

# Rischio atmosferico

Lezione 5

# Ozono

L'ozono è un gas di colore azzurro pallido, dall'odore pungente, instabile quando è allo stato gassoso ed esplosivo allo stato liquido.

**E' un inquinante molto tossico per l'uomo, è un irritante per le membrane mucose ed una esposizione critica e prolungata può causare tosse, mal di testa ed edema polmonare.**

L'Ozono, fra gli inquinanti atmosferici, svolge una **marcata azione fitotossica** nei confronti degli organismi vegetali, con effetti immediatamente visibili di necrosi fogliare ed effetti meno visibili come alterazioni enzimatiche e riduzione dell'attività di fotosintesi.

# Ozono

La quasi totalità della riserva planetaria di ozono si trova localizzata nella stratosfera fra i 15 ed i 35 Km di altezza.

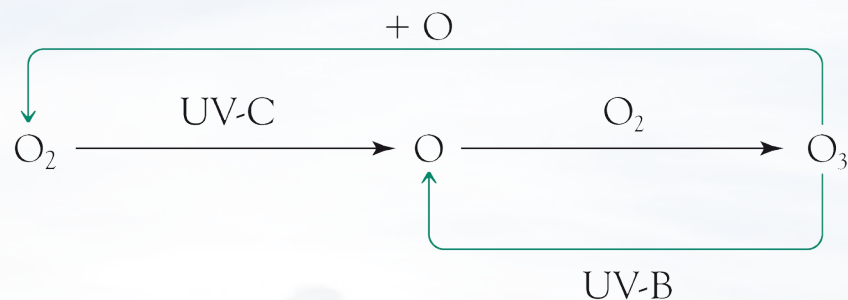
Questa zona prende il nome di ozonosfera.

La quantità di  $O_3$  presente nella stratosfera viene mantenuta costante dall'equilibrio dinamico fra la reazione di formazione e quella di fotolisi.

# Ozono

La formazione delle molecole di  $O_3$  avviene prevalentemente ad un altitudine superiore ai 30 Km.

La radiazione UV con  $\lambda < 242\text{nm}$  (UV-C) dissocia l'ossigeno molecolare in ossigeno atomico. L'O atomico si combina rapidamente con un'altra molecola  $O_2$  per formare la molecola di  $O_3$ .



Le molecole di  $O_3$  assorbono a loro volta le radiazioni di lunghezze d'onda comprese fra 240 e 320nm, subendo fotolisi e dando luogo ad una molecola ed un atomo di ossigeno.



# Troposfera e inquinamento

L'assorbimento della radiazione solare da parte delle diverse specie dell'ossigeno ha l'importantissimo effetto di schermare la terra da più del 90% delle radiazioni UV dannose per la vita sul nostro pianeta.

**Nella troposfera, ed in particolare in vicinanza del suolo, le radiazioni ultraviolette ad elevata energia necessarie per la formazione di ozono dalla fotolisi dell'ossigeno sono quasi totalmente assenti, e quindi il meccanismo di formazione dell'ozono non è attivo.**

**I livelli troposferici naturali di ozono sono molto bassi e legati al minimo scambio esistente fra la stratosfera e la troposfera e all'attività fotochimica associata ai processi emissivi naturali.**

# Troposfera

## Inquinamento nella troposfera

L'inquinamento nella troposfera può essere di origine naturale o antropica (industriale-urbana –traffico ..).

Gli inquinanti sono classificati in funzione di:

- **Origine:** primari – secondari;
- **Composizione chimica:** composti del carbonio, dello zolfo, dell'azoto; organici –inorganici; ..
- **Stato fisico:** gassosi, vapore, aerosol ..
- **Tossicità:** cancerogeni, tossici, asfissianti, irritanti, fitotossici, ..
- **Reattività:** reattivi, inerti, instabili, ..
- **Normativa:** normati, non normati

# Inquinanti nella troposfera

- Gli **inquinanti primari** sono quelli presenti nelle emissioni
- Gli **inquinanti secondari** sono le sostanze frutto di reazioni tra gli stessi inquinanti primari o tra inquinanti primari e componenti naturali dell'atmosfera

Primari		Secondari
CO		O <sub>3</sub> , PAN
NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HC		CHO
SO <sub>2</sub>		SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>
	PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub>	

# Inquinanti primari

Gli **inquinanti primari** derivano sia da attività naturali sia, prevalentemente, da attività antropica. Sono costituiti dalle sostanze immesse direttamente nell'atmosfera e che derivano da una combustione incompleta di diversa origine.



[https://www.youtube.com/watch?v=uuTlhSluh\\_c](https://www.youtube.com/watch?v=uuTlhSluh_c)

# Inquinanti secondari

Vengono definiti **inquinanti secondari** quelle specie inquinanti che si formano a seguito di trasformazioni chimico-fisiche degli inquinanti primari indotte dalla presenza di altri inquinanti primari o di componenti naturali dell'aria o dalla luce solare.

Fra i processi di formazione di inquinanti secondari, particolare importanza è assunta dalla serie di reazioni che avvengono fra gli **ossidi di azoto** e gli **idrocarburi** in presenza di **luce solare**.

## Ciclo fotolitico NO<sub>x</sub> o ciclo fotostazionario dell'ozono

- NO<sub>2</sub> assorbe energia dal sole sotto forma di luce ultravioletta;
- l'energia assorbita scinde le molecole di NO<sub>2</sub> in molecole di NO ed atomi di ossigeno O (molto reattivo);
- gli atomi di ossigeno reagiscono con l'ossigeno atmosferico (O<sub>2</sub>) per produrre ozono (O<sub>3</sub>) (inquinante secondario);
- l'ozono reagisce con l'NO per dare NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (chiusura del ciclo).

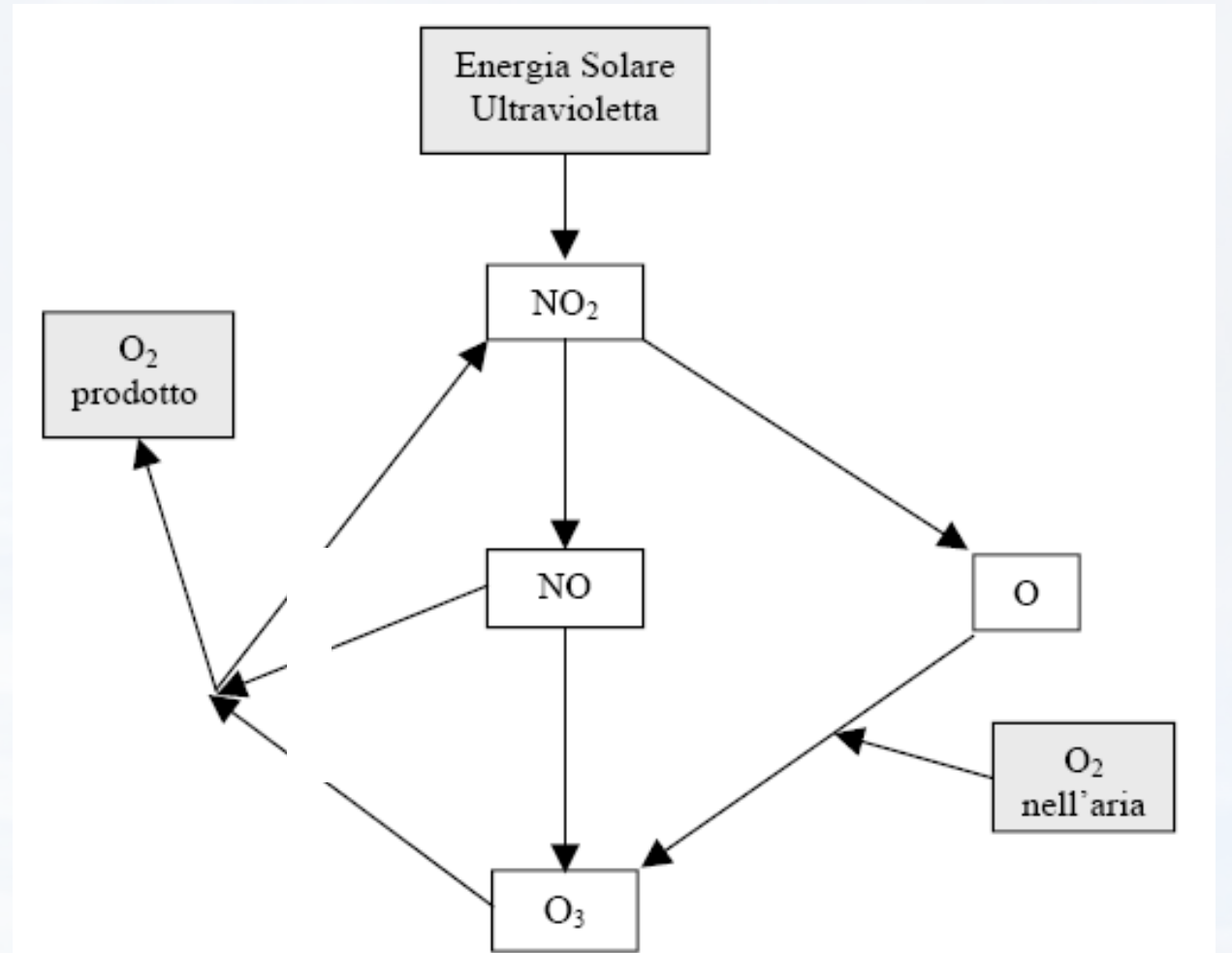


Fig.1.1: Ciclo fotolitico degli ossidi di azoto (Finzi, Brusca, 1991)

# Smog fotochimico

Questa catena di reazioni porta all'ossidazione del monossido di azoto (NO) a biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), alla produzione di ozono (O<sub>3</sub>) ed all'ossidazione degli idrocarburi, con formazione di **perossiacetilnitrato** (PAN), **formaldeide**, acido nitrico, nitrati e nitroderivati in fase particellare, e centinaia di altre specie chimiche minori.

L'insieme dei prodotti di queste reazioni è una delle forme di inquinamento più dannose per l'ecosistema.

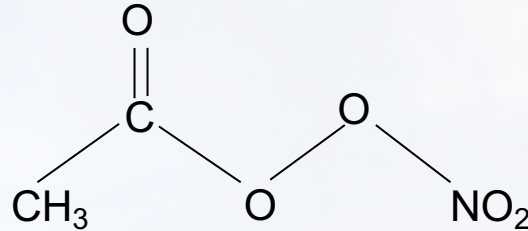
Questa forma di inquinamento è conosciuto come **smog fotochimico**.

**Smog** per similitudine con lo smog tradizionale per il fatto che nel corso di tali episodi si verifica una riduzione della visibilità dovuta alla formazione di un grande numero di particelle.

**Fotochimico** dal momento che la formazione di inquinanti secondari è condizionata dalla presenza di radiazioni luminose.

# PAN

- Il **PAN** (perossiacetilnitrato) è un nitrocomposto organico che si ottiene dalla reazione tra **biossido di azoto** e **radicale perossiacetile**



- Il **radicale perossiacetile** deriva dall'ossidazione fotochimica di idrocarburi, aldeidi e chetoni (specie a loro volta inquinanti secondari)
- La reazione di dissociazione del PAN, che porta di nuovo alle specie a NO<sub>2</sub> e al **radicale perossiacetile**, dipende dalla temperatura
  - il suo tempo di vita medio, che alla temperatura di 27°C è di circa 30 minuti, mentre sale a circa tre giorni alla temperatura di 17°C.
- Il radicale perossiacetile si forma in atmosfera in periodi di intensa attività fotochimica e ossidativa ed ha come effetto sulle specie animali una **forte irritazione degli occhi**.

**Il PAN viene considerato come un efficace indicatore di attività fotochimica in quanto si forma solo attraverso processi fotochimici ed il suo breve tempo di vita medio lo rende inoltre un utile indicatore di fenomeni di trasporto a breve distanza.**

# Combustione

---

La combustione è una reazione chimica che comporta l'ossidazione di un combustibile da parte di un comburente, in genere l'ossigeno presente nell'aria, con sviluppo di calore (reazioni esotermiche) ed emissione di radiazioni elettromagnetiche (luce)

Le reazioni di combustione sono complete se l'ossidazione di un combustibile produce solo biossido di carbonio e acqua.

Se la quantità di ossigeno non è sufficiente, la combustione avviene in modo incompleto e tra i prodotti di reazione si trovano anche il **monossido di carbonio** e **residui carboniosi**.



# Inquinanti primari

L'ossido d'azoto, NO, è prodotto dalla combustione di carburante attraverso due diversi meccanismi



## NO da carburante

- quando la molecola del carburante contiene atomi d'azoto, una certa quantità di NO si forma dalla combustione del carburante

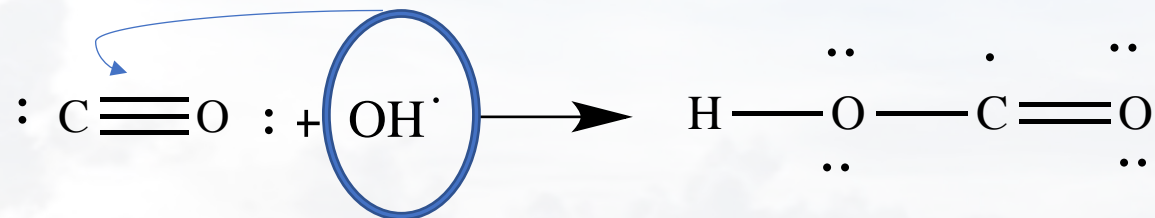
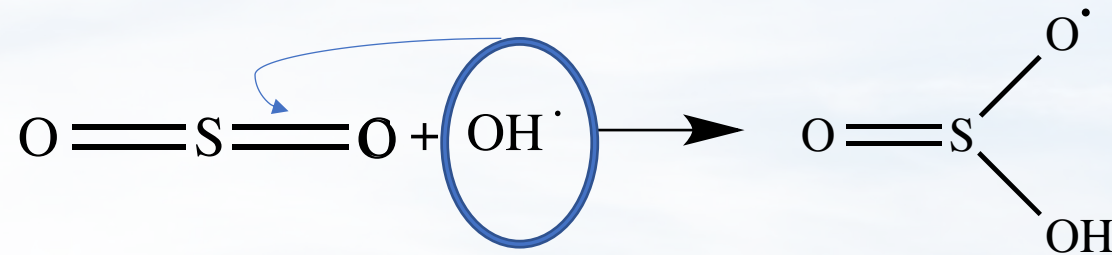
## NO termico

- l'ossigeno e l'azoto contenuti nell'aria alle temperature di fiamma danno luogo alla reazione di formazione del NO

# Reazioni di ossidazione dei gas nella troposfera

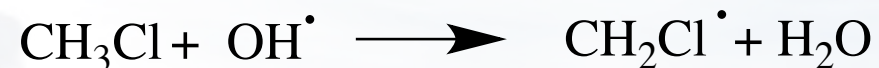
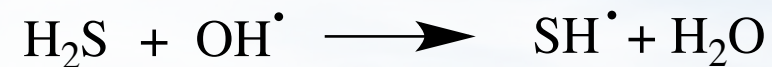
La fase iniziale più frequente nell'ossidazione di un gas parzialmente ossidato è la reazione delle molecole del gas con il radicale ossidrile OH<sup>•</sup>.

L'OH<sup>•</sup> reagisce con i gas che contengono un legame multiplo in corrispondenza di questo ultimo



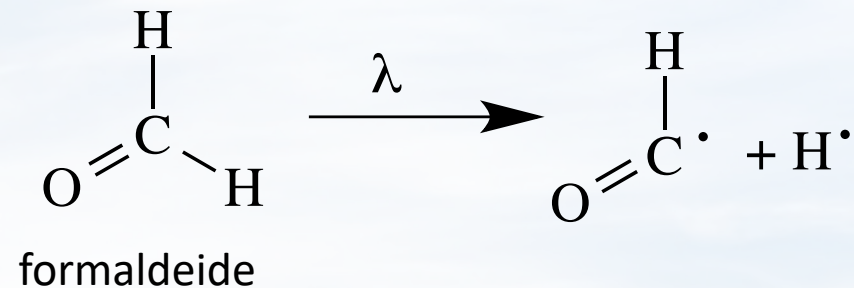
# Reazioni di ossidazione dei gas nella troposfera

L'OH<sup>•</sup> reagisce con i gas ridotti che contengono atomi di idrogeno per formare un nuovo radicale ed una molecola di acqua



# Reazioni di ossidazione dei gas nella troposfera

Alcuni gas per effetto di radiazioni producono radicali liberi. Per es. la formaldeide si dissocia secondo la seguente reazione



Quantità di aldeide formica si trovano fra i prodotti della combustione incompleta di molte sostanze organiche, nel fumo di un legna e di sigaretta, nella fuliggine, ..

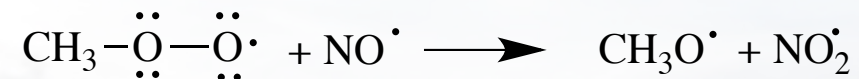
# Reazioni di ossidazione dei gas nella troposfera

I radicali formati per azione del radicale idrossido OH• e per decomposizione fotochimica nella troposfera reagiscono con l'O<sub>2</sub>

Il radicale metile forma con l'ossigeno diatomico un radicale perossido

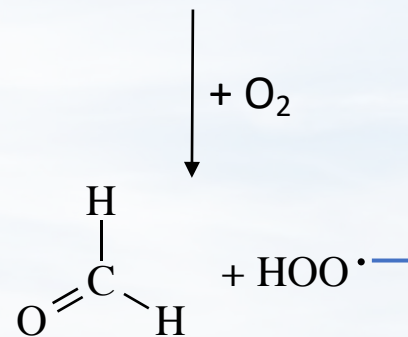
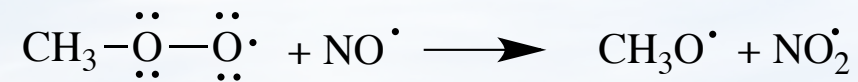


I radicali perossidi non reagiscono con molecole contenenti idrogeno, mentre reagiscono con l'ossido di azoto, NO.



# Reazioni di ossidazione dei gas nella troposfera

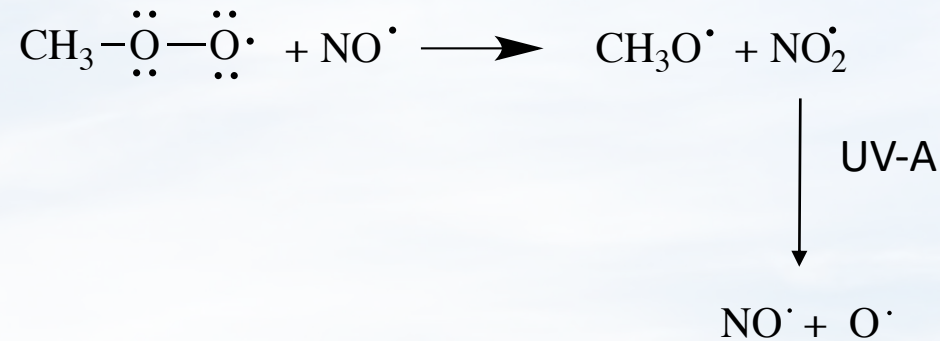
I radicali contenenti ossigeno ottenuti dalla reazione dei perossidi con il radicale monossido d'azoto reagiscono con l'O<sub>2</sub> atmosferico per formare molecole non radicaliche e il radicale idroperossido



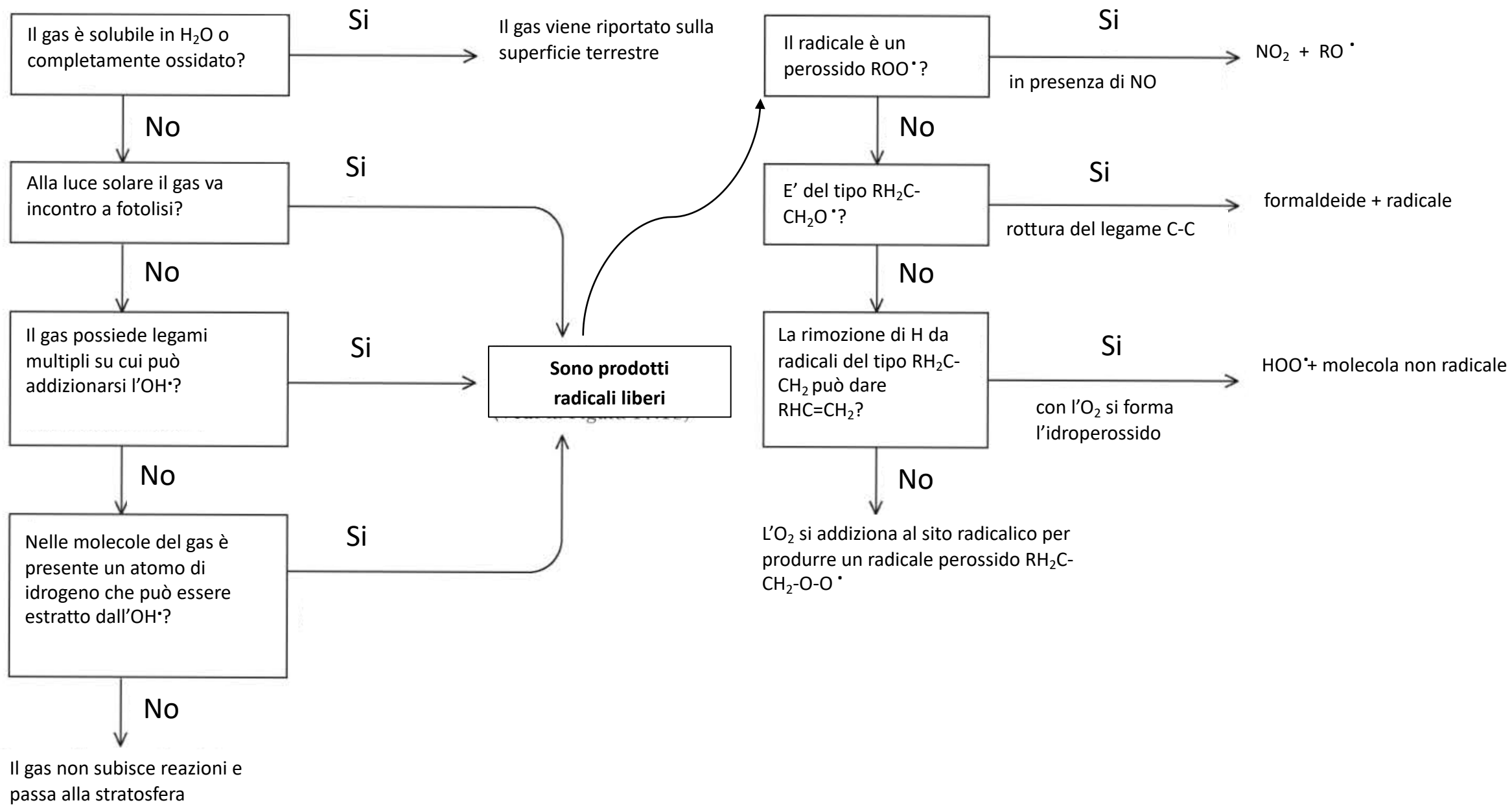
L'idroperossido reagisce con l'NO<sup>•</sup> per dare i radicali NO<sub>2</sub><sup>•</sup> ed OH<sup>•</sup>

# Reazioni di ossidazione dei gas nella troposfera

L' $\text{NO}_2$  assorbendo radiazioni UV-A si decompone dando i radicali monossido di azoto e ossigeno, che a loro volta danno luogo a diverse reazioni:



Il radicale  $\text{O}\cdot$  reagisce immediatamente con l' $\text{O}_2$  dell'aria per dare ozono  $\text{O}_3$



# Smog fotochimico

Le reazioni di ossidazione degli inquinanti primari portano alla formazione degli inquinanti secondari.

La quantità di ozono prodotto dalla reazione radicalica con l'O<sub>2</sub> è proporzionale all'irraggiamento solare, per cui **la quantità massima si ha nelle ore centrali delle giornate estive (T > 18 °C)** in presenza di una elevata quantità di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>).