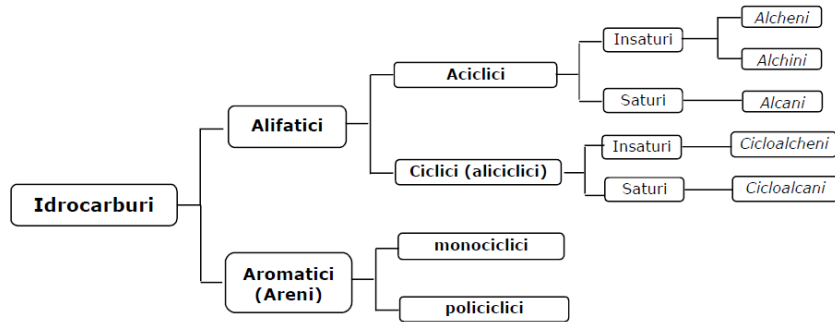


GLI IDROCARBURI NELL'AMBIENTE

Classificazione degli idrocarburi

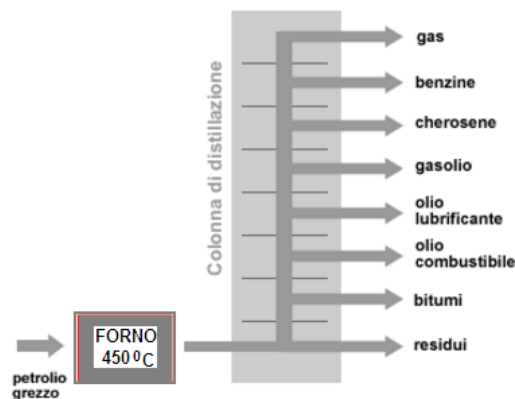
Gli idrocarburi sono suddivisibili nei seguenti gruppi:



Fonti di inquinamento degli idrocarburi alifatici

Inquinamento primario

Gli idrocarburi presenti nell'ambiente derivano prevalentemente dal petrolio e dai processi di lavorazione. La prima operazione dove il petrolio greggio è sottoposto è la distillazione primaria in un'apposita colonna di frazionamento a pressione atmosferica (in cui avviene la frazione in diversi prodotti che soddisfano la domanda di mercato dei carburanti, combustibili e prodotti per l'industria petrolchimica (benzina, cherosene, gasolio diesel, GPL, gasolio da riscaldamento, olio combustibile ecc...)).



I prodotti ottenuti nella maggior parte dei casi devono subire successive lavorazioni per essere utilizzati come prodotti finiti.

I combustibili per autotrasporti sono:

■ Metano: CH₄. Produce piccole quantità di CO e NO_x e inoltre non contenendo sostanze aromatiche non provoca il rilascio di sostanze cancerogene nell'ambiente. Produce meno CO₂. Lo svantaggio è connesso con lo stoccaggio del gas che deve essere a elevata pressione (200 atm) in bombole. Il metano si origina dai seguenti processi:

–processi di degradazione anaerobica della materia organica: $(\text{CH}_2\text{O})_n \rightarrow (n/2)\text{CH}_4 + (n/2)\text{CO}_2$

La reazione ha luogo in ambienti umidi naturali (stagni, paludi, risaie) proprio per questo è conosciuto come gas delle paludi.

–perdite dai giacimenti di gas e di carbone.

–allevamenti di animali ruminanti (bovini) che a seguito del processo digestivo della cellulosa.

–decomposizione anaerobica dei rifiuti urbani.

–combustione di biomasse (foreste, savane delle zone tropicali).

Il tempo di permanenza del metano è di circa 10 anni e la sua concentrazione nell'atmosfera è circa 2 ppm. Insieme a CO₂ e H₂O, il metano rappresenta il terzo gas responsabile dell'effetto serra.

■ GPL (Gas di Petrolio Liquefatto): Contiene la frazione C₃–C₅ (cioè composti con 3–5 atomi di carbonio). È, in pratica, una miscela di propano e butano conservato allo stato liquido sottopressione. Emette meno CO, NO_x e CH rispetto alla benzina.

■ Benzina: C₅–C₁₂. È costituita da alcani con 5–12 atomi di carbonio, (C₅–C₁₂), cicloalcani (C₆–C₈), idrocarburi aromatici (benzene, toluene e derivati), nonché da additivi (eteri, benzene).

■ Cherosene: Miscela di idrocarburi utilizzata per il riscaldamento o come propellente per motori a reazione.

■ Gasolio (diesel): C₁₄–C₁₈. Si aggiungono additivi per avere buona fluidità a basse T (diesel artico). Presenta un miglior rendimento rispetto ai motori a benzina con conseguente minore quantità di CO₂ prodotta. Il gasolio rilascia però più particolato carbonioso della benzina.

Gli alcani (etano, propano, butano, pentano, ecc..., o frazioni petrolifere grossolane denominate virgin nafta e/o gasoli) e gli alcheni (etilene, propilene, butene, isobutene, butadiene) sono utili per la sintesi di altri composti e per la produzione di materie plastiche e gomme. Anche il cicloesano è prodotto dal petrolio e usato come solvente. Il cicloesano si usa anche come materia prima per la produzione del nylon. Il suo mono-metil derivato è ampiamente usato come solvente dei cancellini liquidi.

Inquinamento secondario

Tra gli inquinanti di tale classe vi è l'1,3-butadiene (CH₂=CH–CH=CH₂), che si ottiene dalla combustione incompleta di combustibili fossili (carbone, ecc...). È emesso anche nel fumo di sigaretta. Ci sono evidenze che lo correlano ad alcune forme di leucemie.

Fonti di inquinamento degli idrocarburi aromatici (benzene e derivati (BTEX))

Inquinamento primario

I composti aromatici si ottengono dalla lavorazione del petrolio, e sono: benzene, toluene, xileni ed etilbenzene. Il benzene è presente nell'aria allo stato vapore, con tempi di permanenza che variano da alcune ore ad alcuni giorni. Il benzene è aggiunto nelle benzine (con gli altri composti aromatici), per conferire proprietà antidetonanti in sostituzione dei composti del piombo (benzina verde). Di conseguenza circa 80 % delle emissioni di benzene è legato al traffico autoveicolare.

Il benzene trova impiego come materia prima per numerosi composti secondari (tra cui etilbenzene, cicloesano, stirene e cumene), utilizzati per produrre plastiche, resine, detergenti, pesticidi, intermedi per l'industria farmaceutica, vernici, collanti, inchiostri e adesivi. Si usa anche nella produzione di acido benzoico, di acidi ftalici, fenolo, acetone. I composti nitroderivati, come il nitrobenzene, sono utilizzati per la produzione di anilina e di composti clorurati (cloronitrobenzene e cloronitrotoluene) che giocano un ruolo chiave negli intermedi di sintesi nell'industria dei coloranti.

Inquinamento secondario

Negli ambienti chiusi, il fumo di sigaretta rappresenta la causa di contaminazione più importante; altre sorgenti sono materiali da costruzione, arredi, prodotti utilizzati per la pulizia e, sistemi di riscaldamento.

Esposizione ed effetti sulla salute

Il benzene è un agente cancerogeno, il toluene è riconosciuto come teratogeno e ha effetti sul sistema nervoso. Gli idrocarburi aromatici superiori, come gli xileni e i trimetilbenzeni, hanno caratteristiche di tossicità sia a breve sia a lungo termine ma senza evidenza di cancerogenicità per l'uomo. Il benzene è assorbito per inalazione, contatto cutaneo e ingestione e può attraversare la placenta. Il limite per il benzene nell'aria è di 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Gli idrocarburi aromatici policiclici (IPA) (PAH: PolycyclicAromaticHydrocarbon)

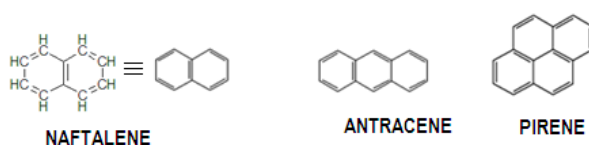
Fonti di inquinamento primario

Gli IPA non hanno fonti di inquinamento primario, ma solo secondario.

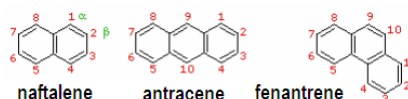
Fonti di inquinamento secondario

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono inquinanti ambientali ubiquitari, immessi in atmosfera durante la combustione incompleta di materiali organici, in particolare dei combustibili fossili.

Alcune formule di IPA sono i seguenti.

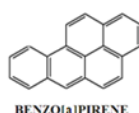


La numerazione degli IPA è:



Le posizioni 1 e 2 sono indicate anche come α e β , rispettivamente.

Il benzo[a]pirene (BaP) è il composto più studiato, sia nei sistemi biologici sia nelle matrici ambientali.



Gli IPA si formano in seguito a processi di combustione incompleta (in assenza di ossigeno) di composti organici. Durante tali processi le molecole si frammentano (cracking) e si riarrangiano in strutture con basso peso molecolare. Dopo i processi di cracking, si nota la formazione di radicali liberi a due atomi di carbonio. La velocità di formazione degli IPA aumenta con la temperatura (700–900 °C) e al diminuire del rapporto ossigeno/combustibile. Durante i processi di combustione possono formarsi centinaia di IPA. In atmosfera, quelli di maggiore interesse sanitario per la loro attività cancerogena si trovano maggiormente adsorbiti su particolato. Essendo composti non volatili, le sorgenti principali in un ambiente chiuso (indoor) sono le fonti di combustione (es. caldaie a cherosene) e il fumo di sigaretta. La temperatura che si raggiunge nella sigaretta è compresa tra 700–950 °C producendo, inoltre, CO, CO₂, H₂ e H₂O. Nella parte più fredda (al di sotto di 600 °C) si ha la formazione degli idrocarburi e dei composti ossigenati.

L'esposizione conseguente all'uso delle stufe a legna può comportare livelli indoor di BaP superiori a quelli esterni, con concentrazioni indoor fino a 20 ng/m³.

Per ogni tipo di emissione, i rapporti quantitativi tra il BaP e gli altri IPA sono sostanzialmente costanti. Per questo motivo, il BaP è generalmente usato come indicatore di esposizione all'intera classe degli IPA di interesse sanitario. L'aumento di auto con marmitta catalitica ha comportato la riduzione del contributo dei veicoli a benzina rispetto a quelli diesel. La presenza del catalizzatore riduce, infatti, di circa il 90 % le concentrazioni di BaP nei gas di scarico.

Esposizione ed effetti sulla salute

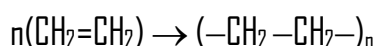
La IARC ha classificato alcuni IPA, tra cui il BaP, come "probabilmente" cancerogeni per l'uomo (categoria 2A) e altri come "possibili" cancerogeni (2B). Il più importante organo bersaglio è il polmone, ma sono stati osservati tumori della pelle (a seguito di elevata esposizione cutanea) e della vescica.

Le concentrazioni atmosferiche di IPA nelle aree urbane sono fino a 10 ng/m³ (il BaP è tra 0,2 e 2,6 ng/m³). Negli ambienti confinati, il fumo di tabacco, uso di carbone e legna per il riscaldamento e la cucina rappresentano fonti di emissione degli IPA. L'esposizione indoor media di BaP è tra 5 e 10 ng/m³.

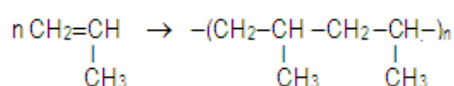
I polimeri

Un polimero è una macromolecola (molecola dall'elevato peso molecolare, da 10000–500000 u.m.a.), costituita dall'unione di un gran numero di gruppi molecolari (detti unità ripetitive o monomero), uguali (omopolimeri) o diversi (nei copolimeri), uniti mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame (covalente). La reazione di formazione si chiama polimerizzazione. Esistono i polimeri naturali, tra i quali la gomma naturale, la cellulosa e il DNA. I polimeri sintetizzati in laboratorio si utilizzano per la produzione di materie plastiche.

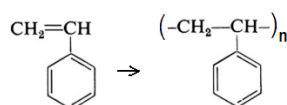
Polietilene (PE): si ottiene dall'unione di molecole di etilene:



Polipropilene (PP): si forma dalla polimerizzazione del propene:

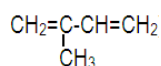


Polistirene (o polistirolo) (PS): si ottiene dalla polimerizzazione dello stirene:

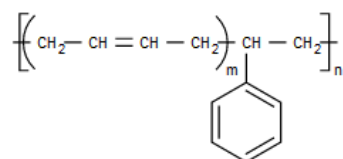


Gomme

La gomma naturale (caucciù e guttaperca) è materiale polimerico ottenuto dall'estrazione del lattice di alcune piante. È formato da unità di isoprene (2–metilbutadiene):



I pneumatici sono prodotti da una miscela di polimeri a cui sono aggiunti rinforzanti (carbone, silice, metalli pesanti, ecc...) e zolfo. Quest'ultimo dopo riscaldamento forma dei legami tra catene polimeriche (vulcanizzazione) che ne aumenta la rigidità. Il polimero con maggiore percentuale è la gomma (Rubber) stirene–butadiene (SBR, Stirene, Butadiene, Rubber).



I Composti Organici Alogenati nell'ambiente

Alogenuri alchilici

Gli alogenuri alchilici (alifatici o aromatici) sono dei composti organici derivati dagli alcani per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con altrettanti atomi di alogeni. Sono utilizzati come solventi e reagenti nell'industria. Se l'idrocarburo sostituito è alifatico si ottengono gli alogenuri alchilici R-X; se l'idrocarburo sostituito è aromatico si ottengono gli alogenuri arilici Ar-X.

La nomenclatura IUPAC degli alogenuri alchilici si ottiene premettendo la parola alogenuro seguito dal nome del radicale alchilico.

Alogenuri alchilici:

CH_3Cl cloruro di metile (clorometano)

CH_2Cl_2 cloruro di metilene (diclorometano)

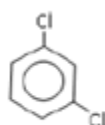
CHCl_3 cloroformio (triclorometano)

CCl_4 tetracloruro di carbonio (tetraclorometano)

$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ trielina (1,1,2-tricloroetene)

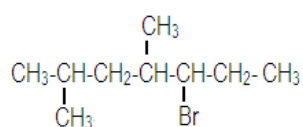
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ cloruro di vinile (cloroetene)

Alogenuri aromatici:



1,3, diclorobenzene

Nei composti più complessi, gli atomi di alogeno sono considerati come gruppi sostituenti:



5-bromo-2,4-dimetilpentano

Fonti di inquinamento dei composti alifatici alogenati

Inquinamento primario

I principali composti sono: cloruro di vinile, diclorometano, cloroformio, 1,2-dicloroetano, cloruro di metilene, tetraclorometano, tricloroetilene (TCE), tetracloroetilene (PCE), bromometano, bromoformio, ecc...

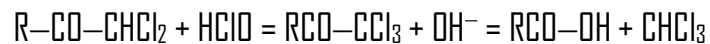
Sono molto spesso utilizzati come solventi industriali (pulitura a secco), come solventi per l'estrazione di particolari composti, nei processi di lavorazione della plastica, della gomma, della carta e di vernici e per adesivi. In particolare, il cloruro di vinile è uno degli intermedi di sintesi più importanti per la produzione del polivinilcloruro (PVC). Il cloroformio, utilizzato in passato come disinfettante, è impiegato nella manifattura di alcuni refrigeranti e come solvente di estrazione; il tricloroetilene è utilizzato come smacchiatore, principalmente di parti metalliche nell'industria delle automobili e metallurgica; il tetracloroetilene è utilizzato come intermedio di sintesi e come solvente nei lavaggi a secco.

Sostanza	Solubilità (Molarità)	Costante di Henry (K_H , M/atm)
CH_3Cl	0.00105	0.109
CH_2CHCl	0.00520	0.0373
CCl_4	0.00780	0.0334

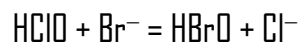
	T_b (°C)	$\log p_v^*/\text{Pa}$ at 25 °C
Chlorobenzene	131.7	3.20
1,2-Dichlorobenzene	180.0	2.26
1,4-Dichlorobenzene	174.0	2.37

Inquinamento secondario

I trialometani (THM, CHX_3 , dove X: Cl, Br, I), tra cui il cloroformio (CHCl_3) si possono formare nelle acque potabili, a seguito dei processi di clorazione, in particolare quelli condotti con ipoclorito di sodio. Le sostanze organiche disciolte (acidi fulvici derivati dalla degradazione dei vegetali) reagiscono sostituendo l'idrogeno con Cl in accordo alla reazione:



I composti del bromo (bromoformio CHBr_3 , ecc...) si ottengono dalla reazione:



Esposizione ed effetti sulla salute

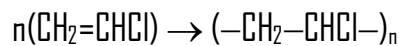
Gli effetti tossicologici dei composti alifatici alogenati, benché cambiano in funzione del tipo di sostanza, si manifestano attraverso le loro proprietà narcotiche (cloroformio, CHCl_3) e neurotossiche: inoltre quasi tutti possiedono tossicità epatica, renale ed emopoietica.

Le intossicazioni possono determinarsi attraverso le vie respiratorie oppure per assorbimento cutaneo. In caso di un'esposizione acuta provocano irritazioni alle vie respiratorie e digestive, agli occhi e possono inoltre comportare delle reazioni allergiche. I soggetti colpiti possono denotare disturbi neurologici, mal di testa, vertigini o nausea, lacrimazione, fotofobia, disturbi della vista, afonia, prurito, eczemi. L'esposizione cronica nuoce al sistema immunitario e un assorbimento prolungato può dare origine ad anemie, effetti genotossici, leucemie, neoplasie di cute e mucose e altre forme tumorali. Gli usi sopradescritti giustificano ampiamente l'incidenza diretta di questi inquinanti nelle acque.

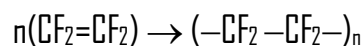
Polimeri alogenati

I polimeri contenenti alogeni sono importanti materie plastiche, utilizzate come rivestimenti e guarnizioni.

Polivinilcloruro (PVC)



Politetrafluoroetilene (Teflon)



Fonti di inquinamento dei composti aromatici alogenati

Inquinamento primario

L'industria chimica produce il clorobenzene, come reagente base per altri prodotti.

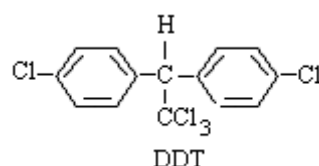
Tra questi spiccano i pesticidi clorurati. I pesticidi (fitofarmaci) si possono classificare in base alla classe di organismi verso cui sono attivi: insetticidi, acaricidi (contro gli acari), nematocidi (contro vermi), rodenticidi (contro roditori), molluschicidi (contro le lumache), anticrittogamici o fungicidi (contro funghi) ed erbicidi o diserbanti.

La suddivisione dei pesticidi in base alla struttura chimica conduce alle seguenti classi:

- pesticidi organo-alogenati: idrocarburi alogenati alifatici, idrocarburi alogenati aromatici, idrocarburi alogenati aliciclici.
- pesticidi organo-fosforati e organo-solforati.
- pesticidi azotati.

Idrocarburi alogenati aromatici

I pesticidi clorurati sono insetticidi, gran parte di essi vietati perché classificati come inquinanti persistenti (POP), eccezione per l'endosulfan. Il più noto è il DDT (p,p' diclorodifeniltricloroetano) oggi proibito in Italia.

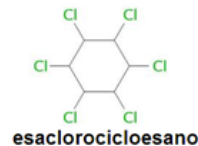


Il DDT blocca i canali ionici cellulari per il passaggio di Na^+ ; l'apertura determina impulsi nervosi continui che determinano convulsioni nell'insetto. Altri pesticidi sono: methoxychlor (DMDT, 2,2-bis(p-metossifenil)-1,1,1-tricloroetano), DDD (rothane), perthane.

Idrocarburi alogenati aliciclici

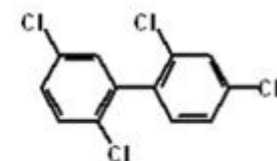
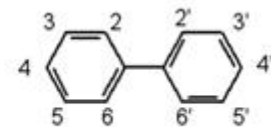
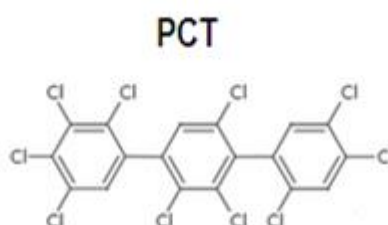
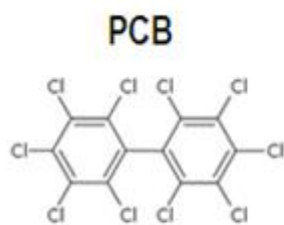
Sono costituiti da derivati del cicloesano (esacloroesano, chiamato anche Lindano, HCH) e del ciclopentadiene, (sottoprodotto del petrolio). Il composto completamente clorurato ha proprietà insetticide.

Esempi: Aldrin, Dieldrin, Endrin



I policlorobifenili (PCB) e policloroterfenili (PCT)

I PCB ed i PCT hanno le seguenti formule di struttura:



2',3,4',6-tetraclorobifenile

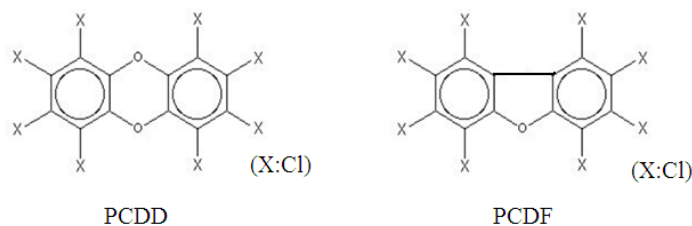
Sono miscele liquide viscosi di diversi isomeri di posizione e diverse molecole a differente grado di clorurazione poco solubili in acqua e poco volatili. Sono, inoltre, tutti molto solubili in sostanze idrofobe come oli e lipidi. Sono sostanze molto stabili, che possono essere distrutte solo per incenerimento o attraverso processi catalitici. Le miscele di PCB hanno una elevata stabilità chimica, sono non infiammabili, isolanti termici ed elettrici. Gli oli erano usati come fluidi dielettrici per condensatori e trasformatori, fluidi per scambio termico, fluidi per circuiti idraulici, lubrificanti e oli da taglio. I PCB erano usati anche come additivi in vernici, pesticidi, carte copiatrici, adesivi, sigillanti e ritardanti di fiamma. La loro stabilità è tuttavia anche responsabile della loro persistenza nell'ambiente.

I composti senza sostituenti in posizione *orto* (quindi planari) sono i più tossici nonché più simili alle diossine per proprietà ed effetti. L'ossidazione parziale di tali composti, anche in seguito a combustione incompleta, può originare altri composti clorurati, tra cui le diossine. Gli effetti più comunemente osservati sulla salute umana sono la cloracne (eruzioni cutanee con infiammazioni e cicatrici) e danni al fegato.

Inquinamento secondario

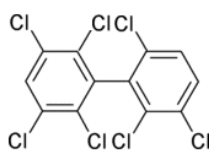
Diossine

I policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e i policlorodibenzo-p-furani (PCDF) rappresentano un gruppo di sostanze organiche chiamate generalmente "diossine". Si hanno 75 congeneri per le PCDD e 135 per i PCDF: complessivamente 210 diverse molecole, che si differenziano per il numero di atomi di cloro.



Sono composti lipofili con un'alta temperatura di fusione ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), una bassa tensione di vapore ($< 10^{-3}\text{ atm}$), poco solubili in acqua (solubilità circa 10^{-4} ppm), ma solubili nei lipidi (sostanze grasse) degli organismi (circa 500 ppm), dove tendono ad accumularsi. Questi composti si formano solo come prodotti intermedi di processo, come sottoprodotti di alcune reazioni chimiche dove è presente il cloro e nei processi di combustione dove è presente del cloro (anche in minime quantità). Le diossine si generano anche in assenza di combustione, ad esempio nella sbiancatura della carta e dei tessuti condotte con cloro (Cl_2) e nella produzione di clorofenoli. La loro distribuzione nell'ambiente avviene attraverso il particolato: sono assorbite dalle piante dopo la loro deposizione al suolo ed entrano nella catena alimentare (accumulandosi nei lipidi e nel latte materno). Le diossine sono ubiquitarie: i primi studi sulle diossine risalgono già agli anni sessanta. Sono state utilizzate come defogliante nella guerra del Vietnam (il cosiddetto "Agent Orange" (agente arancio)), prodotto con un elevato tenore di diossine. Nel 1976, nella fabbrica ICMESA a Seveso, nel nord Italia, ove si produceva un erbicida clorurato (acido triclorofenossiacetico), per la prima volta accende l'attenzione verso questi prodotti. In quella occasione, proprio la più tossica fra tutte le 210 molecole, la (2,3,7,8 tetraclorodibenzodiossina), fu rilasciata nell'ambiente. Gli isomeri (composti con la stessa formula, ma differente disposizione degli atomi di cloro) che presentano il cloro nelle posizioni 2,3,7,8 sono quelli più tossici. Le diossine causano una forma persistente di acne, nota come cloracne; sugli animali hanno effetti cancerogeni ed interferiscono con il normale sviluppo fisico. È stato inoltre dimostrato che l'esposizione alla diossina può provocare l'endometriosi (infiammazione dell'endometrio, parete interna dell'utero).

La tossicità delle diossine sembra essere legata principalmente alla loro conformazione planare. La planarità e la idrofobicità permetterebbero loro di legare le basi azotate del DNA inducendo, così, mutazioni. I PCB in cui le posizioni 2 e 6 (2' e 6') sono occupate da atomi di cloro (PCB orto) non possono assumere la conformazione planare e quindi non possono comportarsi come le diossine; come il composto:



Gli inquinanti Organici persistenti (POP: Persistent Organic Pollutants)

Gli inquinanti organici persistenti (POP) sono un gruppo di inquinanti diffusi nell'ambiente tra i quali figurano molti composti organici clorurati. I dodici POP prioritari sono:

- Aldrin
- Clordano
- DDT (diclorodifeniltricloroetano)
- Dieldrin
- Endrin
- Eptacloro
- Mirex
- Toxafene
- Policlorobifenili (PCB)
- Esaclorobenzene
- Diossine
- Furani

Oltre a pesticidi (DDT, Aldrin, Clordano, ecc...), ci sono prodotti di uso industriale (policlorobifenili (PCB), esaclorobenzene (HCB), polibromodifenileteri (PBDE)) e sottoprodotti di reazioni di combustione come le diossine (policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF)). I POP sono inquinanti ambientali che entrano nelle catene alimentari e, in virtù della loro lipofilità e persistenza, si accumulano nella frazione lipidica degli organismi. L'esposizione alimentare rappresenta la maggiore fonte (circa il 90 %) di assunzione di questi inquinanti.

I COMPOSTI OSSIGENATI NELL'AMBIENTE

Introduzione

I composti ossigenati sono: alcoli, fenoli, aldeidi, chetoni, eteri ed acidi carbossilici.

Gli alcoli, i fenoli ed i polialcoli (polioli)

La nomenclatura IUPAC degli alcoli usa la radice della catena più lunga contenente il gruppo idrossido e la desinenza *-olo*. La catena principale è numerata in modo da attribuire al carbonio legato al gruppo alcolico il numero più basso possibile. Quando il gruppo $-OH$ è considerato un gruppo sostituito, prende il nome di "idrossi".

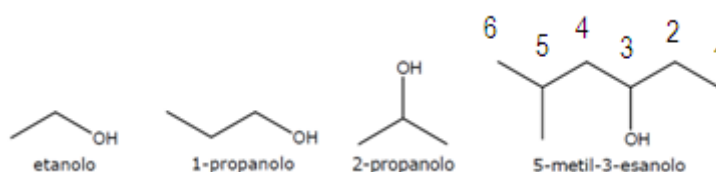
CH_3OH : alcol metilico (metanolo)

CH_3CH_2OH : alcol etilico (etanolo)

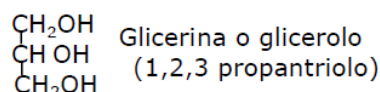
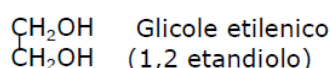
$CH_3CH_2CH_2OH$: alcol n-propilico (1-propanolo)

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$: alcol n-butilico (1-butano)

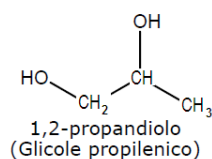
Le formule di struttura sono (sostituendo i punti di incontro di linee agli atomi di C):



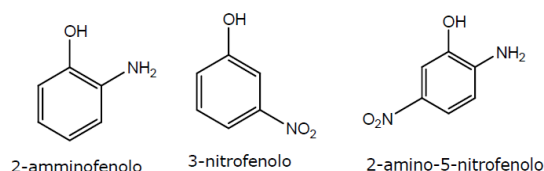
Glicoli e Polialcoli



La nomenclatura IUPAC dei dioli usa la radice della catena più lunga contenente entrambi i gruppi idrossili e la desinenza *-diolo*. La catena principale è numerata in modo da attribuire agli atomi di carbonio legati ai due gruppi alcolici il numero più basso possibile.



I composti monosostituiti del fenolo prendono i prefissi orto (o—), meta (m—) e para (p—) in relazione alla posizione (rispettivamente 1,2—, 1,3—, o 1,4—) del sostituito rispetto al gruppo idrossido (o alla posizione del gruppo idrossido rispetto al sostituito nel caso quest'ultimo abbia maggiore priorità). I derivati polisostituiti del fenolo in cui il gruppo ossidrilico ha maggiore priorità sono chiamati fenoli e gli altri sostituenti sono numerati in modo da assegnare il numero più basso.



Fonti di inquinamento degli alcoli ed i fenoli nell'ambiente

Inquinamento primario

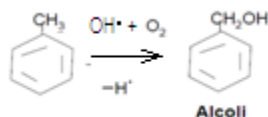
Gli alcoli sintetizzati industrialmente sono rappresentati dal metanolo, alcol etilico, glicol etilenico e glicerolo. Il metanolo (prodotto da CO e H₂) si utilizza nella produzione di formaldeide, acido acetico, materie plastiche e nella composizione di carburanti. Anche l'etanolo è adoperato per gli stessi usi.

L'etanolo si sintetizza da C₂H₄ e H₂O. Il bioetanolo è etanolo prodotto dal processo di fermentazione di prodotti agricoli ricchi di glucidi (zuccheri). L'etanolo si utilizza per la sintesi di altre sostanze, inoltre elimina i batteri perché denatura le proteine dissolvendo le strutture lipidiche, mentre non ha effetti contro le spore dei batteri. È usato come solvente nei prodotti domestici. La principale via di assorbimento è quella gastro-intestinale mentre nell'ambito occupazionale è quella inalatoria.

Il glicol etilenico si prepara dall'ossido di etilene e H₂O. Si usa come solvente, liquido anticongelante, e come reagente per la preparazione di polimeri poliesteri.

Inquinamento secondario

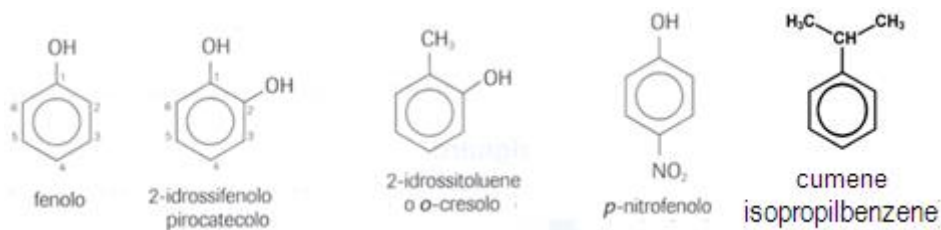
Nell'aria gli alcoli aromatici si possono formare dalla reazione dei composti organici volativi COV (BTX) con OH• e O₂:



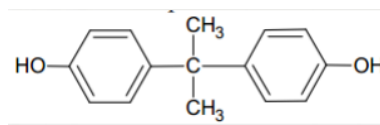
Fonti di inquinamento dei fenoli

Inquinamento primario

Il fenolo si produce dal petrolio (dal cumene (isopropilbenzene) con acetone). E' una importante materia prima nella produzione di coloranti, di farmaci (tra cui l'aspirina) e di polimeri. Per le sue proprietà antisettiche è usato anche come disinfettante.



Il **bisfenolo A** è utilizzato nella produzione di alcune materie plastiche (come i policarbonati), ma anche come componente dei rivestimenti di contenitori alimentari, giocattoli per bambini e otturazioni dentarie.



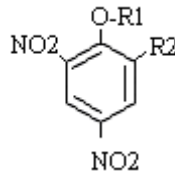
Il bisfenolo A è un estrogeno ambientale, cioè simula l'azione di ormoni sessuali e causa disturbi dell'apparato riproduttivo. Un composto simile è il tetrabromo-bisfenolo A ritardante di fiamma molto utilizzato. Un'altra classe di fenoli presenti nell'ambiente sono gli alchilfenoli come il nonilfenolo.



Il nonilfenolo e i suoi etossilati sono composti utilizzati nella sintesi di pesticidi, detergenti industriali, emulsionanti per polimeri, nel processo di tintura di lana, pelle, cotone e metalli. E' un estrogeno ambientale.

Pesticidi a base di fenoli

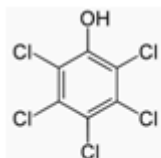
Alcuni fenoli possono essere utilizzati come pesticidi.



Un esempio è il Dinoterb acetato.

Clorofenoli

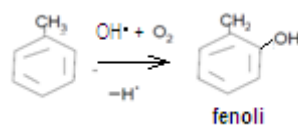
I clorofenoli sono pesticidi clorurati, utilizzati come conservanti del legno (come il pentaclorofenolo, PCP), insetticida ed erbicida.



pentaclorofenolo

Inquinamento secondario

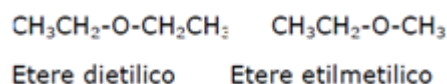
Nell'atmosfera i fenoli si possono formare da reazioni con idrossiradicali:



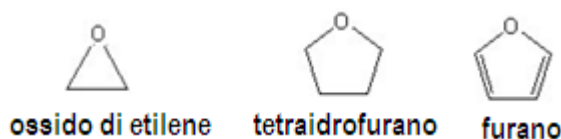
Gli eteri

Nella nomenclatura IUPAC, gli eteri sono descritti come alcossi derivati degli alcani. Si sceglie come gruppo alcossi- (RO-) quello contenente il gruppo alchilico a catena più breve.

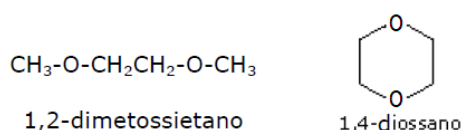
In alternativa il nome si costruisce facendo seguire al termine "etere" il nome dei due gruppi alchilici legati all'ossigeno in ordine alfabetico. Se i due gruppi alchilici sono uguali, il nome del gruppo alchilico è preceduto dal prefisso "di-".



Gli eteri ciclici sono composti eterociclici in cui l'atomo di ossigeno fa parte dell'anello. L'ossirano (ossido di etilene) e i suoi derivati sono detti **epossidi** (o ossirani) e presentano caratteristiche peculiari rispetto agli altri eteri ciclici.



Le molecole con più di una funzione eterea sono dette polieterei.

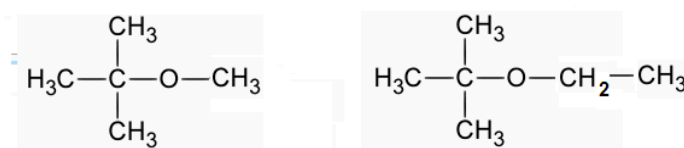


Gli eteri sono composti poco reattivi. Per questo motivo e per la capacità di sciogliere sostanze apolari sono spesso usati come solventi. Tuttavia gli eteri sono sostanze pericolose ed è necessario porre attenzione nel manipolarli. L'etere dietilico è estremamente infiammabile e, a causa della sua elevata volatilità, può formare miscele esplosive con l'aria. In generale gli eteri a basso peso molecolare devono essere maneggiati con attenzione. Una seconda proprietà pericolosa degli eteri è la facilità con cui si ossidano all'aria per dare **perossidi** esplosivi.

Fonti di inquinamento degli eteri

Inquinamento primario

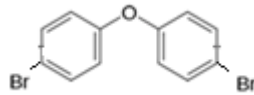
L'etere etilico si sintetizza nell'industria chimica a partire da etanolo e acido solforico. Il metil-terz-butiletere (MTBE) e l'etil-terz-butiletere (ETBE) sono additivi delle benzine verdi (senza piombo), utilizzati per aumentare le prestazioni del motore, in sostituzione dei composti organici del piombo.



Tale composto può trovarsi anche nelle acque, per le perdite durante il trasporto di cisterne di benzile (anche se è poco solubile in acqua). È resistente alla degradazione biologica (avendo una catena ramificata) e permane nell'ambiente per alcuni anni,

Polibromodifenileteri (PBDE)

Sostanze chimiche ritardanti di fiamma; se liberate allo stato gassoso sono tossiche e cancerogene per l'uomo.

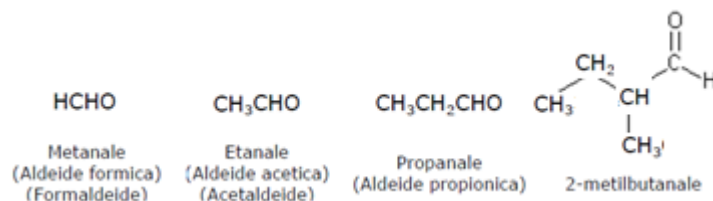


Inquinamento secondario

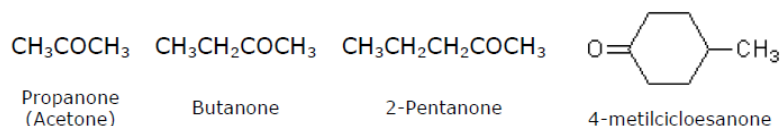
Dalle emissioni di autoveicoli si possono formare altri eteri, rispetto a quelli aggiunti (come MTBE). Questi eteri sono tossici ed irritanti.

Aldeidi e chetoni

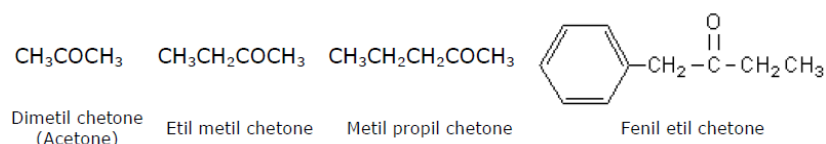
La nomenclatura delle aldeidi usa la desinenza *-alde* e la radice della catena più lunga contenente il gruppo carbonilico.



La nomenclatura dei chetoni usa la desinenza *-one* e la radice della catena più lunga contenente il gruppo carbonilico. La catena è numerata in modo che il carbonio legato all'ossigeno prenda il numero più basso



In alternativa i gruppi legati al gruppo carbonilico sono elencati separatamente ed in ordine alfabetico, seguiti dal termine "chetone".



Fonti di inquinamento di aldeidi e chetoni

Inquinamento primario

La formaldeide si sintetizza a partire dal metanolo, per ossidazione. È un battericida. Si utilizza per produzione industriale di materie plastiche ed altre sostanze.

L'acetaldeide si produce a partire dall'etilene, etanolo, oppure dall'acetilene. Si utilizza per la sintesi di altre sostanze come acido acetico, anidride acetica ed acetato di etile.

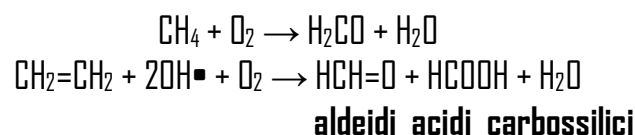
L'acetone si utilizza nell'industria come intermedio di sintesi, presente in colle, vernici e inchiostri. È presente nei prodotti domestici, nei pennarelli e nello smalto per unghie. L'acetone è utilizzato anche nella produzione di composti organici e farmaceutici, adesivi, acido acetico, cloroformio, iodoformio, esplosivi, film fotografici, ecc... È inoltre impiegato come solvente nella preparazione di acetato di cellulosa, nitrocellulosa, grassi, oli, resine e plastiche. La fonte di assorbimento è per via inalatoria (50%), modesto è l'assorbimento cutaneo. È metabolizzato a CO₂ e acqua, in piccola parte ad acetato e formiato.

Inquinamento secondario

I composti carbonilici sono immessi nell'ambiente dalle emissioni dei motori dei veicoli, dalle reazioni fotochimiche e dai processi industriali. Anche l'aggiunta di additivi ossigenati alle benzine (come il metil-terbutiletere) porta ad un aumento delle concentrazioni di questi composti.

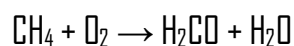
Formazione di composti carbonilici nell'aria

I composti carbonilici si formano nell'atmosfera per reazioni con alcani e alcheni:



Formaldeide (H₂C=O): è presente in ambienti chiusi (indoor) ed è rilasciata da mobili (truciolati e compensati) nonché dal fumo di sigaretta.

Nell'atmosfera la formaldeide si forma dal metano:



Alcuni idrocarburi (R-H) reagiscono più rapidamente del metano, perché hanno legami C-H più deboli. La sottrazione di ossigeno avviene da parte di NO[•], che forma NO₂[•]. Tale radicale reagisce con O₂, producendo ozono (smog fotochimico).

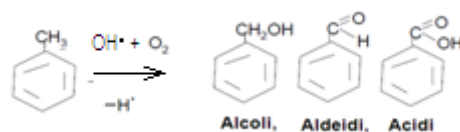
Negli ambienti indoor, i livelli di formaldeide sono generalmente compresi tra 10 e 50 µg/m³. Concentrazioni particolarmente elevate sono state osservate in certe situazioni quali in case prefabbricate e in locali con recente posa di mobili in truciolato o con pavimenti in moquette.

Acetaldeide: si forma dalla combustione incompleta del legno, dai camini a legna, dal trattamento di alcuni alimenti (per esempio dalla tostatura del caffè), dal fumo di sigaretta, da emissioni autoveicolari, dalla raffinazione del carbone e da impianti di trattamento dei rifiuti.

Acetone: l'ossidazione del propano e del 2-propanolo con radicali ossidrilici può essere considerata l'origine secondaria come produzione di acetone.

Acroleina (CH₂=CH-CHO): si forma durante la combustione del legno, del tabacco e durante la combustione dei carburanti negli autoveicoli (gas di scarico). E' usata nella produzione di acido acrilico, come materiale di partenza per i polimetilmetacrilati.

Composti carbonilici aromatici si possono formare sempre dalle reazioni tra OH[•] e COV aromatici, formando numerosi derivati ossigenati:



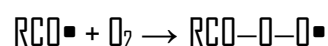
I composti carbonilici che si formano sono più idrosolubili e meno volatili di quelli di partenza, quindi si sottraggono composti organici dall'atmosfera trasferendoli all'acqua

Fotolisi di composti carbonilici

Le aldeidi (come la formaldeide) possono assorbire raggi UV decomponendosi:



Aldeidi come RCHO producono radicali RCO[•]. Aggiungendo O₂ si forma il radicale perossido:



Per reazione con NO₂[•], si forma il perossiacetilnitrate (PAN) che forma acidi organici.

Esposizione ed effetti sulla salute

I livelli di formaldeide più alti sono stati riscontrati in ambienti indoor (tra 9 e 70 µg/m³). Nell'atmosfera urbana la media annuale è di circa 5-10 µg/m³. La formaldeide è stata classificata come agente cancerogeno. L'inalazione rappresenta la via di esposizione principale, anche se si può avere anche per ingestione e assorbimento cutaneo. Essendo solubile in acqua, la formaldeide è rapidamente assorbita nel tratto respiratorio e gastrointestinale e, così, metabolizzata.

L'acetaldeide mostra effetti tossici sulla crescita delle cavie da laboratorio. Come per la formaldeide, l'effetto primario acuto, derivante dall'esposizione per inalazione, è rappresentato da fenomeni di irritazione degli occhi, della pelle e delle vie respiratorie. Possono anche verificarsi eritemi, tosse, edema polmonare, necrosi cellulare e, ad alte concentrazioni, paralisi respiratoria e morte.

I dati sulla cancerogenità nell'uomo sono insufficienti. L'acetaldeide è stata classificata dalla IARC nel Gruppo B2 (possibile carcinogeno per l'uomo).

L'acetone sembra essere poco tossico per ingestione, irritante per gli occhi, la pelle e le vie respiratorie. Esso risulta narcotico ad alte concentrazioni. Per decomposizione termica forma CO, CO₂ e altri composti organici. L'acetone è stato classificato non cancerogeno.

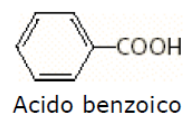
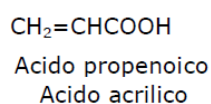
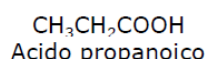
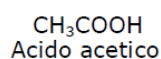
L'acroleina è irritante, dopo esposizione per inalazione è fortemente ritenuta nel tratto respiratorio, probabilmente a causa di una sua alta reattività con il tessuto, conseguentemente presenta una bassa distribuzione negli altri organi. L'acroleina è stata definita dalla IARC come non cancerogeno (Gruppo 3).

Gli acidi carbossilici ed i suoi derivati

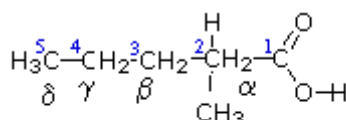
La nomenclatura si forma dal radicale con la desinenza *-dico* e premettendo la parola "acido" per gli acidi monocarbossilici. Per gli acidi dicarbossilici, si usa la desinenza *-dicoica*, premettendo la parola "acido".

Ai fini della nomenclatura il carbossile ha priorità sui gruppi alcolico, aldeidico e chetonico.

Nella nomenclatura IUPAC il carbonio del carbossile è sempre il C1 e la numerazione avviene come per gli alcani. Nella nomenclatura comune, si assegnano lettere greche progressive al primo C che segue quello carbossilico.



Qualora nella catena siano presenti dei sostituenti questi sono localizzati numerando gli atomi di carbonio partendo dall'atomo di carbonio carbossilico. Nella nomenclatura tradizionale si usano le lettere greche partendo dal secondo atomo di carbonio, oppure i numeri partendo dal carbossile:



acido 2-metilpentanoico

acido α -metil pentanoico

Gli esteri

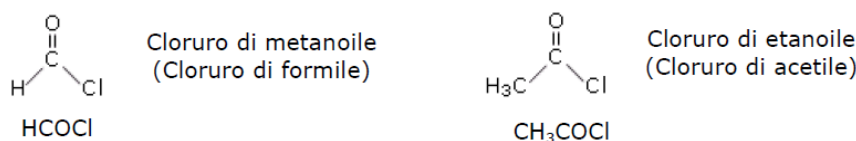
Gli esteri prendono il nome dall'acido, cambiando il suffisso da *-ico* ad *-ato*, seguito dal nome del radicale alchilico R' presente nel gruppo $-OR'$. Un estere è, quindi, definito come un alcanato di alchile.



Molti esteri sono presenti in natura. I composti a basso peso molecolare sono volatili e odorosi; rappresentano composti che danno profumo a fiori e frutti. Anche le molecole che gli insetti utilizzano per comunicare tra loro (feromoni) sono esteri. Gli esteri del glicerolo ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) con gli acidi grassi costituiscono i trigliceridi, costituenti degli oli vegetali e dei grassi animali.

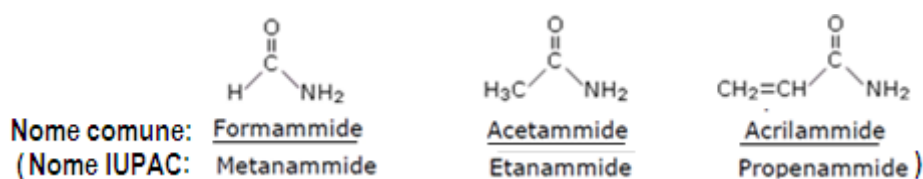
Gli alogenuri acilici

I cloruri acilici prendono il nome dall'acido, cambiando il suffisso da *-ico* ad *-ile*.



Le ammidi

Le ammidi prendono il nome dall'acido, cambiando il suffisso da *-ico* ad *-ammide*.

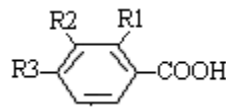


Fonti di inquinamento degli acidi carbossilici e derivati

Inquinamento primario

Acidi carbossilici: i prodotti da sintesi industriale sono: l'acido formico, l'acido acetico, l'acido benzoico e l'acido adipico (acido dicarbossilico, con 6 atomi di carbonio). L'acido formico è usato come conservante e antibatterico nei mangimi per animali d'allevamento. L'acido benzoico è prodotto facendo reagire il toluene con ossigeno. Il 90% dell'acido benzoico in commercio è convertito in fenolo e usato nella produzione di materie plastiche. La sua attività antimicrobica è volta soprattutto alla parte cellulare, all'inibizione di alcuni enzimi del ciclo di Krebs e della fosforilazione ossidativa.

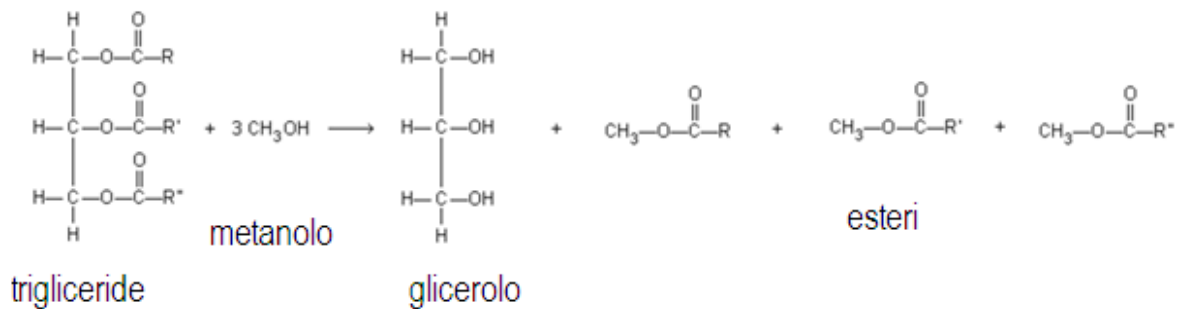
Pesticidi acidi: Acidi benzoici (erbicidi)



(dove R_1 , R_2 e R_3 sono radicali alchilici).

Esteri metilici: il biodiesel

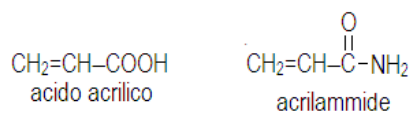
Il biodiesel è una miscela di esteri alchilici di acidi a lunga catena (detti acidi grassi). Il biodiesel può essere prodotto partendo da oli vegetali (mais, girasole, colza, soia). Gli oli vegetali sono costituiti da esteri di acidi grassi, che si trasformano in esteri metilici mediante la reazione di trans-esterificazione con CH_3OH e NaOH :



Poiché è considerato una fonte di energia rinnovabile, esso è ottenuto dalla coltivazione di piante oleaginose notevolmente diffuse. Il biodiesel può essere anche miscelato con il gasolio in ogni proporzione e, così, essere utilizzato nei motori diesel.

Ammidi

L'acrilammide (2,3-propenamida) è l'ammide dell'acido acrilico.



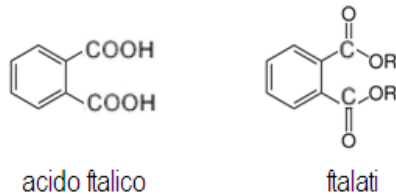
E' utilizzata nella sintesi di resine nell'industria tessile e nella preparazione di polimeri idrosolubili, impiegati come flocculanti nei processi di potabilizzazione.

L'acrilammide è un forte agente neurotossico ed è classificato come "probabile cancerogeno" (Gruppo 2) (IARC). Reagisce con gruppi $-\text{SH}$ di proteine e con gruppi $-\text{NH}$ di lisine, istidine e terminali proteici. E' presente nel fumo di tabacco e si forma dal riscaldamento di materiale biologico e degli alimenti, soprattutto durante la frittura.

Valore limite acrilammide in acqua potabile: $0.10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Gli ftalati

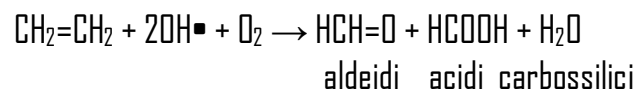
Sono esteri dell'acido ftalico, che si utilizzano nella fabbricazione di materie plastiche come agenti plasticizzanti (anche nelle pellicole per alimenti). Rappresentano gli estrogeni ambientali.



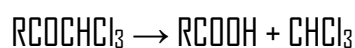
(R,R': radicali (ottile, eptile, esile))

Inquinamento secondario

Nell'atmosfera la formazione di acidi organici si ha in seguito alla reazione di radicali con alcheni:



Nel processo si formano perossi radicali del tipo: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}\cdot$ e $\text{NO}\cdot$. Quest'ultimo produce $\text{NO}_2\cdot$ responsabile dell'ozono (smog fotochimico). Il doppio legame può addizionare ozono, formando chetoni e acidi. Durante il trattamento delle acque superficiali, atto a renderle potabili, la sostanza organica disciolta, come gli acidi fulvici in soluzione e gli acidi umici in sospensione (particelle disperse nell'acqua) reagisce con HClO (oppure Cl_2) (processo di clorazione), formando derivati acilici del tipo: RCOCHCl_3 . Questi per idrolisi originano acidi carbossilici e cloroformio:



I polimeri contenenti ossigeno

I composti organici azotati nell'ambiente

Introduzione

I composti azotati presenti nell'ambiente comprendono: nitrili, isocianati, nitrocomposti, ammine alifatiche, aniline e i loro derivati. L'industria chimica primaria produce le seguenti sostanze azotate:

- acido cianidrico (HCN);
- acetonitrile ($\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$);
- urea ($\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$);
- acrilonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{N}$);
- isocianato di metile ($\text{CH}_3\text{—NCO}$);
- nitrobenzene;
- anilina;
- fenilendiammina;

I coloranti utilizzati nell'industria tessile sono composti azotati chiamati coloranti azoici. Alcuni di essi si degradano nell'ambiente rilasciando ammine aromatiche. Anche i prodotti di degradazione di alcuni pesticidi azotati e fosforati sono delle ammine, molte delle quali tossiche per l'uomo.

Ammine

Sono derivati dell'ammoniaca (NH_3) ottenuti per sostituzione di uno, due o tutti gli H della molecola con gruppi organici alchilici o arilici. Sono le più importanti basi organiche presenti in natura.

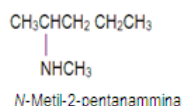
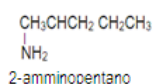
I gruppi legati all'atomo di azoto possono essere qualsiasi combinazione di gruppi alchilici e/o arilici. Da questo punto di vista le ammine si classificano in:

- ammine alifatiche o alchil–ammine se l'azoto è legato solo a residui alifatici;
- ammine aromatiche o aril–ammine se l'azoto è legato almeno ad un sostituente aromatico;
- composti eterociclici se l'azoto fa parte di un ciclo alifatico o aromatico.

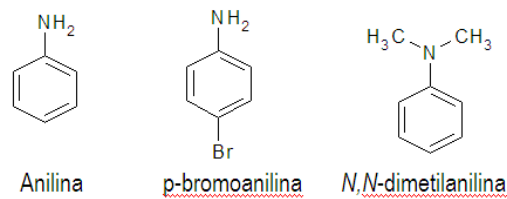
Le ammine possono essere classificate come primarie, secondarie o terziarie a seconda che abbiano 1, 2 o 3 gruppi organici legati all'N.

La nomenclatura prevede di nominare in ordine alfabetico i radicali legati all'azoto, seguiti dalla desinenza "ammina". Possono definirsi sia come alchil–ammine che come alcan–ammine. Trattando il gruppo amminico come sostituente è possibile utilizzare il prefisso ammino, preceduto dal numero che individua l'atomo di carbonio al quale è legato il gruppo amminico. I gruppi legati all'azoto si indicano con il prefisso N.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (propilammina), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (etilammina),
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (dietilammina), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (trietilammina)



Le ammine aromatiche sono considerate derivati dell'anilina. I gruppi legati all'azoto si indicano con il prefisso N.

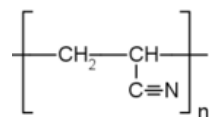


I sali di ammonio legati a quattro gruppi chimici sono detti **sali di ammonio quaternari**.

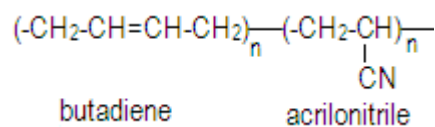
Esempio: Cloruro di trietilammonio: (C₂H₅)₄NCl

Nitrili e Isocianati

L'acrilonitrile (CH₂=CH₂-CN) si produce industrialmente a partire dal propilene e si usa per la produzione di polimeri come il poliacrilonitrile:

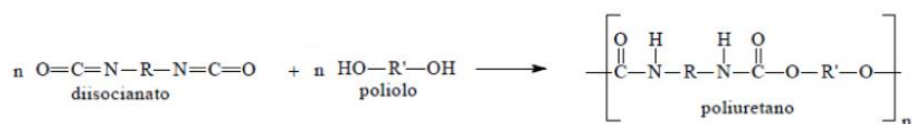


La reazione tra butadiene e acrilonitrile da origine alla gomme nitrilica, resistente ai reagenti chimici comuni, utilizzati per i guanti da laboratorio:



L'industria chimica sintetizza l'isocianato di metile che è un liquido, tossico, infiammabile, reattivo e solubile in acqua. L'isocianato di metile rappresenta un reagente importante per la produzione di fitofarmaci e materie plastiche; i poliuretani.

I poliuretani sono polimeri utilizzati per produrre spugne (imbottitura per mobili, pareti isolanti), materiale plastico rigido lavorabile (parti morbide giocattoli, ecc...) nonché come componente di vernici e adesivi.



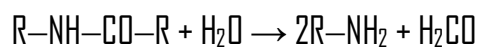
Fonte di inquinamento dei composti azotati alifatici

Inquinamento primario

Nitrili: Dall'industria si producono acido cianidrico, HCN, acetonitrile, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, acrilonitrile e acrilammide. L'acetonitrile si prepara industrialmente dalla reazione dell'ammoniaca con acido acetico. Si impiega come solvente e come reagente per la produzione di altri composti chimici. L'acetonitrile è tossico per inalazione, ingestione e contatto con la pelle. È metabolizzato in acido cianidrico e ione tiocianato (SCN^-). I suoi vapori sono irritanti ed un'esposizione a quantitativi elevati può portare alla morte per insufficienza respiratoria. L'acrilonitrile si prepara dal propilene (e ammoniaca con ossigeno). L'acrilonitrile è utilizzato principalmente come monomero per la produzione di polimeri sintetici, specialmente il poliacrilonitrile e le gomme sintetiche. L'acrilonitrile è tossico e infiammabile: può polimerizzare in modo incontrollato, con sviluppo di calore. Inoltre si forma anche nella frittura di alimenti ricchi di carboidrati, come le patatine è sospettato di essere cancerogeno (gruppo IARC 2b).

Inquinamento secondario

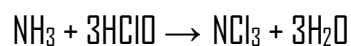
Ammine: Negli ambienti indoor, le ammine si possono formare da materie plastiche poliammidiche (mobili), con il vapor d'acqua:



In tal modo si ha emissione anche di formaldeide.

L'ammoniaca (NH_3), l'acido cianidrico (HCN), nitrosammine $\text{R}_2\text{N-NO}$ ed altri composti azotati si producono dal fumo di sigaretta, insieme a idrocarburi, aldeidi (formaldeide), chetoni e acidi carbossilici nonché ossidi di azoto.

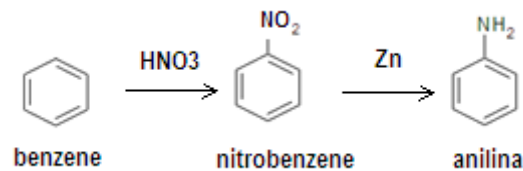
Clorammine: Nella disinfezione delle acque si usa l'acido ipocloroso HClO . La sua reazione con l'ammoniaca produce le clorammine (NH_2Cl , NHCl_2 e anche NCl_3) che sono irritanti.



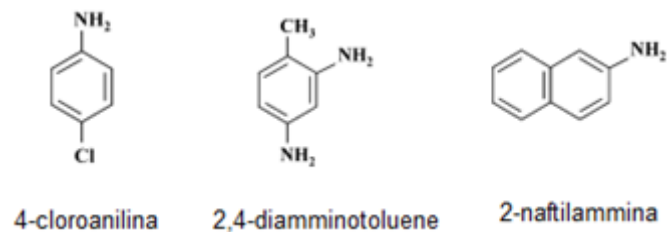
Fonti di inquinamento dei composti aromatici azotati

Inquinamento primario

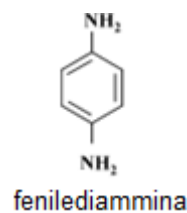
L'industria chimica produce nitrobenzene, a partire dal benzene con acido nitrico. L'anilina si prepara dal nitrobenzene, riducendo il gruppo nitro ad ammino con un riducente come lo zinco.



Le ammine aromatiche rappresentano l'intermedio di sintesi per polimeri, coloranti, adesivi, gomme, pesticidi ed esplosivi. Oltre all'anilina, i principali composti sono:



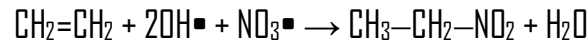
Altre ammine aromatiche, attualmente utilizzate nell'industria della gomma, sono i derivati della p-fenilediammina.



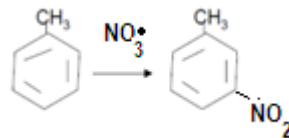
La funzione delle ammine aromatiche è quella di proteggere i manufatti di gomma da fenomeni distruttivi legati all'invecchiamento (azione dell'ossigeno atmosferico e dell'ozono).

Inquinamento secondario

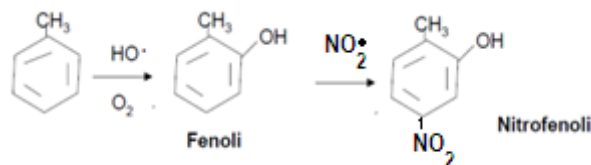
I nitrocomposti aromatici si formano per azione di radicali per azione di NO_3^\bullet , che agisce come HO^\bullet , ma nelle ore notturne. Si può aggiungere ai doppi legami:



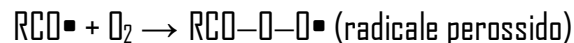
Nel caso dei composti aromatici si producono nitrocomposti:



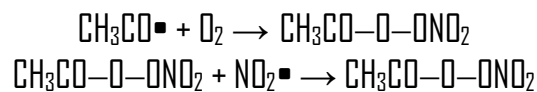
Anche gli idrocarburi aromatici policiclici producono composti con gruppi nitro. Reazioni analoghe formano nitrofenoli:



Alcuni composti carbonilici formano per fotolisi dei radicali RCO^\bullet che possono aggiungere ossigeno:



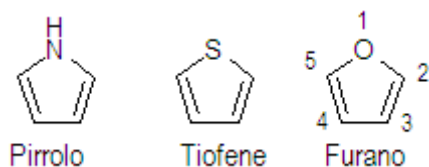
Per reazione con NO_2^\bullet , si forma un derivato perossilnitrato, composto ritrovato nell'atmosfera è il **perossiacetilnitrato (PAN)**:



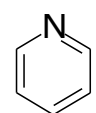
Ammine: Nell'industria tessile si utilizzano i coloranti azoici, classe molto diffusa (70% del totale) di materie coloranti. In questa classe di coloranti alcune molecole contengono nella struttura primaria gruppi amminici aromatici, potenzialmente dannosi per la salute in quanto si possono sviluppare ammine aromatiche note per la loro azione cancerogena.

I composti eterociclici azotati

Sono composti ciclici che contengono atomi diversi dal carbonio e dall'idrogeno e i più comuni sono azoto, ossigeno e zolfo. Rappresentano la classe più ricca dei composti organici e possono essere suddivisi in non aromatici e aromatici. Questi ultimi sono quelli che hanno maggiore rilevanza. L'eterociclo azotato più importante è il pirrolo.



La numerazione inizia dall'eteroatomo. Il composto ciclico a 6 termini più importante è la piridina.

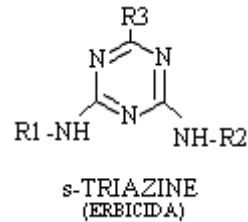


Piridina

La piridina ha una struttura simile a quella del benzene, ma con un N al posto di un CH. L'azoto porta un doppietto elettronico non condiviso che giace sul piano dell'anello. La molecola è piana a geometria esagonale, ma a differenza del benzene, può accettare legami idrogeno ed è, quindi, completamente miscibile all'acqua.

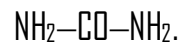
I pesticidi azotati

Triazine simmetriche (s-triazine) sono erbicidi proibiti in Italia, di formula generale:

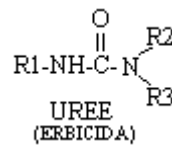


Un composto appartenente a tale classe è l'atrazina.

Urea e derivati: L'urea è la diamide dell'acido carbonico:



Sostituendo gli idrogeni si ottengono i derivati:



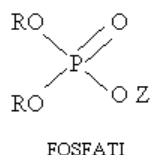
Pesticidi ureici sono il Diuron e il Linuron

I composti organici fosforati nell'ambiente

I pesticidi organofosforati

I pesticidi fosforati inibiscono l'enzima acetilcolinesterasi, provocando un accumulo di acetilcolina nelle sinapsi, con squilibri nel sistema nervoso. I pesticidi fosforati sono una classe di pesticidi caratterizzati dalla presenza di un gruppo fosforico nella molecola variamente sostituito (alchil e/o aril fosfati, pirofosfati, tiofosfati e ditiofosfati). Sono composti degradabili, soprattutto per via idrolitica. Nonostante ciò non si possono escludere per alcuni di essi fenomeni di persistenza nell'ambiente. Esteri fosforici e loro derivati sono stati ripetutamente identificati anche nelle acque superficiali sia in Italia che in altri paesi. Caratteristiche quali solubilità e persistenza possono variare notevolmente tra i composti appartenenti a questa classe. I principali pesticidi organo-fosforati appartengono alle seguenti classi:

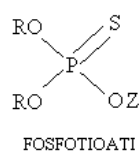
Derivati dell'acido fosforico



Un esempio di composto è il diclorvos ($R = \text{CH}_3\text{O}$, $Z = -\text{CH}=\text{CCl}_2$).

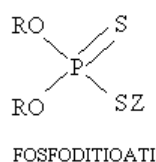
Il glifosato rappresenta un pesticida organo fosforato (fosfonato) molto utilizzato, derivato della glicina. E' un erbicida con bassa tossicità per l'uomo. Agisce inibendo la sintesi degli amminoacidi contenente l'anello benzenico.

Derivati dell'acido tiofosforico:



A tale classe appartiene il parathion ($R = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $Z = -\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$).

Derivati dell'acido ditiofosforico:

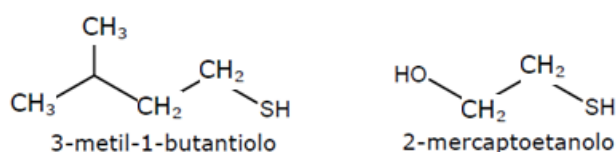


Il malathion è un composto appartenente a tale categoria.

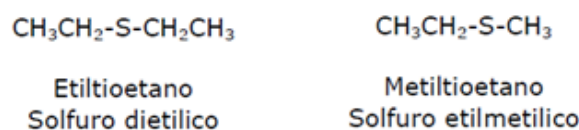
I composti organici solforati nell'ambiente

Tioli, tioeteri e tiofenoli

I tioli sono composti con formula generale: $R-SH$ (gruppo funzionale tiolico $-SH$). La nomenclatura IUPAC dei tioli usa la radice della catena più lunga contenente il gruppo solfidrilico e la desinenza *-tio/olo*. La catena principale è numerata in modo da attribuire all'atomo di carbonio, legato al gruppo $-SH$, il numero più basso possibile. Quando il gruppo $-SH$ è considerato un gruppo sostituito, prende il nome di "mercapto".

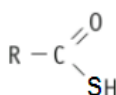


I tioeteri sono, quindi, considerati come alchil tio-derivati degli alcani. Si sceglie come gruppo alchil tio- ($RS-$) quello contenente il gruppo alchilico a catena più breve. In alternativa il nome si costruisce facendo seguire al termine "solfuro" il nome dei due gruppi alchilici legati allo zolfo in ordine alfabetico. Se i due gruppi alchilici sono uguali il nome del gruppo alchilico è preceduto dal prefisso "di".



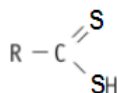
I tiofenoli sono composti con formula generale: $Ar-SH$ (il gruppo SH è legato direttamente all'anello benzenico).

I tioesteri hanno struttura generale:



I tioesteri prendono il nome dall'acido, cambiando il suffisso da *-oico* a *-tioato*, seguito dal nome del radicale alchilico R' presente nel gruppo $-SR'$. Un tioestere è quindi definito alcano tioato di alchile.

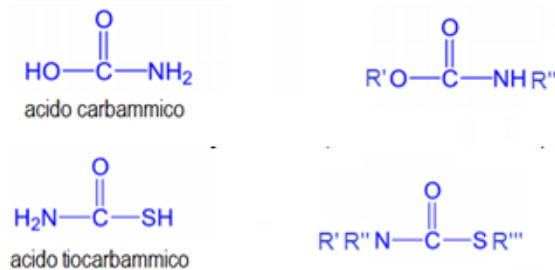
E' possibile la formazione di ditioesteri:



Pesticidi solforati

Derivati dell'acido carbammico e tiocarbammico:

I pesticidi hanno la seguente formula generale (ove R', R'' e R''' rappresentano gruppi organici).



Un carbammato diffuso è il Carbaryl.

Questi composti non sono sistemici (cioè non passano dalle radici al frutto) e agiscono per contatto. Tra i prodotti di degradazione come principio attivo è presente l'etilentiourea, molecola potenzialmente cancerogena.