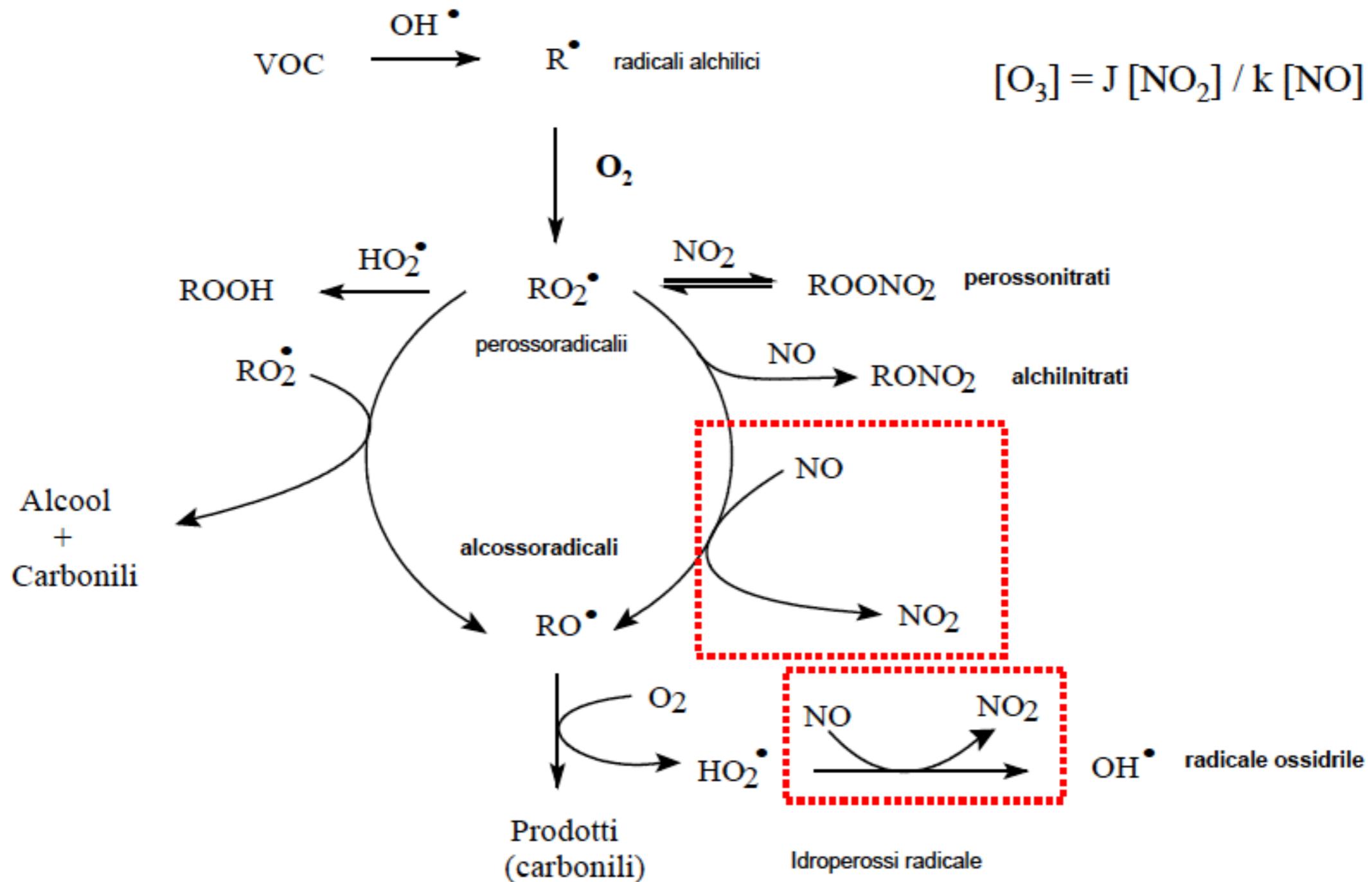
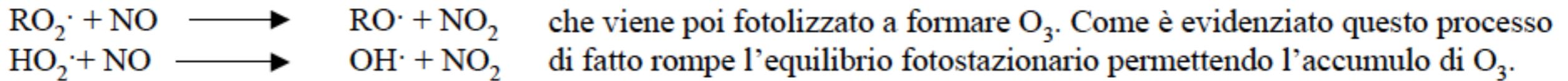


La presenza in troposfera di VOC che subiscono processi di fotossidazione (con un attacco iniziale essenzialmente legato al radicale ossidrile, OH<sup>•</sup>) porta alla formazione di perossiradicali HO<sub>2</sub><sup>•</sup> e RO<sub>2</sub><sup>•</sup>; questi competono efficacemente con l'ozono nel riossidare l'NO a NO<sub>2</sub> (la minor concentrazione è compensata da valori più elevati delle costanti di velocità di reazione):



## Fonti primarie e secondarie

**Fonti secondarie.** I composti carbonilici presenti in atmosfera derivano per la reattività del radicale ossidrile con alcani, alcheni, composti aromatici, ecc.

### Fonti primarie.

#### *Attività naturali*

Tra le sorgenti naturali vi sono da annoverare l'attività dei vulcani, l'evaporazione degli oceani, l'erosione del vento e soprattutto i processi biologici in generale. Questo tipo di sorgenti sono responsabili del rumore di fondo, soprattutto imputabile a formaldeide, sempre presenti anche in zone remote e sicuramente incontaminate.

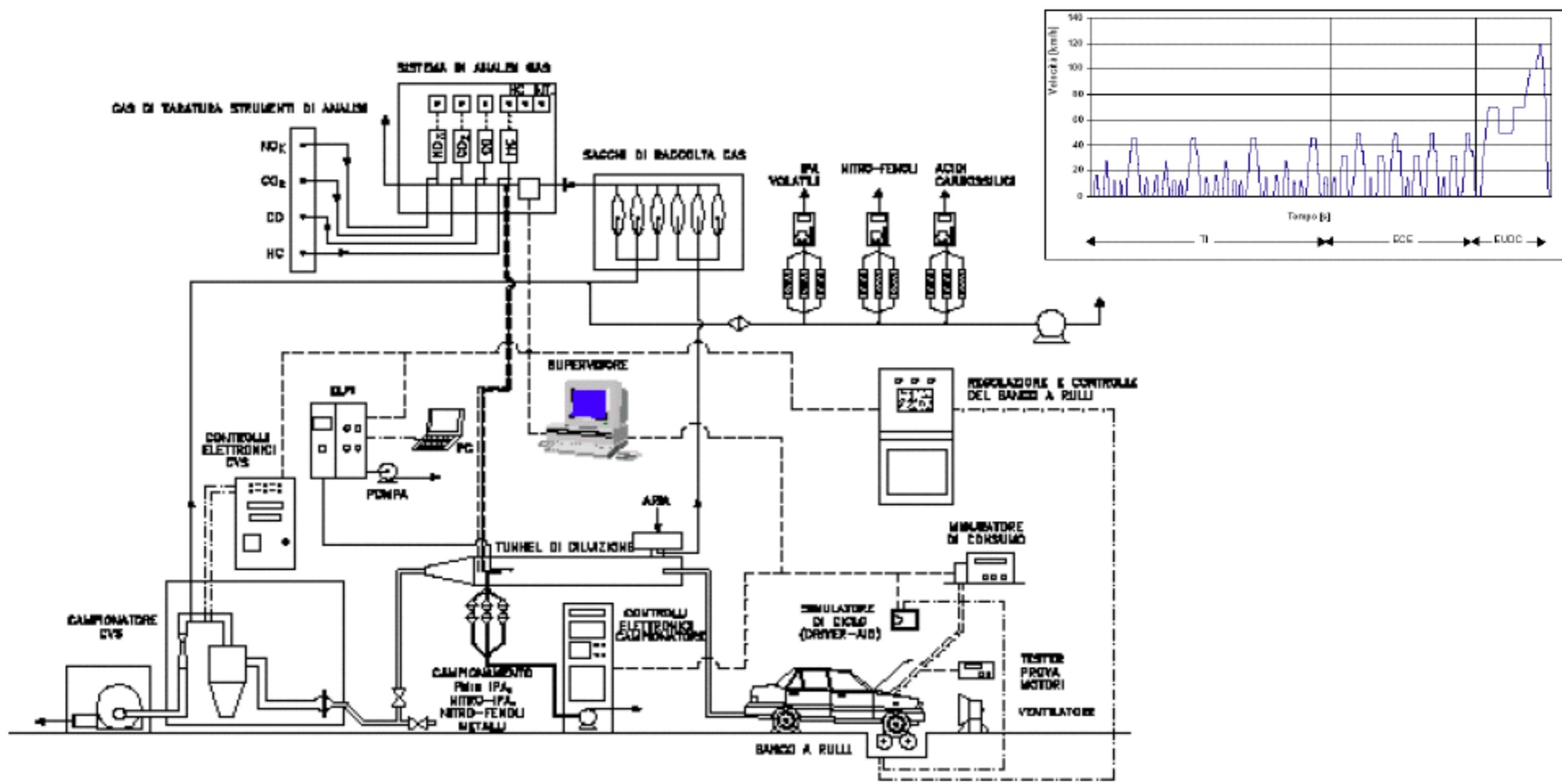
Data	Località	Conc. $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1975	Oceano Pacifico	0,2-0,8
1979	Atollo Enewatal	0,3-0,6
1983	Whiteface Mnt.	0,8-2,6

Concentrazioni di formaldeide in aree remote

**Fonti antropogeniche** quali la **combustione interna di motori a scoppio** e da **attività industriali**. In particolare la formaldeide è utilizzata per la produzione di polimeri fenolo-formaldeide e urea-formaldeide. Negli ultimi anni l'attenzione si è spostata sull'emissione di sostanze inquinanti dagli autoveicoli.

Qualità e quantità di alcune specie di idrocarburi volatili, aldeidi e idrocarburi policiclici aromatici, sembrano essere influenzate, oltre che da fattori motoristici, anche dalle caratteristiche chimico-fisiche del combustibile.

Un altro importante fattore che influisce sensibilmente sulle emissioni degli autoveicoli è costituito dalle condizioni di traffico autoveicolare, ossia dalle condizioni di esercizio dei mezzi di trasporto. Le esperienze condotte in alcuni centri di ricerca hanno permesso di effettuare alcune valutazioni sulle emissioni, attraverso la riproduzione in laboratorio delle condizioni reali di funzionamento di un veicolo nel traffico di alcune tipiche città europee.



Composti carbonilici in atmosfera urbana. Milano, primavera 1999 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

	Form- Aldeide	Acet- aldeide	Acetone	Propanale	2-Butanone + Butanale	Benz- aldeide
Valore medio	6.1	11.8	17.3	1.2	1.9	0.1
Valore massimo	44.6	113.7	153.1	22.8	37.7	12.9

La fotolisi è un'importante via di rimozione dei composti carbonilici dall'atmosfera, poiché assorbono luce da 200 nm a 400 nm.

Reazioni con  $O_3$  dei composti carbonilici saturi non sono state osservate e pertanto non risultano importanti nella chimica troposferica.

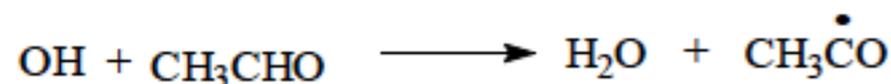
Reazioni tra i composti carbonilici ed il radicale nitrato ( $NO_3$ ) avvengono con costanti di velocità (a temperatura ambiente) dell'ordine di  $10^{-15} - 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , indicando una bassa reattività (tempo di vita è dell'ordine di 15-80 giorni) e conseguentemente un basso significato nella reattività chimica troposferica.

Le reazioni tra il radicale ossidrile (OH) e i composti carbonilici avvengono con costanti di velocità (a temperatura ambiente) dell'ordine  $10^{-11} - 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$  con tempi di vita di qualche ora o qualche giorno.

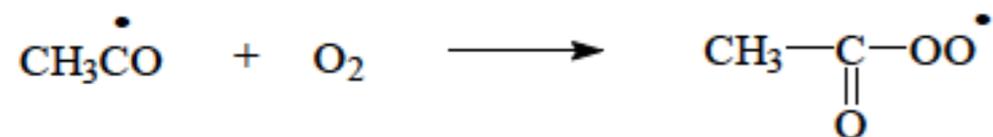
Se compariamo le reazioni di fotolisi con quella del radicale ossidrile, notiamo che **la fotolisi è la reazione più importante per formaldeide e acetone** mentre la **reazione con il radicale ossidrile è dominante per gli altri composti carbonilici**.

Tempi di vita medio di composti carbonilici con  $O_3$ , radicale OH, radicale  $NO_3$ .

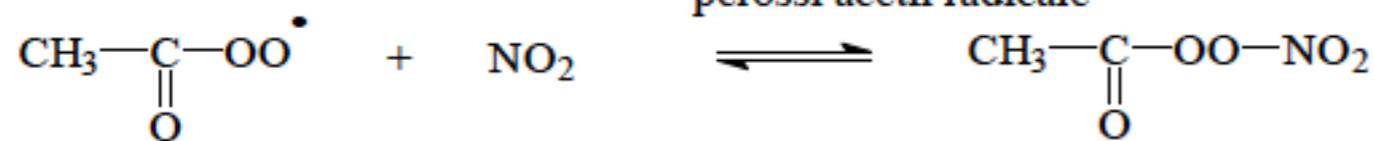
Carbonile	Tempo di vita medio per la reazione con			
	OH	$NO_3$	$O_3$	hv
Formaldeide	1.5 giorni	80 giorni	> 4.5 anni	4 ore
Acetaldeide	11 ore	17 giorni	> 4.5 anni	5 giorni
Acetone	63 giorni		> 4.5 anni	15 giorni
2-butanone	12 giorni		> 4.5 anni	



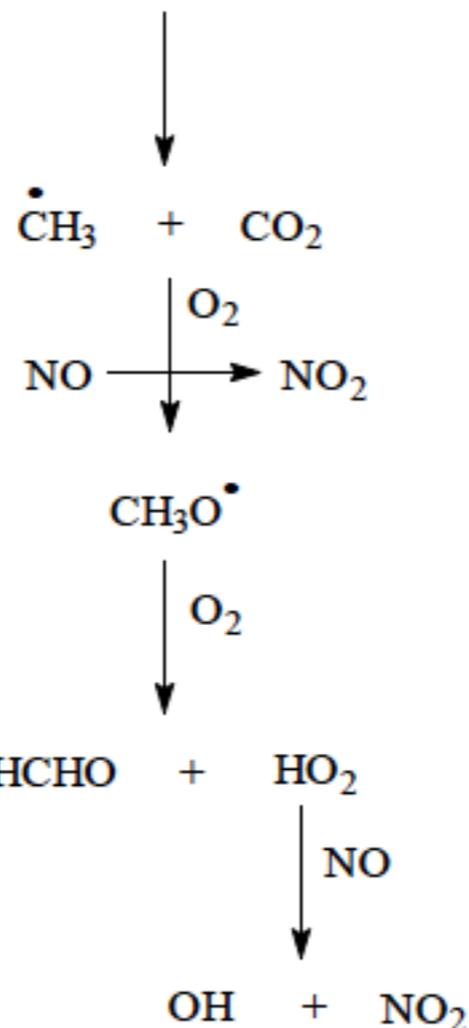
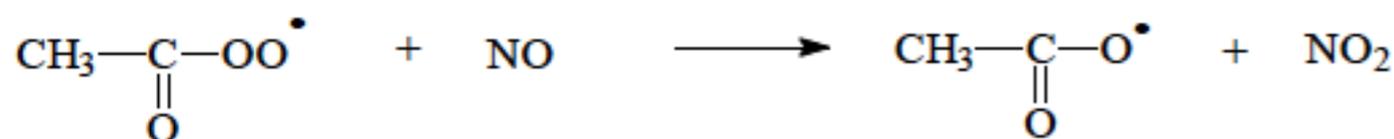
radicale acilico



perossi acetil radicale



**perossi acetil nitrato (PAN)**



In atmosfera urbana le concentrazioni di NOx sono generalmente alte per cui la reazione tra i perossi radicali ( sia i radicali perossilchilici RCOO· che il radicale idroperossile HO<sub>2</sub>· ) ed NO e NO<sub>2</sub> sono importanti.

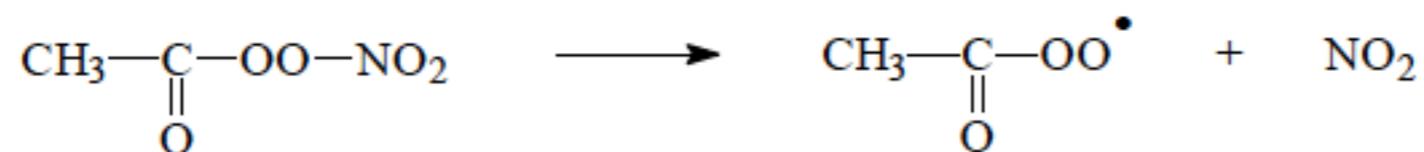
La reazione tra il radicale ossidrile e l'acetaldeide procede attraverso la formazione del radicale acilico [CH<sub>3</sub>C·O] che reagendo successivamente con ossigeno porta alla formazione del perossi acetil radicale [CH<sub>3</sub>(CO)OO·] che reagisce a sua volta con NO<sub>2</sub> portando alla formazione del perossi acetil nitrato [CH<sub>3</sub>(CO)OONO<sub>2</sub>] **(PAN) che risulta essere un NOy**.

PAN è fitotossico ed è stato scoperto nel 1969 nell'area di Los Angeles.

**Il PAN reagisce:**

a dare formaldeide ed il radicale idroperossile

**per decomposizione termica a dare acetil perossi radicale ed NO<sub>2</sub>.**



**Il PAN non viene fotolizzato in troposfera e la reazione con il radicale ossidrile è lenta, si può calcolare che il tempo di vita del PAN è di circa 6 mesi.**

La  $k_{\text{decT}}$  (costante di velocità di decomposizione termica) è:

$$k_{\text{decT}} = 2.5 \times 10^{16} e^{-13500/T} \text{ s}^{-1}$$

pertanto il **tempo di vita del PAN a 298 K è di 30 minuti, mentre a 210 K risulta di circa 10000 anni.**

In conseguenza di ciò il destino del PAN è regolato nella bassa troposfera dalla decomposizione termica, mentre nella alta troposfera, con il diminuire della temperatura diminuisce la velocità di decomposizione termica ed il PAN può essere considerato un composto stabile, il cui tempo di vita è regolato dalla reazione con il radicale ossidrile (circa 6 mesi).

In conseguenza di ciò il PAN può essere trasportato per lunghe distanze nella regione fredda della troposfera (sopra il boundary layer) dal luogo di formazione (area urbana) a zone remote fungendo da trasportatore di NOx e provocando la formazione di ozono in aree remote.

Per questo motivo il PAN viene definito un NOy. Questa è la ragione delle alte concentrazioni di O<sub>3</sub> in zone rurali sottovento a grandi aree urbane, dove la concentrazione di O<sub>3</sub> risulta bassa ma alta la concentrazione di PAN.

Sono state registrate a Varenna, piccolo comune sulle sponde dell'Alto Lario alte concentrazioni di  $O_3$  nei mesi estivi. Molti centri minori della Brianza, sono sottovento all'agglomerato urbano milanese rispetto alle brezze pomeridiane che spirano dalla Val Padana all'Arco Alpino. Qui infatti transitano le masse d'aria in movimento verso nord, in seno alle quali le abbondanti quantità di precursori *raccolti* nelle grandi città subiscono quei processi fisico-chimici che portano alla formazione di ozono e di altri fotoossidanti; le minori emissioni di NO che caratterizzano le zone periferiche, e ancora di più le aree rurali, non sono in grado di attaccare efficacemente l' $O_3$ , inoltre il trasporto di composti come il PAN posso rilasciare  $NO_2$  portando alla formazione di alte concentrazioni di  $O_3$ .

Varenna presenta il massimo pomeridiano ritardato di qualche ora rispetto a quelli dei due capoluoghi lariani Corno e Lecco e anche Milano a cui si trova sottovento.

