

# Capitolo 1

## GLI INQUINANTI INORGANICI NON METALLICI NELL'AMBIENTE

### Classificazione degli inquinanti

Sulla base della normativa ambientale vigente, lo studio degli inquinanti chimici viene effettuato considerando due classi di sostanze:

- Inquinanti inorganici;
- Inquinanti organici;

I composti inorganici sono raggruppati in:

- Composti non metallici: ossidi di azoto, ossidi di zolfo, ozono;
- Composti metallici: metalli, amianto, radionuclidi, particolato (può contenere sia composti organici che inorganici);

I composti organici sono suddivisi in composti organici volatili (COV, classe di composti caratterizzati da un'alta tensione di vapore (maggiore di 100 Pa ( $10^{-3}$  Atm)) che li rende volatili a temperatura ambiente) ed i composti organici non volatili.

*Composti organici volatili (COV):*

- Idrocarburi con numero di atomi di C < 12;
- Composti alifatici alogenati;
- Composti alifatici polari (composti ossigenati, azotati, ecc.);
- Composti aromatici non polari;

*Composti organici non-volatili (NCOV):*

- Idrocarburi con numero di atomi di C > 12;
- Composti aromatici non polari (benzene, toluene, xileni, etilbenzene, idrocarburi aromatici policiclici (IPA o PAH));
- Composti aromatici polari (ammine, nitrobenzeni, cloro benzeni, fenoli e derivati);
- Diossine, furani, PCB;
- Fitofarmaci (pesticidi);

Ci sono, infine, inquinanti che non appartengono a nessuna delle classi precedentemente definite e la normativa li classifica come:

- Altre sostanze (estrogeni ambientali, tensioattivi, ecc).

Si intende per sostanza gassosa (gas) una specie che nelle condizioni di riferimento (25 °C e 1 Atm) si trova allo stato gassoso. Per vapore si indica la fase gassosa di una sostanza che, nelle condizioni di riferimento, é liquida (o solide). I fumi (particolato) e le nebbie sono costituite, rispettivamente, da particelle solide o liquide disperse nell'aria. Si possono formare per condensazione di sostanze precedentemente presenti nell'aria in forma di gas.

I composti inorganici non metallici sono:

- Composti inorganici dell'azoto;
- Composti inorganici dell'ossigeno;
- Composti inorganici del carbonio;
- Composti inorganici dello zolfo;

## Componenti dell'aria

La concentrazione di inquinanti gassosi si può esprimere in % (vol/vol), ppm (parti per milione) e mg/m<sup>3</sup>.

1% (vol/vol) = 1 cm<sup>3</sup> inquinante su 100 cm<sup>3</sup> aria (10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup> aria)

1 ppm = 1 cm<sup>3</sup> inquinante su 1 m<sup>3</sup> aria

Si ha che 1 ppm = 10<sup>-4</sup>%

Composizione media dell'aria secca % (vol/vol)

Azoto	78,08%
Ossigeno	20,95%
Argon	0,934%
CO <sub>2</sub>	0,033%
Altre sostanze minori (in ppm):	
Neon	19
Elio	5
Ozono	2
Metano	2
Kripton	1
Ossidi di azoto	0,7
Idrogeno	0,5
Xenon	0,09

(Il contenuto di H<sub>2</sub>O è variabile: 1–1.5%)

## Solubilità degli inquinanti gassosi nell'ambiente acquatico

Costante di Henry e legge di Dalton. Per una data specie gassosa S, si definisce costante di Henry l'equazione:

$$K_H = [S]/P_S$$

dove P<sub>S</sub> è la pressione parziale del gas in equilibrio con una soluzione in cui possiede la concentrazione molare [S].

La legge di Dalton relaziona la pressione parziale di un componente S in una miscela di gas in equilibrio con una soluzione.

$$P_S = x_S P_T$$

dove P<sub>T</sub> indica la pressione totale del gas e mentre x<sub>S</sub> rappresenta la frazione molare di S nella soluzione.

	Valori di K <sub>H</sub> (M/Atm)
Rn	9,3 · 10 <sup>-3</sup>
O <sub>2</sub>	1,3 · 10 <sup>-3</sup>
N <sub>2</sub>	6,5 · 10 <sup>-4</sup>
Ar	1,4 · 10 <sup>-3</sup>
SO <sub>2</sub>	1,2
NH <sub>3</sub>	5,9 · 10 <sup>1</sup>

## Conversione tra ppm e mg/m<sup>3</sup>

PM<sub>X</sub>: peso molecolare di X, V<sub>X</sub> = volume gas X (cm<sup>3</sup>), V<sub>aria</sub> = volume aria (m<sup>3</sup>)

m<sub>X</sub> = massa X in mg

$$m_X = (PV_X/RT)PM_X$$

$$m_X/V_{aria} = [(PV_X/RT)PM_X]/V_{aria}$$

$$m_X/V_{aria} = [(P/RT)PM_X](V_X/V_{aria})$$

Considerando 25 °C T = 298,15K RT/P = (0,0821·298,15/1) = 24,48 mol·dm<sup>-3</sup>

$$\text{ppm} = \text{mg/m}^3 \cdot 24,48/PM$$

## Conversione tra mg/m<sup>3</sup> e ppm

$$\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \cdot PM/24,48$$

### **Esempio**

In un campione di aria la concentrazione di CO risulta 15 mg/m<sup>3</sup> (a 298,15K e 1 Atm). Calcolare la concentrazione di CO in ppm (PM = 28,0 g/mol).

$$(V_{CO}/V_{aria}) = [(24,48/PM) \cdot (m/V_{aria})] = (24,48 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/28 \text{ (g/mol)}) \cdot 15 \text{ mg/m}^3 = 13,11 \text{ ppm}$$

## I gas negli ambienti di lavoro

I gas sono contenuti in bombole di varie dimensioni. Il tipo di gas contenuto in una bombola sotto pressione (150–200 Atm, capacità 8 m<sup>3</sup>) è indicato dal colore della parte superiore della bombola.

Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		marrone ross.	Cloro	Cl <sub>2</sub>		giallo*
Ammoniaca	NH <sub>3</sub>		giallo*	Elio	He		marrone
Argon	Ar		verde scuro	Idrogeno	H <sub>2</sub>		rosso
Azoto	N <sub>2</sub>		nero	Ossigeno	O <sub>2</sub>		bianco
Diossido di Carbonio	CO <sub>2</sub>		grigio	Protossido d'Azoto	N <sub>2</sub> O		blu

## Tempo di permanenza di un inquinante

Ogni inquinante immesso nell'ambiente è sottoposto a processi di trasformazione naturali. Quando la velocità di immissione è uguale a quello di eliminazione, si raggiunge uno stato in cui la concentrazione dell'inquinante è costante (stato stazionario).

Il tempo di emivita (t<sub>1/2</sub>, t<sub>0.5</sub>) rappresenta il tempo necessario per avere il dimezzamento della concentrazione della sostanza.

Il tempo di residenza (o permanenza) è il tempo di esistenza della sostanza nell'ambiente, prima che venga distrutto da trasformazioni.

## Inquinanti primari ed inquinanti secondari

Gli *inquinanti primari* sono specie chimiche emesse direttamente da fonti identificabili, gli *inquinanti secondari* sono specie derivanti dalla trasformazione chimica di quelli primari.

Alcuni inquinanti sono già presenti in natura: polvere meteorica, cloruro di sodio, polvere sollevata dal suolo, biossido d'azoto (proveniente dalle scariche elettriche), sostanze acide di origine vulcanica quali anidride solforosa, acido cloridrico, acido solfidrico (anche di origine

batterica), polline, spore, nuclei di condensazione di varia natura. Infine è sempre presente l'acqua, in concentrazioni molto variabili, nei suoi vari stati di aggregazione. Generalmente gli effetti negativi sono maggiormente imputabili a quelli secondari.

#### Sorgenti di inquinamento naturali

*Inquinamento primario:* Erosione di rocce, spray marino, incendi boschivi.

*Inquinamento secondario:* Ossidazione di SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S emessi da incendi e vulcani, ossidazione di NO<sub>x</sub> prodotto da suolo e luce, ossidazione di idrocarburi emessi dalla vegetazione (terpeni).

#### Sorgenti di inquinamento antropiche

*Inquinamento primario:* Uso di combustibili fossili, emissioni di autoveicoli da combustione polveri volatili da processi industriali, usura di pneumatici e freni.

*Inquinamento secondario:* Ossidazione di SO<sub>2</sub>, ossidazione di NO<sub>x</sub>, emissione di NH<sub>3</sub> da agricoltura e allevamento, ossidazione di idrocarburi emessi dagli autoveicoli.

### **I composti inorganici dell'azoto nell'ambiente**

L'azoto possiede una configurazione 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>3</sup>. Nell'atmosfera sono presenti:

- Azoto molecolare (N<sub>2</sub>);
- Monossido di azoto (NO): •N=O (possiede un elettrone spaiato: è un radicale);
- Biossido di azoto (NO<sub>2</sub>): •O–N=O (molecola con un elettrone spaiato).

La somma di NO e NO<sub>2</sub> si indica con NO<sub>x</sub> comprese:

- Tracce di protossido di azoto (N<sub>2</sub>O): N≡N<sup>+</sup>–O<sup>–</sup>;
- Tracce di pentossido di azoto (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Nelle acque, nei suoli (e sedimenti) l'azoto inorganico è presente come NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (ione ammonio), NO<sub>2</sub><sup>–</sup> (ione nitrito), NO<sub>3</sub><sup>–</sup> (ione nitrato).

Le fonti principali degli ossidi di azoto nell'aria sono i processi di combustione (combinazione di N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), da fonti naturali (incendi, emissioni vulcaniche), da emissioni antropogeniche (motori a scoppio, riscaldamento domestico, centrali elettriche, processi industriali) e da processi biologici. In atmosfera si ha la formazione di altri inquinanti, come l'acido nitroso (HNO<sub>2</sub>), l'acido nitrico (HNO<sub>3</sub>), il perossiacetilnitrato (PAN) (Cap.7) e nitrati inorganici, che possono essere presenti in atmosfera in forma di particolato. I composti acidi danno luogo alla formazione di deposizioni acide. I valori di concentrazione del biossido di azoto, NO<sub>2</sub>, sono compresi nell'intervallo 40–100 µg/m<sup>3</sup>.

### **Esposizione ed effetti sulla salute**

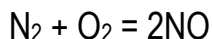
Gli NO<sub>x</sub> sono tossici per l'uomo. Mediante l'azione della radiazione solare e in presenza di altri reagenti (come i COV) possono portare alla formazione di altri derivati azotati tossici (acido nitrico, acido nitroso, perossiacetilnitrato), che determinano la formazione di ozono e di smog fotochimico.

Sotto forma di nitrati costituiscono una componente delle polveri fini, anch'esse importanti per i loro effetti sulla salute. Tra i vari ossidi di azoto, NO<sub>2</sub> è il più tossico: possiede un forte potere ossidante, che esercita prevalentemente sulle mucose (sugli occhi e tratto respiratorio). Nell'organismo possono reagire con i lipidi insaturi delle membrane cellulari, formando dei perossidi (con alterazione dei processi biologici).

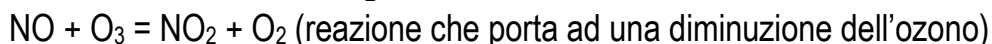
Gli ossidi di azoto vengono prevalentemente emessi sotto forma di monossido (NO), che può formare rapidamente NO<sub>2</sub>, reagendo con ozono e altri composti ossidanti.

#### Monossido di azoto (NO)

NO è una molecola con un elettrone spaiato: sarà indicato indifferentemente come NO oppure NO•. Esso deriva da processi di combustione (la formazione di NO<sub>2</sub> è bassa):

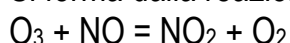


NO viene convertito in NO<sub>2</sub> nell'atmosfera dall'ozono:

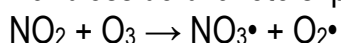


#### Biossido di azoto (NO<sub>2</sub>)

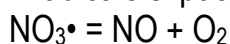
Si forma dalla reazione:



Dal biossido di azoto si può formare un radicale nitrato NO<sub>3</sub>•, dalla reazione:



Il radicale si può decomporre secondo la reazione (in prevalenza di notte):

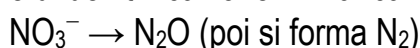


#### Protossido di azoto (N<sub>2</sub>O)

Deriva da alcuni processi industriali, da processi microbiologici di nitrificazione in ambienti ricchi di ossigeno:

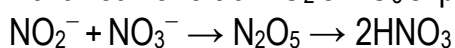


e di denitrificazione in mancanza di ossigeno:



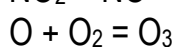
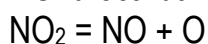
#### Pentossido di azoto (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Dalla reazione tra NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub> si può formare N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, che con il vapor d'acqua forma HNO<sub>3</sub>:

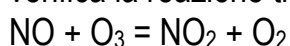


### **Lo smog fotochimico**

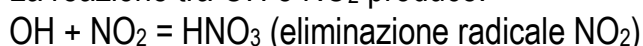
Aumento della concentrazione di ozono e di altre sostanze irritanti al livello del suolo (perossiacetilnitrato PAN, aldeidi, nitrati organici). Il fenomeno prende inizio dalla reazione tra NO idrocarburi incombusti (traffico veicolare), con produzione di NO<sub>2</sub>:



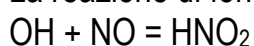
principale reazione che produce O (e quindi O<sub>3</sub>) nella troposfera mentre nella stratosfera è la dissociazione di O<sub>2</sub>. La concentrazione di O<sub>3</sub> non aumenta oltre un dato valore, in quanto si verifica la reazione tra NO e O<sub>3</sub> formatosi:



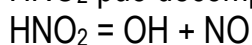
La reazione tra OH e NO<sub>2</sub> produce:



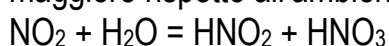
La reazione di formazione dell'acido nitroso è:



HNO<sub>2</sub> può decomporsi con la luce, producendo radicali:

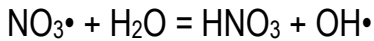
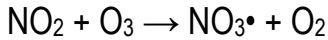


Negli ambienti indoor, NO<sub>2</sub> può reagire con l'umidità formando acido nitroso (in concentrazione maggiore rispetto all'ambiente esterno):



## **Formazione di HNO<sub>3</sub>: le piogge acide**

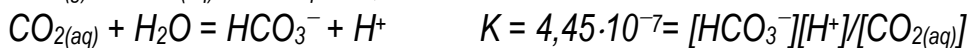
Le piogge acide sono precipitazioni atmosferiche, nebbie, neve e deposizioni secche contenenti sostanze acide, come HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fino ad avere un pH compreso tra 4 e 5. La pioggia non inquinata possiede CO<sub>2</sub> disciolta, che si trasforma in parte in H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Il pH naturale della pioggia è 5,6:



HNO<sub>3</sub> ha una tensione di vapore maggiore di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (altro componente delle piogge acide), condensa poco sul particolato. La formazione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sarà descritta in un paragrafo successivo.

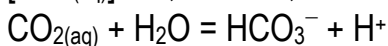
## **Esempio**

Calcolare il pH di un'acqua saturata con aria (con un contenuto di CO<sub>2(g)</sub> pari a 0,035% (v/v)) ad 1 Atm e 298.15K, sapendo che:



Considerando alla pressione di 1 Atm si ha:

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = 0,034 \text{ M} \cdot 0,035 \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



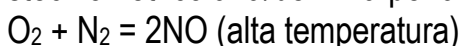
$$1,2 \cdot 10^{-5} - x \quad x \quad x$$

$$K = 4,45 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{(1,2 \cdot 10^{-5} - x)} \approx \frac{x^2}{(1,2 \cdot 10^{-5})}$$

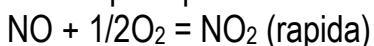
$$x = [\text{H}^+] = (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{pH} = 5,6$$

## **Le emissioni dei veicoli a combustione**

I motori a combustione sono la principale fonte di idrocarburi incombusti (HC), ossidi di carbonio ed ossidi di azoto (condizioni nel motore: 2400 °C, 10 Atm). Il rapporto stechiometrico aria/benzina per avere una combustione completa è 14,7:

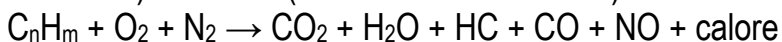


NO è il principale ossido



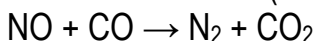
## **Le marmitte catalitiche**

Sono costituite da catalizzatori che svolgono 3 funzioni (a 3 vie): abbattimento degli idrocarburi incombusti (HC), di CO e di NO. Dalla combustione del carburante (indicato genericamente con C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) si ottiene (reazione non bilanciata):



(dove HC sono gli idrocarburi incombusti). Il primo passaggio consente la riduzione di NO: poi si verificano le ossidazioni di CO e degli idrocarburi incombusti (HC).

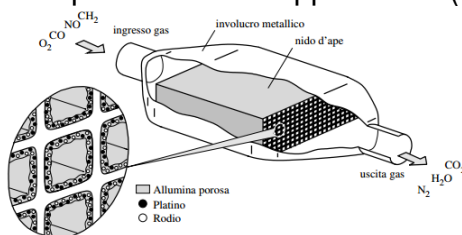
– Riduzione di NO (catalizzatore a base di rodio (Rh)):



– Ossidazione di CO e HC (catalizzatori: Pd, Pt, Ru, Rh):



Il piombo avvelena i catalizzatori: uso della benzina senza piombo (“verde”), che contiene come additivi il benzene e altri composti aromatici oppure eteri (Cap.6).



## I composti inorganici dell'azoto nell'acqua e nei suoli

Nelle acque l'azoto organico proviene dalla degradazione del materiale organico. L'azoto inorganico è presente come:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ed anche come  $\text{N}_2$  disciolto. I nitrati provengono dai liquami urbani e rifiuti, dai fertilizzanti e dai processi di combustione.

Nei suoli (e sedimenti) l'azoto inorganico è presente come  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . L'azoto è coinvolto in due processi biologici:

– Processo di nitrificazione (ambiente aerobio):  $\text{NH}_4^+$  è ossidato a  $\text{NO}_2^-$  e poi a  $\text{NO}_3^-$  (superfici dei laghi);

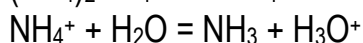
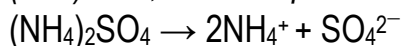
– Processo di denitrificazione (ambiente anaerobio):  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  sono ridotti a  $\text{N}_2$  (fondali dei laghi);

L'ammoniaca,  $\text{NH}_3$ , nei suoli si forma dalla degradazione delle sostanze organiche. La maggior parte delle piante assorbono azoto come  $\text{NO}_3^-$ ; i fertilizzanti ammoniacali devono essere ossidati prima di essere utilizzati.

Nell'acqua potabile, l'ingestione di eccessive concentrazioni di nitrati rappresentano un pericolo per l'alimentazione umana perché possono essere ridotti a nitriti. Questi ultimi possono causare metaemoglobinemia, soprattutto nei bambini. Inoltre, i nitriti reagendo con alcune ammine possono dare origine a nitrosammine, cancerogene. In concentrazioni normali (inferiori a  $50 \text{ mg/dm}^3$ ) i nitrati vengono rapidamente eliminati con le urine.

### **Esempio**

L'acqua di un fiume possiede un  $\text{pH} = 8,3$ . In seguito all'immissione di fertilizzanti a base di  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , stabilire quale forma predomina nell'acqua, tra  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  (specie più tossica).



La costante acida dello ione ammonio è  $K_A = 10^{-9,24}$

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-9,24}}{10^{-8,3}} = 0,115 = 11,5\%$$

La forma  $\text{NH}_3$  è presente per il 11,5%

## I composti inorganici dell'ossigeno nell'ambiente

La radiazione luminosa è costituita da un insieme di lunghezze d'onda, suddivise in zone:

100–200 nm: regione ultravioletto (UV) nel vuoto;

200–400 nm: regione UV;

400–800 nm: regione visibile (VIS);

800–25000 nm: regione infrarossa (IR).

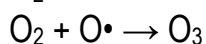
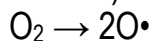
(La regione UV si suddivide in UV-A (320–400 nm), UV-B (280–320 nm) e UV-C (200–280 nm)).

L'ossigeno è presente nell'atmosfera (oltre come acqua) come ossigeno molecolare  $O_2$ , ozono  $O_3$ , l'acqua ossigenata,  $H_2O_2$ , e come radicali  $OH\cdot$  e  $HOO\cdot$ . Alcune specie dell'ossigeno assorbenti sono:

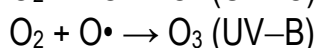
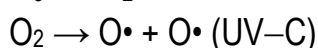
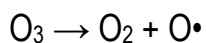
$O_2$ : 220–240 nm

$O_3$ : 220–290 nm

L'ozono,  $O_3$ , si forma nella stratosfera per dissociazione delle molecole di  $O_2$  (raggi con  $\lambda < 320$  nm):



L'ossigeno atomico si trova in uno stato eccitato (indicato con  $O\cdot$  oppure solo con  $O$ ), non stabile. L'ozono esercita un effetto di protezione assorbendo le radiazioni UV-C (ciclo o meccanismo di Chapman):

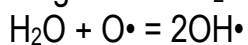


### **Esposizione ed effetti sulla salute**

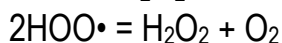
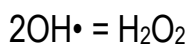
L'ozono è il principale ossidante presente nello smog fotochimico. L'esposizione ad ozono avviene per via inalatoria ed i suoi effetti dannosi più evidenti si verificano sulle mucose con le quali viene a contatto. Il rapporto tra concentrazioni indoor e concentrazioni outdoor può raggiungere il valore di 0,8 in ambienti poco ventilati e ridursi a valori vicini allo 0 in ambienti con ventilazione efficiente. Generalmente si ha un valore del rapporto tra concentrazioni indoor/outdoor inferiore a 0,5. I valori nell'aria sono contenuti nell'intervallo 80–120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### **Formazione di acqua ossigenata**

Il radicale  $OH\cdot$  è molto importante per le sue numerose reazioni. Esso si forma quando  $O\cdot$  reagisce con  $H_2O$  oppure con  $CH_4$ :



La reazione tra  $2OH\cdot$  o  $2OOH\cdot$  produce  $H_2O_2$ :

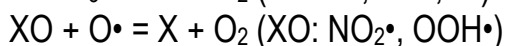
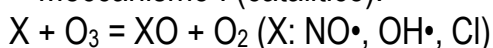


### **Il buco dell'ozono.**

Riduzione della concentrazione di ozono nella stratosfera sopra l'Antartide, in seguito a reazioni radicaliche. Le specie reagenti con l'ozono sono Cl, Br, F ed alcuni radicali come NO, OH.

La diminuzione dell'ozono avviene secondo due tipi di meccanismi:

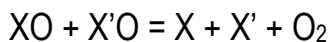
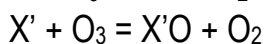
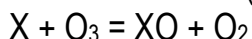
– Meccanismo I (catalitico):



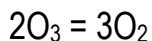
La reazione complessiva è:



– Meccanismo II (sono coinvolti due radicali (diversi o uguali)):



La reazione complessiva è:



Le specie che diminuiscono la concentrazione di ozono sono: Cl, Br, NO, N<sub>2</sub>O, H•, OH•, HOO•, ClO•.

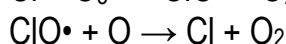
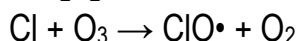
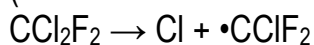
Il cloro deriva da composti artificiali oppure da fonti naturali, come il CH<sub>3</sub>Cl o CH<sub>3</sub>Br secondo la reazione:



Il cloro atomico, così prodotto, reagisce con l'ozono.

I composti che hanno contribuito a ridurre l'ozono sono i CFC (Clorofluorocarburi). Essi venivano utilizzati come fluidi di refrigerazione negli impianti frigoriferi, come agenti per formare cavità nelle materie plastiche (schiume espanse) e come propellenti per bombole a gas. Oggi queste sostanze sono sostituite da alcani (esano nei frigoriferi e butano nelle bombole).

Alcuni CFC sono: CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, noto come CFC–12, CFCl<sub>3</sub>, denominato CFC–11. Anche gli Halons (miscele di clorofluorobromocarburi (estintori)) consumano O<sub>3</sub>:



L'utilizzo di composti senza cloro (HFC) conduce comunque alla formazione di specie inquinanti (acidi trifluoroacetici).

## **I composti inorganici del carbonio nell'ambiente**

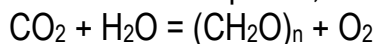
Il carbonio inorganico (configurazione 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>2</sup>) nell'aria è presente come:

– Monossido di carbonio: CO, <sup>-</sup>C≡O<sup>+</sup>;

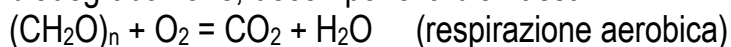
– Anidride carbonica: CO<sub>2</sub>, O=C=O.

Nell'ambiente acquatico e nei suoli si trova come CO<sub>2</sub> disciolta, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. E' presente nei suoli come carbonati e bicarbonati (Ca, Mg, Al, Fe, ecc.).

L'anidride carbonica è un composto molto importante, coinvolto in una reazione come la fotosintesi delle piante, che fissa la CO<sub>2</sub> sottoforma di composti organici (in genere (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>):



In questo modo piante ed alghe si comportano da organismi autotrofi. Il processo opposto, la biodegradazione, decompone la biomassa:

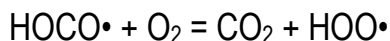
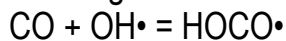


L'ultima reazione rappresenta la fonte principale di metano atmosferico. I resti non degradati vanno a costituire il materiale organico presente nei sedimenti. Il carbonio, fissato dalla fotosintesi, forma la base di tutti i combustibili fossili presenti nella geosfera.

Il monossido di carbonio è un gas incolore, inodore e insapore prodotto dai processi di combustione incompleta di materiali contenenti carbonio. Malgrado siano presenti fonti naturali di tale gas (incendi boschivi, vulcani, ossidazione del metano, oceani ecc.), la sua concentrazione nell'aria, lontano da sorgenti artificiali di emissione, è estremamente bassa (0,01–0,200 ppm) grazie all'esistenza di meccanismi naturali di eliminazione (ossidazione atmosferica a CO<sub>2</sub>, solubilizzazione in acqua, reazioni biologiche, trasformazione in CO<sub>2</sub> e metano da parte di alcuni microrganismi). Negli autoveicoli la combustione è sempre incompleta (per insufficiente quantità di O<sub>2</sub> o insufficiente tempo di reazione) e l'ossidazione del carbonio si ferma in parte ad un primo stadio, con produzione di CO. La produzione di tale gas è maggiore nei motori a benzina rispetto ai motori diesel, che lavorano in eccesso di aria. Nel traffico urbano quindi la quantità di CO prodotta dagli autoveicoli è relativamente elevata (bassa velocità, frequenti decelerazioni e soste con il motore al minimo).

### **Formazione di perossiradicali**

CO reagisce con la specie OH• per formare radicali:



### **Esposizione ed effetti sulla salute**

Le fonti più importanti di CO sono rappresentate dal fumo di sigaretta e dall'aria inquinata delle aree urbane. I soggetti più esposti sono coinvolti per particolari attività professionali (tassisti, autisti, garagisti, meccanici, benzinai, vigili urbani, pompieri, cuochi, lavoratori dell'industria siderurgica) Il più attendibile indicatore di esposizione è rappresentato dal tasso ematico di carbossemoglobina (HbCO). Nel sangue il CO si lega con l'atomo di ferro presente nell'eme dell'emoglobina, dando luogo alla formazione di carbossemoglobina. Nel compartimento extravascolare, prevalentemente nel cuore e nel muscolo scheletrico, il CO presente è quasi totalmente legato alla mioglobina e solo una piccola quantità è legata ad enzimi.

Gli effetti dell'esposizione sono dovuti alla ipossigenazione tessutale; gli organi prevalentemente interessati sono quelli più sensibili all'ipossia, come il cuore e il sistema nervoso centrale. I valori delle concentrazioni di CO in ambiente esterno sono di circa 10 mg/m<sup>3</sup>.

### **Aumento dell'effetto serra (riscaldamento globale artificiale)**

L'atmosfera è formata da strati di miscele di gas ed in base alla temperatura si può suddividere in zone. Le più importanti sono:

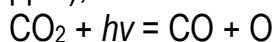
- Troposfera: 0–11 Km (la temperatura diminuisce da +15 °C a –56 °C;
- Stratosfera: 11–50 Km (la temperatura aumenta da –56 °C a –2 °C, per l'assorbimento da parte dell'ozono delle radiazioni ultraviolette del sole).

La radiazione infrarossa è compresa nell'intervallo 800–25000 nm. Essa è termica, provocando un aumento della temperatura sulla superficie investita.

L'effetto serra è la remissione della radiazione infrarossa assorbita dai gas dell'atmosfera, riscaldando la superficie della terra da –15 °C (senza effetto serra) a +15 °C. Il riscaldamento

globale artificiale, o aumento dell'effetto serra è un aumento eccessivo della temperatura della superficie terrestre (4–5 °C) dovuta all'aumento di alcuni gas nell'atmosfera.

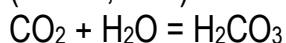
I gas responsabili del fenomeno sono: CO<sub>2</sub> (380 ppm), H<sub>2</sub>O (1–1.5%), CH<sub>4</sub> (2 ppm), N<sub>2</sub>O (0.28 ppm), clorofluorocarburi. La CO<sub>2</sub> assorbe la radiazione IR:



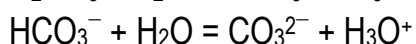
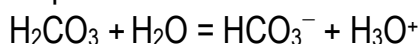
Anche il vapor d'acqua assorbe la radiazione IR: l'effetto serra aumenta la temperatura della terra ed aumenta anche la concentrazione di H<sub>2</sub>O. La concentrazione media della CO<sub>2</sub> è 373 ppm (0,0373%).

### **I composti inorganici del carbonio nell' acqua e nei suoli**

Le acque contengono CO<sub>2</sub> disciolta, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> provenienti dalla dissoluzione di minerali (calcite, ecc.). La dissoluzione di CO<sub>2</sub> nell'ambiente acquatico produce acido carbonico:



L' acido carbonico si dissocia in ioni HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, presenti entrambi nell'ambiente acquatico:



### **I composti inorganici dello zolfo nell'ambiente**

Lo zolfo è presente negli stati di ossidazione -2 (H<sub>2</sub>S e solfuri inorganici), 0 (zolfo elementare, S), +4 come SO<sub>2</sub> e +6 come SO<sub>3</sub>. Gli ossidi derivano dalla combustione di carbone nelle centrali elettriche e di minerali nelle fonderie (nonché per attività vulcaniche). H<sub>2</sub>S possiede una tossicità maggiore di SO<sub>2</sub>: deriva da processi biologici, dall'industria della carta e dal traffico veicolare, per azione della marmitta catalitica su SO<sub>2</sub> (i combustibili per autotrazione possono contenere tracce di composti solforati, fino a 100 mg/dm<sup>3</sup>). Alcuni composti si ottengono da processi biologici come il metantiolo (CH<sub>3</sub>SH), dimetilsolfuro (CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>) e solfuro di carbonio (CS<sub>2</sub>). Il dimetilsolfuro forma per ossidazione nell'aria il solfuro di carbonile, COS, e poi il solfato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Gli altri composti organici formano SO<sub>2</sub>.

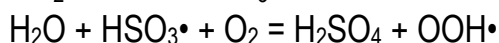
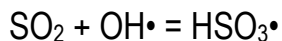
I solfati nelle acque possono provenire dalla dissoluzione di minerali (gessi o anidriti) venuti a contatto con le acque sotterranee, dalla ossidazione di solfuri (piriti, etc.) e da aerosol marini in zone costiere.

Dalla decomposizione delle sostanze organiche per via anaerobia si forma solfuro di idrogeno, metantiolo e dimetildisolfuro (con odori sgradevoli).

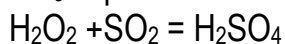
Il solfuro di idrogeno può essere ossidato da batteri a zolfo e poi a solfato. Alcuni batteri anaerobi possono utilizzare il solfato come fonte di ossigeno, per ossidare la sostanza organica (in assenza di ossigeno) a CO<sub>2</sub>, producendo S (soprattutto nell'acqua di mare).

### **Formazione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nelle piogge acide**

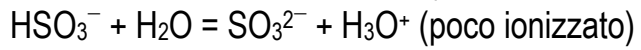
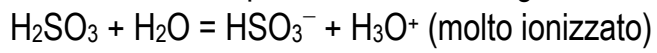
La formazione di SO<sub>3</sub> nell'aria può avvenire attraverso la specie OH• oppure NO•:



SO<sub>3</sub> si può anche formare nel vapor d'acqua per la presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>:



Nell'ambiente acquatico  $\text{SO}_2$  si discioglie formando  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , che si dissocia dando  $\text{HSO}_3^-$ :



La specie che predomina nelle acque naturali è, quindi,  $\text{HSO}_3^-$ .