

CHIMICA AMBIENTALE

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

Docente
Pierluigi Barbieri

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

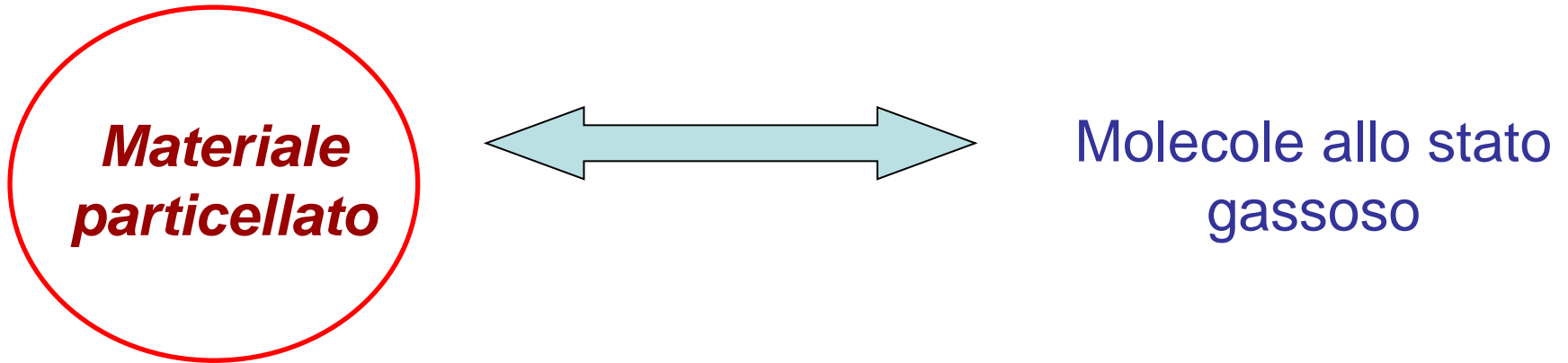
Chimica della Troposfera



Modificato dal Corso di
Chimica Ambientale
del prof. Ivano Vassura
UniBo

Processi chimici in atmosfera

Composti organici ed inorganici



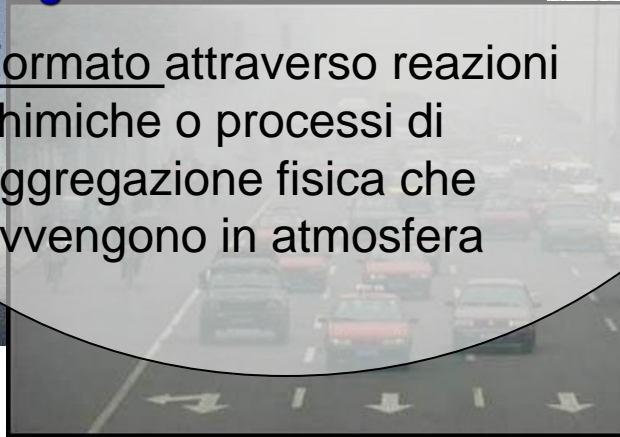
Processi di condensazione

Reazioni chimiche (fotochimiche)

Adsorbimento

Ossidazione-riduzione

Rimozione attraverso precipitazioni secche e umide



Particolato atmosferico

Origine primaria

Emesso direttamente tal quale

Origine secondaria

Formato attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera

Formazione delle particelle

Dimensione e composizione sono determinati dall'origine del particolato che può essere naturale o antropica. In questo secondo caso la variabilità composizionale e dimensionale è assai più elevata.

Le particelle possono essere emesse direttamente tal quali (primarie) o formarsi attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera (secondarie).

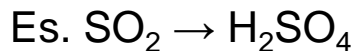
Particelle primarie

Tra le particelle primarie ritroviamo quelle generate per azione meccanica del vento quali aerosol marino e polveri prodotte da risospensione di materiale fine depositato a terra su qualsiasi superficie (rocce, terreno, strade, foglie ecc), ceneri prodotte da processi di combustione, ecc.

La concentrazione delle particelle primarie dipende dal loro tasso di emissione, trasporto, dispersione e dal tasso di rimozione dall'atmosfera.

Particelle secondarie:

I processi di formazione delle particelle secondarie comprendono la condensazione di vapori derivati da reazioni chimiche di precursori in fase gassosa in atmosfera, le reazioni di gas liberi, adsorbiti o disciolti. I processi secondari possono dar luogo sia alla formazione di nuove particelle sia all'aggiunta di materiale particolato su particelle preesistenti.



Formazione delle particelle

Possono avere origine da **processi fisici** e **processi chimici**.

Processi fisici

Da fonti naturali, come spray marino, polvere sollevata dal vento, polvere vulcanica.

Da fonti antropiche, come frantumazione di carbone o minerali, formazione di spray nelle torri di raffreddamento, sollevamento di polvere da suolo dovuta ad attività agricole.

Processi chimici

La maggior parte è costituita da processi di combustione: centrali elettriche (combustibile fossile), inceneritori, forni, camini e stufe, motori a combustione interna, incendi di foreste, attività vulcaniche.

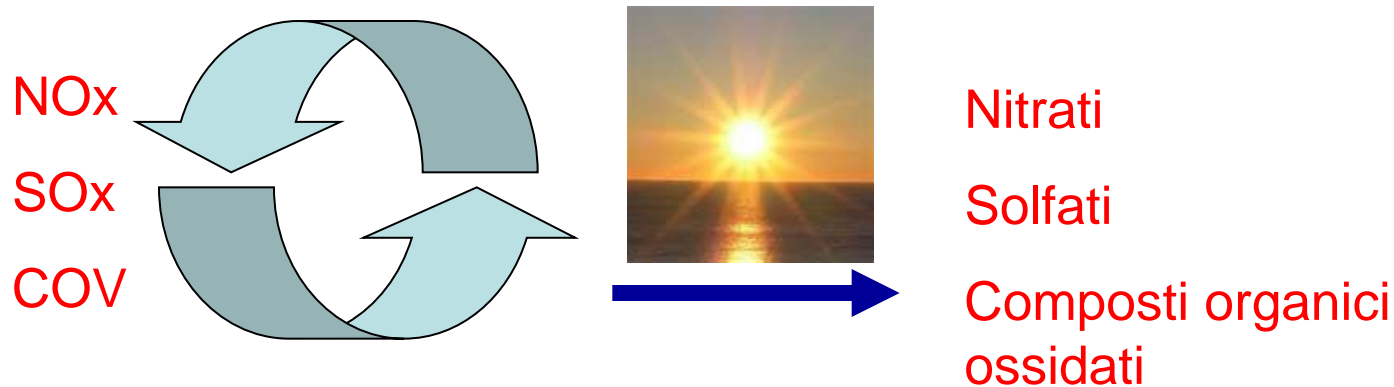
Hanno solitamente dimensioni $< 1 \mu\text{m}$ e sono molto importanti perché più rapidamente trasportate negli alveoli polmonari.

Veicolano molti metalli pesanti tossici.

Particolato secondario

I processi di formazione delle particelle secondarie comprendono la condensazione di vapori derivati da reazioni chimiche di precursori in fase gassosa in atmosfera, le reazioni di gas liberi, adsorbiti o disciolti. I processi secondari possono dar luogo sia alla formazione di nuove particelle sia all'aggiunta di materiale particolato su particelle preesistenti.

Reazioni fotochimiche ossidative...



A causa della molteplicità di fattori che possono intervenire nella formazione dell'aerosol secondario l'identificazione delle sorgenti che emettono i precursori di queste specie risulta più difficile rispetto a quella delle particelle primarie.

Perché è importante studiare il Particolato atmosferico?

Interazione con gli **organismi viventi** (piante, animali, Uomo)

http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf



https://www.researchgate.net/profile/Costas_Varotsos/publication/24178992_The_enhanced_deterioration_of_the_cultural_heritage_monuments_due_to_air_pollution/links/5446ba3e0cf22b3c14e0afc4.pdf

Interazione con i **beni architettonici**



Interazione con la **luce solare**

<https://www.atmoschemphys.net/15/8217/2015/acp-15-8217-2015.pdf>



Gli effetti del particolato atmosferico, a parità di concentrazione, dipendono fortemente da...

Dimensione



Composizione chimica



Distribuzione dimensionale del PM

10 nm (particolato ultrafine) - 100 μm diametro (particelle giganti).

Per fornire un'idea comparativa con la vita quotidiana il range dimensionale equivale a quello tra una formica e una mongolfiera



Particelle con dimensioni superiori a 100 μm sono rare in atmosfera poiché la loro massa è tale da farle depositare rapidamente al suolo.

Distribuzione dimensionale del PM

10 nm (particolato ultrafine) - 100 μm diametro (particelle giganti).

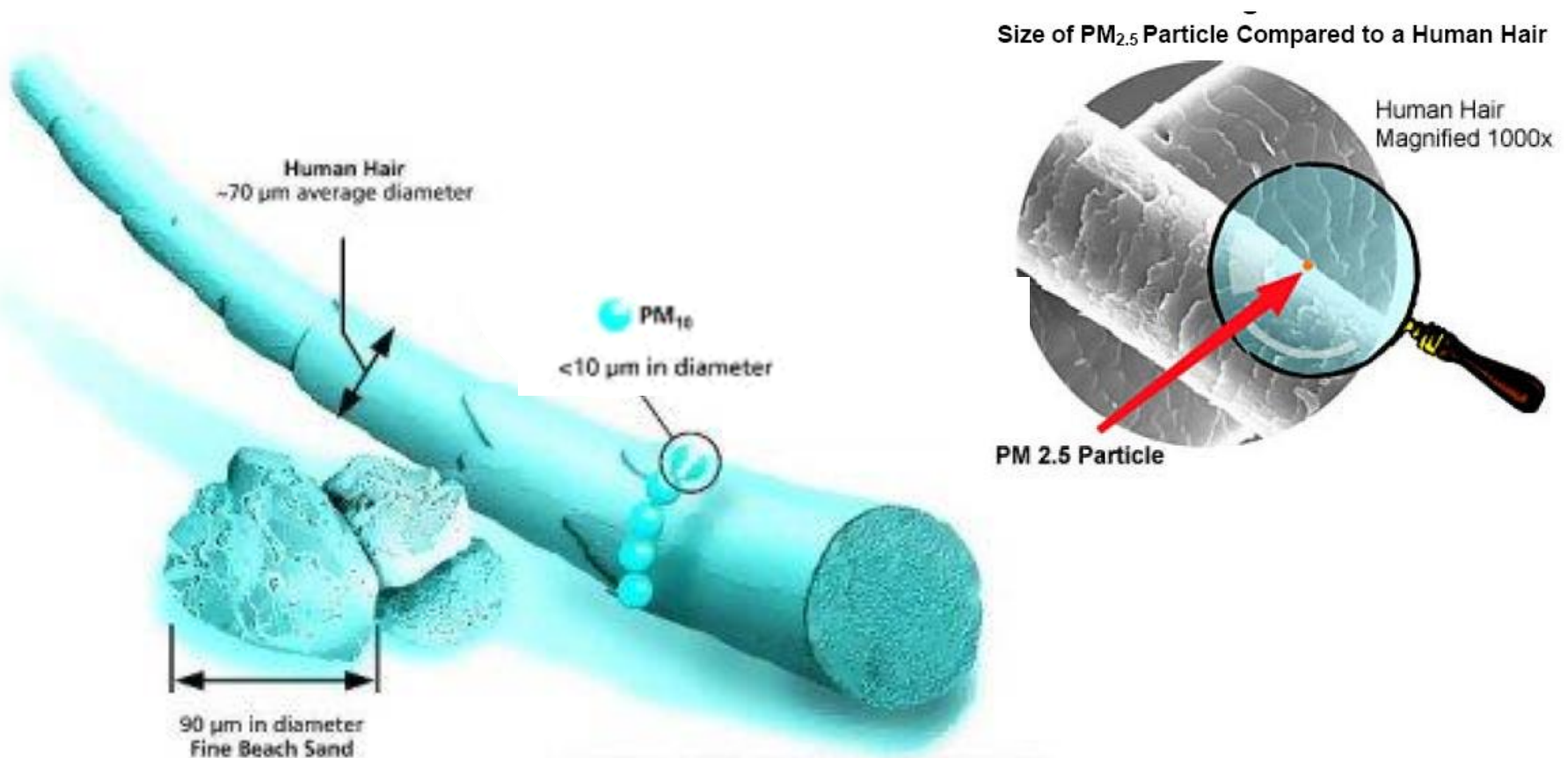


Image courtesy of EPA, Office of Research and Development

Classificazione Modale

- 1- Nucleazione: particelle molto piccole ($0.01 \mu\text{m}$) formano con acqua minute goccioline
- 2-Accumulazione: le piccole goccioline coagulano per dare particelle con diametri compresi tra 0.1 e $1 \mu\text{m}$
- 3-Grossolano: particelle provenienti dalle disintegrazioni oceaniche e ambientali

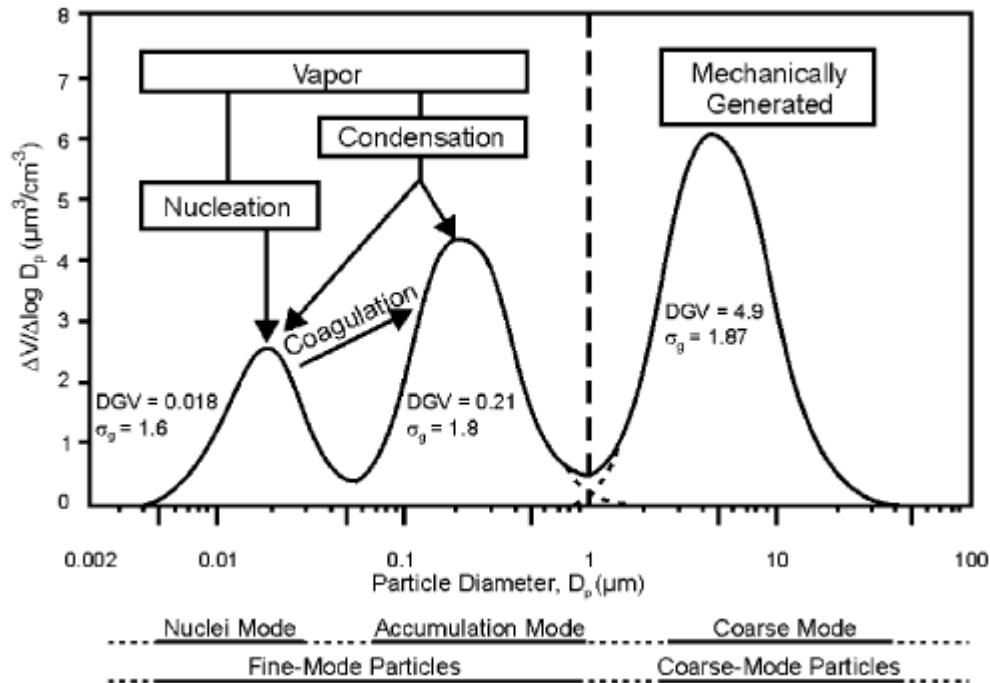
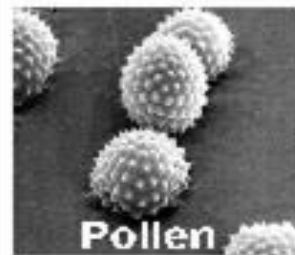
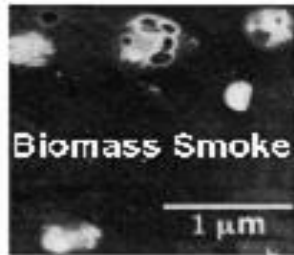
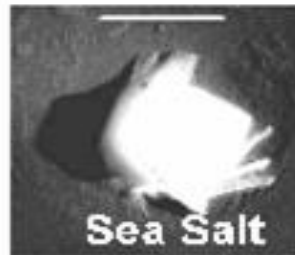
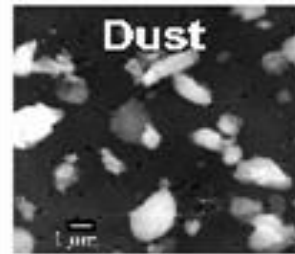
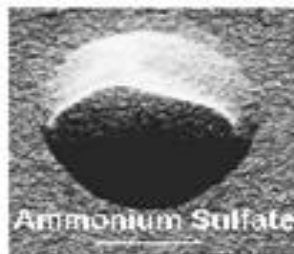
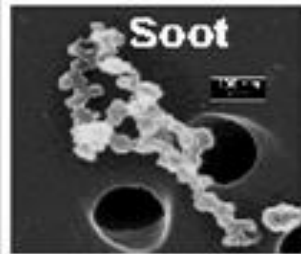


Fig. 1. Volume size distribution, measured in traffic, showing fine-mode and coarse-mode particles and the nuclei and accumulation modes within the fine-particle mode. DGV (geometric mean diameter by volume, equivalent to volume median diameter) and σ_g (geometric standard deviation) are shown for each mode. Also shown are transformation and growth mechanisms (e.g., nucleation, condensation, and coagulation) (adapted from Wilson and Suh, 1997).

G
A
S

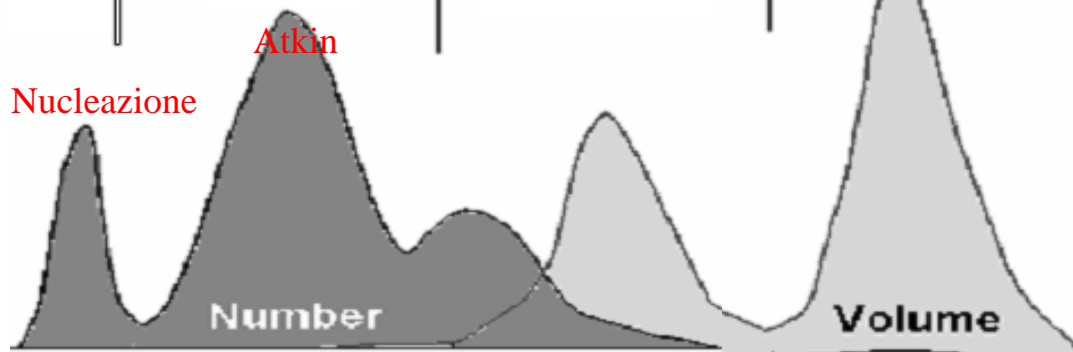


Distribuzione
Dimensionale
Modale

Ultrafini

Accumulazione

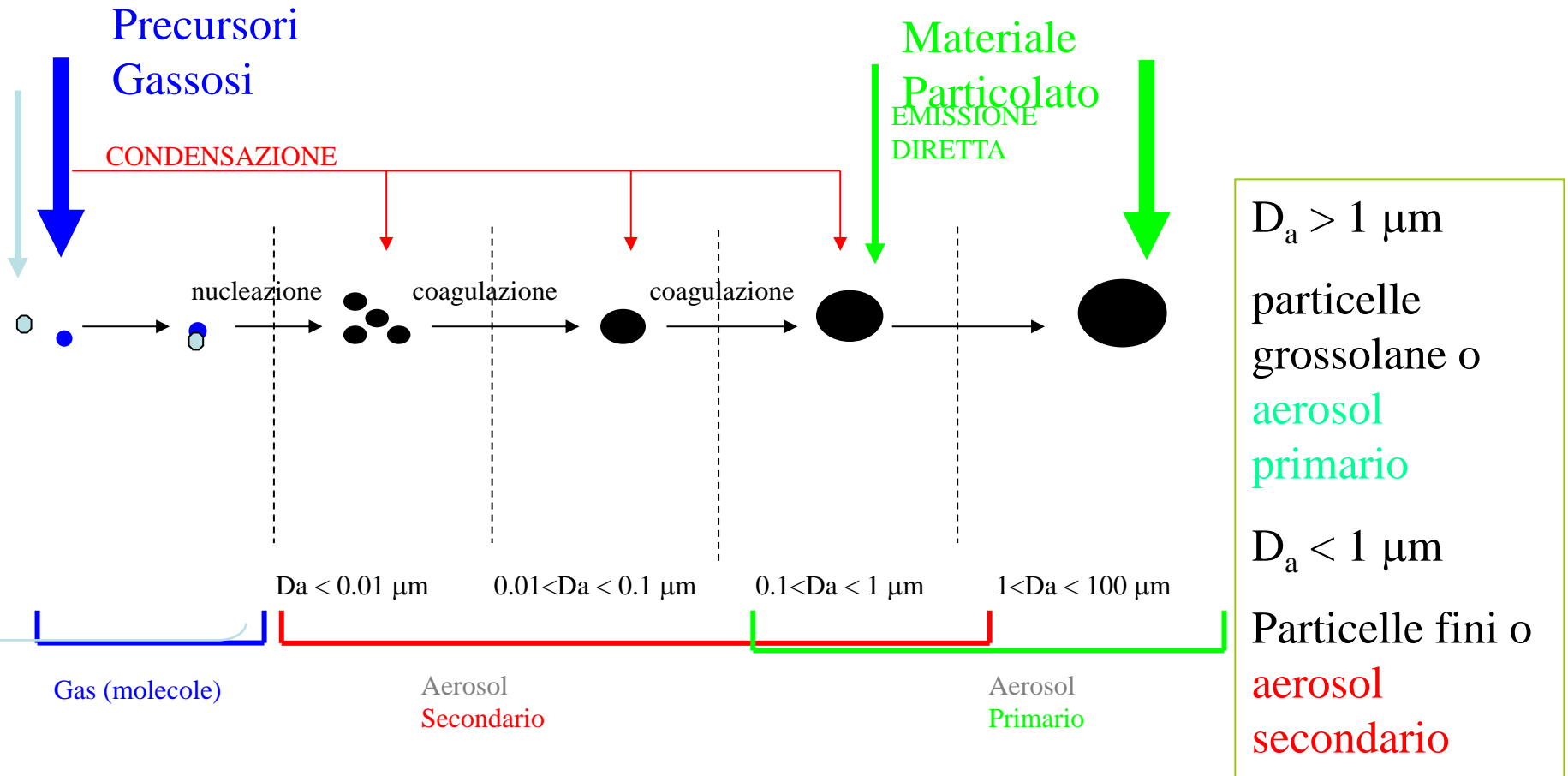
Grossolane



1 10 100 1000 10000

Diametro delle particelle nm

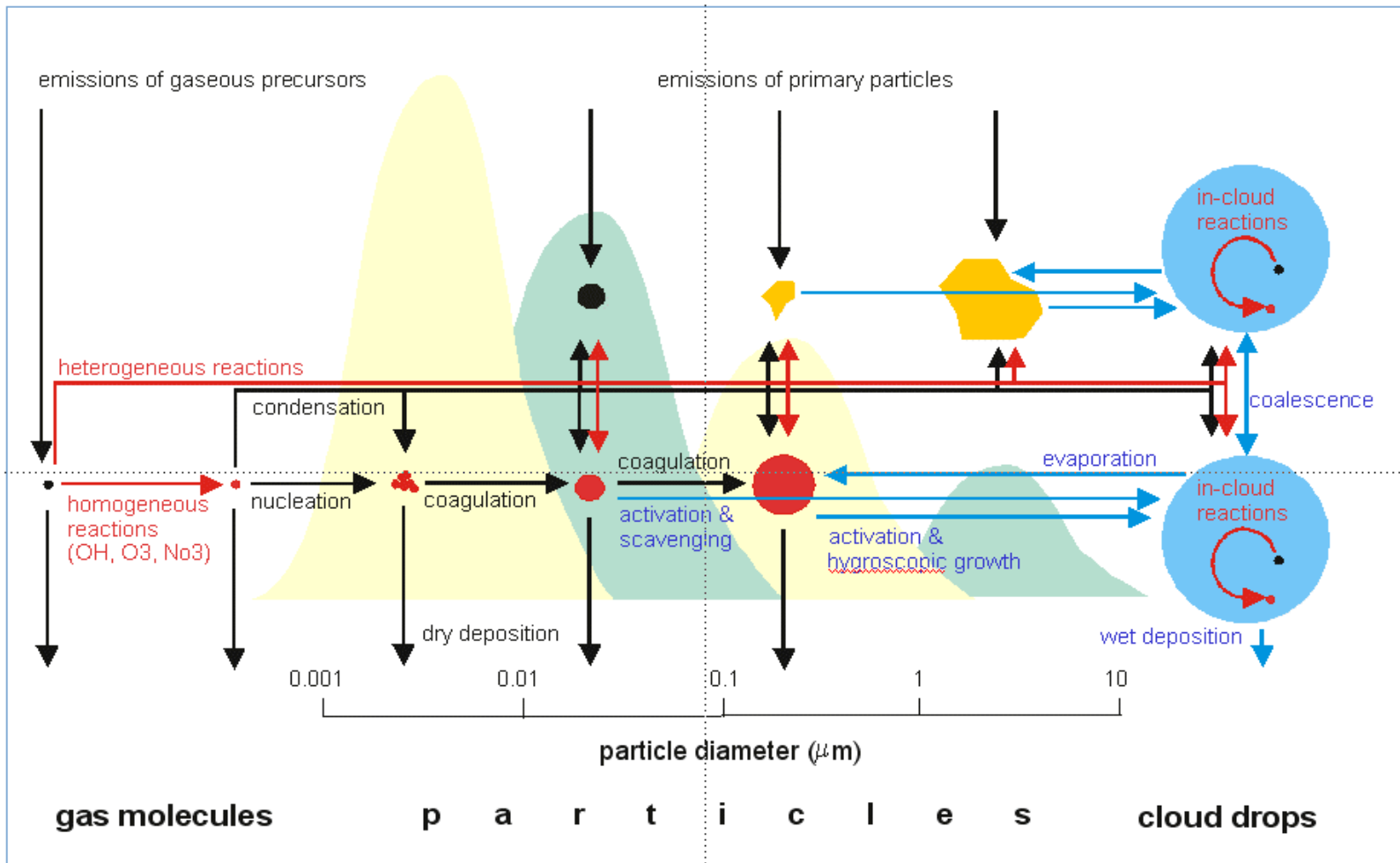
Distribuzione dimensionale del PM e sorgente



Prima di essere rimosse, per deposizione secca o umida, le particelle subiscono fenomeni di condensazione/evaporazione, coagulazione (per collisione tra due particelle), reazioni chimiche, attivazione (per condensazione del vapor acqueo a formare goccioline).....

Processi microfisici

Possono influenzare la distribuzione dimensionale e la composizione chimica dell'aerosol atmosferico



Lo schema mette in risalto l'ampiezza degli intervalli dimensionali che sono interessati nella formazione ed evoluzione di particelle di aerosol, e come gli aerosol partecipano nei processi chimici atmosferici attraverso reazioni omogenee, eterogenee e all'interno delle nubi



FORMAZIONE CONTINUA

“Le emissioni da fonti mobili e il loro abbattimento”

Venerdì 23 MARZO 2018 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e
Farmaceutiche- **UNITS- ED C11**

L'evento è valido per l'acquisizione di **3 CFP** per i **CHIMICI**

Argomenti trattati

Il seminario descrive lo sviluppo delle normative e della tecnologia dei motori con relativo impatto sulle Emissioni. L'intervento è focalizzato sulle emissioni generate da fonti mobili e, in particolare da traffico automobilistico e sull'evoluzione delle tecnologie di controllo ed il relativo impatto ambientale.

RELATORE:

Dott. Chim. **JAN KASPAR**

PROGRAMMA

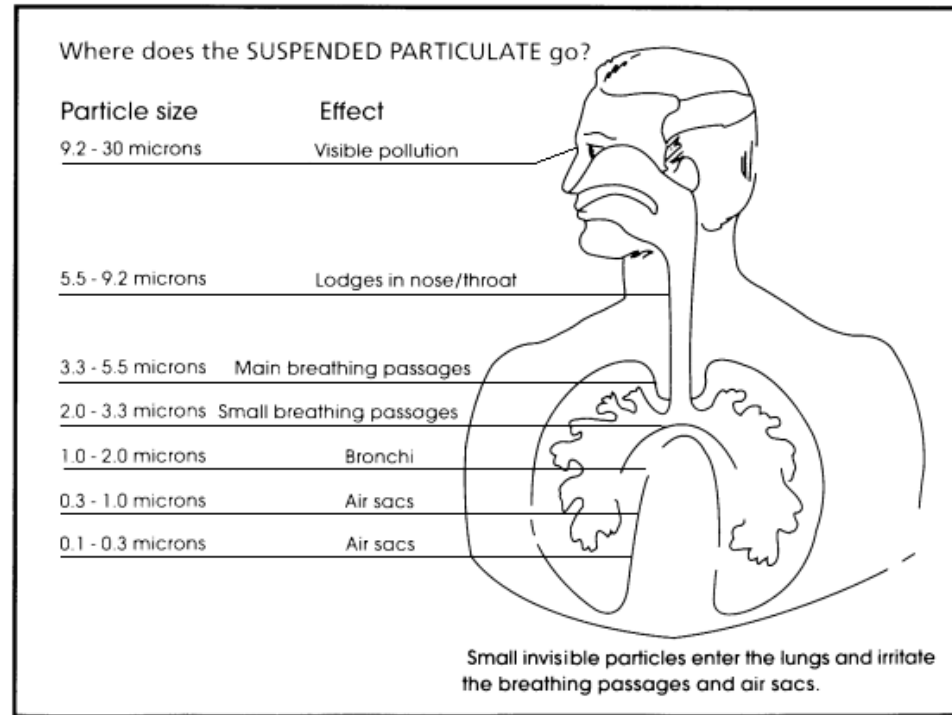
h **14:00-14:15** Registrazione

h **14.15-17:00** Presentazione

Interazione del particolato con l'apparato respiratorio

Il particolato atmosferico interagisce con l'apparato respiratorio in modo differente a seconda delle sue dimensioni.

In particolare, le particelle fini (PM_{10}) possono entrare in contatto con i polmoni, fino ad arrivare ai bronchi e agli alveoli ($PM_{2.5}$, PM_1), coinvolgendo anche l'apparato cardiovascolare.



L'attenzione degli enti di controllo si sta volgendo sempre più verso la determinazione in aria della concentrazione delle polveri più fini.

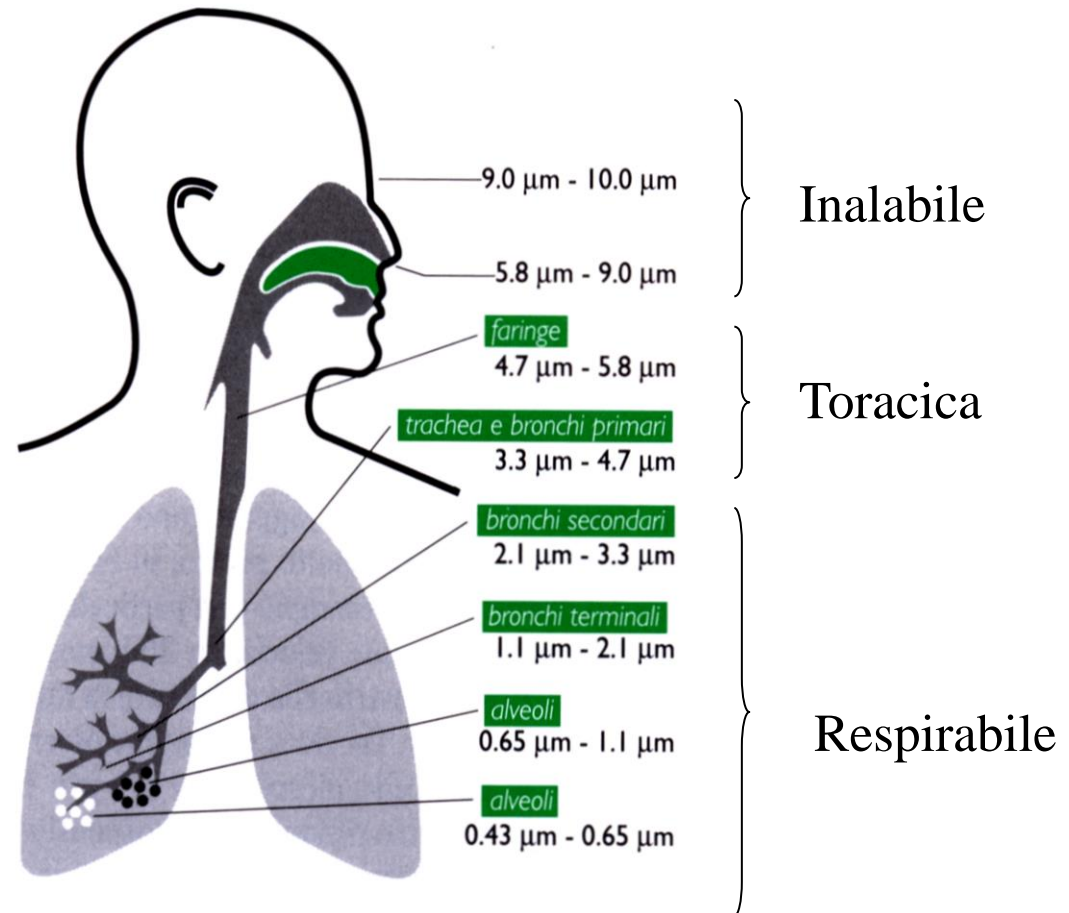
Classificazione Dosimetrica

Interazione del particolato con l'apparato respiratorio

Il particolato atmosferico interagisce con l'apparato respiratorio in modo differente a seconda delle sue dimensioni.

In particolare, le particelle fini (PM_{10}) possono entrare in contatto con i polmoni, fino ad arrivare ai bronchi e agli alveoli ($PM_{2.5}$, PM_1), coinvolgendo anche l'apparato cardiovascolare.

L'attenzione degli enti di controllo si sta volgendo sempre più verso la determinazione in aria della concentrazione delle polveri più fini.



Classificazione dimensionale del particolato

Il parametro principale che governa il comportamento aerodinamico di un aerosol è la **dimensione delle particelle in sospensione**.

La dimensione di una **particella sferica** è rappresentata dal diametro geometrico; nel caso invece di **particelle di forma irregolare**, come quelle di cui è composto il particolato atmosferico, è necessario definire un *diametro equivalente*, cioè il diametro di una sfera che abbia lo stesso comportamento aerodinamico della particella in esame. Si definisce **diametro equivalente di Stokes** il diametro di una particella sferica caratterizzata dalla stessa massa volumica e dalla stessa velocità di sedimentazione della particella in esame. Nel caso di particelle sferiche, il diametro equivalente di Stokes coincide con quello geometrico.

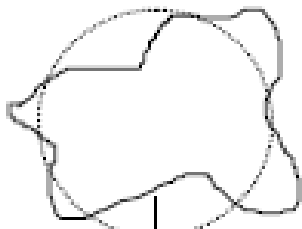
Le particelle che costituiscono il particolato atmosferico sono però di varia natura e caratterizzate da valori diversi di massa volumica; è necessario dunque utilizzare una **grandezza che renda confrontabile il diametro equivalente di particelle con massa volumica differente**. Si definisce diametro aerodinamico d_a di una particella, di forma e massa volumica qualunque, come il diametro di una sfera di massa volumica pari a 1 g/cm³ con la stessa velocità terminale di sedimentazione della particella in esame.

Particelle con forma e dimensioni uguali ma con diversa composizione sono caratterizzate da uno stesso diametro di Stokes ma da un valore diverso del diametro aerodinamico. Il comportamento delle particelle sospese in aria può essere descritto unicamente in funzione del diametro aerodinamico, che per questo motivo rappresenta la grandezza comunemente utilizzata per caratterizzare il particolato.²⁰

Diametro di Stokes ed aerodinamico per una particella di forma irregolare

Physical particle

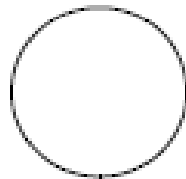
$$d_{vol} = 5.0 \mu\text{m}$$
$$\rho = 4 \text{ g pr. cm}^3$$



$$v_s = 0.22 \text{ cm pr. s}$$

Stokes sphere

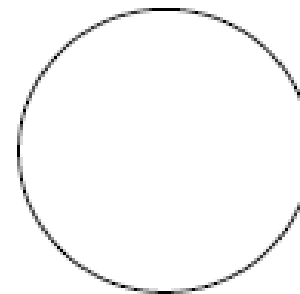
$$d_s = 4.3 \mu\text{m}$$
$$\rho = 4 \text{ g pr. cm}^3$$



$$v_s = 0.22 \text{ cm pr. s}$$

Aerodynamic sphere

$$d_a = 8.6 \mu\text{m}$$
$$\rho = 1 \text{ g pr. cm}^3$$



$$v_s = 0.22 \text{ cm pr. s}$$

Diametro equivalente

Classificazione dimensionale del particolato

Le proprietà, il destino e tutto quanto determina il tempo di residenza in atmosfera e il tasso di deposizione al suolo o nel tratto respiratorio del particolato atmosferico sono funzione delle dimensioni delle particelle che lo costituiscono.

La velocità di deposizione dipende dalle dimensioni e dalla densità delle particelle.

Per particelle sferiche, maggiori approssimativamente di 1 μm di diametro, si definisce :

legge di Stokes

$$v = \frac{2g d^2 (\rho_1 - \rho_2)}{9 \eta}$$

dove: v = velocità di deposizione (cm/s)

g = accelerazione di gravità (cm/s²)

ρ_1 = densità della particella (g/cm³)

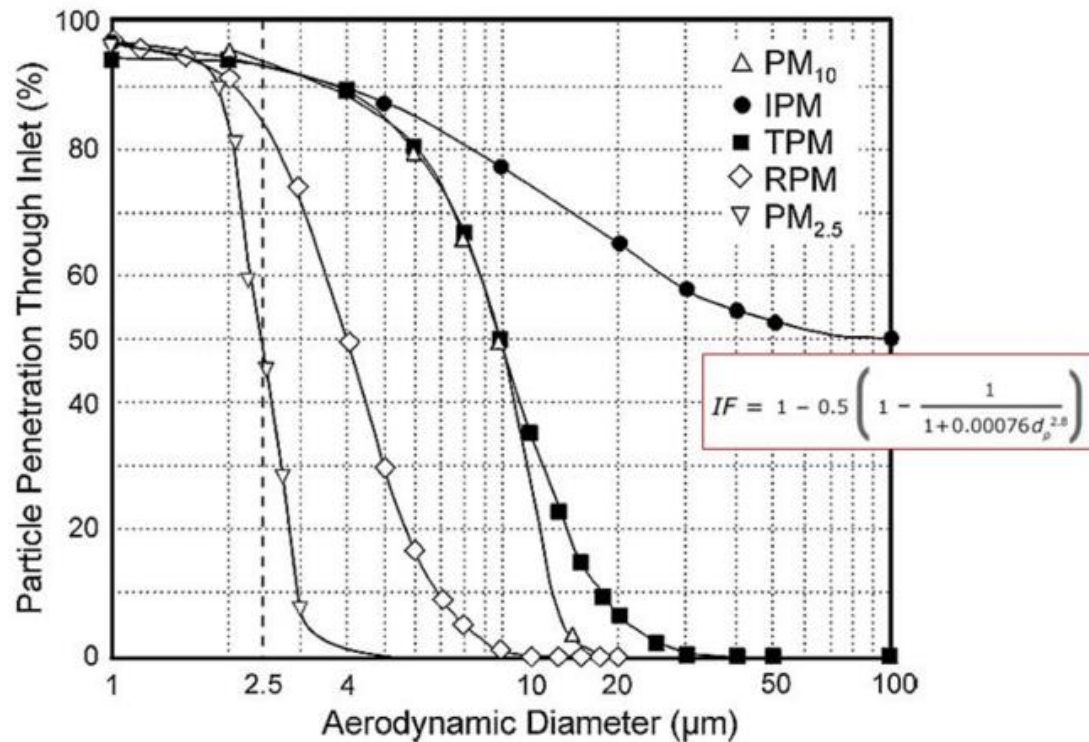
ρ_2 = densità dell'aria (g/cm³)

η = viscosità dell'aria (poise) (g x cm/ sec)

<http://server1.fisica.unige.it/~biologia/RRsedimentazione.pdf>

d = raggio della sfera

Classificazione Cut Point



IPM: Inhalable particle fraction (fraction inhaled through nose and mouth)
TPM: Thoracic particle fraction (fraction passing the larynx)
RPM: Respirable particle fraction (fraction reaching the alveoli)

PM10: operativamente si intende per PM10 la frazione di materiale particolato prelevata dall'atmosfera mediante un sistema di separazione a impatto inerziale la cui efficienza di campionamento, per una particella con diametro aerodinamico di 10 µm, risulti pari al 50%. Il metodo di riferimento definisce l'insieme delle specifiche costruttive e operative dei sistemi di campionamento della frazione PM10 e i protocolli della fase di misura di massa del materiale particellare. *EN 12341: 2014*

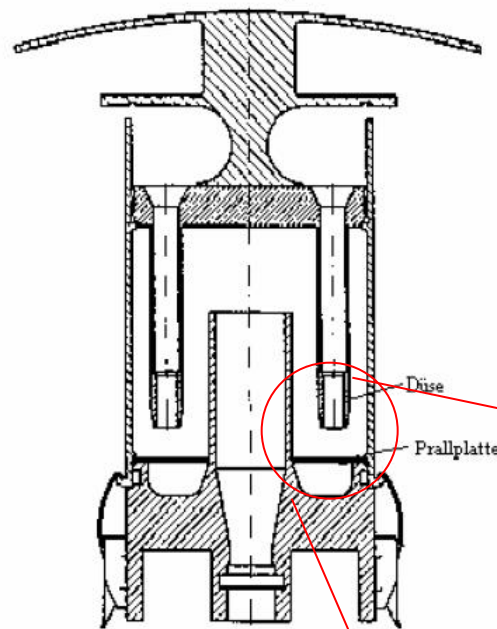
Misure di PM₁₀

Norma tecnica di riferimento: *UNI EN 12341:2014 “Aria ambiente - Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM₁₀ o PM_{2,5}”.*

Principio di misura: gravimetria, assorbimento radiazione β

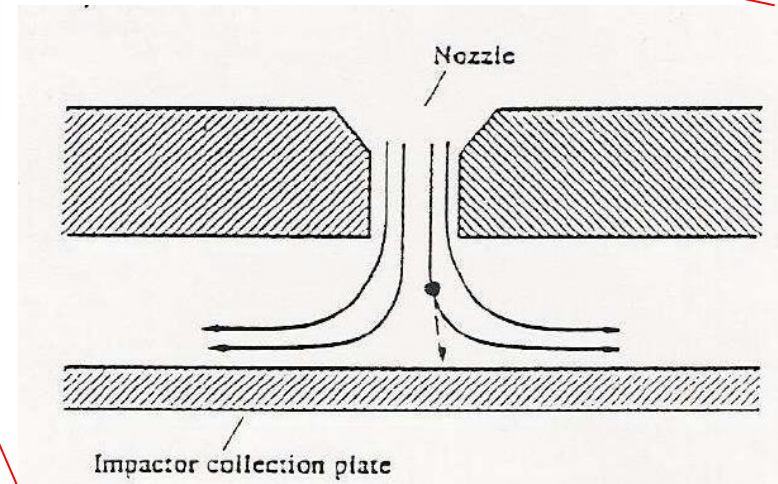
Modalità di funzionamento: il metodo di riferimento per la determinazione del materiale particolato PM₁₀ si basa sulla raccolta della “frazione PM₁₀” su apposito filtro e successiva determinazione della sua massa per via gravimetrica, in laboratorio, dopo che è avvenuto il condizionamento del filtro in condizioni controllate di temperatura ($20^{\circ}\text{C} \pm 1$) e di umidità ($50 \pm 5\%$). Oltre al metodo di riferimento, ci sono i metodi equivalenti per la misura del PM₁₀ (ad esempio strumentazione automatica che sfrutta il principio dell’assorbimento della radiazione β da parte della polvere campionata). La determinazione del particolato fine in atmosfera (PM₁₀) viene eseguito mediante diversi tipi di strumenti, campionatori e analizzatori.

Testa per il prelievo di PM10 EN 12341 (portata 2,3 m³/h)



Impattatore monostadio

Importante : mantenere costante
il flusso



Campionatori di PM₁₀

Questi strumenti sono costituiti da una pompa che aspira l'aria ambiente attraverso una testa di prelievo, la cui geometria è stata normata a livello internazionale ed è in grado di selezionare polveri con diametro aerodinamico inferiore ai 10 µm con una efficienza del 50%. La componente del particolato selezionata dalla testa viene quindi fatta passare attraverso una membrana filtrante di opportuna porosità e costituita da diversi materiali (quarzo, fibra di vetro, teflon, esteri di cellulosa, ecc.) dipendentemente dal tipo di analisi richiesta sul filtro. La membrana viene poi pesata in laboratorio e per differenza con la tara (filtro bianco) si ha la massa del particolato..

Il campionatore contiene anche un contatore volumetrico in grado di registrare il volume di aria aspirata, corretto in modo continuo mediante vari sensori di temperatura e pressione interni ed esterni, per ricondurlo alle condizioni ambientali. Dalla conoscenza quindi del volume di aria campionata e della massa del particolato si calcola la concentrazione di PM₁₀ in µg/m₃.

Analizzatori di PM₁₀

Questi strumenti, analogamente ai campionatori, registrano un volume di aria passato attraverso una membrana filtrante. Sono però anche in grado di determinare la massa del particolato, sfruttando il principio dell'attenuazione dei raggi beta emessi da una piccola sorgente radioattiva. Questi analizzatori possono avere un sistema di campionamento basato su filtri singoli (come i campionatori) oppure avere un nastro che scorre ad intervalli di tempo selezionabili e regolari, sui cui "tratti" viene depositato il particolato. Unendo i dati di volume e quelli di massa, tali strumenti forniscono direttamente il valore di concentrazione di PM₁₀

2 x Hydra dual sampler di FAI Instruments
PM₁₀ & PM_{2.5} (o 2 x PM₁₀)

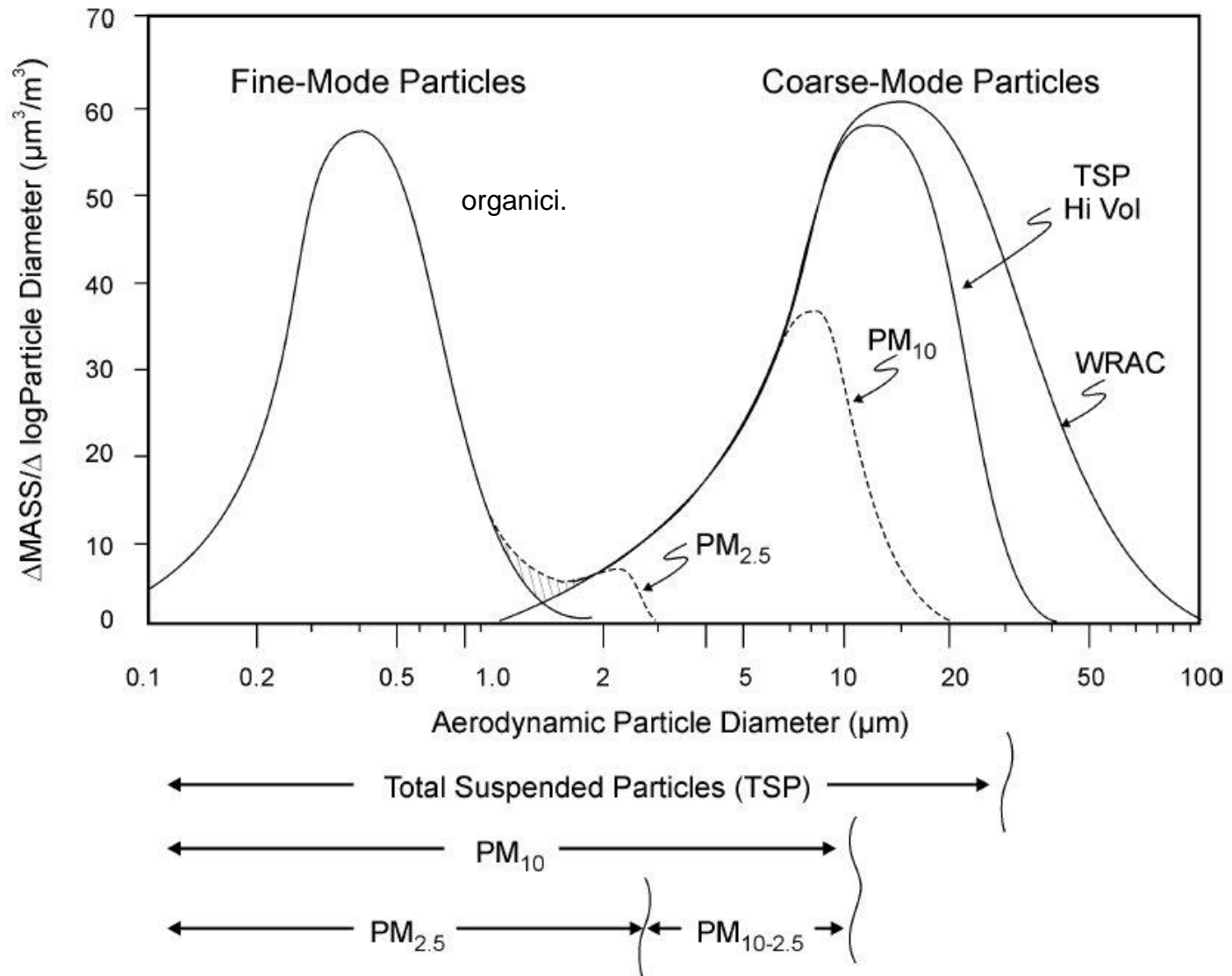
Il campionamento del particolato atmosferico

2 x Echo HiVol di TCR Tecora
con Testa Digital PM₁₀



2x Echo PUF di TCR Tecora
(su PTS, ISO 12884:2000)

Distribuzione di massa delle particelle



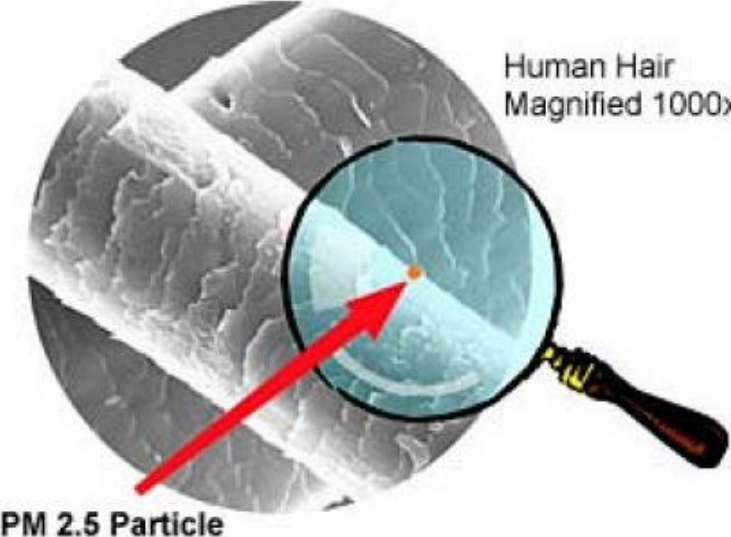
Particolato atmosferico



PM10

Size of PM_{2.5} Particle Compared to a Human Hair

PM2.5





No Smog attacca su Aia e Ferriera

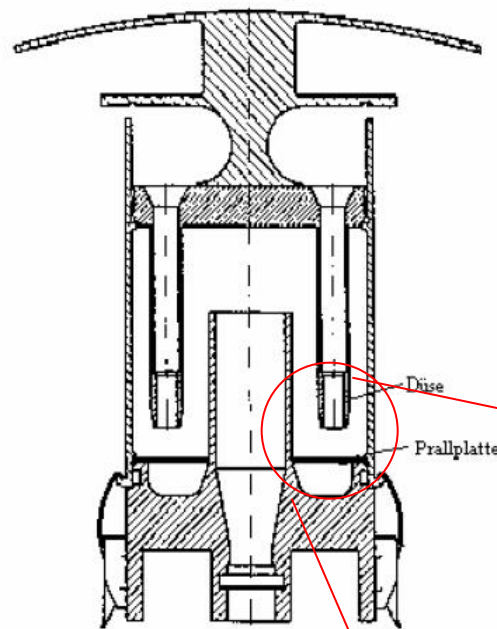
L'accusa dall'associazione: «Muro burocratico della Regione». Nuovo esposto

26 marzo 2017



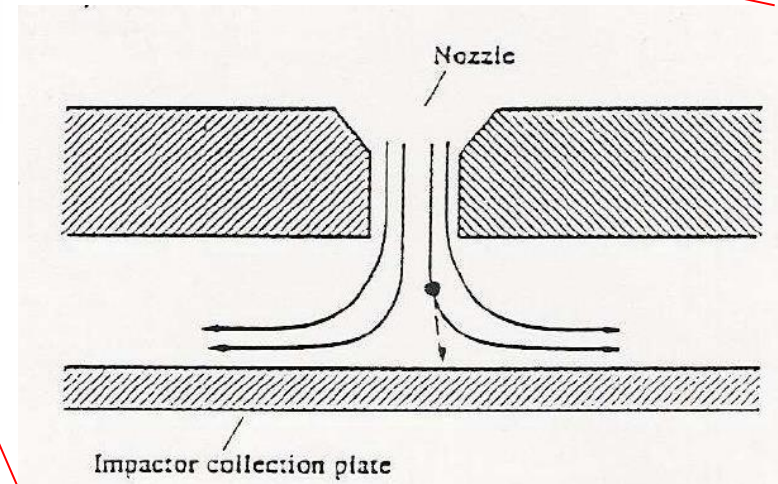
...Lo scorso venerdì inoltre, è stato annunciato, No smog ha presentato un altro esposto alla Polizia giudiziaria per «**polveri sempre più sottili**». Durante l'assemblea sono state proiettate anche alcune immagini immortalate dai cittadini residenti in varie giornate e orari, «in cui - è la denuncia - si vede chiaramente la presenza di copiose emissioni non convogliate che escono da più siti all'interno dello stabilimento, dirette verso aree abitate». E ancora: «Negli ultimi tempi, a fronte di una diminuzione della ricaduta di polveri grossolane, è aumentata la concentrazione del cancerogeno benzo(a)pirene». ...

Testa per il prelievo di PM10 EN 12341 (portata 2,3 m³/h)



Impattatore monostadio

Importante : mantenere costante il flusso



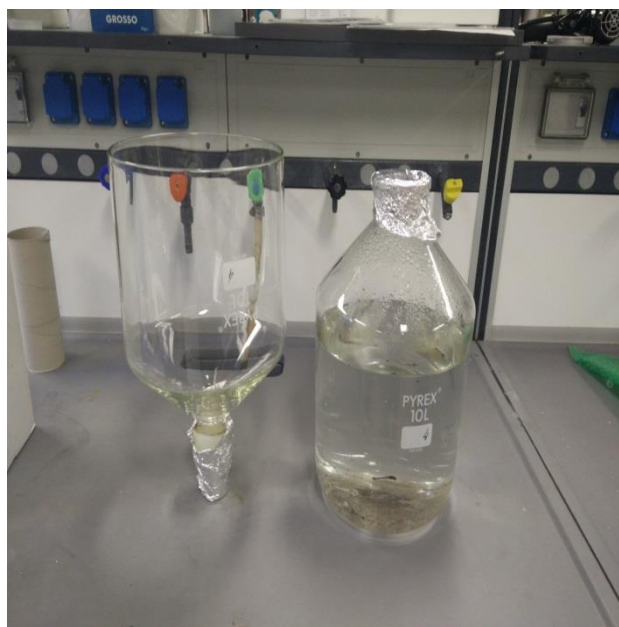
Particelle sedimentabili campionamento

Fase 1



Fase 2

Deposimetri esposti,
mediamente,
per 30 giorni.



Fase 3

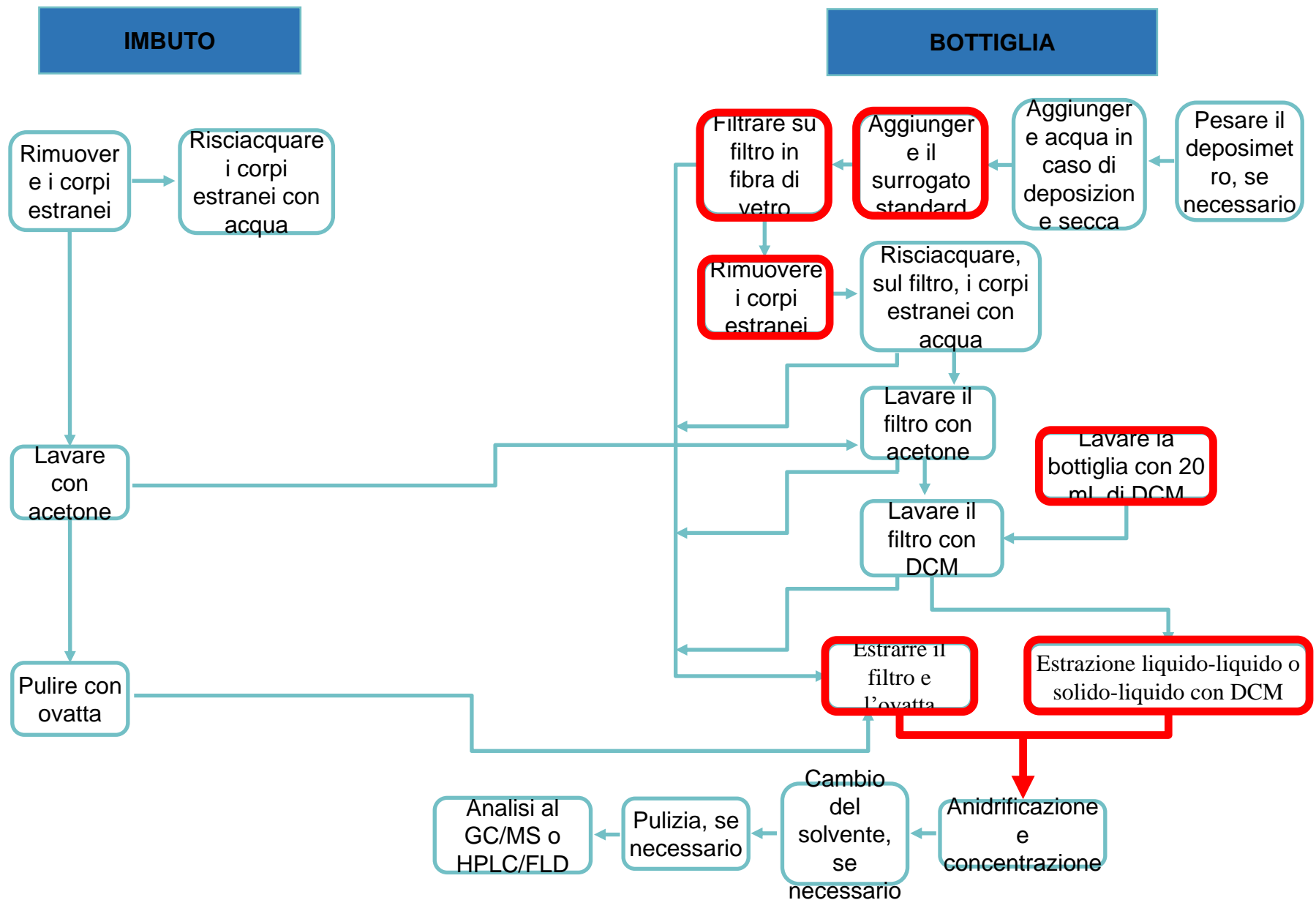
Filtrazione delle deposizioni.
I filtri sono stati
Condizionati in muffola
per 5 ore a 400°C:

Trattamento.

Analisi tramite GC-MS.

Campionatore tipo "Bulk" in vetro pyrex
con diametro 22 cm e capacità 10 litri.

Procedura per analisi IPA prevista dalla Norma UNI EN 15980 del 2011



Interazione del particolato con l'uomo

La valutazione del rischio, indotto dall'inalazione di aria contenente materiale particolato in sospensione, viene condotta utilizzando, come criterio principale, la possibilità di ogni singola particella di raggiungere e depositarsi nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio.

Il danno può essere:

diretto:

inalazione delle
particelle

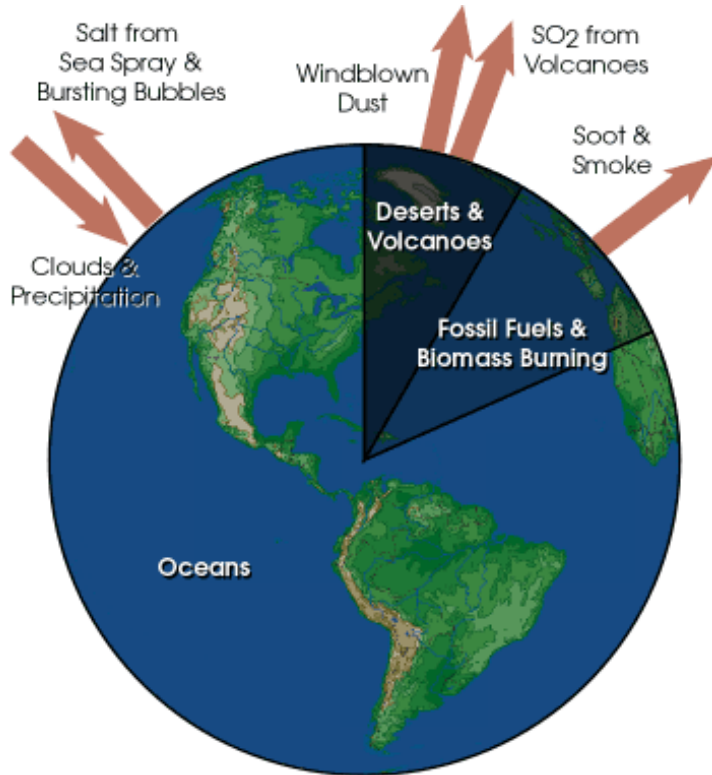
indiretto:

dipende dalla composizione chimica delle particelle (es. presenza di sostanze nocive nel particolato, veicolate all'interno dell'organismo).

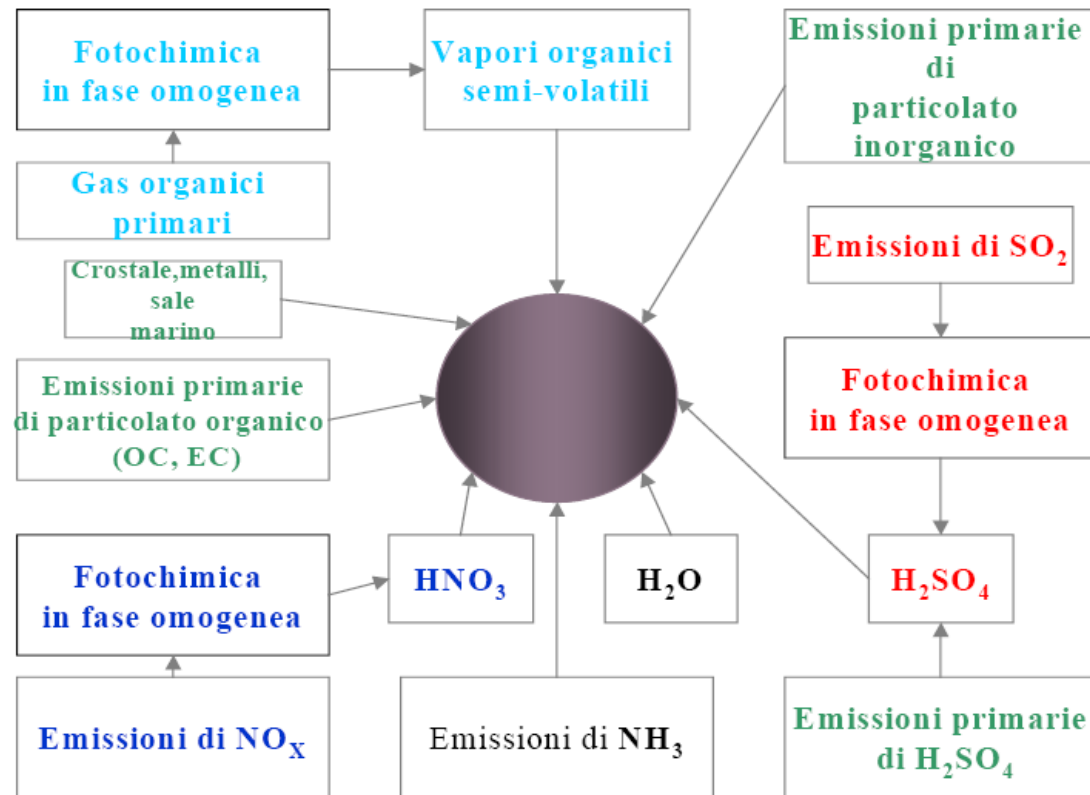
RISCHIO PER LA SALUTE LEGATO AD EPISODI DI INQUINAMENTO ACUTI (esposizione ad elevate concentrazioni per un breve periodo) E CRONICI (sul lungo periodo)

Composizione chimica

La composizione chimica è funzione delle sorgenti e quindi delle dimensioni del particolato.



<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols>



Composizione chimica

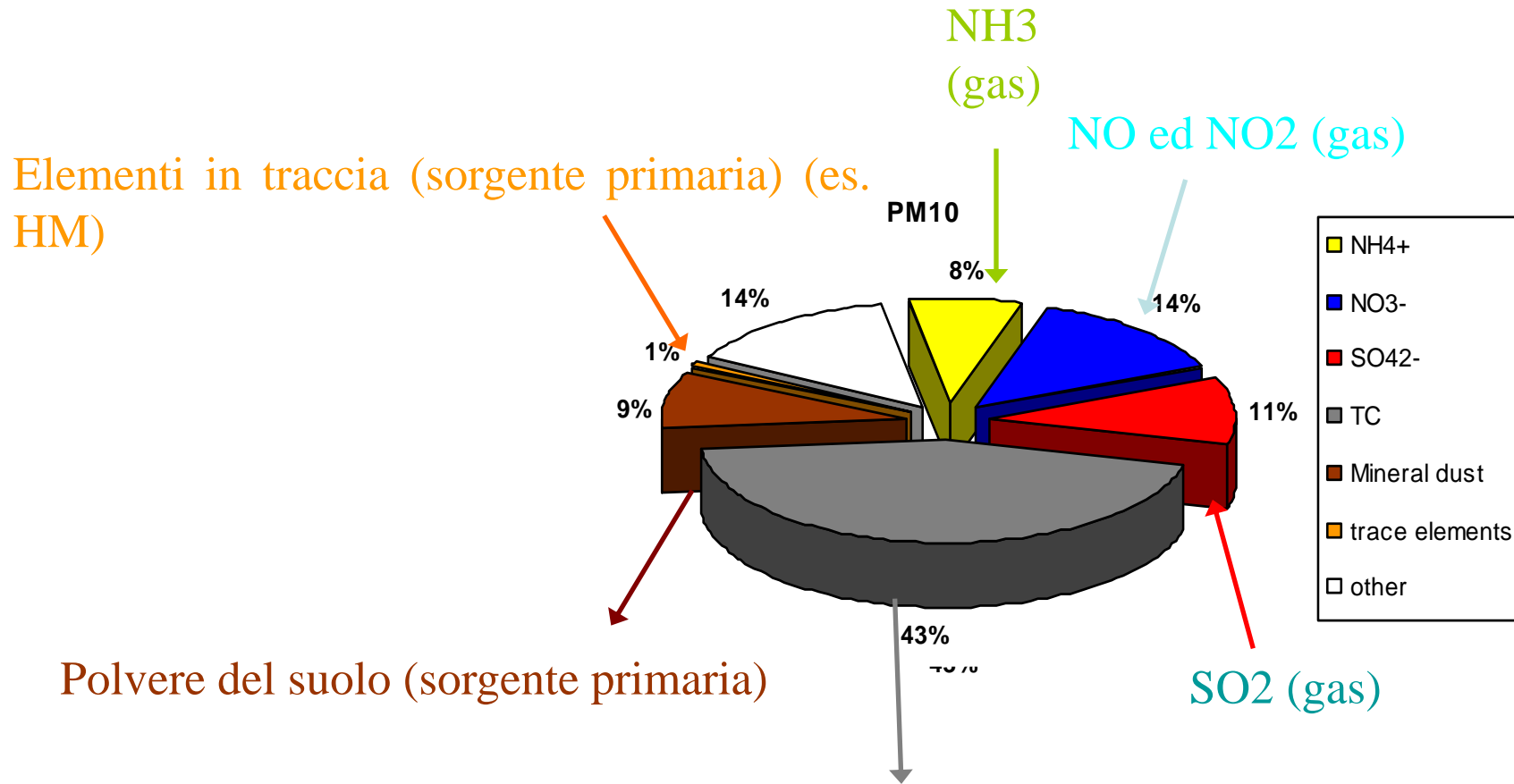
La composizione media del particolato varia con la dimensione delle particelle, la stagione e la collocazione geografica.

Le particelle grossolane sono costituite da polveri risospese da suoli, strade ecc., ceneri volanti, ossidi di elementi cristallini, spray marini, frammenti animali e vegetali ecc.

Derivano perlopiù da solidi e liquidi attraverso processi meccanici come erosione, attriti, urti, abrasione tra superfici, evaporazione di spray. NaCl, Silicati sono tra i composti più abbondanti.

Il particolato fine ($PM_{2.5}$) è costituito generalmente da prodotti dei processi di combustione o particolato secondario. Quindi sono costituiti principalmente di solfati, nitrati, composti organici, carbonio elementare (soot), sali di ammonio e metalli in tracce.

PM e COMPOSIZIONE CHIMICA



Composti carboniosi = carbonio elementare + composti organici

Circa il 60% della frazione di carbonio organico è ancora chimicamente non caratterizzata.