

CAPITOLO II

FENOMENI DI INQUINAMENTO ATMOSFERICO

2.1 CENNI DI CHIMICA DELL'ATMOSFERA

Le trasformazioni chimiche che avvengono nell'atmosfera sono perlopiù caratterizzabili come processi di ossidazione. La radiazione solare influenza i processi chimici atmosferici interagendo con molecole che si comportano come fotoaccettori e favorendo la formazione di radicali liberi dalla dissociazione di alcuni altri tipi di molecole. I radicali liberi sono frammenti neutri di molecole stabili e hanno la caratteristica di essere molto reattivi; tra i principali radicali liberi vi sono: O (ossigeno atomico), H (idrogeno atomico), OH (radicale idrossile), HO₂ (radicale idroperossico). Nelle aree interessate da smog fotochimico, i principali fotoaccettori sono le aldeidi, l'NO₂, l'acido nitroso (HNO₂), e l'ozono (O₃).

La pressione di vapore di un composto influenza il limite superiore della concentrazione in atmosfera dello stesso. Ad esempio, il metano, che ha pressione di vapore elevata, è sempre presente in forma gassosa nell'atmosfera; per contro il benzo(a)pirene, con pressione di vapore relativamente bassa, viene adsorbito sul particolato e non è quindi presente in forma gassosa. La pressione di vapore influenza anche il tasso di evaporazione di composti organici in atmosfera e la conversione di gas in particolato (es.: SO₂ ad aerosol H₂SO₄).

Le reazioni in atmosfera possono essere classificate come fotochimiche oppure termiche (o scure): le prime costituiscono nell'interazione di fotoni con altre specie con formazione di prodotti. Questi possono quindi essere soggetti ad altre reazioni (termiche).

Infine, le reazioni possono anche essere classificate in funzione delle modalità di sviluppo come omogenee (reazioni tra gas) ed eterogenee (reazioni tra gas e goccioline d'acqua o particelle solide).

La cinetica chimica determina la velocità della reazione: molti problemi di qualità dell'aria in aree metropolitane possono svilupparsi in pochi giorni. La maggior parte delle reazioni omogenee in atmosfera implica la collisione di due o tre molecole, con riarrangiamento dei legami chimici per formare una o più nuove molecole. Ad esempio, nel semplice caso di reazione omogenea bimolecolare:



la velocità di reazione è data da:

$$r = k [B] [C] \quad [2.2]$$

dove k, costante di velocità, dipende dalla temperatura secondo la legge di Arrhenius:

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{R}\right] \quad [2.3]$$

dove A = fattore di frequenza, R = cost. dei gas ed E_a = energia di attivazione della reazione. Quando $E_a > 30$ kJ/mol la velocità diventa molto bassa. La tabella 2.1 riporta le E_a per alcune delle principali reazioni in atmosfera.

Tabella 2.1 Energie di attivazione di reazioni in atmosfera

Activation Energies for Atmospheric Reactions	
Reaction	E_a (kJ/mol)
$N_2 + O_2 \rightarrow N_2O + O$	538
$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$	251
$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$	106
$O + H_2S \rightarrow OH + HS$	6.3
$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	<1
$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$	<1

Source: Campbell, I. M., "Energy and the Atmosphere," pp. 212–213. Wiley, New York, 1977.

In realtà, la complessità delle possibili reazioni chimiche in un ambiente urbano è strabiliante: l'atmosfera urbana è caratterizzabile come una miscela complessa di idrocarburi (Tabella 2.2) e ossidi di zolfo e azoto, tra i quali possono instaurarsi centinaia di reazioni diverse.

Tabella 2.2 Caratterizzazione degli idrocarburi in una atmosfera urbana

Hydrocarbon Compounds Identified in Ambient Air Samples from St. Petersburg, Florida

Acetaldehyde	<i>m</i> -Ethyltoluene	Methylcyclohexane	Propene
Acetylene	<i>o</i> -Ethyltoluene	3-Methylhexane	<i>n</i> -Propylbenzene
1,3-Butadiene	<i>p</i> -Ethyltoluene	2-Methylpentane	Toluene
<i>n</i> -Butane	<i>n</i> -Heptane	Nonane	2,2,4-Trimethylpentane
<i>trans</i> -2-Butene	Isobutane	<i>n</i> -Pentane	<i>m</i> -Xylene
Cyclopentane	Isobutylene	1-Pentene	<i>o</i> -Xylene
<i>n</i> -Decane	Isopentane	<i>cis</i> -2-Pentene	<i>p</i> -Xylene
2,3-Dimethylpentane	Isopropyl benzene	<i>trans</i> -2-Pentene	1,2,4-Trimethylbenzene
Ethane	Limonene	<i>alpha</i> -Pinene	1,3,5-Trimethylbenzene
Ethylbenzene	Methane	<i>beta</i> -Pinene	
Ethylene	2-Methyl-1-butene	Propane	

Source: Lonneman, W. A., Seila, R. L., and Bufalini, J. J., *Environ. Sci. Technol.* **12**, 459–463 (1978).

Le classi di idrocarburi più importanti sono gli alcani, gli alcheni, gli aromatici e gli ossigenati: le prime tre sono generalmente degli inquinanti primari (rilasciati direttamente in atmosfera), mentre la quarta vi si forma. Il propene (C_3H_6) può essere preso ad esempio della complessità delle reazioni che avvengono con gli alcheni (Figura 2.1).

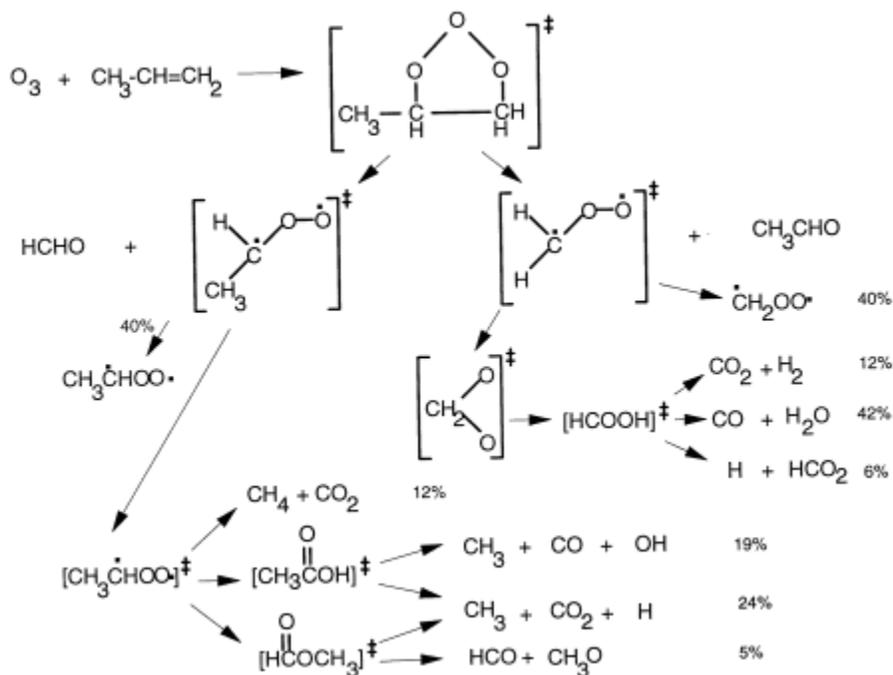


Figura 2.1. Possibili reazioni del propene in atmosfera

2.2 LO SMOG FOTOCHIMICO

Il termine smog deriva dalla fusione di due parole: *smoke* (fumo) e *fog* (nebbia). Inizialmente con questa parola si faceva riferimento esclusivo ad un tipo di inquinamento particolarmente diffuso nel passato: lo "smog industriale", oggi detto anche smog classico. Di colore grigio-nerastro, era frequente nelle prime ore dell'alba, in condizioni di bassa velocità del vento e temperatura prossima a 0°C (quindi più comune nelle stagioni autunnale ed invernale). Viene prodotto quando il fumo ed il biossido di zolfo liberati dalla combustione del carbone si combinano con la nebbia, ed è talmente tossico da aver provocato negli anni centinaia di migliaia di morti.

Curiosità

Gli effetti dell'inquinamento atmosferico sulla salute umana, in particolare sulla mortalità complessiva, sono conosciuti da anni, specie per l'enorme impatto sanitario di alcuni gravi episodi di inquinamento.

Emblematico fu il caso di Londra nel 1952, noto come "*The Great Smog of London*": nella prima settimana di dicembre di quell'anno, una nebbia densa e maleodorante invase Londra. Era stato un inverno rigido, e la gente aveva bruciato enormi quantità di carbone per riscaldarsi, causando l'emissione di numerose sostanze inquinanti nell'atmosfera.

Leggendo le cronache del tempo è riportato che in alcune zone di Londra fosse impossibile vedersi i piedi. Si tratta quasi sicuramente di esagerazioni, ma è certo che lo smog si infiltrasse anche negli edifici; si narra che anche all'interno degli ospedali le persone dovessero camminare rasente ai muri a causa della mancanza di visibilità! Una rappresentazione teatrale de "La Traviata" venne sospesa per l'impossibilità di vedere il palco. Le autorità scongiurarono in alcuni quartieri di far andare i figli a scuola da soli per paura che si perdessero.



I conducenti dei mezzi di trasporto pubblico furono obbligati a procedere letteralmente a passo d'uomo: una persona precedeva addirittura gli autobus a piedi per evitare incidenti e investimenti dei pedoni. Tra il 4 e il 9 dicembre, a causa di un'inversione termica (fenomeno meteorologico per cui la temperatura dell'aria, anziché diminuire al crescere dell'altitudine tende ad aumentare) le sostanze inquinanti si trovarono intrappolate al suolo, senza la possibilità di salire e disperdersi; la capitale britannica si trovò così avvolta da una coltre di smog che provocò la morte di 4000 persone in una sola settimana (Figura 2.2).

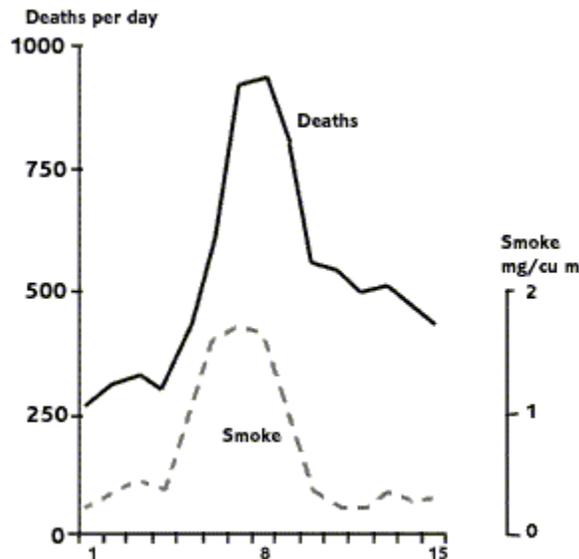


Figura 2.2 Tasso di morte e concentrazione di fumo nell'atmosfera nei primi 15 giorni di dicembre del 1952.

La strage obbligò le autorità britanniche a correre ai ripari attraverso il varo di una serie di normative che culminarono nel 1956 con il "Clean Air Act".

A partire dagli anni '50, l'utilizzo di combustibili fossili più "puliti" e di fonti energetiche alternative, come la nucleare o l'idroelettrica, ha ridotto di molto la frequenza e la gravità dei fenomeni di smog industriale.

Lo smog fotochimico, fenomeno dei nostri giorni, è un particolare inquinamento dell'aria che si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e forte insolazione, in presenza di ossidi di azoto (NO_x) e composti organici volatili (VOC). Questi composti vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce ultravioletta presente nei raggi del sole; il tutto porta alla formazione di ozono (O_3), perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN), aldeidi e centinaia di altre sostanze. Tali inquinanti secondari vengono indicati col nome collettivo di smog fotochimico perché sono generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce e costituiscono la componente principale dello smog che oggi affligge molte città ed aree industrializzate. Si individua facilmente per il suo caratteristico colore che va dal giallo-arancio al marroncino, colorazione dovuta alla presenza di grandi quantità di biossido di azoto. I costituenti dello smog fotochimico sono sostanze tossiche per gli esseri umani, per gli animali e i vegetali, e sono aggressivi verso i materiali per il loro forte potere ossidante.

Lo smog fotochimico fu notato per la prima volta negli anni '50 a Los Angeles, quando il traffico cominciò la sua crescita esponenziale; al giorno d'oggi fenomeni di smog fotochimico avvengono in molte città, tra cui Mexico City, San Paolo, Santiago del Cile, Tokyo, Sydney, Milano e Bangkok, più frequentemente nelle città alle basse latitudini,

caratterizzate dal clima particolarmente caldo, solo nei periodi più caldi, invece, nelle città più a nord. Questo smog risulta più diffuso nelle aree a maggior densità abitativa proprio perché qui sono maggiori le emissioni di idrocarburi incombusti e ossidi di azoto, composti che ne rappresentano i precursori.

Aree localizzate nelle valli sono più a rischio per la possibilità di stagnazione delle masse d'aria, anche per lungo tempo.

Come già accennato, lo sviluppo dello smog fotochimico è condizionato alla presenza di particolari condizioni meteorologiche e all'abbondanza di ossidi di azoto e di composti organici volatili nell'aria. In effetti perché si manifesti questo fenomeno devono verificarsi delle precise condizioni ambientali. Se questi requisiti persistono, allora si realizzano le reazioni chimiche che portano alla formazione dello smog fotochimico.

Queste condizioni comprendono:

- presenza della luce solare (che funge da catalizzatore);
- temperatura di almeno 18°C, necessaria perché molte delle reazioni del processo di formazione dello smog fotochimico richiedono specifiche energie di attivazione;
- presenza di composti organici volatili (VOC);
- presenza di ossidi di azoto.

La formazione dello smog fotochimico consiste in una sterminata serie di reazioni che possono dar luogo a centinaia di composti diversi. Per meglio focalizzare questi meccanismi è bene concentrare l'attenzione su poche reazioni fondamentali. L'azione della luce causa la fotolisi del biossido di azoto in monossido di azoto e un radicale ossigeno:



Questa reazione è tanto più veloce quanto più è forte l'irraggiamento solare. Gli atomi di ossigeno che si formano nel corso di questa reazione possono poi reagire con le molecole di ossigeno presenti nell'aria per produrre l'ozono, incrementando così i livelli di ozono a livello del suolo:



L'ozono a sua volta reagisce con l'ossido nitrico per produrre biossido di azoto e ossigeno:



Queste reazioni costituiscono il cosiddetto ciclo fotostazionario dell'ozono (Figura 2.3) e mantengono la concentrazione dell'ozono ad un livello stabile per mezzo di un equilibrio dinamico; di notte infatti l'ozono viene consumato nel corso di altri processi.

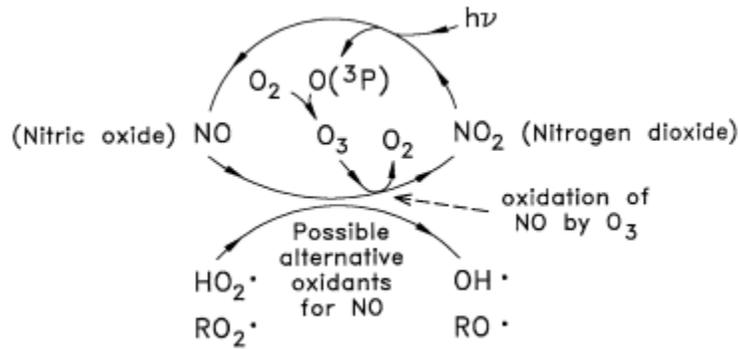


Figura 2.3 Ciclo fotostazionario dell'ozono.

L'ozono può anche degradarsi per azione dei raggi UV e, assieme ad altre sostanze presenti nell'aria (come acido nitroso e formaldeide) subisce fotolisi in un processo che comporta la produzione di radicali ossidrilici (OH). I radicali OH reagiscono con gli idrocarburi volatili e gli ossidi di azoto presenti nelle emissioni di scarico degli autoveicoli formando varie sostanze come le aldeidi, i nitrati organici e gli idrocarburi ossidati (RO_x). Gli RO_x possono poi reagire con il monossido di azoto provocando l'aumento della concentrazione di biossido di azoto.



La formazione di biossido di azoto tramite una via che non implica la rimozione dell'ozono troposferico (tipica del ciclo fotostazionario), fa sì che la concentrazione dell'ozono aumenti, fino al raggiungimento di valori che possono risultare tossici. Parte del biossido di azoto può reagire con vari idrocarburi volatili per formare composti chimici tossici come il perossiacetil nitrato (PAN).

La formazione e la diffusione dello smog fotochimico sono influenzate da diverse variabili, in primo luogo meteorologiche e topografiche: le precipitazioni atmosferiche possono, ad esempio, diminuire l'inquinamento per il dilavamento degli inquinanti per azione delle gocce di pioggia o dei fiocchi di neve, i venti possono trasportare lo smog in aree lontane e rimpiazzare le masse d'aria inquinata con aria pulita. Le inversioni di temperatura, causando una riduzione nel rimescolamento delle masse d'aria e impedendo così la dispersione degli inquinanti, possono aumentare la criticità dei fenomeni di inquinamento da smog fotochimico. Per quanto riguarda l'influenza della luce del sole sulla formazione dello smog fotochimico, si può considerare la relazione che vi è fra intensità della radiazione solare e presenza dell'ozono nell'aria: questa presenta tipicamente una periodicità giornaliera che rispecchia abbastanza fedelmente l'andamento della radiazione solare, con un ritardo di un'ora circa. Allo stesso modo, alle medie latitudini si può notare anche una periodicità annuale, dovuta alla diversa intensità dell'irraggiamento durante le stagioni.

Esposizione allo smog a bassi livelli di concentrazione provoca irritazioni agli occhi, al naso, alla gola; esposizioni acute possono condurre all'infiammazione polmonare, difficoltà respiratorie, e aumento della suscettibilità alle malattie respiratorie e alla sensibilità agli allergeni, riduzione delle performance atletiche, e ad aumento degli attacchi di asma.

L'esposizione cronica ad alte concentrazioni di smog è assolutamente da evitare in quanto può causare: asma, bronchiti, tosse, aumento della suscettibilità alle infezioni respiratorie, diminuzione della funzionalità e performance polmonare, aumento del rischio di cancro ai polmoni, fibrosi, invecchiamento precoce dei polmoni e rischio di riduzione permanente nella capacità polmonare, danneggiamento del tessuto polmonare. I soggetti più a rischio sono, come spesso avviene, i bambini, gli anziani e le persone predisposte.

Gli effetti ambientali dello smog fotochimico sono particolarmente evidenti sui vegetali, con diminuzione della produttività agricola, minore resa dei raccolti e diminuzione della loro qualità. Le foglie assorbono quantità relativamente alte di inquinanti, che determinano danni ingenti: le sostanze presenti nello smog fotochimico possono ridurre o addirittura bloccare la fotosintesi, diminuire la velocità di crescita ed anche limitare la riproduzione. I danni si manifestano anche a concentrazioni minori di quelle dannose per l'uomo: ad esempio, una concentrazione pari a 0,1 ppm di ozono può ridurre la fotosintesi del 50%.

L'ozono inoltre può causare il deterioramento delle gomme e delle plastiche, ridurre la resistenza dei tessuti e danneggiare le vernici. L'ozono può anche danneggiare opere d'arte e libri.

2.3 LE PIOGGE ACIDE

Con il termine piogge acide si intende il processo di ricaduta dall'atmosfera di particelle, gas e precipitazioni acide causate dagli ossidi di zolfo (SO_x) e, in misura minore, dagli ossidi d'azoto (NO_x) presenti in atmosfera; se la ricaduta avviene sotto forma di precipitazioni (piogge, neve, nebbie, rugiade, ecc.) si parla di deposizione umida, in caso contrario il fenomeno consiste in una deposizione secca. La deposizione può avvenire secondo meccanismi differenti legati alle dimensioni delle particelle; nel caso in cui i gas entrino in contatto con acqua atmosferica, si originano gli acidi prima della deposizione (in presenza di acqua gli ossidi di zolfo originano l'acido solforico, gli ossidi di azoto si trasformano in acido nitrico); tuttavia i depositi secchi di SO_x e di NO_x conducono rapidamente alla formazione dei relativi acidi nel suolo.

L'azione degli acidi formati direttamente in sospensione oppure al suolo provoca l'acidificazione di laghi e corsi d'acqua, danneggia la vegetazione (soprattutto ad alte quote) e i suoli forestali; inoltre, le piogge acide aggrediscono i materiali da costruzione e le vernici, compromettono le finiture esterne degli edifici, e danneggiano statue e sculture. Prima di raggiungere il suolo, i gas SO_x e NO_x e i loro derivati, contribuiscono inoltre ad un peggioramento della visibilità ed hanno conseguenze negative sulla salute pubblica.

Le quantità di anidride solforosa e di ossidi di azoto riversate nell'aria sono aumentate a partire dalla Rivoluzione industriale, per effetto del crescente consumo dei combustibili fossili. La maggior parte dei composti a base di zolfo si deposita entro 2-4 giorni dall'emissione; le maggiori deposizioni si verificano nelle aree a maggior emissione, e sono dovute in prevalenza ai depositi secchi di SO_2 . Alti tassi di deposizione hanno luogo anche nelle regioni caratterizzate da elevate precipitazioni, come le aree costiere e montuose. Gli ossidi di azoto, invece, tendono a restare più a lungo nell'atmosfera per cui se ne depositano quantità inferiori in prossimità alle fonti di emissione.

A livello globale, le nazioni più colpite sono quelle sulle quali, per effetto dei venti dominanti, si scaricano le nubi acide prodotte anche in altri paesi (Figura 2.4). Il problema è particolarmente grave per il Canada che riceve le piogge acide statunitensi, mentre in Europa le nazioni più colpite sono quelle scandinave. In queste aree l'abbassamento del pH nei laghi ha provocato la scomparsa di numerose specie. In Germania più dell'8% dell'intero patrimonio boschivo è stato gravemente danneggiato da questo fenomeno.

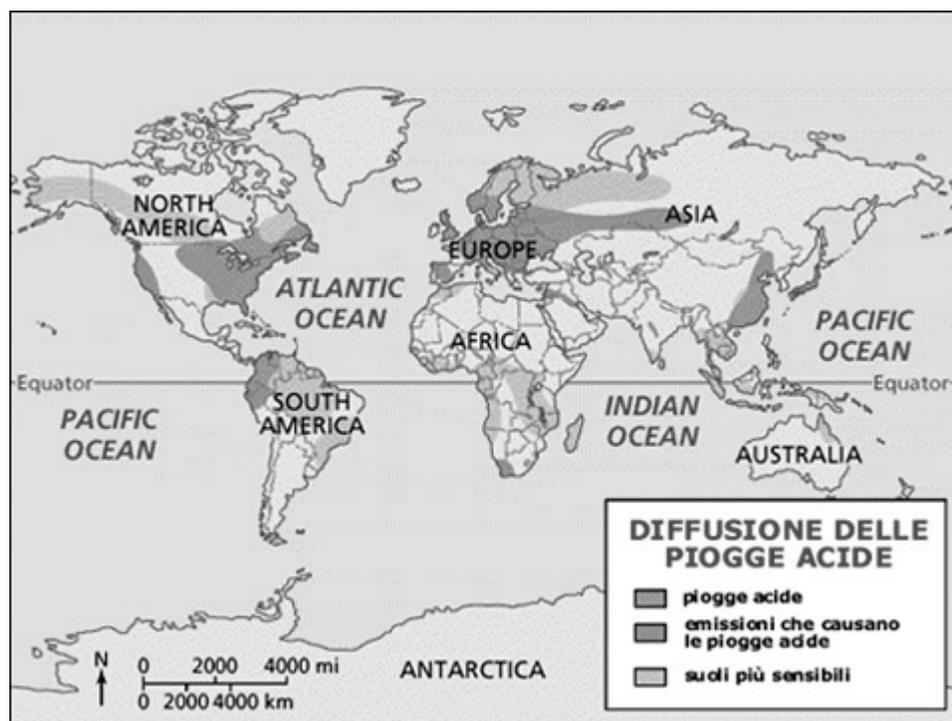


Figura 2.4 Diffusione globale del fenomeno delle piogge acide.

Il meccanismo di acidificazione è concettualmente molto semplice: in atmosfera, l'acqua è presente sotto forma di vapore che, condensando, forma delle gocce aventi pH circa neutro. Per dissoluzione dell'anidride carbonica (CO_2), presente naturalmente nell'atmosfera, si produce l'acido carbonico:



che causa un abbassamento del pH delle gocce a valori intorno a 5,5.

In presenza di anidride solforica e biossido di azoto l'acqua reagisce formando rispettivamente acido solforico:



e nitrico:



che, essendo acidi forti, fanno ulteriormente abbassare il pH (fino a valori di 1,5-2).

In genere l'anidride solforica si forma nell'atmosfera a partire dal biossido di zolfo: la SO_2 reagisce con microscopiche particelle di ossidi metallici (MeO) che catalizzano, con il contributo delle radiazioni luminose, la reazione che conduce all'anidride:



Gli MeO sono costituiti principalmente da manganese, ferro e vanadio; ossidandosi all'aria riescono a rigenerare la reazione di formazione del triossido di zolfo con un meccanismo analogo per tutti i metalli:

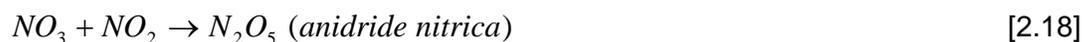
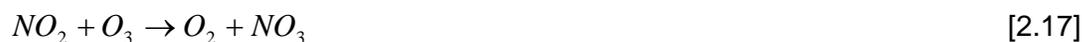


A contatto con l'acqua, l'anidride solforosa così prodotta dà luogo all'acido solforico. Una parte di queste reazioni di ossidazione è regolata dai composti prodotti nel corso di varie reazioni fotochimiche: radicali ossidrilici e perossidrilici, perossidi, ecc. responsabili degli intermedi di reazione. Si possono così definire 4 reazioni principali:



Nella [2.13] una molecola di anidride solforosa reagendo con il radicale ossidrilico, dà origine ad una molecola di anidride solforica, la quale idrolizzata produrrà acido solforico [2.16]. Sempre nella [2.13] si origina anche il radicale perossidrilico che reagendo forma perossido di idrogeno [2.14]. Il perossido di idrogeno che si origina nel corso della seconda reazione origina l'acido solforico reagendo con il biossido di zolfo [2.15].

Gli ossidi di azoto a contatto con il vapore acqueo portano invece alla formazione dell'acido nitrico (HNO_3), secondo le reazioni [2.17..2.19].



Nella [2.17] il biossido di azoto reagisce con una molecola di ozono per originare triossido di azoto (NO_3). Questa reazione porta in realtà ad un miglioramento della qualità dell'aria,

abbassando la concentrazione di ozono nelle aree urbane, dove il biossido di azoto viene emesso per lo più dagli scarichi degli autoveicoli (questo è il motivo per cui nelle aree urbane la concentrazione di ozono risulta spesso più elevata nei parchi, dove mancano le emissioni, piuttosto che nelle zone a maggiore traffico). Il biossido ed il triossido di azoto originano l'anidride nitrica (reazione [2.18]). Successivamente per idrolisi l'anidride nitrica origina due molecole di acido nitrico (reazione [2.19]).

Gli effetti degli inquinanti acidi sugli ecosistemi variano a seconda delle caratteristiche delle aree interessate: i suoli caratterizzati dalla presenza di rocce calcaree sono in grado di neutralizzare direttamente l'acidità per la presenza dei carbonati che permettono di mantenere costante il pH; alla lunga, tuttavia, il potere tampone del terreno si esaurisce ed il suolo si acidifica. I terreni più sensibili sono quelli derivati da rocce cristalline come il granito e le quarziti. Nei suoli poveri o totalmente privi di calcare gli inquinanti acidi causano l'impovertimento del terreno per la perdita di ioni calcio, magnesio, potassio e sodio. In effetti nel suolo avviene lo scambio degli ioni idrogeno liberati dagli acidi con questi cationi, che possono così essere solubilizzati e dilavati con le acque di percolazione. Il processo comporta anche la liberazione nel terreno di ioni metallici che sono spesso tossici per le piante: in particolare, il forte abbassamento del pH, può provocare la liberazione di alluminio trivalente, estremamente tossico.

L'abbassamento del pH nel terreno può anche causare la compromissione di molti processi microbiologici, fra i quali l'azotofissazione (il processo che comporta l'arricchimento del suolo di azoto tramite la fissazione dell'azoto molecolare atmosferico). Anche i corpi idrici sono soggetti ai fenomeni di acidificazione, soprattutto nelle aree dove sono presenti suoli che non sono in grado di tamponare l'azione degli inquinanti acidi. Le conseguenze sugli organismi acquatici possono essere dirette, legate alla tossicità delle acque, e indirette, dovute a modifiche della catena alimentare per scomparsa di alcune specie più sensibili. L'acidità dei laghi può infatti modificare le popolazioni di diatomee e di alghe brune e può alterare sia la distribuzione che la varietà della fauna ittica: lo sviluppo embrionale di alcuni pesci viene bloccato già a $\text{pH} < 6$ mentre a $\text{pH} < 5$ cessa la riproduzione della maggior parte dei pesci, e cominciano a scomparire alcune specie, prime fra tutte i salmoni e le trote.

I solfati ed i nitrati che si formano nell'atmosfera a partire dalle emissioni di biossido di zolfo e di ossidi di azoto contribuiscono in modo determinante alla diminuzione della visibilità, ridotta per l'assorbimento e la riflessione della luce dovuta alla presenza dei gas e delle particelle nell'aria. Mentre in condizioni atmosferiche limpide una persona dovrebbe essere in grado di vedere anche a distanze di diverse centinaia di Km, nel caso di ambiente inquinato la visibilità si può ridurre a meno di 10 Km. Si ritiene che nelle aree a forte industrializzazione, le particelle di solfato siano responsabili per il 50-70% del fenomeno.

Le precipitazioni acide svolgono sui manufatti un'azione di tipo corrosivo e un'azione prettamente meccanica di dilavamento del materiale reso solubile dagli acidi. Notevole importanza viene assunta anche dal processo di condensazione del vapor d'acqua sulle superfici: gli inquinanti presenti nell'aria si sciolgono nell'acqua e vengono a diretto contatto con i materiali; quando per aumento della temperatura questa evapora, i contaminanti si ritrovano a diretto contatto delle superfici a concentrazioni molto più elevate, causando così danni anche maggiori.

Il principale bersaglio delle piogge acide è la pietra calcarea: l'acido solforico corrode il carbonato di calcio e lo trasforma in solfato di calcio, cioè in gesso (materiale solubile e molto meno resistente della pietra), secondo la reazione chimica:



La reazione è favorita da sostanze catalizzatrici come la polvere, il carbone, gli ossidi di vanadio o di ferro che sono spesso presenti nello smog.

L'acido solforico è in grado di attaccare anche il cemento armato: questo è costituito da un sale di base forte (la calce) e da un acido debole (l'acido silicico). L'acido solforico tende quindi a combinarsi con la parte basica del cemento armato, proprio perché questa è legata ad un acido debole: in questo modo avviene una reazione di solfatazione che porta alla lenta degradazione del materiale.

Il biossido di zolfo attacca invece i mattoni e le malte: reagendo in particolare con l'alluminato tricalcico della malta di cemento, forma solfoalluminato di calcio. Il processo determina un aumento di volume, che provoca dilatazione e disgregazione della malta. Anche gli ioni dell'acido nitrico sono in grado di attaccare le murature in mattoni, dato che sono in grado di solubilizzare il calcio e precipitare come nitrati; il conseguente aumento di volume provoca lo sgretolamento dei mattoni.

I metalli sono anch'essi soggetti all'azione corrosiva dell'acido solforico e dell'acido nitrico: l'inquinamento da SO_2 e CO_2 (con i rispettivi acidi) causa corrosione del rame, con formazione delle tipiche patine verdastre costituite dai carbonati basici e solfati basici del rame. In realtà i carbonati dovrebbero costituire una patina protettiva, ma la presenza dell'acido solforico fa sì che gli ossidi ed i sali prodotti (carbonati, cloruri e solfati basici) vengano trasformati gradualmente in composti via via più solubili (come ad esempio il solfato pentaidrato). La corrosione risulta evidente anche sul bronzo (lega di rame, stagno e zinco).

L'acido solforico è in grado di attaccare il ferro (e quindi l'acciaio). Se la concentrazione del biossido di zolfo permane alta nell'aria, la degradazione delle strutture in ferro risulta continua, secondo due reazioni fondamentali:



2.4 IL "BUCO DELL'OZONO"

La stratosfera contiene, tra i 20 e i 50 km circa di altezza, una fascia chiamata *ozonosfera*, in cui è contenuta una concentrazione relativamente alta di ozono, un gas costituito da tre atomi di ossigeno (O_3) in grado di assorbire le radiazioni ultraviolette (raggi UV) provenienti dal sole. Le radiazioni UV con lunghezza d'onda inferiore ai 242 nm dissociano l'ossigeno molecolare in ossigeno atomico che, per la sua reattività, si combina rapidamente con una molecola di ossigeno dando origine all'ozono:



A loro volta le molecole di ozono che si formano nel corso di questa reazione assorbono le radiazioni solari con lunghezza d'onda compresa fra 240 e 340 nm, e questo ne provoca la fotolisi che libera un atomo ed una molecola di ossigeno



questo processo si ripete fino a che l'ozono incontra un atomo di ossigeno e reagisce per formare due molecole stabili di ossigeno:



In condizioni normali si instaura quindi un equilibrio dinamico che mantiene la concentrazione del gas ozono pressoché costante, e che permette di schermare per assorbimento gran parte dei raggi UV. Si ritiene che la produzione globale di ozono attraverso questo meccanismo ammonti a circa 4000 tonnellate al secondo. Dalle zone equatoriali l'ozono viene trasportato verso i poli dai venti stratosferici. Le principali cause di variazione naturali nella concentrazione dell'ozono stratosferico sono l'attività solare (macchie solari, vento solare e variazioni del flusso incidente sull'alta atmosfera); ogni anno, durante la primavera dell'emisfero australe, la concentrazione dell'ozono stratosferico nell'area situata in prossimità del Polo Sud diminuisce a causa di variazioni naturali.

Osservazioni da satellite permettono di valutare la distribuzione media dell'ozono sia in funzione della latitudine che della stagione (Figura 2.5): questo viene solitamente misurato come ozono colonnare, cioè come l'ozono presente in una colonna d'aria che si estende dalla superficie terrestre fino all'apice dell'atmosfera in Unità Dobson (DU). Questa corrisponde allo spessore (in centesimi di mm) che la colonna d'ozono dovrebbe occupare in condizioni standard di temperatura e pressione (273 °K, 1 atm); i valori usuali variano tra 290 e 310 DU, che corrispondono a uno "strato di ozono" (qualora tutto l'ozono presente nell'atmosfera fosse isolato e "concentrato", appunto, ad una certa quota) dello spessore di circa 3 mm.

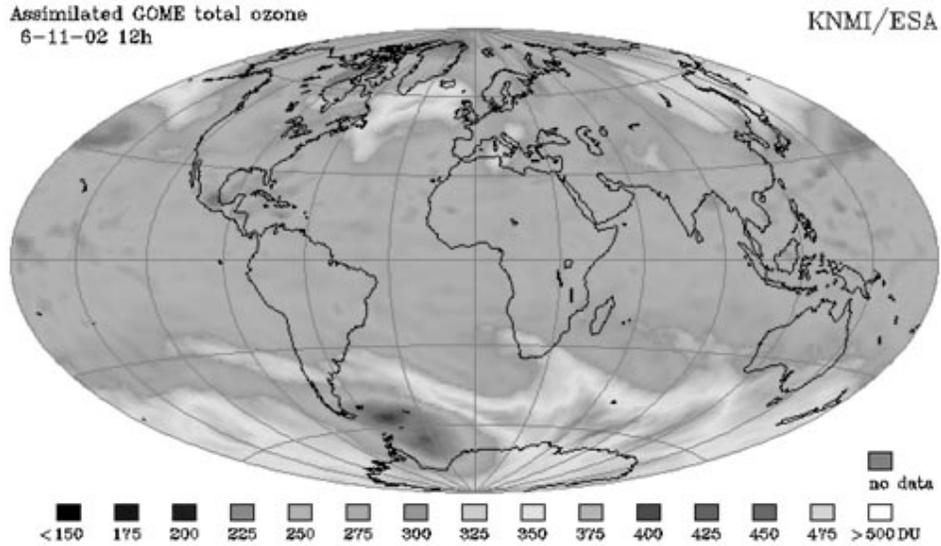


Figura 2.5 Distribuzione dell'ozono nella colonna atmosferica terrestre.

A causa di certi inquinanti rilasciati in atmosfera, sin dalla metà degli anni settanta si è riscontrata una marcata diminuzione di ozono stratosferico (sino al 60%), tanto da indurre a parlare del fenomeno come del "buco dell'ozono" (Figura 2.6). Recentemente si è anche individuato un assottigliamento della fascia di ozono anche in una piccola zona al polo Nord. Il problema è estremamente importante in quanto una significativa riduzione dell'effetto schermante dell'ozono comporta un conseguente aumento dei raggi UV che giungono sulla superficie della Terra, con i conseguenti rischi per l'uomo e gli ecosistemi: nell'uomo l'eccessiva esposizione a questi raggi è correlata ad un aumento del rischio di cancro della pelle. I raggi UV possono causare inibizione parziale della fotosintesi delle piante, causandone un rallentamento della crescita e diminuzione dei raccolti. I raggi UV possono anche diminuire l'attività fotosintetica del fitoplancton alla base della catena alimentare marina, con possibili notevoli scompensi a carico degli ecosistemi oceanici.

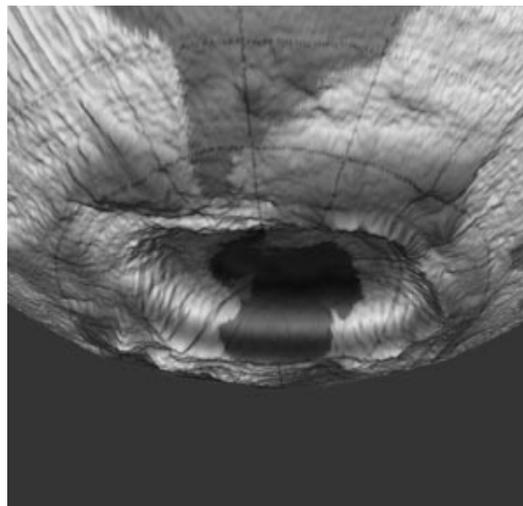


Figura 2.6 Il "buco dell'ozono" sull'antartide (si vede in ombra il profilo dell'america meridionale).

Il graduale impoverimento dell'ozono nella stratosfera è stato ricondotto alla presenza in atmosfera di un gran numero di composti chimici, definiti ODS (*Ozone Depleting Substances*), che risultano molto stabili nella troposfera, e pertanto riescono, nel corso di anni a raggiungere e ad accumularsi nella stratosfera dove si degradano solamente per l'intensa azione della luce ultravioletta; in tal modo rilasciano atomi di cloro e bromo che danneggiano l'ozono. Per l'importanza del fenomeno a livello globale, queste sostanze sono state oggetto del Protocollo di Montreal (1987), che ne prevede la limitazione e messa a bando (Capitolo 1).

Le principali sostanze ODS sono i Clorofluorocarburi (CFC), composti costituiti da Cloro, Fluoro e Carbonio, composti comunemente utilizzati in passato come refrigeranti, solventi ed agenti propellenti. I più comuni CFC sono i CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114 e il CFC-115. Altri composti implicati sono gli HCFC (Idroclorofluorocarburi), utilizzati in sostituzione dei CFC; anch'essi contengono cloro e per questo sono in grado di deteriorare la fascia di ozono nella stratosfera, anche se meno efficacemente dei CFC. La loro produzione dovrà essere abbandonata nel 2020 nelle nazioni occidentali e nel 2040 nei Paesi in via di sviluppo. I gas Halon (tecnicamente tutti i composti che contengono carbonio e fluoro e/o cloro), anche conosciuti come Bromofluorocarburi, sono composti costituiti da bromo, fluoro e carbonio. Gli halon sono utilizzati come agenti estinguenti del fuoco sia in sistemi fissi che in estintori portatili. Causano la riduzione della fascia di ozono perché contengono bromo (molte volte più efficace nella distruzione della fascia di ozono di quanto possa esserlo il cloro). Anche altre sostanze sono implicate nella degradazione dell'ozono: per esempio il metilcloroformio ed il tetracloruro di carbonio (comuni solventi industriali) ed in definitiva tutti quei composti volatili che comprendono nella loro struttura atomi di cloro o bromo, come il bromuro di metile, una sostanza chimica molto utilizzata in agricoltura come fumigante per eliminare i parassiti.

Per quantificare gli effetti causati dai composti ODS è stato definito il potenziale di eliminazione dell'ozono (*ODP, Ozone Depleting Potential*), determinato sulla base del numero di atomi di cloro e di bromo presenti nella molecola, dalla "vita" atmosferica del composto (tempo totale di permanenza nell'atmosfera, che varia da pochi mesi a migliaia di anni) e dagli specifici meccanismi implicati nella sua degradazione. L'ODP è il rapporto tra l'impatto sull'ozono di un composto chimico e l'impatto causato dalla stessa massa di CFC-11 (ODP=1). Quindi, l'ODP dei CFC varia tra: 1 (CFC-11) e 0,6 (CFC-115), per gli HCFC tra 0,01 e 0,1 e per gli halon 1301 e 1211 è rispettivamente 13 e 4 (Tabella 2.3).

Tabella 2.3 Indice ODP per alcuni OPGs.

Gruppo	Specie	Nome industriale	ODP
CFC	CCl ₂ F ₂	CFC-12	1.0
	CCl ₃ F	CFC-11	1.0
	CCl ₂ FCClF ₂	CFC-113	0.8
Halons	CBrClF ₂	H-1211	3.0
	BrF ₃	H-1301	10.0
	CBr ₂ F ₂	H-1202	6.0
Clorocarburi	CCl ₄	Tetracloruro di carbonio	1.1
	CH ₃ CCl ₃	Cloroformio di metile	0.1
Bromocarburi	CH ₃ Br	Bromuro di metile	0.7
HCFC	CHClF ₂	HCFC-22	0.05
	CH ₃ CCl ₂ F	HCFC-141b	0.1
	CH ₃ CClF ₂	HCFC-142b	0.06
	HFC		<<0.001

Il meccanismo di distruzione, prendendo ad esempio i composti clorati CFCl_3 (CFC-11) e CF_2Cl_2 (CFC-12), è il seguente:



L'atomo di cloro formatosi è fortemente reattivo verso l' O_3 e si instaura quindi rapidamente il ciclo:



il cui bilancio è:



Il tempo di reazione caratteristico per il Cl è di circa 1 secondo, per il ClO, di circa 1 minuto. Dal momento che la molecola di Cl non viene consumata nella reazione essa può contribuire alla degradazione di centinaia di migliaia di molecole di ozono, prima di essere allontanata o inertizzata da altre reazioni. Allo stesso modo si comportano le altre molecole di bromo e altri radicali liberi (H, OH, NO).

Le reazioni precedenti avvengono in tutta la stratosfera; nella zona antartica agisce inoltre un meccanismo addizionale dovuto a fenomeni di chimica eterogenea che provoca i fenomeni estremi di degradazione ivi osservati. In condizioni invernali, le temperature stratosferiche polari scendono a oltre -85°C , e l'acqua condensa anche in condizioni di pressioni di vapore parziali molto basse, formando nuvole stratosferiche, sui cui cristalli di ghiaccio avviene la catalizzazione delle seguenti reazioni eterogenee:



che causano il rilascio di molecole di cloro da composti altrimenti stabili. In primavera, all'aumento dell'irraggiamento, queste molecole rilasciano atomi di cloro, che entrano quindi nel ciclo di reazioni su descritto (Figura 2.7).

Sembra poi che le nubi stratosferiche polari abbiano anche un effetto ulteriore, consentendo la condensazione di acido nitrico sulle particelle di ghiaccio, che vengono allontanate per gravità (sedimentano negli strati inferiori dell'atmosfera). In questo modo vengono effettivamente rimossi degli ossidi di azoto, impedendogli così di catturare atomi di cloro nel composto stabile ClONO_2 .

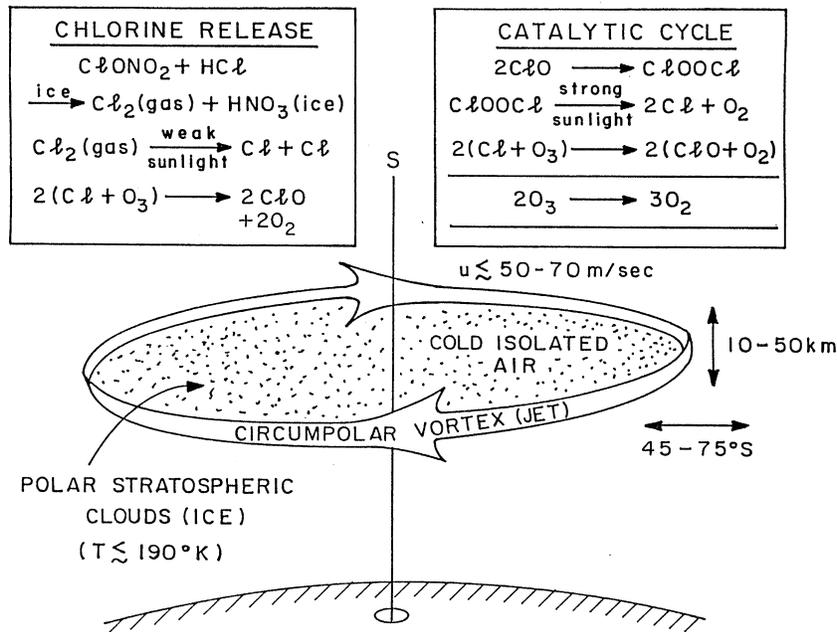


Figura 2.7 Rilascio del cloro nelle nubi stratosferiche polari.

2.5 L'EFFETTO SERRA

L'effetto serra è un fenomeno, di per sé benefico, senza il quale la vita sulla Terra non sarebbe possibile (almeno non nelle forme attuali): esso consiste nel riscaldamento del pianeta per effetto dell'azione dei cosiddetti gas serra contenuti nell'atmosfera, composti presenti nell'aria a concentrazioni relativamente basse (anidride carbonica, vapor acqueo, metano, etc.). La radiazione solare non raggiunge mai la superficie terrestre nella sua totalità: il 25% viene assorbita da pulviscolo, vapor acqueo, ozono e da altri gas, mentre il 30% viene riflessa nello spazio dal pulviscolo atmosferico, dalle nuvole e dalla superficie terrestre.

La frazione della radiazione solare totale che viene riflessa da un corpo qualsiasi viene anche definita albedo, espressa come percentuale o frazione unitaria. Le aree ricoperte di neve hanno un valore elevato di albedo (circa 0,9 cioè il 90%), mentre la vegetazione ha un valore molto basso (circa il 10%) a causa del colore scuro e dell'assorbimento della luce ad opera della fotosintesi. La radiazione solare rimanente viene assorbita dai materiali e dagli organismi presenti sulla superficie terrestre. L'albedo globale terrestre è circa 0,3.

L'energia ricevuta complessivamente dalla superficie terrestre e dalla troposfera viene riemessa sotto forma di energia termica (raggi infrarossi). I gas serra assorbono gran parte di questa radiazione per re-irradiarla in tutte le direzioni: circa il 6% si perde nello spazio, parte viene riassorbita nuovamente dai composti atmosferici, mentre la maggior parte viene re-irradiata verso la terra, riscaldandola. I gas serra agiscono così come i vetri di una serra: fanno passare la luce solare e trattengono il calore (Figura 2.8). Questo processo è sempre avvenuto e fa sì che la temperatura della Terra sia circa 33°C più calda di quanto lo sarebbe senza la presenza di questi gas.

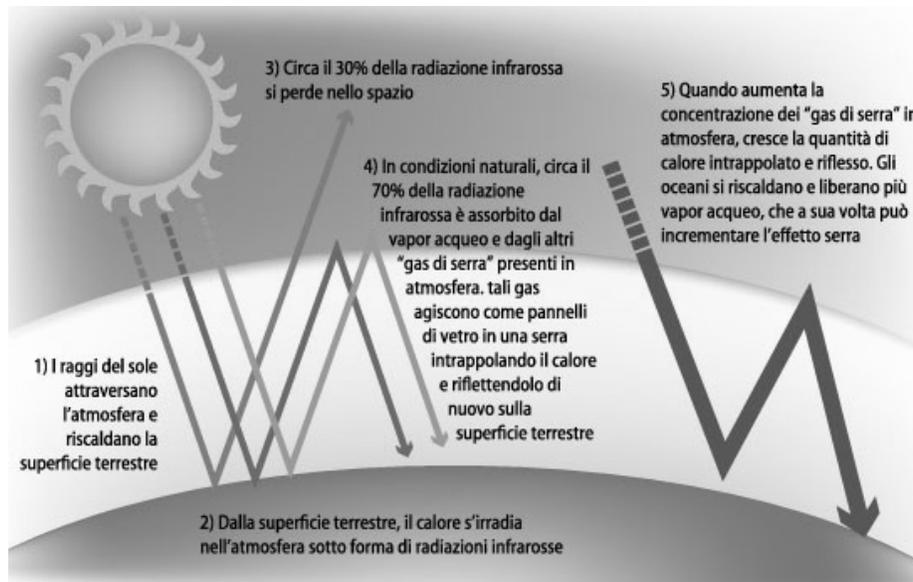


Figura 2.8 Schematizzazione dell'effetto serra.

Il clima del pianeta è dinamico e si va costantemente modificando da quando la Terra si è formata. Le fluttuazioni periodiche nella temperatura e nelle modalità di precipitazione sono conseguenze naturali di questa variabilità. Parte della Comunità Scientifica tuttavia ritiene che il clima della Terra sia destinato a cambiare a causa dell'alterazione della composizione chimica dell'atmosfera da parte dell'uomo (Figura 2.9).

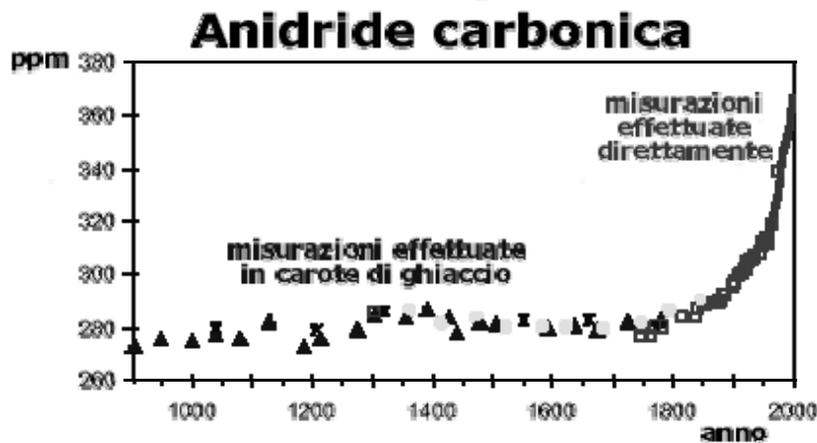


Figura 2.9 Aumento della concentrazione di CO₂ in atmosfera (misurata direttamente o indirettamente).

Il Comitato Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (*Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*) ritiene che la temperatura media del pianeta sia aumentata di circa 0,6°C dal 1861. Inoltre, sulla base delle tendenze attuali di emissione dei gas serra, vi è la stima di un ulteriore aumento della temperatura terrestre tra 1,4 e 5,8°C nel periodo fra il 1990 e il 2100. Il conseguente cambiamento climatico comporterà delle implicazioni estremamente significative a carico della salute dell'uomo e dell'integrità dell'ambiente. Il clima infatti influenza l'agricoltura, la disponibilità delle acque, la biodiversità, la richiesta

dell'energia (ad esempio per il riscaldamento o il raffreddamento) e la stessa economia. Al momento, l'incremento risulta maggiore per quanto riguarda le temperature minime, in aumento ad una velocità doppia di quelle massime. Il riscaldamento è maggiore nelle aree urbane a causa dei cambiamenti nelle coperture dei terreni, e del consumo di energia che avviene nelle aree densamente sviluppate (questo fenomeno è conosciuto come "isola di calore").

I gas serra naturali comprendono il vapor d'acqua, l'anidride carbonica, il metano, l'ossido nitrico e l'ozono; le attività dell'uomo, comunque, aumentano il livello di tutti questi gas e liberano nell'aria altri gas serra di origine esclusivamente antropogenica, come gli idrofluorocarburi (HFC), i perfluorocarburi (PFC) e l'esfluoruro di zolfo (SF_6).

La vita media atmosferica dei gas serra può variare da 12 anni (metano e HCFC-22), a 50 anni (CFC-11), a circa un secolo (CO_2), a 120 anni (N_2O) ed anche a migliaia di anni (50000 per il CF_4). Per meglio definire l'apporto che ogni gas fornisce al fenomeno del riscaldamento globale, è stato definito il potenziale di riscaldamento globale (*Global Warming Potential, GWP*), che rappresenta il rapporto fra il riscaldamento globale causato in un determinato periodo di tempo (di solito 100 anni) da una sostanza ed il riscaldamento provocato dal biossido di carbonio in pari quantità. Essendo il *GWP* della CO_2 pari a 1, il metano ha *GWP* pari a 21, il CFC-12 ha un *GWP* di 8500, mentre il CFC-11 ha un *GWP* di 5000. Vari HCFC e HFC hanno un *GWP* variabile fra 93 e 12100, e l'esfluoruro di zolfo pari a 23900.

Una misura metrica utilizzata per comparare le emissioni dei vari gas serra sulla base del loro potenziale di riscaldamento globale sono gli equivalenti di biossido di carbonio (*carbon dioxide equivalent, CDE*), comunemente espressi in "milioni di tonnellate di anidride carbonica" (*million metric tons of carbon dioxide equivalents, MMTCDE*). Gli equivalenti di biossido di carbonio di un determinato gas si ricavano moltiplicando le tonnellate di gas emesso per il corrispettivo *GWP*:

$$\text{MMTCDE} = (\text{milioni di tonnellate di gas serra}) \times (\text{GWP del gas}) \quad [2.34]$$

Spesso la stima delle emissioni dei gas serra viene anche presentata in milioni di tonnellate di carbonio equivalente (*MMTCE*), con riferimento al solo carbonio contenuto nella CO_2 . La formula per ottenere gli equivalenti di carbonio è:

$$\text{MMTCE} = (\text{milioni di tonnellate di gas}) \times (\text{GWP del gas}) \times (12/44) \quad [2.35]$$

Dall'inizio della Rivoluzione Industriale, la concentrazione atmosferica dell'anidride carbonica è aumentata del 30% circa, la concentrazione del gas metano è più che raddoppiata e la concentrazione dell'ossido nitroso (N_2O) è cresciuta del 15%. Nei Paesi più sviluppati, i combustibili fossili utilizzati per le auto e i camion, per il riscaldamento negli edifici e per l'alimentazione delle numerose centrali energetiche sono responsabili in misura del 95% delle emissioni dell'anidride carbonica, del 20% di quelle del metano e del 15% per quanto riguarda l'ossido nitroso (o protossido di azoto). L'aumento dello sfruttamento agricolo, le produzioni industriali e le attività minerarie contribuiscono ulteriormente alle emissioni in atmosfera. Anche la deforestazione contribuisce ad aumentare la concentrazione di anidride carbonica nell'aria, infatti le piante sono in grado di ridurre la presenza della CO_2 nell'aria mediante il processo fotosintetico. La respirazione dei vegetali e la decomposizione della materia organica rilasciano una quantità di CO_2 nell'aria 10 volte superiore a quella rilasciata dalle attività umane; queste emissioni sono state comunque bilanciate nel corso dei secoli tramite la fotosintesi e l'assorbimento operato dagli oceani.

Se le emissioni globali di CO₂ fossero mantenute come in questi ultimi anni, le concentrazioni atmosferiche raggiungerebbero i 500 ppm per la fine di questo secolo, un valore che è quasi il doppio di quello pre-industriale (280 ppm). Il problema viene ulteriormente complicato dal fatto che molti gas serra possono rimanere nell'atmosfera anche per decine o centinaia di anni, così il loro effetto può protrarsi anche per lungo tempo. Per evitare questo, il Protocollo di Kyoto impegna i Paesi industrializzati a ridurre complessivamente del 5% rispetto al 1990 e nel periodo 2008–2012 le principali emissioni antropogeniche dei gas capaci di alterare il naturale effetto serra.

Una parte della comunità scientifica si dichiara convinta che l'aumento di concentrazione dei gas serra in atmosfera stia causando un corrispondente incremento della temperatura globale della Terra. Le rilevazioni effettuate hanno infatti dimostrato che negli ultimi 15 anni del XX° secolo vi sono stati i 10 anni più caldi di tutto il periodo; il 1998 è stato l'anno più caldo in assoluto, tuttavia non bisogna dimenticare che le misurazioni scientifiche della temperatura terrestre sono state effettuate solo da tempi abbastanza recenti (seconda metà del '700). In base a modelli matematici, si ritiene che la temperatura media globale superficiale possa aumentare di 0,6-2,5°C nei prossimi 15 anni e di 1,4-5,8°C nel secolo in corso, pur con significative variazioni regionali.

L'aumento osservato delle temperature comporta degli effetti a livello meteorologico: aumento dell'evaporazione, per cui si ritiene che a livello globale l'inasprimento dell'effetto serra porterà ad una crescita delle precipitazioni e ad una maggiore frequenza delle tempeste di forte intensità.