

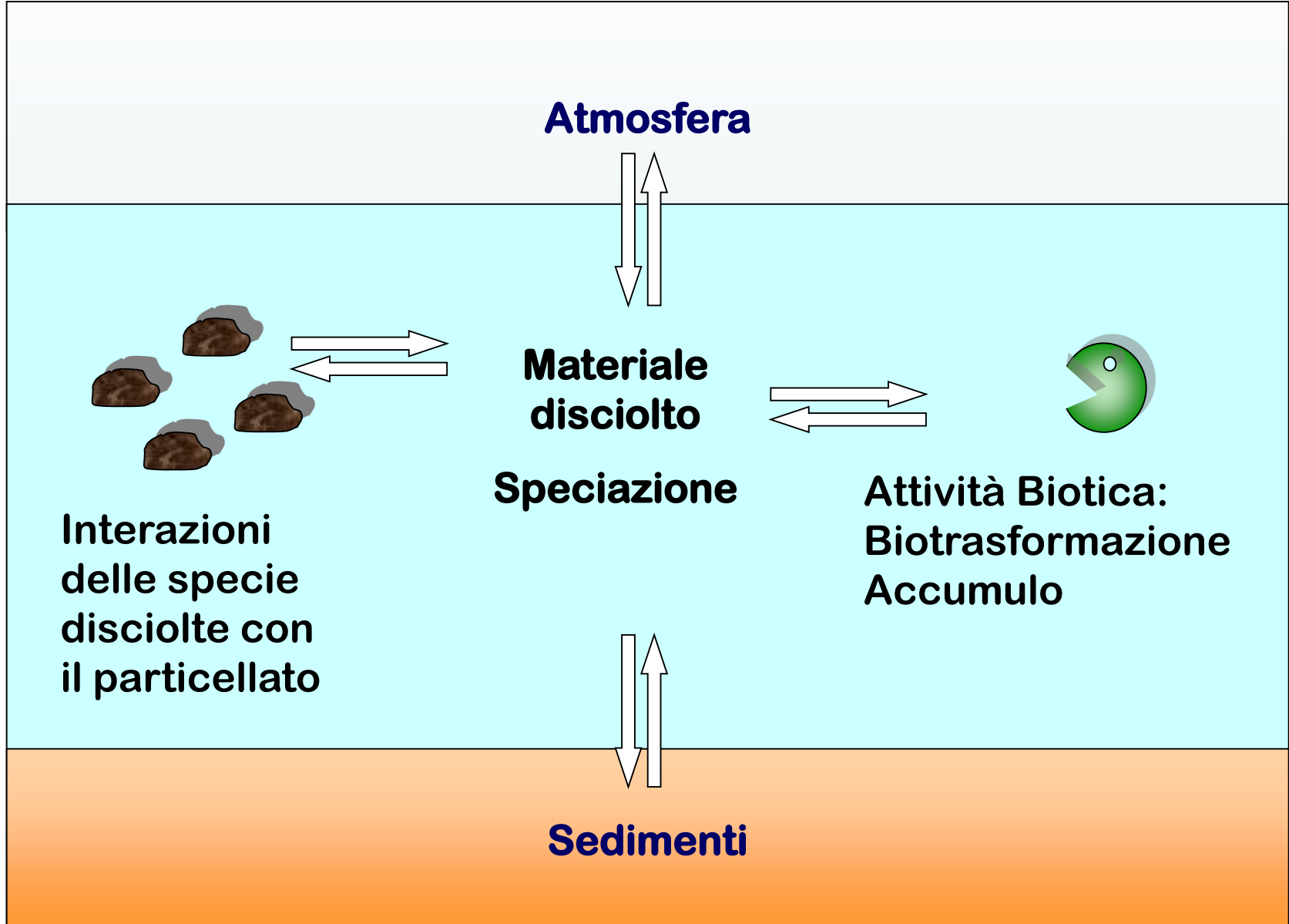
CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura
e in
Chimica

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

Processi chimici in acqua



Processi chimici in acqua

Lo studio dei processi chimici in acqua non è semplice.

Anche in laboratorio non è semplice condurli adeguatamente (vedi ampia gamma di valori dati in letteratura per le stesse costanti di equilibrio).

Sistemi naturali

Molte variabili entrano in gioco, termodinamiche e cinetiche: temperatura, pH, condizioni ossido-riduttive, forza ionica, tempi di reazione, ecc.

Contengono *fasi minerali, fasi gassose e organismi.*

Sono **sistemi dinamici aperti**:

- **INPUT – OUTPUT** variabile di materia ed energia;
- non in equilibrio (spesso però in uno stato **quasi-stazionario**).

I metalli per la maggior parte non esistono come cationi idratati e gli ossianioni si trovano spesso come specie polinucleari (non monomeri).

Grande influenza di batteri ed alghe sulla natura delle specie chimiche.

La descrizione di questi sistemi deve perciò basarsi su **modelli** semplificati per poter fare generalizzazioni e per capire le condizioni che influenzano le specie chimiche e le loro reazioni nelle acque naturali ed inquinate.

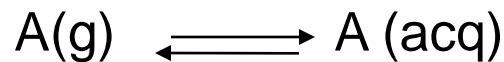
I gas in acqua

O_2 per i pesci e CO_2 per la fotosintesi delle alghe sono i più importanti gas disciolti in acqua.



I gas in acqua

Un **equilibrio gassoso** può essere rappresentato con le espressioni seguenti:



Solubilità in acqua: *Legge di Henry*

$$[A(acq)] = \frac{K_{eq}}{RT} P_A$$

$$[A(acq)] = K_h P_x$$

Concentrazione del gas in acqua

Pressione parziale del gas

Costante di Henry

Termodinamicamente la concentrazione all'equilibrio dipende oltre che dalla natura del gas da **1/T**; **1/S (Salinità)**; **P**;

Cineticamente la concentrazione all'equilibrio dipende dalla diffusività molecolare e turbolenta.

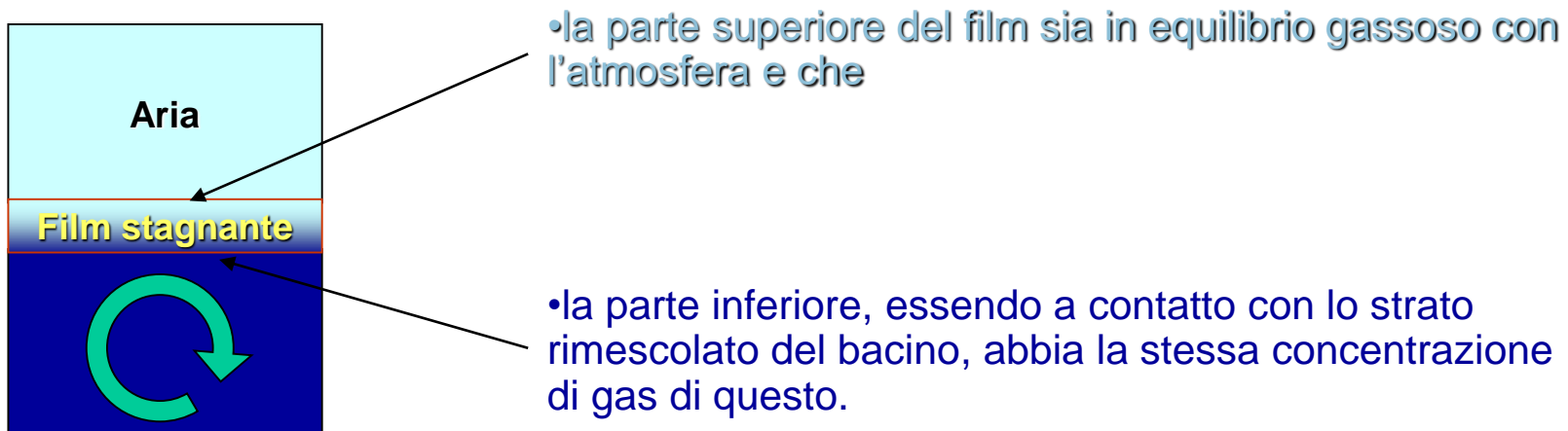
Scambio con l'atmosfera: modello dello strato sottile

In situazioni in cui non è raggiunto l'equilibrio, la velocità di scambio di gas alla superficie aria-bacino, può essere stimata dal modello cinetico del comportamento del gas. Il modello più comunemente usato è il modello dello strato sottile.

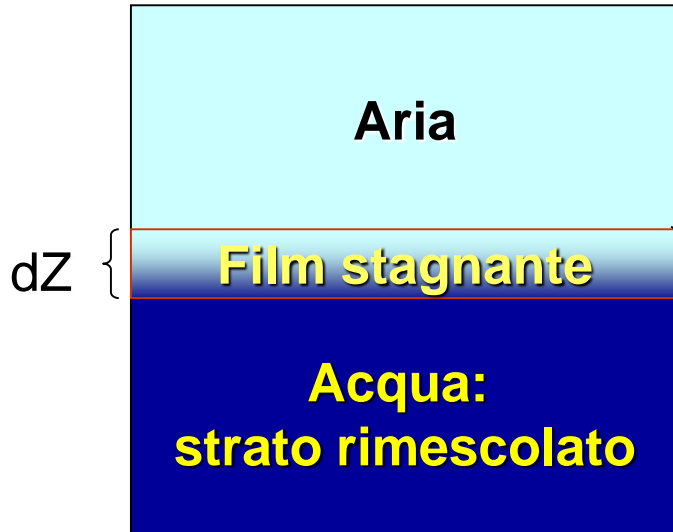
In questo modello, si ipotizza che uno strato sottile di acqua stagnante agisca da barriera allo scambio di gas all'interfaccia aria-acqua.

Si suppone che l'atmosfera al di sopra dello strato sottile e l'acqua al di sotto di esso, siano ben miscelate.

Si assume che:



Dinamica dello scambio fase liquida/gassosa



Legge di Fick: il flusso molecolare in ogni punto è proporzionale alla variazione di concentrazione per unità di percorso nella direzione in cui tale variazione è massima.

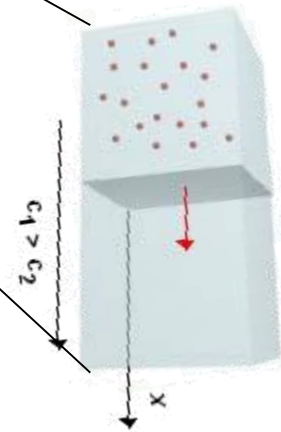
$$F_A = -D_A \frac{d[A]}{dz}$$

(F_A) = flusso netto di molecole di gas

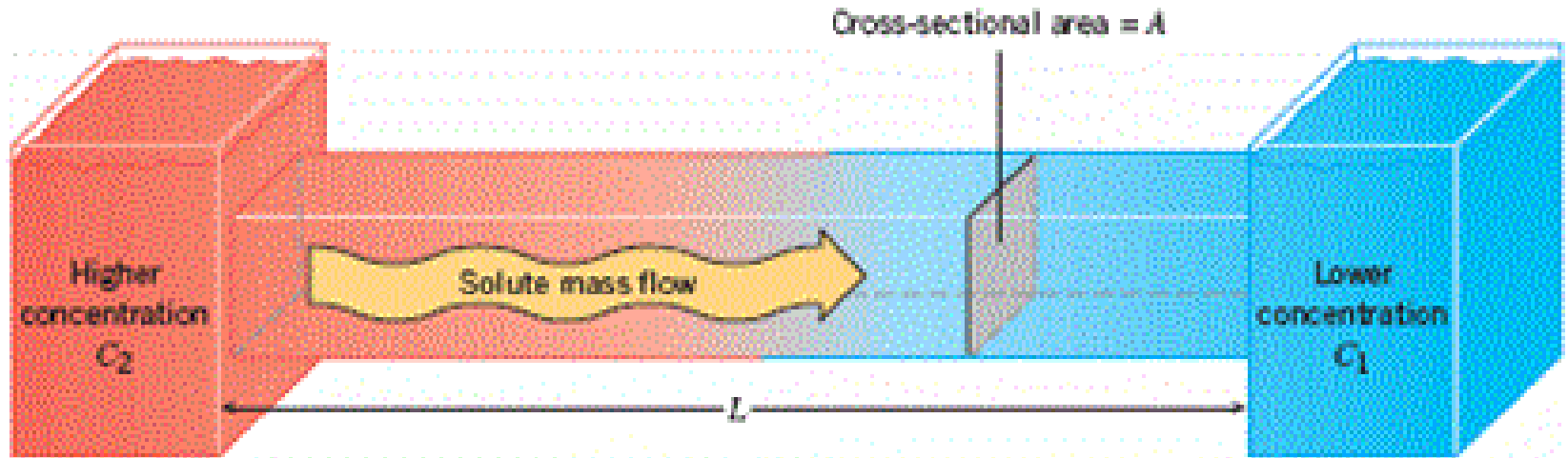
$d[A]/dz$ = gradiente di concentrazione nello strato stagnante.

Z = spessore del film

D_A = coefficiente di diffusione molecolare.



Dinamica dello scambio fase liquida/gassosa



$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

J Legge di Fick

J è il "flusso di diffusione", di cui la dimensione è la quantità di sostanza per unità di superficie per unità di tempo, quindi è espressa in unità come mol m⁻² s⁻¹. J misura la quantità di sostanza che fluirà attraverso un'area unitaria durante un intervallo di tempo unitario.

D è il coefficiente di diffusione o diffusività. La sua dimensione è area per unità di tempo, quindi le unità tipiche per esprimerlo sarebbero m²/s.

φ (per miscele ideali) è la concentrazione, la cui dimensione è la quantità di sostanza per unità di volume. Può essere espresso in unità di mol/m³.

x è la posizione, la cui dimensione è una lunghezza. Può quindi essere espresso in unità m.

Diffusione dei gas nell'acqua

Il flusso diffusivo netto dipende

Ø Maggiore è la **differenza di concentrazione** tra la superficie e il fondo dello strato sottile stagnante, maggiore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-mare.

➤ Analogamente, maggiore è lo **spessore del film**, minore è il flusso di gas attraverso l'interfaccia aria-mare. Lo spessore dello strato sottile stagnante varia da 10 a 60 μm , aumenta se alla superficie del mare sono presenti microstrati di DOM con dimensioni variabili da 50 a 100 μm .

➤ I **coefficienti di diffusività molecolare**, aumentano all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare. Questo comporta un aumento dei flussi di gas all'aumentare della temperatura e al diminuire del peso molecolare.

TABLE 6.3

Molecular Diffusivity Coefficients of Various Gases in Seawater

Gas	Molecular Weight, (g/mol)	Diffusion Coefficient ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	
		0°C	24°C
H ₂	2	2.0	4.9
He	4	3.0	5.8
Ne	20	1.4	2.8
N ₂	28	1.1	2.1
O ₂	32	1.2	2.3
Ar	40	.8	1.5
CO ₂	44	1.0	1.9
Rn	222	.7	1.4

Source: From *Chemical Oceanography*. W. S. Broecker, copyright © 1974 by Harcourt, Brace, and Jovanovich Publishers. Orlando, FL, p. 127. Reprinted by permission. See Broecker and Peng (1982), p. 119, for data sources.

Diffusione dei gas nell'acqua

Confronto tra diffusività molecolare e diffusività turbolenta

Mentre i coefficienti di **diffusività molecolare** variano 1×10^{-5} a 4×10^{-5} cm²/s, le costanti di **diffusività turbolenta** variano in grandezza da 1 a 100 cm²/s.

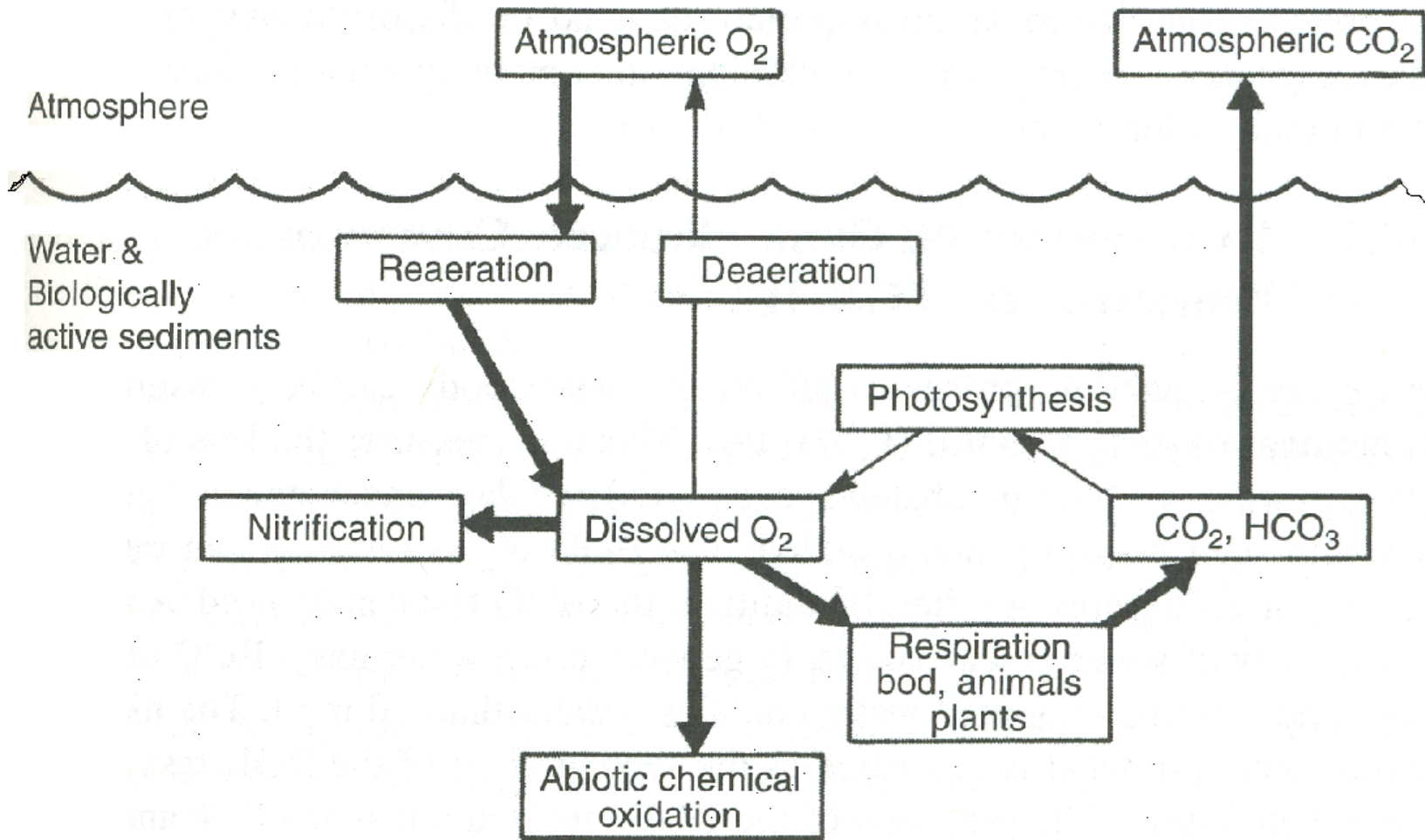
Così in presenza di turbolenza verticale, come nell'acqua al di sotto del film stagnante, il **trasporto dovuto al rimescolamento supera di molto quello dovuto a diffusione molecolare**.

In altre parole, la *diffusione molecolare* è un meccanismo di trasporto significativo solo in condizioni di stagnazione.

Di conseguenza, il film stagnante rallenta fortemente la velocità di raggiungimento dell'equilibrio con l'atmosfera.

Quando la turbolenza verticale è forte, si riduce lo spessore dello strato sottile stagnante. I venti aumentano i flussi di gas aumentando la superficie dell'interfaccia aria-acqua e causando iniezione di bolle.

L'ossigeno in acqua



Trasformazioni dell'ossigeno in sistemi acquatici, con processi incrementati o accelerati da scarichi organici indicati da linee spesse.

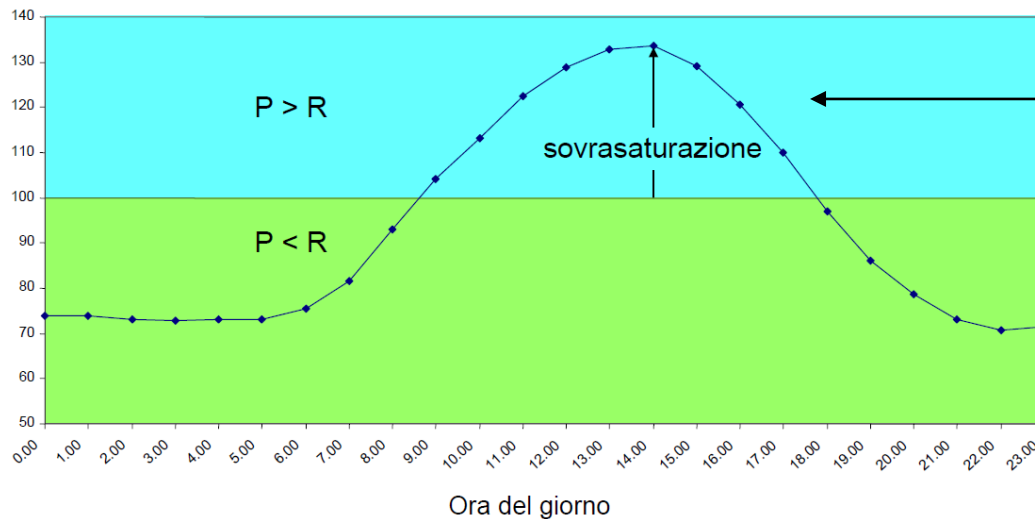
L'ossigeno in acqua

La maggior parte deriva dall'atmosfera, perciò è fondamentale la possibilità dell'acqua di entrare in contatto con l'atmosfera.

Solubilità (<u>max conc. di O₂ all'equilibrio</u>) a	0 °C	14.74 mg/L
	a 25 °C	8.32 mg/L (2.6·10 ⁻⁴ M)
	a 35 °C	7.03 mg/L

P = Fotosintesi (Produzione ossigeno per fotosintesi)

R = Respirazione (Consumo di ossigeno)



La **concentrazione** di O₂ disciolto dipende dalla cinetica dello scambio all'interfaccia acqua-atmosfera, dal suo **consumo** in processi di degradazione della materia organica e dal processo di fotosintesi.

L'ossigeno è spesso consumato da metabolismo biologico (non sempre vincolato ad esso)

Metabolismo batterico

Principali gruppi metabolici:

- CHEMIO-ORGANOTROFI
- CHEMIO-AUTOTROFI
- FOTO-AUTOTROFI

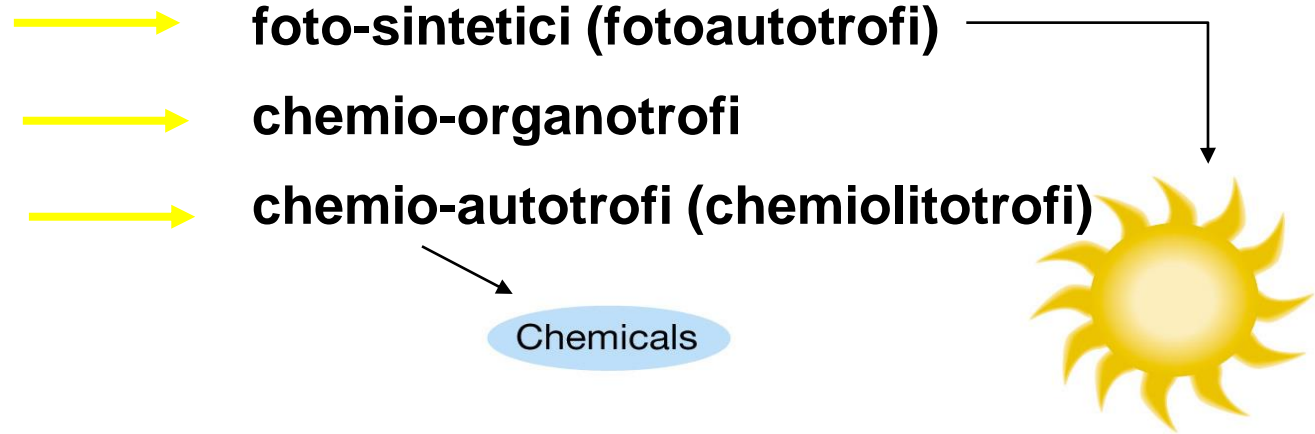
Si possono distinguere i batteri in base a

- **Fonte di Energia** (foto- o chemio-)
- **Fonte di Carbonio** (auto- o etero-)
- **Donatore di elettroni** (organo- o lito-)
- **Accettore di elettroni** (aerobi o anerobi)

Fonti di energia (per i batteri)

LUCE

Energia CHIMICA



Chemotrophy

Phototrophy

Organic chemicals

Inorganic chemicals

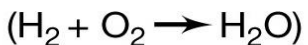
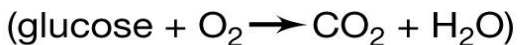
(glucose, acetate, etc.)

(H₂, H₂S, Fe²⁺, NH₄⁺, etc.)

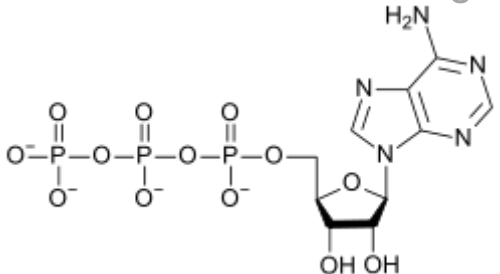
Chemoorganotrophs

Chemolithotrophs

Phototrophs



L'ATP è il composto ad alta energia richiesto dalla quasi totalità delle reazioni metaboliche endoergoniche



Metabolismo batterico

- **Donatore di elettroni**

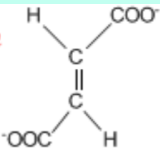
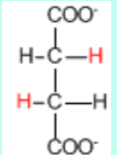
- Composto organico → *chemio-organotrofi*
- Composto inorganico → *chemio-litotrofi*

- **Accettore di elettroni**

- Ossigeno → *aerobi*
- Altro accettore inorganico → *anaerobi*
- Intermedio organico → *fermentanti*

Le alternative metaboliche

Per l'ossidazione di composti organici da parte di organismi chemio-organotrofi

ACCETTORE DI ELETTRONI	Prodotto finale	NOME DEL PROCESSO
O_2	H_2O	RESPIRAZIONE AEROBIA
NO_3^-	NO_2^- , NH_3 or N_2	RESPIRAZIONE ANAEROBIA: denitrificazione (<i>Bacillus</i> , <i>Pseudomonas</i>)
$SO_4^{=}$	S or H_2S	RESPIRAZIONE ANAEROBIA : riduzione solfati (<i>Desulfovibrio</i>)
fumarato 	succinato 	RESPIRAZIONE ANAEROBIA : con accettore organico di e- (<i>E.Coli</i>)
CO_2	CH_4	METANOGENESI (<i>Archea</i>)

L'ossigeno in acqua: consumo biotico

Names: Manahan, Stanley E., author.
Title: Environmental chemistry / Stanley Manahan.
Description: Tenth edition. | New York : CRC Press, [2017] |

Principal Microbially Mediated Oxidation and Reduction Reactions

Oxidation

	$pE^0(w)^a$
(1) $\frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{4}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+(w) + e^-$	-8.20
(1a) $\frac{1}{2}HCOO^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}H^+(w) + e^-$	-8.73
(1b) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}HCOO^- + \frac{3}{2}H^+(w) + e^-$	-7.68
(1c) $\frac{1}{2}CH_3OH \leftrightarrow \frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^+(w) + e^-$	-3.01
(1d) $\frac{1}{2}CH_4(g) + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH + H^+(w) + e^-$	-2.88
(2) $\frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+(w) + e^-$	-3.75
(3) $\frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{8}NO_3^- + \frac{3}{4}H^+(w) + e^-$	+6.16
(4) ^a $FeCO_3(s) + 2H_2O \leftrightarrow FeOOH(s) + HCO_3^-(1 \times 10^{-3}) + 2H^+(w) + e^-$	-1.67
(5) ^a $\frac{1}{2}MnCO_3(s) + H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}MnO_2 + \frac{1}{2}HCO_3^-(1 \times 10^{-3}) + \frac{3}{2}H^+(w) + e^-$	-8.5

Reduction

(A) $\frac{1}{4}O_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2O$	+13.75
(B) $\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{10}N_2 + \frac{3}{5}H_2O$	+12.65
(C) $\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$	+6.15
(D) $\frac{1}{2}\{CH_2O\} + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}CH_3OH$	-3.01
(E) $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	-3.75
(F) $\frac{1}{8}CO_2(g) + H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{8}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$	-4.13
(G) $\frac{1}{6}N_2 + \frac{1}{3}H^+(w) + e^- \leftrightarrow \frac{1}{3}NH_4^+$	-4.68

Sequence of Microbial Mediation

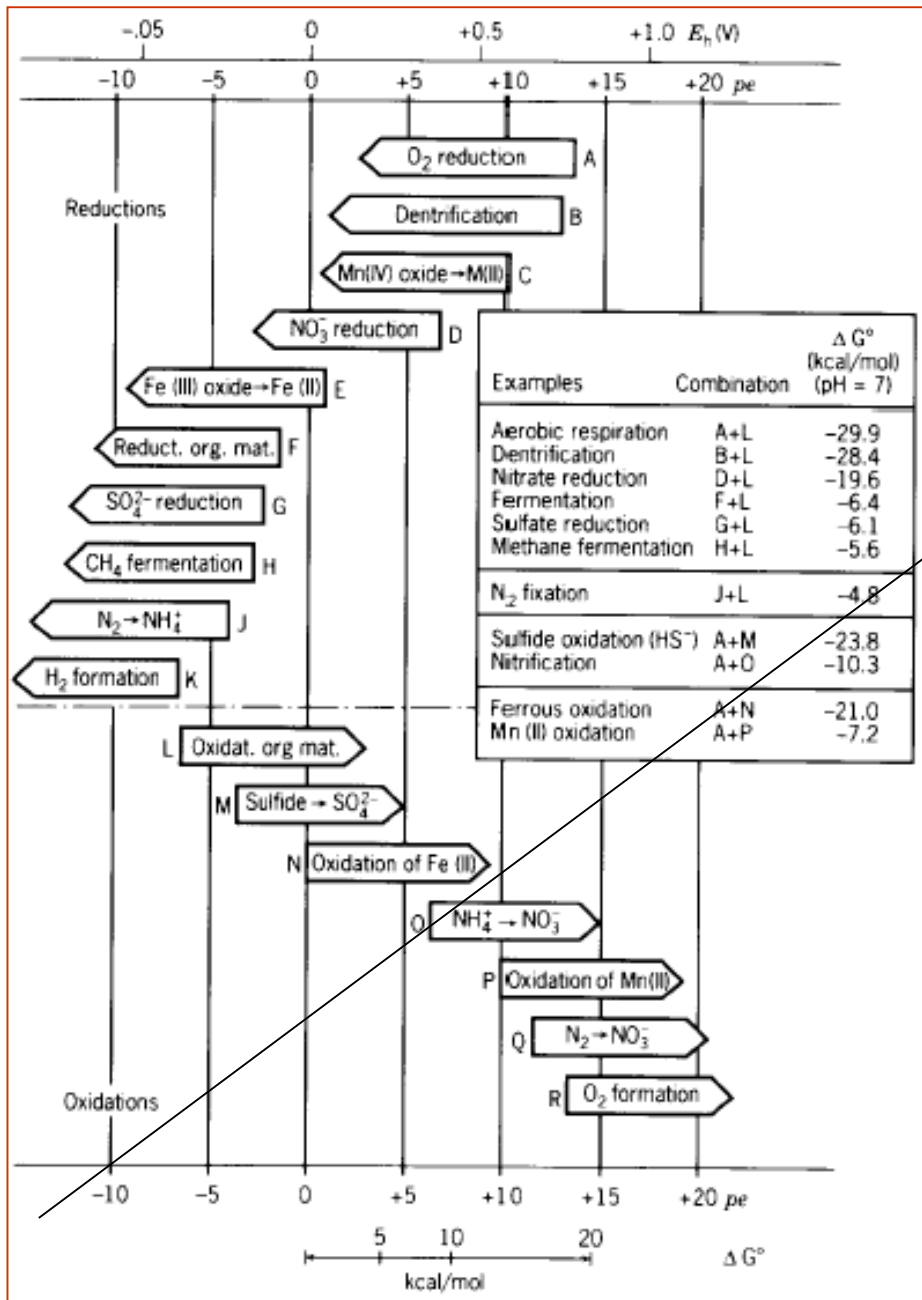
Model 1: Excess of organic material (water initially contains O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , and HCO_3^-). Examples: Hypolimnion of a eutrophic lake, sediments, sewage treatment plant digester.

Process	Combination	$pE^0(w)^b$	$\Delta G^0(w)$, kcal
Oxic respiration	(1) + (A)	21.95	-29.9
Denitrification	(1) + (B)	20.85	-28.4
Nitrate reduction	(1) + (C)	14.36	-19.6
Fermentation ^c	(1b) + (D)	4.67	-6.4
Sulfate reduction	(1) + (E)	4.45	-5.9
Methane fermentation	(1) + (F)	4.07	-5.6
N-fixation	(1) + (G)	3.52	-4.8

Model 2: Excess O_2 (water initially contains organic matter, SH^- , NH_4^+ , and possibly Fe(II) and Mn(II)). Examples: Oxic waste treatment, self-purification in streams, epilimnion of lake.

Process	Combination	$pE^0(w)^b$	$\Delta G^0(w)$, kcal
Oxic respiration	(A) + (1)	21.95	-29.9
Sulfide oxidation	(A) + (2)	17.50	-23.8
Nitrification	(A) + (3)	7.59	-10.3
Iron(II) oxidation ^d	(A) + (4)	15.42	21.0
Manganese(II) oxidation ^d	(A) + (5)	5.75	-7.2

L'ossigeno in acqua: consumo biotico



I batteri traggono l'energia necessaria per i loro processi metabolici e la riproduzione dalla mediazione di reazioni redox.

Sequenza delle reazioni redox Molte di queste sono mediate dai micro-organismi.

Sequenza ossidativa

Respirazione aerobica

Denitrificazione

Riduzione nitrati

Produzione Mn(II)

Produzione Fe(II)

Fermentazione

Riduzione solfati

L'ossigeno in acqua

Oxidation of Organic Compounds Represented Generically as "CH₂O"

Aerobic respiration



Denitrification



Sulfate reduction



Methane fermentation



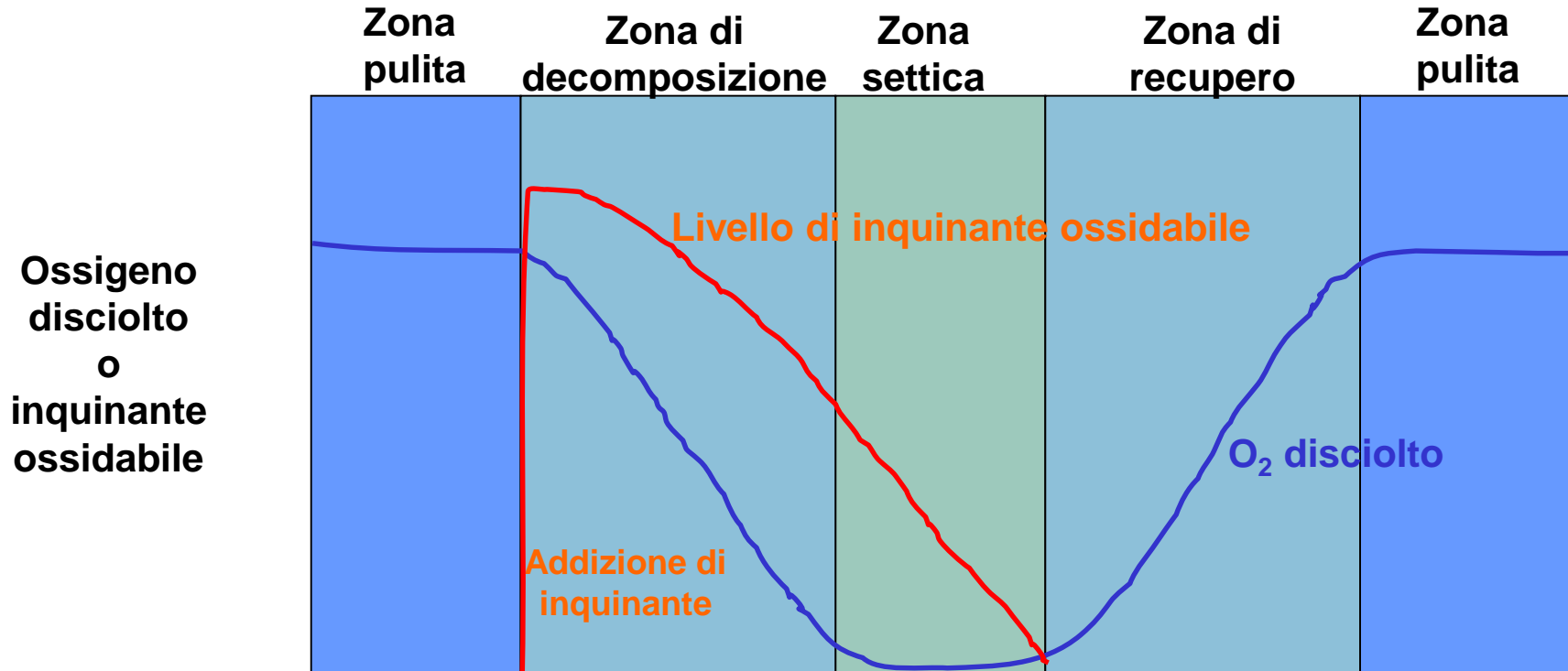
Hydrogen fermentation



Corpi idrici con
diversa ossigenazione,
diverso carico organico



Curva di diminuzione dell'ossigeno in seguito all'aggiunta di materiale ossidabile ad un corso d'acqua



Fonte:
Manahan

Tempo dopo la contaminazione o distanza lungo la corrente

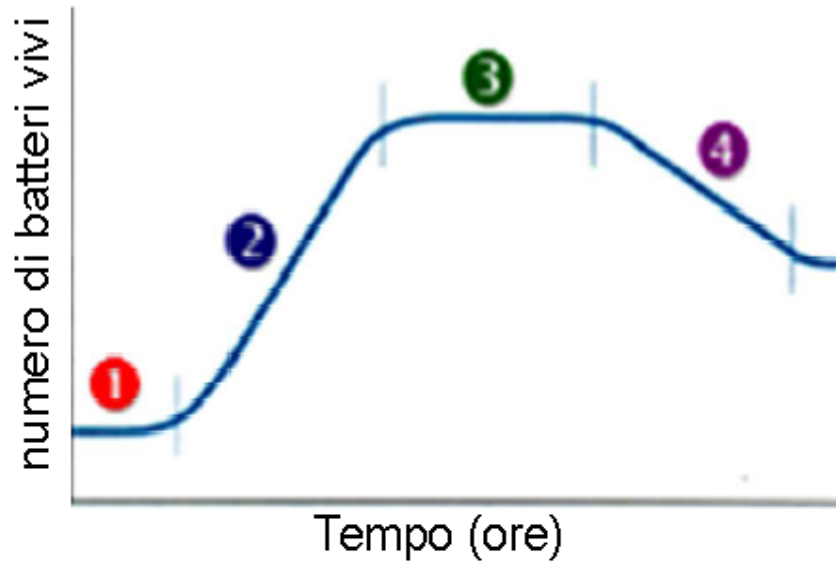
Valori tipici di Ossigeno disciolto:

Fiume pulito 12 - 8 mg/L

Fiume inquinato 8 - 4 mg/L

Depuratore 1 - 2 mg/L

Curva di diminuzione dell'ossigeno in seguito all'aggiunta di materiale ossidabile ad un corso d'acqua



1 – Fase di LATENZA (*lag*): fase di adattamento dei microrganismi al mezzo di coltura (sintesi di proteine, ATP, enzimi); la velocità di crescita è zero

2 – Fase ESPONENZIALE (*log*): fase in cui i batteri si accrescono alla velocità massima. Il numero di batteri raddoppia ad intervalli regolari di tempo (v costante)

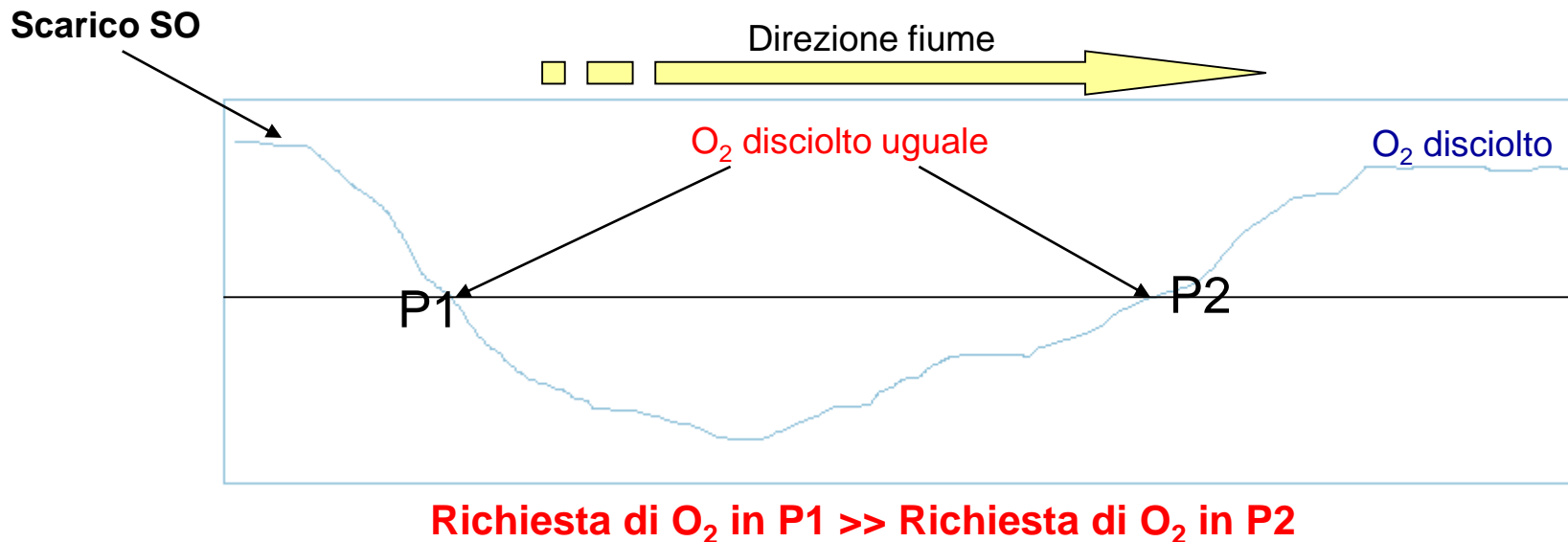
3 – Fase STAZIONARIA: la mancanza di nutrienti e l'accumulo di metaboliti tossici rallentano la crescita fino ad azzerarla ($v = 0$). Numero di microrganismi costante

4 – Fase di MORTE: il numero di cellule vitali decresce in modo esponenziale (il numero di microrganismi dimezza ad intervalli costanti di tempo)

Disponibilità di ossigeno nelle acque

Per monitorare la disponibilità di ossigeno delle acque, utile allo sviluppo della vita acquatica ed alla prevenzione della formazione di gas ridotti, vengono usati due tipi di determinazione:

- misurazione della **concentrazione di O_2** nel campione (utile ad indicare la salute di un corso d'acqua in un dato sito ed al momento del campionamento);
- misurazione della quantità di materiale che, nel tempo, può consumare l' O_2 nel corpo d'acqua (**richiesta di ossigeno**, utile per avere un'idea più globale dello stato di salute, data la sua maggiore stabilità nel tempo).



Ossigeno disciolto

Determinazione amperometrica

L'O₂ disciolto passa attraverso una membrana e si riduce al catodo polarizzato di una cella elettrolitica o cella galvanica.

La sottile membrana, dello spessore di ~ 0.1 mm, costituita da un polimero organico, protegge il sistema elettrodico da altre specie riducibili presenti in acqua e permette il passaggio solo di una frazione delle molecole di ossigeno.

Il segnale di corrente, controllato dalla diffusione dell'O₂ attraverso la membrana, è amplificato e l'intensità è proporzionale all'attività dell'O₂ in soluzione.

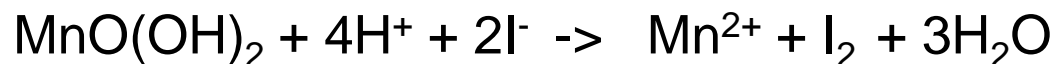
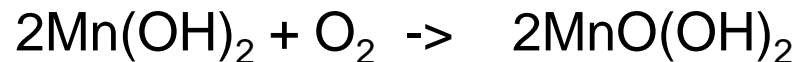
Dopo calibrazione (alla stessa temperatura del campione), si immerge il dispositivo nell'acqua e si legge il valore della concentrazione di O₂ (precisione ± 0.1 mg/L)

Ossigeno disciolto

Determinazione Iodometrica secondo Winkler

Il metodo si basa sull'ossidazione dell'idrossido di manganese (II) a ossido di manganese (IV) idrato da parte dell'ossigeno disciolto. Per successiva acidificazione in presenza di ioduro, il manganese si riduce a manganese (II), liberando iodio in quantità equivalente all'ossigeno inizialmente presente nel campione. Lo iodio messo in libertà viene titolato con una soluzione a concentrazione nota di tiosolfato sodico in presenza di salda d'amido come indicatore. La fine della titolazione è indicata dalla scomparsa della colorazione azzurra dovuta alla salda d'amido in presenza di iodio. Il risultato viene espresso come mg/l di O₂

Le reazioni che avvengono sono le seguenti :



Sostanze ossidabili nelle acque

Un'acqua naturale può contenere diverse concentrazioni di sostanze ossidabili. Maggiore è la quantità di tali sostanze maggiore è la quantità di ossigeno che sarà necessario per ossidarle tramite processi aerobici.

Se si sversano in un corpo d'acqua grandi quantità di sostanze ossidabili (es. materiale organico degradabile) si potrebbe compromettere la capacità dell'ambiente stesso di garantire un'adeguata quantità di ossigeno nel corpo d'acqua.

E' quindi necessario, per monitorare lo stato di salute delle acque e valutare la tipologia di scarico, misurare la capacità potenziale di consumare ossigeno. Per fare questo sono stati sviluppati 2 metodi

BOD – Domanda Biochimica di Ossigeno

COD- Domanda Chimica di Ossigeno

Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)

Il saggio del BOD esprime la quantità di O₂ necessaria per l'ossidazione biochimica delle sostanze contenute in un'acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso. Questa determinazione tende a riprodurre in laboratorio le condizioni che si possono verificare normalmente nei corpi idrici e negli impianti di depurazione di tipo biologico.



La **richiesta di ossigeno** è dovuta generalmente a 3 classi di sostanze:

Classe A: Composti organici, i cui atomi di C vengono utilizzati dai microrganismi come alimento per le varie attività vitali

Classe B: Composti ossidabili dell'N utilizzati come fonte di energia da batteri specifici (es., *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*)

Classe C: Sostanze inorganiche, es. Fe(II), solfuri e solfiti, facilmente ossidate da O₂ presente nelle acque (processi generalmente solo chimici)

Determinazione del BOD

Si basa sulla determinazione di O_2 disciolto nel campione da analizzare prima e dopo incubazione di 5 giorni, al buio ed alla $T=20^\circ C$, con pH compreso tra 6.5 e 8.5. La differenza tra le due determinazioni dà il valore del BOD_5 , in mg/L di O_2 . Se ci si aspetta che il campione abbia un'elevata richiesta di O_2 occorre diluire (includendo ad es. nutrienti come Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} e fosfato).

Interferenze positive

Sono date da tutte quelle sostanze che vengono ossidate chimicamente dall' O_2 disciolto, ad es. nitriti, Fe(II), solfuri e solfiti.

Interferenze negative

Possono essere provocate dalla presenza di cloro libero o metalli tossici a causa della loro azione inibitrice. Analoga azione inibitrice è causata da $pH < 6.5$ o > 8.5 .

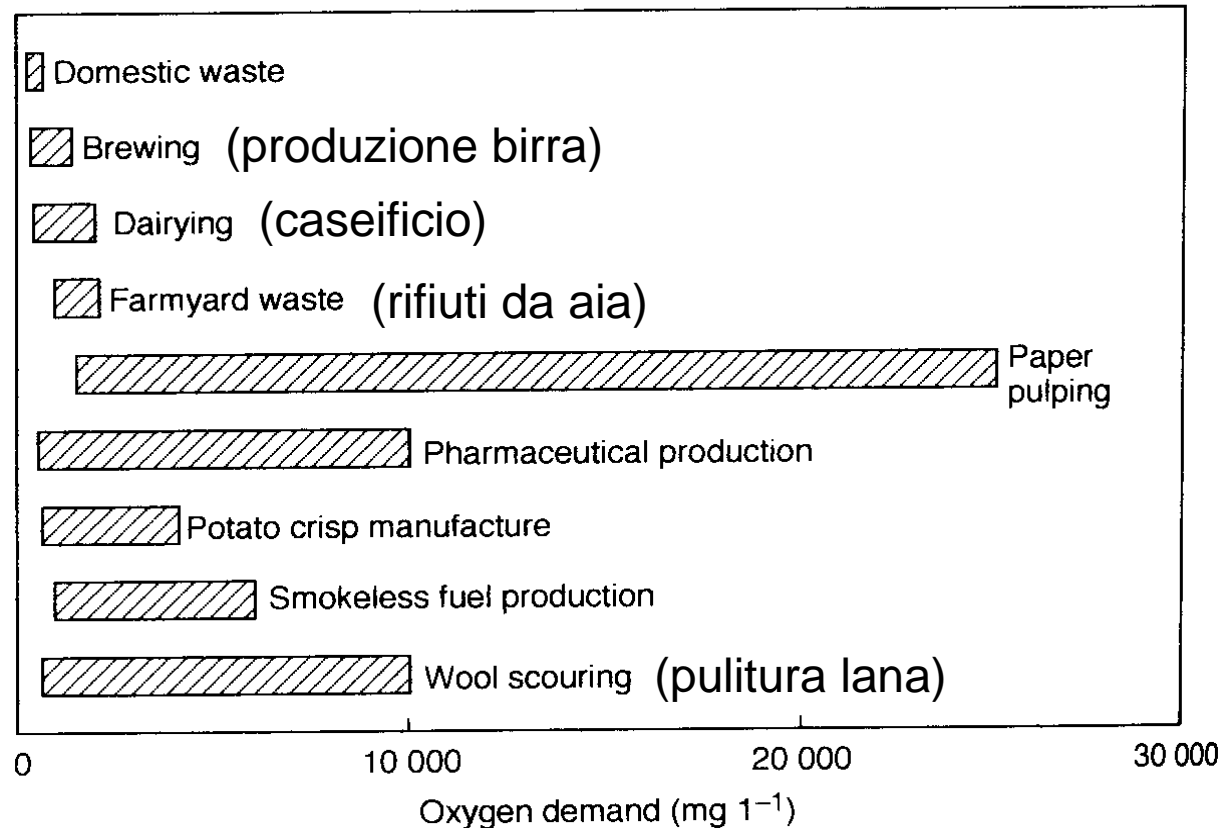
Metodo: <http://www.irsa.cnr.it/Docs/Capitoli/5120.pdf>

Valori tipici di BOD

Per un'acqua non inquinata sono dell'ordine di pochi mg/L.

Al contrario, molti effluenti apparentemente innocui possiedono un valore elevato di BOD:

Se si considera che il livello dell'acqua satura di ossigeno è dell'ordine di 8 mg/L, si può capire come possa influire l'immissione anche di una piccola quantità di effluente contaminato sulla qualità di un corso d'acqua superficiale.



Determinazione del COD

Il metodo ufficiale (<http://www.irsa.cnr.it/Docs/Capitoli/5130.pdf>) prevede l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti in un campione d'acqua, mediante una soluzione di bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) in presenza di H_2SO_4 concentrato e di Ag_2SO_4 , come catalizzatore di ossidazione. L'eccesso di bicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferroso ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$). La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di $K_2Cr_2O_7$ consumato.

1 mol di $K_2Cr_2O_7$ consumato è equivalente a 1.5 mol di O_2 .

Interferenze

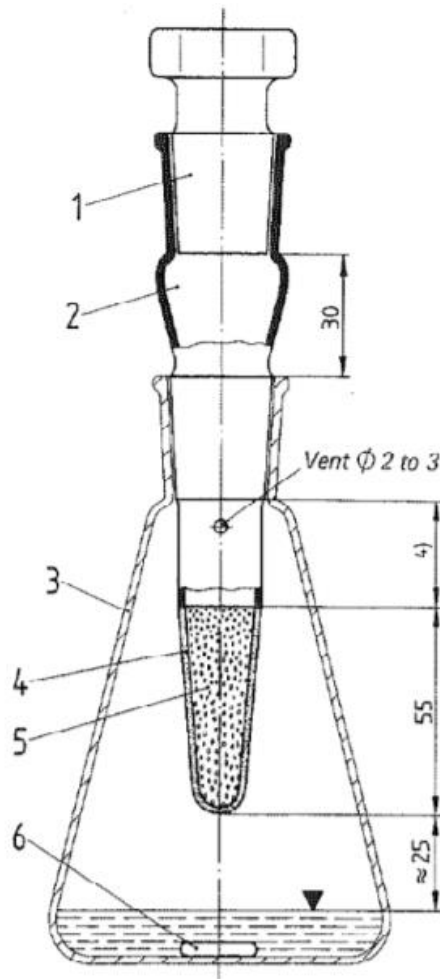
Non tutte le sostanze organiche vengono ossidate in maniera completa dal bicromato di potassio. L'impiego di Ag_2SO_4 (catalizzatore) aumenta la resa di reazione. Tuttavia, alcuni composti (benzene, toluene, xileni, naftalene, antracene, ecc.) vengono ossidati parzialmente ed altri (piridina, ecc.) non subiscono ossidazione.

I cloruri vengono ossidati dal cromato e possono dare interferenza positiva se presenti in elevate quantità (eliminabile con $HgSO_4$).

Eliminazione interferenza cloruri ad alta concentrazione (> 2 g/L) con procedura DIN 38409

(www.relacre.pt/assets/relacreassets/files/mediaevents/SOLVAY.pdf)

Filtrazione su setto di vetro sinterizzato con assorbimento dei cloruri su calcio idrossido



- 1 Stopper DIN 12 252 – C 29/32
- 2 HCl absorber with ground core
DIN 12 242 – KNS 29/32 and fused-
on filter cartridge
- 3 Vessel with ground glass joint, e.g.
Erlenmeyer flask or round-bottomed
flask, nominal volume 250 ml max.,
e.g. in accordance with DIN 12 387 or
DIN 12 348, or cylindrical reaction
vessel with flat or round bottom
- 4 Filter cartridge of sintered glass,
porosity 1
- 5 Calcium hydroxide or some other
equivalent absorbent for HCl
- 6 Magnetic stirring rod

4) The length of the glass body will depend on the remaining free space between the filter cartridge and the lower ground edge of the vessel with ground glass joint.

L'utilizzo di bicromato di potassio (Cr VI, cancerogeno) risulta critico alla luce del Regolamento 1907/2006 (CE) del Parlamento europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH)

→ Framework Service Contract ENV.D2/FRA/2012/0013 Support to the implementation of the UWWTD: ***COD substitution scoping study FINAL REPORT*** Final version 08 March 2017

https://circabc.europa.eu/sd/a/33c4c452-868e-4851-be02-56923cf75abb/COD_Study_Draft_Final_8Mar17_230517.pdf

Dal COD al TOC

Il **carbonio organico totale (TOC)** è la quantità di carbonio rimasto in un campione dopo che è stato acidificato e spurgato con un gas inerte per rimuovere CO₂. Il carbonio nel composto organico viene ossidato a CO₂ utilizzando uno dei vari metodi, ad esempio, combustione ad alta temperatura, ossidazione catalitica o ossidazione foto (chimica). La CO₂ generata viene in genere rilevata utilizzando un analizzatore a infrarossi (IR). (vedi link per le criticità che orientano al passaggio da COD a TOC)

Confronto tra i test BOD e COD

BOD	Strettamente legato ai processi naturali 5 giorni di tempo di analisi Difficoltà di riproducibilità, sia intra che interlaboratorio
COD	Più scarsa relazione con i processi naturali Rapidità di analisi Buona riproducibilità Può analizzare acque pesantemente inquinate

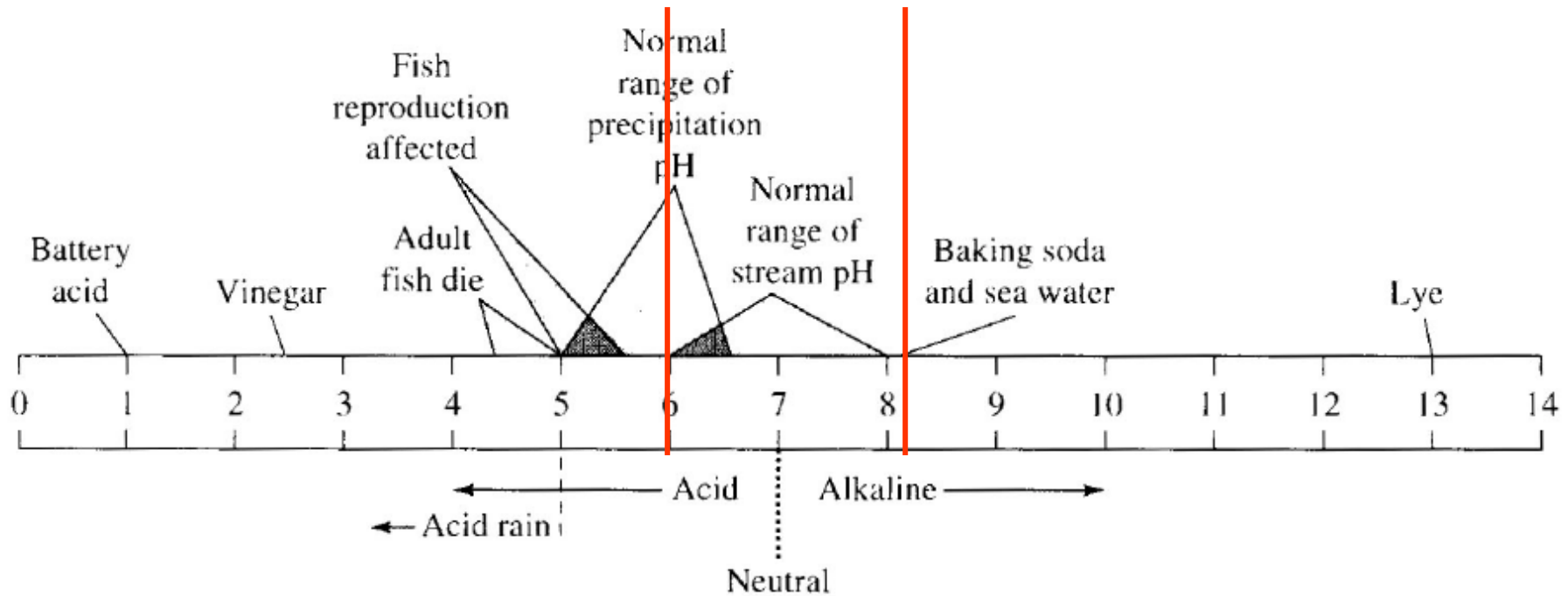
<i>Grado di inquinamento</i>	<i>BOD₅ (mg/L O₂)</i>
Molto pulito	< 1.0
Pulito	1.1 – 1.9
Moderatamente inquinato	2.0 – 2.9
Inquinato	3.0 – 3.9
Molto inquinato	4.0 – 10.0
Estremamente inquinato	> 10.0

I gas in acqua

O₂ per i pesci e CO₂ per la fotosintesi delle alghe sono i più importanti gas disciolti in acqua.



Range dei valori di pH in ambienti naturali



- La maggior parte dell'acqua naturale ha un pH compreso tra 4-9.
- Gli acidi principali sono l'acido carbonico e gli acidi organici (es. ac. fulvici e umici, formico e acetico)

Humic acids are a principal component of humic substances, which are the major organic constituents of soil (humus), peat and coal. It is also a major organic constituent of many upland streams, dystrophic lakes, and ocean water.[1] It is produced by biodegradation of dead organic matter. It is not a single acid; rather, it is a complex mixture of many different acids containing carboxyl and phenolate groups so that the mixture behaves functionally as a dibasic acid or, occasionally, as a tribasic acid. Humic acids can form complexes with ions that are commonly found in the environment creating humic colloids. Humic acids are insoluble in water at acid pH, whereas fulvic acids are also derived from humic substances but are soluble in water across the full range of pH.[2] Humic and fulvic acids are commonly used as a soil supplement in agriculture, and less commonly as a human nutritional supplement. As a nutrition supplement, fulvic acid can be found in a liquid form as a component of mineral colloids.

1. Stevenson F.J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley & Sons.

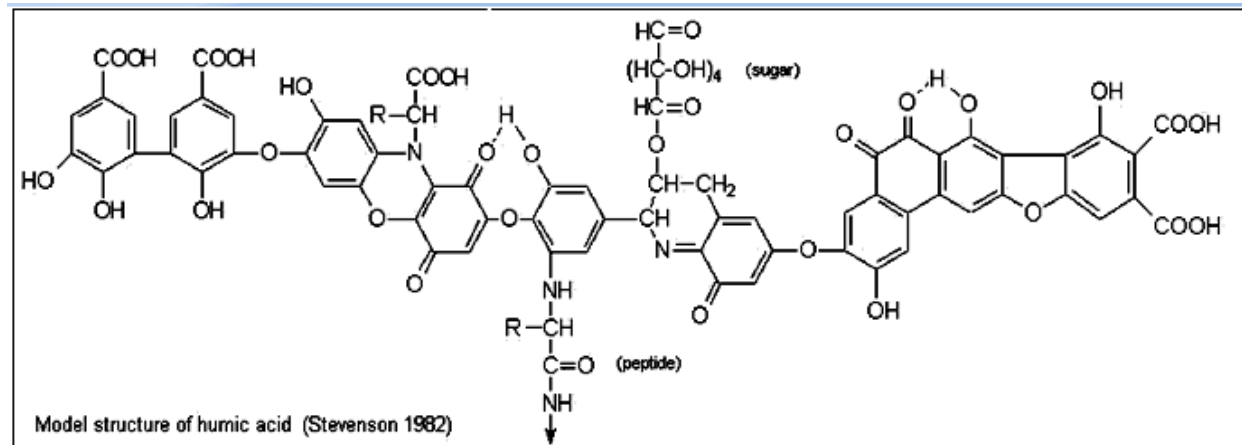
2. MacCarthy, Patrick (November 2001). "The Principles of Humic Substances". *Soil Science*. 166 (11): 738–751. doi:10.1097/00010694-200111000-00003.

- Boggs S., Livermore D., Seitz M.G. (1985) *Humic Substances In Natural Waters And Their Complexation With Trace Metals And Radionuclides: A Review* by– Argonne National Laboratories 1985

http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/17/012/17012358.pdf

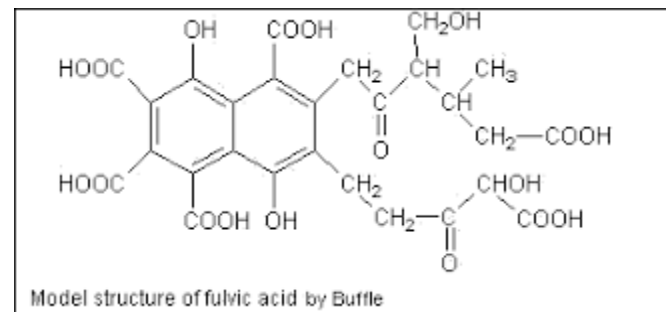
Separazione dalle acque es.
tramite filtrazione su resine
XAD 8

<https://www.colorado.edu/ceae/environmental/files/xad-background.doc>

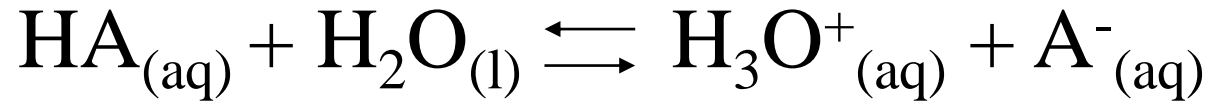


Fulvic acid, one of two classes of natural acidic organic polymer that can be extracted from humus found in soil, sediment, or aquatic environments. Its name derives from Latin fulvus, indicating its yellow colour. This organic matter is soluble in strong acid (pH = 1) and has the average chemical formula $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$. A hydrogen-to-carbon ratio greater than 1:1 indicates less aromatic character (i.e., fewer benzene rings in the structure), while an oxygen-to-carbon ratio greater than 0.5:1 indicates more acidic character than in other organic fractions of humus (for example, humic acid, the other natural acidic organic polymer that can be extracted from humus). Its structure is best characterized as a loose assembly of aromatic organic polymers with many carboxyl groups (COOH) that release hydrogen ions, resulting in species that have electric charges at various sites on the ion. It is especially reactive with metals, forming strong complexes with Fe^{3+} , Al^{3+} , and Cu^{2+} in particular and leading to their increased solubility in natural waters.

Fulvic acids are poly-electrolytes and are unique colloids that diffuse easily through membranes whereas all other colloids do not.[3]



K_a e pK_a



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad pK_a = -\log K_a$$

Più è forte l'acido, maggiore è la K_a e
minore è il pK_a

Più è grande il pK_a , più debole è l'acido!

TABLE 5.1 Some important acids (HA^{n+1}) and their conjugate bases (A^n) in natural waters, and pK_a ($-\log K_a$) values for the acids, where $K_a = [H^+][A^n]/[HA^{n+1}]$

Acid	Base	pK_a
HCl [°]	Cl ⁻	~-3
H ₂ SO ₄ [°]	HSO ₄ ⁻	~-3
HNO ₃ [°]	NO ₃ ⁻	~-0
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.99
H ₃ PO ₄ [°]	H ₂ PO ₄ ⁻	2.15
Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	FeOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	2.19
HF [°]	F ⁻	3.18
FeOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄ ⁺	3.48
HCOOH [°] (formic)	COOH ⁻ (formate)	3.75
CH ₃ COOH [°] (acetic)	CH ₃ COO ⁻ (acetate)	4.76
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	AlOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	5.00
H ₂ CO ₃ [°]	HCO ₃ ⁻	6.35
H ₂ S [°]	HS ⁻	7.03
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7.20
NH ₄ ⁺	NH ₃ [°]	9.24
H ₃ BO ₃ [°]	H ₂ BO ₂ ⁻	9.24
H ₄ SiO ₄ [°]	H ₃ SiO ₄ ⁻	9.82
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10.33
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	12.35
H ₃ SiO ₄ ⁻	H ₂ SiO ₄ ²⁻	13.10
H ₂ O	OH ⁻	14.00
HS ⁻	S ²⁻	(18.51)

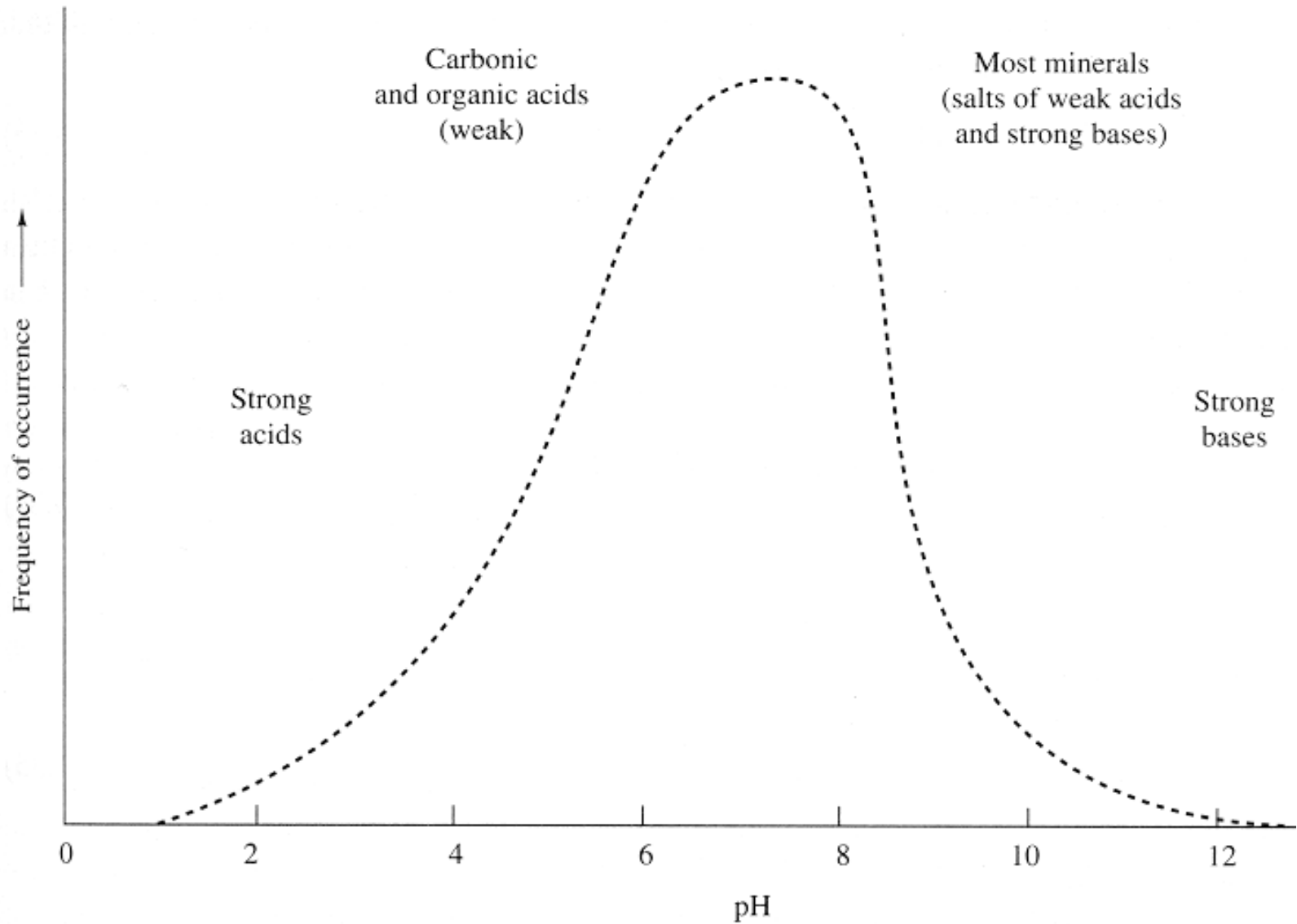
Costanti di dissociazione di acidi deboli a 25°C

Acid	pK_1	pK_2	pK_3
Acetic (CH_3COOH)	4.75	-----	-----
Boric (H_3BO_3)	9.2	-----	-----
Carbonic (H_2CO_3)	6.35	10.33	-----
Phosphoric (H_3PO_4)	2.1	7.0	12.2
Hydrosulfuric (H_2S)	7.0	13.0	-----
Silicic (H_4SiO_4)	9.9	11.7	
Hydrofluoric (HF)	3.2	-----	-----
Arsenic (H_3AsO_4^0)	2.2	7.0	11.5
Sulfurous (H_2SO_3^0)	1.7	6.9	-----

Controllo del pH sulle reazioni naturali

- Il tasso di solubilizzazione della maggior parte dei minerali è fortemente pH dipendente. Il weathering dei carbonati, silicati, e allumino-silicati consuma protoni e rilascia metalli in forma cationica.
- IL pH influenza i processi di adsorbimento. La carica superficiale di molti minerali è pH dipendente.
- Dato che I protoni competono con gli ioni metallici per legarsi agli ioni degli acidi deboli, il pH influenza i processi di formazione di complessi che coinvolgono i metalli.
- Le reazioni di ossidoriduzione sia abiotiche che biologiche sono influenzate dal pH. Generalmente le reazioni di Ossidazione producono protoni mentre le reazioni di riduzione li consumano.

pH dell'acqua naturale



CO₂ in acqua e sistema dei carbonati

- L'acido carbonico è l'acido più abbondante nelle acque naturali. Deriva da scambio acqua-aria (dove costituisce 0.039 % vol.) e da degradazione del materiale organico. Ad esempio si registrano maggiori valori di p_{CO_2} nelle acque superficiali di notte a causa della respirazione e del upwelling delle acque profonde. Minori valori di p_{CO_2} si registrano nelle acque superficiali durante il giorno a causa della fotosintesi clorofilliana.
- Ad alte concentrazioni la CO₂ può influenzare negativamente la respirazione e lo scambio di gas degli animali acquatici (non dovrebbe essere > 25 mg/L)
- L'acido carbonico è l'acido che maggiormente è responsabile della dissoluzione (weathering) delle rocce.
- Il pH della maggior parte dei sistemi acquatici naturali è controllato da reazioni che coinvolgono i carbonati.
- Il bicarbonato è lo ione che generalmente costituisce l'anione principale nelle acque dolci sia superficiali che sotterranee.
- I carbonati e i bicarbonati sono i principali responsabili dell'alcalinità delle acque naturali.

Il Sistema CO₂-H₂O

Il primo step nella sua formazione è la dissoluzione della CO₂(g) in acqua:



Una volta in soluzione la CO₂(aq) reagisce con l'acqua per formare acido carbonico:



In acqua di mare l'acido carbonico vero e proprio rappresenta meno del 0.3% della CO₂(aq)

In pratica, CO₂(aq) e H₂CO₃⁰ sono combinati e tale combinazione viene indicata come H₂CO₃*

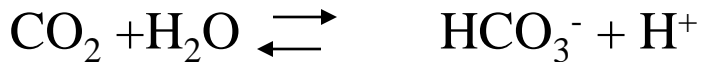
Si può quindi scrivere che:



pH H₂O Piovana

[CO₂] in acqua a 25 °C in equilibrio con l'aria è $1.146 \cdot 10^{-5}$ M

La CO₂ parzialmente dissociata in acqua produce una uguale concentrazione di H⁺ ed HCO₃⁻:

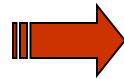


[H⁺] ed [HCO₃⁻] si ottengono da

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(1.146 \cdot 10^{-5})} = 4.3 \cdot 10^{-7}$$

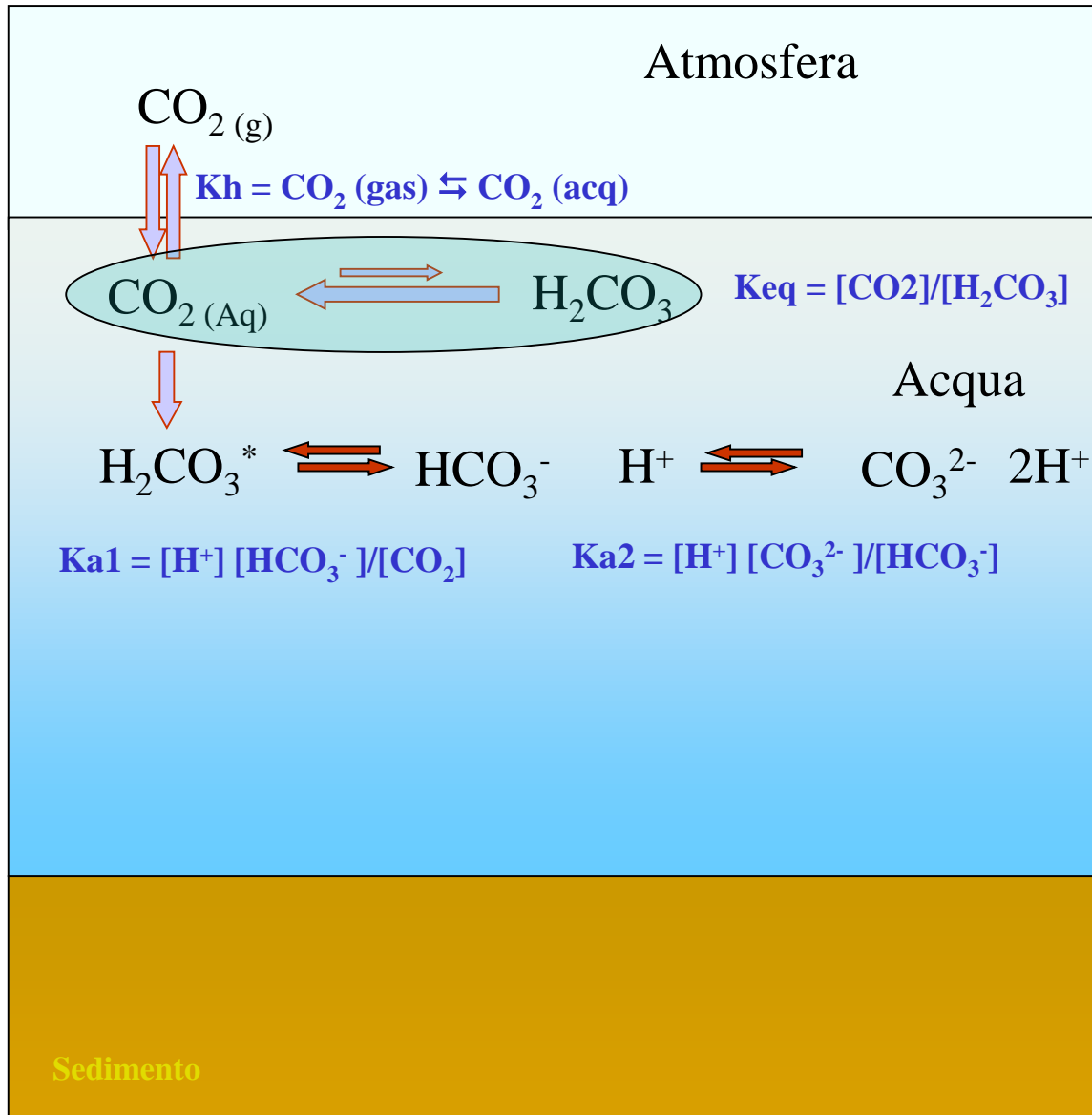
$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2.25 \cdot 10^{-6}$$

pH = 5.65



L'acqua pura in atmosfera non inquinata è leggermente acida !

CO₂ in acqua e sistema dei carbonati



Costanti coinvolte

$$K_h = 3.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$K_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$K_{\text{a1}} = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ (pKa1=6.35)}$$

$$K_{\text{a2}} = 4.69 \cdot 10^{-11} \text{ (pKa2=10.33)}$$

pH e sistema dei carbonati

P_{CO_2} (atm)	pH	$[CO_2]$ (mol/L)	$[H_2CO_3]$ (mol/L)	$[HCO_3^-]$ (mol/L)	$[CO_3^{2-}]$ (mol/L)
10^{-8}	7.00	3.36×10^{-10}	5.71×10^{-13}	1.42×10^{-9}	7.90×10^{-13}
10^{-7}	6.94	3.36×10^{-9}	5.71×10^{-12}	5.90×10^{-9}	1.90×10^{-12}
10^{-6}	6.81	3.36×10^{-8}	5.71×10^{-11}	9.16×10^{-8}	3.30×10^{-11}
10^{-5}	6.42	3.36×10^{-7}	5.71×10^{-10}	3.78×10^{-7}	4.53×10^{-11}
10^{-4}	5.92	3.36×10^{-6}	5.71×10^{-9}	1.19×10^{-6}	5.57×10^{-11}
3.5×10^{-4}	5.65	1.18×10^{-5}	2.00×10^{-8}	2.23×10^{-6}	5.60×10^{-11}
10^{-3}	5.42	3.36×10^{-5}	5.71×10^{-8}	3.78×10^{-6}	5.61×10^{-11}
10^{-2}	4.92	3.36×10^{-4}	5.71×10^{-7}	1.19×10^{-5}	5.61×10^{-11}
10^{-1}	4.42	3.36×10^{-3}	5.71×10^{-6}	3.78×10^{-5}	5.61×10^{-11}
10^0	3.92	3.36×10^{-2}	5.71×10^{-5}	1.20×10^{-4}	5.61×10^{-11}
2.5×10^0	3.72	8.40×10^{-2}	1.43×10^{-4}	1.89×10^{-4}	5.61×10^{-11}
10^1	3.42	3.36×10^{-1}	5.71×10^{-4}	3.78×10^{-4}	5.61×10^{-11}

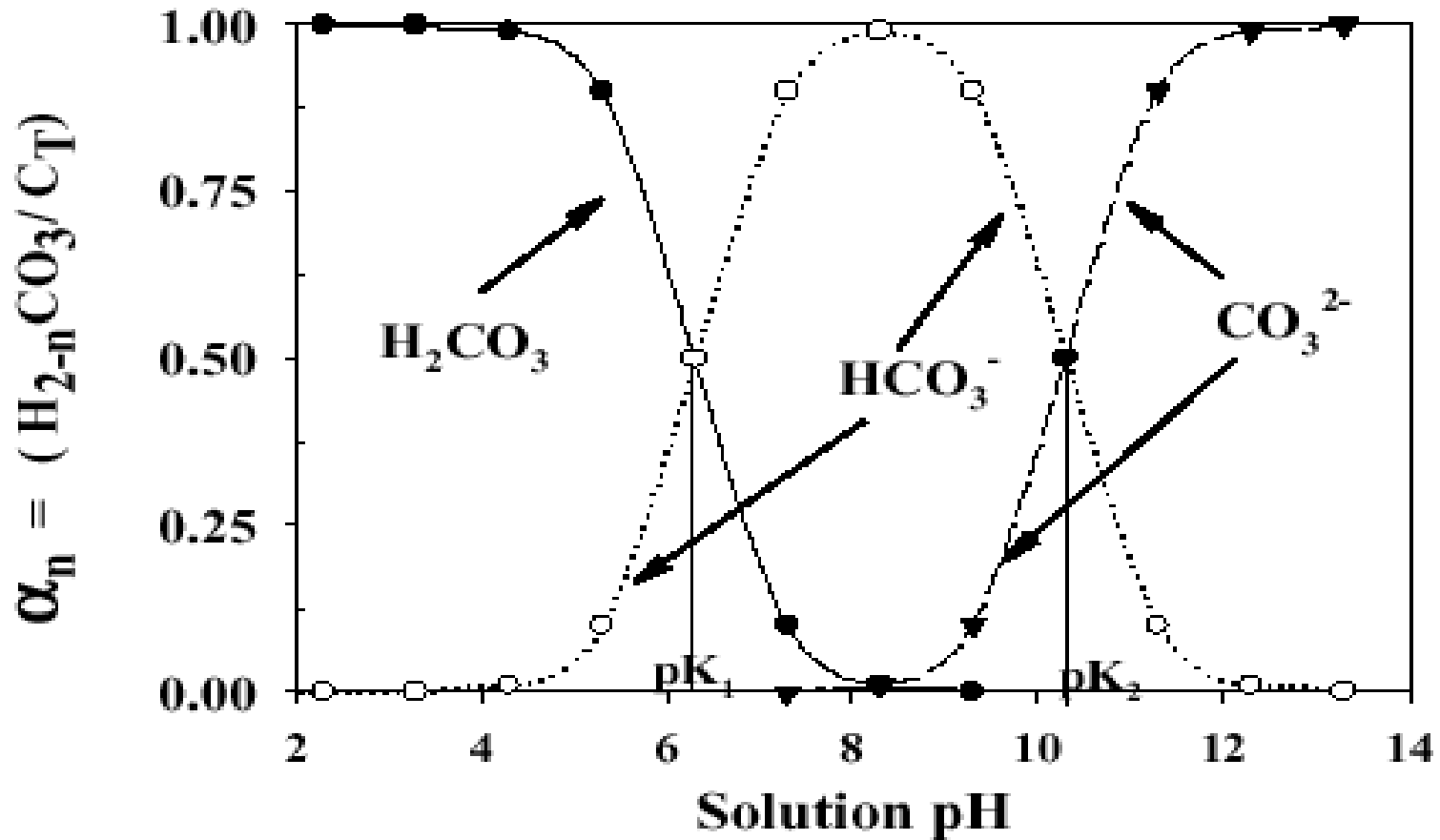
DIAGRAMMA DI BJERRUM

Grafico della concentrazione di differenti specie di acidi poliprotici in una soluzione in funzione del pH, quando la soluzione è in equilibrio chimico. Nello specifico diagramma delle concentrazioni logaritmiche delle varie specie in un sistema chiuso $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in funzione del pH

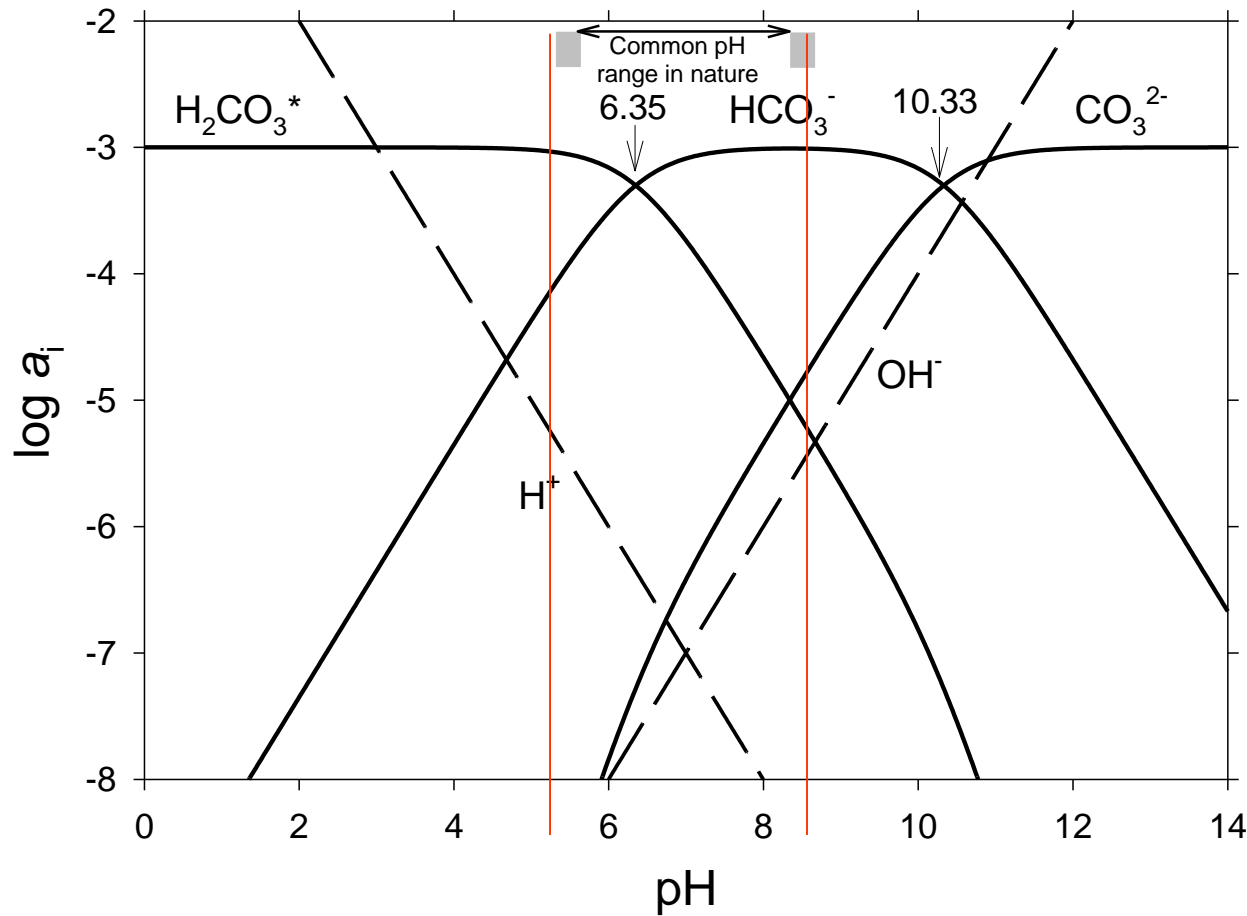
- Le specie del sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sono: H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , e OH^- .
- Ad ogni pK , le concentrazioni delle coppie coniugate acido-base hanno la medesima concentrazione.
- A $\text{pH} < \text{pK}_1$, H_2CO_3^* è dominante, costituisce circa il 100% del C inorganico totale.
 - $\text{pH} < 6.35$
- A $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$, HCO_3^- è dominante, costituisce circa il 100% del C inorganico totale.
 - $6.35 < \text{pH} < 10.33$
- A $\text{pH} > \text{pK}_2$, CO_3^{2-} è dominante.

CO₂ in acqua e sistema dei carbonati

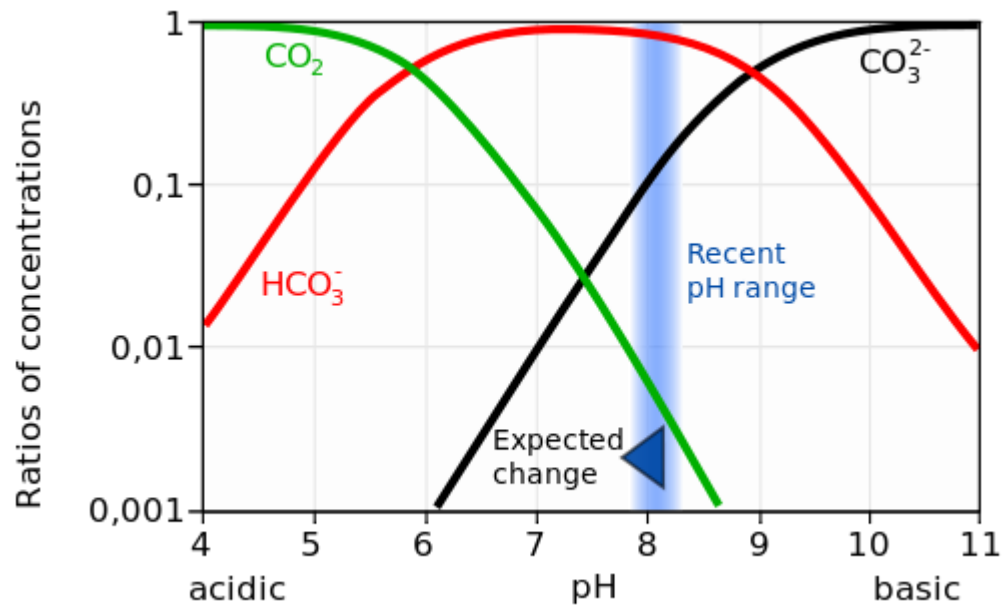
La specie prevalente presente in acqua dipende dal pH:



Bjerrum plot mostra l'attività delle diverse specie di carbonio inorganico in funzione del pH per un valore complessivo di Carbonio di $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Nella maggior parte delle acque naturali i bicarbonati sono la specie dominante!

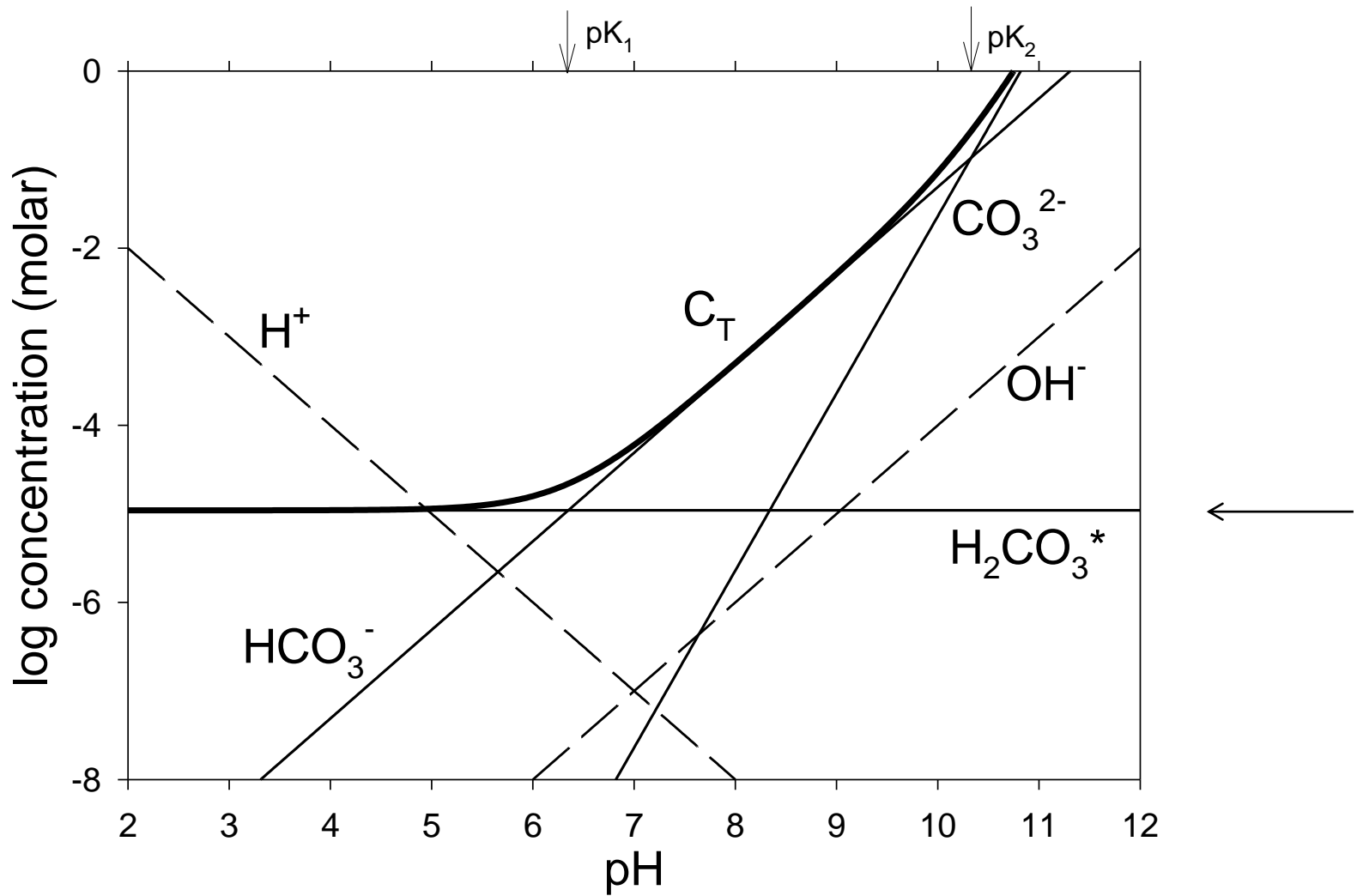


SPECIAZIONE IN SISTEMA APERTO

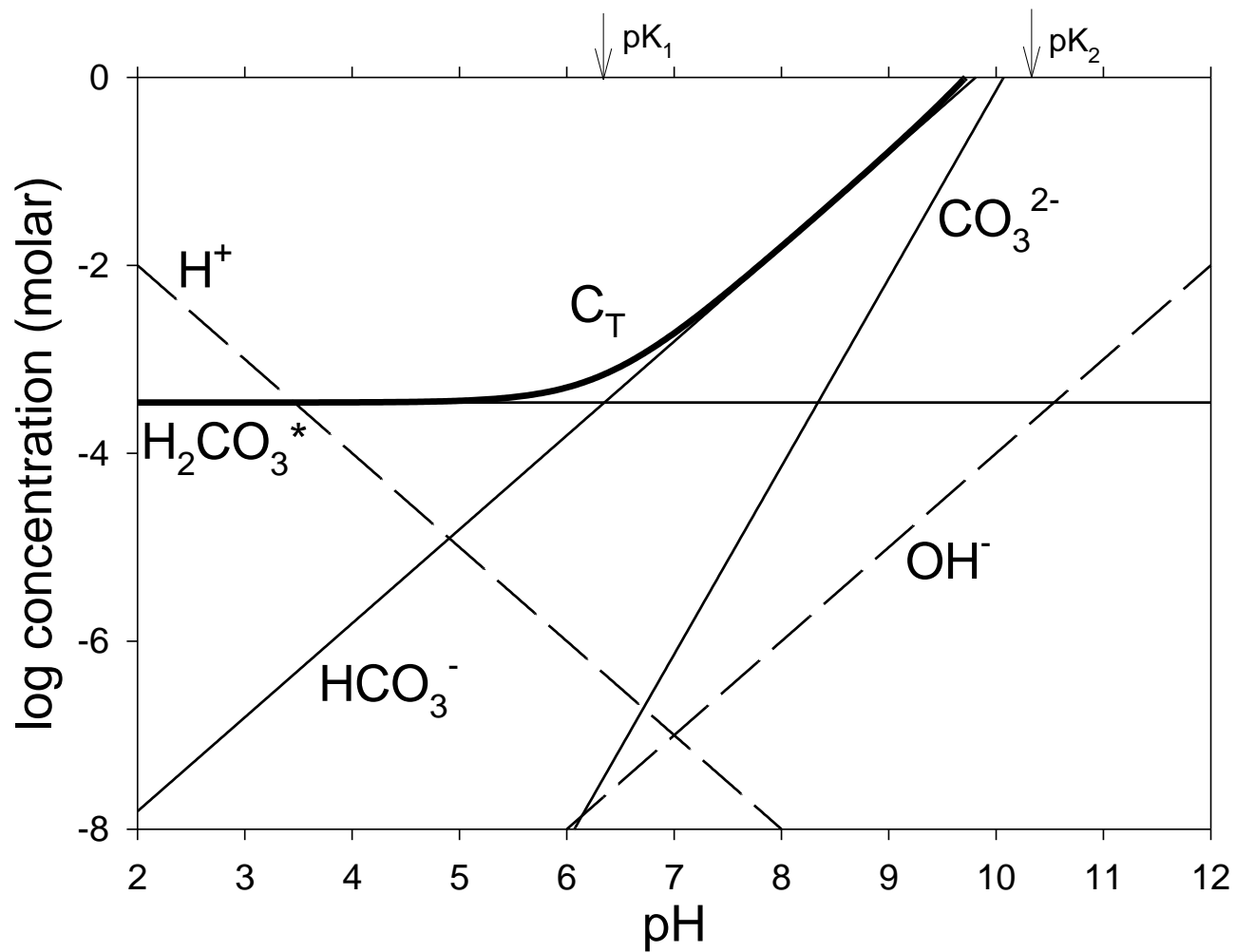
CO₂-H₂O

- *In un sistema aperto l'acqua è in contatto con l'ambiente confinante e componenti come la CO₂ possono migrare dentro e fuori il sistema.*
- **Quindi la concentrazione totale di carbonati non è costante!**
- **In un sistema aperto, la quantità di carbonio che proviene dalla dissoluzione della CO₂ aumenta con l'aumentare del pH.**
- Due esempi di acque naturali in sistemi aperti
 - Aperto all'atmosfera, per il quale $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm.
 - Aperto a scambi locali, per il quale $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2.0}$ atm.

Plot of log concentrations of inorganic carbon species H^+ and OH^- , for open-system conditions with a fixed $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm.

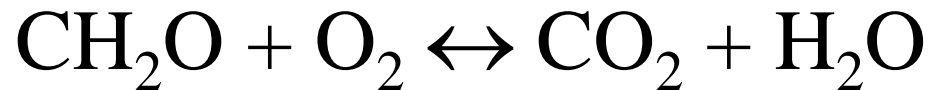


Plot of log concentrations of inorganic carbon species H^+ and OH^- , for open-system conditions with a fixed $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2.0}$ atm.



SOURCES OF CO₂ IN NATURAL WATERS

- When we determine p_{CO₂} in natural waters, particularly ground waters and soil solutions, values greater than atmospheric are commonly obtained.
 - *System essentially closed to atmospheric CO₂* (little exchange)
 - *Respiration by plant roots and microbes consumes organic matter and produces CO₂*:



- Amount of CO₂ production depends on temperature, and the amount of organic matter.

Reazioni che influenzano la CO₂ e il pH

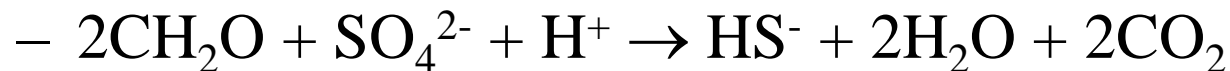
- Key:
 - Blue results in pH increase (more alkaline)
 - Red results in pH decrease (more acidic)
- CO₂(g) dissolution, CO₂ (aq) exsolution
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3^\circ$
- Photosynthesis, Respiration & aerobic decay
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 1/6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{aq}) + \text{O}_2$
- Methane fermentation (anaerobic decay)
 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{aq}) \Leftrightarrow 3\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$
- Nitrate uptake and reduction
 - $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{CH}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Reazioni che influenzano la CO₂ e il pH

- Carbonate mineral Dissolution or precipitation



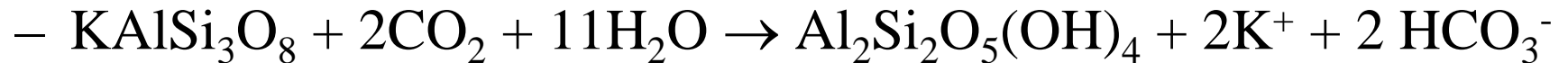
- Sulfate reduction



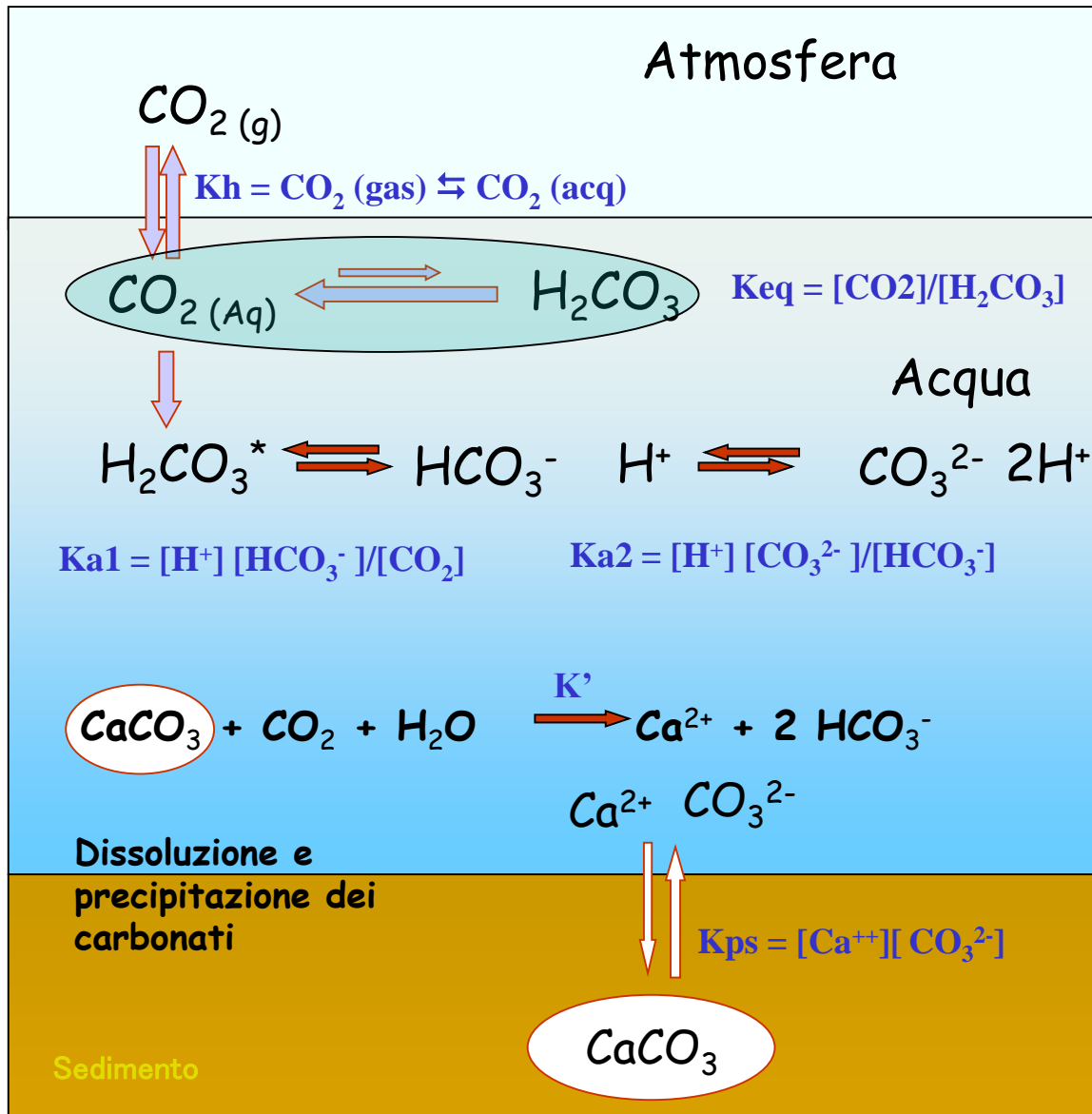
- Denitrification



- Chemical weathering of Al-silicate weathering



CO₂ in acqua e sistema dei carbonati



Costanti coinvolte

$$K_h = 3.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$K_{eq} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$K_{a1} = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ (pKa1=6.35)}$$

$$K_{a2} = 4.69 \cdot 10^{-11} \text{ (pKa2=10.33)}$$

$$K_{ps} = 4.47 \cdot 10^{-9}$$

$$K' = [Ca^{++}] [HCO_3^-]^2 / [CO_2]$$

$$= K_{ps} K_{a1} / K_{a2}$$

$$= 4.24 \cdot 10^{-5}$$

Alcalinità

È la capacità dell'acqua ad accettare ioni H^+ (è un fattore **capacitivo**)
Si distingue dalla **basicità**, che è un fattore **intensivo**, indice del pH.

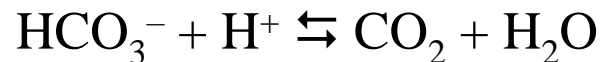
Es: soluzione 10^{-3} M di NaOH è molto basica (pH = 11), ma 1 L di essa neutralizza solo 10^{-3} Moli di acido. Soluzione 0.100 M di HCO_3^- è meno basica (pH = 8.34), ma 1 litro neutralizza 0.100 moli di acido (alcalinità 100 volte maggiore)

È spesso associata ad alto pH ed elevati livelli di sali disciolti.

Importante fattore tecnologico (es.: calcolo di prodotti chimici necessari per il trattamento di depurazione), espressa spesso in mg/L di $CaCO_3$.

Importante nella biologia: è un importante tampone di pH, una riserva di C inorganico, favorisce la crescita algale (è un indice della fertilità dell'acqua)

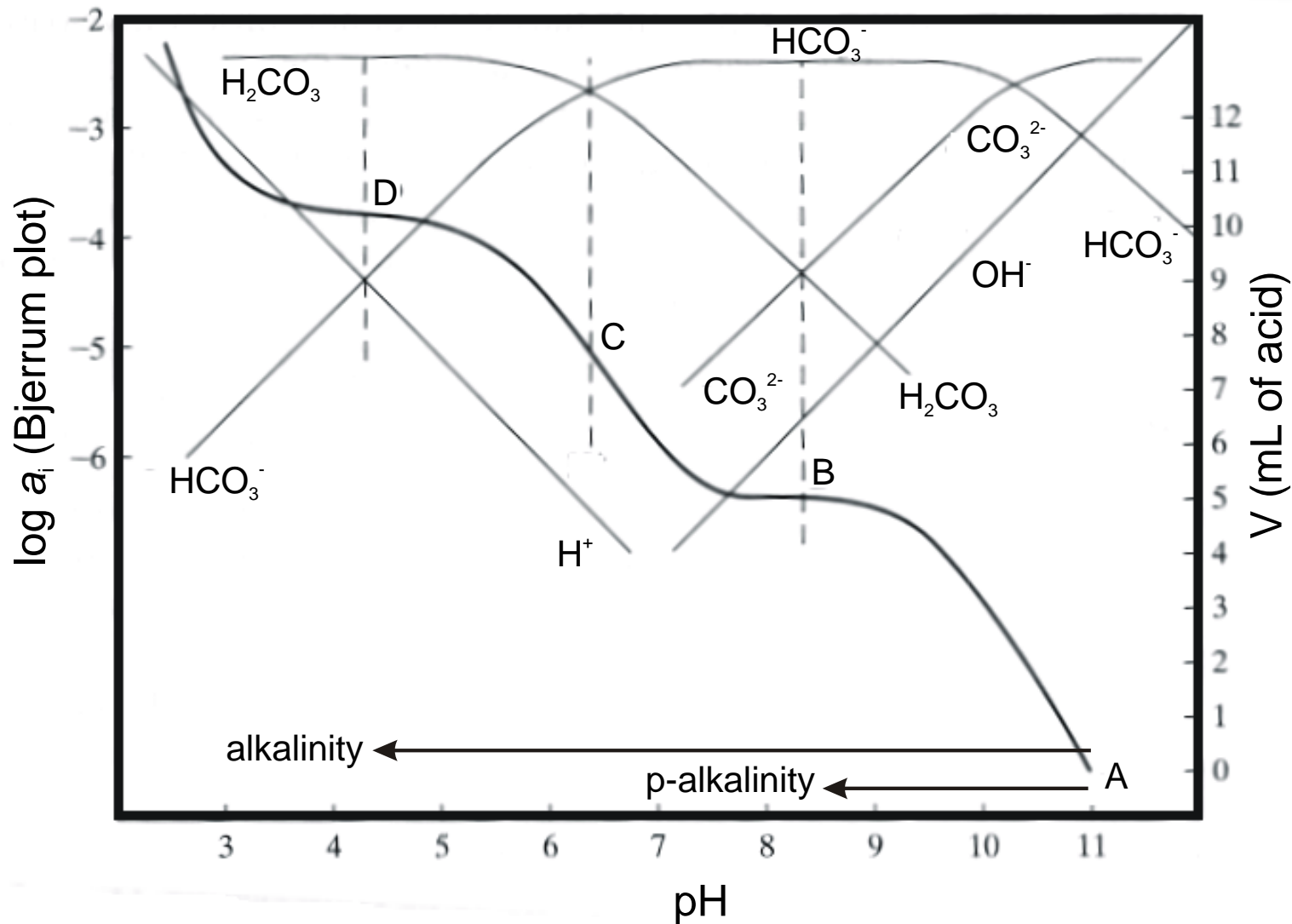
Le maggiori specie responsabili dell'alcalinità sono gli ioni **bicarbonato**, **carbonato** e **idrossido**:



Alcalinità alla fenolftaleina: titolazione $CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$ (fino a pH = 8.3)

Alcalinità al metilarancio: titolazione CO_3^{2-} e $HCO_3^{2-} \rightarrow CO_2$ (pH = 4.3)

Alcalinità: curva di titolazione



$$\text{Alcalinità} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Acidità

È la capacità dell'acqua di neutralizzare ioni OH⁻

Non si registra frequentemente, eccetto nei casi di grave inquinamento (ad es., piogge acide, acque di miniera, ecc.).

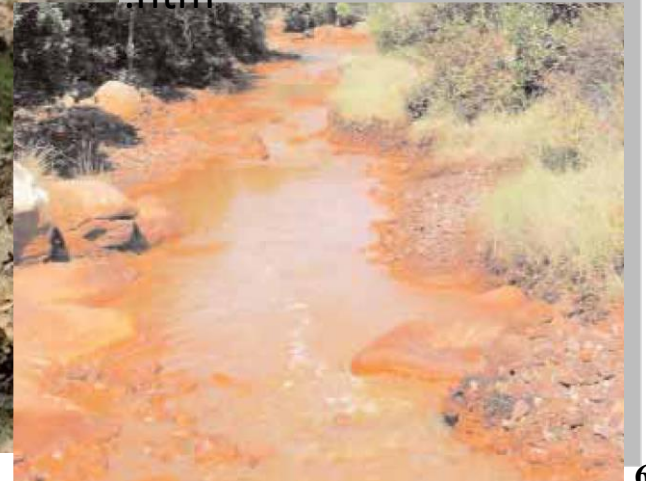


Miniere: Pirite

www.cotf.edu/ete/modules/waterq/wqchemistry.html

Acciaierie:

www.chinadaily.com.cn/china/2016-04/15/content_24562198.htm



Acidità

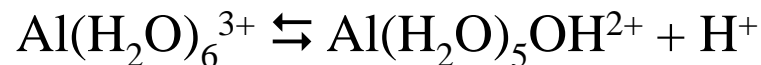
L'acidità è data, oltre che da CO₂, da acidi deboli come H₂PO₄⁻, H₂S, proteine, acidi grassi e ioni metallici (soprattutto Fe³⁺).

Spesso sono di difficile determinazione. Ad es. CO₂ e H₂S presentano difficoltà nella conservazione del campione, essendo soluti volatili.

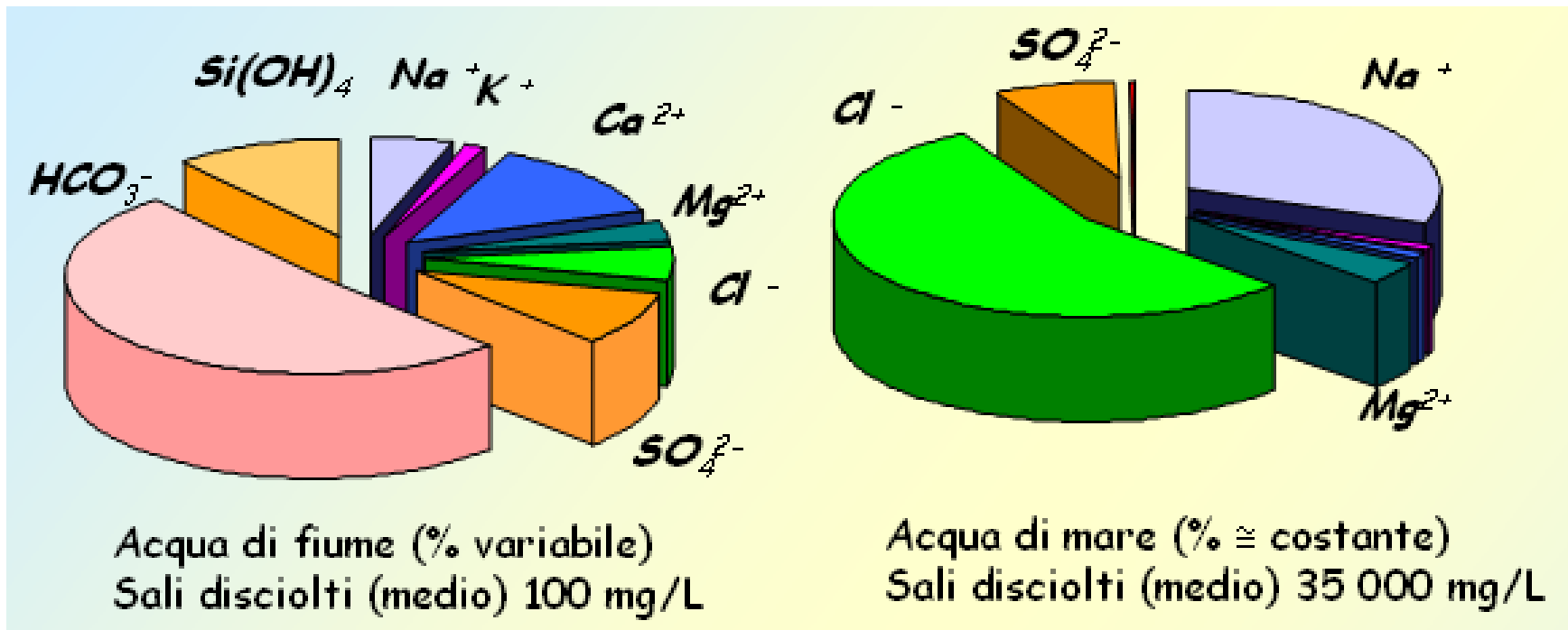
L'**acidità totale** si determina con titolazione al viraggio della **fenolftaleina** (pH = 8.3).

Acidi minerali liberi (H₂SO₄, HCl, ecc.) possono essere comunemente riscontrati nell'acqua di miniera. L'acidità minerale libera si determina con titolazione al viraggio del **metilarancio** (pH = 4.3).

Alcuni ioni metallici idratati possono contribuire all'acidità:



Specie chimiche comunemente presenti in acqua

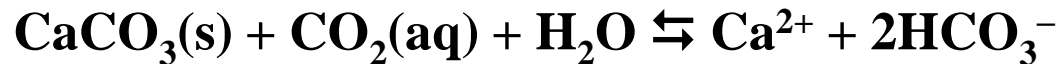


Calcio in acqua

- Il Ca^{2+} è generalmente il catione più concentrato in sistemi di acqua dolce.
- Elemento chiave in molti processi geochimici.
- Fonte primaria: minerali, quali gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrite (CaSO_4), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcite e aragonite (differenti forme minerali di CaCO_3).

Assieme al Mg, è responsabile della **durezza** dell'acqua:

L'acqua contenente alti livelli di CO_2 scioglie facilmente Ca nei carbonati:



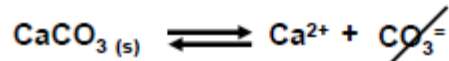
L'equilibrio tra CO_2 disciolto e i minerali di carbonato di calcio è importante nel determinare parecchi parametri chimici dell'acqua naturale come

alcalinità,

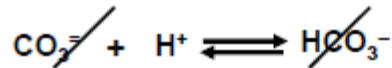
pH

concentrazione di calcio disciolto.

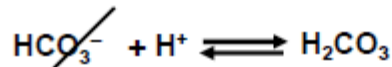
Calcolo della solubilità del carbonato di calcio al variare del pH



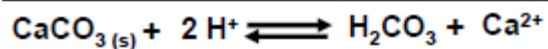
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-9}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-11}$$



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-7}$$



Solubilità normale: $s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{K_{ps}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$

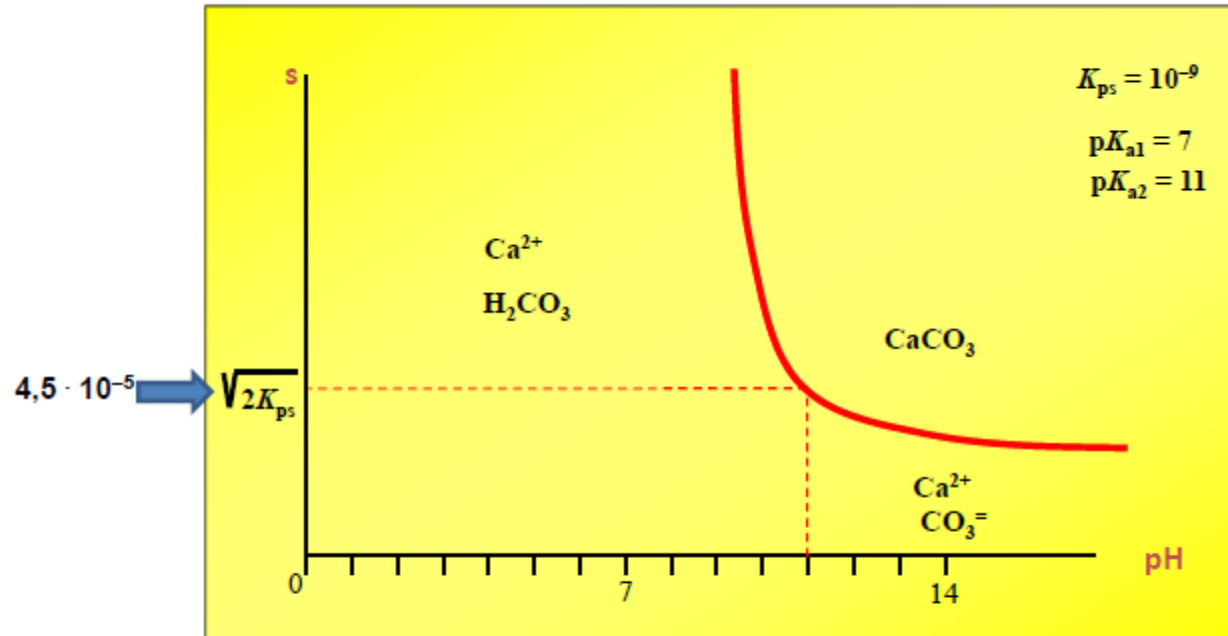
$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} =$$

$$= \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right) \implies s = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$



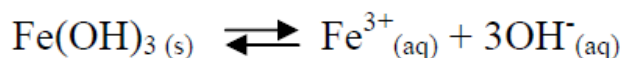
Solubilità del carbonato di calcio in funzione del pH

Se $[\text{H}^+] = K_{a2} \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot \left(1 + 1 + \frac{10^{-7}}{10^{-18}} \right)} = \sqrt{2 K_{ps}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$

Per $\text{pH} = 5 \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot \left(1 + \frac{10^{-5}}{10^{-11}} + \frac{10^{-10}}{10^{-18}} \right)} \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9} \cdot (1 + 10^6 + 10^8)} = \sqrt{10^{-1}} = 3,2 \cdot 10^{-1}$

- **Calcolare la solubilità molare del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in acqua a pH 7 ($K_{ps} = 2,0 \cdot 10^{-39}$)**

La reazione di solubilizzazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (idrossido di ferro(III)) è:



L'espressione della K_{ps} sarà quindi: $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39}$

La concentrazione di ioni OH^{-} è fissata dal pH, quindi la solubilità molare di $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$ è uguale alla concentrazione di ioni Fe^{3+} . Cioè: $[\text{Fe}^{3+}] = s$.

Se $\text{pH} = 7,0$ allora $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$[\text{OH}^{-}] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Poiché $K_{ps} = s \cdot [\text{OH}^{-}]^3$ allora $s = K_{ps} / [\text{OH}^{-}]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39} / (1,0 \cdot 10^{-7})^3 = 2,0 \cdot 10^{-18} \text{ M}$

Durezza

Identifica la caratteristica connessa alla *limitata capacità dell'acqua a sciogliere saponi sodici e potassici quando siano presenti ioni bivalenti alcalino-terrosi* (Ca^{2+} e Mg^{2+}) che determinano la precipitazione dei saponi stessi sotto forma dei corrispondenti sali di calcio e magnesio.

La durezza dell'acqua è una caratteristica comunemente notata soprattutto per i suoi effetti:

- si deposita un solido bianco ogni volta che l'acqua viene bollita
- minore efficacia dei detergenti
- minore solubilità di metalli tossici (dovuti alla maggiore alcalinità)
- azione tamponante rispetto ad inquinanti acidi

La durezza dell'acqua è data dalla quantità di cationi multivalenti in essa contenuti; in pratica ci si limita a Ca^{2+} e Mg^{2+} (il contributo residuo può essere attribuito agli ioni di Al, Fe e Zn)

Il valore viene espresso in mg/L come se fosse tutto carbonato di calcio (trasformare le moli anche di altri sali in peso di CaCO_3)

Durezza

Si distinguono diverse tipologie di durezza:

Durezza temporanea

E' il contenuto salino *attribuibile ai sali di calcio e magnesio sotto forma di bicarbonati*. Questi quando sottoposti a riscaldamento, all'ebollizione precipitano come carbonati a seguito della perdita dell'anidride carbonica (CO₂) presente nel campione.



Durezza totale

E' il contenuto in ioni calcio e magnesio espresso come carbonato di calcio (CaCO₃), che corrisponde alla *somma della durezza permanente e della durezza temporanea*. Questa viene determinata sull'acqua prima di essere sottoposta a trattamento termico.

La durezza temporanea viene pertanto valutata come differenza tra la durezza totale e la durezza permanente

Durezza permanente

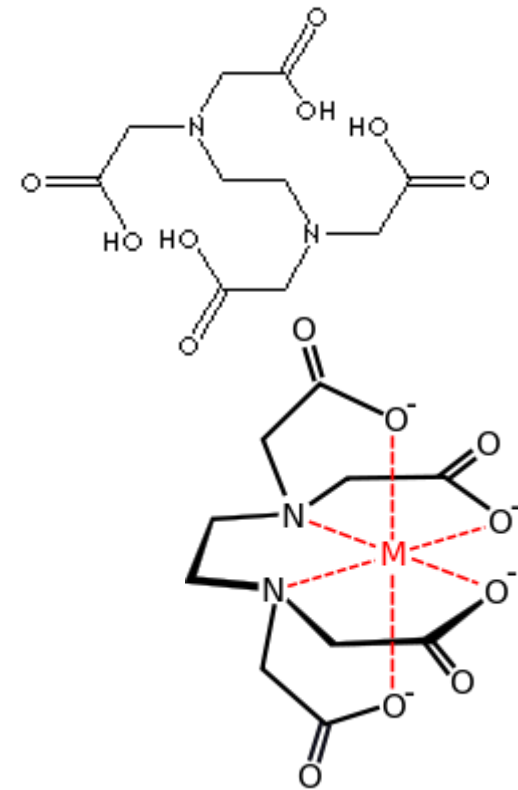
E' il contenuto salino di un'acqua in *ioni calcio e magnesio* che non hanno subito trasformazioni a seguito del processo di ebollizione in quanto *derivanti dalla ionizzazione o dalla dissociazione dei corrispondenti cloruri, nitrati, solfati, ecc.*

Durezza

Determinazione

La procedura analitica si basa sulla **titolazione complessometrica** degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione tamponato a pH 10, con una soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) in presenza di eriocromo T come indicatore. In tali condizioni il campione da titolare assume un colore rosso-violetto che al raggiungimento del punto equivalente (quando tutti gli ioni calcio e magnesio sono stati complessati dell'EDTA) vira al blu.

Per evitare interferenze di altri metalli (anch'essi complessati), si fanno precipitare (o complessare) prima della titolazione mediante additivi (KCN, Na₂S, cloruro di idrossilammonio).



1 grado francese = 10 mg/L come CaCO₃

Specie chimiche comunemente presenti in acqua di fiume o di lago

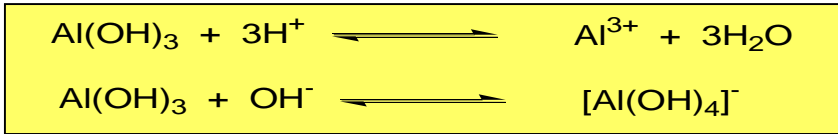
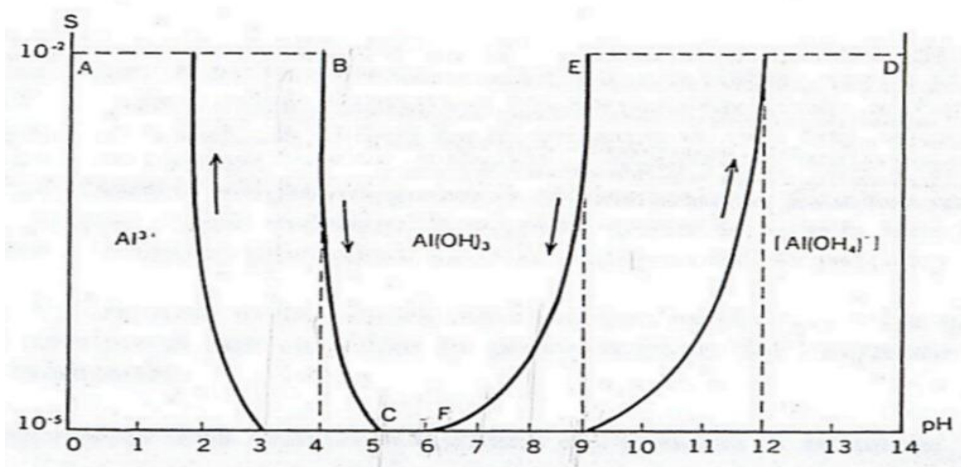
<i>Sostanza</i>	<i>Fonte</i>	<i>Comportamento ed importanza in acqua</i>
Alluminio	Minerali contenenti Al	A $\text{pH} < 4.0$ si trova come $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; a $4.5 < \text{pH} < 6.5$ perde H^+ ; forma polimeri con ponti idrossidici; precipita come <i>gibbsite</i> ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); a $\text{pH} < 10$ è anfotero e forma $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; forma forti complessi con F^- ; precipita con ioni silicio e ortofosfato.
Cloruro, Cl	Minerali, inquinamento	Relativamente inerte in acqua; innocuo a basse conc.; a maggiori livelli è principale ione associato ad acidità eccessiva.
Fluoruro, F	Minerali, additivi dell'acqua	Forma HF, $\text{pK}_a = 3.13$, a basso pH; forma sali insolubili con Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ; sostituisce spesso OH^- ; dannoso per ossa e denti sopra i 10 mg/L; previene degenerazione dei denti a ~ 1 mg/L.
Ferro	Minerali, acqua acida di miniera	Si trova come Fe^{2+} sol. in condizioni riducenti (acque sotterranee o fondo dei laghi); Fe(III) può essere presente come particolato o in complessi organici del Fe a normali valori di pH (bassa solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_3$); è un soluto indesiderabile in acqua per la formazione di depositi di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ comunemente si trova a livelli di ~ 10 mg/L in acqua sotterranee.
Magnesio	Minerali (es: dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	Si trova come ione Mg^{2+} ; ha proprietà simili a Ca^{2+} , ad eccezione del raggio atomico, che è molto più piccolo, per cui lega l'acqua di idratazione con molta più forza; concentrazione comune ~ 10 mg/L.
Manganese	Minerali	Presente come MnO_2 in presenza di O_2 ; ridotto a Mn^{2+} sol. in acqua sotterranee o altre acque carenti di O_2 ; bassa tossicità,

Specie chimiche comunemente presenti in acqua di fiume o di lago

<i>Sostanza</i>	<i>Fonte</i>	<i>Comportamento ed importanza in acqua</i>
Azoto	Minerali, decomposizione di materia organica azotata, inquinamento	Specie azotate sono tra le più importanti. Azoto inorganico presente come NO_3^- in presenza di O_2 , come NH_4^+ in assenza di O_2 ; NO_2^- , nitrito tossico è una forma intermedia. Nitrato è nutriente algale che può contribuire all'eutrofizzazione. NH_4^+ è un acido debole ($\text{pK}_a = 9.26$). NO_3^- è fortemente legato al suolo. Microrganismi catalizzano interconversione tra vari stati di ossidazione di N in acqua. Azoto organico è legato a vari composti organici inquinanti e biologici.
Potassio, K^+	Materia minerale, fertilizzanti, incendi foreste	Può essere lisciviato da minerali come il feldspato, KAlSi_3O_8 ; è un nutriente essenziale delle piante; usualmente si trova a livelli di alcuni mg/L, ai quali non è un inquinante.
Fosforo	Minerali, fertilizzanti, scarichi domestici (dai detersivi)	Si trova in acque naturali come anione di acido ortofosforico H_3PO_4 , $\text{pK}_{a1} = 2.17$, $\text{pK}_{a2} = 7.31$, $\text{pK}_{a3} = 12.36$; gli anioni H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} sono predominanti in acque con pH ordinario; può essere presente P organico; è nutriente algale che spesso contribuisce ad eutrofizzazione.
Silicio	Minerali (es: sodio feldspato albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), inquinanti	Presente in acqua a livelli normali di 1-30 mg/L; si trova come SiO_2 colloidale, specie polinucleari, come $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$, o acido silicico, H_4SiO_4 , $\text{pK}_a = 9.46$
Zolfo	Minerali, inquinanti, acque acide di miniera, piogge acide	Lo ione solfato, SO_4^{2-} , prevale sotto condizioni aerobiche; l' H_2S è prodotto in acque anaerobiche ed è tossico, mentre SO_4^{2-} è innocuo a livelli moderati.
Sodio, Na^+	Minerali, inquinamento	Ci sono poche reazioni in cui Na^+ è precipitato o assorbito; non c'è danno diretto ai livelli più bassi, ma a livelli più alti è associato all'inquinamento delle acque salate, che uccide le piante; i livelli normali sono di alcuni mg/L.

Influenza del pH sulla solubilità di alcune specie chimiche

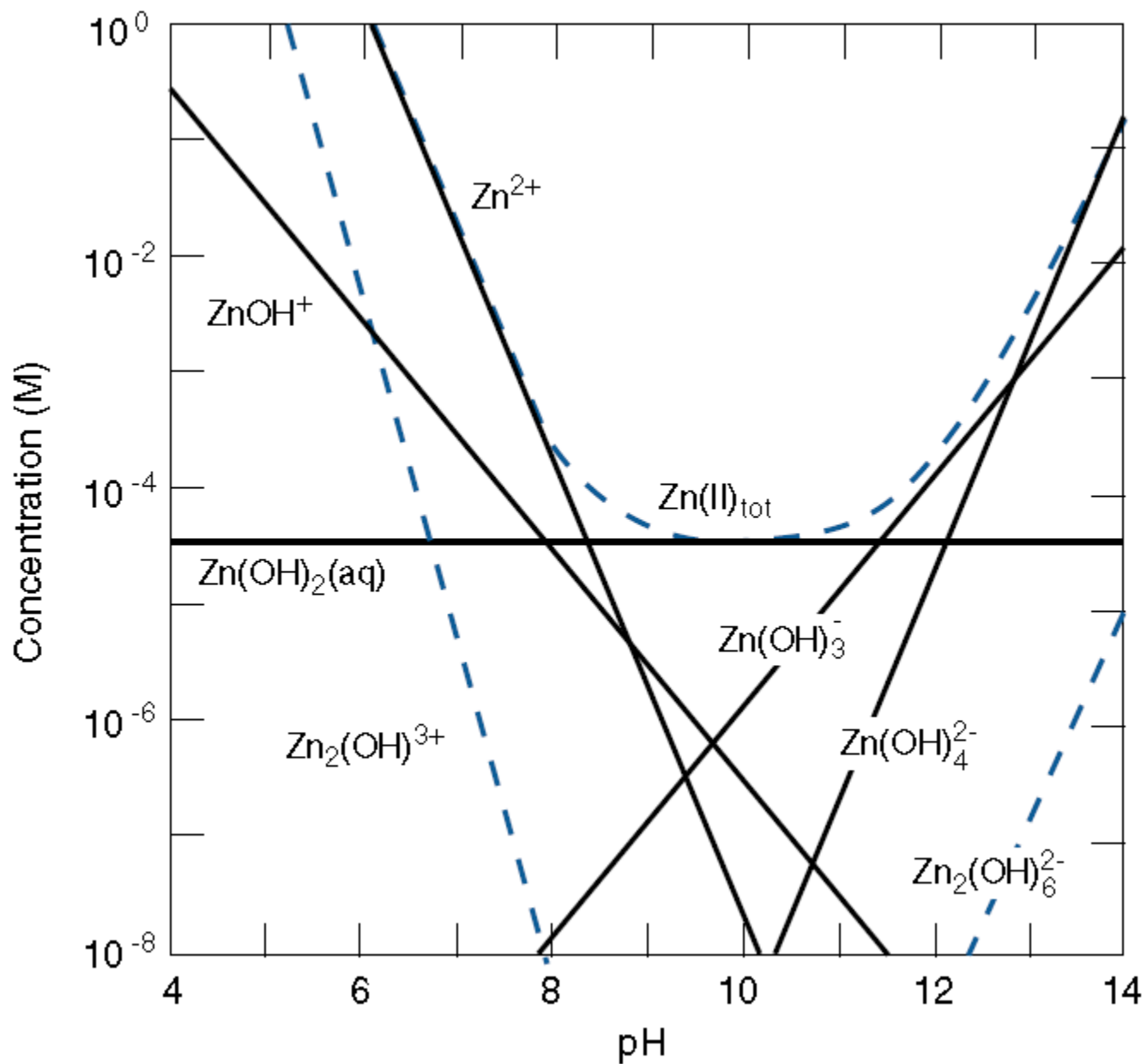
L'alluminio è anfotero in quanto il suo idrossido $\text{Al}(\text{OH})_3$ si scioglie sia in ambiente acido che basico (quindi si comporta sia da base che da acido).



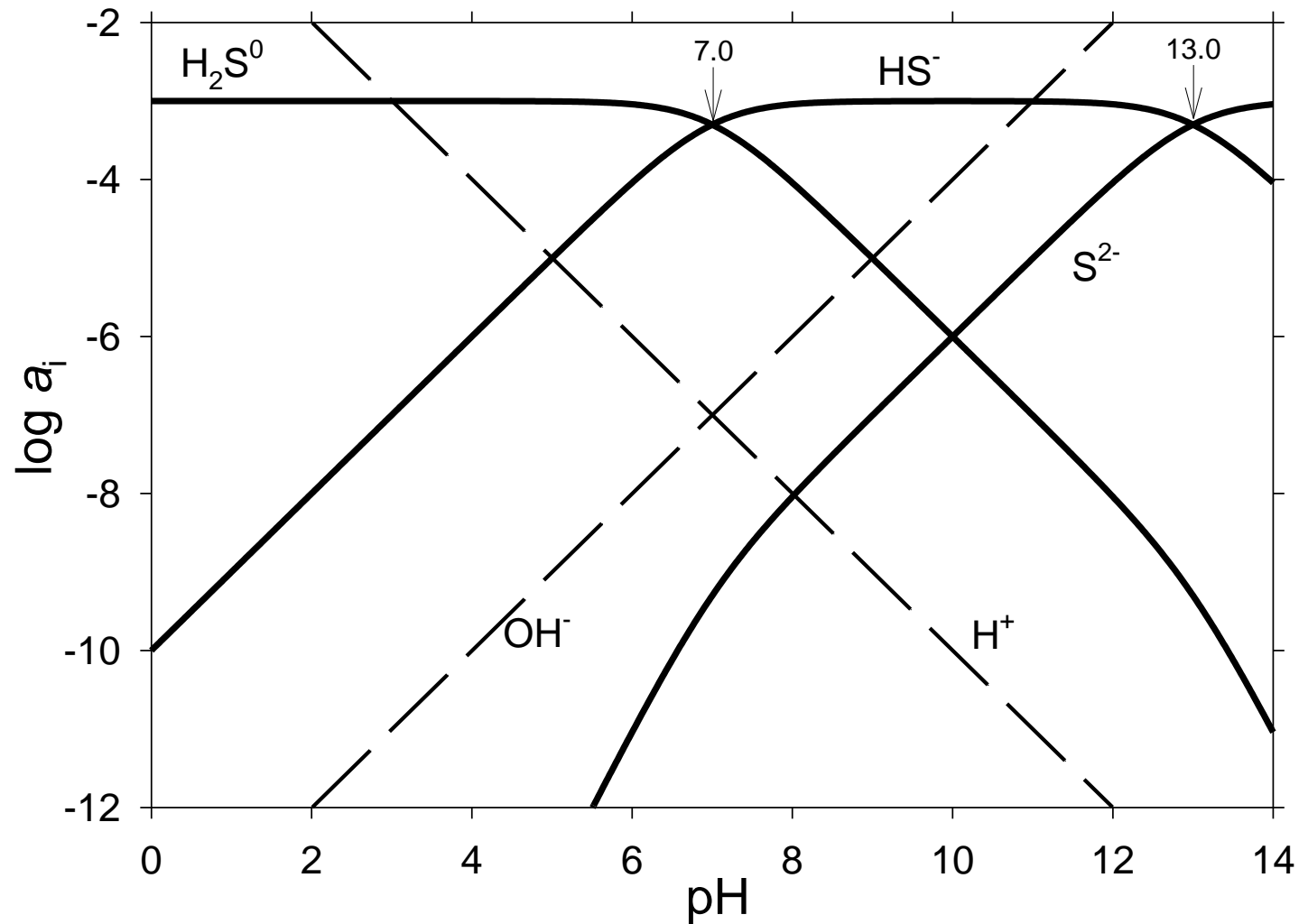
Solubilità dell'idrossido di alluminio in funzione del pH (valori approssimati)

In teoria le curve di precipitazione e dissoluzione dovrebbero coincidere. In pratica questo non succede in quanto gli idrossidi spesso subiscono il fenomeno dell'invecchiamento, cioè si trasformano in forme addensate che richiedono per la dissoluzione un pH diverso dal pH di precipitazione. Lo sfasamento delle due curve (e quindi i pH reali di precipitazione e dissoluzione) dipende quindi dal grado di invecchiamento dell'idrossido.

Influenza del pH sulla solubilità di alcune specie chimiche



Bjerrum plot showing the activities of reduced sulfur species as a function of pH for a value of total reduced sulfur of $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Influenza del pH e del potenziale redox sullo stato di ossidazione

