



Publicato nel 2004 da:



**INCA**

**Consorzio Interuniversitario Nazionale  
la Chimica per l'Ambiente**

*Via della Libertà, 5/12 - 30175 Marghera - Venezia*

[www.unive.it/inca](http://www.unive.it/inca)



*Tutti i diritti sono riservati. La presente pubblicazione, tutta o in parte, non può essere riprodotta, trasmessa in nessuna forma e con nessun mezzo: elettronico, meccanico, sotto forma di fotocopia, registrazione o altro, senza l'autorizzazione per iscritto dell'editore.*

Immagine di copertina: "Cambiamenti climatici", di Francesco Tundo

Estratto da:

**INTRODUZIONE ALLA CHIMICA VERDE  
(GREEN CHEMISTRY)**

Libro per le Scuole Superiori

ISBN: 88-88214-12-7

Coordinatore: Pietro TUNDO

## **Il Cambiamento Globale del Clima**

*A cura di Fulvio Zecchini*

*Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente"*

*Via della Libertà, 5/12 – 30175 Marghera – Venezia*

Finito di stampare nel mese di marzo 2004

presso: Poligrafica, Venezia

Fotocomposizione:

CompuService Venezia

**ISBN: 88-88214-12-7**

## **Prefazione**

*Il cambiamento globale del clima è un'argomento di scottante attualità, in cui la Scienza giocherà un ruolo fondamentale. Ricerca e formazione sono alla base delle possibili soluzioni del problema del clima globale e, in genere, dei problemi legati allo sviluppo sostenibile.*

*Il Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" (INCA), costituito da 30 università, opera nel settore della ricerca scientifica e tecnologica e dell'alta formazione, con l'obiettivo di promuovere il ruolo della chimica nella prevenzione dei problemi d'impatto ambientale.*

*A tal scopo INCA pubblica, ormai da alcuni anni, la Green Chemistry Series. L'ultimo di questi volumi sarà "Introduzione alla Chimica Verde (Green Chemistry)", un libro dedicato alle scuole superiori, di cui la presente pubblicazione rappresenta uno dei primi capitoli. Questo "libretto" vuole essere un approfondimento sul tema dei cambiamenti climatici per gli studenti e gli insegnanti delle scuole medie superiori.*

*Il Dr. Fulvio Zecchini ha raccolto i testi più recenti in campo internazionale presenti negli archivi del Consorzio, cercando di fornire un quadro chiaro e dettagliato di valore scientifico, seppur adattato alle esigenze delle scuole medie superiori. L'idea nasce nell'ambito della collaborazione di INCA con la rete di monitoraggio nazionale dei gas serra, che comprende l'Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR), l'Ente Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA), l'Ufficio Generale per la Meteorologia dell'Aeronautica Militare (UGM) e il Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano (CESI).*

*Sono grato al Dr. Zecchini per l'opera meritevole che ne è derivata. Mi auguro che il lavoro che ne è scaturito sia utile a studenti ed insegnanti per approfondire le complesse tematiche e che faccia nascere negli studenti la passione per questi temi e la voglia di affrontarli a livello universitario.*

**Prof. Pietro TUNDO**

Presidente del Consorzio Interuniversitario Nazionale  
"La Chimica per l'Ambiente"

### Link utili

- 🔗 **XIV Settimana della Cultura - MIUR:**  
[http://www.miur.it/0006Menu\\_C/0013Eventi/0101Manife/06302003/2959XIV\\_Se\\_cf3.htm](http://www.miur.it/0006Menu_C/0013Eventi/0101Manife/06302003/2959XIV_Se_cf3.htm)
- 🔗 **Home page:**  
<http://venus.unive.it/inca/>
- 🔗 **Struttura:**  
<http://venus.unive.it/inca/inca.htm>
- 🔗 **Ricerca:**  
<http://venus.unive.it/inca/ricerca.htm>
- 🔗 **Formazione:**  
<http://venus.unive.it/inca/formazione.htm>
- 🔗 **Summer School:**  
[http://venus.unive.it/inca/summer\\_school.htm](http://venus.unive.it/inca/summer_school.htm)
- 🔗 **Pubblicazioni:**  
<http://venus.unive.it/inca/pubblicazioni.htm>
- 🔗 **Green Chemistry:**  
[http://venus.unive.it/inca/green\\_chem.htm](http://venus.unive.it/inca/green_chem.htm)

<b>1. L'atmosfera terrestre</b>	9
1.1 Composizione e struttura	9
1.2 La radiazione solare	11
1.2.1 Altri fattori che determinano la temperatura	12
<b>2. L'inquinamento atmosferico e il clima</b>	13
2.1 Tipologie d'inquinanti	13
2.2 Natura degli inquinanti	14
2.3 Sorgenti	15
2.4 Diffusione	16
2.5 Effetti	17
<b>3. L'effetto serra</b>	17
3.1 Metodi di datazione	18
3.2 La modellazione predittiva computerizzata	20
3.2.1 Complessità di calcolo	20
3.2.2 Input dei modelli	22
3.2.3 Tipi di modelli	22
3.3 Il bilancio energetico della Terra	23
3.4 L'effetto serra dipende dalla struttura molecolare dei gas	25
3.4.1 La struttura tridimensionale delle molecole	25
3.4.2 Interazione tra raggi infrarossi e molecole: la vibrazione dei legami	27
3.5 L'anidride carbonica come principale gas serra	31
3.6 Il metano e gli altri gas serra	33
3.6.1 Il metano	34
3.6.2 L'ozono	34
3.6.3 Gli altri gas serra	35
3.7 Alcuni scenari previsti dalla modellazione	36
<b>4. La distruzione dell'ozonosfera</b>	38
4.1 L'ozonosfera	38
4.2 Ciclo dell'ozono	39
4.3 Effetti sulla fauna, sulla flora e sull'ambiente	40
4.4 Distruzione dell'ozonosfera ed effetto serra	41
<b>5. Le prospettive future</b>	42
5.1 La realtà sull'effetto serra	42
5.2 Il protocollo di Kyoto	42
5.2.1 Gli obiettivi di Kyoto dell'Unione Europea	43
5.3 Le prospettive	44
5.3.1 Il ruolo della Green Chemistry nei cambiamenti climatici	45

## 1. L'atmosfera terrestre

L'atmosfera terrestre è costituita da una miscela di gas che circondano la Terra trattenuta dalla forza di gravità. La composizione dei gas atmosferici è cambiata molto durante l'evoluzione del nostro pianeta. Le caratteristiche fisiche e chimiche dell'atmosfera e della geosfera (l'ambiente della superficie terrestre nel suo insieme) determinano le condizioni climatiche del nostro pianeta, condizionando la vita degli esseri viventi.

### 1.1 Composizione e struttura

L'atmosfera nel suo insieme si estende per circa 10.000 Km di altezza, circa il raggio terrestre, ma il 97% dei suoi gas si trova entro i primi 29 Km. Fino ad 80 Km di quota, la sua costituzione è praticamente uniforme nelle proporzioni dei suoi componenti. Questo strato inferiore prende il nome di *ommosfera*, in contrasto con l'*eterosfera*, caratterizzata da una marcata variazione nella composizione percentuale dei gas nei vari sottostati. Considerando il volume totale occupato dai gas, possiamo dire che l'atmosfera ha la seguente composizione percentuale:

- *azoto*: 78,084% (come N<sub>2</sub>);
- *ossigeno*: 20,946% (come O<sub>2</sub>);
- *argon*: 0,934% (Ar, un gas nobile);
- *anidride carbonica*: 0,033% (CO<sub>2</sub>);
- *gas in tracce*, tra cui alcuni gas nobili (elio, He; neon, Ne; xenon, Xe; kripton, Kr), idrogeno (come H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e protossido d'azoto (N<sub>2</sub>O).

Oltre a questi gas troviamo anche altre componenti volatili particolate che stazionano nell'atmosfera. Uno dei più abbondanti (fino al 4% in volume) è senz'altro il *vapore acqueo*, la cui abbondanza relativa, altamente variabile in base alla quota, alla latitudine ed alle condizioni locali, determina l'*umidità* atmosferica. Tale fattore influenza decisamente la vita sulla Terra, causando anche la formazione delle nubi e le precipitazioni, ma, come vedremo, ha un'altra funzione fondamentale. Il vapor d'acqua partecipa significativamente alla proprietà dell'atmosfera di riflettere ed assorbire parte del calore che la attraversa, sotto forma di energia radiante del Sole, e di ritorno riflessa dalla Terra, fungendo da strato protettivo e isolante.

L'irraggiamento solare è influenzato anche dalle enormi quantità di pulviscolo che provengono dai deserti, dai letti fluviali, dalle spiagge, dalle eruzioni vulcaniche, dall'oceano<sup>1</sup>, dall'inquinamento (come vedremo al § 2.1), dagli incendi e dalle meteoriti. Queste ultime formano particelle di polvere quando si disgregano all'impatto con l'atmosfera per effetto dell'attrito, che causa un enorme aumento del calore. Solo meteoriti di notevoli dimensioni possono raggiungere la Terra e tali eventi, per nostra fortuna, sono decisamente rari.

La polvere presente nello strato dell'atmosfera detto *troposfera* (vedi di seguito) contribuisce ai fenomeni di riflessione, diffusione e rifrazione della luce che generano il crepuscolo, conferendo un colore rosso all'alba e al tramonto. Le particelle servono inoltre come nuclei di condensazione del vapore acqueo, favorendo così le precipitazioni. In genere, oltre lo strato atmosferico detto *stratosfera* (vedi di seguito) non troviamo più costituenti atmosferici particolati, come il pulviscolo, il vapore acqueo e le nubi, ma solo componenti gassosi.

Vedremo nei prossimi capitoli come la composizione chimica dell'atmosfera determina diversi fattori che influenzano e condizionano il clima del pianeta, rendendolo di fatto vivibile. Il fattore climatico che permette di suddividere in maniera classica l'atmosfera in strati (Fig. 1.1) è la temperatura, che diminuisce a partire dalla superficie terrestre con l'aumentare dell'altitudine di

1. I venti forti sollevano goccioline d'acqua, queste evaporando lasciano come residuo dei cristalli di sale che restano in sospensione.

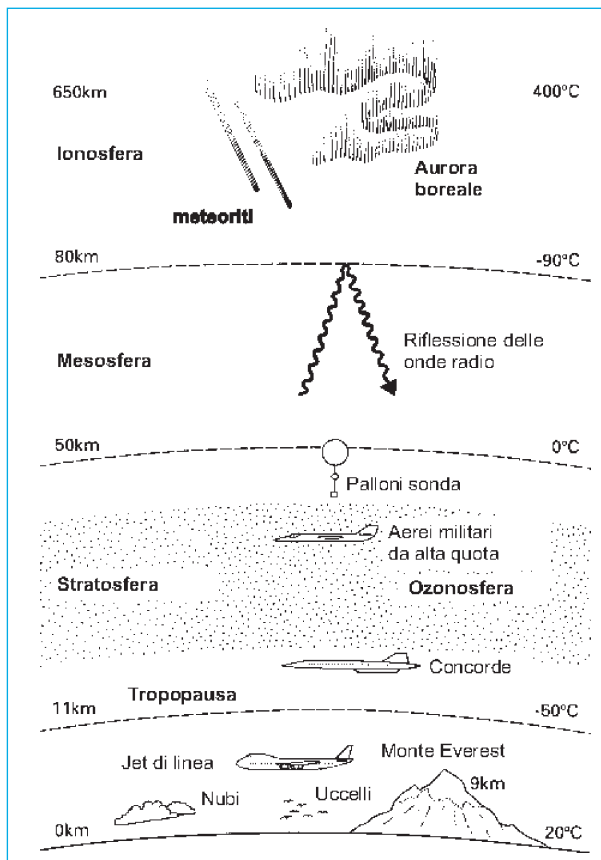


Figura 1.1. Composizione stratigrafica dell'atmosfera.

circa 6.5°C al Km, questo fenomeno viene detto *gradiente verticale di temperatura*.

Lo strato in cui il gradiente rimane in diminuzione costante (da +17° a -52°C circa) si dice *troposfera* e arriva mediamente a circa 14 Km di altezza. Il gradiente di temperatura presenta un improvviso cambiamento al passaggio nella *tropopausa*, una zona di transizione spessa circa 4 Km, che varia stagionalmente la sua altezza (aumenta di 2-3 Km nei mesi caldi), oltre la quale si trova la *stratosfera*, che inizia a circa 10 Km ai poli ed a 17 Km all'equatore. Nella stratosfera il gradiente si inverte e la temperatura aumenta costantemente fino ad arrivare a 0°C intorno ai 50 Km di altitudine, dove incontriamo lo strato detto *stratopausa*. Nella *mesosfera* la temperatura torna a diminuire e raggiunge i -83°C ad un'altezza di circa 80 Km, oltre si trova un ulteriore strato di transizione detto *mesopausa* che termina a circa 90 Km di altitudine. Qui il gradiente si inverte di nuovo e le temperature salgono rapidamente con la quota, incontriamo qui la cosiddetta *termosfera* dove le temperature raggiungono i 1.750°C!

Le termosfera viene a sua volta suddivisa in due strati. Quello inferiore va dagli 80-90 ai 400-500 Km di altitudine, viene detto *ionosfera* perché vi avvengono i cosiddetti fenomeni di *ionizzazione*. Tale strato riflette le onde radio e filtra la radiazione solare in maniera differenziale a seconda delle lunghezze d'onda, causando affascinanti alterazioni colorate del cielo note come *aurora*. La ionizzazione è causata dai raggi gamma e dai raggi X presenti nella radiazione solare. A causa della loro elevata energia, essi vengono assorbiti dalle molecole di azoto e idrogeno presenti, ogni molecola cede un elettrone ionizzandosi (caricandosi positivamente); si origina così una corrente elettrica che scorre nella ionosfera. Poiché la ionizzazione dipende dalla radiazione solare, gli strati ionizzati della ionosfera sono molto estesi nella parte esposta ed estremamente assottigliati nella zona in ombra. Lo strato più esterno della termosfera, da 400-500 Km in poi, viene detto *esosfera*, è quello a noi meno noto dove i gas atmosferici diminuiscono drasticamente in densità fino a perdersi nello spazio siderale dove le temperature precipitano a valori attorno a -270°C!

Oltre alla densità dei gas, anche la pressione atmosferica diminuisce con la quota. Il tasso di diminuzione si riduce gradualmente all'aumentare della quota. Si hanno circa 1032 hPa di pressione al suolo, 500 hPa a 5500 metri, 400 hPa a 7.000 metri, 300 hPa a 9.000 metri e 200 hPa a 12.000 metri<sup>2</sup>.

2. Sussistono le seguenti equivalenze: 1 atmosfera (atm) = 760 millimetri di mercurio (mmHg; anche detti torr) = 101.325 Pascal (Pa) = 1.013,25 ettoPascal (hPa) o millibar (mbar).

L'*atmosfera standard* viene definita in base alla temperatura al suolo, al gradiente verticale di temperatura (nella troposfera) ed alla pressione atmosferica. Si assume che, al suolo, la temperatura sia di +15°C, che la pressione sia di 1.013,25 hPa e che il gradiente termico verticale sia di -6,5°C/Km.

Uno strato dell'atmosfera che ha un ruolo fondamentale nella protezione dell'uomo e dell'ambiente è la cosiddetta *ozonosfera* (o *strato di ozono*) che si trova all'altezza della stratosfera; la sua particolare composizione chimica blocca i raggi ultravioletti, che ad alte dosi, sono pericolosi per gli esseri viventi (§ 4.1).

## 1.2 La radiazione solare

Parleremo più avanti del bilancio energetico della Terra (§ 3.3) e dell'interazione tra onde elettromagnetiche e materia (§ 3.4.2). Qui ci basterà sapere che il calore che raggiunge la Terra arriva, ovviamente, in massima parte dal Sole. L'energia arriva sotto forma di *radiazione solare*, creata dalla reazione di fusione nucleare in cui gli atomi di idrogeno (H) si fondono a formare atomi di elio (He). Tra i tipi di raggi che compongono la radiazione solare troviamo (Fig. 1.2):

- i raggi gamma, (con lunghezza d'onda,  $\lambda$ ,  $\lambda = 0,0005 \div 0,14 \text{ nm}$ );
- i raggi X ( $\lambda = 0,01 \div 10 \text{ nm}$ );
- i raggi ultravioletti, UV ( $\lambda = 10 \div 380 \text{ nm}$ ); in base agli effetti sulla salute umana, la gamma delle lunghezze d'onda UV viene in genere suddivisa in UV-A ( $\lambda = 380 \div 315 \text{ nm}$ ), UV-B ( $\lambda = 315 \div 280 \text{ nm}$ ) e UV-C ( $\lambda = 280 \div 10 \text{ nm}$ );
- la luce visibile ( $\lambda = 380 \div 780 \text{ nm}$ );
- i raggi infrarossi, IR ( $\lambda = 0,78 \div 300 \mu\text{m}$ ).

Il 50% dell'energia della radiazione solare è apportato dai raggi gamma, X, e UV (9%) e dalla luce visibile (41%); i raggi IR apportano il restante 50%.

La radiazione che riceve la Terra è costante, ma l'*insolazione*, ovvero la quantità di energia solare che realmente raggiunge la superficie terrestre, dipende da due fattori che variano con la latitudine e con la variazione stagionale dell'orbita apparente del sole:

- l'angolo di incidenza dei raggi del sole sulla terra;
- la durata di esposizione ai raggi solari.

Col diminuire dell'angolo di incidenza diminuisce anche l'energia solare, poiché essa si distribuisce su un'area maggiore. Ciò determina sia una insolazione che una temperatura media minori ai poli, rispetto a quelle delle medie latitudini.

L'inclinazione dell'asse consente un'insolazione maggiore anche alle alte latitudini e fa sì che esse ricevano il 40% di energia in più rispetto ad un'ipotetica situazione in cui l'orbita apparente del sole avvenisse sul piano dell'equatore. Se fosse così, la radiazione solare

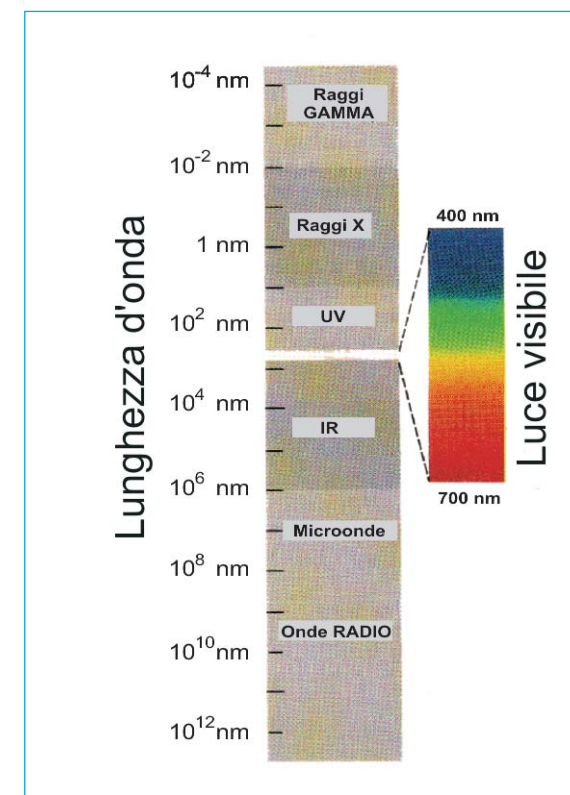


Figura 1.2. Spettro della radiazione solare.

3. Si tenga conto che 1 nm (nanometro) = 10<sup>-9</sup> m; 1 μm (micrometro) = 10<sup>-6</sup> m.

arriverebbe ai poli sempre con la massima inclinazione, le temperature sarebbero costantemente bassissime e non ci sarebbero le lunghissime notti ed i lunghissimi giorni polari. L'inclinazione dei raggi solari e dell'asse terrestre comportano temperature medie stagionali differenti nelle diverse fasce di latitudine, con valori massimi nella fascia *equatoriale* (da 10° a nord a 10° sud dell'equatore) e, poi, gradualmente più basse verso le fasce *tropicali* (10-25° N e S), *subtropicali* (25-35° N e S); *medie* (35-55° N e S), *subartiche* (55-60° N e S), *artiche* (60-75° N e S) e *polari* (75-90° N e S). Ovviamente, anche la durata delle ore di luce contribuisce a far variare il valore dell'insolazione nelle diverse stagioni.

Le temperature sono inoltre influenzate dalle perdite d'insolazione nell'atmosfera dovute al fatto che gas e particolato atmosferico inducono fenomeni di riflessione, diffusione ed assorbimento. Ad un'altitudine di 150 Km lo spettro della radiazione possiede quasi il 100% dell'energia iniziale, ma a 88 Km si è già verificato l'assorbimento della quasi totalità dei raggi gamma e X e di parte dei raggi UV (ionosfera). Negli strati più bassi le molecole dei gas presenti nell'atmosfera provocano una parziale *diffusione* dei raggi luminosi<sup>4</sup>. Nella troposfera il pulviscolo atmosferico provoca un'ulteriore diffusione della radiazione luminosa che determina il colore blu del cielo, dovuto appunto alla diffusione delle onde più corte, prevalentemente blu.

Parte della radiazione riflessa viene rinviata nello spazio e definitivamente persa, invece parte delle onde diffuse è diretta verso la Terra. Inoltre, come vedremo nei §§ 3.4 e 3.5, l'anidride carbonica e il vapore acqueo sono in grado di assorbire raggi infrarossi portando ad un aumento sensibile della temperatura dell'aria. L'entità dell'assorbimento della radiazione solare da parte dell'atmosfera varia dal 10%, in condizioni di cielo limpido, al 30% con copertura massima. Considerando anche la perdita di energia radiante dovuta alla riflessione delle nubi ed il loro assorbimento, possiamo dire che la radiazione solare che arriva al suolo varia dallo 0% al 45% in base alla copertura del cielo.

Si hanno fenomeni di riflessione anche da parte della superficie terrestre, questo fenomeno, detto *albedo*, varia a seconda del tipo di superficie colpita e in base all'angolo d'incidenza dei raggi. Sull'acqua si passa dalla riflessione del 2% dell'energia incidente, se i raggi sono verticali, a percentuali variabili, ma più elevate, se sono obliqui<sup>5</sup>. Similmente su neve e ghiaccio la riflessione è pari rispettivamente al 45% se i raggi arrivano perpendicolari e 85% se sono obliqui; per i boschi e campi coltivati tale percentuale è rispettivamente del 3% e 25%.

### 1.2.1. Altri fattori che determinano la temperatura

La superficie dei suoli si riscalda molto più rapidamente delle superfici oceaniche e marine raggiungendo temperature più elevate, allo stesso modo si raffredda più rapidamente quando viene a mancare la radiazione solare. Sui continenti si ha quindi una maggiore *escursione termica*, che dipende, ovviamente, anche dall'estensione del continente considerato. Infatti l'acqua, essendo trasparente, permette la penetrazione dei raggi solari per alcuni metri, mentre i suoli si riscaldano solo superficialmente. L'acqua degli oceani viene raffreddata, e la temperatura resa più omogenea, dal rimescolamento dovuto ai moti verticali ed all'evaporazione continua. Inoltre l'acqua ha una capacità intrinseca maggiore di trattenere il calore (*calore specifico*).

Il calcolo del ciclo annuale delle temperature si basa sull'analisi delle temperature medie ottenute attraverso la media aritmetica delle temperature minime e massime rilevate nei vari periodi. È da notare che:

- *C'è un ritardo nell'arrivo del periodo di minima o massima temperatura confronto ai rispettivi valori d'insolazione.* Ciò è dovuto all'energia termica che continua ad accumularsi nei suoli anche ad agosto e viene rilasciata sotto forma di raggi infrarossi che, avendo energia più bassa rispetto a quella della media della radiazione solare, inducono un riscaldamento più lento.

4. Si ha diffusione quando il raggio di luce colpisce "particelle" con dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda, in questo caso la luce non viene riflessa con un angolo opposto pari a quello incidente (riflessione), ma viene deviata in diverse direzioni a seconda della composizione e morfologia della particella colpita.

5. Il 6% della radiazione solare totale è riflesso dai mari e dagli oceani.

- *Le temperature massime e minime degli oceani si raggiungono un mese più tardi rispetto alle terre emerse, solitamente in agosto e febbraio, poiché le masse d'acqua si riscaldano e si raffreddano meno rapidamente del suolo.*
- *L'escursione termica annua sul mare è minore rispetto a quella delle terre emerse.* L'influenza del mare si fa sentire sulle regioni costiere ritardando i periodi di massimi e minimi termici e mitigando il clima. Al rapido cambiamento della temperatura tra giorno e notte contribuisce il fenomeno dell'*inversione termica* (§ 2.4), in quanto fondamentale per la diffusione degli inquinanti atmosferici.

## 2. L'inquinamento atmosferico e il clima

Si può definire l'inquinamento atmosferico come la presenza in atmosfera di sostanze che causano un effetto misurabile sull'essere umano, sugli animali, sulla vegetazione, o sull'ambiente; queste sostanze di solito non sono presenti nella normale composizione dell'aria, oppure lo sono ad un livello di concentrazione inferiore.

Il movimento delle masse d'aria (venti, turbolenze, correnti ascensionali, ecc.) trasporta i contaminanti in atmosfera, disperdendoli. Gli inquinanti lasciano l'atmosfera per deposizione o decomposizione. Sia la loro dispersione che la loro rimozione sono strettamente legate ai processi meteorologici che regolano il comportamento delle masse d'aria, soprattutto a livello di troposfera. Per lo studio del comportamento degli inquinanti è così necessario non solo conoscere il profilo qualitativo, quantitativo e temporale delle emissioni, ma anche possedere delle informazioni sui processi meteorologici che interessano le aree inquinate.

### 2.1 Tipologie d'inquinanti

Si possono identificare due gruppi principali di inquinanti in base alla loro origine: quelli di *origine antropica*, cioè prodotti dall'uomo, e quelli *naturali*. Essi possono anche essere classificati in *primari*, cioè liberati nell'ambiente come tali (come ad esempio il biossido di zolfo o anidride solforosa, SO<sub>2</sub>, ed il monossido di azoto, NO), e *secondari* (come l'ozono<sup>6</sup>, O<sub>3</sub>) che si formano successivamente in atmosfera attraverso reazioni chimico-fisiche.

Finora sono stati catalogati circa 3.000 contaminanti dell'aria, derivati per lo più dalle attività umane connesse all'utilizzo dei mezzi di trasporto, alla produzione industriale, alle attività domestiche, ecc. Le modalità di formazione e d'immissione in ambiente degli inquinanti sono estremamente varie e molte sono le variabili che influenzano la loro struttura e la loro diffusione in atmosfera. Ad esempio, gli inquinanti secondari si formano dagli inquinanti primari (sia di origine antropica che naturali) a seguito di modificazioni di varia natura, causate da reazioni che spesso coinvolgono l'ossigeno e la luce (reazioni fotochimiche).

I principali inquinanti primari sono quelli emessi nel corso dei processi di combustione di qualunque natura, cioè il monossido di carbonio (CO), il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>), gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>, principalmente sotto forma di monossido di azoto, NO), le polveri e gli idrocarburi incombusti. Nel caso in cui i combustibili contengano anche zolfo, si ha anche emissione di anidride solforosa (SO<sub>2</sub>), legata al fenomeno delle piogge acide.

Dopo il loro ingresso in atmosfera, gli inquinanti primari vanno incontro a processi di diffusione, trasporto e deposizione. Si verificano processi di trasformazione chimico-fisica che possono portare alla formazione degli inquinanti secondari, nuove specie chimiche che, talvolta, risultano più tossiche e persistenti dei composti originari.

6. Alcune molecole, come per l'appunto l'ozono o l'anidride carbonica, sono necessarie per la vita del nostro pianeta, ma la loro concentrazione deve rimanere costante. Diversamente possono causare danni alla salute ed all'ambiente e, in quest'ambito, essere considerati inquinanti.

Fra i processi di formazione degli inquinanti secondari, particolare importanza si attribuisce alla serie di reazioni che avvengono fra gli ossidi di azoto e gli idrocarburi in presenza di luce solare (*reazioni fotochimiche*). Questa catena di reazioni porta all'ossidazione del monossido di azoto (NO) a biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), alla produzione di ozono (O<sub>3</sub>) ed all'ossidazione degli idrocarburi, con produzione anche di aldeidi e perossidi di acidi nitriloperacetici (PAN), acido nitrico, nitrati e nitroderivati in fase particellare, oltre a centinaia di altre specie chimiche minori. L'insieme dei prodotti di queste reazioni viene definito *smog fotochimico*, che rappresenta una delle forme di inquinamento più dannose per l'ecosistema, influenzando tra l'altro il ciclo dell'ozono (§ 4.2). Il termine *smog* indica la riduzione della visibilità che si determina nel corso di tali episodi d'inquinamento, dovuta alla formazione di un grande numero di particelle di notevoli dimensioni (particolato). In base alla natura e alle dimensioni delle possiamo classificare il particolato come:

- *aerosol*, costituiti da particelle solide o liquide sospese in aria e con un diametro inferiore a 1 micrometro (1 µm);
- *foschie*, date da goccioline con diametro inferiore a 2 µm;
- *esalazioni*, costituite da particelle solide con diametro inferiore ad 1 µm e rilasciate solitamente da processi chimici e metallurgici;
- *fumo*, particelle solide di solito con diametro inferiore ai 2 µm trasportate da miscele di gas;
- *polveri* (vere e proprie), costituite da particelle solide con diametro fra 0,25 e 500 µm;
- *sabbie*, date da particelle solide con diametro superiore ai 500 µm.

Le *particelle primarie* sono quelle che vengono emesse come tali dalle sorgenti naturali ed antropiche, mentre le *secondarie* si originano da una serie di reazioni chimiche e fisiche in atmosfera. Le polveri fini hanno un diametro inferiore a 2,5 µm, le altre sono dette grossolane e sono costituite esclusivamente da particelle primarie. Le polveri PM10 hanno un diametro inferiore a 10 µm e sono dette *polveri inalabili* perché sono in grado di penetrare nel tratto superiore dell'apparato respiratorio (dal naso alla laringe). Circa il 60% delle PM10 sono in realtà PM2,5, con diametro inferiore a 2,5 µm, sono dette *polveri respirabili* perché sono in grado di penetrare nel tratto inferiore dell'apparato respiratorio (dalla trachea fino agli alveoli polmonari), in tal modo possono causare danni alla salute umana.

## 2.2 Natura degli inquinanti

Se l'inquinamento antropico ha senz'altro un *impatto ambientale* maggiore, non bisogna dimenticare l'importanza dell'*inquinamento di origine naturale*, che, talvolta, può portare ad effetti peggiori di quello dovuto alle attività umane.

Gli inquinanti naturali dell'aria sono sempre stati parte della storia della Terra. Le polveri e i vari gas emessi dai vulcani, dagli incendi delle foreste (alcuni dei quali avvengono per motivi naturali; ad esempio, come conseguenze delle eruzioni) e dalla decomposizione dei composti organici, entrano episodicamente, o periodicamente, in atmosfera. Talvolta le loro concentrazioni possono causare effetti drammatici a carico del clima, soprattutto a livello locale (eruzioni vulcaniche).

Per qualche inquinante la sorgente naturale può superare in quantità le emissioni antropiche. L'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>), ad esempio, viene generata in natura dai vulcani, dalle decomposizioni organiche e dagli incendi "naturali" delle foreste. Secondo stime del 1983, l'ammontare delle emissioni naturali nel mondo si aggiravano allora sugli 80-290 milioni di tonnellate all'anno, contro le corrispondenti 69 emesse da fonti antropiche. Le sorgenti naturali di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) includono i vulcani, gli oceani, le decomposizioni organiche e l'azione dei fulmini. Le stime ipotizzano un valore variabile fra i 20 e i 90 milioni di tonnellate all'anno per le sorgenti

naturali, mentre per quelle antropiche troviamo un valore attorno ai 24 milioni di tonnellate.

Sebbene necessario per la protezione dall'eccesso di raggi UV, l'ozono in eccessiva concentrazione a livello troposferico viene considerato un inquinante, in quanto è uno dei cosiddetti *gas serra*. L'ozono è un tipico inquinante secondario che si forma in prossimità del livello del suolo come risultato di una serie di reazioni fotochimiche. Inoltre, circa il 10-15% dell'ozono troposferico proviene dagli alti strati dell'atmosfera (stratosfera), dove si forma per azione dei raggi UV a partire dall'ossigeno molecolare (§ 4.2).

Diversamente dagli inquinanti gassosi, l'impatto del particolato di origine naturale (vulcani e le tempeste di sabbia) sul clima e sulla salute degli esseri viventi è limitato. Di solito si originano particelle non respirabili che, in genere, hanno un tempo limitato di permanenza in atmosfera. Generalmente non provocano episodi di inquinamento su vasta scala, in quanto avvengono su scala temporale e/o geografica relativamente limitata, ma esistono delle eccezioni. L'esplosione del vulcano Saint Helens nel Maggio 1980 ha causato un peggioramento della qualità dell'aria negli Stati Uniti ed in tutto il Pacifico nord-orientale per mesi, con ripercussioni anche sul clima a livello mondiale; infatti ha causato alterazioni dei valori d'insolazione e, conseguentemente, un diverso riscaldamento delle masse d'aria e dei suoli.

Le polveri provenienti dal Sahara possono viaggiare nell'aria per migliaia di chilometri per poi giungere non solo in paesi relativamente vicini, come l'Italia e la Grecia, ma anche in zone più remote, come il Regno Unito. Ad ogni modo, questo fenomeno non è frequente ed il pericolo per la salute è limitato. Molti composti organici volatili (VOC, dall'inglese *Volatile Organic Compounds*) vengono prodotti in natura dalle piante. L'*isoprene* è un comune VOC prodotto dalla vegetazione; alcuni ricercatori ritengono che il suo impatto nell'insorgenza dell'asma, e di altre reazioni allergiche, sia molto più significativo rispetto a quello di altri composti di origine antropica. Le piante inoltre producono i pollini, componenti del particolato atmosferico che inducono ben noti fenomeni allergici nei soggetti sensibili. La maggior parte dei composti gassosi dell'aria costituisce parte dei cicli naturali, regolati da sistemi di *feedback* (autoregolazione) che permettono di mantenere un *equilibrio dinamico* tra i vari comparti degli ecosistemi. L'introduzione di quantità aggiuntive di composti già presenti in natura o di *xenobiotici*<sup>7</sup> può alterare, anche in via definitiva, i *cicli biochimici naturali* preesistenti. L'effetto serra è in parte causato dall'alterazione del ciclo del carbonio, che assieme ad altri fattori porta all'alterazione del clima.

## 2.3 Sorgenti

L'inquinamento ambientale si è evoluto con l'uomo. Nel corso della storia abbiamo utilizzato le risorse naturali in modo indiscriminato, senza preoccuparci delle ricadute ambientali che le nostre attività potevano avere. Se nelle ere passate la popolazione umana era ridotta e l'impatto ambientale risultava praticamente ininfluenza, almeno in ambito globale, ora l'enorme incremento demografico e l'addensamento della popolazione comportano un'azione inquinante a livello locale e mondiale notevolmente più marcata. Se prima la mancanza di attenzione per l'ambiente poteva essere dovuta alla carenza di conoscenze scientifiche, ora è dovuta a disinteresse o, peggio, a speculazioni da parte dei poteri forti (economico, politico) dei Paesi industrializzati o in via di sviluppo.

I vari processi di combustione utilizzati per cuocere i cibi, per riscaldarsi, per alimentare i veicoli a motore e i macchinari, producono gli inquinanti più diffusi. L'inquinamento dell'aria d'origine antropica proviene da *grandi sorgenti fisse* (industrie, impianti per la produzione di energia elettrica ed inceneritori), da *piccole sorgenti fisse* (impianti per il riscaldamento domestico) e da *sorgenti mobili* (il traffico veicolare). Molte di queste sono strettamente collegate alla produzione ed al consumo di energia, specialmente all'uso di combustibili fossili e di loro derivati.

7. Composti artificiali, non presenti in natura, di origine esclusivamente antropica.



L'utilizzo di questi ultimi per il riscaldamento domestico (con particolare riferimento agli oli combustibili pesanti, alla biomassa ed al carbone) è una fonte significativa d'inquinamento, con produzione di CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e particolato.

Il traffico contribuisce significativamente alle emissioni di questi inquinanti, specialmente nelle metropoli, dove è spesso congestionato, e in aree in cui si utilizzano ancora benzine ad alto tenore di zolfo (soprattutto in Asia). Nei luoghi in cui viene ancora utilizzata benzina con piombo, il traffico può contribuire per l'80-90% alla concentrazione atmosferica di questo metallo che, in elevate concentrazioni, causa avvelenamento nell'uomo (*saturnismo*). Inoltre, le combustioni rappresentano la fonte principale delle emissioni di gas nocivi come l'ossido di azoto (NO; interazioni con ozono, effetto serra indiretto). I motori a scoppio rappresentano la fonte principale delle emissioni di monossido di carbonio (CO; causa avvelenamento del sangue perché complessa stabilmente il ferro presente nell'emoglobina dei globuli rossi, inattivando la capacità di trasporto e scambio CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>).

Oltre al particolato ed ai gas prodotti in genere dalla combustione, vanno considerati tutti quegli inquinanti prodotti nel corso di particolari cicli tecnologici. Questi composti vengono liberati in quantità notevolmente inferiori e per questo risultano meno rilevanti a livello planetario. In ogni caso, sono spesso dotati di elevata tossicità e la loro presenza è particolarmente importante a livello locale dove possono raggiungere concentrazioni elevate.

L'impatto degli inquinanti sull'uomo dipende anche dalla zona di emissione e dalla loro dispersione. Le grandi sorgenti fisse, spesso localizzate lontano dai grandi centri abitati, disperdono inquinanti nell'aria a grandi altezze (ciminiera, ecc.), mentre il riscaldamento domestico ed il traffico li producono a livello del suolo in aree densamente abitate. Come conseguenza, le *sorgenti mobili* e quelle *fisse di piccole dimensioni* contribuiscono in modo maggiore all'*inquinamento dell'aria nelle aree urbane* e, di conseguenza, sono più pericolose per la salute pubblica, anche se la produzione d'inquinanti è spesso quantitativamente inferiore.

## 2.4 Diffusione

La concentrazione degli inquinanti nell'aria è determinata da diversi fattori:

- dalla quantità dei contaminanti presenti nelle emissioni;
- dal numero e dal concentramento delle sorgenti inquinanti;
- dalla distanza dai punti di emissione;
- dalle trasformazioni chimico-fisiche alle quali sono sottoposti gli inquinanti in atmosfera;
- dalla eventuale velocità di ricaduta al suolo;
- dalla situazione morfologica delle aree interessate all'inquinamento;
- dalle condizioni meteorologiche locali e su grande scala.

Tralasciando le considerazioni specifiche, è necessario qui sottolineare l'influenza fondamentale delle *condizioni meteorologiche* sulla nascita, la gravità e l'evoluzione dell'inquinamento atmosferico.

Su scala locale il fattore che più influenza il trasporto e la diffusione atmosferica degli inquinanti è l'*intensità del vento*. Un ruolo rilevante è svolto anche dalle precipitazioni atmosferiche, le quali contribuiscono letteralmente a dilavare l'aria dai contaminanti presenti facendoli precipitare al suolo. Di solito le zone più soggette ai fenomeni di inquinamento sono quelle urbane ed industriali, soprattutto se si trovano in aree dove sono presenti dei naturali impedimenti alla circolazione dell'aria; le valli chiuse da montagne presentano spesso problemi di ristagno a causa della ridotta ventilazione atmosferica.

Altri fattori che rivestono una notevole importanza negli episodi di inquinamento (acuto) sono l'intensità della *luce solare* e l'*alta temperatura*; in determinate condizioni possono portare al manifestarsi dello smog fotochimico che, a sua volta, può influenzare vari fattori climatici.

In genere, le concentrazioni dei contaminanti dell'aria sono minori quando c'è vento e l'atmosfera è instabile nei bassi strati. Al contrario, le concentrazioni degli inquinanti sono elevate in presenza di nebbia persistente, oppure in assenza di vento o in presenza di *inversioni termiche*, queste ultime impediscono il normale rimescolamento delle masse d'aria. Come abbiamo detto nel § 1.1, la temperatura dell'aria nella troposfera decresce all'aumentare dell'altitudine. Questo gradiente si forma perché le masse d'aria più calde, essendo meno dense, salgono e prendono il posto dell'aria più fredda, che scende e si scalda a sua volta. L'aria calda è quella più inquinata perché si trova in basso, prossima alle fonti d'inquinamento; ne risulta un rimescolamento dei vari strati della troposfera che porta ad una diminuzione della concentrazione dei contaminanti atmosferici. In alcuni casi, però, si possono formare degli strati d'aria più calda a qualche decina o centinaia di metri d'altezza per cui lo strato sottostante non sale e ristagna al suolo. Questo fenomeno, detto appunto *inversione termica*, comporta inevitabili processi di accumulo delle sostanze inquinanti al suolo. Solitamente le inversioni termiche si formano nelle notti limpide subito dopo il tramonto, a causa del rapido raffreddamento del terreno che, a sua volta, provoca un rapido raffreddamento dell'aria con cui è a contatto. Questo fenomeno è detto *inversione termica di tipo radiativo* e, in genere, termina col riscaldamento mattutino della superficie terrestre. Se questo non avviene, gli inquinanti si possono accumulare anche per più giorni consecutivi, raggiungendo così concentrazioni elevate.

## 2.5 Effetti

L'impatto ambientale dell'inquinamento atmosferico è noto a tutti. Esso ha effetti nocivi sul patrimonio animale, forestale ed agricolo, sugli ecosistemi in genere, provoca danni alle strutture metalliche, alle opere d'arte, e ai fabbricati in genere.

Il meccanismo di aggressione operato dagli inquinanti può essere estremamente rapido (acuto) o prolungato nel tempo (cronico). Gli inquinanti possono agire a livello locale, magari distruggendo un'area boschiva relativamente piccola, oppure possono agire a livello globale, interessando tutte le popolazioni della Terra, apportando mutamenti all'ambiente e al clima.

Lo smog fotochimico interessa generalmente solo aree a grande urbanizzazione, mentre l'azione delle *piogge acide* è di più vasta portata, interessando sia le zone più industrializzate, che quelle distali. Qui tali piogge danneggiano direttamente la vegetazione, alterano la composizione dei suoli e favoriscono la mobilità di alcuni inquinanti (metalli, ecc.).

Le condizioni climatiche come irraggiamento e temperatura, venti, e inversione termica hanno un'influenza significativa sulla diffusione e la trasformazione degli inquinanti, ma il rapporto può anche essere invertito. L'inquinamento atmosferico può contribuire significativamente al *cambiamento globale del clima*, in quanto può portare all'aumento del particolato, della concentrazione dei gas serra e dei gas che interagiscono con il ciclo dell'ozono. Fenomeni che come vedremo sono spesso collegati tra loro.

## 3. L'effetto serra

È quantomeno ironico che uno degli astri più belli e luminosi del cielo sia Venere, il nome della dea della bellezza degli antichi romani. Tale nome poco si adatta ad un pianeta a dir poco inospitale, che le sonde degli Stati Uniti e dell'ex Unione Sovietica hanno rivelato essere un luogo desolato, cosparso di rocce brulle, con una temperatura media di 450°C. Se ciò non bastasse, la sua pressione atmosferica è circa 90 volte quella terrestre, la sua atmosfera è costituita per il 96% da anidride carbonica e ci sono nuvole di acido solforico! Tutto questo ci fa apprezzare molto di più il nostro bel pianeta verde e blu, dove c'è una gradevole temperatura media di 15°C.

In base alla loro distanza dal Sole ed alla radiazione globale che ricevono, Venere e Terra dovrebbero essere molto più freddi; la temperatura media del primo dovrebbe essere di circa 100°C e quella del secondo di -18°C. L'atmosfera è fondamentale nel mantenere il nostro pianeta mediamente 33°C al di sopra del valore su indicato, permettendo la vita come noi la conosciamo. Questo è possibile soprattutto grazie ai due elementi che costituiscono la componente fondamentale degli esseri viventi, l'acqua e il carbonio, sotto forma di vapore acqueo e anidride carbonica.

L'idea che i gas atmosferici potessero in qualche modo "intrappolare" l'energia solare fu proposta per la prima volta attorno all'anno 1800 dal matematico e fisico francese Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830). Egli paragonò l'atmosfera terrestre al vetro di una serra, il quale lascia passare i raggi solari all'interno, intrappolando parte del calore che non può uscire. Sebbene egli non comprendesse i meccanismi chimico-fisici alla base del fenomeno, il suo paragone ha dato poi il nome al fenomeno di riscaldamento globale della Terra, noto appunto come *effetto serra*. Quasi sessant'anni dopo John Tyndall (1820-1893), in Inghilterra, dimostrò sperimentalmente che acqua e anidride carbonica assorbono calore sotto forma di radiazione (infra-rossa) e calcolò anche il riscaldamento dovuto alla presenza di queste molecole in atmosfera. Oggi ci sono evidenze scientifiche certe che:

- l'anidride carbonica assorbe calore;
- la concentrazione di anidride carbonica è aumentata negli ultimi 150 anni;
- la temperatura media della Terra non è rimasta costante nelle diverse ere.

### 3.1 Metodi di datazione

Una macchina del tempo sarebbe il mezzo ideale per capire l'evoluzione del nostro pianeta e delle condizioni climatiche. Se mai sarà realizzata, tale invenzione è ancora molto lontana nel tempo, ma la chimica, la fisica e la biologia possono dirci molte cose circa la storia della Terra e l'evoluzione della "serra" in cui essa è rinchiusa. Nei suoi 4,5 miliardi di anni di vita la Terra e la sua atmosfera sono molto cambiate, la composizione dei gas vulcanici ci indica che la concentrazione dell'anidride carbonica nell'atmosfera primordiale era mille volte superiore a quella attuale.

Gran parte dell'anidride carbonica disciolta negli oceani si è mineralizzata a formare il calcare dei sedimenti, cioè carbonato di calcio (CaCO<sub>3</sub>), ma l'alta concentrazione di questo gas ha permesso la nascita della vita intrappolando il calore e mantenendo una temperatura idonea, anche se l'energia della radiazione solare era di circa 25-30% inferiore a quella attuale. Così 3 miliardi di anni fa i cianobatteri, primitive microscopiche piante unicellulari, hanno riempito i mari e oggi ancora si trovano sia in questi che in altri habitat. Al pari delle evolute piante moderne, i cianobatteri sono in grado di operare la *fotosintesi* utilizzando la luce solare per combinare anidride carbonica ed acqua a formare i *carboidrati* (detti comunemente zuccheri). Il glucosio, ad esempio, si forma attraverso una catena di reazioni, secondo la seguente equazione:



La fotosintesi non ha solo ridotto drasticamente la concentrazione di anidride carbonica in atmosfera, ma ha anche incrementato decisamente la quantità di ossigeno in essa presente. Sebbene la microbiologa e biochimica Lynn Margulis (Università del Massachusetts; USA) abbia definito questo "il maggiore inquinamento a cui la Terra sia andata incontro", gli animali hanno potuto evolversi respirando ossigeno e cibandosi inizialmente dei tessuti delle piante. Nonostante ciò, anche al tempo dei dinosauri (100 milioni di anni fa), ben prima che l'uomo comparisse, la temperatura media della Terra doveva essere più elevata di circa 10-15°C e la concentrazione dell'anidride carbonica atmosferica decisamente maggiore.

Fondate evidenze scientifiche ci dicono che, negli ultimi 200.000 anni, un attimo in termini geologici, la temperatura è andata incontro a fluttuazioni notevoli. Alcuni metodi di analisi costituiscono la nostra macchina del tempo e ci aiutano a vedere nel passato. I carotaggi profondi dei sedimenti oceanici (escavazioni per prelevare campioni cilindrici di sottosuolo, detti "carote") ci forniscono uno spaccato del tempo trascorso. Il numero e la natura dei microrganismi presenti in ogni strato ci danno informazioni sulla temperatura alla quale essi vivevano. Inoltre l'allineamento del campo magnetico nelle particelle di sedimento ci dà un'informazione indipendente sull'età dello strato<sup>8</sup>.

Un'ulteriore fonte di notizie sul passato sono i carotaggi delle zone glaciali perenni. Il progetto sovietico di escavazione profonda presso la Stazione di Vostok in Antartide ha fornito carote che costituite dalle nevi di 160 millenni. L'*analisi isotopica* di questi campioni si basa sulla frazione d'idrogeno presente sotto forma di deuterio (<sup>2</sup>H, un isotopo pesante della comune forma <sup>1</sup>H); questa può essere stimata per valutare la temperatura al periodo in cui quelle nevi caddero. Infatti le molecole d'acqua che contengono il comune idrogeno (numero di massa 1) sono più leggere di quelle che contengono la forma pesante (numero di massa 2), ciò significa che esse evaporano più facilmente; così in proporzione c'è più idrogeno e meno deuterio nel vapore acqueo atmosferico rispetto a quanto ce n'è nelle acque superficiali. Le precipitazioni (pioggia, neve), portando al suolo il vapore condensato, alterano il rapporto <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H che, inoltre, aumenta proporzionalmente alla temperatura media. Le bollicine d'aria intrappolate nel ghiaccio possono essere analizzate per quantificare l'anidride carbonica ed eventuali altri gas presenti.

Se con questi dati realizziamo un grafico con il tempo sull'asse delle ascisse e la temperatura assieme alla concentrazione di CO<sub>2</sub> sui due assi delle ordinate (Fig. 3.1) vediamo che, sorprendentemente, le due "curve" hanno un andamento parallelo, per tutti i 160.000 anni di tempo considerato. Ciò indica che deve esserci un rapporto di proporzionalità diretta tra concentrazione di CO<sub>2</sub> e temperatura. Quest'ultima ha avuto un suo minimo durante l'ultima glaciazione (9°C sotto la media degli anni 1950-1980) ed un massimo, con una temperatura media di poco oltre i 16°C, circa 130.000 anni fa. Altre indagini indicano che nei periodi di massima temperatura non solo la concentrazione dell'anidride carbonica, ma anche quella del metano (CH<sub>4</sub>) era elevata.

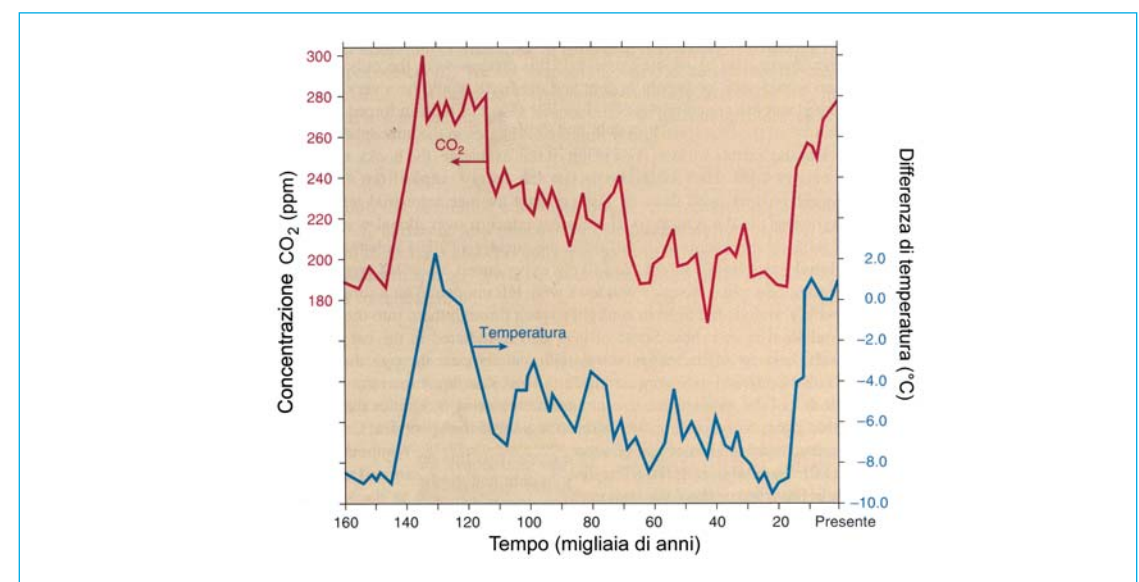


Figura 3.1. Andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> e della variazione temperatura media della Terra negli ultimi 160.000 anni (presente = 2000). Per le differenze di temperatura il valore 0 si riferisce alla media del periodo 1950-1980 (dati American Chemical Society, 2000).

8. Si consideri che l'asse terrestre ruota assai lentamente, con un movimento doppio-conico con vertice al centro della Terra; ciò causa la cosiddetta migrazione dei poli, un lento spostamento del Polo Nord magnetico che perciò non coincide esattamente con quello geografico.

Quanto sopra esposto non prova necessariamente che le concentrazioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in atmosfera hanno causato un aumento delle temperature nelle ere passate, in quanto vanno considerati anche altri fattori. Oggi sappiamo che questi gas assorbono calore e possono aver giocato un qualche ruolo. Si è evidenziata una fluttuazione periodica delle temperature che sembrano raggiungere dei massimi ciclicamente, ogni 100.000 anni circa, intervallati a periodi glaciali. Nello scorso milione di anni ci sono state 10 glaciazioni maggiori e 40 minori. Tra i vari fattori che determinano le variazioni della temperatura dobbiamo annoverare i piccoli cambiamenti dell'orbita terrestre che influenzano la distanza della Terra dal Sole e l'inclinazione con cui i raggi arrivano sulla superficie del nostro pianeta. A questi fattori "spaziali e orbitali" si devono aggiungere fattori atmosferici, come la variazione della capacità di riflessione della radiazione, la copertura delle nuvole, il pulviscolo atmosferico e, appunto, la concentrazione di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Quale sia il meccanismo di autoregolazione, che permette di arrestare ad un certo punto il rialzo o la diminuzione di temperatura, non possiamo ancora dirlo con precisione, a causa della complicatezza del fenomeno. È comunque certo che la Terra, come oggi noi la conosciamo, è differente da quella che è stata nel periodo di massima temperatura di 130.000 anni fa.

### 3.2 La modellazione predittiva computerizzata

La modellazione predittiva si occupa di valutare l'andamento temporale dei fenomeni e di fornirci degli scenari attendibili per il futuro simulando al computer ciò che accade e accadrà nella realtà. Altra funzione della modellazione è quella di verificare teorie espresse solo sulla carta, una volta accertata l'affidabilità del modello. Detto così sembrerebbe facile, ma pensate a quanto può essere complesso creare un modello al computer della Terra e del suo clima. Quanti di noi non si sono mai lamentati con le previsioni del tempo che *non ci azzeccano mai*, certamente l'errore non è voluto; durante questa vostra lettura vi renderete conto di quante variabili influenzano sul clima a livello locale e globale.

#### 3.2.1. Complessità di calcolo

A titolo esplicativo si riportano le variabili che un supercomputer valuta elaborando i modelli delle previsioni meteorologiche (Box 3.1). La complessità è tale che, seppure si hanno ormai a disposizione dei supercomputer capaci di qualcosa come 3,0 Tflops al secondo<sup>9</sup>, non sempre i risultati delle previsioni meteo sono affidabili. Se la complessità delle previsioni meteorologiche è enorme, pensate cosa vuole dire elaborare dei *modelli predittivi del cambiamento globale del clima*, valutare i dati del passato che riusciamo ad avere grazie ai metodi di datazione e prevedere quale sarà il clima ad esempio fra 50-100 anni nelle varie zone del globo. Ciò significa identificare e integrare tutte le correlazioni tra le variabili riportate nel Box 1 con altre ancora come: l'insolazione, l'attività vulcanica, la produzione e l'effetto dei gas serra, la formazione di pulviscolo e aerosol, l'effetto degli oceani, l'effetto dei ghiacci, l'emissione di inquinanti naturali, l'influenza della biosfera nel suo insieme e, non di meno, che cosa deciderà di fare l'essere vivente che ha maggior influsso sulle sorti del pianeta, l'uomo. Farsi un'idea precisa di quale sia la complessità della modellazione del cambio globale del clima è davvero difficile; la lista delle variabili qui esposta è lunga dall'esser completa. Perciò in questo paragrafo abbiamo voluto solo dare un'idea della difficoltà che implica la modellazione predittiva.

<sup>9</sup>. Tflops al secondo: teraflops al secondo. 1 teraflop è pari a 10<sup>12</sup> operazioni con virgola mobile.

Box 3.1. Le variabili analizzate da un centro di previsioni meteorologiche.

Al fine di fornire al lettore un'idea della complessità dei calcoli per le previsioni meteo si riportano come esempio le variabili analizzate presso il *centro di previsioni meteorologiche nazionale* dell'Emilia Romagna grazie ad un supercomputer del CINECA ([www.cineca.it](http://www.cineca.it)):

Parametri a 7 livelli verticali di pressione (cioè a 7 altitudini diverse):

- temperatura;
- umidità specifica;
- geopotenziale;
- vento: direzione e velocità;
- velocità verticale del vento.

Parametri al livello del suolo:

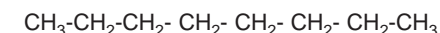
- temperatura (a 2 metri dal suolo);
- umidità relativa (a 2 metri dal suolo);
- pressione (ridotta al livello medio del mare);
- copertura nuvolosa (in percentuale);
- precipitazione totale (cumulata su 6 ore, al suolo);
- precipitazione convettiva (cumulata su 6 ore, al suolo);
- manto nevoso (in acqua equivalente);
- vento, direzione e velocità (a 10 metri dal suolo).

Parametri su singolo livello di pressione:

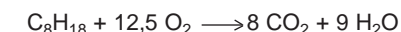
- Vorticità relativa (al livello 250 hPa; circa 10 Km).

Box 3.2. Una stima dell'emissione annuale di anidride carbonica dovuta al traffico in Italia.

La benzina è una miscela di idrocarburi "leggeri" (con meno di 12 atomi di carbonio) in cui l'ottano è quello maggiormente rappresentato, perciò un'accettabile approssimazione nei calcoli si può ottenere considerando la benzina composta al 100% da ottano. La sua formula chimica:



può essere più convenientemente scritta come C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> per i nostri calcoli. Consideriamo che, nelle auto moderne, la combustione della benzina avvenga secondo una reazione di combustione ideale:



dove tutto l'ossigeno atmosferico si combini con l'idrogeno dell'ottano a dare acqua e con il carbonio a dare anidride carbonica, senza alcun sottoprodotto (cosa che in realtà non avviene).

Dal dato della densità dell'ottano sappiamo che ogni litro di ottano pesa 692 g, che diviso per il peso molecolare dell'ottano (114) ci dà il numero di moli di ottano presenti in un litro, cioè 6,07 circa. Queste reagiranno con 48,56 (6,07 x 8) moli di CO<sub>2</sub>. Dato che una mole di CO<sub>2</sub> pesa 44 g avremo che *bruciando un litro di benzina (considerata come ottano), in condizioni ideali nel motore di una macchina media, si emettono dal tubo di scappamento in atmosfera circa 2.137 g di anidride carbonica!*

Ammettiamo che quest'auto media (nel senso che essa rappresenta il consumo medio degli autoveicoli circolanti attualmente in Italia) consumi 1 litro di carburante per fare 10 Km, tenendo conto di tutti i vari tipi di percorso (urbano, extraurbano ed autostradale). Se, per comodità di calcolo, stimiamo che la popolazione italiana sia di 55.000.000 di persone e consideriamo che in media la famiglia italiana sia composta di 4 persone e abbia un'auto, avremo un parco auto italiano che ammonta a 13.750.000 automobili. Ipotizziamo inoltre che ognuna di queste percorra in media, 15.000 Km all'anno. In considerazione dei chilometri percorsi da tutte le automobili e il loro consumo di benzina otteniamo che:

*ogni anno la sola circolazione delle autovetture in Italia provoca l'emissione in atmosfera di circa 4,4 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub>!*

### 3.2.2. Input dei modelli

Come *input* del sistema possiamo inserire dei dati calcolati (stime), e/o dei dati strumentali ottenuti a terra o sui satelliti. Ad esempio, per avere un'idea dell'impatto ambientale dovuto al traffico in Italia dobbiamo capire come calcolare quanta CO<sub>2</sub> emette un'auto in base ai chilometri percorsi o al tempo e sapere quante automobili circolano (Box 3.2).

Con calcoli simili potremo stimare quanta CO<sub>2</sub> deriva dagli impianti di riscaldamento, quanta dall'incenerimento dei rifiuti e così via. Altri *input* possono essere immessi nei modelli di calcolo grazie all'analisi sperimentale dei dati. Ciò può avvenire sia prendendo campioni di aria a terra o a varie quote tramite palloni aerostatici ed aerei opportunamente attrezzati, oppure mediante l'uso di sistemi d'analisi posti sui satelliti. Un esempio di studio dell'atmosfera da satellite è quello condotto dal gruppo *Remote Sensing of the Stratosphere* (gruppo di Controllo Remoto della Stratosfera) dell'Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR; Box 3.3).

Tutti i dati raccolti vengono inseriti nei supercomputer assieme a complicate formule matematiche, che correlano le diverse variabili tra loro, per valutare gli effetti della variazione di ogni singola variabile sul fenomeno in esame.

### 3.2.3. Tipi di modelli

Spesso nella modellazione si ricorre a semplificazioni, ad esempio utilizzando modelli bidimensionali. Ce ne sono due abbastanza comuni, uno potremmo identificarlo come "*modello a longitudine fissa*", si considera fisso il piano che passa per un meridiano ad una longitudine media, le dimensioni variabili sono solo quelle dell'alto e basso (variazione di quota) e del nord e sud (variazione di latitudine). Questo è il modello che gli scienziati hanno usato per capire come i *gas traccia* (tra cui molti gas serra) sono distribuiti negli strati superiori dell'atmosfera. Un'applicazione specifica è lo studio del rilascio delle specie gassose del cloro e della loro interazione con l'ozono stratosferico. Una seconda semplificazione è il "*modello a quota fissa*", in cui ci si muove sul piano di una sfera posto ad una quota media, in questo caso le direzioni variabili sono quelle nord-sud ed ovest-est. Questo modello è adatto a studi nella stratosfera, in cui il movimento delle masse d'aria rimane uniforme a diverse altitudini e viene usato proprio per studiare i venti.

Difficilmente i modelli semplificati bidimensionali si possono applicare alla troposfera, qui le condizioni cambiano troppo rapidamente nelle tre dimensioni. Pertanto vanno usati modelli più complessi ed ancora in fase di miglioramento dell'affidabilità. Attualmente alcuni di questi modelli considerano gli oceani come un sistema multistrato in circolazione continua, l'atmosfera come dieci o più stra-

Box 3.3. Un esempio di analisi dei gas atmosferici da satellite (Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche; ISAC-CNR).

Il progetto GASTRAN 2 studia la composizione chimica della stratosfera usando gli spettri infrarossi (descritti al § 3.4.2) misurati da MIPAS (*Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding*, interferometro di Michelson per il sondaggio passivo dell'atmosfera) per usare tali dati in modelli di trasporto chimico, per analizzarne l'andamento temporale e per capire i processi chimici e di trasporto nella stratosfera. MIPAS è uno strumento sviluppato dall'European Space Agency (ESA, Agenzia Spaziale Europea) che opera a bordo del satellite ENVISAT (*ENVironmental SATellite*, satellite ambientale), lanciato il 1° Marzo 2002. L'obiettivo scientifico di MIPAS è di misurare la distribuzione verticale della concentrazione dei gas serra a livello stratosferico, in un intervallo di altezza da 8 a 70 km.

Gli spettri di emissione permettono di misurare i profili di distribuzione in altezza di gas che sono di grande importanza nello studio della chimica dell'atmosfera centrale. MIPAS fornirà i profili di *Volume Mixing Ratio* (VMR, rapporto di miscelazione in volume) di H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, e N<sub>2</sub>O. Inoltre visto che le capacità di misurazione di MIPAS comprendono gli spettri di molte altre molecole che hanno un ruolo importante nella chimica atmosferica, verranno misurati i VMR di tali molecole. Queste quantità saranno poi usate come valori di partenza per i modelli di trasporto chimico, per studiare le variazioni chimiche sul lungo periodo, e per studiare i processi chimici eterogenei a sviluppo rapido che coinvolgono le specie misurate.

ti sovrapposti in interazione tra loro e la superficie della Terra suddivisa in 10.000 celle. Sebbene questi sistemi non siano adatti a fornire previsioni dettagliate a livello locale, sono un buon strumento per valutare gli andamenti futuri a livello globale. Applicando modelli simili è stato possibile prevedere l'aumento di concentrazione di CO<sub>2</sub> atmosferica (+25%) e della temperatura (+0,5-0,6°C) che si sono verificati nell'ultimo secolo; questi risultati concordano con le evidenze sperimentali.

### 3.3 Il bilancio energetico della Terra

Come abbiamo già detto nel § 1.2, la fonte maggiore di energia della Terra è il Sole. Metà dell'energia solare che arriva sulla Terra viene riflessa o assorbita dall'atmosfera. Sappiamo anche che i raggi ultravioletti sono in buona parte assorbiti dall'ossigeno e dall'ozono (torneremo su quest'argomento nel Cap. 4 perché questo meccanismo è fondamentale nel ciclo dell'ozono). La Terra si riscalda in quanto assorbe parte della radiazione che colpisce la sua superficie, quindi riemette parte dell'energia è assorbita sotto forma di raggi infrarossi (Fig. 3.2; Tab. 3.1). Il risultato di questo equilibrio dinamico è la temperatura media di 15°C, che il nostro pianeta raggiunge seppure immerso nello spazio a -270°C. Nello stato stazionario circa l'80% delle energia radiata dalla superficie terrestre viene assorbita nuovamente dall'atmosfera e in parte riemessa nuovamente verso il suolo (effetto serra), ciò permette di mantenere temperature idonee alla vita. Se però viene trattenuta una quantità sempre maggiore di radiazione in atmosfera si ha uno stato di *disequilibrio* e la temperatura media tende ad aumentare.

Quasi tutti noi abbiamo esperienza diretta dell'effetto serra su piccola scala. Pensate a cosa succede quando si lascia l'automobile al sole coi finestrini chiusi nei mesi estivi. Il vetro lascia passare la radiazione UV e visibile, parte di questa viene assorbita dai sedili e dagli interni dell'auto e rilasciata poi sotto forma di raggi infrarossi che, a causa della loro maggiore lunghezza d'onda, non riescono a riattraversare i vetri, portando così ad un riscaldamento dell'interno dell'auto (è l'effetto sfruttato in una serra da vivaio). A livello planetario, il vetro dell'automobile Terra è l'atmosfera, i suoi gas sono trasparenti alla luce visibile, ma alcuni assorbono e riflettono i raggi infrarossi portando ad un aumento della temperatura. Tra questi gas, per questo motivo detti comunemente anche *gas serra*, troviamo l'anidride carbonica, il vapore acqueo, il metano ed altre molecole che possiamo trovare in atmosfera.

Non possiamo certo considerare la CO<sub>2</sub> come una molecola nociva alla vita, anzi è stata fondamentale per la sua origine ed ancor oggi è alla base della *produzione primaria* (produzione di zuccheri e biomasse vegetali per via fotosintetica) nelle *reti trofiche*. Quindi l'effetto della CO<sub>2</sub> sulla vita è decisamente positivo, ma una sua maggior concentrazione non implica benefici maggiori. La CO<sub>2</sub> non è un gas tossico, diventa nociva quando raggiunge l'alta concentrazione di 5000 ppm<sup>10</sup> principalmente perché è un gas irrespirabile. Il pericolo per la vita sul nostro pia-

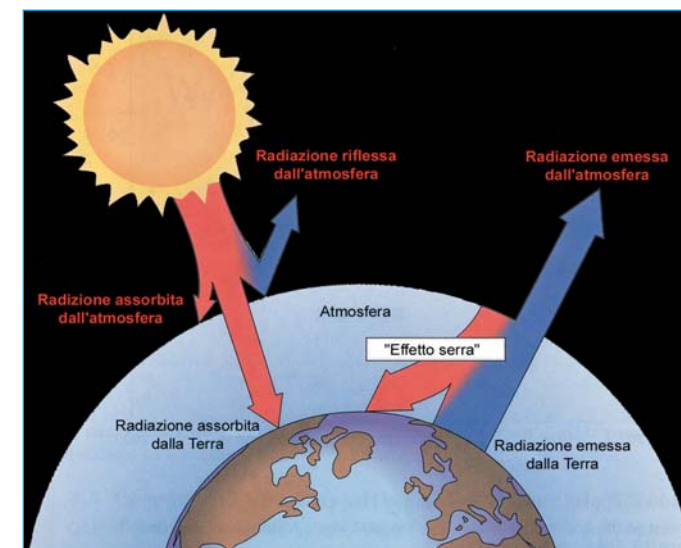


Figura 3.2. Bilancio della radiazione solare. Lo spessore delle frecce è proporzionale alle quantità in gioco (dati American Chemical Society, 2000).

10. ppm: parti per milione, unità di concentrazione in peso e/o volume che non andrebbe più usata, ma viene mantenuta per comodità; ad esempio 1 ppm di CO<sub>2</sub> corrisponde a 1 cm<sup>3</sup> di CO<sub>2</sub> per 1 m<sup>3</sup> di atmosfera.

Tab. 3.1. Bilancio della radiazione solare.

Radiazione in arrivo (gamma, X, UV, IR)	% specifica	% di tipo
Radiazione riflessa/diffusa verso lo spazio dal pulviscolo	5	32% riflesso o diffuso
Radiazione riflessa/diffusa verso lo spazio dalle nuvole	21	
Radiazione riflessa dalla superficie terrestre (albedo)	6	
Assorbimento di molecole (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, ecc.), nuvole, pulviscolo	18	68% assorbito
Assorbimento della superficie terrestre (terre e mari)	50	
Totale riflessione e assorbimento		100%
Radiazione in uscita (IR)	% specifica	% di tipo
Radiazione IR emessa dalla superficie terrestre	98	90% IR emessi dalla Terra assorbiti dall'atmosfera
Perdita di IR emessi dalla superficie terrestre verso lo spazio	8	77% IR assorbiti dall'atmosfera
Radiazione IR emessa dall'atmosfera superficie terrestre	137*	
Perdita di IR emessi dall'atmosfera verso lo spazio	60	
Radiazione netta emessa dalla superficie terrestre	21	68% IR riemessi
Radiazione netta emessa dall'atmosfera	47	

\*: percentuali maggiori del 100% indicano che le radiazioni aumentano in percentuale, rispetto al loro valore in entrata, a seguito di fenomeni di assorbimento e riemissione.

neta deriva proprio dal fattore che l'ha resa così utile. Nel lontano 1896 il chimico svedese Svante Arrhenius (1859-1927) valutò che ad un raddoppiamento della concentrazione di anidride carbonica in atmosfera corrisponde un aumento di 5-6°C della temperatura media. In quel tempo la rivoluzione industriale era in pieno svolgimento ed Arrhenius, in uno dei suoi scritti, dichiarò che *l'uomo stava facendo evaporare in aria le miniere di carbone*. Il combustibile (in massima parte carbone) che serviva per fare andare a regime sempre maggiore le macchine a vapore, ci ha portato ad aumentare la produzione industriale e il benessere, ma con essi è aumentata l'emissione di CO<sub>2</sub>.

La chiave per valutare gli effetti futuri dell'effetto serra risiede nel capire l'andamento della produzione di CO<sub>2</sub> e delle temperature medie globali assieme ai fattori che influenzano queste variabili, così da poter applicare correttamente i modelli predittivi. Ci sono prove fondate che la concentrazione di anidride carbonica sia aumentata del 25% circa negli ultimi 100 anni. I dati più affidabili sono quelli raccolti dal 1958 al 2003 alle Hawaii nella stazione di Mauna Loa che mostrano un aumento anche della concentrazione del metano, un altro gas serra (Fig. 3.3 A e B). Sebbene vi siano delle fluttuazioni dovute alle variazioni stagionali annuali, è decisamente evidente l'aumento di concentrazione di CO<sub>2</sub> dalle 315 alle circa 370 ppm attuali. I dati di Mauna Loa sulla CO<sub>2</sub> concordano con quanto trovato dagli osservatori della rete GREEN-NET in Italia (Fig. 3.3 C). Inoltre le previsioni computerizzate indicano la tendenza ad un aumento sempre più rapido della concentrazione di CO<sub>2</sub>. Gli scienziati ritengono che ciò sia dovuto al sempre maggior consumo di combustibili fossili (petrolio, carbone, gas).

Altri dati indicano che la temperatura media sia aumentata anche fino a 5°C in alcune parti del globo dal 1950 al 1999 (Fig. 3.4). L'incremento medio dal 1880 ad oggi è di 0,6°C, ma non possia-

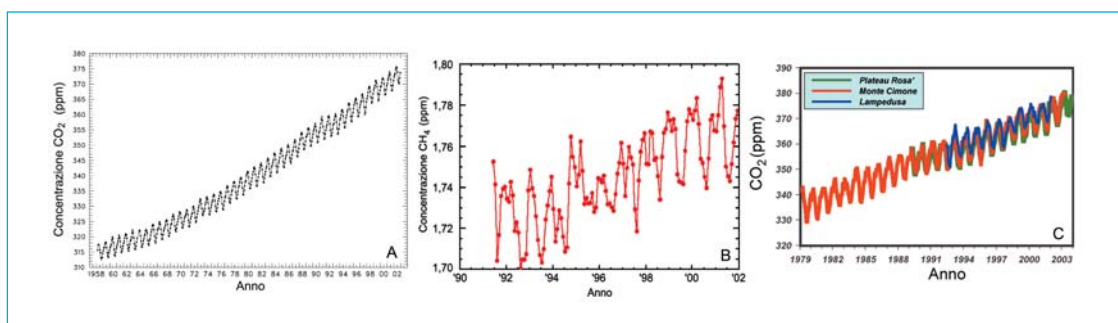


Figura 3.3. Dati dell'andamento della concentrazione di anidride carbonica dal 1958 al 2003 (A) e del metano dal 1990 al 2002 (B) a Mauna Loa, Hawaii (Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory; National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA; USA) e aumento della concentrazione della CO<sub>2</sub> in Italia dal 1979 al 2003 (C) (Osservatori Green-Net; Italia).

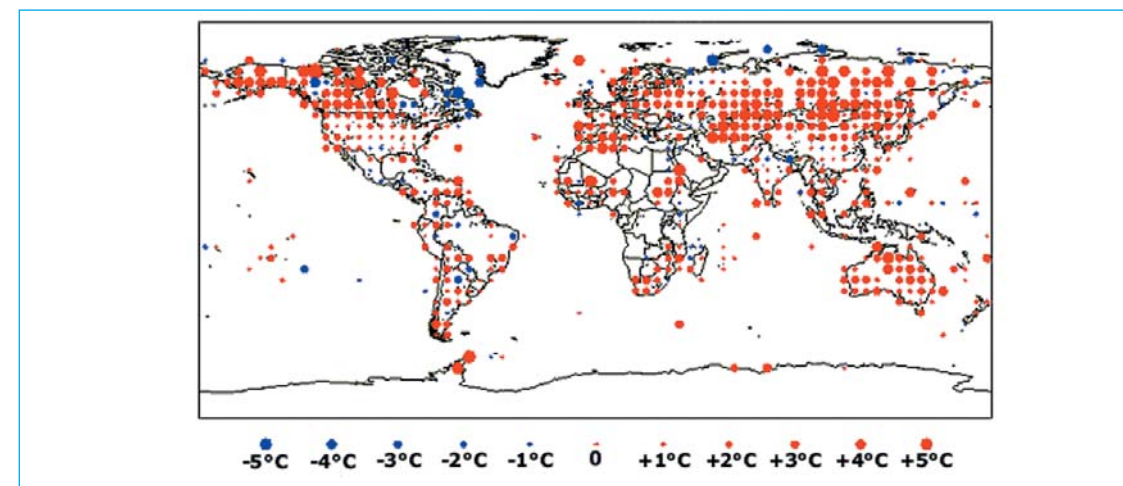


Figura 3.4. Dati della variazione delle temperature medie nel globo dal 1950 al 1999 (Global Historical Climate Network; National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA; USA).

mo affermare con piena certezza che sia dovuto all'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub>, anche se abbiamo prove sperimentali che la CO<sub>2</sub> di fonte antropica (cioè dovuta alle attività umane) sia una delle cause del riscaldamento globale degli ultimi anni. Stime attuali ci dicono che Arrhenius aveva sbagliato per eccesso, anche se di poco; infatti indicano che il raddoppio della concentrazione di CO<sub>2</sub> dovrebbe portare ad un aumento della temperatura media di 1,0-3,5°C. Se un tale aumento di concentrazione dell'anidride carbonica avverrà o no dipende da ciò che noi umani decideremo di fare. La comprensione di come avviene l'assorbimento dei raggi infrarossi da parte dei gas serra ci aiuta a valutare le contromisure, a preservare il nostro pianeta per le generazioni future. Questo è il ruolo socio-politico della scienza.

### 3.4. L'effetto serra dipende dalla struttura molecolare dei gas

Innanzitutto bisogna capire perché il metano (CH<sub>4</sub>), l'acqua allo stato gassoso (H<sub>2</sub>O) e l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) sono gas serra, mentre i due componenti principali dell'atmosfera, l'azoto (N<sub>2</sub>) e l'ossigeno (O<sub>2</sub>) non lo sono. Ciò dipende dalla diversa struttura tridimensionale che queste molecole possiedono (Fig. 3.5).

#### 3.4.1. La struttura tridimensionale delle molecole

La struttura di Lewis delle molecole dipende dalla cosiddetta regola dell'ottetto, la quale prevede che una molecola sia stabile se ogni atomo che la compone (l'idrogeno fa eccezione) possiede otto elettroni (condivisi a formare un legame o meno) nel suo strato esterno. Nel caso di una molecola biatomica come N<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> (Fig. 3.5) la struttura di Lewis riflette anche la geometria della molecola, che non può essere altro che lineare. Nelle molecole con tre o più atomi divengono possibili variazioni della geometria molecolare che può essere predetta teoricamente conoscendo la posizione degli elettroni degli orbitali esterni. Nelle molecole, uno o più elettroni degli atomi che la compongono si accoppiano a formare uno o più singoli legami, oppure a formare doppi (O<sub>2</sub>) o tripli (N<sub>2</sub>) legami fra atomi. La chiave per valutare la struttura molecolare tridimensionale è quella di considerare che le coppie di elettroni, sia quelle di legame, sia quelle non condivise, si respingono in quanto hanno tutte carica negativa. Per questo motivo i legami e le coppie non condivise di elettroni si disporranno distanziandosi in modo da ottenere la minor energia potenziale (di repulsione) possibile.

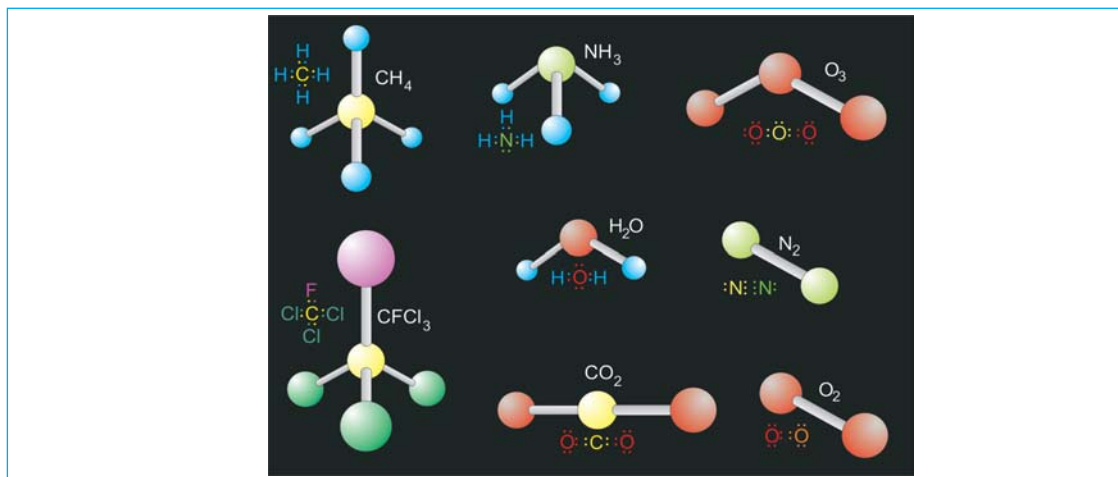


Figura 3.5. Struttura tridimensionale e formule di Lewis di vari gas serra e di alcune molecole citate nel testo. I colori e le dimensioni relative degli atomi sono puramente indicativi. Nelle formule di Lewis gli elettroni sono dello stesso colore dell'atomo da cui derivano o cui appartengono.

Una semplice procedura pragmatica può essere utilizzata per comprendere la struttura tridimensionale delle molecole; faremo qui un esempio col metano. Prima bisogna determinare il numero di elettroni esterni associato ad ogni atomo. Nel carbonio (numero atomico 6, Gruppo IV A della tavola periodica) ci sono quattro elettroni esterni: ne mancano quindi altri quattro per raggiungere l'ottetto. Questi derivano dai quattro atomi d'idrogeno che hanno un solo elettrone ciascuno (numero atomico 1, Gruppo I A) otteniamo così la formula di Lewis del metano, in cui ognuno dei quattro idrogeni è legato al carbonio centrale rispettando la regola dell'ottetto (Fig. 3.5). Ora dobbiamo verificare qual è la struttura tridimensionale che permette alle varie coppie di elettroni, di legame o non condivise, di essere il più distante possibile nello spazio, per quanto permesso dalla struttura di legame. Nel caso del metano, inoltre, essendo uguali, i quattro atomi attaccati al carbonio saranno equidistanti e alla massima distanza fra di loro. La figura solida che soddisfa questi requisiti è il tetraedro, una piramide con base e facce triangolari in cui il carbonio si trova all'interno in posizione centrale, gli idrogeni sono ai vertici e tutti gli angoli sono di  $109,5^\circ$  (Fig. 3.5). Questa struttura è stata confermata sperimentalmente ed è comune a molte molecole presenti in natura, soprattutto quando contengono carbonio.

Lo stesso procedimento si può applicare per la molecola del triclorofluorometano ( $\text{CFCl}_3$ ), un gas serra che fa parte dei famosi clorofluorocarburi (CFC), co-responsabili della distruzione dello strato di ozono. Applicando le regole di prima, vediamo che sia il fluoro che il cloro possiedono sette elettroni esterni, facendo parte entrambi del gruppo degli alogeni (Gruppo VII A). Ognuno di questi atomi condividerà un elettrone con il carbonio posto al centro nella struttura di Lewis, la regola dell'ottetto sarà soddisfatta e la struttura tridimensionale sarà tetraedrica con il fluoro e gli atomi di cloro ai vertici. Diversamente dal metano, in questo caso il tetraedro non è perfetto perché le distanze di legame F-C e Cl-C non sono uguali (Fig. 3.5).

Può capitare che alcune molecole abbiano atomi che possiedono coppie di elettroni non impegnate in legami, in questo caso la forza di repulsione è ancora maggiore rispetto a quella degli elettroni di legame, in quanto "occupano" uno spazio più ampio. Ad esempio nella molecola dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ , un altro gas serra), la coppia non condivisa di elettroni spinge i tre idrogeni sotto al piano dell'azoto; la molecola non è quindi planare con l'azoto al centro, ma è comunque tetraedrica, con l'azoto al centro e i vertici della base occupati dai tre idrogeni, mentre il vertice superiore è occupato dalla coppia di elettroni con condivisi (Fig. 3.5). La repulsione maggiore da parte di quest'ultima porta ad avere angoli di  $107,5^\circ$ , un po' inferiori rispetto ai  $109,5^\circ$  che ci aspetteremmo in un tetraedro perfetto. Lo stesso fenomeno si verifica nella molecola dell'acqua

( $\text{H}_2\text{O}$ ) in cui i due idrogeni condividono ognuno un elettrone con uno dei sei esterni dell'ossigeno (Gruppo VI A) per obbedire alla regola dell'ottetto. La molecola non è lineare con l'ossigeno nel mezzo come si potrebbe immaginare, ma le due coppie non condivise di elettroni dell'ossigeno respingono fortemente quelle di legame e la molecola ha una forma a "V" con l'ossigeno al vertice ed un angolo di  $104,5^\circ$  fra i due idrogeni (Fig. 3.5). In pratica è come se le due coppie non condivise di elettroni dell'ossigeno occupassero ognuna un vertice del tetraedro.

Nell'anidride carbonica due degli elettroni esterni di ogni ossigeno devono coniugarsi con altrettanti del carbonio per dare due legami o, meglio, un *doppio legame*. Essendoci due ossigeni la molecola avrà il carbonio al centro legato da due doppi legami ai due ossigeni. Il doppio legame ha geometria planare e non avendo il carbonio coppie non condivise di elettroni esterni, la molecola di  $\text{CO}_2$  risulta lineare (Fig. 3.5).

Fino ad ora abbiamo parlato di legami covalenti, in cui ognuno dei due atomi partecipa con un elettrone al legame. Nell'ozono ( $\text{O}_3$ , anch'esso considerato un gas serra) le cose sono lievemente diverse. Per soddisfare la regola dell'ottetto l'ossigeno al centro della molecola forma un singolo legame dativo (tutti e due gli elettroni vengono dall'ossigeno centrale) con uno degli altri due ossigeni ed un doppio legame covalente con l'altro. In questo modo la regola dell'ottetto è soddisfatta per tutti e tre gli ossigeni (Fig. 3.5). A causa della coppia non condivisa di elettroni esterni dell'ossigeno centrale, anche in questo caso, la molecola è piegata in maniera simile a quella dell'acqua con un angolo di  $117^\circ$ .

### 3.4.2. Interazione tra raggi infrarossi e molecole: la vibrazione dei legami

Ora che abbiamo un'idea di come sono fatte le loro molecole dei gas serra, dobbiamo capire come questi gas interagiscono con le radiazioni, nello specifico con i raggi infrarossi.

La radiazione elettromagnetica ha una duplice natura, corpuscolare ed ondulatoria. In quanto onda, le sue proprietà possono essere ricondotte alle proprietà delle onde elettromagnetiche, ogni radiazione risulta caratterizzata da una frequenza ( $\nu$ , in  $\text{s}^{-1}$ ), da una lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) e dalle altre proprietà dei campi elettrici e magnetici. In particolare, l'onda elettromagnetica è caratterizzata da un'energia  $E$  correlata alla sua frequenza dalla relazione  $E = h\nu$ , dove  $h$  è la costante di Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  joule x s). Nella sua struttura corpuscolare, la luce è associata a corpuscoli detti *fotoni*, aventi quantità di moto definite e capaci di scambiare l'energia con altri corpi a seguito di particolari interazioni.

La teoria atomica considera la materia costituita da insiemi organizzati di atomi e molecole, a loro volta costituiti da nuclei, carichi positivamente (trascuriamo le particelle subnucleari), ed elettroni, carichi negativamente. Gli elettroni si trovano negli *orbitali* che potremmo semplicemente definire come la zona dello spazio intorno al nucleo in cui si ha la massima probabilità di trovare gli elettroni. È fondamentale ricordare che ad ogni orbitale è associata una certa energia e che gli elettroni "riempiono" gli orbitali secondo regole ben definite (Principio di Pauli<sup>11</sup>). La configurazione elettronica ad energia più bassa è detta *stato fondamentale* e corrisponde al caso in cui gli elettroni sono collocati negli orbitali aventi energie minori, compatibilmente con il Principio di Pauli. Lo stato fondamentale definisce tutte le proprietà chimico-fisiche dell'atomo o della molecola, incluse quelle strutturali e la sua reattività chimica. Quanto detto sopra per gli atomi può essere esteso alle molecole, di qualsiasi dimensione esse siano (da molecole biatomiche omonucleari come l'idrogeno molecolare a molecole complesse come il DNA), con la differenza che dovranno essere considerati orbitali molecolari invece di semplici orbitali atomici.

<sup>11</sup>. Il famoso fisico Wolfgang Pauli (Vienna, 1900 - Zurigo, 1958) enunciò il suo principio nel 1925. Questo prevede, in parole semplici, che la disposizione degli elettroni in un atomo sia regolata da 4 numeri quantici e che solo un elettrone possa occupare ogni singolo stato quantico. Il numero di spin,  $s$ , definisce la rivoluzione sul proprio asse dell'elettrone e può assumere solo due valori, a seconda che l'elettrone ruoti in un verso o in quello opposto (+1/2 oppure -1/2). Gli altri tre numeri quantici sono  $n$ ,  $l$ , e  $m$ , ma la loro trattazione esula dagli scopi di questo testo. Ci basterà qui ricordare che due o più elettroni non possono stare nello stesso spazio allo stesso tempo (stesso stato quantico), per cui l'unico modo per due elettroni di condividere lo stesso orbitale è quello di avere  $s$  diverso.

L'interazione luce-materia è pertanto *quantizzata*, cioè, qualsiasi sia il tipo di fenomeno indotto dalla luce in una molecola<sup>12</sup>, questo può avvenire solo se quest'ultima assorbe fotoni (quanti di energia luminosa) con energia pari a quella necessaria per indurre un "fenomeno di eccitazione" che sposta la molecola dal suo stato fondamentale ad un livello energetico superiore permesso per quella molecola (salto quantico). Tali livelli sono discontinui e solo alcuni sono permessi, in base alla configurazione elettronica e alla struttura della molecola, ai tipi di legame e alla radiazione incidente (Fig. 3.6). Oltre all'ovvio surplus energetico, la molecola in condizioni di aumentata energia è caratterizzata da peculiari proprietà chimico-fisiche (angoli di legame, distanze di legame, potenziali redox, ecc.), che possono essere molto diverse da quelle del suo stato fondamentale: di conseguenza la reattività può differire significativamente da quella della molecola nel suo stato fondamentale.

Dopo aver assorbito la radiazione/energia, le molecole tendono a tornare molto rapidamente ad uno stato di minore energia. I possibili processi di "diseccitazione" di una molecola A, possono riportarla semplicemente al suo stato fondamentale di partenza, oppure portano alla formazione di una nuova molecola mediante interazioni A-A o con altre molecole presenti nel sistema. I processi che portano al ritorno allo stato fondamentale quasi sempre non prevedono trasformazioni chimiche. In tali processi il surplus di energia immagazzinato nella molecola può essere dissipato per via non radiativa (si ha un aumento dell'energia cinetica delle molecole e queste urtandosi più frequentemente cedono calore al sistema) o per via radiativa (vengono emesse radiazioni). Nei processi in cui si formano altre specie chimiche a partire da A, il surplus energetico viene usato per la formazione dei nuovi legami.

Quando la molecola dissipa il surplus di energia per via radiativa, di solito emette radiazioni a lunghezza d'onda maggiore. Ad esempio, l'assorbimento di un fotone può far saltare l'elettrone in un orbitale a più alta energia senza passare attraverso i vari livelli energetici intermedi possibili per quella molecola; l'elettrone, però, nel tornare al livello energetico corrispondente allo stato fondamentale attraversa livelli energetici ad energia sempre minore e nel contempo emette una radiazione con energia pari alla differenza tra due livelli successivi. Pertanto può succedere che una molecola assorba energia ad una determinata lunghezza d'onda durante l'eccitazione, ma che, nel tornare allo stato fondamentale, la riemetta sotto forma di due o più lunghezze d'onda maggiori. Bisogna inoltre ricordare che l'assorbimento di una radiazione è un fenomeno probabilistico, in quanto intervengono altri fattori a determinare come e se una molecola interagirà con una radiazione incidente che è potenzialmente in grado di assorbire.

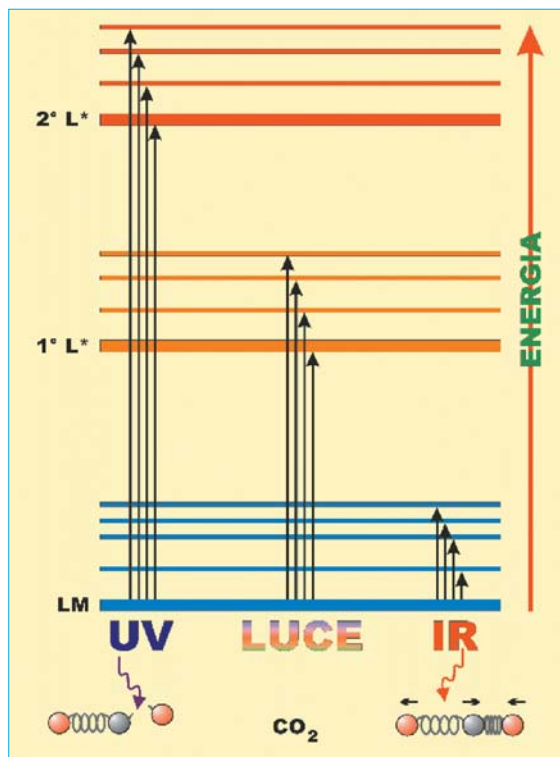


Figura 3.6. Livelli energetici delle molecole, salti quantici ed effetti dell'interazione tra radiazioni (raggi ultravioletti, UV; radiazione visibile, LUCE; raggi infrarossi, IR) e molecole; nell'esempio viene usata la molecola dell'anidride carbonica.

12. Tra i vari fenomeni inducibili troviamo i salti di elettroni in orbitali ad energia maggiore (eccitazione propriamente detta), la vibrazione o la rotazione delle molecole, in ordine decrescente di energia della radiazione/fotone incidente.

Come già accennato, il salto quantico può essere pari alla differenza energetica tra un orbitale ed uno di quelli più esterni caratterizzati da energia maggiore, tipici di ogni atomo o molecola. Ad esempio, in una molecola colpita da un fotone di raggi UV con opportuna lunghezza d'onda un elettrone salta in un orbitale a più alta energia, la reattività cambia (*molecola eccitata*), e, talvolta, i legami covalenti possono rompersi e riformarsi con configurazioni diverse (reazioni fotochimiche). Quest'ultimo è il caso della distruzione delle molecole di O<sub>2</sub> ed O<sub>3</sub> da parte dei raggi UV-B e UV-C (§ 4.1).

I raggi IR hanno energia minore rispetto agli UV, insufficiente a causare salti di elettroni in orbitali superiori ed eventualmente a rompere i legami. Gli IR possono però causare salti quantici che possono corrispondere, in base alla loro lunghezza d'onda, alla vibrazione di uno specifico legame in una molecola (Fig. 3.6). Tali molecole potranno quindi essere identificate o, comunque, caratterizzate sulla base delle lunghezze d'onda IR assorbite: si parla a tal proposito di *spettro infrarosso* di una molecola (Fig. 3.7).

Ricorriamo ancora all'anidride carbonica come esempio. I due doppi legami tra il carbonio ed i due ossigeni non devono essere considerati rigidi, come se ognuno dei doppi legami fosse formato da un'asta metallica. Essi sono invece capaci di accorciarsi ed allungarsi come delle molle e ciò permette ai legami di vibrare in risposta all'assorbimento di energia. Vi sono diversi tipi di vibrazione: quelle di *stretching* (allungamento) e quelle di *bending* ("piega"). Le vibrazioni di *stretching* si dividono in due sottotipi: nel primo caso, per la CO<sub>2</sub>, l'atomo di carbonio rimane fermo, mentre i due atomi di ossigeno si allontanano e si avvicinano muovendosi in direzioni opposte e in linea retta (lo indicheremo come Tipo 1; Fig. 3.8 A). Nel secondo caso l'atomo di carbonio ed uno dei due ossigeni si avvicinano

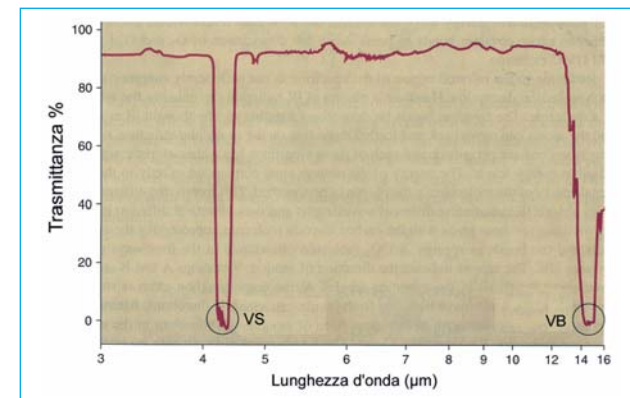


Figura 3.7. Spettro all'infrarosso dell'anidride carbonica. Sono evidenziati i picchi di assorbimento (minimi di trasmittanza) corrispondenti alle vibrazioni di stretching Tipo 2 (VS; vedi testo) e di bending (VB).

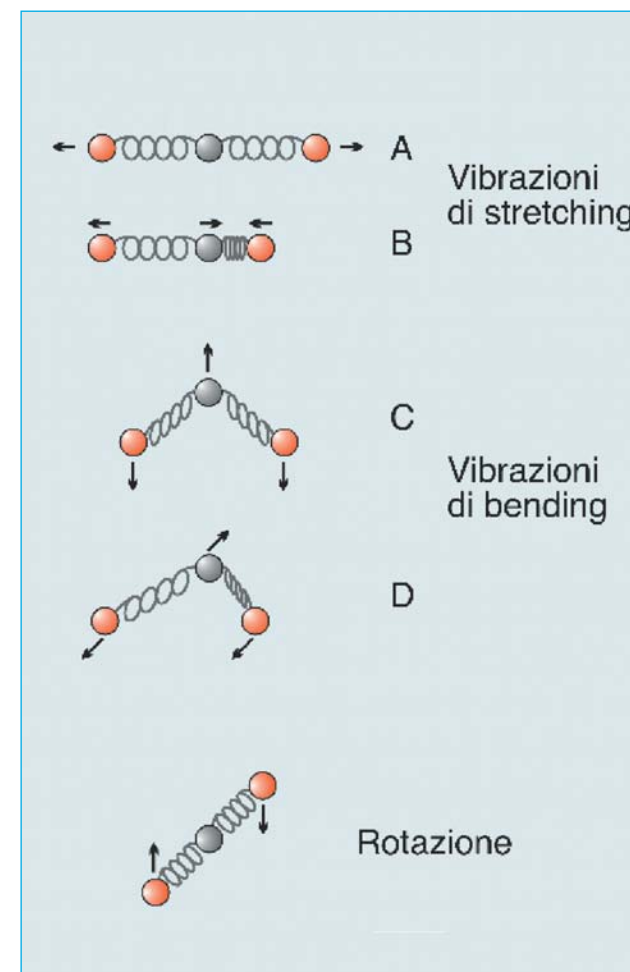


Figura 3.8. Interazione della molecola di anidride carbonica con i raggi infrarossi e microonde. Vibrazioni di stretching di Tipo 1 (A) e 2 (B) e di bending (C-D). Interazione con le microonde (Rotazione) (dati American Chemical Society, 2000; lievemente modificato).

mentre l'altro ossigeno si allontana e viceversa sempre muovendosi in linea retta (Tipo 2; Fig. 3.8 B). Mentre nelle vibrazioni di *stretching* gli atomi si muovono sulla direttrice che li congiunge, nelle vibrazioni di *bending* gli atomi si disallineano; ogni "piega" conta come due vibrazioni perché può avvenire sopra o sotto il piano della direttrice. Esistono due sottotipi molto simili di vibrazioni di *bending* a seconda che gli atomi si muovano in direzioni opposte, ma perpendicolari alla direttrice o che, nell'altro caso, la direzione sia obliqua rispetto alla direttrice (Fig. 3.8 C e D). Similmente a ciò che avviene in una molla, occorre meno energia per "piegare" i legami che non per "allungarli o accorciarli"; così i due tipi di vibrazioni di *bending* sono indotti dall'assorbimento di raggi IR con lunghezza d'onda,  $\lambda = 15,000 \mu\text{m}$ , mentre per causare vibrazioni di *stretching* servono raggi con  $\lambda = 4,257 \mu\text{m}$ , con energia maggiore rispetto ai precedenti.

Nella  $\text{CO}_2$  gli IR possono causare vibrazioni di *stretching* solo di Tipo 2; infatti l'assorbimento avviene solo se la vibrazione causa una *variazione del dipolo* della molecola, con un cambiamento netto della *distribuzione della carica*. Nella  $\text{CO}_2$  l'ossigeno ha una maggior tendenza a trattenere su di sé gli elettroni (ha maggior *elettronegatività*) rispetto al carbonio, quindi gli ossigeni risulteranno parzialmente carichi negativamente e il carbonio avrà una parziale carica positiva. Nella vibrazione di *stretching* di Tipo 1 della  $\text{CO}_2$  il movimento dei due ossigeni è simmetricamente opposto e il cambiamento di carica si annulla; quindi le radiazioni IR non possono indurre tale vibrazione in questa molecola.

Come abbiamo detto lo spettro infrarosso di una molecola è caratteristico (si parla di *impronta digitale delle molecole*) e può essere caratterizzato mediante uno *spettrometro all'infrarosso*. La radiazione infrarossa di un filamento incandescente viene incanalata e fatta passare attraverso un campione posto in un contenitore con spessore noto e trasparente agli IR. La radiazione che passa, se è della lunghezza d'onda giusta (può essere variata dall'operatore entro certi limiti), indurrà un salto quantico nelle molecole del campione. Più molecole ci sono, maggiori saranno i fotoni assorbiti (misura detta *assorbanza*) e, ovviamente, minore sarà il numero dei fotoni che attraversano il campione (*legge di Lambert-Beer*<sup>13</sup>). Questi ultimi arrivano ad un *rivelatore* che ci dice quanta radiazione è passata (*trasmissione*). Ciò permette di capire la concentrazione del campione in analisi mediante il confronto con assorbanza e trasmissione di campioni a concentrazione *standard* nota. Cambiando in maniera continua la lunghezza d'onda del raggio IR nello spettrofotometro, possiamo vedere quali lunghezze vengono assorbite dal campione trovando così il suo spettro IR (Fig. 3.7) e, quindi, le lunghezze d'onda di vibrazione di una molecola.

Per quanto detto sopra, le molecole di  $\text{CO}_2$  causano l'effetto serra assorbendo gli IR con lunghezza d'onda specifica. Si verifica un salto quantico ad un livello energetico superiore, associato alla vibrazione della molecola, quindi le molecole tendono a tornare allo stato di minore energia, riemettendo radiazioni IR con lunghezze d'onda maggiori rispetto a quella incidente. Parte di queste viene nuovamente indirizzata verso la superficie terrestre aumentando la temperatura.

Anidride carbonica e vapore acqueo (quest'ultimo assorbe radiazioni IR con  $\lambda = 2,5$  e  $6,5 \mu\text{m}$ ) sono i principali gas serra, ma qualsiasi molecola capace di assorbire IR è potenzialmente un gas serra; ne sono esempi metano, protossido d'azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ), ozono e clorofluorocarburi (come il  $\text{CFC}_13$ ). Al contrario le molecole di azoto ( $\text{N}_2$ ) ed ossigeno ( $\text{O}_2$ ) non sono gas serra, perché, seppur esse possono vibrare, sono simmetriche ed elettricamente neutre essendo costituite da atomi uguali e con la stessa elettronegatività; pertanto dato che la loro vibrazione non comporta una variazione di dipolo e non assorbono IR.

Un'ultima curiosità riguardo all'interazione molecole-radiazione riguarda le microonde ( $\lambda = 10^5 \mu\text{m}$ ). La loro lunghezza d'onda e, quindi, la loro bassa energia rispetto ad UV ed IR non permette né la rottura, né la vibrazione dei legami, ma è sufficiente a causare una rotazione

delle molecole, se sono colpite dalla lunghezza d'onda opportuna (Fig. 3.8). Nei comuni forni a microonde  $\lambda$  è tarata in modo da fare aumentare la velocità di rotazione delle molecole d'acqua presenti nei cibi; queste ruotando rapidamente una contro l'altra creano per attrito il calore che cuoce gli alimenti (in maniera simile a quanto facciamo sfregandoci le mani quando il clima è freddo), in pratica "lessano" i cibi con l'acqua in essi contenuta.

Le interazioni tra materia ed onde elettromagnetiche sono importanti per il mantenimento delle condizioni ideali per la vita sul pianeta. Inoltre a dispetto dei tipi di raggi e di lunghezze d'onda usati, l'assorbimento è *quantizzato*, nel senso che solo alcune precise e specifiche lunghezze d'onda possono essere assorbite dai vari atomi e molecole, a seconda dei livelli d'energia dei loro elettroni. L'interazione onda-materia ci dà varie possibilità per analizzare la struttura degli atomi e delle molecole (metodi spettrometrici).

### 3.5. L'anidride carbonica come principale gas serra

Nel libro intitolato *La Tavola Periodica*, Primo Levi, chimico e scrittore scampato ai campi di concentramento nazisti, scrisse che *l'anidride carbonica è il gas che costituisce la materia prima della vita, è la scorta presso cui tutti gli esseri viventi attingono, il destino ultimo della decomposizione della carne, non è uno dei maggiori costituenti dell'atmosfera, ma solo un ridicolo residuo che nessuno nota, trenta volte meno concentrato dell'argon... Eppure noi originiamo da quest'impurità, noi piante e animali e noi, la razza umana, con i nostri miliardi di opinioni diverse, la nostra storia millenaria, le nostre guerre e vergogne, la nostra nobiltà ed il nostro orgoglio*.

In questo saggio Levi traccia la storia di una molecola di un atomo di carbonio, dal calcare minerale in cui esso "è congelato in un eterno presente", per passare ad una molecola di  $\text{CO}_2$ , quindi in una di glucosio in una foglia, fino a diventare parte del cervello dell'autore stesso. Quell'atomo di carbonio, che ha già miliardi di anni di età, continuerà a vivere per un inimmaginabile futuro. La *continuità della materia* viene spesso sintetizzata nella frase "Nulla si crea, nulla si distrugge ... tutto si trasforma" scritta nel libro dell'*I Ching* (anche chiamato *Il Libro Delle Mutazioni*) che racchiude massime tratte dalla millenaria cultura cinese. Se Eraclito (filosofo greco del VI-V secolo a.C.) aveva introdotto il concetto di *panta rei*, tutto scorre (e si evolve), come possiamo ben capire oggi, a livello atomico tutto scorre sì, ma in un ciclo infinito. Gli atomi rimangono solitamente tali e vanno incontro a cicli eterni nei quali passano da un compartimento all'altro dell'ecosistema, trasformandosi e combinandosi più volte in molecole diverse, fino a tornare ciò che erano prima<sup>14</sup>. Il ciclo del carbonio (Fig. 3.9) ne è un affascinante esempio. Ogni anno circa 215 miliardi di tonnellate di carbonio sono rimosse dall'atmosfera sotto forma di  $\text{CO}_2$ , poco più della metà, (110 miliardi di tonnellate) sono "fissate" dalla fotosintesi clorofilliana, diventando prima zuccheri ed infine biomassa, prima vegetale e poi animale. La maggior parte del resto si dissolve negli oceani, si concentra per via biologica in strutture come i coralli e le conchiglie, per diventare calcare o contribuire a formare altri minerali e rocce dei fondali. In questo modo la Terra agisce da vasta riserva di  $\text{CO}_2$ . Questo però è uno *stato stazionario*, dovuto ad un *equilibrio dinamico* in cui altrettanta  $\text{CO}_2$  ritorna in atmosfera. Le piante muoiono e le loro biomasse vengono decomposte dalla flora batterica con formazione di  $\text{CO}_2$ , oppure entrano nella catena alimentare dove vengono ridotte a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ed altre piccole molecole dal metabolismo. Inoltre gli animali esalano  $\text{CO}_2$ , le rocce dei carbonati si decompongono a causa di fattori atmosferici (ad es. piogge acide) e i vulcani emettono  $\text{CO}_2$  dai loro crateri. Ed il ciclo continua. Alcuni scienziati hanno stimato che l'atomo medio di carbonio è passato attraverso i vari comparti della biosfera per circa venti volte da quando la Terra esiste<sup>15</sup>.

Se esistesse solo l'inquinamento d'origine naturale questo sarebbe bilanciato da processi di autoregolazione (*feedback*) per raggiungere, comunque, un equilibrio stazionario. L'uomo però non è un animale come tutti gli altri, respira sì, mangia e produce deiezioni, vive e muore, producendo  $\text{CO}_2$  da processi metabolici e di decomposizione come gli altri animali, ma ne differisce perché la sua

13. Legge di Lambert-Beer:  $A = \epsilon \times b \times c$ ; in cui A è l'assorbanza, c è la concentrazione molare della sostanza in esame, b è il cammino ottico (cioè lo spessore del campione attraversato dal raggio),  $\epsilon$  è il coefficiente di estinzione molare, cioè l'assorbanza di una soluzione 1M di un composto puro in condizioni standard di solvente, temperatura e lunghezza d'onda.



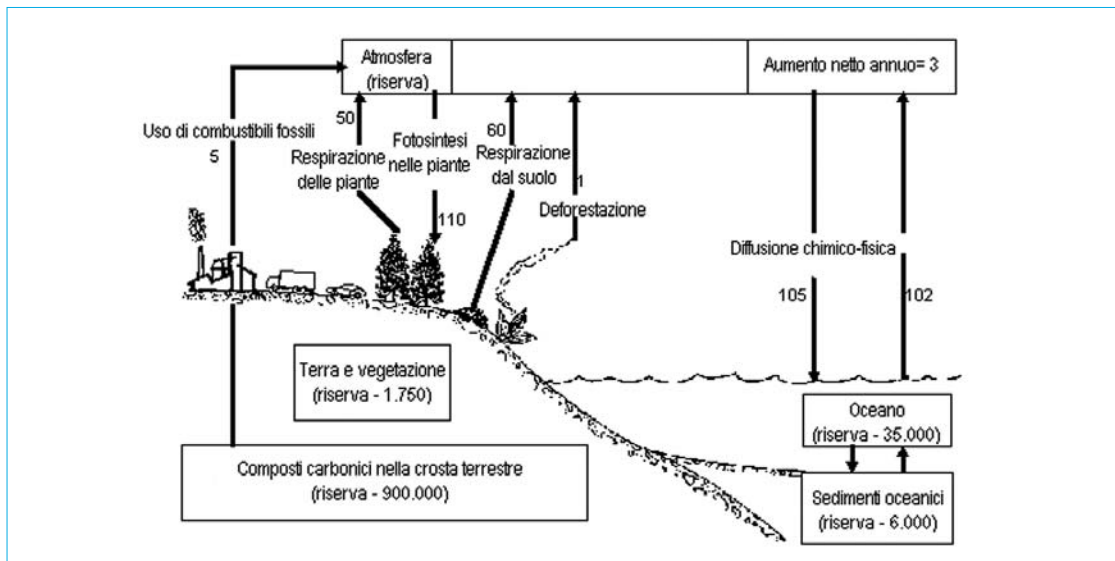


Figura 3.9. Schema del ciclo del carbonio. Sono indicati i flussi in miliardi di tonnellate di CO<sub>2</sub>. I dati possono essere lievemente diversi rispetto a quelli derivati da altre fonti e riportati nel testo (dati Istituto Applicazioni di Calcolo – CNR; Napoli).

intelligenza l'ha portato a compiere delle attività che gli permettono un sempre maggiore benessere, al prezzo però di un'alterazione significativa degli equilibri naturali. Le emissioni antropiche di CO<sub>2</sub> sono così elevate, che i sistemi di *feedback* naturali non riescono a riportare la concentrazione di CO<sub>2</sub> ad un valore costante, ad un nuovo equilibrio. Così la concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera aumenta costantemente e continuerà a farlo se non metteremo in atto opportune contromisure.

Noi produciamo CO<sub>2</sub> assai rapidamente bruciando in pochi attimi l'energia solare che si è concentrata nei combustibili fossili in milioni di anni, bruciando petrolio e carbone, ad alto contenuto in carbonio, in un'atmosfera ricca di ossigeno.

La Rivoluzione Industriale, nata in Europa, è stata alimentata dal carbone, utilizzato per le macchine a vapore delle miniere, delle industrie, delle locomotive, delle navi e, più tardi, dei generatori elettrici. La scoperta del petrolio e dei suoi derivati ha permesso la diffusione di mezzi di trasporto più piccoli e numerosi, le automobili. Oltre alla nostra vita quotidiana, la Rivoluzione Industriale ha in cambiato totalmente le fonti ed il flusso dell'energia.

Assieme all'aumento della produzione di energia e di consumo di combustibili fossili, è aumentata quella dei prodotti di combustione rilasciati nell'atmosfera, tra cui l'anidride carbonica, passando dalla concentrazione di circa 290 ppm del 1860 alle circa 370 ppm attuali. Il tasso di crescita è inoltre in aumento costante ed è attualmente di 1,5 ppm di CO<sub>2</sub> all'anno (Tab. 3.2).

Tab. 3.2. Variazione nella concentrazione dei principali gas serra dai tempi pre-industriali al 1994 (Dati American Chemical Society, 2000).

Gas serra	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O
Concentrazione ai tempi pre-industriali	280 ppm	0,70 ppm	0,28 ppm
Concentrazione al 1994	358 ppm	1,7 ppm	0,31 ppm
Tasso di variazione annuo	+1,5 ppm/anno	+0,01 ppm/anno	+0,0008 ppm/anno
Tempo di vita in atmosfera	50-200	12	120

14. Vi sono delle rare eccezioni come reazioni a livello sub-atomico, fusione o fissione nucleare e decadimento atomico spontaneo degli isotopi radioattivi.

15. La chimica studia tutti gli spostamenti del carbonio nel suo ciclo. Mentre si muove da un comparto all'altro gassoso, liquido o solido; mentre passa dai vegetali agli animali, ai minerali, e viceversa, l'atomo di carbonio si trasforma in composti chimici differenti. Diventa oggetto di studio dei biochimici (che studiano la chimica degli esseri viventi), dei chimici organici (che studiano i composti del carbonio) e dei chimici inorganici che studiano i composti derivati dai minerali. I chimici analitici ne determinano le concentrazioni, mentre i chimici fisici studiano la struttura della materia e i meccanismi generali che ne determinano le sue trasformazioni.

Ogni anno si usa un quantitativo di combustibili fossili che corrisponde ad un contenuto in carbonio di cinque miliardi di tonnellate e secondo alcune stime la quantità relativa di CO<sub>2</sub> emessa in base agli usi dell'energia va da un massimo del 35% per le utenze varie, al 31% per i trasporti, 21% per usi industriali, 7% per usi residenziali e, infine, 5% per usi commerciali.

La deforestazione può alterare enormemente gli equilibri del ciclo del carbonio. In condizioni naturali le grandi foreste agiscono da *polmone* del pianeta, fissano la CO<sub>2</sub> e producono O<sub>2</sub> e zuccheri; nel contempo emettono CO<sub>2</sub> con la loro respirazione ed il carbonio che forma i loro tessuti andrà a finire nel ciclo di tale elemento e potrà tornare a formare CO<sub>2</sub>. La deforestazione però riduce notevolmente la capacità di fissazione della CO<sub>2</sub> mediante fotosintesi traducendosi in un aumento della concentrazione di anidride carbonica atmosferica. Annualmente viene tagliata o, peggio bruciata, una superficie di foresta pluviale pari a 150.000 Km<sup>2</sup>, l'equivalente della superficie della Svizzera e dell'Olanda insieme. Se gli alberi vengono bruciati, oltre a perdere l'assorbimento di CO<sub>2</sub> attraverso la fotosintesi, si forma molta anidride carbonica (1-2 miliardi di tonnellate di carbonio all'anno); se sono tagliati, lasciando i detriti organici viene formata CO<sub>2</sub> più lentamente per decomposizione delle biomasse vegetali. Pur sostituendo la foresta con una superficie equivalente di campi coltivati ed usando il legno per le costruzioni, si ha una perdita dell'80% in assorbimento di CO<sub>2</sub> per via fotosintetica<sup>16</sup>.

La quantità totale di carbonio di origine antropica (combustibile e deforestazione) rilasciato in atmosfera è di 6-7 miliardi di tonnellate all'anno; circa la metà viene riciclata dagli oceani e dalla biosfera, il resto rimane in atmosfera come quantità addizionale (3 miliardi tonnellate/anno) che si va ad aggiungere alla base "naturale" (740 miliardi di tonnellate/anno; Fig. 3.9).

Tra i vari inquinanti atmosferici, a livello globale, la preoccupazione maggiore la desta proprio l'anidride carbonica che è legata all'effetto serra ed al riscaldamento globale. Sappiamo che il surplus di 3 miliardi di tonnellate/anno di carbonio deriva da 11 miliardi di tonnellate/anno di anidride carbonica; per prevedere però quale sarà l'impatto nel futuro dobbiamo sapere quanta CO<sub>2</sub> creiamo con le nostre attività (si veda ad es. il Box 2).

### 3.6. Il metano e gli altri gas serra

Recenti stime suggeriscono che circa la metà dell'effetto di riscaldamento globale della Terra sia imputabile all'immissione in atmosfera di gas serra diversi dall'anidride carbonica. Tra questi il metano ha una capacità superiore di assorbire IR rispetto a quella dell'anidride carbonica. La sua concentrazione atmosferica è relativamente bassa, ma quella attuale di 1.7 ppm è raddoppiata rispetto all'epoca pre-industriale e dal 1979 viene indicato un aumento annuo dell'1% (Tabb. 3.2 e 3.3; Fig. 3.3).

Tab. 3.3. Potenziale di riscaldamento globale (PRG), struttura e vita media in atmosfera in anni (VMA) di alcuni dei principali gas serra. Oltre all'anidride carbonica, al metano, al protossido d'azoto e all'esafluoruro di zolfo (SF<sub>6</sub>), sono riportati diversi tipi di cloro-fluorocarburi (CFC), idrocloro-fluorocarburi (HCFC) e idrofluorocarburi (HFC). Dati American Chemical Society, Università di Urbino e Carassiti et al. 1995.

Gas serra	Struttura	PRG	VMA	Gas serra	Struttura	PRG	VMA
CO <sub>2</sub>		1	50-200	HCFC-22	CHF <sub>2</sub> Cl	1780	14
CH <sub>4</sub>		7	12	HCFC-141b	CH <sub>3</sub> -CCl <sub>2</sub> F	713	7,1
N <sub>2</sub> O		158	120	HCFC-142b	CH <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> Cl	1850	17,8
SF <sub>6</sub>		22450	stabile	HCFC-124	CHFCl-CF <sub>3</sub>	599	6
CFC-11	CFCl <sub>3</sub>	4680	60	HFC-125	CHF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	3450	26
CFC-12	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10720	120	HCFC-152a	CHF <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	129	1,5
CFC-113	CF <sub>2</sub> Cl-CFCl <sub>2</sub>	6039	90	HFC-134a	CH <sub>2</sub> F-CF <sub>3</sub>	1400	14
CFC-114	CF <sub>2</sub> Cl-CF <sub>2</sub> Cl	9860	200	HFC-143a	CH <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub>	440	40

16. Dati American Chemical Society, 2000.

### 3.6.1 Il metano

Il metano proviene da un gran numero di sorgenti, sia antropiche che naturali; queste ultime rappresentano il maggior contributo alle emissioni atmosferiche. È un gas naturale presente nel sottosuolo e può essere rilasciato in atmosfera attraverso fessurazioni della roccia. A tale contributo va a sommarsi quello legato allo sfruttamento umano dei giacimenti naturali ed alla raffinazione del petrolio. Il metano è da sempre anche un prodotto della decomposizione delle biomasse vegetali, ma oltre alle aree dove ciò avviene secondo i cicli naturali della materia, l'uomo ha aggiunto delle aree artificiali dove ciò avviene con le stesse modalità naturali, come le discariche e le foreste disboscate, aumentando così la produzione. In alcuni casi il gas naturale prodotto dalle discariche (miscela di metano ed altri idrocarburi) viene utilizzato per il riscaldamento delle abitazioni, ma solitamente esso viene solamente incanalato e rilasciato in atmosfera.

L'agricoltura e la zootecnica contribuiscono all'incremento della produzione di metano da fonti naturali. Un esempio sono le risaie e gli allevamenti intensivi di bovini, ovini e simili (alti numeri di capi in aree ristrette). Questi ultimi sono detti ruminanti e possiedono nel loro complesso sistema digestivo dei *batteri simbiotici* che li aiutano a digerire la cellulosa presente nell'erba che brucano, che sarebbe altrimenti indigeribile. Il processo è in pratica una lunga fermentazione che avviene nella struttura digestiva detta *rumine*, in cui, oltre alla degradazione della cellulosa in zuccheri più semplici, si ha la formazione di metano. Questo viene poi immesso in atmosfera attraverso gli orifizi del canale digerente. Se pensiamo che una sola mucca può produrre 500 litri di metano al giorno, capiamo come le quantità in gioco siano significative; alcune stime parlano addirittura di 73 milioni di tonnellate all'anno di CH<sub>4</sub> prodotte dai ruminanti del globo! Anche le termiti hanno dei batteri simbiotici che li aiutano a digerire lignina e cellulosa e producono metano. Per capire di che portata può essere la loro produzione (una stima esatta è davvero difficile), pensiamo che si stima ci sia mezza tonnellata di termiti per ogni abitante della Terra.

Esiste la possibilità che il riscaldamento del pianeta possa avere intensificato il rilascio di metano dai sedimenti oceanici, dalle paludi, dalle torbaie e dal permafrost (il suolo perennemente ghiacciato delle alte latitudini). In queste zone una considerevole quantità di metano rimane "ingabbiata" tra le molecole d'acqua, ma in caso di aumento della temperatura la "fuga" delle molecole di metano risulta più probabile. Fortunatamente la vita media del metano in atmosfera è relativamente breve (12 anni), soprattutto se la paragoniamo a quella dell'anidride carbonica (50-200 anni; Tab. 3.2); infatti il metano viene prontamente convertito in specie chimiche meno dannose che entrano in altri cicli di trasformazione. La complessità, dovuta alla numerosità delle sorgenti del metano e delle sue molte trasformazioni chimiche possibili, rende difficile sapere con certezza quale può essere l'influenza del metano atmosferico sulla temperatura media del pianeta.

Accenneremo ora brevemente ad alcuni altri gas serra. Sarà interessante notare (vedi anche Cap. 4) come alcuni di questi gas abbiano un ruolo sia nell'effetto serra che nel ciclo dell'ozono stratosferico.

### 3.6.2 L'ozono

Omero nei canti VII e XIV dell'Iliade e XII e XIV dell'Odissea descriveva l'odore aspro e pungente che l'aria acquista in seguito al passaggio di un temporale. Verso la fine del XVIII secolo fu notato che lo stesso odore si presentava nelle vicinanze di alcune macchine elettriche, per questo motivo si pensò che fosse dovuto alla "presenza" di elettricità nell'aria. Il termine "ozono" deriva dal greco "*ozein*" ("che ha odore") e venne attribuito a questo gas nel 1840 da Christian F. Schönbein (1799-1868), professore all'Università di Basilea. Egli fu il primo ad intuire che questo strano odore era dovuto alla presenza nell'aria di un gas che veniva formato in seguito al rilascio di scariche elettriche nell'aria durante i temporali.

La molecola di ozono è stata isolata per la prima volta poco più di quarant'anni fa, perciò tale gas viene studiato approfonditamente da un tempo relativamente breve. L'interesse che attualmente riscuote l'ozono, non solo da un punto di vista scientifico, è principalmente dovuto a due fenomeni di eguale gravità, ma di natura totalmente diversa: la riduzione dello strato di ozono stratosferico e l'aumento della concentrazione di ozono troposferico. Sebbene in stratosfera l'ozono svolga un ruolo fondamentale nella protezione della biosfera dai dannosi raggi ultravioletti (Cap. 4), in troposfera, oltre ad essere un pericoloso inquinante per gli esseri umani e vegetali, assume anche il ruolo di efficace gas serra. Secondo l'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC; commissione intergovernativa sui cambiamenti del clima; 2001) l'ozono troposferico è il terzo gas in ordine di contribuzione all'assorbimento delle radiazioni IR in atmosfera, a partire dall'epoca preindustriale. Inoltre, essendo il precursore di OH<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub>, i principali agenti ossidanti in atmosfera, l'O<sub>3</sub> può influenzare notevolmente la vita media e, quindi, il contenuto atmosferico di altri gas serra, come CH<sub>4</sub> e idroclorofluorocarburi (HCFC, vedi prossimo paragrafo), assumendo così anche un ruolo indiretto nella determinazione del processo di riscaldamento globale del pianeta.

Non è affatto facile stimare il contributo dell'ozono all'effetto serra. Infatti esso non si trova come inquinante primario, non esistendo fonti antropiche e/o naturali. Lo troviamo solo come inquinante secondario, formato a seguito di complesse reazioni fotochimiche che coinvolgono varie molecole, quali gli idrocarburi e gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), considerate come precursori. Le relazioni che legano le concentrazioni di O<sub>3</sub> alle emissioni di molecole precursori risultano assai complesse e ciò rende difficile la realizzazione di modelli affidabili.

Il contributo all'assorbimento ed alla emissione di radiazione IR da parte dell'ozono dipende sensibilmente dalla quota e dalla zona del pianeta in cui esso si trova. Si stima, infatti, che la diminuzione di ozono registrata in stratosfera negli ultimi 50 anni abbia portato, come effetto netto, ad un raffreddamento della superficie del pianeta. Al contrario, incrementi della concentrazione di ozono in troposfera portano ad un aumento della temperatura media del pianeta.

Il fatto che già dal 1850 fosse stato sviluppato ed applicato, soprattutto in Europa, un metodo chimico per effettuare misure di concentrazioni di ozono in troposfera (metodo di Schönbein), ci permette di confrontare in modo sufficientemente attendibile i dati storici con quelli odierni. Il livello di ozono nella bassa troposfera è rimasto costante fino al 1950 circa; da quel periodo in poi fin quasi al 2000, in Europa, si è riscontrato un aumento di circa 1% per anno<sup>17</sup>.

### 3.6.3. Gli altri gas serra

Il protossido d'azoto (N<sub>2</sub>O), detto anche gas esilarante, viene usato come gas anestetico nelle pratiche dentistiche e chirurgiche in genere. Quello presente in atmosfera viene emesso soprattutto dagli oceani, dai suoli agricoli e non, oltre che da processi industriali e dalla combustione delle biomasse. Ha una vita media di 120 anni ed è un gas serra molto più efficace di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Negli ultimi 200 anni la sua concentrazione è stata in lenta, ma costante crescita (Tabb. 3.2 e 3.3).

I clorofluorocarburi (i famosi CFC o Freon) sono composti *xenobiotici*, infatti non esistevano in natura prima che l'uomo iniziasse a produrli sinteticamente attorno al 1930. Erano usati

<sup>17</sup> Per studiare queste evoluzioni, particolarmente utili risultano le stazioni remote. In Italia, i siti di Plateau Rosà (Aosta), Monte Cimone (Modena) e Lampedusa (Agrigento) sono ritenuti particolarmente adatti a misurare le concentrazioni dei gas costituenti il fondo naturale della libera troposfera. Sono aree sufficientemente remote e tali da non risentire dell'influenza delle emissioni di gas inquinanti sia di origine antropica che di origine naturale. Le stazioni di Plateau Rosà e Monte Cimone, situate in alta montagna, si trovano abitualmente al di sopra dello strato di rimescolamento atmosferico e nelle aree circostanti è quasi nulla l'attività della vegetazione. Lampedusa è l'isola più remota al centro del Mar Mediterraneo, lontana da grandi aree industrializzate. Queste tre Stazioni costituiscono la rete GREEN-NET (Rete Nazionale di Misura di Gas ad Effetto Serra), partecipano alla rete internazionale Global Atmosphere Watch (osservatorio globale dell'atmosfera) dell'Organizzazione Meteorologica Mondiale e sono parte del World Data Centre for Greenhouse Gases (banca dati mondiale sui gas serra) con sede a Tokyo.

soprattutto come propellenti per le bombolette spray, come fluidi refrigeranti (nei frigoriferi e in impianti di condizionamento), come espandenti e come solventi. Oltre ad essere implicati nella distruzione dell'ozono stratosferico, agiscono da gas serra. Attualmente il loro utilizzo è vietato in tutte le Nazioni che hanno firmato il "Protocollo di Montreal sulle Sostanze Dannose per l'Ozono Stratosferico" (1987). La loro efficienza come gas serra è elevatissima, in quanto questi gas sono in grado di assorbire la radiazione IR in una regione dello spettro elettromagnetico in cui non assorbe nessuno dei gas serra sopra elencati. Questa regione, detta *finestra atmosferica* comprende lunghezze d'onda tra gli 8 e gli 11  $\mu\text{m}$ . I composti che a partire dal 1980 circa sono stati sintetizzati per sostituire i CFC sono gli idroclorofluorocarburi (HCFC) e gli idrofluorocarburi (HFC). Entrambe le classi di composti sono poco dannose per l'ozono, ma sono efficientissime come gas serra. CFC, HCFC, ed HFC, pur essendo presenti in atmosfera in concentrazioni molto basse (dell'ordine di  $10^{-8}\%$ ; per tale motivo sono anche detti *gas traccia*), grazie alla loro elevatissima capacità di assorbire la radiazione IR, contribuiscono al riscaldamento globale per circa il 15%.

Infatti bisogna ricordare che non tutti i gas serra hanno la stessa efficacia nell'assorbire ed emettere raggi infrarossi. La loro efficacia è comparata attraverso il cosiddetto *potenziale di riscaldamento globale* a quella della molecola di anidride carbonica (cui è stato dato valore 1; Tab. 3.3). Si noti che ci sono gas la cui capacità d'interagire con gli IR è fino a 22.000 volte maggiore rispetto a quella della  $\text{CO}_2$ ; è il caso dell'esatfluoruro di zolfo ( $\text{SF}_6$ ), usato come isolante termico ed elettrico. Questo è un gas traccia il cui impatto non è ancora stato valutato con precisione, ma la sua concentrazione sta aumentando rapidamente (4,6% all'anno). Il contributo percentuale dei diversi gas serra al riscaldamento globale è riportato in Fig. 3.10.

Come abbiamo visto la concentrazione di questi gas a livello stratosferico viene valutata mediante spettrometri ed altra strumentazione montati su satelliti. Questi dati sono fondamentali per la realizzazione dei modelli di predizione dello sviluppo dell'effetto serra (§3.2; Box 3).

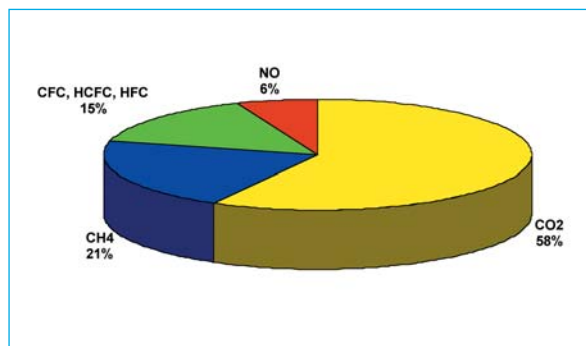


Figura 3.10. Apporto relativo dei principali gas serra al riscaldamento globale del pianeta (dati Università di Urbino).

### 3.7. Alcuni scenari previsti dalla modellazione

Discuteremo ora brevemente quali potrebbero essere alcuni scenari dovuti ad un aumento della temperatura media globale prodotti da modelli computerizzati.

- In un primo scenario l'aumento della temperatura farebbe diminuire la solubilità dei gas in acqua, in quanto gli oceani e gli specchi d'acqua rilascerebbero più  $\text{CO}_2$  in atmosfera. L'aumento di temperatura che ne deriverebbe potrebbe però anche aumentare il tasso di crescita del *fitoplancton*, costituito da minuscoli esseri vegetali fotosintetici che quindi eliminerebbero più anidride carbonica dall'atmosfera. Già, ma nella realtà potrebbe essere possibile anche l'inverso, cioè l'aumento della temperatura potrebbe influenzare il rimescolamento delle acque marine e diminuire l'apporto dei nutrienti (principalmente azoto e fosforo), risultando in un effetto dannoso per la crescita del fitoplancton.

- Un aumento della temperatura globale porterebbe sicuramente ad una restrizione delle aree coperte dai ghiacci; ciò diminuirebbe a sua volta la riflessione della radiazione solare da parte della superficie terrestre (albedo, § 1.2), portando ad un ulteriore aumento della temperatura.

- Un aumento della temperatura potrebbe permettere agli alberi di vivere a latitudini maggiori, dove troviamo il *permafrost* colonizzato principalmente da muschi e licheni che sono molto meno attivi nella fotosintesi rispetto alle piante superiori. Lo stesso fenomeno potrebbe però portare ad una maggiore desertificazione alle basse latitudini, a seguito della diminuzione delle precipitazioni e della più rapida evaporazione, diminuendo così la capacità di assorbimento di  $\text{CO}_2$  per via fotosintetica. La maggiore evaporazione creerebbe anche maggior umidità in atmosfera contribuendo ad aumentare l'effetto serra (abbiamo detto che il vapore acqueo è considerato un gas serra). Si formerebbero anche più nubi. Sembra però che quelle basse contribuiscono all'effetto serra, mentre quelle alte siano più efficaci nell'intercettare la radiazione solare; l'effetto netto delle nubi sembra quindi essere quello di un raffreddamento.

- Un altro effetto di raffreddamento può essere dato dagli aerosol. Questi solitamente consistono di minuscole particelle di solfato d'ammonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , che si formano a partire dall'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ), o biossido di zolfo, rilasciata da fonti naturali (vulcani, ecc.) o artificiali (uso dei combustibili fossili, ecc.). L'effetto di raffreddamento si deve alla riflessione ed alla diffusione di parte della radiazione solare che arriva sulla Terra.

L'effetto dell'impatto antropico sul riscaldamento del pianeta è ormai accettato dalla maggior parte del mondo scientifico, ma essendo così complessa la previsione dell'evoluzione dell'effetto serra e dei cambiamenti globali del clima, non stupisce che talvolta gli scienziati si trovino in disaccordo.

La prima questione è quella dell'incremento dei gas serra: oggi verifichiamo un tasso d'aumento della loro concentrazione in atmosfera dell'1,5% annuo. Ciò è in massima parte dovuto all'aumento della popolazione mondiale, alle moderne pratiche agricole e all'industrializzazione. Nell'ultimo secolo la popolazione si è triplicata e raddoppierà o triplicherà nel prossimo, la produzione industriale è pari a 50 volte quella che era 50 anni fa e potrà decuplicarsi ancora nei prossimi 50. La produzione di energia è aumentata del 2-3% in massima parte grazie all'utilizzo dei combustibili fossili causando un aumento della  $\text{CO}_2$  atmosferica; questa dovrebbe raddoppiare entro il 2030-2050 rispetto alla sua concentrazione stimata del 1860. Ciò potrebbe causare un aumento della temperatura, che stime attendibili situano tra 1,0°C e 3,5°C.

Lo scenario che ci si presenterà nel 2100 potrebbe essere simile al periodo di massima temperatura verificatosi 130.000 anni fa. La temperatura media era di 16°C, per questo le calotte polari erano più piccole e gli oceani avevano un livello di 5 m più alto. Se ciò avvenisse oggi, molte isole, l'Olanda e buona parte del Bangladesh, sarebbero sommerse. Milioni di persone dovrebbero essere sfollate. Una situazione ancora peggiore potrebbe verificarsi se si rompesse la platea di ghiaccio: ciò porterebbe ad un ulteriore aumento del livello dei mari di 15-95 cm mettendo in pericolo alcune grandi e famose città costiere come New York, Miami, Venezia, Bangkok e molte altre ancora.

Alcuni meteorologi prevedono scenari ancora peggiori in quanto l'aumento della temperatura media degli oceani potrebbe causare altri fenomeni come tempeste, alluvioni e siccità.

Un aumento della temperatura causerebbe anche molti problemi a livello sanitario. Potrebbe favorire la rapida moltiplicazione degli agenti patogeni, il che significherebbe un veloce sviluppo delle epidemie. Inoltre, le mutate condizioni climatiche potrebbero permettere un ampliamento dell'areale di diffusione di agenti patogeni al momento confinati in alcune zone del globo; la diffusione potrebbe essere sia diretta che indiretta, dovuta cioè all'ampliamento dell'areale dei vettori che veicolano i patogeni (come mosche e zanzare). Con un tale meccanismo, ad esempio, la malaria potrebbe arrivare anche in Europa e negli Stati Uniti.

Questi scenari sono sicuramente catastrofici, ma dobbiamo tener conto del fatto che questo comunque sarà un cambiamento graduale e avremo modo di adottare delle contromisure.

## 4. La distruzione dell'ozonosfera

L'ozonosfera si estende principalmente tra i 20 ed i 35 Km di altitudine, ma può arrivare fino a 50-55 Km (stratosfera superiore e mesosfera). Qui l'ossigeno si concentra nella sua forma di molecola tri-atomica ( $O_3$ ), l'ozono, il quale si forma a partire dalla comune molecola bi-atomica dell'ossigeno ( $O_2$ ) per assorbimento dei raggi ultravioletti (UV), proteggendo così la superficie terrestre da una tale eccessiva e nociva irradiazione. A causa dell'assorbimento della radiazione UV, nello strato di ozono si raggiungono temperature più elevate rispetto agli strati contigui.

Ogni anno, in settembre-ottobre (periodo primaverile nell'emisfero australe), la concentrazione dell'ozono stratosferico antartico diminuisce a causa di variazioni naturali. Questo fenomeno, come altri che abbiamo discusso, va incontro ad una sorta di *amplificazione antropica*; infatti a causa degli inquinanti immessi in atmosfera, a partire dal 1980 circa, questa periodica riduzione è diventata sempre maggiore ed il fenomeno è stato indicato dai *mass media* come "buco dell'ozono" dell'Antartide. Ultimamente è stato scoperto un buco dell'ozono minore al Polo Nord, sopra il Mare Artico.

Il "buco" antartico riflette in maniera evidente la generale e graduale diminuzione della concentrazione stratosferica di questo gas. Come vedremo, il corrispondente aumento di UV che giungono sulla superficie della Terra ha conseguenze gravi sugli animali (uomo compreso) e sull'ambiente.

### 4.1. L'ozonosfera

In massima parte l'ozono si forma a 30 Km di altezza circa (stratosfera), in corrispondenza della zona equatoriale dove risulta più rilevante l'irraggiamento solare. Curiosamente i raggi UV possono catalizzare sia la formazione, che la distruzione della molecola di ozono. Gli UV con  $\lambda < 242$  nm (o  $0.242 \mu\text{m}$ ) dissociano l'ossigeno molecolare ( $O_2$ ) in ossigeno atomico (O), questo presenta un'elevata reattività (essendo un cosiddetto *radicale*; rappresentato meglio come  $O\bullet$ ) e si combina rapidamente con  $O_2$  originando l'ozono ( $O_3$ ). Nella reazione opposta, le molecole di ozono, che si formano con la precedente reazione, assorbono le radiazioni solari con  $240 < \lambda < 340$  nm, che hanno energia tale da provocare la *fotolisi* dell'ozono (scissione mediante luce), si liberano così un atomo ed una molecola di ossigeno,  $O\bullet$  può quindi reagire con un altro  $O\bullet$  per formare  $O_2$ .

Quindi per quanto riguarda le radiazioni in gioco, esse sono tutte UV, ma è fondamentale la loro lunghezza d'onda. Queste due reazioni fotochimiche portano ad un equilibrio dinamico che mantiene la concentrazione dell'ozono costante e permette di filtrare buona parte degli UV. Si ritiene che in questo modo si producano (e si distruggano) globalmente circa 4.000 tonnellate di  $O_3$  al secondo. Dalle zone equatoriali l'ozono viene poi trasportato verso i poli dai venti stratosferici che confluiscono nelle aree cicloniche polari (i *vortici polari*).

Le osservazioni da satellite e dalla Terra hanno permesso di valutare la distribuzione media dell'ozono totale sia in funzione della latitudine che della stagione (Fig. 4.1). L'ozono viene solitamente misurato come ozono presente in una colonna d'aria che si estende dalla superficie terrestre fino al limite superiore dell'atmosfera; l'unità di misura dell' $O_3$  usata è l'Unità Dobson (DU; 1 DU equivale approssimativamente ad un volume di  $5 \times 10^9$  m<sup>3</sup>).

Alle latitudini tropicali i livelli di ozono oscillano nel corso dell'anno da 250 a 300 DU, tale valore si mantiene praticamente stabile perché l'attività fotochimica avviene a carico dell'irraggiamento solare che è costante. Ad altre latitudini le variazioni sono maggiori, la concentrazione massima di  $O_3$  si trova alle latitudini medio-alte. Alle diverse longitudini si possono avere escursioni limitate della concentrazione dovute all'alternarsi delle terre emerse e dei mari. Oltre a questi fattori, notevoli oscillazioni annuali (anche del 40%) sono legate alla variabilità naturale, mentre fenomeni sporadici e locali (ad es. le eruzioni vulcaniche) possono provocare variazioni anche del 10%. Altre variazioni anche significative sono dovute alle condizioni meteo locali.

L'interazione tra inquinanti di origine antropica ed ozono è stata ampiamente provata. A prescindere dalle variazioni cicliche naturali, l'aumento costante dell'emissione di alcuni gas

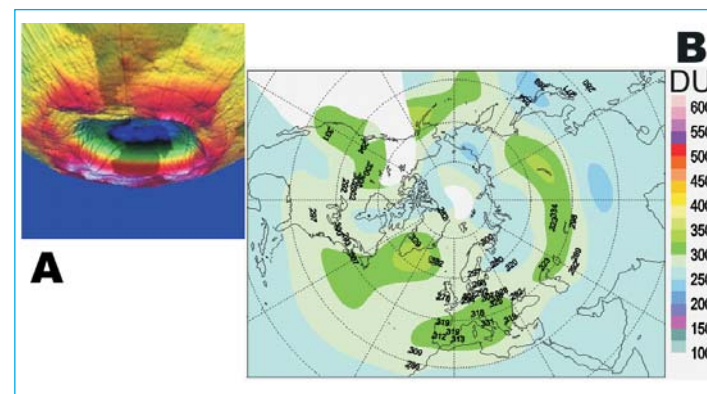


Figura 4.1. Concentrazione dell'ozono stratosferico in Unità Dobson (DU). A: Rappresentazione tridimensionale del buco dell'ozono, realizzata sulla base dei dati di concentrazione dell'ozono stratosferico (Goddard Space Flight Center, NASA; USA). In primo piano, in penombra, è visibile il Sud America. B: Elaborazione grafica che rappresenta la distribuzione dell'ozono nell'emisfero boreale in data 1° settembre 2002 (World Meteorological Organization, United Nations Specialized Agency). Il profilo dell'Italia è visibile in basso al centro.

inquinanti sta causando una graduale diminuzione dell'ozono stratosferico. Dal 1979 ad oggi la diminuzione della concentrazione di ozono alle latitudini più popolate è stata circa pari al 20-25% e a latitudini maggiori la diminuzione è stata ancora più elevata.

In Antartide il buco dell'ozono si riforma periodicamente all'inizio della primavera australe, portando ad un repentino assottigliamento dell'ozonosfera (anche del 60%) che dura per circa 60 giorni. Alla fine del fenomeno, però, il "buco" non si richiude mai completamente e si ripresenta con dimensioni sempre maggiori

l'anno successivo. L'assottigliamento risulta più marcato ai poli per l'azione determinante che hanno le basse temperature sui meccanismi di degradazione dell'ozono (vedi di seguito).

### 4.2. Ciclo dell'ozono

La continua e graduale distruzione dell'ozono della stratosfera può essere ricondotta alla presenza di un gran numero d'inquinanti gassosi atmosferici in grado di reagire con l'ozono degradandolo; questi sono di solito stabili nella troposfera e si degradano fotochimicamente in seguito all'irraggiamento UV nella stratosfera e la loro degradazione forma atomi di cloro e di bromo molto reattivi nei confronti dell'ozono (radicali  $Cl\bullet$  e  $Br\bullet$ ).

Le sostanze che più hanno influenza nella distruzione dell'ozonosfera sono proprio i radicali  $Cl\bullet$  e  $Br\bullet$ , derivati dei *clorofluorocarburi* (CFC) e *bromofluorocarburi*, i quali sono anche attivissimi gas serra. Come abbiamo già detto, i CFC sono composti costituiti da cloro, fluoro e carbonio, la cui produzione è stata ormai bandita, utilizzati soprattutto come refrigeranti ed agenti propellenti.

Altri composti implicati nel fenomeno sono gli *idroclorofluorocarburi* (HCFC), una classe di composti chimici attualmente utilizzati in via temporanea per rimpiazzare i CFC. Contenendo meno cloro sono meno attivi nel deterioramento della fascia di ozono nella stratosfera; inoltre sono molto meno persistenti in atmosfera avendo una vita media in atmosfera che può variare da 1,5 a 40 anni contro i 60-400 dei CFC<sup>18</sup>. Ad ogni modo anche la produzione di HCFC dovrà essere abbandonata (nell'anno 2020 nei Paesi industrializzati), perché sono efficientissimi gas serra.

I *bromofluorocarburi* contengono bromo al posto del cloro e sono utilizzati negli estintori per spegnere gli incendi. Questi sono molto più efficaci nella distruzione dell'ozono, perché contengono il bromo che è più reattivo, ma per fortuna sono molto meno usati e quindi meno concentrati in atmosfera.

Tutte le sostanze gassose emesse in atmosfera che contengono cloro o bromo sono quindi potenzialmente dannose per l'ozono; ne sono un esempio i comuni solventi industriali metilcloroformio (o 1,1,1-tricloroetano,  $CH_3CCl_3$ ) e tetracloruro di carbonio (o tetraclorometano,  $CCl_4$ ).

18. Dati di Carassiti et al. (1995) - "Un'introduzione alla chimica dell'atmosfera" in La Protezione dell'Ambiente in Italia - I. Bertini, R. Cipollini e P.Tundo Edd. Pubblicato da Società Chimica Italiana, Consiglio Nazionale delle Ricerche e Consorzio Interuniversitario "La Chimica per l'Ambiente".

La presenza dei su citati inquinanti ha alterato il ciclo naturale dell'ozono: la sua distruzione è marcata nell'atmosfera antartica durante l'inverno australe (giugno-settembre) periodo in cui l'insolazione è minima e si acuisce l'azione del vortice polare. Quest'ultimo isola grandi masse d'aria sulla verticale del Polo (esse sono come intrappolate nell'occhio di un ciclone), le quali diventano sempre più fredde a causa dell'assenza dei raggi solari e della mancanza di scambi termici con altre masse d'aria. Quando la temperatura raggiunge i  $-80^{\circ}\text{C}$ , si formano nubi di acqua ad alto contenuto di acido nitrico in forma gassosa (che si forma a partire dal  $\text{NO}_2$ ) dette *nubi stratosferiche polari*. Queste nubi funzionano da *catalizzatore*: sulla superficie delle loro particelle si creano condizioni che favoriscono una catena di reazioni che porta alla liberazione di cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e bromo molecolare ( $\text{Br}_2$ ) dagli inquinanti alogenati. All'inizio della *primavera australe*, il ritorno dell'insolazione provoca la dispersione delle nubi stratosferiche polari e la radiazione solare causa la scissione delle molecole di cloro e bromo in singoli atomi altamente reattivi (*radicali*). Questi danno inizio ad una serie di *reazioni autocatalitiche a catena* che comportano in ultimo la degradazione dell'ozono. Infatti i radicali cloro e bromo agiscono a loro volta come catalizzatori, combinandosi ripetutamente con molecole di ozono e formando una molecola di ossigeno e una di monossido di cloro o bromo (ad es.  $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}$ ). Il monossido si combina poi con un radicale di ossigeno (derivato dalla fotolisi di  $\text{O}_2$  o  $\text{O}_3$ ) liberando ossigeno molecolare e un atomo dell'alogeno che ricomincia il processo (ad es.  $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}$ ). In questo modo pochi radicali  $\text{Cl}$  e  $\text{Br}$  portano alla degradazione di molte molecole di  $\text{O}_3$ . La reazione di degradazione di  $\text{O}_3$  termina solo quando questi radicali reagiscono con altre specie chimiche come il metano, il perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e l'idrogeno molecolare ( $\text{H}_2$ ), in quanto non si formano più  $\text{Cl}$  e  $\text{Br}$  e la reazione a catena si interrompe.

### 4.3. Effetti sulla fauna, sulla flora e sull'ambiente

Allo stato attuale la diminuzione dell'ozono stratosferico non rappresenta una minaccia immediata per la salute dell'uomo e degli animali, anche perché al momento l'effetto maggiore si ha in zone scarsamente abitate. Inoltre diversi organismi viventi hanno sviluppato particolari meccanismi di protezione dall'azione dei raggi UV-B, alcuni bloccano le loro attività e si rifugiano in zone in ombra durante i periodi giornalieri di maggiore insolazione, altri si proteggono con dei pigmenti, altri ancora possiedono dei meccanismi di riparazione del DNA e/o dei tessuti danneggiati. Questi meccanismi diventano però insufficienti a livelli eccessivi d'irradiazione UV-B, per cui se il "buco dell'ozono" dovesse raggiungere dimensioni critiche, il rischio potrebbe diventare elevato. Secondo recenti stime, una diminuzione dell'1% della concentrazione di ozono potrebbe comportare un aumento delle radiazioni ultraviolette al suolo pari all'1,2%. Questi raggi, soprattutto gli UV-B, sono assorbiti dalle molecole di DNA ed RNA e causano rotture nelle loro catene, ciò causa la comparsa di vari tipi di tumore dell'epidermide (melanomi, ecc.). Un altro effetto possibile sugli animali è l'*immunodepressione*, cioè una diminuzione dell'*immunità* (produzione di anticorpi e di cellule immunitarie) che aumenta la suscettibilità alle malattie. L'effetto fisiologico più evidente e diretto è il danno da UV a carico della retina dell'occhio, dove tali raggi provocano patologie di gravità diversa a seconda della dose, fino alla cecità, relativamente più diffusa in zone equatoriali dove è maggiore l'irraggiamento. Per questi motivi nelle stagioni più assolate in occasione di viaggi in zone (sub)equatoriali è importante riparare occhi e cute dall'eccesso di UV.

Dato che queste radiazioni non sono *penetranti*, vengono assorbite solo dei pochi strati superficiali di cellule. Ciò comporta che gli esseri piccoli o unicellulari siano i più danneggiati. In effetti gli organismi marini, che costituiscono il *fitoplancton* e lo *zooplancton* e giocano un ruolo cruciale nelle reti trofiche marine (sono alla base della cosiddetta *piramide alimentare*), sono estremamente sensibili e per alcuni di loro il livello attuale d'irraggiamento UV è quasi al limite della nocività. In questo caso anche un aumento limitato dei livelli degli UV-B potrebbe diminuire la varietà ed il numero delle specie presenti, con ripercussioni su tutta la comunità acquatica.

Sulle piante superiori le radiazioni UV comportano in genere un rallentamento della crescita,

dovuto all'effetto di riduzione della superficie fogliare, area deputata alla cattura dell'energia solare per la fotosintesi. In piante irradiate artificialmente con raggi UV si verifica sempre un decadimento generale ed una riduzione delle dimensioni. Non sono attualmente disponibili informazioni scientifiche accurate sugli effetti causati dai raggi UV per tutti gli ecosistemi vegetali, finora sono state studiate approfonditamente solamente le foreste temperate, le praterie, la tundra, le zone alpine e soprattutto le aree coltivate. I risultati non sono generalmente incoraggianti; una delle stime indica che ad una diminuzione del 25% della concentrazione dell'ozono stratosferico corrisponde una percentuale equivalente di riduzione nella resa della soia. Ad ogni modo, va considerato che la maggior parte di questi studi avvengono ancora su scala di laboratorio o di serra e che le varie specie vegetali mostrano un ampio spettro di resistenza agli UV. Le specie selvatiche, infatti, presentano solitamente una resistenza maggiore rispetto alle corrispondenti specie coltivate.

### 4.4. Distruzione dell'ozonosfera ed effetto serra

Leggendo questo capitolo vi sarete accorti che in vari punti sono richiamati collegamenti ed interconnessioni tra effetto serra e distruzione dello strato di ozono. Questo è proprio un esempio di cosa vuol dire la frase "*cambiamento globale del clima*", tutti le variabili sono più o meno collegate e contribuiscono al mutamento che sta alla base della difficoltà della realizzazione dei modelli predittivi (§ 3.2). Per brevità e semplicità non abbiamo trattato, se non con brevi accenni, ad altri effetti dell'inquinamento che possono riflettersi in cambiamenti sia del clima che della biosfera, ad esempio le *piogge acide* e lo *smog fotochimico*.

Vorremmo in ultimo riassumere le differenze e le similitudini più evidenti tra effetto serra e distruzione dell'ozonosfera. Siamo ben consci che con quest'operazione effettuiamo una semplificazione estrema, che come tale va considerata, ma ci sembra che comunque sia un valido strumento per mettere a fuoco alcuni aspetti fondamentali (Tab. 4.1).

Tab. 4.1. Relazioni tra effetto serra e distruzione dell'ozonosfera.

	Effetto serra	Distruzione ozonosfera
<i>Strato atmosferico coinvolto</i>	Principalmente troposfera.	Stratosfera.
<i>Gas coinvolti</i>	Gas serra ( $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4$ , $\text{N}_2\text{O}$ , CFC, HCFC); in minor misura $\text{O}_3$ a livello troposferico.	$\text{O}_2$ , $\text{O}_3$ , CFC, bromofluorocarburi ed HCFC.
<i>Radiazioni coinvolte</i>	IR, assorbiti e riemessi in parte verso la Terra.	UV (soprattutto UV-B) che degradano i gas atmosferici alogenati liberando $\text{Cl}$ e $\text{Br}$ .
<i>Natura del problema</i>	L'aumento della concentrazione dei gas serra sta apparentemente portando ad un aumento globale della temperatura media della Terra	La diminuzione della concentrazione di $\text{O}_3$ sta apparentemente causando l'aumento dell'esposizione a UV.
<i>Cause fondamentali</i>	Emissione $\text{CO}_2$ da utilizzo di combustibili fossili e deforestazione; aumento di $\text{CH}_4$ da agro-zootecnia.	Rilascio di clorofluorocarburi e bromofluorocarburi da sistemi refrigeranti, agenti schiumogeni, bombolette spray e solventi; rilasciano $\text{Cl}$ e $\text{Br}$ che distruggono $\text{O}_3$ .
<i>Possibili conseguenze</i>	Cambiamento del clima ed alterazione della produzione agricola, aumento dei livelli dei mari.	Aumento dei tumori della pelle, danno al fitoplancton e distrofia nei mari.
<i>Possibili soluzioni</i>	Diminuzione dell'utilizzo di combustibili fossili; terminare o diminuire la deforestazione.	Sostituire CFC e molecole simili con altre eco-compatibili.

## 5. Le prospettive future

Dobbiamo chiarire che l'effetto serra nasce con la comparsa dei gas serra in atmosfera ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) e che, come abbiamo detto più volte, è fondamentale a mantenere condizioni di vita ideali sulla Terra, che senza questo effetto atmosferico avrebbe una temperatura media attorno ai  $-18^\circ\text{C}$ . Secondo l'*American Chemical Society*, la preoccupazione degli scienziati sta nel fatto che, seppure ancora non ci siano certezze, alcune prove sperimentali ci inducono a credere che questo aumento della temperatura media globale, dovuto ad una sempre maggior emissione di gas serra, sia seriamente possibile.

### 5.1. La realtà sull'effetto serra

Sappiamo per certo che una maggior concentrazione di anidride carbonica in atmosfera contribuisce all'innalzamento della temperatura. Ne abbiamo varie prove, come le temperature della Terra e di Venere e il meccanismo di assorbimento e rilascio dei raggi infrarossi da parte delle molecole.

- Abbiamo prove analitiche che la concentrazione atmosferica di anidride carbonica è aumentata nell'ultimo secolo.
- Ci sono evidenze che le attività antropiche, come l'utilizzo di combustibili fossili e la deforestazione, abbiano contribuito, almeno parzialmente, all'incremento della concentrazione di anidride carbonica.
- Inoltre è molto probabile che ci sia stato un aumento della temperatura media globale nell'ultimo secolo. I dati analitici concordano con questa tesi; le modellazioni al computer, le analisi dei carotaggi dei ghiacci, gli anelli di accrescimento degli alberi ed il tasso di crescita dei coralli indicherebbero un aumento di  $0,5^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) e attesterebbero il ventesimo secolo come il periodo più caldo a partire dal 1400.
- Si ritiene possibile che l'anidride carbonica e gli altri gas serra di origine antropica abbiano contribuito all'aumento di temperatura dell'ultimo secolo. Si stanno accumulando varie prove scientifiche a supporto di questa ipotesi, ma ancora non giustificano una conferma definitiva.
- Poiché molte delle affermazioni precedenti non sono definitivamente provate, non possiamo affermare con certezza che la temperatura media del pianeta continuerà a crescere in futuro all'aumentare dell'emissione in atmosfera di gas serra di origine antropica. L'incertezza è peraltro aumentata dalla complessità e dalla non completa affidabilità dei modelli predittivi applicati su scala globale.

### 5.2. Il protocollo di Kyoto

Proprio questa incertezza sugli sviluppi dell'effetto serra e sul cambiamento globale del clima ha portato alla ratifica del cosiddetto "protocollo di Kyoto". In questa città giapponese, nel Dicembre 1997, diecimila partecipanti provenienti dal mondo scientifico, politico ed economico di 159 nazioni hanno collaborato alla stesura di un documento programmatico per la riduzione graduale dell'emissione di gas serra da parte dei Paesi industrializzati ed in via di sviluppo, da realizzarsi definitivamente entro il periodo 2008-2012.

Un quadro della situazione dell'applicazione del protocollo di Kyoto in Europa ce lo fornisce l'Agenzia Europea per l'Ambiente (in sigla EEA, dall'inglese *European Environment Agency*) in una pubblicazione del Dicembre 2003.

Secondo la EEA, in sintesi, gli stati europei nel loro complesso sono in ritardo nel raggiungimento degli obiettivi di Kyoto previsti per l'Europa: riduzione dell'8% delle emissioni rispetto ai livelli del 1990. Inoltre dieci stati membri non sembrano poter ottenere gli obiettivi nazionali con le misure fin qui adottate. Sembra comunque che né le politiche locali, né quelle comunitarie

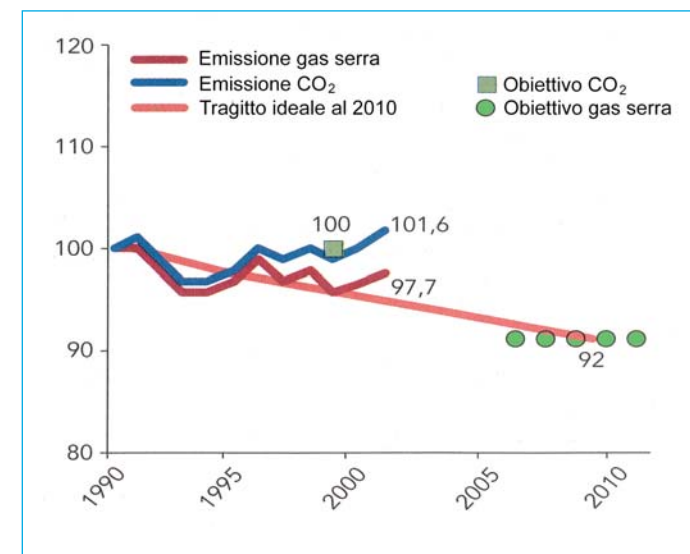


Figura 5.1. Emissione di anidride carbonica e degli altri dei gas serra nel 2003 in confronto ai rispettivi obiettivi del protocollo di Kyoto previsti per il 2000 e il 2008-2012. Viene riportato anche il tragitto temporale ideale per il loro raggiungimento. I valori di partenza del 1990 sono considerati come indice 100, i valori previsti dal protocollo di Kyoto per l'Europa prevedono una riduzione dell'8% delle emissioni (valore 92) (European Environmental Agency, EEA, 2003).

l'adozione di biocombustibili nei trasporti (ad es. gas naturali), la riduzione delle emissioni di anidride carbonica delle auto, la diminuzione del conferimento di rifiuti biodegradabili in discarica, il recupero dei gas naturali dalle discariche ( $\text{CH}_4$  ed altri) e la riduzione dei gas fluorurati in genere (tra cui i CFC). L'intenzione degli stati europei sembra essere quella di sfruttare la flessibilità del protocollo di Kyoto e di introdurre anche metodi di rimozione attiva del carbonio atmosferico.

#### 5.2.1. Gli obiettivi di Kyoto dell'Unione Europea

Il fine ultimo del protocollo di Kyoto è contribuire al raggiungimento di un livello sostenibile di emissione di gas serra, un livello cioè che non danneggi l'ambiente e il clima e che, altresì, non richieda una tale limitazione di attività umane da comportare una recessione economica. Questo obiettivo sarebbe raggiungibile se fosse possibile una riduzione globale del 50-70% delle emissioni mondiali.

Il protocollo di Kyoto è solo un primo passo e prevede la riduzione dell'emissione di sei gas serra:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , HCFC, PFC (composti perfluorici),  $\text{N}_2\text{O}$ , e  $\text{SF}_6$ . La diminuzione percentuale richiesta varia a seconda della nazione considerata. Diversamente da Stati Uniti e Russia, l'Europa ha già ratificato l'accordo, nel suo complesso l'obiettivo è una riduzione di emissione dell'8% rispetto ai livelli del 1990 entro il periodo 2008-2012. I vari stati membri si sono poi accordati sugli traguardi nazionali nel cosiddetto accordo di *burden-sharing* (suddivisione del carico). Alcuni stati membri potranno tenere invariati i loro livelli di emissione considerando il buon rapporto emissione/economia già ottenuto (Francia e Finlandia), altri come Svezia, Irlanda, Portogallo, Grecia e Spagna potranno addirittura aumentarli, mentre ai restanti è, comunque, a vario titolo richiesta una riduzione delle emissioni (emissione eccessiva, possibilità di ulteriore diminuzione, ecc.). A tutti i paesi candidati o in fase d'ingresso nella Unione Europea è stato richiesto un livello di riduzione dell'8% ad eccezione della Polonia e dell'Ungheria (6%). In queste nazioni le emissioni di gas serra sono sostanzialmente diminuite dal 2001; ad eccezione della Slovenia, sembra che possano raggiungere i loro obiettivi nazionali.

Nel 2001 purtroppo le emissioni rispetto al 1990 erano ridotte del solo 2,3%, appena un quarto di quanto richiesto. Secondo le previsioni solo cinque paesi saranno in grado di rispettare gli obiettivi del *burden-sharing* grazie alle loro politiche nazionali (Francia, Germania, Lussemburgo, Svezia e Gran Bretagna), gli altri dieci sembrano avviati ad un fallimento con i risultati peggiori previsti per Irlanda, Portogallo e Spagna.

Nel 2001 l'apporto percentuale di gas serra dei vari settori economici era (dati EEA):

- del 28% per il settore della *produzione di energia* (centrali elettriche e raffinerie, apporto soprattutto dovuto alla produzione di CO<sub>2</sub>);
- del 21% dal settore dei *trasporti* (apporto di CO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> - ossidi d'azoto);
- del 20% dall'*industria manifatturiera* (apporto di CO<sub>2</sub>, ma anche di NO<sub>x</sub> e gas fluorurati);
- del 10% dall'*agricoltura* (CH<sub>4</sub> dal bestiame e NO<sub>x</sub> dai fertilizzanti);
- il restante proviene da altre fonti (principalmente emissione di CO<sub>2</sub> dovuto all'uso di combustibili fossili per il riscaldamento di case private ed esercizi commerciali).

Dal 1990 al 2001 le emissioni sono generalmente diminuite in tutti i settori con l'eccezione dei trasporti. Sebbene dal 1990 al 2001 nel settore della *produzione di energia* l'emissione di gas serra sia diminuita del 2%, la produzione è aumentata del 23% mostrando un valido rapporto tra emissione e produzione.

Nel settore dei *trasporti* dal 1990 al 2001 c'è stato un aumento del 20% delle emissioni (in maggior parte dovuto a trasporto su gomma). Oltretutto l'apporto di CO<sub>2</sub> dall'aviazione e dalla navigazione (non inclusi nell'accordo di Kyoto) assommano al 6% delle emissioni europee, con un aumento del 44% dal 1990.

Nell'*industria manifatturiera* l'emissione di CO<sub>2</sub> da uso di combustibili fossili è diminuita del 9% grazie all'utilizzo di sistemi con maggiore resa energetica. La produzione di NO da parte delle industrie chimiche che producono acido adipico è calata del 54%. La produzione di gas idrofluorocarbonici (HCFC), è aumentata del 400% dal 1995 al 2001, ammontando ora allo 0,8% dei gas serra presenti in atmosfera.

La produzione di ossido nitroso (NO) dall'*agricoltura* è diminuita grazie alla riduzione dell'uso di fertilizzanti azotati prevista dalle politiche agricole comunitarie. La produzione di metano da fermentazione enterica dei ruminanti è diminuita a seguito della riduzione del numero dei capi e anche grazie all'adozione di opportune politiche agricole.

Le emissioni dovute ad *attività domestiche* erano rimaste praticamente costanti fino al 2001, quando sono improvvisamente aumentate del 7% a causa degli inverni particolarmente rigidi che hanno aumentato il consumo di combustibili per riscaldamento. Fortunatamente il tasso di crescita di tali emissioni è rallentato grazie all'adozione di gas naturali e biomasse come combustibili per riscaldamento ed alla diffusione di efficienti sistemi di isolamento termico nelle costruzioni.

Per quanto riguarda il settore della *gestione dei rifiuti*, la produzione di metano dalle discariche è diminuita del 28% grazie all'adozione della direttiva europea e a normative nazionali che mirano a ridurre la quantità di rifiuti biologici non trattati immessi in discarica e ad introdurre sistemi di recupero dei biogas.

### 5.3. Le prospettive

Come abbiamo accennato, varie direttive europee sono state emanate, come misure addizionali, per la riduzione delle emissioni nei settori della produzione di energia, dei trasporti, delle industrie manifatturiere e per la gestione dei rifiuti. Dai modelli predittivi utilizzati ci si aspetta che nei Paesi membri queste potranno portare ad una netta diminuzione dell'emissione di carbonio in atmosfera da parte dei vari settori produttivi (Fig. 5.2).

Per ciò che riguarda le prospettive future della emissioni da parte del settore della *produzione ed utilizzo di energia* (trasporti esclusi), con l'attuazione di misure addizionali nazionali nel 2010 si dovrebbe avere una diminuzione netta del 6% rispetto al 1990. Non verranno invece raggiunti i livelli previsti per l'*utilizzo di fonti rinnovabili* e per la *produzione combinata di energia e calore*.

Nel settore *trasporti* si prevede un aumento del 34% delle emissioni nel periodo 1990-2010, ciò a seguito del sempre maggior aumento del trasporto su gomma di merci e persone, nonostante le politiche d'incentivazione all'uso del trasporto su rotaia o su acqua. Sebbene limitino la presenza di altri inquinanti (CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>) l'uso delle marmitte catalitiche nelle auto a benzina porterà ad lieve aumento di NO in atmosfera. L'anidride carbonica emessa dalle auto è diminuita del 10% circa dal 1995 al 2001, ciò vuol dire che il limite di 140 g di CO<sub>2</sub> emessa per chilometro percorso entro il 2008-2009 (stabilito in accordo con le aziende automobilistiche) è tecnicamente raggiungibile<sup>19</sup>.

Le emissioni di gas serra da parte dell'*agricoltura* sono previste in calo, grazie alla continua diminuzione dei capi di bestiame ed all'ulteriore riduzione dell'uso dei fertilizzanti nitrati.

Nel settore dell'*industria manifatturiera* si prevede che le concentrazioni di ossido nitroso emesse dovrebbero continuare a diminuire fino al 2010, ma gli effetti benefici dovrebbero essere in parte negativamente bilanciati dal continuo aumento di idrofluorocarburi destinati alla sostituzione completa dei clorofluorocarburi e bromofluorocarburi.

Anche nel settore della *gestione dei rifiuti* ci si aspetta una diminuzione finale dell'emissione di gas serra pari a circa il 50% nel periodo 1990-2010, grazie al proseguimento dell'applicazione della direttiva sulle discariche che prevede il recupero obbligatorio dei biogas.

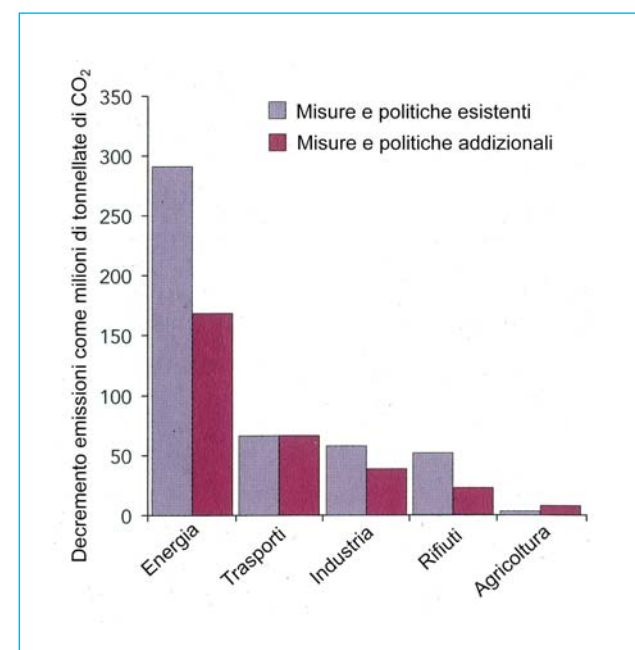


Figura 5.2. Riduzione delle emissioni di carbonio (come milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub>) previste per vari settori nei paesi membri europei per il 2010 a seguito delle misure e politiche esistenti e di quelle addizionali intraprese, a seguito della previsione di mancato raggiungimento degli obiettivi di Kyoto (European Environmental Agency, EEA, 2003).

Fin qui abbiamo discusso di ciò che potremmo definire come *strumenti passivi* di riduzione delle emissioni, nel senso che mirano solo a limitare l'emissione in modo da fare abbassare le concentrazioni in atmosfera grazie al tempo ed alla circolazione delle masse d'aria. Oltre a questi otto stati membri (Austria, Belgio, Finlandia, Olanda, Portogallo, Spagna, Svezia e Gran Bretagna), pur avendo espresso l'intenzione di voler usare la flessibilità delle scadenze di Kyoto, hanno anche manifestato l'intenzione di usare degli *strumenti attivi* di rimozione della CO<sub>2</sub> atmosferica, prevedendo di eliminare entro il 2008-2012 circa dieci milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> con pratiche forestali (ripristino della forestazione) e altri tre milioni all'anno con pratiche agricole mirate. Il totale di queste rimozioni attive assommerebbe al 4% della diminuzione di CO<sub>2</sub> richiesta all'Europa da Kyoto.

19. Si noti che nel nostro esempio di calcolo produzione di CO<sub>2</sub> da un litro di benzina (§ 3.2.1; Box 1) otteniamo un valore pari a circa 210 g al Km, tenendo conto che l'auto media da noi ipotizzata percorre 10 Km con un litro e considerando che le auto del prossimo futuro consumeranno sempre meno, possiamo dire di aver effettuato una stima accettabile.

Sono stati anche proposti altri sistemi di rimozione attiva, come il pompaggio di CO<sub>2</sub> nei fondali oceanici o la fertilizzazione degli oceani con ferro per promuovere la crescita e, conseguentemente, l'attività fotosintetica del fitoplancton. Mentre il primo è stato contestato per i potenziali danni ai coralli, il secondo è stato testato su scala ridotta, ma l'aumento del fitoplancton ha indotto un parallelo aumento del suo "predatore", lo zooplancton, portando alla fine al riequilibrio della popolazione del fitoplancton e ad un effetto netto di rimozione della CO<sub>2</sub> trascurabile.

### 5.3.1. Il ruolo della Green Chemistry nei cambiamenti climatici

Già nel 1912 Giacomo Ciamician (Trieste, 1857 – Bologna, 1922), senatore del Regno d'Italia per meriti scientifici, scriveva sulla prestigiosa rivista Science:

*“Su aride terre sorgeranno industrie senza inquinamento e senza ciminiere; foreste di tubi di vetro si estenderanno nelle pianure e palazzi di vetro sorgeranno dovunque; al loro interno avranno luogo quei processi fotochimici che finora sono stati un segreto geloso delle piante, ma che saranno controllati dall'industria umana che avrà imparato come renderli più produttivi della stessa natura. Infatti la natura non ha fretta, l'umanità sì.”*

Ciamician è il padre fondatore della Green Chemistry; egli si rese conto con ampio anticipo degli effetti che le attività antropiche avrebbero avuto sull'ambiente e negli ultimi periodi della sua carriera concentrò i suoi studi sull'utilizzo della luce come "reagente pulito" per la sintesi di molecole d'interesse come chetoni, aldeidi e composti dell'azoto.

La Green Chemistry (chimica verde, sostenibile, eco-compatibile) avrà un ruolo fondamentale anche nel ridurre sia i fenomeni che stanno alla base dell'effetto serra che quelli responsabili della comparsa del buco dell'ozono; infatti il termine Green Chemistry è definito in breve come: *l'invenzione, la progettazione e l'applicazione dei prodotti chimici e dei processi atti a ridurre, o eliminare, l'uso e la produzione delle sostanze pericolose* (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry).

Se ancora non si riesce a vedere se e quando la previsione di Ciamician si avvererà, senz'altro la Green Chemistry rimane uno strumento fondamentale per lo sviluppo sostenibile, in quanto si occupa di diversi aspetti ad esso correlati:

- uso di materie prime rinnovabili, come fonte di composti chimici;
- uso di reagenti innocui;
- uso di processi naturali, uso della biosintesi e della biocatalisi;
- uso di solventi alternativi agli odierni solventi organici volatili e/o clorurati;
- progettazione di composti chimici più sicuri;
- sviluppo di condizioni di reazione alternative;
- riduzione del consumo di energia.

Tra le attività della Green Chemistry che abbiamo testé elencato, alcune sono fondamentali per contrastare effetto serra e distruzione dell'ozonofera: lo studio e l'uso di solventi alternativi a quelli alogenati, la riduzione del consumo energetico e l'utilizzo di materie prime rinnovabili.

Toccherà alla società e alle classi dirigenti fare buon uso dei risultati ottenuti dalla Green Chemistry e far sì che la ricerca scientifica in questo settore possa portare a risultati sempre più importanti per la protezione dell'ambiente.

Chi volesse approfondire i temi della Green Chemistry può consultare il sito [http://venus.unive.it/inca/green\\_chem.htm](http://venus.unive.it/inca/green_chem.htm).

*L'autore desidera ringraziare per la gentile collaborazione l'Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR), l'Ente Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA), l'Ufficio Generale per la Meteorologia (UGM), il Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano (CESI), il Dipartimento di Fisica Generale dell'Università di Torino (UNITO) e la Facoltà di Scienze Ambientali dell'Università di Urbino (UNIURB).*

*Un ringraziamento particolare per la fattiva collaborazione al Prof. Stefano Paganelli (INCA), al Dr. Paolo Bonasoni (ISAC-CNR) e alla Dr.ssa Michela Maione (UNIURB).*

*Menzione a parte merita il Prof. Pietro Tundo (INCA), il quale ha ideato questa pubblicazione ed ha fornito sostegno e supervisione continua durante la realizzazione.*

F.Z.



