

Corso di Laurea Magistrale in
“**BIOLOGIA PER LA SOSTENIBILITÀ**”

Anno Accademico 2023-2024



Igiene dell'ambiente e del territorio

Prof.ssa Valeria Di Onofrio

valeria.dionofrio@uniparthenope.it



SIS

Scuola Interdipartimentale
delle **Scienze**, dell'**Ingegneria**
e della **Salute**

DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE (DIST)

DUREZZA TOTALE

Contribuisce a definire lo stato di mineralizzazione dell'acqua, ovvero il contenuto in Sali di metalli alcalino-terrosi (in particolare Calcio e Magnesio).

Una durezza eccessiva crea inconvenienti quali:



Unità di misura °F (gradi francesi) $1^{\circ}\text{F} = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$
°T (gradi tedeschi) $1^{\circ}\text{T} = 10 \text{ mg CaO}/\text{L}$
°I (gradi inglesi) $1^{\circ}\text{I} = 1 \text{ g CaCO}_3/70 \text{ L}$

DUREZZA TOTALE = durezza temporanea + durezza permanente

DUREZZA TEMPORANEA

La **durezza temporanea** è dovuta al bicarbonato di calcio $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e al bicarbonato di magnesio $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, i quali possono essere eliminati mediante riscaldamento dell'acqua; con questa operazione si ha una perdita di anidride carbonica CO_2 che dà luogo alla formazione di carbonati assai poco solubili che precipitano, dando origine all'**incrostazione**:



DUREZZA PERMANENTE

La **durezza permanente** invece non si elimina con il riscaldamento essendo dovuta agli altri sali di calcio e magnesio, generalmente solfati e cloruri (solfato di magnesio MgSO_4 , solfato di calcio CaSO_4 , cloruro di calcio CaCl_2 , cloruro di magnesio MgCl_2), che restano disciolti in soluzione e per questo non danno problemi di incrostazioni.

METODO COMPLESSOMETRICO

La durezza viene misurata in modo preciso titolando il campione di acqua con una soluzione di acido etilendiamminotetracetico (EDTA) a concentrazione esattamente nota in presenza di nero eriocromo T (NET), un indicatore che forma un complesso di colore rosa con gli ioni di calcio e magnesio.

All'interno di un intervallo di valori di pH ben definito, l'EDTA forma con gli ioni calcio e magnesio un complesso molto stabile, più stabile di quello con il nero eriocromo T. Il pH viene portato al valore ottimale di 10 unità per aggiunta di una soluzione tampone a base di ammoniaca e si inizia ad aggiungere EDTA al campione. Quando tutti gli ioni calcio e magnesio risultano complessati dall'EDTA, il nero eriocromo T vira da rosa a blu scuro. Titolando 100 ml di campione d'acqua utilizzando una soluzione 0,01 M di sale bisodico di EDTA è possibile ricavare direttamente la durezza in gradi °F, sapendo che ogni ml di titolante utilizzato corrisponde a 1 °F.

Lo schema delle reazioni è il seguente



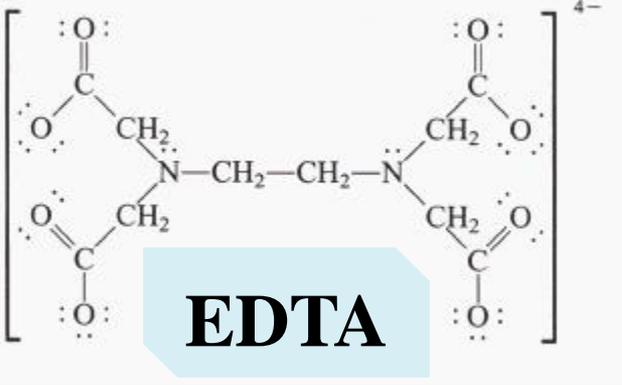
Lo ione magnesio (Mg^{2+}) si comporta allo stesso modo.

È possibile discriminare la **durezza calcica** dalla **durezza magnesiacca**, sottraendo dalla durezza totale la durezza calcica, si ottiene la durezza magnesiacca

Durezza (1)



Nero eriocromo T



pH= 10 con NH₃



Durezza (2)



titolazione



viraggio dell'indicatore

$$\underline{\underline{^\circ F = \text{ml di EDTA } 0,1N * 1.79}}$$



METODO DI MOHR

Metodo di titolazione precipitometrica utilizzato nella titolazione di cloruri e bromuri, e che prevede l'utilizzo dell'**indicatore K_2CrO_4** (cromato di potassio) attraverso la titolazione diretta con il Nitrato d'argento ($AgNO_3$).

Il metodo sfrutta due reazioni, che vedono la formazione di due precipitati, uno analitico ed uno indicatore. Le reazioni sono le seguenti (supponendo di titolare Cl^-):



Si inizia la titolazione aggiungendo $AgNO_3$ in presenza dell'indicatore; in presenza di Cl^- inizierà a precipitare $AgCl$. Raggiunto il Punto Equivalente, e quindi precipitati tutti gli ioni cloruro, inizierà a formarsi Ag_2CrO_4 , come precipitato rosso-marrone. Questo poiché, essendo esauriti gli ioni Cl^- , Ag^+ si legherà all'indicatore.

Il sale **AgCl si forma prima** di Ag_2CrO_4 (argento cromato) **poiché meno solubile** di quest'ultimo, quindi più stabile.

REQUISITI PER LA RIUSCITA DEL METODO

Innanzitutto il **pH** deve essere controllato, precisamente **neutro o leggermente alcalino (7-9)**. In ambiente acido infatti si formerebbe bicromato, che legandosi con l'argento porterà alla formazione di un sale più solubile dell' $AgCl$ (o $AgBr$).

In ambiente troppo basico invece l'argento può precipitare come idrossido e/o ossido, con precipitato nero.

I Cloruri



metodo di
Mohr

cromato di potassio

Nitrato d'argento



!!! Sono indice di contaminazione organica !!!

Metodo di Mohr



AgCl

precipitato bianco

Ag_2CrO_4

precipitato rosso

LA CONCENTRAZIONE DELLO IONE CLORURO È ESPRESSA DALLA FORMULA:

$$Cl^{-} (mg / L) = \frac{(a - b) \times N \times 35,45 \times 1.000}{V}$$

- a = volume (mL) di soluzione di riferimento di nitrato d'argento usata per titolare il campione;
- b = volume (mL) di soluzione di riferimento di nitrato d'argento usata per titolare il bianco;
- N = normalità della soluzione di riferimento di nitrato d'argento (0,1N)
- V = volume (mL) di campione d'acqua prelevato;
- 35,45 = peso equivalente del cloruro.

CARATTERISTICHE CHIMICHE

- Sostanze indesiderabili: i composti chimici che possono rinvenirsi in molte acque naturali in concentrazioni tali da non dare origine ad alcun effetto di danno.
- Sostanze tossiche: prodotti dotati di provato e consistente potere tossico e talvolta anche mutageno e cancerogeno che non si trovano di solito naturalmente presenti nelle acque nemmeno in tracce.

SOSTANZE INDESIDERABILI

La loro presenza in concentrazioni superiori a quelle normalmente riscontrabili nelle acque naturali può rappresentare una “spia” di un possibile inquinamento

Composti azotati

Fenoli

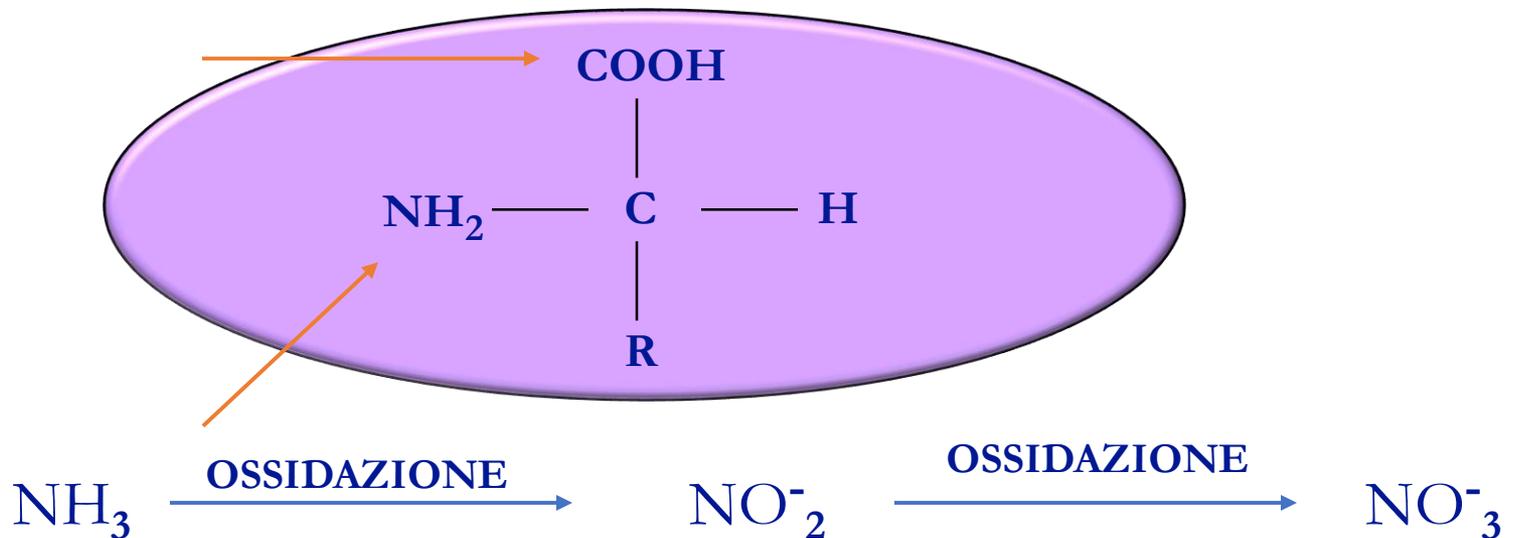
Oli minerali

Fosfati

Tensioattivi

I COMPOSTI AZOTATI

Rappresentano l'espressione di sostanze organiche in decomposizione. Gli aminoacidi possono venire decarbossilati e trasformati in ammine con liberazione di CO_2 , oppure essere desaminati e trasformati in acidi con liberazione di ammoniacca (NH_3)



Per successive ossidazioni dall'ammoniaca si passa ai nitriti sino alla formazione dei nitrati

I COMPOSTI AZOTATI

L'acqua può arricchirsi di nitriti essenzialmente per due motivi:

- li solubilizza dai terreni che attraversa e con essi raccoglie anche parecchie altre sostanze nocive (nitrati, fosfati, pesticidi ecc.)
- l'acqua è ricca di batteri e questi ultimi producono nitriti.

- Hanno effetti vasodilatatori in quanto agiscono direttamente sulla muscolatura liscia dei vasi sanguigni provocando ipotensione e cefalea;
- trasformano l'emoglobina in metaemoglobina, quest'ultima non è in grado di trasportare ossigeno nell'organismo e quindi si ha anossia, cianosi, sintomi di asfissia e collasso;
- in ambiente acido (stomaco e intestino) reagiscono con ammine secondarie e terziarie formando nitrosamine, sostanze cancerogene.

ANALISI DELL'AMMONIACA

Azoto ammoniacale

Il metodo colorimetrico, il più usato, si può eseguire direttamente sul campione quando in esso non c'è interferenze da ioni colorati (ferro ecc.), in questo caso si distilla 500 ml di campione tamponato a pH=7.4 con tampone fosfato, se ne raccolgono 50/100 ml e si determina l' NH_3 con il reattivo di Nessler. La determinazione dell' NH_3 è attendibile solo se eseguita subito dopo il suo prelevamento o addizionando 0,8 ml di H_2SO_4 (acido solforico) per ritardare l'attività biologica e mantenere il bilancio di N_2 .

PRINCIPIO: L' NH_3 forma con il reattivo di Nessler un complesso giallo-bruno. La reazione è molto sensibile (0.1 ppm). Ca e Mg interferiscono per cui vanno eliminati per aggiunta di tartrato di sodio-potassio $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

ANALISI DELL'AMMONIACA

Principio del metodo

Azoto ammoniacale

L'ammoniaca, (libera o idrolizzata) presente reagisce con una soluzione alcalina di iodo-mercurato di potassio (reattivo di Nessler) per formare un complesso colorato secondo la reazione:



L'assorbanza del complesso colorato viene misurata alla lunghezza d'onda di 420 nm.

ANALISI DELL'AMMONIACA

PROCEDIMENTO:

Si preleva 50 ml di campione e si aggiunge 0.5 ml di tartrato, si agita e si aggiunge 2 ml di Nessler agitando. Si legge al colorimetro dopo 20/30' a 420 nm.

50 ml
campione

0.5 ml di
tartrato

2 ml di
Nessler



Confronto retta di
taratura



420 nm

ANALISI DEI NITRITI

Azoto nitroso

Anche in questo caso la determinazione deve essere eseguita al più presto per impedire che i batteri lo trasformino in NH_3 o in NO_3^- .

PRINCIPIO:

La ricerca è basata sulla formazione di un colorante azoico di colore rosso, ottenuto mescolando all'acqua da analizzare il reattivo di Griess formato da una miscela di α -naftilammina (Griess A) ed acido solfanilico (Griess B), in soluzione acida (acido acetico - CH_3COOH). In queste condizioni il nitrito tende a formare acido nitroso (HNO_2), il quale reagendo con l'acido solfanilico produce un sale diazonio (diazotazione). Il sale di diazonio, a sua volta, dà una reazione di copulazione con l' α -naftilammina originando un colorante azoico di colorazione viola che presenta un picco massimo di assorbimento alla lunghezza d'onda di 540 nm. La sensibilità del saggio è di 2ppm. Il risultato viene espresso in mg/L di ione NO_2^- .

ANALISI DEI NITRITI

Azoto nitroso

PROCEDIMENTO

In un matraccio da 50 ml si introduce una aliquota di campione da analizzare, si aggiunge 1 ml di Griess A si agita e si lascia riposare per 5', quindi 1 ml di Griess B + 1 ml di sol. tampone, si agita e si porta a volume. Si legge dopo 30' a 520 nm.

Si fa presente che l' α -Naftilammina è una sostanza cancerogena di conseguenza è opportuno prendere tutte le precauzioni del caso (es. operare necessariamente sotto cappa)



ANALISI DEI NITRATI

Azoto nitrico

Questo metodo può essere applicato solo a campioni che abbiano un contenuto di sostanze organiche molto basso, come le acque potabili. Dopo aver acidificato il campione, si misura l'assorbanza rispettivamente a 220 nm (dove assorbono sia i nitrati che le sostanze organiche) e a 275 nm (dove assorbono solo le sostanze organiche) e poi si calcola l'assorbanza netta:

$$A = A_{220} - 2 * A_{275}$$

Questa relazione, puramente empirica, si basa sul presupposto che l'assorbanza delle sostanze organiche a 220 nm sia il doppio di quella a 275 nm. Tuttavia, se l'assorbanza a 275 nm supera del 10% l'assorbanza a 220 nm, il metodo non può essere usato e fornisce risultati puramente indicativi.

ANALISI DEI NITRATI

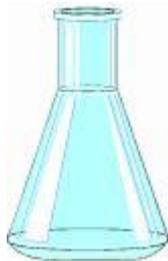
Azoto nitrico

PROCEDIMENTO: Bianco: A 50 ml di acqua dist. aggiungere 1 ml di HCl 1M

ANALISI DEL CAMPIONE: A 50 ml di campione aggiungere 1 ml di HCl agitare e leggere l'assorbanza. Ricavare la concentrazione dalla curva di taratura

50 ml
campione

1 ml di
HCl



Confronto retta
di taratura



220-275 nm

Il **NITRATO** si trova naturalmente nell'ambiente ed è un importante nutriente delle piante. È presente in diverse concentrazioni in tutte le piante ed è parte del ciclo dell'azoto.

Rappresenta lo stato di massima ossidazione dei composti azotati. La presenza dei nitrati nelle acque può avere origine sia naturale che antropica.

Nel primo caso i nitrati derivano dalle rocce e dai minerali con cui l'acqua viene a contatto durante il suo percorso, mentre la presenza di nitrati nelle acque causata da attività umane può essere ricondotta principalmente a due fonti:

- ✓ immissione nel corso d'acqua di liquami domestici o zootecnici: i nitrati costituiscono l'ultima tappa della degradazione di sostanze organiche azotate provenienti da scarichi urbani e da allevamenti. Essi, infatti, si formano dalla completa ossidazione dell'azoto ammoniacale, che viene dapprima trasformato in nitrito ad opera dei batteri del genere *Nitrosomonas* e quindi in nitrato ad opera dei batteri del genere *Nitrobacter*, che con l'ossidazione del nitrito a nitrato completano il processo della nitrificazione.
- ✓ dilavamento di terreni trattati con fertilizzanti azotati: l'azoto è uno dei principali nutrienti utilizzati per favorire la crescita delle piante. Tuttavia, il nitrato è altamente solubile e la quantità in eccesso raggiunge i corpi idrici superficiali attraverso gli scarichi di deflusso dei campi.

Livelli elevati di nitrati e/o di fosfati possono provocare il fenomeno dell'eutrofizzazione.

Il **NITRITO** non è generalmente presente in concentrazioni significative, eccetto che in un ambiente riducente, dal momento che il nitrato rappresenta lo stato di ossidazione più stabile. Esso si può formare dalla riduzione microbica del nitrato ed in vivo dalla riduzione del nitrato ingerito attraverso la dieta. Il nitrito si può anche formare chimicamente nelle tubazioni idriche in acciaio zincato ad opera dei batteri del genere *Nitrosomonas* durante la stagnazione di acque contenenti nitrato e povere di ossigeno.

Poiché i nitriti sono trasformati facilmente e rapidamente in nitrati, la loro presenza in un corso d'acqua, specie se accompagnata dalla presenza dell'ione ammonio, indica un processo ossidativo ancora in atto e quindi un inquinamento organico di origine recente.

FONTI DI CONTAMINAZIONE E VIE DI ESPOSIZIONE PER L'UOMO

Il nitrato può raggiungere sia le acque superficiali che quelle profonde attraverso le acque reflue provenienti da attività agricole (ad es. utilizzo di fertilizzanti) acque di dilavamento di discariche di rifiuti, con reflui di origine umana o animale ed industriale. Alcune acque profonde possono essere contaminate da nitrati come conseguenza della lisciviazione dalla vegetazione naturale. Generalmente la principale fonte di esposizione a nitrati e nitriti avviene attraverso i vegetali ed attraverso la carne presente nella dieta (il nitrito è utilizzato come conservante in numerosi insaccati). In alcuni casi anche l'acqua potabile può contribuire in modo significativo all'esposizione al nitrato ed occasionalmente anche al nitrito.

SOSTANZE TOSSICHE

Queste sostanze dovrebbero essere totalmente assenti nella acque destinate al consumo umano. L'ampia diffusione ambientale di queste sostanze dovuto all'uso massiccio in industria e in agricoltura, rende necessario tollerarne la presenza purché rientri in concentrazioni che limitino il rischio di danno alla salute.

Piombo

Cadmio

Zinco

Cromo

Cianuri

I.P.A.

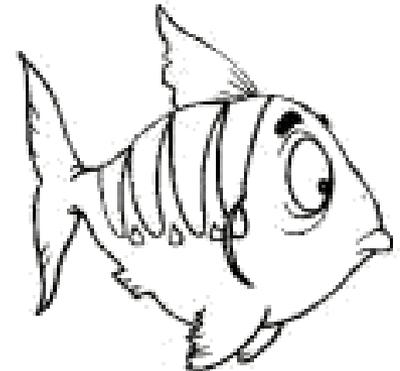
Antiparassitari

SOSTANZE TOSSICHE

Possono compromettere la vita acquatica per lunghi periodi di tempo

Per i pesci i fenoli risultano sempre tossici ma, se superano certe concentrazioni (5 mg/l), si rivelano letali

I cianuri possono risultare letali anche a basse concentrazioni



METALLI PESANTI

si concentrano nei tessuti di fitoplancton, zooplancton e macroinvertebrati, che a loro volta costituiscono l'alimento di avannotti e piccoli pesci, e così via, fino a risalire, nella catena alimentare, ai super predatori, come gli uccelli ittiofagi.

In questi animali si osserva dunque un fenomeno di bioaccumulo di queste sostanze, che a causa delle elevate concentrazioni raggiunte, può generare patologie di vario tipo

Addolcimento delle acque (1)

Metodo della "Calce e soda"

Calce \rightarrow Ca(OH)_2 (idrossido di Ca)

Soda \rightarrow Na_2CO_3 (carbonato di Na)

La calce, stemperata nell'acqua, forma idrato (o idrossido) di calcio, Ca(OH)_2 , che reagisce con il bicarbonato di Ca

- $\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \underline{2\text{CaCO}_3} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mg(HCO}_3)_2 + 2\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \underline{2\text{CaCO}_3} + \text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Il carbonato di sodio immesso nell'acqua insieme alla calce reagisce con il solfato di Ca

- $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \underline{\text{CaCO}_3} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (fortemente solubile, non incrostanti, non considerato dannoso)

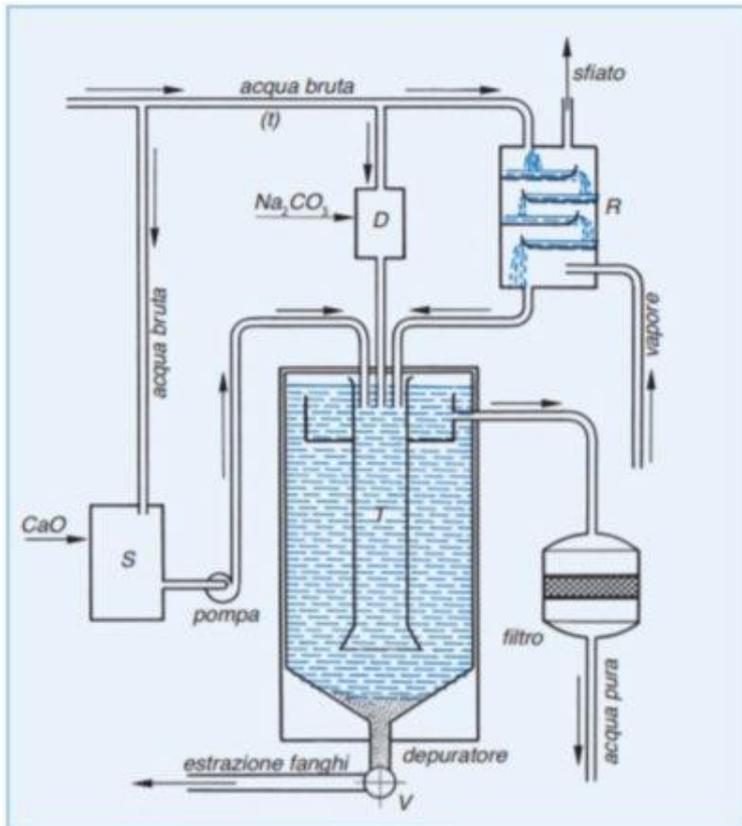
Allo stesso modo si elimina il cloruro di magnesio che reagendo con l'idrossido di calcio:

Precipita

- $\text{MgCl}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \underline{\text{Mg(OH)}_2} + \text{CaCl}_2$ (Cloruro di Ca)
- $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \underline{\text{CaCO}_3} + 2\text{NaCl}$

- Azione sulla durezza temporanea
- Azione sulla durezza legata al Magnesio
- Azione sulla durezza totale

SCHEMA DEPURATORE A CALCE E SODA

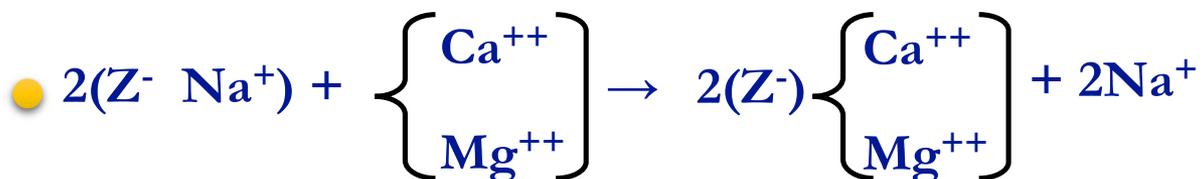


L'acqua proveniente dalla tubazione (t) si suddivide in tre rami; una parte va al saturatore di calce (S) dal quale viene prelevata con una pompa e inviata nel tubo miscelatore (T) contenuto entro il depuratore; un'altra aliquota passando attraverso il dosatore di soda (D) penetra nel tubo miscelatore, e il rimanente passa attraverso un riscaldatore a vapore (R) per essere poi inviata anch'essa al miscelatore. La presenza del riscaldatore permette di accelerare i tempi del processo riducendo la durezza fino a $2 \div 3$ gradi francesi, cosa impossibile nel trattamento a freddo, con il quale non si riesce a scendere al disotto di $5 \div 6$ gradi oltre a impiegare un tempo notevole per lo svolgimento dell'operazione. L'acqua uscente dal tubo di miscelazione (T) risale lentamente nello spazio anulare compreso fra il tubo stesso e le pareti del depuratore abbandonando le sostanze insolubili che si depositano sul fondo da dove vengono estratte mediante l'apertura della valvola (V) di spurgo.

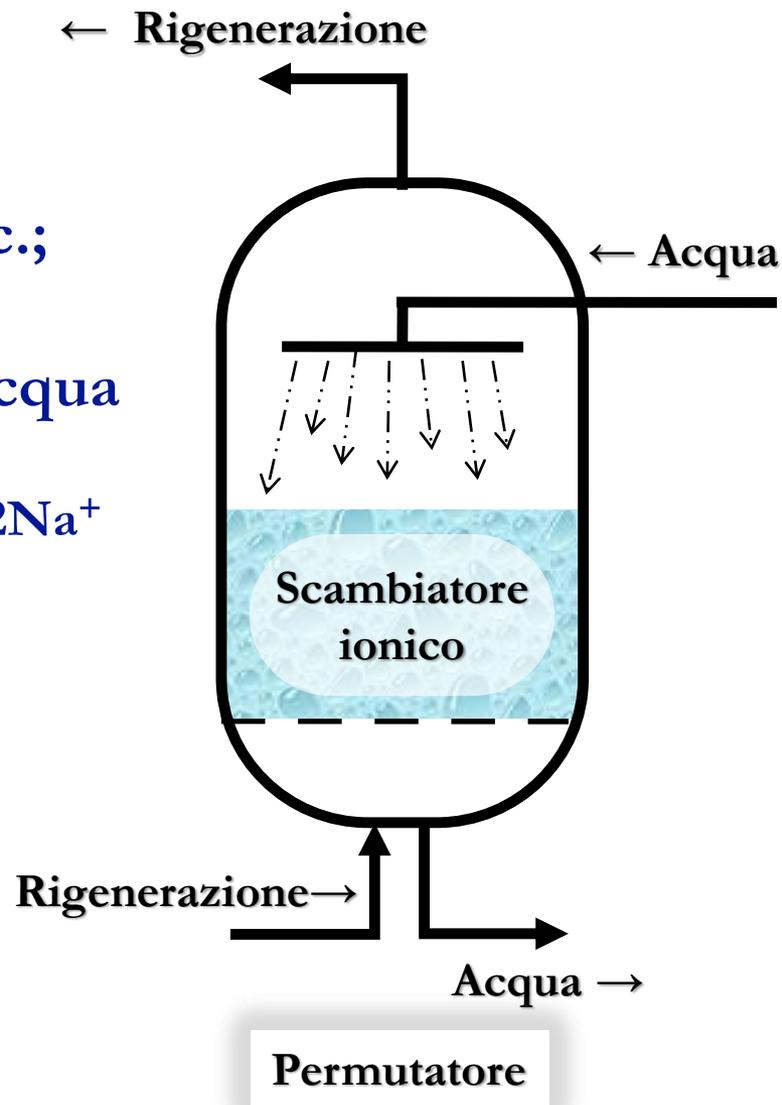
Addolcimento delle acque (2)

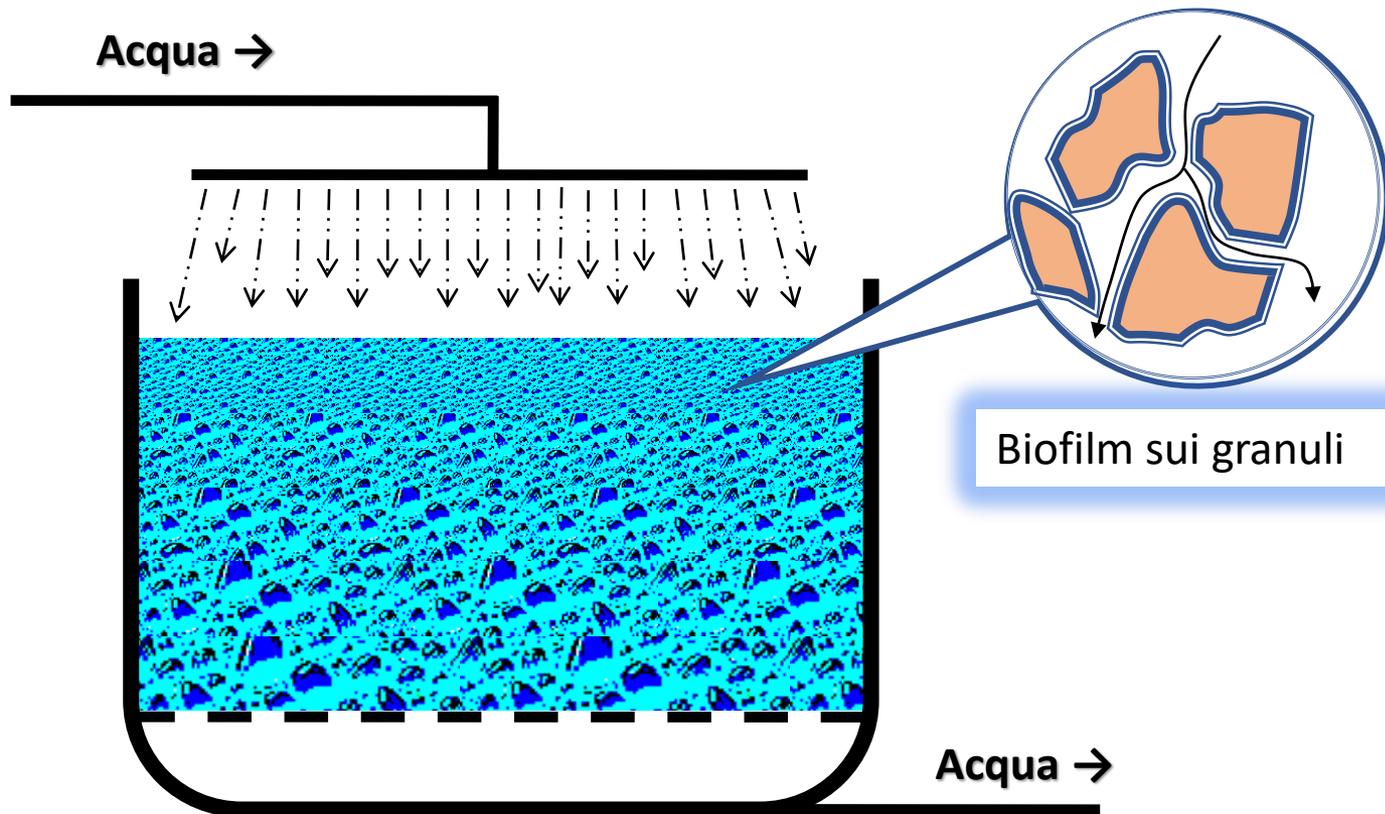
Scambio ionico

Zeoliti (naturali: argille, glauconiti, ecc.; sintetiche: silico-alluminati sodici) scambiano il sodio con Ca e Mg dell'acqua



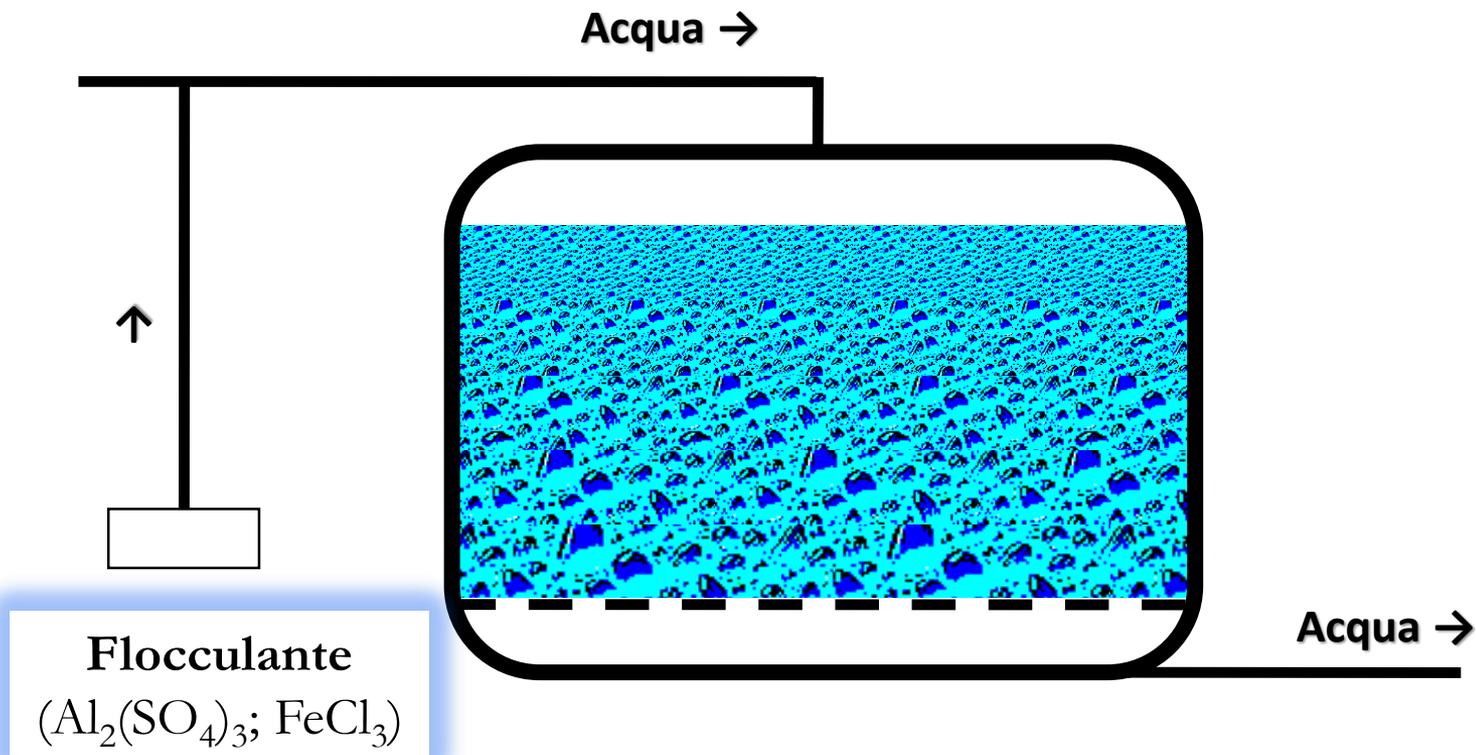
L'acqua, a contatto con le zeoliti, cede Ca e Mg acquistando il sodio, sale che non dà incrostazioni. Le zeoliti esauste vengono rigenerate ponendole in una soluzione di sale da cucina (cloruro di sodio) entro la quale il processo di scambio si inverte; le resine assorbono il sodio cedendo il calcio e il magnesio, così da essere nuovamente in condizione di esplicare azione di depurazione delle acque.





Sistema di filtri a sabbia che permette un'elevata filtrazione, nonché un'ossidazione delle sostanze organiche carboniose e dell'ammoniaca. Entro breve tempo dall'inizio del funzionamento, si forma sulla superficie della sabbia una membrana biologica (costituita da particelle organiche e minerali e da una microflora) la quale, più che esplicare un'attività mineralizzante, migliora la filtrazione.

Filtro lento o Inglese



È un sistema di filtri a sabbia che permette una rapida filtrazione del mezzo liquido. L'operazione di filtrazione è preceduta da processi di precipitazione chimica. L'eccessiva colorazione o torbidità, essendo dovute di solito a particelle colloidali, possono essere corrette con i procedimenti di coagulazione, sedimentazione e filtrazione dell'acqua.

Per la **coagulazione** si procede con l'impiego di sostanze (solfato di alluminio, o Sali di ferro) che hanno la funzione di riunire le minute particelle in fiocchi (flocculazione) che, avendo dimensioni maggiori, sedimentano oppure, se galleggiano, vengono separate per flottazione

Filtro rapido o americano

Filtro lento di Puech – Chabal

Costituito da una serie di bacini in cui sono frazionate le operazioni di filtrazione.

Questo sistema si compone di tre fasi principali:

- ✓ sedimentazione (decantazione),
- ✓ prefiltrazione,
- ✓ filtrazione frazionata.

Esso è quindi composto di “filtri grossolani”, “prefiltri” e “filtri”, costituiti tutti da ghiaie e sabbie di vario diametro e spessore riproducendo la naturale filtrazione che il terreno attua nei confronti dell’acqua piovana.

Al termine della filtrazione si ottiene una purificazione del 90% per quanto riguarda i materiali sospesi..