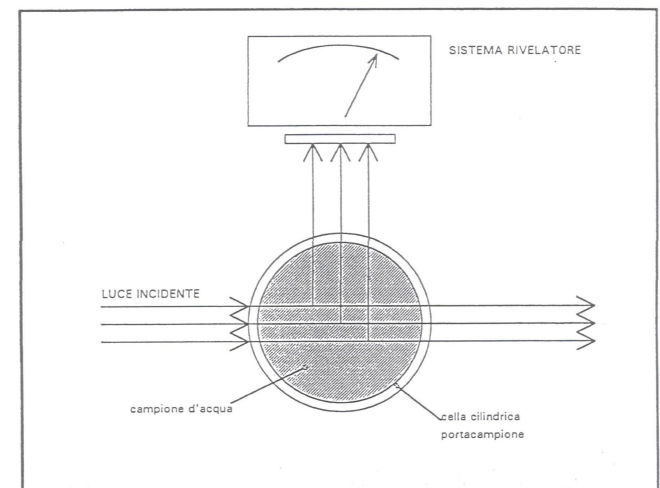


Fig. 6 Schema di nefelometro per la misura della torbidità (vista in pianta)

COLORE

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

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

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

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

ODORE e SAPORE

➤ Importante per Acque Potabili

o Ricerca Analitica di sostanze specifiche responsabili

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

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

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

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

Sapore: TD3 T12°, 25°C

Tabella 2: Classificazione degli odori in base alla loro natura

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

Tabella 3: Classificazione dei sapori in base alla loro natura

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

ODORI e SAPORI

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

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

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

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

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

Effetti:

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

INQUINAMENTO TERMICO

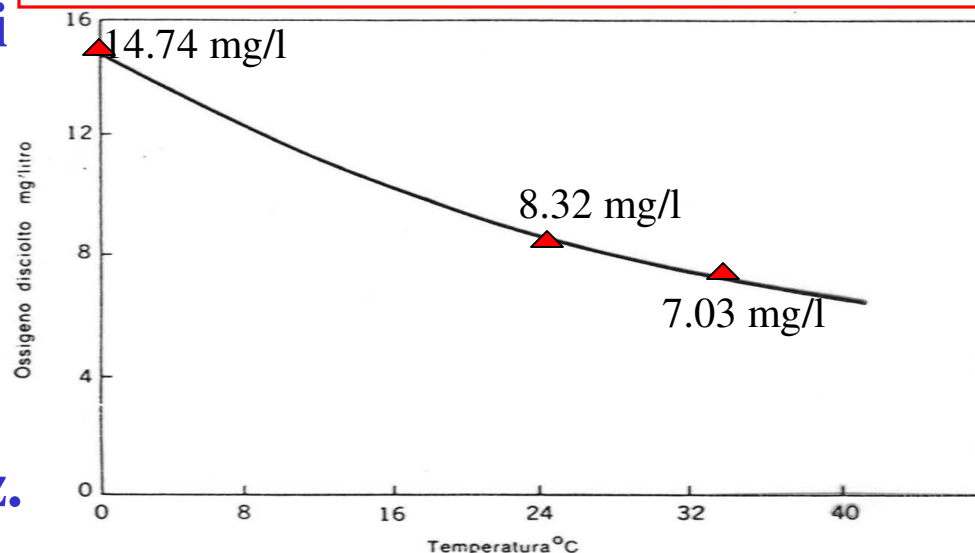


Fig. 8.7. La quantità di ossigeno disciolto nell'acqua è legata alla temperatura. Più alta è la temperatura più basso è il contenuto di ossigeno dell'acqua. L'inquinamento termico può abbassare il contenuto di ossigeno al di sotto del punto necessario per il sostentamento di molti animali
Da Richard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

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

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

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

Composizioni saline di ACQUE di diversa origine

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

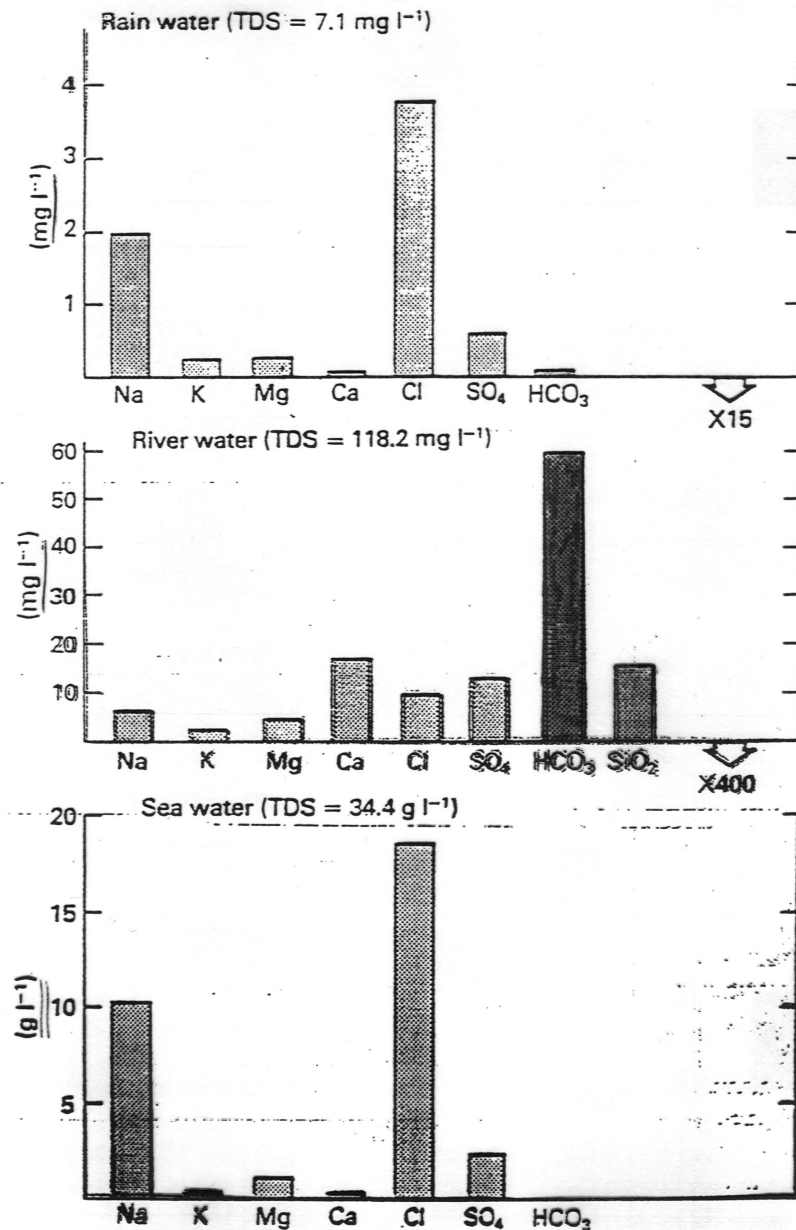


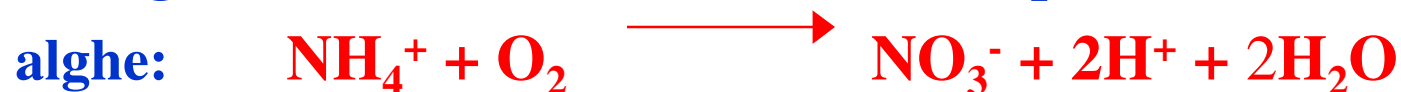
Fig. 2.3 The chemical composition of seawater, river water and rainwater (TDS = total dissolved solids). Note different scales for each histogram.

OSSIDO-RIDUZIONI IN H₂O

O₂ specie ossidante che si riduce



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



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

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

Equazione di NERNST

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

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

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

T = temperatura (°K)

F = costante di Faraday (96485 coulomb/eq)

n = elettroni coinvolti

Semireazione Elettrodo standard a H₂



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

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

E^0 positivo coppia ossidante più di H_3O^+ - cattura e^- dall'elettrodo
tende a ridursi: $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{F}^-$ ($E^0=2.87$)

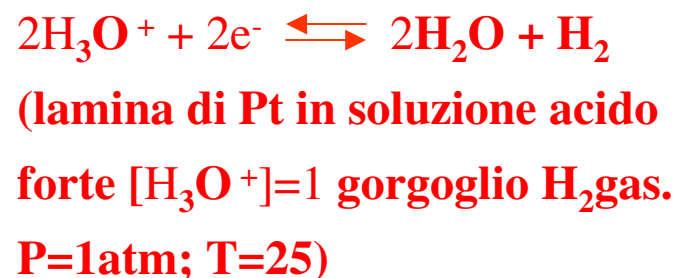
E^0 negativo coppia riducente più di H_2 - cede e^- all'elettrodo
tende ad ossidarsi: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$ ($E^0=-3.045$)

POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE A 25 °C	
Reazione	E° (V)
Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3.045
Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.714
V ²⁺ + 2e ⁻ → V	-1.186
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ + 2e ⁻ → Zn + 4 NH ₃	-1.04
Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0.763
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0.440
Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0.403
Tl ⁺ + e ⁻ → Tl	-0.336
V ³⁺ + e ⁻ → V ²⁺	-0.256
Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0.250
Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0.136
Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0.126
2 H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0.000
Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	0.15
Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	0.337
Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	0.521
I ₂ + 2e ⁻ → 2 I ⁻	0.536
Au(SCN) ₄ ⁻ + 3e ⁻ → Au + 4 SCN ⁻	0.655
O ₂ + 2 H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	0.682
Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	0.771
Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0.799
Br ₂ + 2e ⁻ → 2 Br ⁻	1.065
O ₂ + 4 H ⁺ + 4e ⁻ → 2 H ₂ O	1.229
MnO ₂ + 4 H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	1.23
Tl ³⁺ + 2e ⁻ → Tl ⁺	1.25
Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	1.498
MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	1.51
Ce ⁴⁺ + e ⁻ → Ce ³⁺	1.61
Au ⁺ + e ⁻ → Au	1.69
H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2e ⁻ → 2 H ₂ O	1.776
Co ³⁺ + e ⁻ → Co ²⁺	1.81
S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → 2 SO ₄ ²⁻	2.01
F ₂ + 2e ⁻ → 2 F ⁻	2.87

La tendenza assoluta ad acquistare elettroni non può essere misurata



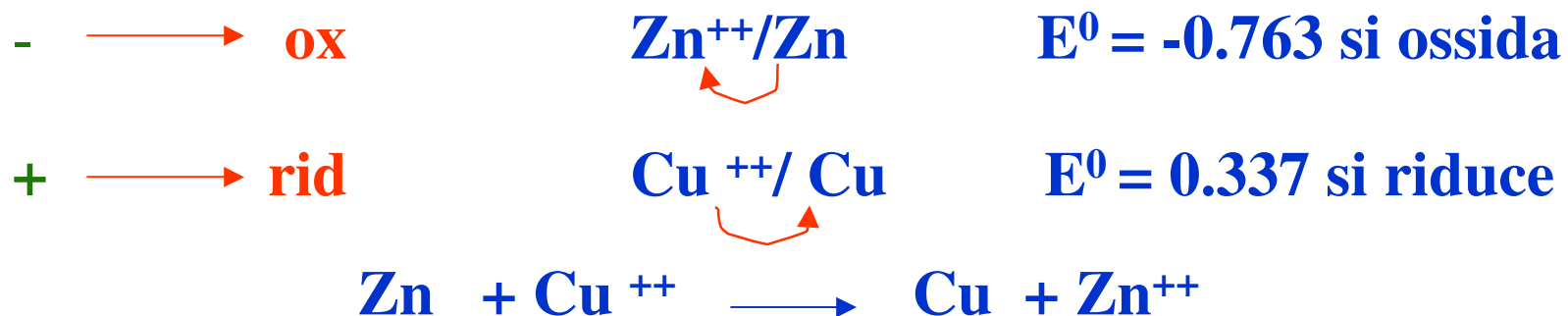
Tendenza relativa dal ΔE di una cella con riferimento



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

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

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



pH

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

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

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

Per definire l'acidità di un acqua si utilizza il

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

$$pH + pOH = 14$$

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

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

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

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

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

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



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

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

➤ Specie ossidate in superficie

➤ AEROBIOSI

(ossidazione- elementi perdono e^-)

• alto valore di pE

➤ Specie ridotte in profondità

➤ ANAEROBIOSI

(riduzione- elementi acquistano e^-)

• basso valore di pE

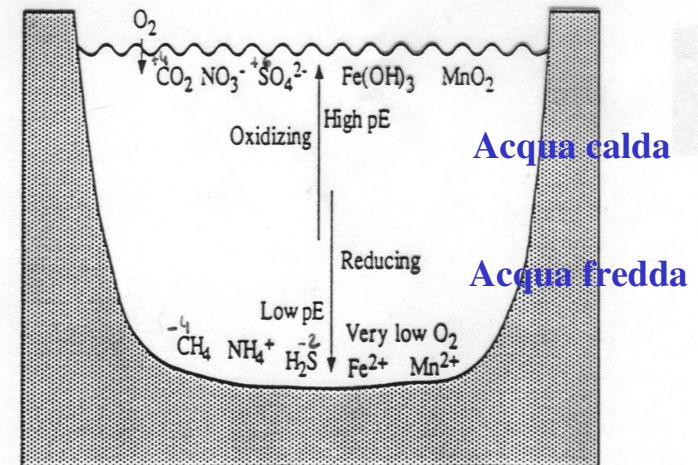


Figure 4.1. Predominance of various chemical species in a stratified body of water that has a high oxygen concentration (oxidizing, high pE) near the surface and a low oxygen concentration (reducing, low pE) near the bottom.

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

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

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

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

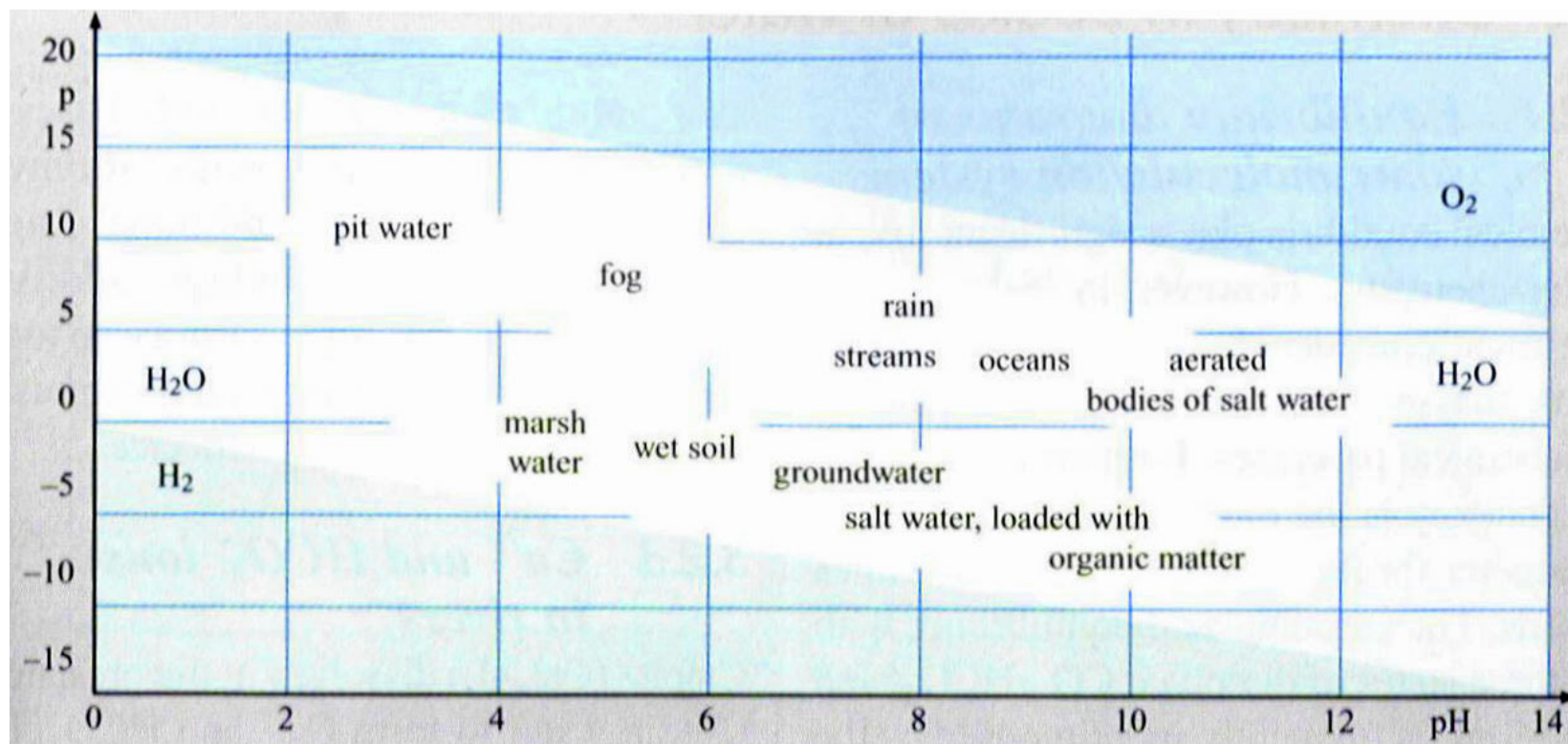
Reaction	pE^0	$pE^0(w)^a$
(1) $\frac{1}{4} O_2(g) + H^+(w) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2O$	+ 20.75	+ 13.75
(2) $\frac{1}{5} NO_3^- + \frac{6}{5} H^+(w) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{10} N_2(g) + \frac{3}{5} H_2O$	+ 21.05	+ 12.65
(3) $\frac{1}{2} MnO_2(s) + \frac{1}{2} HCO_3^-(10^{-3})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

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

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

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

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

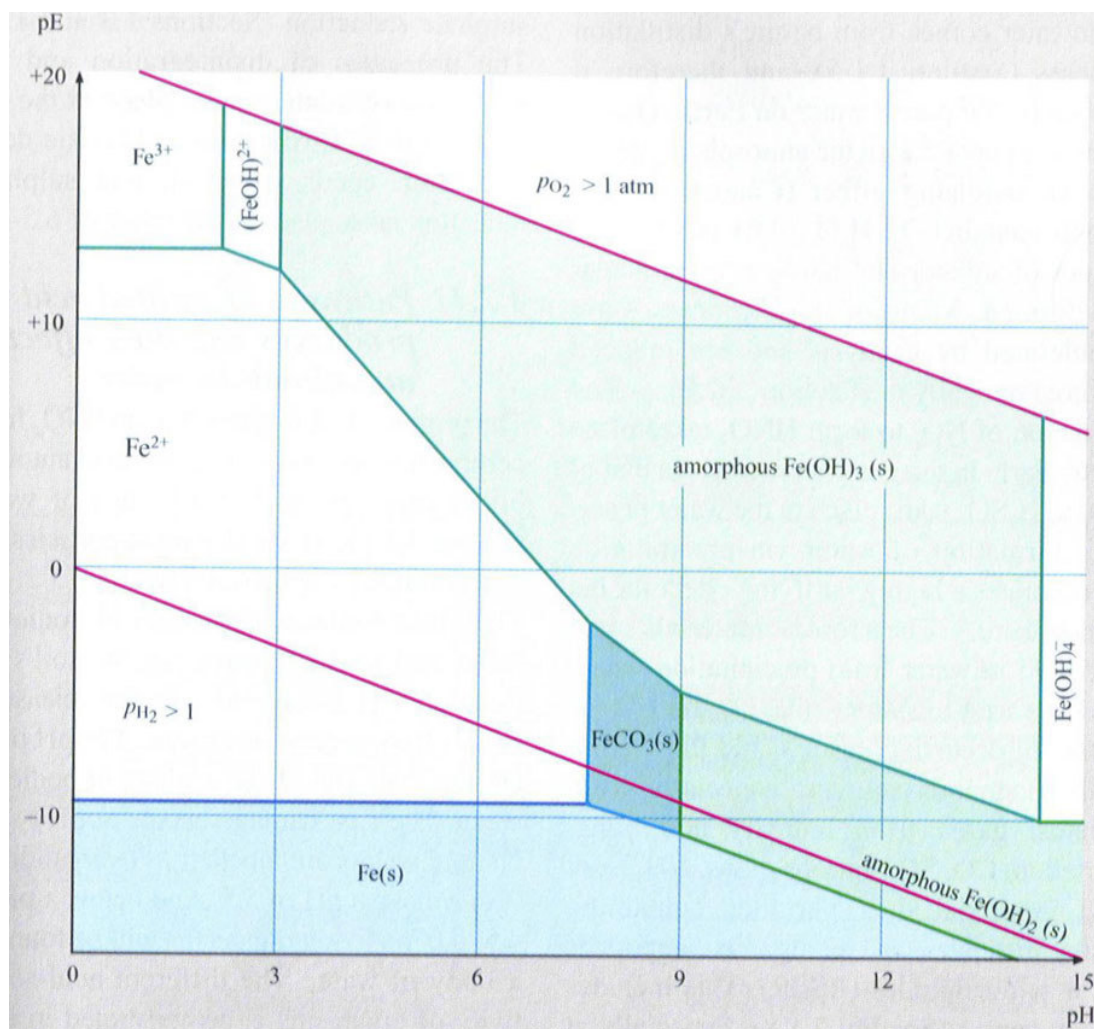


pH-pE diagrams with atmospheric influences

pH=attività ioni idrogeno (acidità o basicità)

pE=attività elettronica (potenziale di ossido-riduzione)

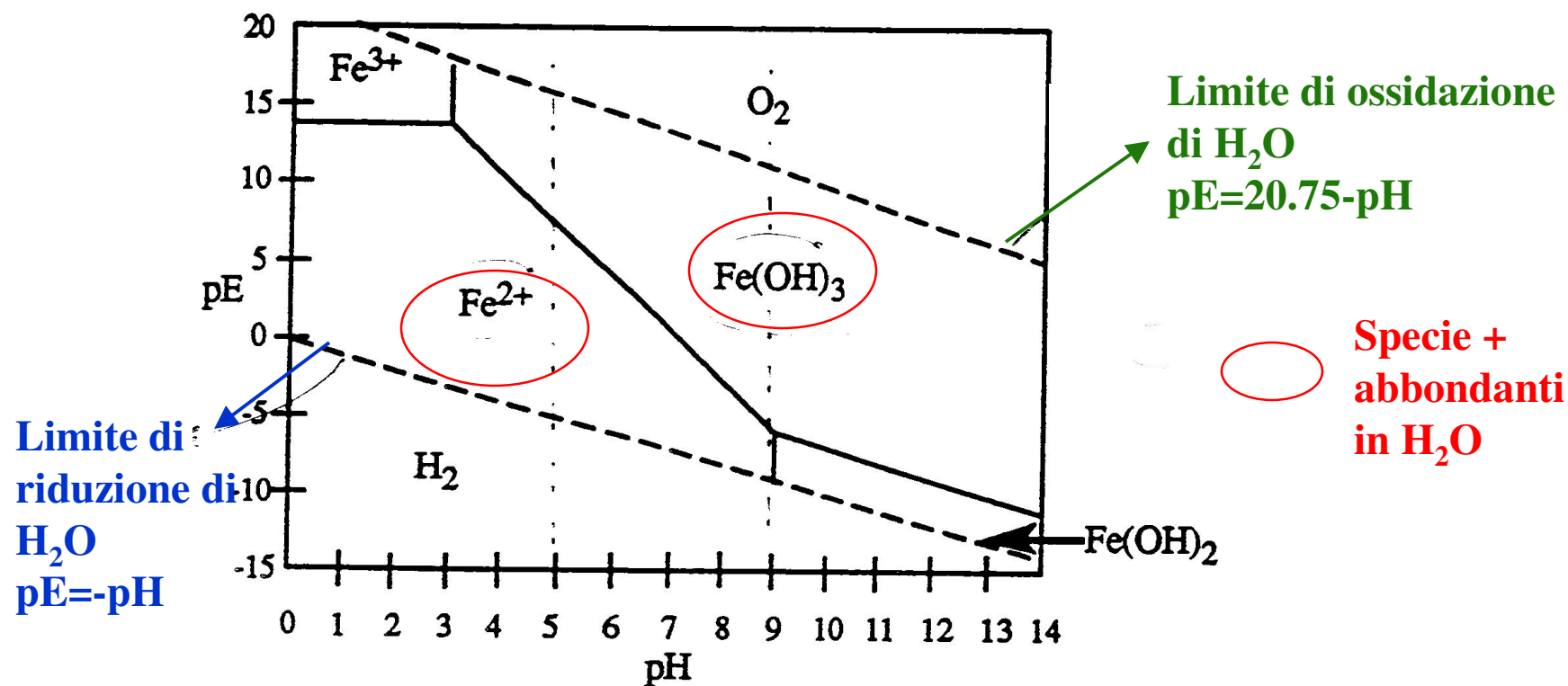
Diagramma pH-pE per le diverse specie del FERRO



pE-pH diagram for iron species

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

Diagramma pE-pH per Ferro in H₂O



ox H₂O

rid H₂O



$\text{pE}^0 = 20.75$

$\text{pE}^0 = 0$

a) $\text{pE} = 20.75 + \log \text{PO}_2^{1/4} \cdot [\text{H}^+] = 20.75 - \text{pH}$

b) $\text{pE} = 0 + \log [\text{H}^+] / \text{P}_{\text{H}_2}^{1/2} = -\text{pH}$

$\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$

$\text{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

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

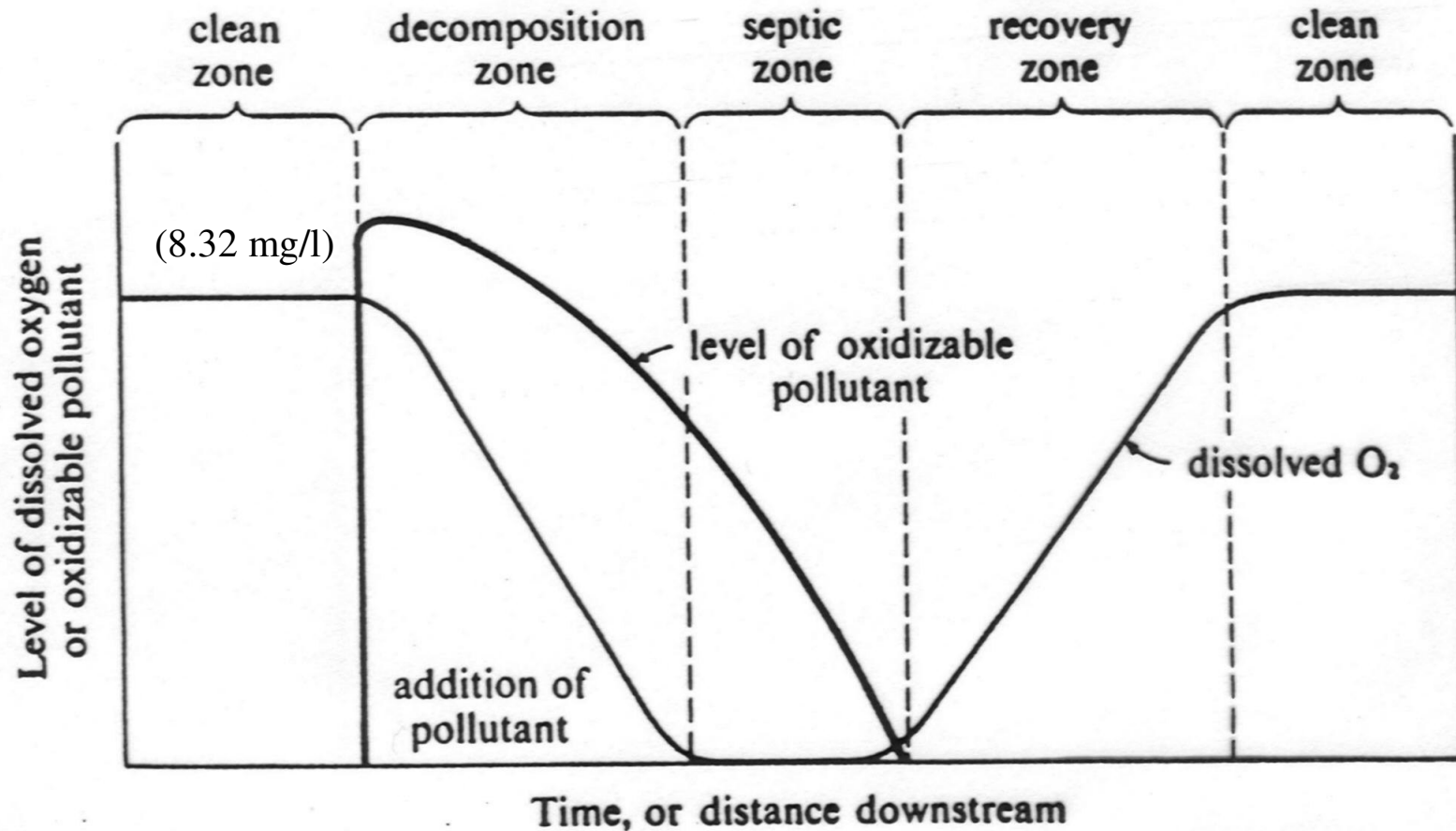
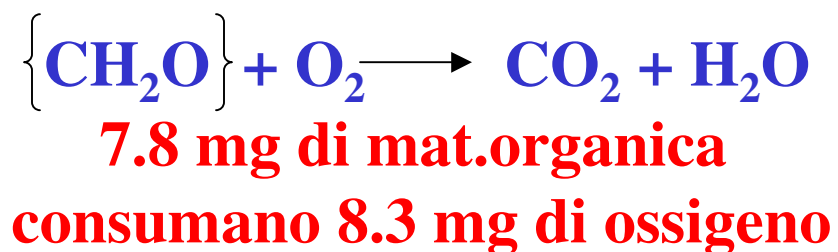


Figure 7.3. Oxygen sag curve resulting from the addition of oxidizable pollutant material to a stream.

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

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



Necessità di riossigenazione

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

SOLUBILITA' ORGANICI

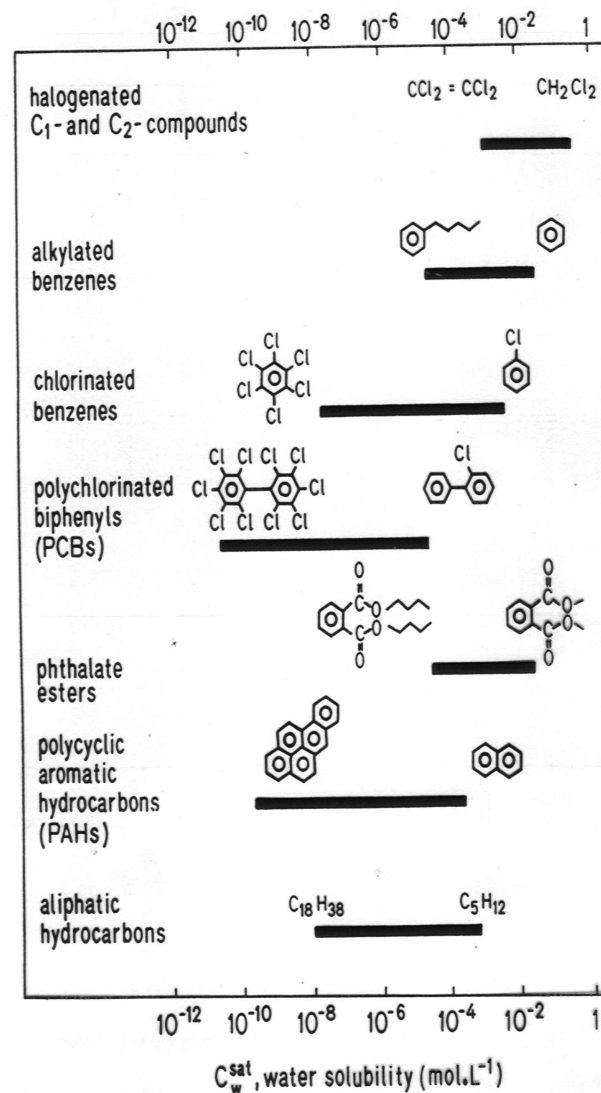


Figure 5.1 Ranges in water solubilities (C_w^{sat}) of some important classes of organic compounds.

Composti ORGANICI in ACQUA

Energie in gioco nella
solubilizzazione in
Acqua di composti
Organici

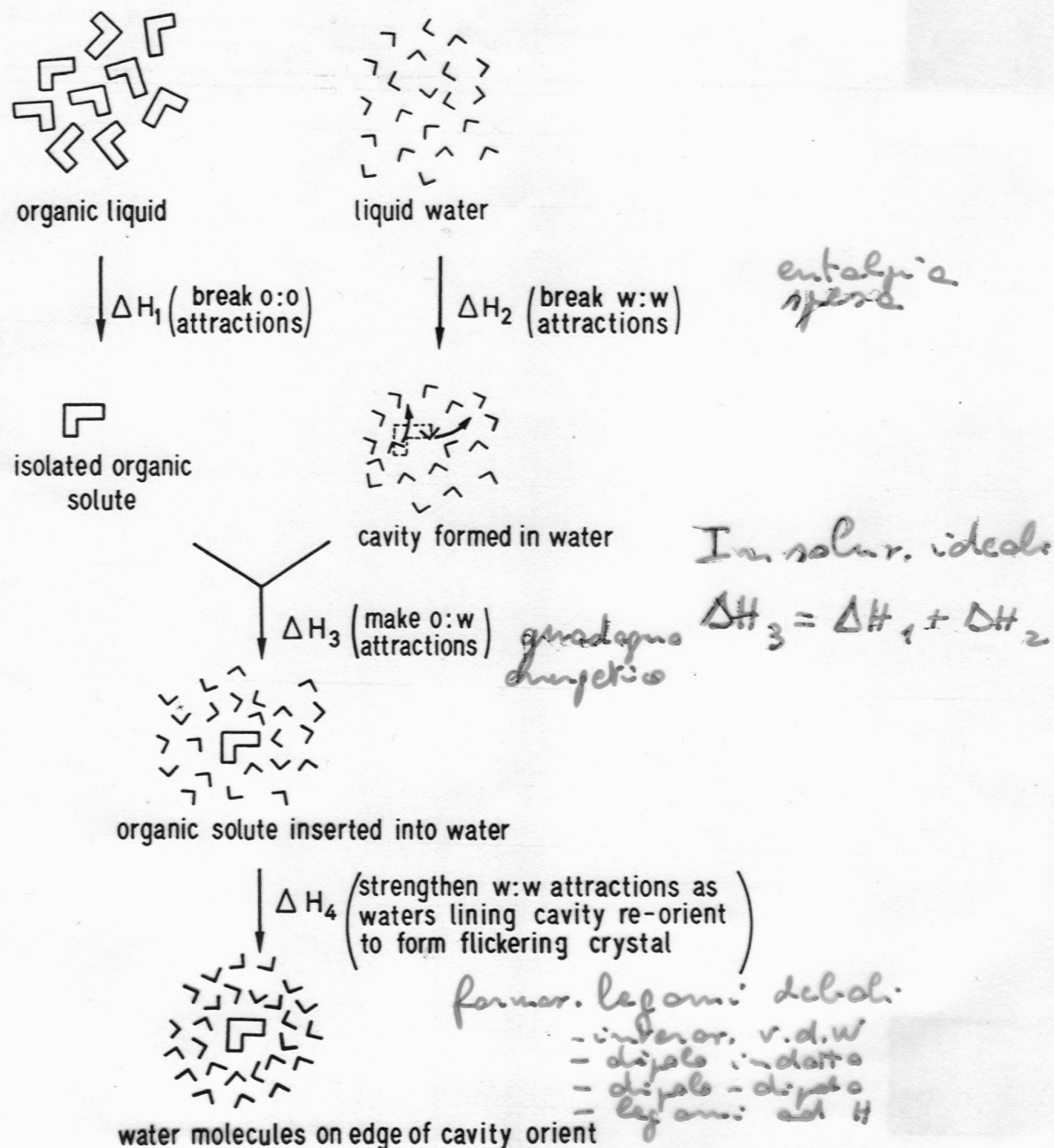
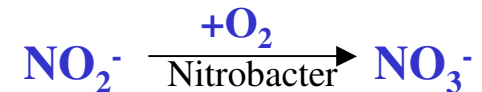
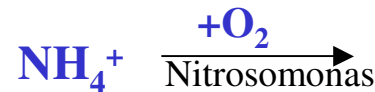
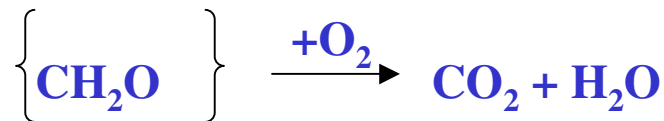


Figure 5.2 Schematic representation of the various enthalpies involved when dissolving a neutral organic molecule in water.

BOD

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

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



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

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

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

Liquami domestici a $20^\circ C$: $BOD_{ultimo} = BOD_{20}$ (giorni)

Si utilizza il $BOD_5 = O_2$ consumato dopo 5 giorni.

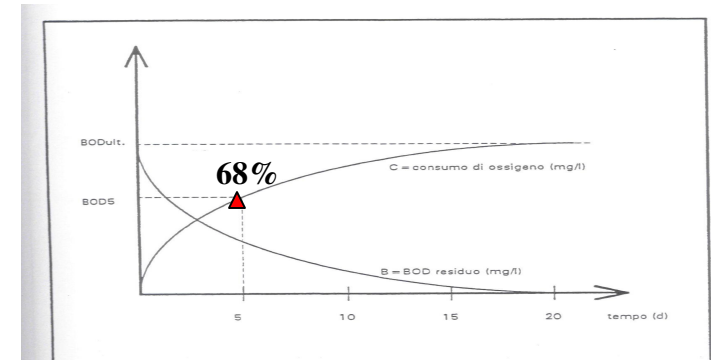
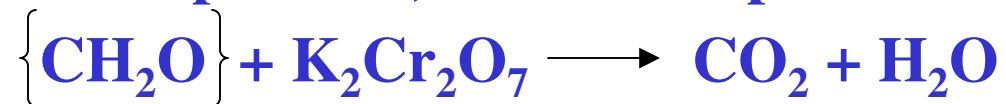


Fig. 7 Andamento del BOD residuo (B) e del consumo di ossigeno (C), nel tempo

COD

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



Parzialmente ossidati idrocarb. aromatici, no piridina e ammonio

Ossidati: nitriti, solfuri, solfiti, Ferrosi.

TOC

Il TOC (Total Organic Carbon) misura il Carbonio Organico.

Per combustione a 950° la sostanza organica viene ossidata a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Carbonio Totale

Si deve evitare interferenza di C inorganico a 950° $\longrightarrow$ C Inorg. 150° C Org. Differenza

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

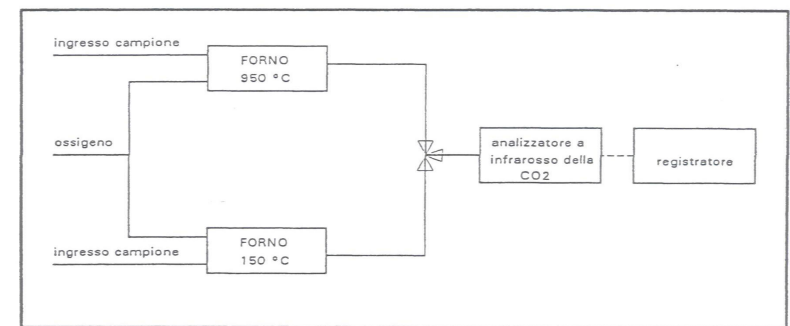


Fig.10 Schema semplificato di analizzatore del contenuto di carbonio

Tab. VII.7 Parametri di richiesta di ossigeno

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

Tecniche di misura del BOD

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

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

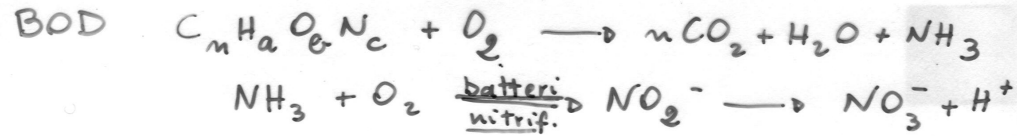
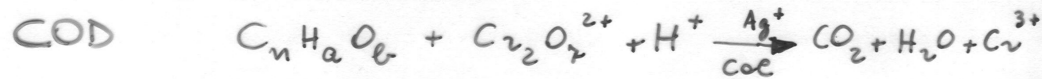
Metodo per diluizione: si diluisce con acqua distillata e tamponata a pH=7.2

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

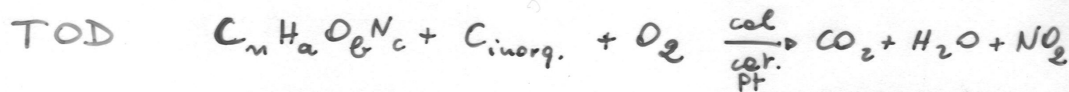
Metodo respirometrico:

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

Contenuto in Sostanze Organiche



o lenta, richiede in genere "acclimatamento"
 BOD_{20 giorni} BOD_{5 giorni} (60% - 80% BOD₂₀)



TOC idem x combustione ossidativa totale

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

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

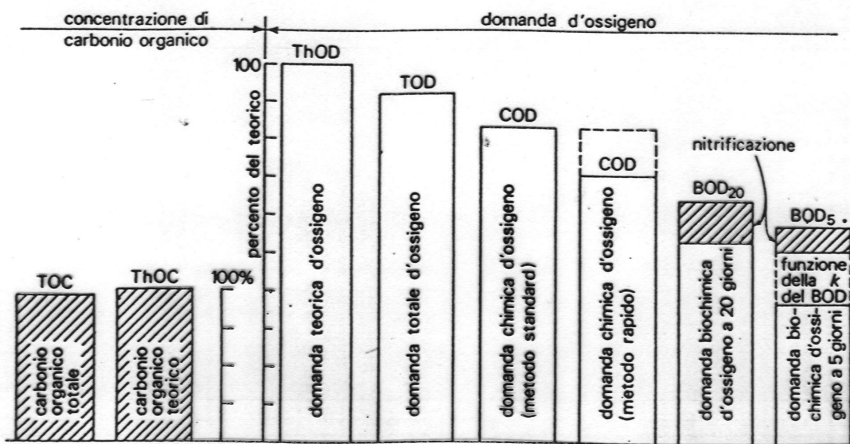
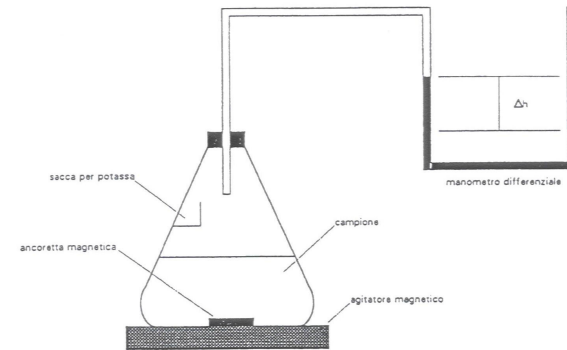


Fig. 43B-3. Relazione tra i parametri dell'ossigeno e del carbonio.

Determinazione del BOD



$KOH + CO_2 = KHCO_3$ per evitare interferenza di CO_2

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

Determinazione del COD

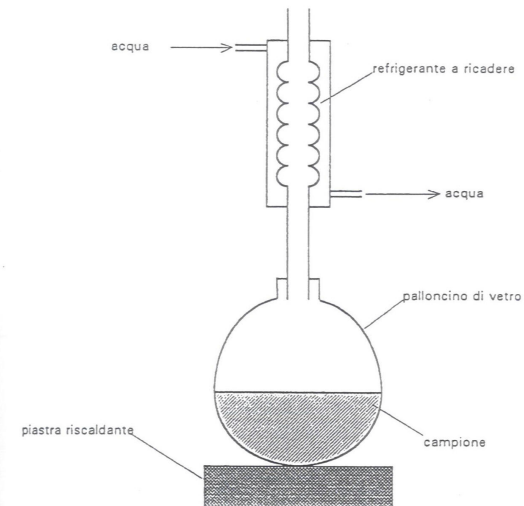


Fig. 9 Schema di apparecchiatura per la misura del COD

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

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

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

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

Tabella 8.1 Livelli di BOD caratteristici

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

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

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

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

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

Tabella 8.3 Equivalente in BOD rispetto all'uomo per animale

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

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

NUTRIENTI

Sono elementi essenziali per lo sviluppo della vita acquatica.

Nutrienti Primari: Carbonio, Azoto e Fosforo-Fattori limitanti: N e P
Oligoelementi (Ca, Mg, Na, Zn..)

AZOTO: Ammoniacale, nitriti, nitrati, azoto organico

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

<u>Azoto Totale</u>	TKN (Azoto Kjeldahl) N ammoniacale+ organico
	TN (Azoto totale) TKN + N nitroso + N nitrico

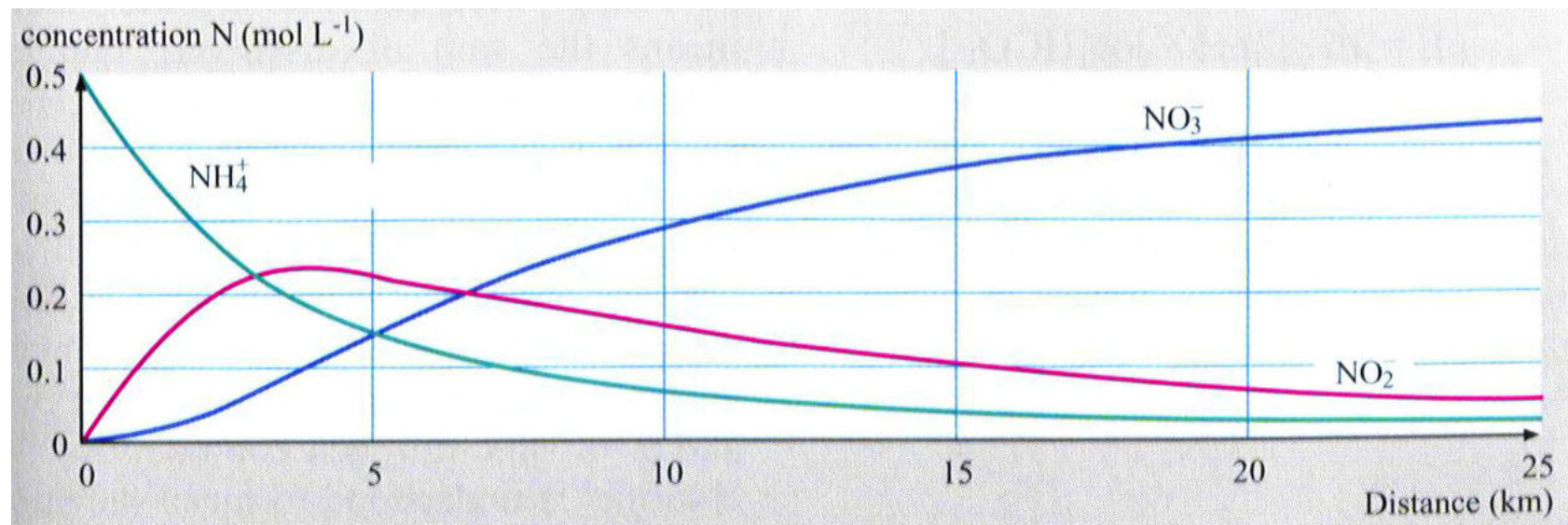
FOSFORO: ortofosfato, Fosforo organico, fosfati condensati
(che idrolizzano a ortofosfati)

Principale fattore limitante la crescita delle specie acquatiche

Problema dell'eutrofizzazione

Fosforo Totale è un parametro macrodescrittore, ortofosfato di base

Trasformazioni dello stato ossidativo dell'AZOTO in acque correnti



Conversion of ammonium in running waters

EUTROFIZZAZIONE

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

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

FATTORI EUTROFIZZAZIONE

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

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

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

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

Carichi di Fosforo in Italia del Nord

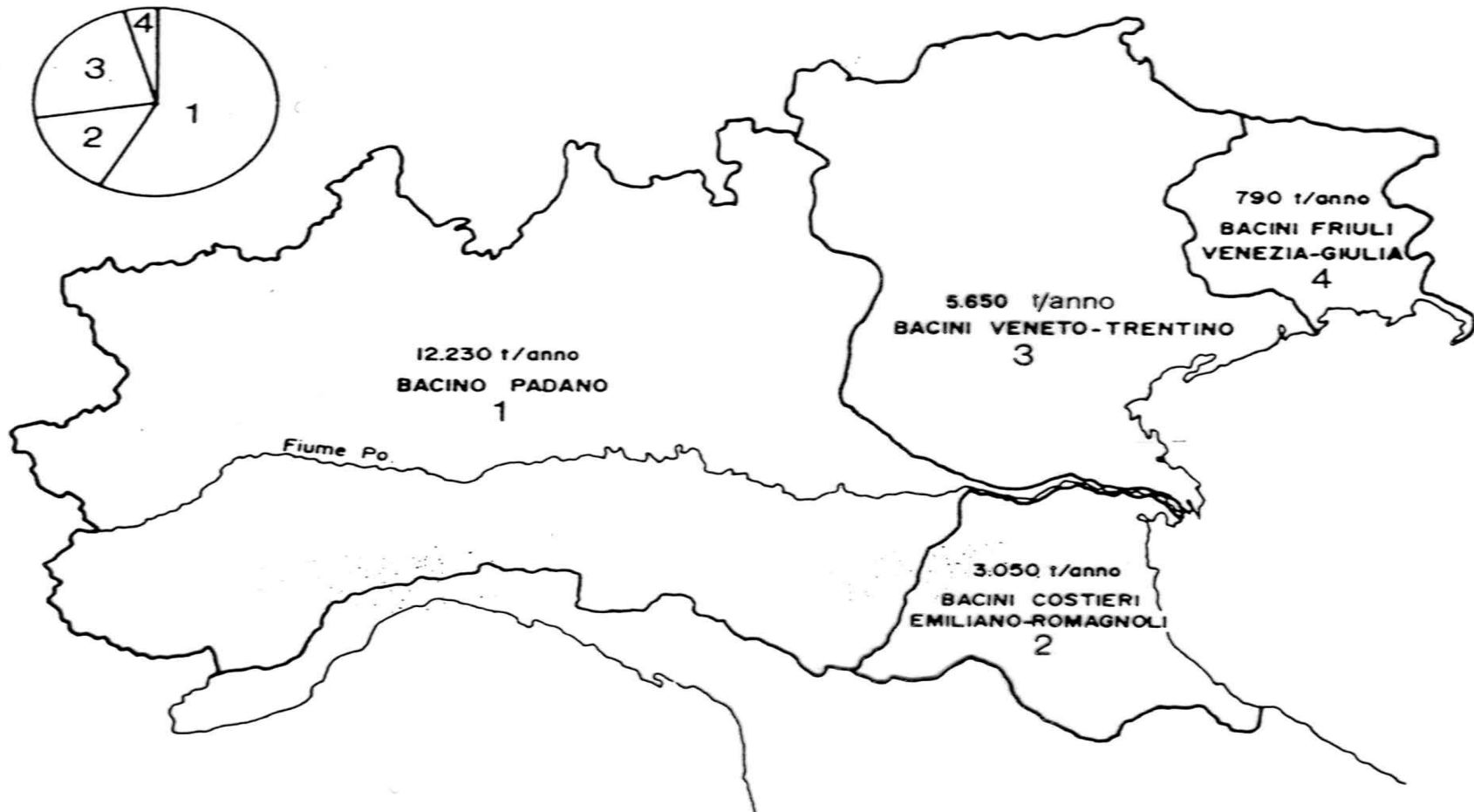


Fig. VII.16 Confronto tra carichi di fosforo annuali del bacino del Po e degli altri bacini

FONTI FOSFORO E AZOTO NEI LAGHI

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

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

CARICHI ZOOTECNICI

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

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

RILASCI AGRICOLI

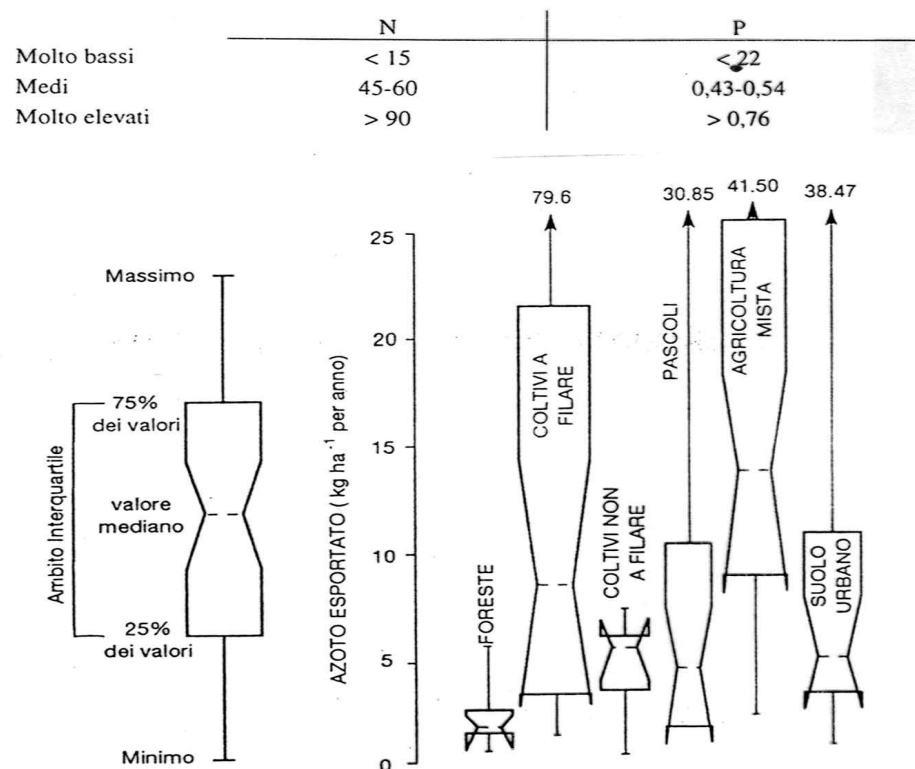


Fig. 62/II – Carichi di azoto esportati da terreni soggetti a diversi tipi di colture, in kg ha⁻¹ a⁻¹. A sinistra sono specificati i vari simboli utilizzati nel grafico [77, modificato].

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

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

DUREZZA

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

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

DUREZZA TEMPORANEA: carbonatica (si elimina per riscaldamento)
$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{T > 60^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{CO}_2$$

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

Si determina per titolazione con complessante EDTA

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

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

ELIMINAZIONE della DUREZZA ADDOLCIMENTO delle ACQUE

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

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

Complessanti utilizzati:

➤ FOSFATI (dal 1930) ione pirofosfato

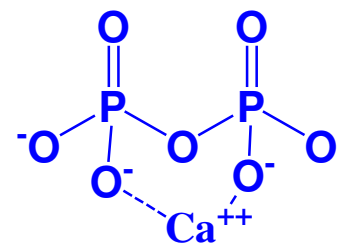
Si idrolizza in acqua a ortofosfato PO_4^{3-}
(parametro di base per la classificazione)

Problema: eutrofizzazione

➤ EDTA (etilendiammino tetracetato)

➤ NTA (nitrilotriacetato)

➤ Zeoliti



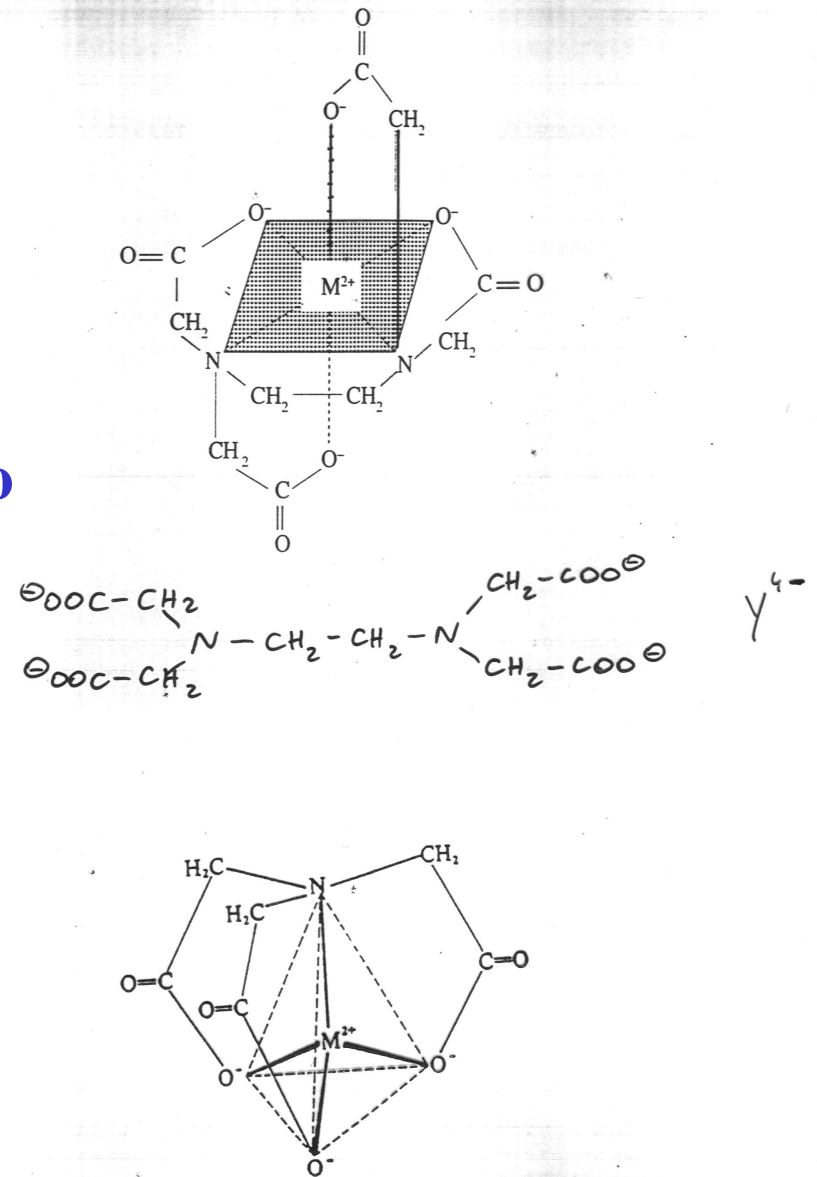
Complessanti sintetici

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

Sono dei Chelanti, usati nel trattamento dei metalli, delle acque industriali, nei detergenti, che complessano molti metalli (Ca, Mg, ma anche Pb (NTA), Cu, Fe, Cd, Zn, Ni)

Utilizzati come sostituenti dei Fosfati per ovviare all'eutrofizzazione

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



SOSTANZE UMICHE

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

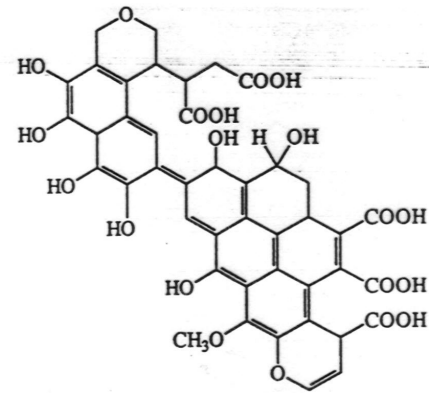


Figure 1.22. Fuchs' model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.

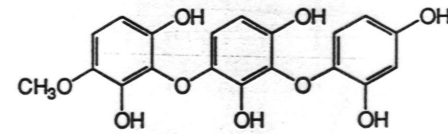


Figure 1.23. Flaig's model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.

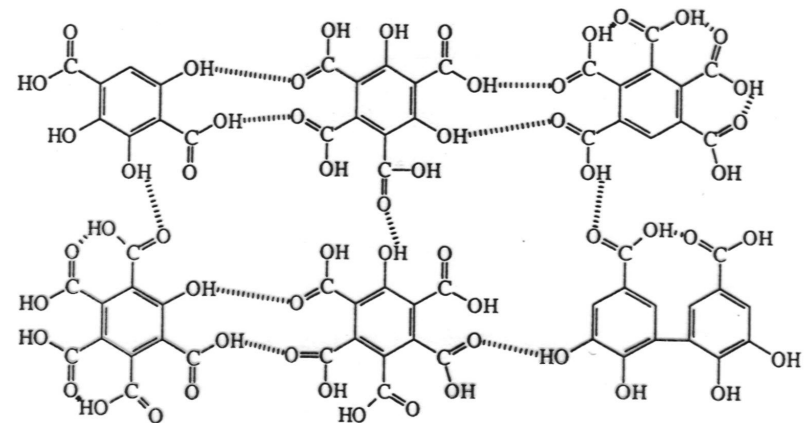
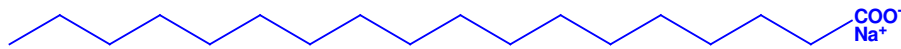


Figure 1.24. Schnitzer and Kahn's (1972) model for fulvic acid structure. Reprinted by permission of Marcel Dekker, Inc.

Tensioattivi

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



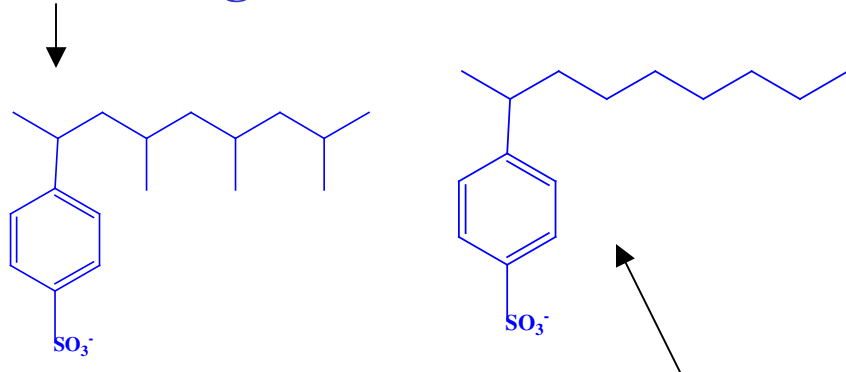
Potere emulsionante dato da:
catena idrofoba/lipofila e testa polare idrofila
MA formano Sali insolubili con Ca^{2+} e Mg^{2+}
e producono schiume

DETERGENTI ANIONICI Sintetici:

Sali di Acidi Solfonici (+solubili)

ABS (AlchilBenzenSolfonici)

poco biodegradabili



LAS (LineariAlchilbenzenSolfonici)
Biodegradabili, no schiume

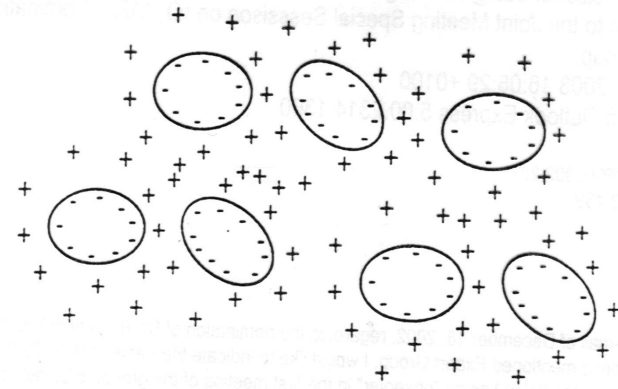


Figure 5.3. Representation of negatively charged hydrophobic colloidal particles surrounded in solution by positively charged counter-ions, forming an electrical double layer. (Colloidal particles suspended in water may have either a negative or positive charge.)

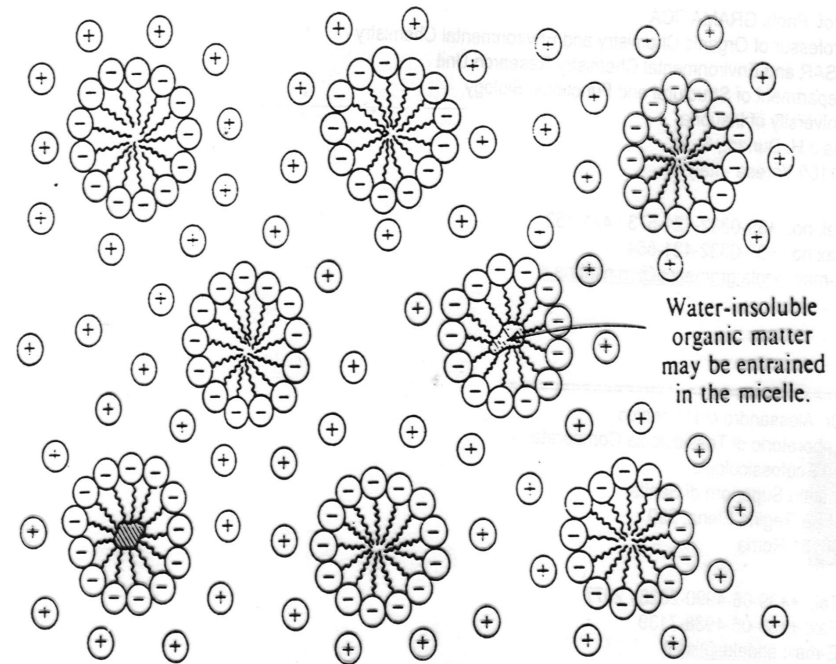
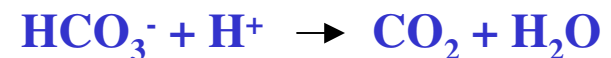
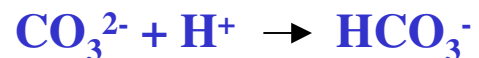


Figure 5.4. Representation of colloidal soap micelle particles.

ALCALINITA'

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



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

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

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

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

ml/l = mgCaCO₃/l con H₂SO₄ N/50

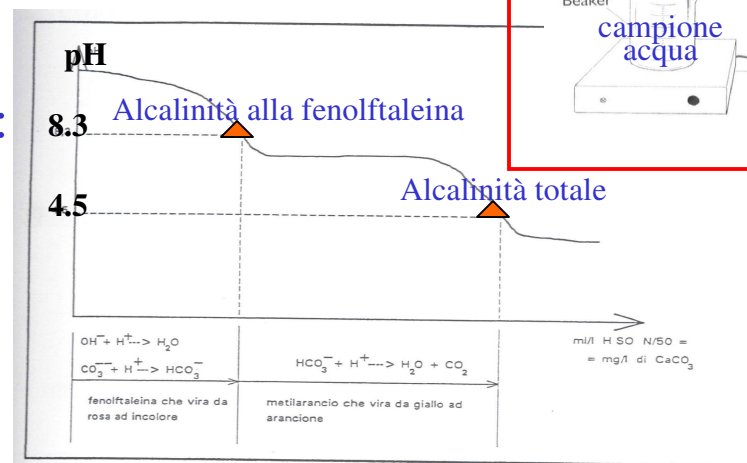
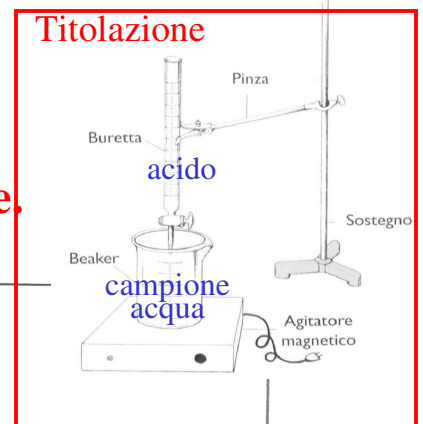
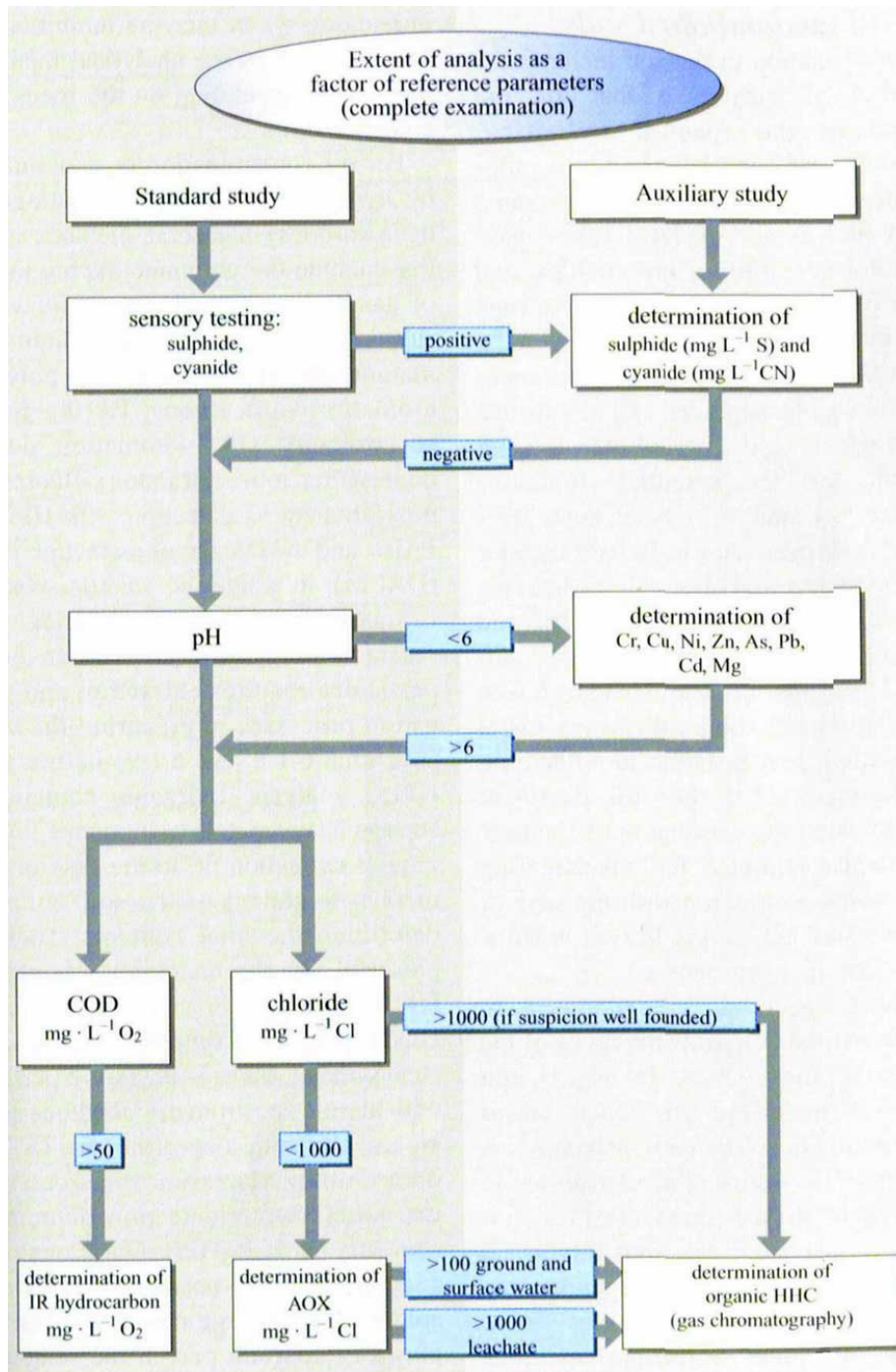


Fig. 11 Curva di titolazione con acido

Caratterizzazione Chimico-fisica delle ACQUE in riferimento a valori limite dei PARAMETRI Macrodescrittori e di base (+ cloruri, fluoruri e solfati)

Altri inquinanti da controllare
per la loro persistenza e/o tossicità:

- Metalli (+Fe, Hg, Se, Ba, Mn)
- Tensioattivi
- Idrocarburi aromatici e fenoli
- IPA (policiclici arom)
- PCB (poliCl-Bifenili)
- Diossine
- Pesticidi: DDT, esaCl-Cicloesano (HCH)
parathion, dieldrina



INQUINAMENTO dell'ACQUA e PARAMETRI di RIFERIMENTO

➤ **Inquinamento Estetico-Organolettico**

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

➤ **Inquinamento Chimico**

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

➤ **Inquinamento Termico** (temperatura)

➤ **Inquinamento Radioattivo**

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

GRUPPI DI INQUINANTI /1

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

Parametri organolettici, fisici, chimico-fisici e generali

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

Parametri chimici

Cloruri
Calcio
Solfati
Alluminio
Magnesio
Potassio
Sodio
Silice

Parametri chimici indesiderabili

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

GRUPPI DI INQUINANTI /2

Tab. VII.6 (Segue)

Parametri chimici tossici

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

Parametri microbiologici

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

Tab. 30/II – Composizione tipica di acque di scarico urbane (in mg l⁻¹ salvo che per i solidi sedimentabili) [75].

PARAMETRI	CONCENTRAZIONE		
	Liquami forti	Liquami medi	Liquami deboli
Solidi totali	1200	700	350
Solidi disciolti totali	850	500	250
– non volatili	525	300	145
– volatili	325	200	105
Solidi sospesi totali	350	200	100
– non volatili	75	5	30
– volatili	275	150	70
Solidi sedimentabili (ml l ⁻¹)	20	10	5
Richiesta biochimica di ossigeno (BOD ₅)	300	200	100
Carbonio organico totale (TOC)	300	200	100
Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1000	500	250
Azoto (somma di tutte le forme come N)	85	40	20
– organico	35	15	8
– ammoniacale	50	25	72
– nitrico	0	0	0
– nitroso	0	0	0
Fosforo (somma di tutte le forme come P)	20	10	6
– organico	5	3	2
– inorganico	15	7	4
Cloruri	100	50	30
Alcalinità (come CaCO ₃)	200	100	50
Oli e grassi	150	100	50

PRINCIPALI CONTAMINANTI A SECONDA DELLE TIPOLOGIE INDUSTRIALI

Tab. 31/II – Principali contaminanti presenti nelle acque di scarico di alcune tipologie industriali [75, modificata].

Tipologia	Concerie	Cartiere	Chimiche e petrolchimiche	Raffinerie	Galvaniche e metallurgiche	Cementifici e lavorazione pietre	Tessili e tintorie	Minerarie	Distillerie e birrerie	Macelli e conserverie	Casifici	Zuccherifici	Oli vegetali e margarine	Raffreddamento
pH	X	X	X	X	X	X	X	X					X	
Temperatura							X					X		X
Colore		X	X				X		X					
Odore	X		X											
Materiali grossolani	X	X	X			X		X	X	X	X	X		
Materiali sedimentabili	X	X	X			X		X	X	X	X	X		
Materiali in sospensione	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	
BOD e COD	X	X	X		X		X		X	X	X	X	X	
Metalli tossici	X	X	X		X			X						
Cianuri					X									
Cloro		X			X		X							X
Solfuri	X			X										
Solfiti		X												
Solfati	X		X	X	X									
Cloruri	X		X	X	X			X						
Fluoruri					X									
Fosfati			X					X						X
Grassi, oli vegetali e animali			X	X									X	
Fenoli			X		X								X	
Solventi organici			X											
Tensioattivi			X				X							
Pesticidi	X	X	X				X							

IMMISSIONE DI FOGNATURA IN FIUME

Variazione del carico inquinante di una fognatura con la distanza dal punto di immissione in un fiume

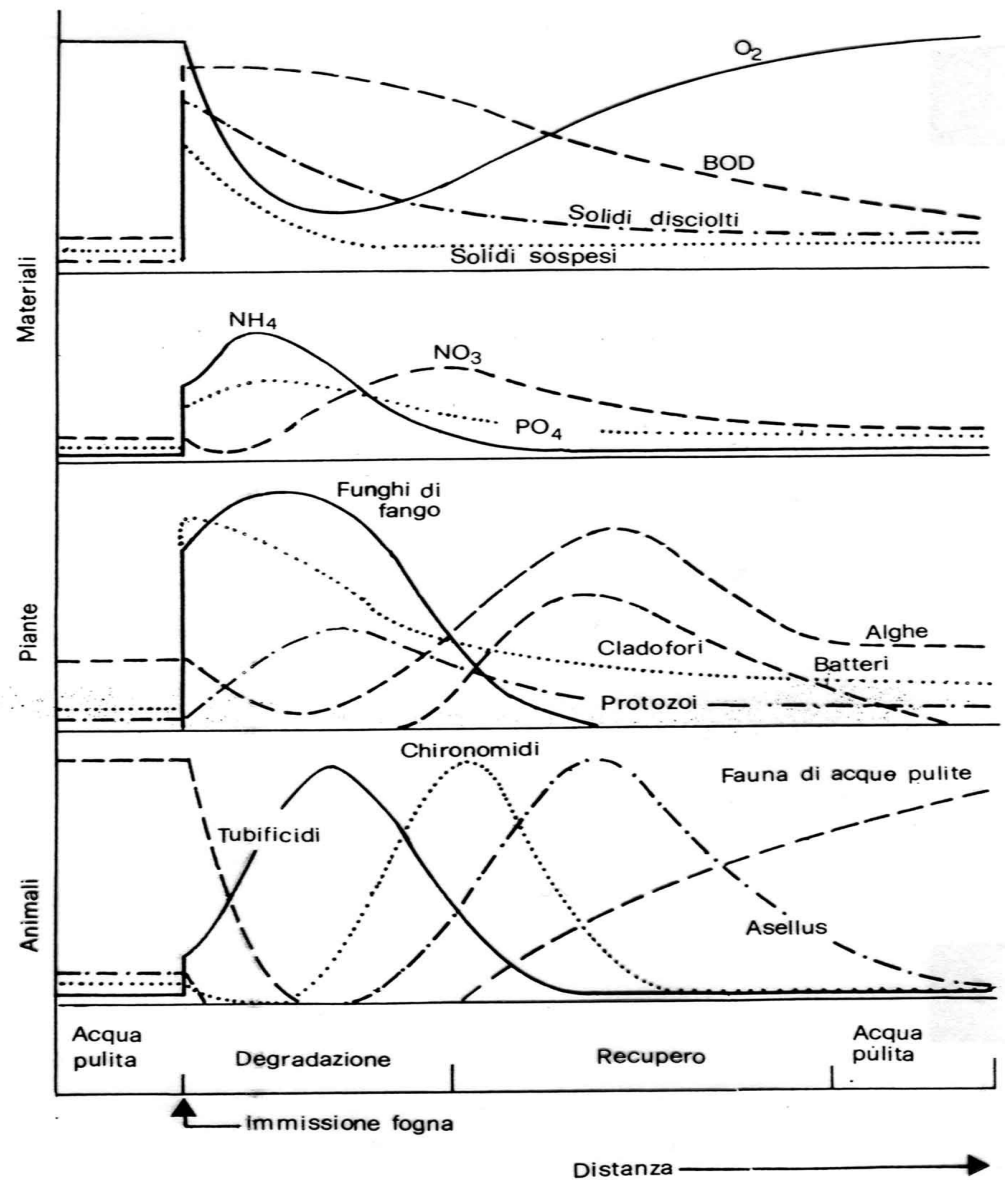


Fig. VII.24 Effetti biochimici e biologici dell'immissione di una fognatura organica in un fiume pulito: si registrano variazioni chimico fisiche della qualità dell'acqua associata a variazioni della composizione delle popolazioni viventi

INQUINAMENTO RADIOATTIVO

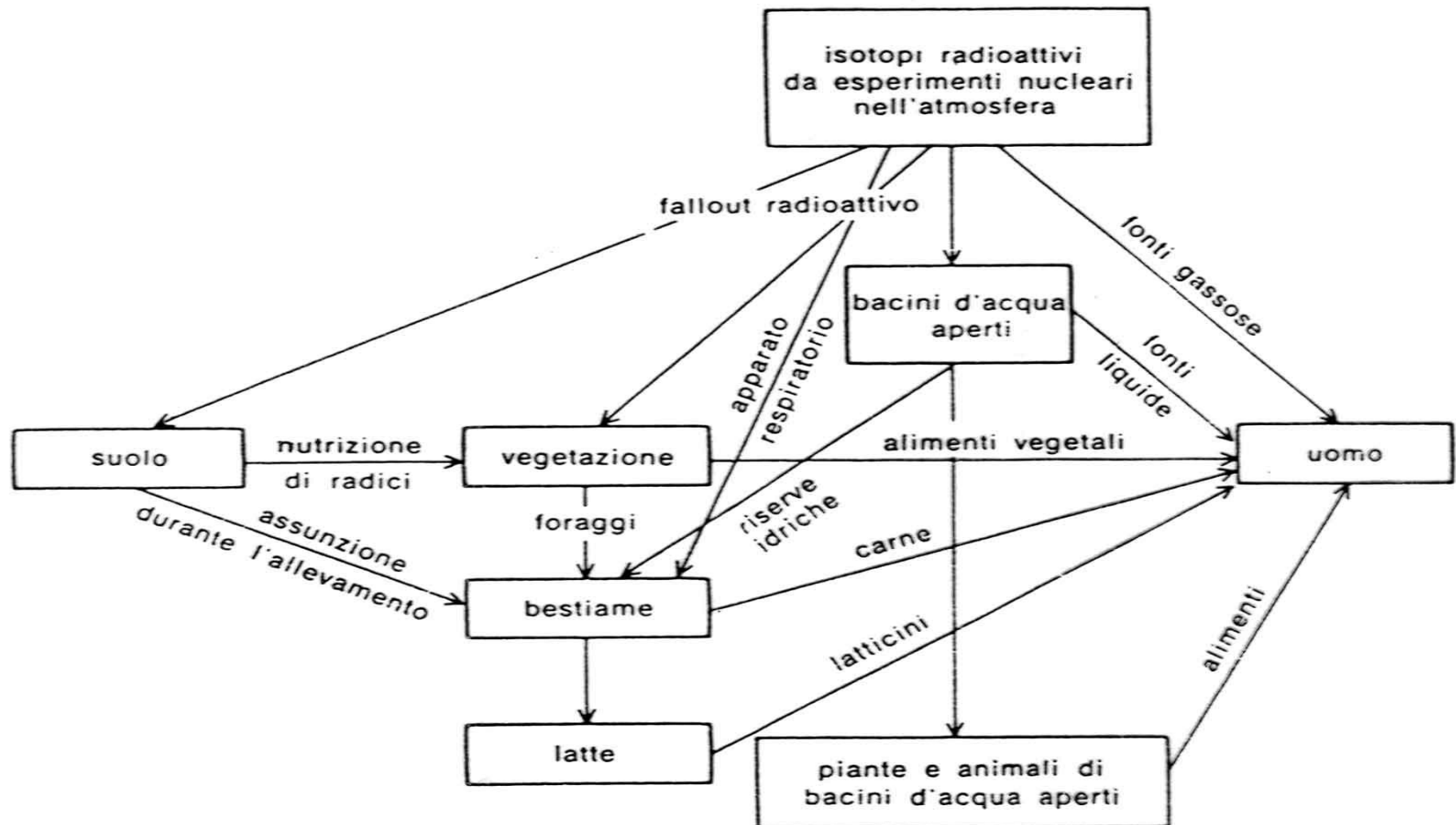


Fig. 8.4. Trasmissione all'uomo del fallout radioattivo

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

Le ACQUE sono in grado di AUTODEPURARSI

Tab. VII.5 Meccanismi di autodepurazione delle acque

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

pre - Trattamento delle H₂O

Il tipo di trattamento dipende da:

- uso dell'H₂O: civile (potabilizzazione)

industriale (vari tipi)

- qualità dell'H₂O da trattare

a) POTABILIZZAZIONE

1^a fase: AERAZIONE – aggiunta di aria ricca di O₂:

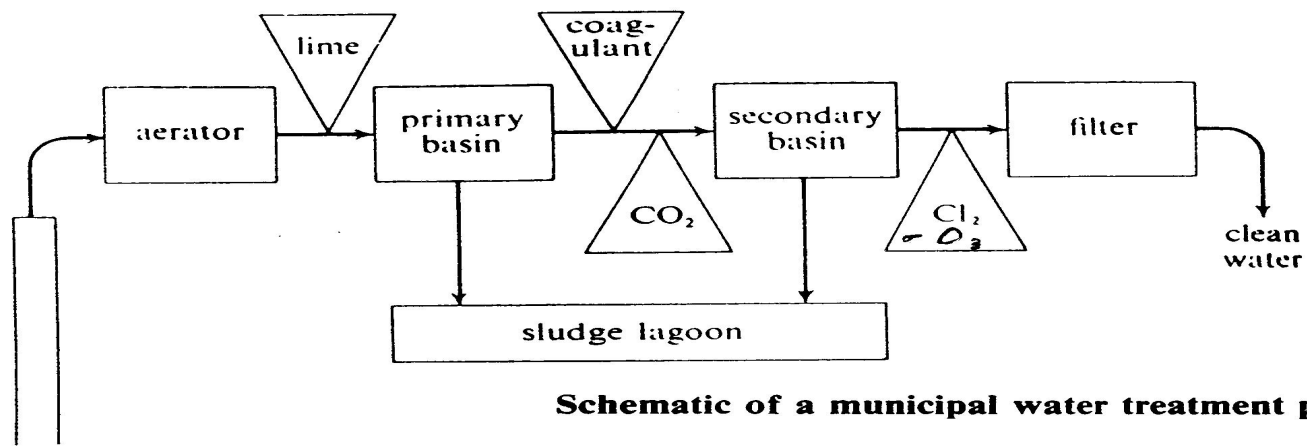
- ossida sostanze più facilmente ossidabili



- facilita allontanamento di gas disciolti spesso odorosi:

H₂S, CH₄, CO₂, (CH₃)SH, e altre metaboliti di microorganismi

Pre-trattamento per potabilizzazione



Schematic of a municipal water treatment plant.

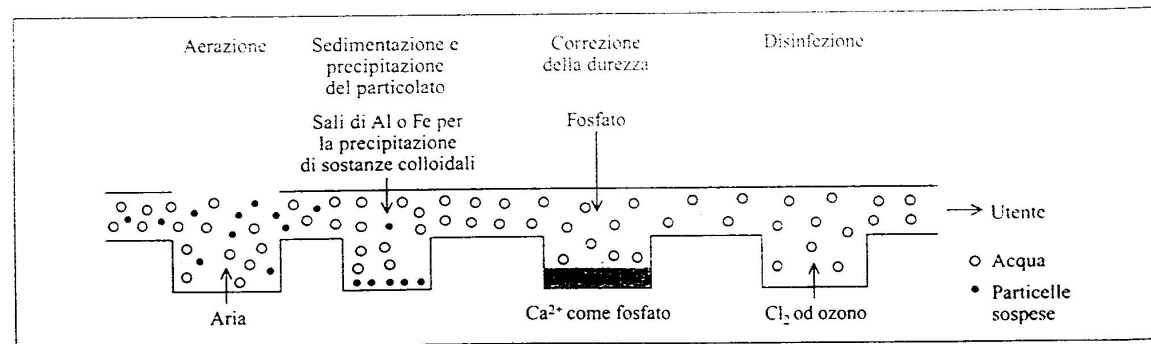
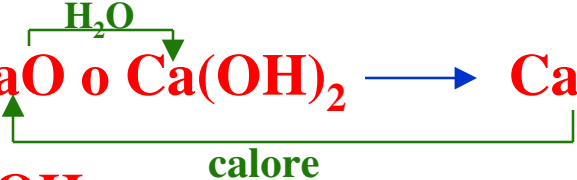


Figura 7.4
Fasi nella depurazione dell'acqua potabile.

2^a fase: **ELIMINAZIONE DUREZZA** – si devono allontanare ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} in soluzione come bicarbonati $\longrightarrow$ **sali insolubili**

a) per aggiunta di **fosfati o come complessi**: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

b) per aggiunta di $\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{CaCO}_3$

c) per aggiunta di CaO o $\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3$


d) o per aggiunta di OH^-



Mg^{++} precipita o come MgCO_3 o $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Al termine l'acqua è torbida e **basica (pH>11)**; si lasciano sedimentare i precipitati in un apposito **bacino di sedimentazione** (I° bacino)

Si possono utilizzare anche **RESINE SCAMBIATRICI di CATIONI**

3ª fase: SEDIMENTAZIONE – si favorisce la sedimentazione e la precipitazione di **sostanze colloidali** per aggiunta di **COAGULANTI**:



I precipitati gelatinosi degli idrossidi inglobano i colloidi dispersi facendoli sedimentare.

Al termine si **abbassa il pH** facendo gorgogliare CO_2

- precipiterà altro CaCO_3 che verrà raccolto con altri precipitati nel II° bacino di sedimentazione
- **il pH torna alla neutralità**
- il contenuto dei 2 bacini viene inviato in discarica

4^a fase: DISINFEZIONE

a) Reazione con Cloro (da ipoclorito)



HClO attraversa bene le membrane cellulari dei microorganismi uccidendoli (no ClO^-)

Cl_2 libero in piccolissima quantità quasi tutto HOCl

Se aumenta pH



HClO generato “in situ” da soluzione acquosa di NaClO



Se pH troppo basso:



pH ideale da controllare: 7-9

PERICOLO: si formano composti organici variamente **clorurati**
(tossici)

es. CHCl_3 , clorofenoli, ammine, ecc.



b) Reazione con Biossido di Cloro



È un radicale e come tale esplosivo (in quanto molto reattivo) viene prodotto "in situ" per ossidazione

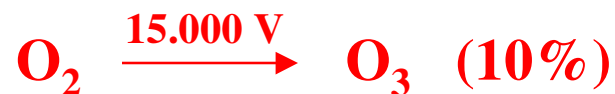


Il Cl_2 è tutto consumato.

$\text{ClO}_2^\cdot$ è poco costoso, molto attivo come battericida, agisce ossidando le sostanze organiche ma anch'esso può portare alla loro clorazione (minore)



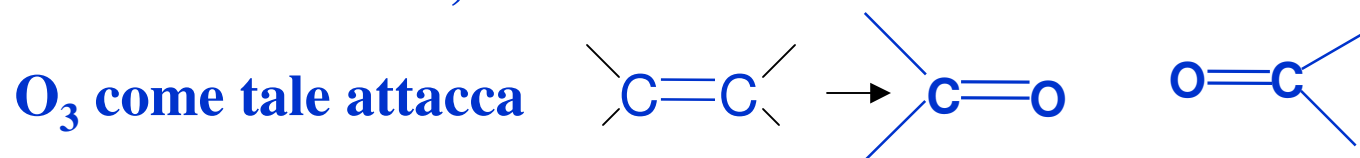
c) Reazione con Ozono



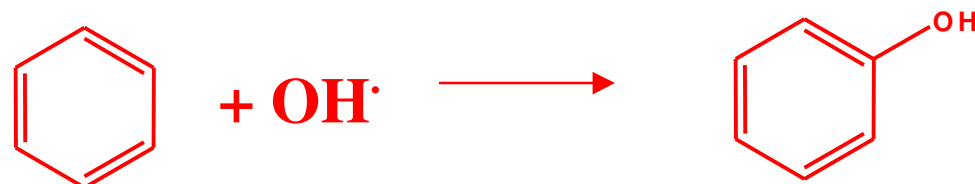
Si genera “in situ” con scariche elettriche ad alto potenziale (10.000 - 20.000 V) e si gorgoglia nell'H₂O da disinfettare.

- NON LASCIA PROTEZIONE A LUNGO TERMINE
- NON PRODUCE PRODOTTI TOSSICI

Potente ossidante, battericida



Questi radicali sono molto reattivi come ossidanti:



ULTIMA fase: FILTRAZIONE – l'acqua viene resa **limpida** prima di essere immessa in rete con vari tipi di filtrazione:

- **CARBONE GRANULARE ATTIVATO**

alta superficie di contatto (0.1-1 mm)

$$1 \text{ m}^3 = 32 \text{ Km}^2$$

- **FILTRO A SABBIA + GHIAIA**

b) USO INDUSTRIALE

I trattamenti variano secondo:

- il tipo di uso industriale**
- quantità e qualità dell'H₂O disponibile**
- possibilità utilizzo successivo**
- immissione nell'ambiente**

Soliti trattamenti per:

- eliminazione durezza**
- aggiustamento pH**
- disinfezione (per industria alimentare)**

RESINE SCAMBIATRICI si usano per allontanare cationi (ad es. NaCl)

prima H₂O passa su



poi su

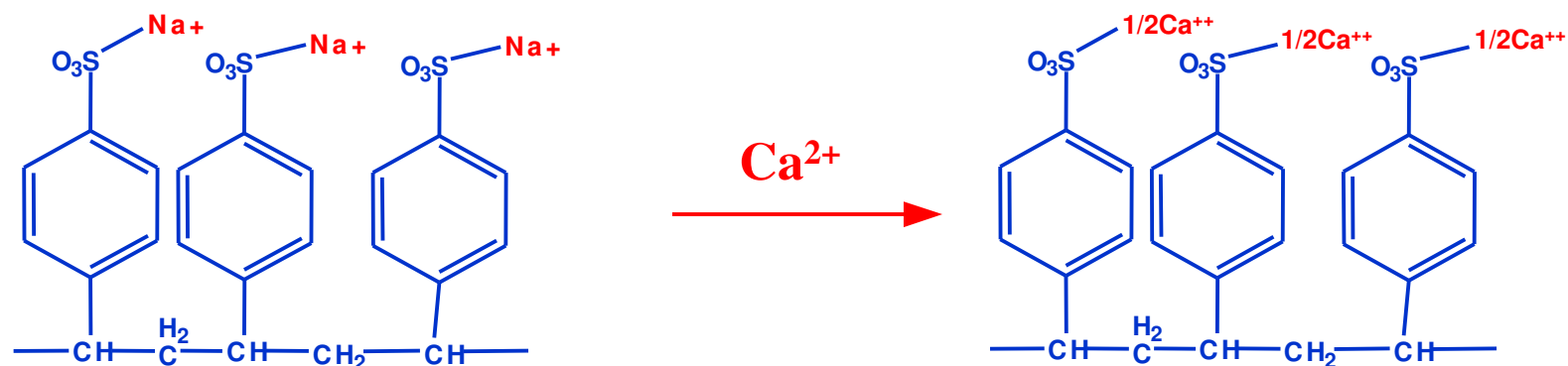


Si può usare lo stesso tipo di resine per allontanare Ca²⁺;
la resina poi si rigenera con NaCl (es. lavastoviglie)

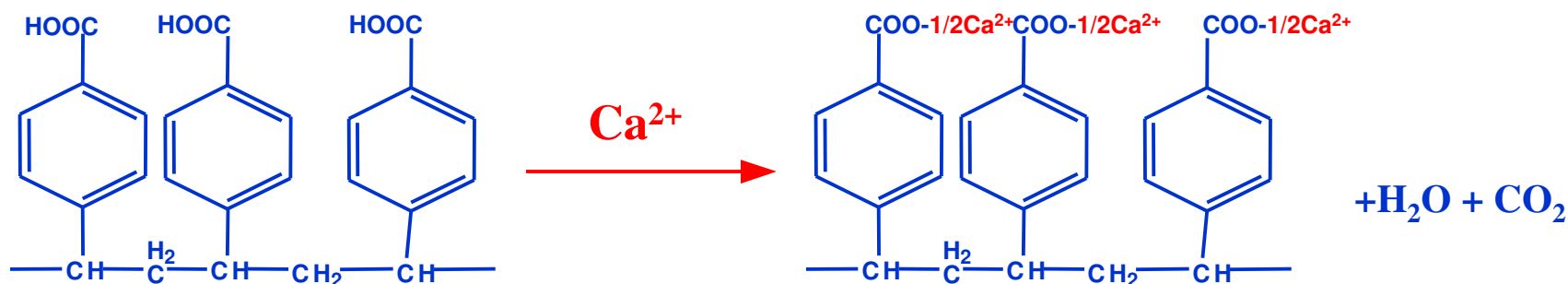
RESINE SCAMBIATRICI DI IONI

CATIONICHE

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

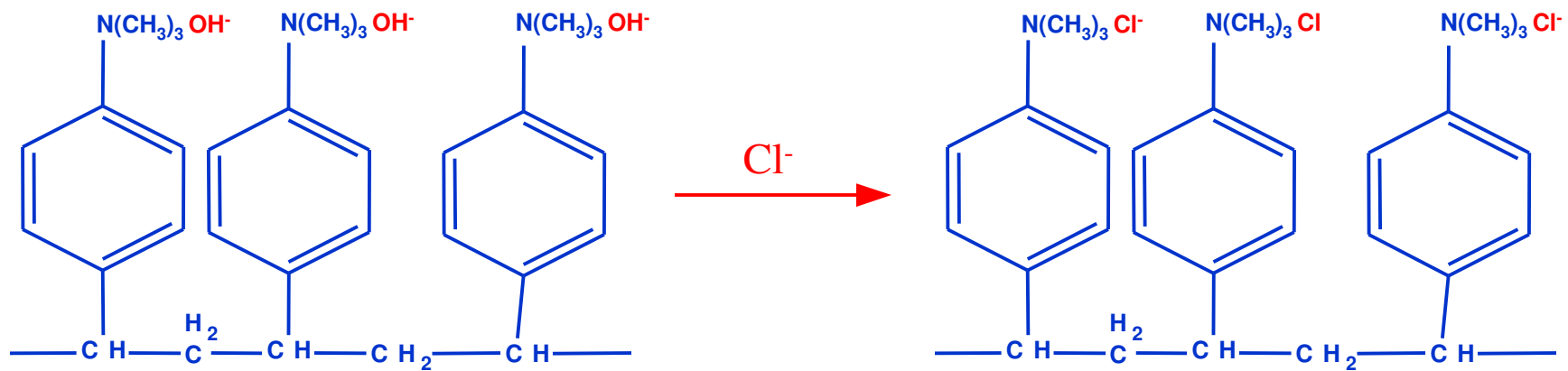


– **debolmente acide:** usate per eliminare l'alcalinità di HCO₃⁻. Si rigenerano con acidi forti diluiti stechiometrici



ANIONICHE

- fortemente basiche



post - **TRATTAMENTO delle H₂O di SCARICO**

- scarichi industriali

- fogne cittadine

1^a fase: TRATTAMENTO PRIMARIO

Precipitazione e Sedimentazione dei Solidi in vasche di calma

attraverso griglie. Durante questa fase le sostanze oleose (meno dense) vanno in superficie e vengono separate (deoleazione). Abbattimento del BOD del 30%

2^a fase: TRATTAMENTO SECONDARIO

L'ossidazione con O₂ e microorganismi viene effettuata per abbattere il BOD (circa il 10%). La materia organica presente viene ossidata in condizioni sperimentali ottime per i microorganismi, con vari metodi ed un sistema di drenaggio.

- FILTRI ROTANTI o FILTRI OSCILLANTI

sono reattori biologici con film di microorganismi senza necessità di aerazione con pompe a basso consumo di energia. Film fisso su sassi o dischi di polietilene

- PROCESSO A FANGHI ATTIVI

microorganismi in una vasca di aereazione con riciclo dei fanghi

- O₂ pompato (più costoso di altri metodi)**

- microorganismi in condizione di crescita**

- il riciclo garantisce l'ossidazione totale della biomassa e delle sostanze ossidabili = riduzione BOD**

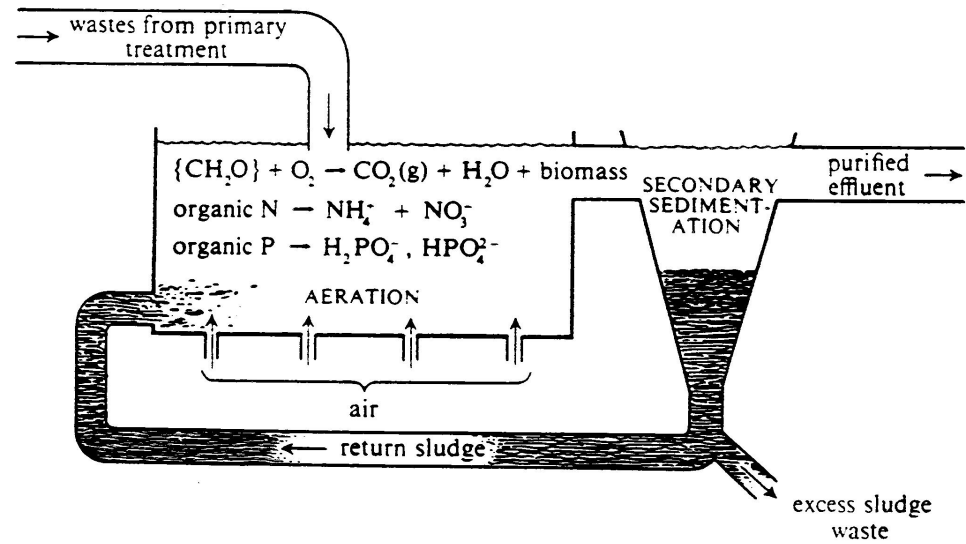
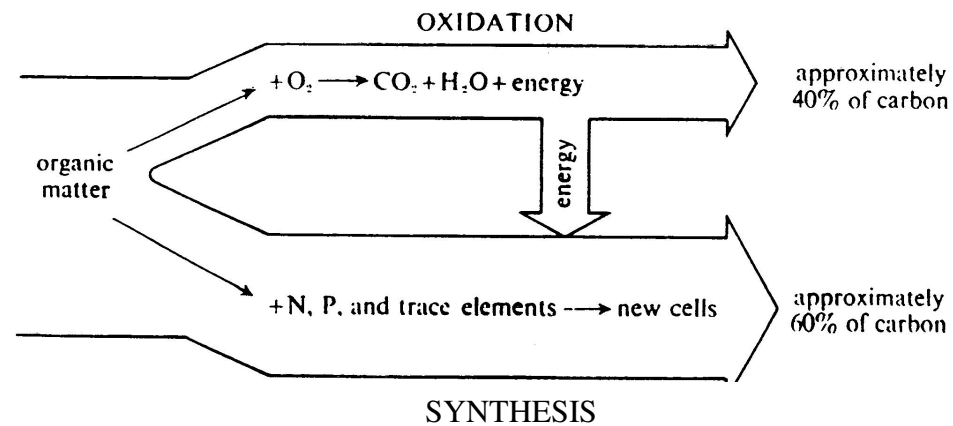


Figure 8.3. Activated sludge process.



3^a fase: TRATTAMENTO TERZIARIO

Utilizzano come potabile acqua trattata (depurata):

32% della popolazione dell'Inghilterra e del Galles

50-70% della popolazione di Parigi e dintorni

40% della popolazione di Ruhr (Germania)

Necessità di ulteriori trattamenti:

- **ulteriore riduzione di BOD**
- **adsorbimento composti disciolti su C attivo**
- **rimozione fosfato $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \downarrow$**
- **rimozione metalli pesanti $\text{MeS} \downarrow$**
- **rimozione N $\longrightarrow \text{N}_2 \uparrow$ e $\text{NH}_3 \uparrow$**
- **disinfezione**

I **fanghi** derivanti da tutte le fasi di sedimentazione nel processo di depurazione delle H_2O **venivano** a volte utilizzati come fertilizzanti sui terreni. **Ma** molto spesso contengono sostanze tossiche come metalli pesanti e composti organici.

A volte distrutti in **forni di incenerimento**.

Più spesso utilizzati per autoproduzione di energia:



Post-trattamento delle acque di scarico

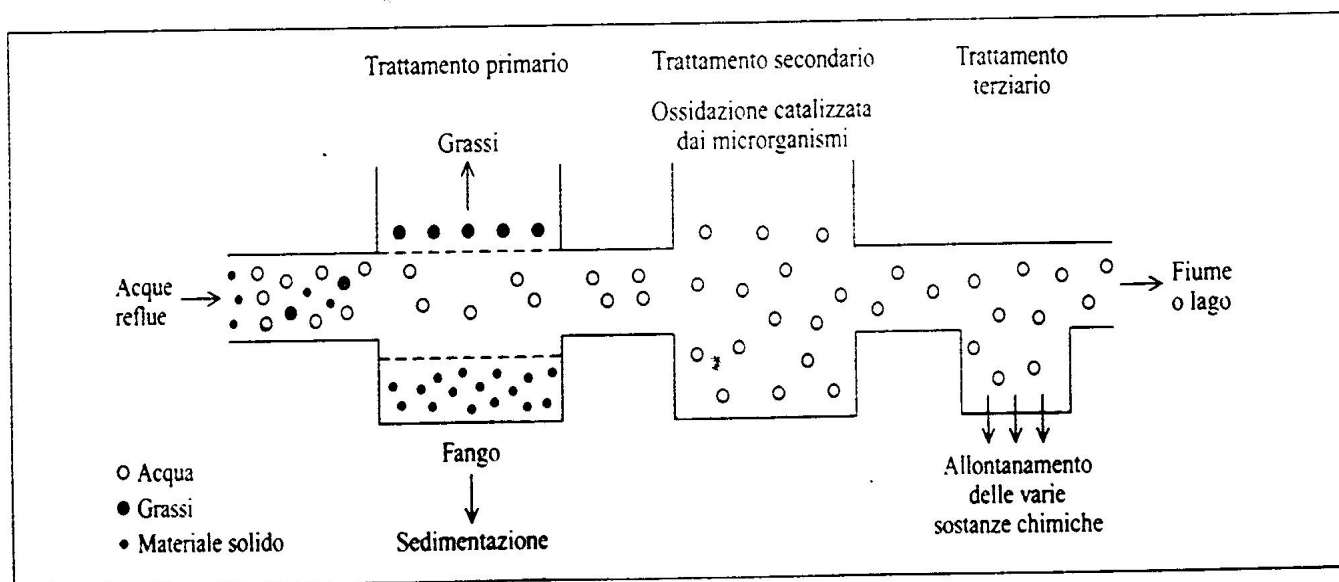
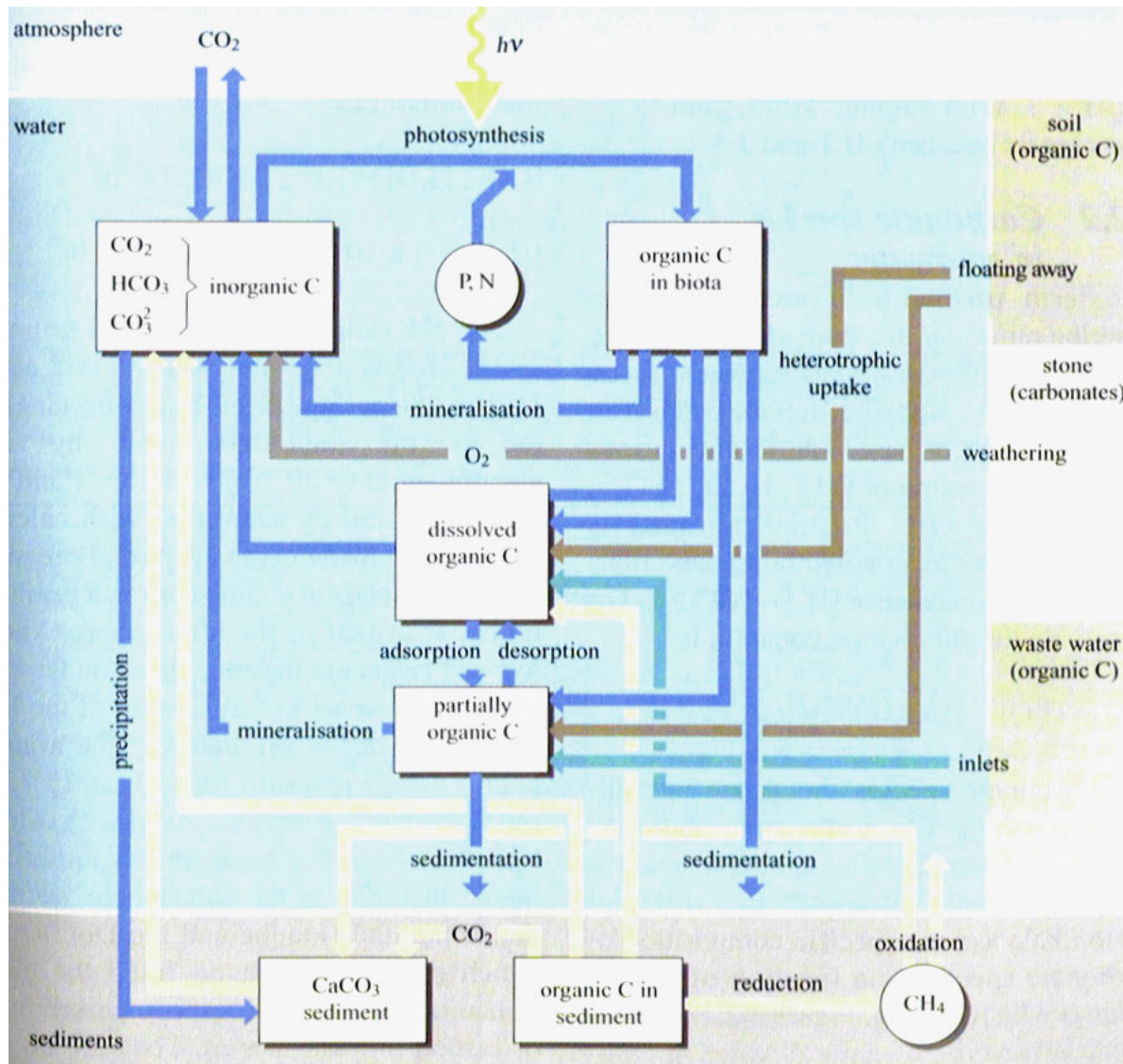


Figura 7.5
Fasi nel trattamento delle acque reflue.

Il CARBONIO nelle sue varie “specie” ed i parametri chimico-fisici per la Ripartizione nei comparti ambientali



Carbon species in bodies of water

- **Solubilità**
- **Volatilità**
(Tensione di Vapore P)
- **Costante di Henry**
P/Sol.
- **K_d Coeff. Assorbimento nel suolo**
- **K_{oc} Coeff. Assorbimento su Carbonio Organico**
- **K_{ow} (P) Coeff. Ripartizione Ottanolo/Acqua**
Assorbimento nel biota

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

