

L'OZONO: Protettore o inquinante? *

* Riprodotto per cortese concessione di *Education in Chemistry*. Traduzione di P. Mirone.

L'ozono è un esempio dei paradossi che si incontrano spesso nelle scienze: mentre esso è un 'protettore' essenziale della vita in una parte dell'atmosfera (la stratosfera), in un'altra regione (la troposfera) è un pericoloso inquinante.

La parola 'atmosfera' può avere differenti significati per differenti persone [1]. Per un poeta può essere soltanto un ambiente in cui osservare tramonti; per un meteorologo essa è un 'pozzo' in cui l'energia solare si trasforma dando origine ai fenomeni climatici; per un astronomo è una spiacevole necessità; per un biologo un sistema che sostiene la vita. Per il chimico invece l'atmosfera è un grandioso reattore chimico in cui avvengono reazioni, prevalentemente in fase gassosa e spesso di natura fotochimica, che formano o distruggono sostanze di enorme importanza e interesse.

Chimica dell'atmosfera

Per capire la chimica dell'atmosfera bisogna sapere qualcosa su ciò che determina la velocità delle reazioni chimiche. Al livello più semplice, la velocità v di una reazione termica (cioè non fotochimica) fra la specie A e la specie B è data da:

$$v = k [A] [B]$$

dove k è la costante di velocità e $[A]$ e $[B]$ sono le concentrazioni delle corrispondenti molecole. Per una reazione fotochimica tra A e B l'espressione della velocità è simile, a parte il fatto che la costante di velocità k è sostituita da una costante j . Per la maggior parte le reazioni fotochimiche sono decomposizioni del primo ordine, per le quali la velocità di reazione è:

DAVID PHILLIPS(*)

$$v = j [A].$$

Mentre k è costante a una data temperatura, ma dipende da questa aumentando generalmente al suo crescere, j ha una forma complessa che si ricava dalla legge di Beer-Lambert per l'assorbimento della luce. Per piccole assorbimenti l'espressione della velocità ha la forma:

$$v = \epsilon I_0 [A] L \Phi$$

dove ϵ è il coefficiente di assorbimento, I_0 l'intensità della luce incidente, L lo spessore di gas attraversato e Φ la frazione di molecole che reagiscono dopo aver assorbito luce, cioè la cosiddetta resa quantica. Poiché le molecole assorbono soltanto alcune delle lunghezze d'onda emesse dal sole, per poter applicare questa equazione all'atmosfera è necessario conoscere la distribuzione dell'intensità della luce solare in funzione della lunghezza d'onda. L'intensità della luce solare dipende anche dalla posizione geografica e varia durante il giorno, annullandosi di notte. L'angolo zenitale della radiazione solare - cioè l'altezza del sole nel cielo - influisce sulla lunghezza del cammino ottico. Infine è necessario conoscere i coefficienti di assorbimento delle molecole interessate e la loro dipendenza dalla temperatura.

Dunque j varia con l'ora del giorno, l'altitudine, la stagione, e in realtà non è una 'costante'. Tuttavia, grazie alla misura in laboratorio delle velocità di un gran numero di reazioni termiche e fotochimiche e alla conoscenza dei dati sulla radiazione solare, gli scienziati sono in grado di 'computare' la chimica dell'atmosfera. Anche se questo compito è reso più difficile dai fenomeni di trasporto di materiale, la grande quantità di lavoro fatto negli

ultimi trent'anni e la crescente sofisticazione delle misure atmosferiche, congiuntamente alla velocità e capacità dei calcolatori, hanno permesso di raggiungere le seguenti sicure conclusioni.

- In vicinanza della terra l'atmosfera è composta di due parti - l'inferiore è la troposfera in cui noi viviamo, la superiore è la stratosfera, e le due parti sono separate dalla tropopausa. Queste suddivisioni non sono motivate da un cambiamento sensibile della composizione chimica dell'atmosfera né da una brusca variazione di pressione, ma dal fatto che il profilo della temperatura cambia nettamente in corrispondenza della tropopausa.

- A partire dalla superficie della terra, la temperatura diminuisce al crescere dell'altitudine. Ma alla tropopausa, dove la temperatura è circa -80°C , la direzione del cambiamento si inverte. Procedendo nella stratosfera la temperatura aumenta, fino a raggiungere il valore di 30°C o più al bordo superiore della stratosfera. In corrispondenza alla tropopausa si ha una inversione globale di temperatura, con il fluido freddo imprigionato sotto il fluido caldo al contrario di quella che

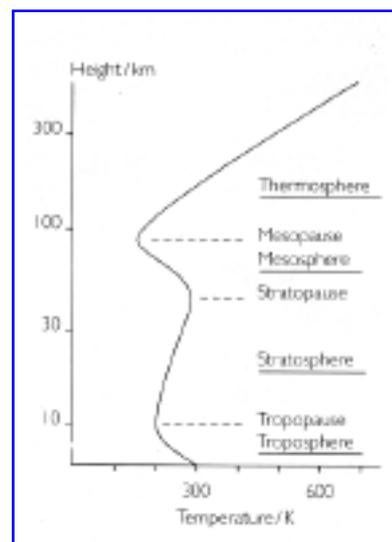


Fig. 1. Profilo della temperatura dell'atmosfera
(Altezza/km - Termosfera - Mesopausa
Mesosfera - Stratopausa - Stratosfera -
Tropopausa - Troposfera - Temperatura/K)

è la situazione normale (Fig. 1) [2].

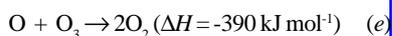
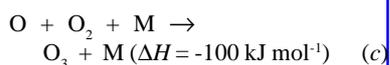
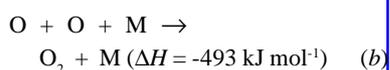
• La conseguenza della inversione di temperatura è che la tropopausa agisce come una 'pellicola' attraverso la quale le molecole passano con difficoltà. Il tempo necessario per la diffusione dalla troposfera alla stratosfera è dell'ordine di 10 anni, così che le due parti dell'atmosfera possono essere considerate indipendentemente l'una dall'altra.

L'ozono stratosferico

I primi studiosi dell'atmosfera si trovarono di fronte a due questioni fondamentali: Che cosa riscalda la stratosfera? Quale specie chimica nell'atmosfera assorbe la luce solare in modo di dare il caratteristico *cut-off* ultravioletto a circa 290 nm?

Nel 1880 Hartley stabilì che l'assorbimento caratteristico della forma trimera dell'ossigeno, cioè l'ozono O₃, corrispondeva a quello che avrebbe dovuto possedere la specie assorbente, e circa 40 anni più tardi Sidney Chapman [3] mostrò come l'ozono potesse essere creato e distrutto da alcune reazioni atmosferiche molto semplici (Schema 1).

Schema 1. Ciclo di Chapman per le reazioni dell'ossigeno nella stratosfera (M = molecola, in prevalenza N₂ e O₂)

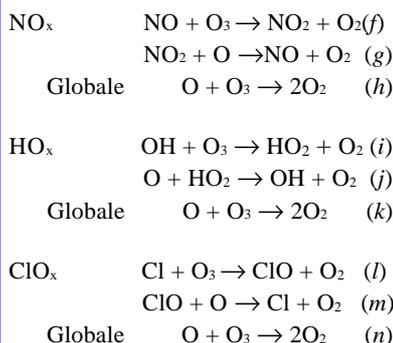


In realtà solo quattro delle cinque reazioni del ciclo di Chapman sono importanti, poiché la ricombinazione degli atomi di ossigeno (reazione (b)) è molto lenta, essendo una reazione trimolecolare e implicando due atomi di ossigeno presenti in quantità estremamente bassa. Le reazioni dello Schema 1 spiegano in larga misura anche l'origine della sorgente di calore nell'atmosfera - l'energia assorbita dalle reazioni (a) e (d) è convertita in energia termica (calore) nel corso del ciclo - e la presenza di uno strato di ozono nella stratosfera, all'altitudine di circa 20 km, anche se que-

sto dipende fortemente dalla stagione e dalla posizione geografica.

Lo strato di ozono esercita una funzione vitale impedendo alla radiazione UVB proveniente dal sole di raggiungere la superficie della terra. Questa radiazione è potenzialmente nociva alla vita, all'agricoltura, alla pesca ecc. Mediante tecniche di modellizzazione, determinazioni di costanti cinetiche in laboratorio e misure di parametri atmosferici si è trovato che le reazioni che coinvolgono soltanto l'ossigeno produrrebbero una quantità di ozono circa cinque volte maggiore di quella che si trova effettivamente nell'atmosfera. Perciò devono avvenire altre reazioni che riducono l'ozono, ed ora si sa che queste sono reazioni a catena implicanti ossidi di idrogeno, azoto e cloro che hanno un'azione catalitica (Schema 2) [4].

Schema 2. Cicli catalitici responsabili della diminuzione dell'ozono



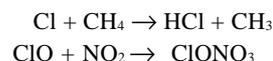
Tutte le specie chimiche mostrate nello Schema 2 sono presenti in un'atmosfera naturale, cioè non inquinata, ma fin dai primi anni 70 gli scienziati hanno cominciato a porsi il problema dei possibili cambiamenti dello strato di ozono dovuti all'uomo attraverso le esplosioni nucleari, il traffico aereo ad alta quota e i rilasci di clorofluorocarburi (CFC).

Questi si sono dimostrati il fattore più preoccupante. I CFC sono notevolmente stabili nella troposfera in quanto resistono all'attacco del radicale idrossile [5], e sopravvivono così a lungo da riuscire a raggiungere attraverso la tropopausa la stratosfera. Qui la radiazione ultravioletta li fotolizza producendo per ogni molecola un radicale e un atomo di cloro. Quest'ultimo innesca delle reazioni a catena

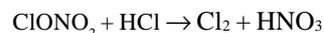
che distruggono l'ozono.

Fino al 1987 le emissioni di CFC nella troposfera erano elevate (maggiori di 1,5 milioni di tonnellate per anno), e la lunghezza delle catene delle corrispondenti reazioni era grande, cioè dell'ordine di 100.000. Una ulteriore prova che i livelli di ozono subivano una massiccia diminuzione su base annuale venne dalle osservazioni di ricercatori del British Antarctic Survey, che trovarono chiare prove di un esaurimento quasi totale dell'ozono in ogni primavera antartica dal 1983 in poi. Tale esaurimento si è ora diffuso geograficamente, fino a includere la parte più meridionale del Sud America. La perdita di ozono è correlata con l'intensità delle emissioni di CFC, e può essere modellizzata sulla base di certe reazioni eterogenee che avvengono alla superficie di cristalli di ghiaccio stratosferici peculiari della regione antartica (Schema 3) [2,6].

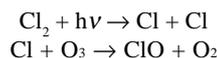
Schema 3. Sommario delle reazioni che provocano la diminuzione dell'ozono sull'Antartico



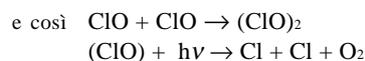
Sulla superficie delle nuvole



In primavera



Ma ClO + O → Cl + O₂
non può avvenire



Queste ricerche portarono al Protocollo di Montreal del 1987, con il quale molti stati si accordarono per ridurre la produzione e l'uso di CFC e per cercare alternative meno dannose. Tuttavia il ritorno della concentrazione dell'ozono stratosferico a livelli pre-CFC grazie alle misure di riduzione delle emissioni di clorofluorocarburi può richiedere diversi decenni.

La troposfera

Mentre l'ozono svolge una importante funzione nella stratosfera, un'altra specie chimica ossidante, il radicale idrossile OH, gioca un ruolo impor-

tante nella troposfera. Idrocarburi come il metano, un componente naturale dell'atmosfera prodotto dalle paludi e dagli animali, specialmente bovini, ovini e termiti, vengono ossidati efficacemente dal radicale idrossile.

Mentre l'alta atmosfera è di solito studiata globalmente in considerazione dei rapidi processi di trasporto orizzontale nella stratosfera, la troposfera è normalmente studiata a un livello molto più locale. 'Inquinanti' come vapor d'acqua, diossido di carbonio, diossido di zolfo e ossidi d'azoto prodotti dalla combustione di combustibili fossili vengono introdotti in grandi quantità e possono accumularsi nella troposfera, provocando cambiamenti sensibili, ma generalmente a breve termine, dell'atmosfera 'normale'.

Il vapor d'acqua è innocuo, nel senso che la quantità globale di acqua nell'atmosfera è determinata dall'evaporazione dagli oceani e quindi dalla temperatura globale. Sul diossido di carbonio non c'è molto da dire in questa sede; i timori di alcuni, che l'aumento del 10% della concentrazione atmosferica del diossido di carbonio possa portare a un riscaldamento globale attraverso l'effetto serra, tuttora non sono stati giustificati del tutto scientificamente, ma faremmo bene ad essere prudenti. In ogni caso, il vapor d'acqua è un importante 'gas serra', e se la temperatura della terra aumenta la crescente quantità di vapor d'acqua darà un ulteriore contributo al riscaldamento.

La chimica dello zolfo è più complessa. Inizialmente lo zolfo contenuto nei combustibili viene ossidato a diossido di zolfo. Questo, attraverso reazioni eterogenee e omogenee, si trasforma in triossido di zolfo, che reagisce con l'acqua delle gocce di pioggia o dei cristalli di neve formando acido solforico. Questa 'pioggia acida' può avere effetti dannosi sull'ambiente, ma il problema può essere facilmente risolto rimuovendo lo zolfo dai combustibili e 'lavando' i fumi, anche se quest'ultima operazione è costosa.

Se i combustibili non bruciano completamente la combustione produce particelle solide, cioè fuliggine. Tra il 5 e l'8 dicembre 1952 si verificò a Londra un'inversione di temperatura locale che intrappolò nella parte più bassa dell'atmosfera i fumi prodotti dalla combustione del carbone. Circa 4000 persone morirono per aver inalato particelle di fuliggine coperte di

acido solforico. Questo disastro portò all'emanazione di una legge (Clean Air Act), grazie alla quale ora nel Regno Unito si respira un'aria molto più pulita, almeno per quanto riguarda il particolato.

Gli ossidi di azoto che si formano nelle combustioni possono produrre acido nitrico, che contribuisce anch'esso all'acidità della pioggia. Gli ossidi di azoto emessi nella troposfera dai veicoli a motore provocano una forma di inquinamento locale nota come smog fotochimico, osservata per la prima volta a Los Angeles in California ma ora divenuta un problema per molte città in ogni parte del mondo. La sequenza degli eventi è ben conosciuta: l'ossido nitrico NO, emesso come inquinante primario dai motori a scoppio, è ossidato attraverso reazioni complesse a diossido di azoto. Questo gas di colore bruno assorbe la luce visibile del sole, decomponendosi fotochimicamente con formazione di ossido nitrico e ossigeno atomico. Questo si combina con l'ossigeno molecolare formando ozono. Malgrado il suo ruolo benefico nella stratosfera, l'ozono è una specie ossidante altamente reattiva che attacca gli idrocarburi, presenti anch'essi come inquinanti primari nella forma di combustibile incombusto, dando aldeidi, nitrati e nitriti di alchile, perossialchilnitrati e altri inquinanti secondari sotto forma di aerosol. Questo diffonde la luce, dando all'atmosfera un aspetto brunastro (Schema 4) [1,2,4].

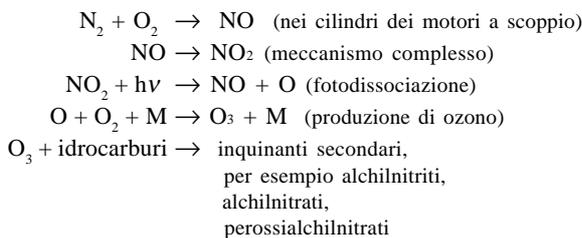
marce dell'H₂S è oggi un'esperienza comune nelle strade urbane quando passano delle automobili avviate a freddo. Poiché l'H₂S è estremamente tossico, è piuttosto sorprendente che questa emissione sia consentita - nell'aria l'H₂S è nuovamente ossidato a diossido di zolfo, che contribuisce ulteriormente alle deposizioni acide.

In considerazione delle attuali preoccupazioni per l'eccessivo accumulo di diossido di carbonio nell'atmosfera, i combustibili del futuro dovrebbero produrre meno CO₂ di quelli di oggi. Il Regno Unito ha ridotto i suoi livelli di emissione di diossido di carbonio principalmente passando da combustibili ricchi di carbonio, come il carbon fossile, al metano nella cui combustione una parte notevole dell'energia prodotta proviene dall'ossidazione ad acqua dell'idrogeno contenuto nel combustibile. A mano a mano che i combustibili fossili si esauriranno, è probabile che adotteremo l'idrogeno come combustibile 'pulito' definitivo, magari ricorrendo alla combustione catalitica per la locomozione e alle celle a combustibile per la produzione di energia. L'unica sorgente praticabile di idrogeno è la luce solare, che un giorno potrebbe rifornire il mondo di energia gratuita.

Il presente articolo è basato sulla conferenza tenuta nel 1998 da David Phillips nell'occasione in cui gli fu conferito il premio Michael Faraday della Royal Society.

Schema 4. Chimica dello 'smog fotochimico'

Troposfera



Lo smog fotochimico può essere eliminato o ridotto con l'uso di catalizzatori nelle marmitte di scappamento. Questi catalizzatori, a base di metalli preziosi, riducono gli ossidi di azoto ad azoto elementare, ma contemporaneamente riducono il diossido di zolfo a solfuro di idrogeno H₂S. Poiché i catalizzatori a base di metalli preziosi sono avvelenati dal piombo, per consentirne l'uso fu creata la benzina esente da piombo. Tuttavia la caratteristica puzza di uova

Bibliografia

[1] M.J. McEwan e L.F. Phillips, *Chemistry of the atmosphere*. Edward Arnold, Londra 1975, p. 1.
 [2] R.P. Wayne, *Chemistry of atmospheres*. Oxford Science, Oxford 1991.
 [3] S. Chapman, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, 1930, **3**, 103.
 [4] Vedi per esempio: D. Phillips, *Proc. Roy. Inst.*, 1982, **54**, 167.
 [5] M.J. Molina e F.S. Rowland, *Nature*, 1974, **249**, 810.
 [6] M.J. Molina *et al.*, *Science*, 1987, **238**, 1235.