

## CHIMICA E AMBIENTE

RICCARDO BASOSI

*Dipartimento di Chimica e Centro di Studio dei Sistemi Complessi, Università di Siena*

### Introduzione

Le reazioni chimiche cui dobbiamo gran parte delle condizioni di benessere della nostra vita di ogni giorno sono anche alla base della diffusa preoccupazione sui cambiamenti climatici e gli effetti catastrofici del riscaldamento globale. Questo tema oggi è discusso dagli scienziati, ma anche dalla stampa quotidiana e dalla gente comune. È quindi particolarmente necessario che l'argomento sia divulgato rispettando i canoni di una corretta informazione scientifica per contrastare da una parte gli atteggiamenti irrazionali contro la scienza e incoraggiare dall'altra la maturazione della consapevolezza che l'ambiente in cui viviamo è limitato, delicato e soggetto, come tutti i sistemi complessi, a meccanismi di feed-back che ne possono alterare irreversibilmente le caratteristiche [6]. Se non ci fosse l'«effetto serra» la vita sulla terra non sarebbe possibile, ma perché un eccesso di effetto serra potrebbe ottenere lo stesso risultato? Perché l'ozono ha effetti positivi se sta nella stratosfera e invece è così pericoloso vicino a casa nostra? A queste domande, che molti si fanno, si cercherà di rispondere nel prosieguo di questa conferenza<sup>1</sup> limitando per quanto possibile l'eccesso di tecnicismi, ma anche evitando, come suggeriva il grande Feynman di raccontare cose sbagliate solo perché... sono più semplici da capire.

### 1. L'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>)

Il biossido di carbonio, o anidride carbonica, è un gas normalmente presente nell'atmosfera che deriva dalla combustione di materiale organico, in presenza di sufficienti concentrazioni di ossigeno. La CO<sub>2</sub> viene inoltre prodotta da numerosi microrganismi attraverso la fermentazione e la respirazione cellulare. Le piante utilizzano la CO<sub>2</sub> durante la fotosintesi, usando sia il carbonio che l'ossigeno per costruire i carboidrati. Inoltre rilasciando ossigeno nell'atmosfera, e mettendolo a disposizione per la respirazione di organismi eterotrofi, formano a tutti gli effetti un ciclo [7].

Stando ai dati relativi all'anno 2004, la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera terrestre risulta essere lo 0.038% in volume o lo 0.053% in peso. Ciò significa una quantità di CO<sub>2</sub> di circa 2771012 tonnellate. A causa della maggiore superficie terrestre, e quindi di vegetazione, nell'emisfero settentrionale, confrontato con quello meridionale, esiste una fluttuazione di circa 5 ppm, con un massimo in maggio e un minimo in ottobre. Nonostante la sua modesta concentrazione, la CO<sub>2</sub> è una componente fondamentale dell'atmosfera terrestre.

L'atmosfera e la superficie terrestre vengono riscaldate dall'energia proveniente dal Sole. Della radiazione solare complessiva entrante, circa il 50% raggiunge la superficie, da cui viene assorbita; un altro 20% viene assorbito dai gas presenti nell'atmosfera e dalle gocce di acqua presenti. Il restante 30% non viene assorbito, ma riflesso verso lo spazio dalle nubi, dalle superfici innevate e ghiacciate, dalle distese di sabbia e da altri corpi riflettenti. La Terra emette energia, come un qualsiasi corpo caldo, e in particolare, affinché la temperatura rimanga costante, l'energia emessa deve essere uguale a quella assorbita. I principali costituenti dell'atmosfera,  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar, non sono in grado di assorbire le radiazioni infrarosse. I gas presenti nell'atmosfera che sono causa della maggior parte del riscaldamento imputabile all'effetto serra sono il vapore acqueo e il biossido di carbonio.

La luce viene assorbita in modo più completo quando la sua frequenza è la stessa di quella di un moto interno alle molecole con cui questa interagisce. Un ulteriore aumento nella concentrazione di  $CO_2$  nell'atmosfera impedisce ad una quantità maggiore di radiazione IR di sfuggire nello spazio, con il risultato di un maggiore riscaldamento dell'aria.

In primavera ed estate grandi quantità di  $CO_2$  sono eliminate dall'aria per effetto della fotosintesi clorofilliana delle piante: la cellulosa ( $CH_2O$ ) delle fibre vegetali incorpora in questa forma polimerica la  $CO_2$  che non contribuisce quindi più all'effetto serra. Il carbonio delle piante viene detto 'carbonio fissato'. Durante la decomposizione biologica dei tessuti vegetali, che avviene soprattutto in autunno e in inverno, il biossido di carbonio precedentemente utilizzato viene restituito.

Si sospetta che la velocità della fotosintesi aumenti all'aumentare del livello di  $CO_2$  e della temperatura dell'aria e che la formazione di una massa maggiore di carbonio fissato rappresenti un'importante forma di deposito di questo gas. In effetti, l'aumento della biomassa delle foreste delle zone nordiche temperate potrebbe rappresentare la forma più efficiente di diminuzione ciclica della concentrazione di  $CO_2$ . Infatti le immissioni di  $CO_2$  collegate alle attività umane rappresentano solo il 4% della totalità del gas prodotto in natura; perciò piccole variazioni dell'efficienza di fissazione del biossido di carbonio nella biomassa possono avere effetti rilevanti sulla quantità di  $CO_2$  residua che si accumula nell'atmosfera.

Gran parte dell'aumento esponenziale della concentrazione atmosferica della  $CO_2$  dovuta alle emissioni antropiche è imputabile alla combustione dei combustibili fossili come carbone, petrolio e gas naturale. Ogni singola persona dei paesi industrializzati è responsabile mediamente dell'emissione annua di 5 tonnellate di  $CO_2$  proveniente da combustibili fossili. Parte di queste emissioni sono dirette (gas di scarico di automezzi e scarichi di gas da riscaldamento) e parte indirette (emissioni connesse alle attività di produzione e trasporto, riscaldamento e climatizzazione, produzione e raffinazione di petrolio).

L'emissione annua per persona di  $CO_2$  nei paesi in via di sviluppo è pari ad un decimo di quella dei paesi industrializzati, ma in costante aumento. Una quantità significativa

di biossido di carbonio raggiunge l'atmosfera anche a causa della deforestazione, realizzata tramite incendi per ottenere nuovi terreni agricoli. Attualmente il paese in cui la deforestazione, in termini assoluti, è più rilevante è il Brasile; tuttavia il primato dell'aumento della deforestazione spetta al Sud-Est asiatico (1,6%) e all'America centrale (1,5%), piuttosto che all'America Meridionale (0,6%). Comunque, nonostante le operazioni di deforestazione, la quantità totale di carbonio contenuto nelle foreste dell'Emisfero Nord appare in aumento, sebbene questo aumento non sia sufficiente a compensare le perdite nel resto del mondo.

Nel complesso si può calcolare che la deforestazione sia responsabile di circa un quarto delle emissioni attuali di  $\text{CO}_2$  legate alle attività umane; gli altri tre quarti derivano dall'uso dei combustibili fossili.

Circa metà delle emissioni di  $\text{CO}_2$  legate alle attività umane trovano un deposito naturale sciogliendosi nell'acqua di mare. Tuttavia, le acque marine più superficiali si mescolano molto lentamente con quelle più profonde; quindi occorrono centinaia di anni perché il biossido di carbonio disciolto nelle acque superficiali penetri nelle profondità degli oceani depositandosi sui fondali come carbonato di calcio insolubile. Di conseguenza, sebbene gli oceani finiscano per sciogliere gran parte dell'eccesso di  $\text{CO}_2$  dell'aria, la scala dei tempi del processo è molto grande, per cui il gas in eccesso si accumula nell'atmosfera. Una singola molecola di biossido di carbonio rimane mediamente nell'atmosfera per più di cento anni. Inoltre, la capacità degli strati più superficiali degli oceani di assorbire biossido di carbonio diminuisce se l'acqua si riscalda in misura apprezzabile, dato che la solubilità dei gas nell'acqua diminuisce all'aumentare della temperatura.

Gli ossidi di carbonio sono composti generalmente piuttosto stabili tanto che le uniche reazioni, a parte quelle già citate con i mari e la vegetazione, avvengono a livello della troposfera e sono essenzialmente limitate alla conversione di  $\text{CO}$  in  $\text{CO}_2$ , grazie alla azione di radicali perossidrilici e idrossilici formati da reazioni fitochimiche.

Il bilancio energetico della Terra e dell'atmosfera determina la temperatura globale media in superficie. La superficie terrestre trasferisce all'atmosfera in media tanta energia quanta ne assorbe; il valore della temperatura globale media in superficie (circa  $15^\circ\text{C}$ ) è quello necessario per mantenere la Terra e l'atmosfera in equilibrio termico. Se la Terra fosse priva di atmosfera la sua temperatura, in virtù della quantità della radiazione emessa dal Sole e della distanza da esso, avrebbe una temperatura media di meno  $15^\circ\text{C}$ . L'atmosfera è infatti relativamente trasparente alle radiazioni di lunghezze d'onda del visibile, che corrispondono al massimo dello spettro di emissione solare, e relativamente opaca alle radiazioni infrarosse. Di tale opacità sono responsabili i gas serra e in primo luogo la  $\text{CO}_2$  che quindi in quantità adeguate svolge un ruolo positivo.

La temperatura media attuale permette l'esistenza dell'acqua nei tre stati fisici: liquida, aeriforme e solida e si ha evidenza scientifica che l'equilibrio termico che consente all'acqua di esistere in questi tre stati risale a più di 3,8 miliardi di anni.

Si pensa quindi che operi un meccanismo di regolazione del contenuto della  $\text{CO}_2$

nell'atmosfera che agisce con meccanismi di retroazione negativa (feedback) e mantiene la situazione in uno stato semistazionario. I cicli geochimici dei carbonati e dei silicati operano su una scala temporale superiore ai 500.000 anni.

Gran parte dell'anidride carbonica in eccesso finisce in mare sotto forma di bicarbonato che gli organismi marini potranno poi utilizzare per costruire i loro gusci e scheletri carbonatici, destinati a venire incorporati nei sedimenti alla loro morte. Pertanto nel corso della precipitazione chimica, e soprattutto biochimica, in mare verrebbe nuovamente liberata l'anidride carbonica proveniente dalle rocce carbonatiche sui continenti. In definitiva, in questo caso si tratterebbe solo di un trasferimento di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera agli oceani. Invece solo la metà di quella utilizzata per l'idrolisi dei silicati di calcio viene restituita: l'altra metà viene incorporata nei carbonati che si formano in mare nella reazione che fa seguito alla reazione tra silicati e anidride carbonica.

Si parte infatti da due molecole di CO<sub>2</sub> iniziali, e se ne riottiene solo una. Un abbassamento di temperatura invece rallenta la sottrazione di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera e quindi tenderebbe a far aumentare l'effetto serra. La CO<sub>2</sub> viene liberata in atmosfera anche attraverso le eruzioni vulcaniche. Al suo ciclo partecipano anche gli organismi attraverso i processi di respirazione, fotosintesi e accumulo di sostanza organica derivante da microrganismi sotto forma di petrolio e carbone. Se si verificasse per cause imponderabili un leggero aumento di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera, la temperatura superficiale aumenterebbe di poco, il clima si farebbe più umido per la maggiore evaporazione degli oceani, e ciò comporterebbe un maggiore trasferimento di CO<sub>2</sub> dagli oceani all'atmosfera perché diminuisce la solubilità della CO<sub>2</sub> (feedback positivo). Nell'insieme si creano condizioni ideali per un incremento della crescita della vegetazione, in grado di assorbire temporaneamente e velocemente buona parte dell'anidride carbonica in eccesso. Un raddoppio del tenore di CO<sub>2</sub>, porterebbe alcune piante, come la patata, ad aumentare la loro produttività fino al 50%; per altre, come il mais, solo del 10%.

Con l'inizio della rivoluzione industriale, la concentrazione atmosferica della CO<sub>2</sub> è aumentata di circa il 40%, con la maggior parte rilasciata dopo il 1945. Le misurazioni mensili effettuate a partire dal 1958, mostrano un incremento da 316 a 376 ppm nel 2003, un aumento globale di 60 ppm durante i 44 anni di misurazioni. L'incremento di CO<sub>2</sub> di natura antropica è principalmente dovuto alla combustione di carburanti fossili, come carbone e petrolio, e come già detto, alla deforestazione.

La Global Warming Theory (GWT) predice che l'incremento della concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera tende ad innalzare l'Effetto Serra e quindi contribuisce al riscaldamento globale. L'effetto del biossido di carbonio, prodotto dalla combustione sul clima è chiamato «Effetto Callendar».

Il metodo più diretto per misurare le concentrazioni atmosferiche di biossido di carbonio per periodi precedenti al campionamento diretto, consiste nel misurare le bolle di aria, dette «*gas inclusions*», intrappolate nei ghiacci polari. Uno degli studi più significativi mostra che il livello di CO<sub>2</sub> nei ghiacci antartici corrisponde a circa 260-

280 ppm per i periodi immediatamente precedenti alle emissioni industriali, e questo valore non varia molto durante i precedenti 10000 anni.

Lo strato di ghiaccio prelevato a maggiore profondità proviene da Vostok, in Antartide, dove il campione è stato estratto a 3600 metri di profondità, e corrisponde all'aria di 420000 anni fa. Durante questo periodo, la concentrazione atmosferica di  $\text{CO}_2$  variava tra 180-210 ppm durante le ere glaciali, aumentando sino a 280-300 ppm nei periodi interglaciali.

Sebbene le concentrazioni contemporanee di  $\text{CO}_2$  siano state superate talvolta durante le epoche geologiche precedenti, i livelli attuali di biossido di carbonio sono più elevati di qualsiasi altro valore negli ultimi 20 milioni di anni.

I combustibili fossili sono differenti l'uno dall'altro per quanto riguarda la quantità di gas emesso per unità di energia prodotta. In buona approssimazione, la quantità di calore emesso dalla combustione di una sostanza a base di carbonio è direttamente proporzionale alla quantità di ossigeno consumata. Il gas naturale genera meno biossido di carbonio del petrolio e del carbone. A parità di peso il potenziale di un combustibile fossile di generare  $\text{CO}_2$  e quindi di contribuire al riscaldamento dell'atmosfera dipende dal suo contenuto di carbonio; dunque come disincentivo all'uso di combustibili più inquinanti, dovrebbero essere istituite tasse sul carbonio, cioè tasse basate sulla quantità di carbonio contenuta in un combustibile piuttosto che nella sua massa totale.

Nel futuro, il biossido di carbonio contenuto nei gas di scarico delle centrali elettriche alimentate a combustibili fossili potrebbe essere allontanato chimicamente anziché immesso nell'atmosfera. Il biossido di carbonio così recuperato potrebbe essere collocato nel fondo degli oceani dove può sciogliersi, oppure nelle cavità sotterranee che in precedenza ospitavano i giacimenti di petrolio o di gas naturale. In prossimità del fondo marino, il biossido di carbonio potrebbe reagire con il carbonato di calcio delle rocce formato dai depositi delle conchiglie dei molluschi marini, producendo bicarbonato di calcio solubile. Ai fini pratici, il  $\text{CO}_2$  sotto forma di bicarbonato, rimarrebbe in soluzione per un tempo indeterminato.

Il protocollo di Kyoto dice che le Parti dovranno, individualmente o congiuntamente, assicurare che le emissioni antropogeniche globali siano ridotte di almeno il 5% rispetto ai livelli del 1990 nel periodo di adempimento 2008-2012. Per il raggiungimento di questi obiettivi, i Paesi possono servirsi di diversi strumenti che intervengono sui livelli di emissioni di gas a livello locale-nazionale oppure transnazionale. Nell'ampio ventaglio di strumenti, ne vengono espressamente indicati tre, tutti appartenenti alle cosiddette misure di flessibilità: queste misure sono l'Emission trading (una misura consistente nella creazione di un mercato dei permessi di emissione), la Joint Implementation (una misura che prevede la collaborazione tra Paesi sviluppati e che consente a un Paese di ottenere dei crediti di emissione grazie a dei progetti di riduzione delle emissioni oppure di assorbimento delle emissioni di gas a effetto serra sviluppati in un altro Paese), e il Clean Development Mechanism (uno strumento analogo alla precedente, ma che si differenzia da questa in quanto coinvolge paesi in via di sviluppo).

Un aumento della temperatura media dell'atmosfera significa un contenuto maggiore di energia nell'aria e nell'acqua alla superficie terrestre con conseguenti effetti molto marcati sul clima. Recenti studi dell'IPCC [2] mostrano come un aumento planetario della temperatura conduca a più frequenti e violente perturbazioni tropicali, compresi gli uragani. Inoltre un riscaldamento dell'atmosfera comporta il graduale scioglimento sia delle calotte polari che dei ghiacciai continentali, con il conseguente aumento del livello degli oceani. Paradossalmente si prevede che un aumento della concentrazione dei gas responsabili dell'effetto serra possa causare un raffreddamento della stratosfera.

Il sommarsi dei contributi all'effetto serra dovuti all'aumento della concentrazione dei vari gas produce un danno quantitativamente simile a quello causato dal biossido di carbonio. Per riassumere gli effetti sull'aumento di tutti i gas serra esprimendoli con un solo dato numerico è stato introdotto il concetto di concentrazione equivalente di biossido di carbonio. In questa scala viene preso in considerazione l'aumento della concentrazione di tutti i gas serra, eccetto il biossido di carbonio, verificatosi dall'era preindustriale e viene calcolato il cambiamento globale della temperatura che ne sarebbe dovuto conseguire; da ciò viene dedotta la variazione di concentrazione imputabile al solo CO<sub>2</sub>, responsabile dell'aumento della temperatura. La somma della concentrazione attuale del biossido di carbonio e di quella equivalente fornisce il valore della concentrazione equivalente di CO<sub>2</sub>. Tale valore attualmente è di poco superiore a 400 ppm. Se la tendenza attuale dovesse continuare entro il 2025 la concentrazione equivalente di CO<sub>2</sub> raggiungerebbe un valore doppio rispetto a quello di 280 ppm dell'epoca preindustriale, sebbene il valore relativo al solo CO<sub>2</sub> non arrivi a raddoppiare prima del 2100 circa.

## 2. Il metano (CH<sub>4</sub>)

Il metano è la molecola organica in cui il carbonio è allo stato di ossidazione più ridotto possibile; la sua reattività nell'atmosfera è bassa, a causa della sua stabilità, ma risulta legata alle eccitazioni elettroniche; il grado di ossidazione fa sì che il metano sia una facile "preda" della nostra atmosfera, che è un ambiente altamente ossidante. È sulla base di questo che si sviluppa tutta la sua reattività. Anche il metano è un gas serra; la sua permanenza nell'atmosfera è vitale per il mite clima terrestre, l'aumento della sua concentrazione, a causa di qualunque manomissione dei cicli biogeochimici, porta inevitabilmente a cambiamenti climatici che possono stravolgere l'esistenza della vita sulla Terra. Pur rappresentando un problema per l'effetto serra in base al suo Potenziale di Riscaldamento Globale, ha emissioni minori in confronto a quelle dell'anidride carbonica. Il problema risiede, semmai, nelle reazioni che il metano dà nell'atmosfera, soprattutto nella troposfera: per reazione con radicali ossidrilici, il metano inizia una catena di processi che liberano, alla fine, anidride carbonica e vapor acqueo, due potentissimi gas serra. Da notare che il vapor acqueo, pur non essendo chimicamente pericoloso, contribuisce fisicamente al riscaldamento globale, che porta a maggiori evaporazioni, in un ciclo continuo di feedback positivo per il riscaldamento stesso.

È per questi motivi che il metano deve essere tenuto sotto stretto controllo, perché regola numerosi ed importanti processi del mondo vivente e, in gran parte, il clima globale. Lo sfruttamento del gas emesso da masse organiche in putrefazione, siano esse rifiuti urbani, compost o resti di animali, rappresenta un uso migliore di emissioni naturali di metano, che andrebbero nell'atmosfera ad aumentare l'effetto serra. In questo modo, invece, si emette anidride carbonica, ma dopo aver usato il potere calorifico del metano, ed impedendo la generazione di altri ioni ossidrilici e la degradazione degli  $\text{NO}_x$  nell'atmosfera. Il compost usato per ottenere il biogas è comunque ottimo per la concimazione. Il metano come gas serra pone problematiche differenti da quelle della  $\text{CO}_2$ . L'atmosfera terrestre possiede meccanismi naturali che le permettono di mitigare la sua temperatura, secondo strati termici, per cui parte della radiazione solare in entrata è usata per scaldare l'aria, favorire la fotosintesi, proteggere la vita da radiazioni dannose. La radiazione UV, filtrata dallo strato di ozono, rimane soprattutto all'esterno a scaldare la parte alta della Stratosfera.

La manifestazione fisiologica dell'Effetto Serra è vitale e la sua destabilizzazione può divenire molto pericolosa. Se, come sta succedendo, la concentrazione dei gas che assorbono nell'IR termico aumenta, l'atmosfera si surriscalda, anche di qualche grado centigrado, sconvolgendo il clima globale. Nella storia ci sono state varie fasi climatiche, più calde o più fredde di quella che stiamo vivendo ma l'aumento che sta avvenendo in questi anni ha una crescita mai osservata, ed è dovuto alla manipolazione dei cicli biogeochimici della biosfera da parte delle attività umane.

I gas 'climalteranti' sono: biossido di carbonio, metano, vapor acqueo, protossido di azoto, perfluorocarburi, idrofluorocarburi, esafluoruro di zolfo, CFC, CO,  $\text{NO}_x$ .

Il metano è il terzo gas serra in ordine di importanza, dopo la  $\text{CO}_2$  ed il vapor acqueo. Mentre per la molecola di acqua e per quella di anidride carbonica le energie di movimento dei legami sono entro la regione dell'infrarosso, per il metano le vibrazioni dei legami C—H cadono fuori dell'infrarosso termico. Questo è il motivo per cui il metano assorbe nella regione dell'infrarosso, ossia quella corrispondente alla maggior parte della radiazione di ritorno emessa dalla Terra. L'aumento del metano presente nell'aria ha un effetto serra 23 volte maggiore di quello della  $\text{CO}_2$ , ma la velocità attuale di aumento nell'atmosfera è 80 volte maggiore per la  $\text{CO}_2$ ; ne deriva che il metano è meno importante nelle problematiche dell'effetto serra, rispetto alla  $\text{CO}_2$ , ma non per questo è da sottovalutare. Si ritiene che il surriscaldamento planetario dovuto al  $\text{CH}_4$  sia un terzo rispetto a quello dovuto alla  $\text{CO}_2$ . La concentrazione atmosferica del metano ha raggiunto un valore quasi doppio rispetto a quello del diciottesimo secolo; e la maggior parte di tale aumento è avvenuta nel ventesimo secolo.

Le cause dell'aumento di  $\text{CH}_4$  nell'atmosfera sono attribuibili ad attività umane quali l'aumento della produzione di cibo, l'uso dei combustibili fossili e la deforestazione. In natura, la decomposizione anaerobica della materia organica produce metano; questi processi si verificano maggiormente, e su scala più ampia, nei luoghi di decomposizione dei vegetali coperti dalle acque (zone umide naturali, risaie). Le zone umide vengono

considerate la fonte principale di immissione di  $\text{CH}_4$  nell'atmosfera. Negli ultimi decenni le zone umide sono andate estendendosi a causa dell'allagamento di vasti territori per produrre energia idroelettrica. Il metano viene anche prodotto durante la digestione gastrica di erbivori ruminanti (soprattutto bovini e ovini), ogni qualvolta viene digerita la cellulosa. Si calcola che il metano prodotto dai processi vitali dei ruminanti rappresenti circa il 17% del totale.

La decomposizione anaerobica di materia organica nelle discariche è un'altra fonte di metano collegata alle attività umane; in alcuni casi, dove la tecnologia lo permette, tali emissioni sono riusate per produrre energia elettrica o termica. La combustione di biomassa nelle aree tropicali e subtropicali libera  $\text{CH}_4$  in quantità dell'1% rispetto alla massa iniziale di carbonio, a cui deve però essere sommato CO. I contributi di ognuna di queste fonti di metano non sono ben quantificati anche perché la combustione di biomassa è prevalente in paesi non sviluppati raramente dotati di efficienti sistemi di controllo.

I rifiuti solidi urbani sono costituiti per un considerevole frazione da sostanze organiche (scarti alimentari, carta, ecc.), tali sostanze sono naturalmente soggette ad un processo di decomposizione a mezzo di particolari microrganismi presenti nei rifiuti stessi. I procedimenti di degradazione dell'ammasso dei rifiuti possono avvenire in condizioni di presenza dell'ossigeno contenuto nell'aria (fermentazione aerobica) ovvero in assenza o forte limitazione di ossigeno (fermentazione anaerobica). Negli ammassi di rifiuti conferiti in discarica si innesca inizialmente la fermentazione aerobica, la quale avviene con un grande sviluppo di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), successivamente, quando l'ossigeno inglobato nel rifiuto ha raggiunto valori trascurabili, si attiva la fermentazione anaerobica, nel corso della quale si forma una miscela gassosa costituita essenzialmente da metano ( $\text{CH}_4$ ), in percentuale variabile dal 40 al 50% in volume, anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), 35 - 40% in volume della miscela, e piccole quantità di altri gas come acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), idrogeno ( $\text{H}_2$ ), azoto ( $\text{N}_2$ ) e composti in tracce, responsabili della formazione degli odori sgradevoli, quali mercaptani, ammoniaca, composti alogenati, ecc.

La produzione del biogas all'interno del corpo di una discarica è influenzata da un numero notevole di fattori, quali parametri ambientali (precipitazione, temperatura, ecc.) caratteristiche dei rifiuti (composizione, umidità, pretrattamenti subiti, ecc.) ed infine dalle modalità gestionali della discarica (profondità dello scarico controllato, pretrattamenti, ecc.). Parimenti, la composizione chimica analitica del biogas è variabile e fortemente dipendente da quella dei rifiuti di partenza, tuttavia i componenti principali della miscela sono generalmente quelli sopra menzionati. Insetti ed altri animali sono tipicamente gli agenti principali della decomposizione.

Un contributo di cui si deve tenere conto in maniera sempre maggiore, deriva dalla liberazione, tramite il disgelo, di  $\text{CH}_4$  intrappolato nel permafrost alle estreme latitudini settentrionali. Questo accumulo di gas deriva dalla decomposizione di vegetali di migliaia di anni fa. Il tempo medio di vita di  $\text{CH}_4$  nell'atmosfera è di circa



15 anni; una parte del gas rimanente va invece a finire nella stratosfera o reagisce vicino alla superficie terrestre producendo vapor acqueo atmosferico. In sostanza, circa un quarto del riscaldamento planetario causato dal metano avviene indirettamente come effetto dell'aumento del contenuto di vapor acqueo nell'atmosfera.

L'aumento della concentrazione di metano nell'atmosfera provoca un feedback sull'effetto serra; infatti, l'aumento delle temperature aumenta il disgelo del permafrost e l'accelerazione delle reazioni di decomposizione anaerobica. Questi processi a loro volta conducono ad un aumento delle emissioni di  $\text{CH}_4$ .

Oltre al metano intrappolato nel permafrost, ve ne sono grandi quantità contenute nelle profondità marine, sotto forma di clatrati idrati di metano,  $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ : una sostanza con struttura cristallina tridimensionale, ingabbiata in molecole di acqua solida, che si forma alle alte pressioni delle profondità marine. Il riscaldamento delle profondità marine, dovuto all'effetto serra, potrebbe sciogliere queste strutture e liberare altro metano.

Riassumendo, per il 17% le emissioni globali di metano provengono da processi di digestione animali (circa 600 litri al giorno per ogni vacca). Il 20% proviene dai processi di estrazione del gas stesso, il 23% dalle zone umide e putrescenti, il resto dal mantello terrestre (reazioni ad alte temperature e pressioni negli strati di rocce metamorfiche in trasformazione, soprattutto scisti, e per «serpentinizzazione» delle peridotidi) e da decomposizioni anaerobiche (batteri nelle piantagioni di riso etc.). Il 60% delle emissioni in totale è legato ad attività umane, soprattutto all'agricoltura e all'allevamento.

Il metano prende parte a moltissime altre reazioni atmosferiche; svolge un ruolo importante nella chimica dello strato di ozono, in quanto può reagire con i radicali cloruro inserendosi in tutta la serie di reazioni generate dal cloro. Ciò che più lega il metano allo strato di ozono e alla chimica della troposfera, è la reattività nel generare ioni ossidrilici e al reagire con gli stessi. Innanzitutto, l'ozono troposferico reagisce con il vapor acqueo per generare ioni ossidrilici: è anche per questo che l'ozono alle basse altitudini è dannoso. Molti inquinanti atmosferici, spesso in tracce, reagendo con l'ossidrilico, si ossidano (praticamente tutti i gas eccetto HCl). Nel nostro caso inzializza e catalizza la reazione di combustione del metano a  $\text{CO}_2$  e vapor d'acqua.

### 3. Gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ )

L'azoto a causa dei suoi vari stati di ossidazione può formare con l'ossigeno sette diversi ossidi. Di questi, soltanto il protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ), il monossido (NO) e il biossido ( $\text{NO}_2$ ) si trovano in concentrazioni misurabili nell'atmosfera [1].

La loro diffusione nell'atmosfera si deve a fonti naturali e antropiche. Tra le prime emerge l'attività microbica, in particolare la denitrificazione, che è una attività che utilizza nitrati come accettori terminali di elettroni; essa è realizzata da diversi gruppi di microrganismi, tra cui funghi e batteri sia autotrofi che eterotrofi, sia aerobi che anaerobi, in ambienti diversi indipendentemente dalla reazione del terreno. Inoltre, la

sintesi di  $\text{NO}_x$  può avvenire ad opera delle scariche elettriche a partire dalle molecole di ossigeno e azoto presenti nell'aria.

La produzione globale di  $\text{NO}_x$  da fonti naturali è certamente elevata (da 4,5 a 15 volte superiore a quella di origine antropica), ma la localizzazione in aree ridotte delle emissioni prodotte dall'uomo, che portano a concentrazioni elevate di  $\text{NO}_x$  finisce con il giocare un ruolo determinante. Le attività antropiche principali fonti di  $\text{NO}_x$  sono al 49% i motori dei veicoli, al 27% centrali elettriche, al 19% i settori industriali, commerciali e residenziali ed infine al 5% tutte le altre sorgenti.

La maggior parte degli ossidi di azoto di origine non naturale deriva dalla reazione tra  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  dell'aria nel corso della combustione. Com'è noto, l'aria è composta approssimativamente per il 78% in volume da azoto e per il 21% da ossigeno; a temperatura ambiente questi gas sono presenti in forma molecolare e hanno scarsissima tendenza a reagire tra loro. L'intervento di condizioni tali da cedere sufficiente energia alla miscela gassosa ne provoca la dissociazione, innescando interazioni chimiche.

Poiché temperature come quelle necessarie per innescare le reazioni sono comunemente raggiunte durante molti processi di combustione implicanti aria, questa operazione è una importantissima fonte di  $\text{NO}_x$ . Si può infatti considerare che questa reazione sia una reazione collaterale di tutti i processi di combustione, compresi quelli dei motori endotermici (in particolare a benzina), ma soprattutto degli impianti fissi (riscaldamento domestico, centrali termoelettriche...), indipendentemente dalla combustione e qualità dei combustibili utilizzati.

Una volta immessi nell'atmosfera, l' $\text{NO}$  (insolubile) può essere ossidato a  $\text{NO}_2$ , oppure ridotto dalla luce ad azoto molecolare  $\text{N}_2$ , mentre l' $\text{NO}_2$  è rimosso principalmente dalle precipitazioni, soprattutto come acido nitrico. I meccanismi che portano alla formazione di  $\text{HNO}_3$  a partire dagli ossidi di azoto sono però ancora oggetto di studio, e sembra che le reazioni avvengano in presenza di  $\text{O}_3$  (ozono).

Il tempo di permanenza medio degli  $\text{NO}_x$  nell'atmosfera non risulta superare i 3-4 giorni; in aree altamente inquinate, essi raggiungono concentrazioni di alcune decine di ppb.

La distruzione catalitica dell'ozono si può verificare anche in una atmosfera pulita poiché piccole quantità di catalizzatori sono sempre presenti nella stratosfera. Ovviamente le conseguenze sono ancora più gravi se queste specie sono emesse anche dalle attività antropiche. Un esempio è la molecola dell'ossido di azoto,  $\text{NO}^*$ , prodotta quando l'ossido nitroso sale dalla troposfera alla stratosfera, dove le sue molecole possono collidere con atomi di ossigeno eccitati prodotti dalla decomposizione fotochimica dell'ozono.

È questa una delle cause dell'assottigliamento dello strato di ozono, perché si è alterato un equilibrio naturale. Si può ignorare la possibilità che l' $\text{NO}^*$  prodotto nella troposfera migri verso la stratosfera poiché il gas viene efficacemente ossidato ad acido nitrico e facilmente allontanato dall'aria essendo solubile nell'acqua della pioggia.

In molte aree urbane si verificano episodi di inquinamento atmosferico in cui

vengono raggiunti valori relativamente elevati di concentrazione a livello del suolo dell'ozono, in conseguenza di reazioni fotochimiche a carico di inquinanti come gli ossidi di Azoto. Questo fenomeno è detto «smog fotochimico» ed è caratterizzato dalla presenza dell'ozono nel posto sbagliato. Il processo attraverso cui si forma lo smog implica centinaia di reazioni diverse che avvengono contemporaneamente e a cui partecipano dozzine di prodotti chimici.

Molti paesi hanno stabilito un limite di circa 100 ppb per la quantità massima di ozono consentito nell'aria. I principali prodotti che innescano lo smog fotochimico sono l'ossido di azoto e molecole organiche incombuste, soprattutto idrocarburi emessi nell'aria come inquinanti dagli scarichi dei veicoli (indicati con COV). Altro ingrediente fondamentale dello smog fotochimico è la luce solare, che aumenta la concentrazione dei radicali liberi che partecipano ai processi chimici di formazione dello smog. I prodotti finali dello smog sono ozono, acido nitrico, composti organici parzialmente ossidati e, in alcuni casi, nitrati.

Le sostanze come  $\text{NO}^*$ , idrocarburi e altri COV emessi inizialmente nell'aria sono detti inquinanti primari, mentre i prodotti, quali  $\text{O}_3$  e  $\text{HNO}_3$ , in cui essi si trasformano, sono detti inquinanti secondari. I più reattivi tra i COV presenti nell'aria della città sono gli idrocarburi contenenti un doppio legame  $\text{C}=\text{C}$  in quanto tali composti possono generare radicali liberi. Anche altri idrocarburi sono presenti e possono reagire, ma la velocità delle loro reazioni è modesta anche se queste sostanze possono divenire importanti nelle fasi più avanzate degli episodi di smog fotochimico.

Si è visto che in una città, affinché si verifichi lo smog fotochimico, devono essere presenti numerose condizioni; in primo luogo, il traffico dei veicoli deve essere intenso perché possano essere emesse ed accumularsi nell'aria quantità sufficienti di  $\text{NO}^*$ , idrocarburi e altri COV. In secondo luogo, deve essere presente un clima caldo e una intensa irradiazione solare perché possano procedere velocemente le reazioni cruciali, alcune delle quali fotochimiche, per la formazione dello smog. Infine la massa di aria deve rimanere relativamente ferma affinché i reagenti non siano diluiti. Per motivi geografici (per esempio la presenza di montagne) e di densità di popolazione, tutti questi fattori sono presenti in grandi città quali Los Angeles, Denver, Città del Messico, Tokyo, Atene, Roma e altre. Ad esempio, l'aria di Città del Messico è così inquinata dall'ozono e dallo smog, nonché dal piombo proveniente dagli additivi presenti nella benzina, che si stima sia responsabile di migliaia di morti premature ogni anno.

Nelle fasi più avanzate dello smog fotochimico, le reazioni che si verificano tra due radicali non possono più essere considerate trascurabili come avviene nel caso dell'aria non inquinata. Poiché le loro velocità sono proporzionali al prodotto delle concentrazioni dei due radicali, questi processi diventano importanti allorché le concentrazioni dei radicali divengono elevate; in pratica, in queste condizioni tali reazioni si verificano con considerevole velocità.

Queste reazioni rappresentano il principale pozzo dei radicali ossidrilici. La vita media di una molecola di  $\text{HNO}_3$  è di alcuni giorni; dopo tale tempo essa si è disciolta

nell'acqua ed è ricaduta a terra con le precipitazioni oppure è stata decomposta fotochimicamente nei suoi componenti.

Quando la concentrazione del  $\text{NO}^*$  è elevata, questa specie chimica complessa, come prevedibile, si comporta come un perossiradicale e ossida l'ossido di azoto. Invece, nel pomeriggio, quando la concentrazione del  $\text{NO}^*$  è molto bassa, il radicale va incontro a una reazione radicale-radiale addizionandosi al  $\text{NO}_2^*$  e producendo un nitrato. Nel caso più comune, in cui il gruppo alchilico R è un  $\text{CH}_3$ , il nitrato prodotto è il perossiacetilnitrato, PAN, un potente agente irritante degli occhi per l'uomo e un veleno per le piante.

Un'altra importante specie chimica che compare nelle fasi più tardive degli episodi di smog è il radicale nitrato,  $\text{NO}_3^*$ , prodotto quando sono contemporaneamente presenti elevate concentrazioni di  $\text{NO}_2^*$  e ozono. Durante il giorno l' $\text{NO}_3^*$  viene dissociato fotochimicamente a biossido di azoto e ossigeno molecolare con grande velocità, mentre durante la notte è stabile e nelle ore dopo il tramonto svolge un ruolo simile a quello di  $\text{OH}^*$  nella reazione con gli idrocarburi.

Un ossido di azoto presente in tracce nell'atmosfera che contribuisce significativamente all'effetto serra è il protossido di azoto,  $\text{N}_2\text{O}$ , la cui formula di struttura è NNO piuttosto che quella, più simmetrica, NON.

Il  $\text{N}_2\text{O}$  è 270 volte più efficace del  $\text{CO}_2$  come causa del riscaldamento planetario. Come quella del metano, anche la concentrazione atmosferica del  $\text{N}_2\text{O}$  è rimasta costante fino a circa 300 anni fa, quando ha cominciato ad aumentare; tuttavia, al presente, il livello di questo gas nell'atmosfera è aumentato solo del 9% ed attualmente sta aumentando ad un tasso annuo dello 0,25%, una velocità di aumento che appare decisamente modesta ma che causerà in meno di 40 anni un aumento della sua concentrazione atmosferica maggiore di quello registrato nei trecento anni precedenti. Le quantità crescenti di protossido di azoto accumulate nell'aria a partire dall'epoca preindustriale sono responsabili di circa un terzo dell'aumento di temperatura di cui è ritenuto responsabile il metano. Gran parte della produzione naturale di questo gas deriva dalla sua liberazione dagli oceani, mentre la maggior parte del rimanente è prodotta attraverso processi che si verificano nei terreni delle regioni tropicali. Il gas è un prodotto secondario del processo di denitrificazione biologica in ambiente aerobico e del processo di nitrificazione in ambiente anaerobico.

È stato accertato che la nitrificazione è più importante della denitrificazione come fonte di  $\text{N}_2\text{O}$  a livello planetario. Non esistono pozzi per il protossido di azoto nella troposfera, cosicché tutto questo gas finisce per passare nella stratosfera dove ogni molecola assorbe la luce UV decomponendosi, di solito in  $\text{N}_2$  e ossigeno atomico, oppure reagisce con l'ossigeno atomico.

Il biossido di azoto è solubile nei tessuti biologici ed è un ossidante; per questo i suoi effetti sulla salute sono disturbi respiratori delle basse vie aeree. I livelli di  $\text{NO}_x$  comunemente rinvenibili nell'ambiente sono responsabili di effetti di tipo cronico, di difficilissima valutazione perché assolutamente aspecifici: ritardi di sviluppo, riduzioni

di biomassa e modeste clorosi. Assai difficile è una generalizzazione degli effetti di esposizioni prolungate a basse concentrazioni di ossidi di azoto.

#### 4. Il «buco dell'ozono»

La spedizione britannica in Antartide denunciò nel 1985 che lo strato di ozono sovrastante il Polo Sud si assottigliava ogni anno in settembre-ottobre fin dagli inizi degli anni '70. I dati, poi confermati nel 1991 dal satellite, ebbero il merito di rendere evidente che l'impovertimento era più drastico in corrispondenza delle aree più densamente popolate. Si iniziò a parlare di «buco dell'ozono» [3], [4]. Questa definizione è in realtà un po' esagerata; infatti, in una vastissima area sovrastante una superficie molto più grande del continente antartico, si è verificato un assottigliamento dello strato dell'ozono molto marcato, ma non c'è una distruzione totale come potrebbe far pensare la parola 'buco'. Questo fenomeno è dovuto all'azione concomitante dell'inquinamento e delle particolari condizioni meteorologiche della zona polare. Infatti la circolazione atmosferica sopra la calotta polare e le basse temperature generano ad alte quote le cosiddette nubi stratosferiche polari. Queste sono praticamente isolate dal resto dell'atmosfera e si comportano come un immenso reattore dove anche gli inquinanti si possono accumulare amplificando la portata dei loro effetti.

Per quanto riguarda il problema qui trattato particolare importanza è assunta dalla stratosfera, la fascia che va da 15 a 30 km di altitudine, dove le componenti chimiche sono stratificate a causa della completa assenza di moti convettivi e il relativo rimescolamento si verifica molto lentamente per diffusione. In questa zona, a sua volta suddivisa in vari strati, troviamo il massimo della concentrazione dello strato di ozono ad un'altitudine intorno ai 25 ÷ 30 km.

La composizione chimica media dell'atmosfera è caratterizzata dalla elevata presenza di  $O_2$  (20,9% v/v) e da una bassa concentrazione della  $CO_2$  (350 ppmv). Le frazioni molari di questi due gas sono mantenute in uno stato stazionario, estremamente lontano dallo stato di equilibrio termodinamico, attraverso i due processi metabolici primari della biosfera: fotosintesi e respirazione

La vita ha iniziato a svilupparsi partendo dai microrganismi procarioti anaerobici che, vivendo protetti dalle radiazioni in acque stagnanti o nel suolo, cominciarono approssimativamente 3,5 miliardi di anni fa la produzione biologica di  $O_2$ . Questo arrivò ad una concentrazione tale da consentire in seguito lo sviluppo di microrganismi aerobici (1,5-2 miliardi di anni fa) e l'evoluzione dei meccanismi della respirazione e della fotosintesi, i quali dettero un impulso definitivo al raggiungimento dei valori di concentrazione di  $O_2$  che permisero una produzione di  $O_3$  sufficiente a schermare le radiazioni U.V. letali. In questo modo iniziò la migrazione delle specie viventi verso zone superficiali e della graduale colonizzazione delle terre emerse.

La radiazione ultravioletta ( $h_\nu$ ) derivante dal sole fornisce l'energia necessaria per la formazione di ozono (ossigeno dispari) a partire dalla molecola di ossigeno molecolare  $O_2$ . Il processo ha inizio con la formazione di atomi di ossigeno. Dato che all'altitudine

di 30000m la pressione atmosferica è molto bassa, gli atomi di ossigeno tendono a separarsi e a stare a distanze grandi tra loro. La loro ricombinazione diventa quindi un evento raro, ma quando uno di questi atomi incontra una molecola di ossigeno si forma ozono.

La reazione prosegue con un processo ciclico, perché quando una ulteriore radiazione ultravioletta (ad un'altra frequenza) colpisce l'ozono determina la rottura della molecola rigenerando ossigeno molecolare ( $O_2$ ) ed atomico (O). Se tale processo non è perturbato la quantità di ozono nella nostra atmosfera rimane pressochè costante. La presenza di ozono risulta essenziale per la vita sulla Terra dato che esso assorbe le radiazioni ultraviolette dannose con uno schermo protettivo invisibile.

L'importanza dell'ozono atmosferico è conosciuta da più di 60 anni, ma la ricerca sulla fotochimica di questo costituente si è intensificata negli ultimi due decenni, cioè da quando si è preso coscienza del fatto che l'azione di specie chimiche (anche in tracce) prodotte dall'uomo poteva avere una ripercussione drammatica sul suo bilancio chimico, provocandone una diminuzione della concentrazione soprattutto nella stratosfera.

L'evidenza più importante della distruzione di  $O_3$  nella stratosfera è il cosiddetto buco dell'ozono, cioè la notevole rarefazione di  $O_3$  prodotta nella zona antartica da composti alogenati di origine antropica quali i CFC (clorofluorocarburi) una famiglia di sostanze usate come propellenti negli aerosol e nei compressori frigoriferi [5]. Come l'Ozono, anche questi composti si decompongono per effetto della luce solare e gli atomi di cloro che derivano da questa decomposizione reagiscono con lo strato di Ozono distruggendolo. Il Protocollo di Montreal del 1987 ha imposto una drastica riduzione nella produzione di CFC e nel loro uso anticipando il Protocollo di Kyoto sui climalteranti.

Le equazioni cinetiche delle reazioni fotochimiche che presiedono alla produzione e alla distruzione di  $O_3$  accoppiate con le equazioni che descrivono le proprietà chimico-fisiche e meteorologiche dell'atmosfera, riescono a dare un'interpretazione teorica molto accurata dei dati sperimentali

L'approccio modellistico per la risoluzione dei problemi riguardanti il comportamento delle specie chimiche dell'atmosfera, siano esse naturali o di origine antropica, ha ottenuto dei successi significativi nella comprensione di quali siano i meccanismi della fotochimica dell' $O_3$  nell'atmosfera, fondamentali per la definizione dei modelli stessi e per capire la relazione tra l'inquinamento atmosferico e l'assottigliamento dello strato dell'ozono.

Reazioni di eliminazione di ossigeno con ossidi di azoto e composti alogenati, erano conosciute già da molto tempo. Ma le bassissime concentrazioni di queste specie a livello stratosferico non riuscivano a spiegare la discrepanza tra i dati teorici e i risultati sperimentali, in quanto le specie in tracce avrebbero dovuto esaurirsi in brevissimo tempo durante il corso della reazione.

A questo problema dettero una spiegazione convincente Bates e Nicolet nel 1950 i quali, sulla base di osservazioni sperimentali ottenute in laboratorio, postularono che

le specie in tracce non partecipavano come reagenti nella reazione di conversione  $O/O_3$  ma piuttosto come catalizzatori. Quindi per spiegare la fotochimica dell'Ozono si doveva ammettere la presenza di una serie di cicli catalitici, basati sui meccanismi radicalici a catena, che guidavano la diminuzione di ossigeno dispari nella stratosfera. All'inizio fu particolarmente studiato l'effetto degli Ossidi di Azoto, successivamente l'attenzione fu concentrata sull'azione dei clorofluorocarburi CFC, prodotti gassosi di largo uso industriale che fino ad allora erano ritenuti ecologicamente ideali a causa della loro inerzia chimica che li rendeva non tossici e non infiammabili.

La scarsa tendenza a reagire, che è il maggior pregio dei CFC, diventa il loro maggior difetto se prendiamo in considerazione il fatto che queste specie non presentano praticamente meccanismi chimici di eliminazione dalla troposfera, con il conseguente accumulo ad altitudini relativamente basse. La loro bassa densità e la presenza di moti convettivi ne permettono il trasporto anche in quota.

Come è facile intuire, la sommatoria degli effetti delle reazioni che si attivano con la crescita della specie Cl conduce ad una eliminazione di ossigeno dispari molto più rapida rispetto alla situazione naturale, provocando l'ormai tristemente famoso assottigliamento dello strato dell'ozono, particolarmente nella regione antartica. I CFC non sono gli unici 'nemici' dell'ozonosfera, ma anche altre specie inquinanti possono perturbare l'equilibrio dei cicli catalitici naturali. Tra queste possiamo introdurre le famiglie  $CO_x$ ,  $NO_x$  e  $N_2O$  che possono essere prodotte in quota dal passaggio di aerei supersonici e razzi o essere trasportate dalla superficie terrestre tramite i moti atmosferici.

## NOTE

<sup>1</sup> Il presente contributo è stato esposto nella 'lezione-incontro' del 25 ottobre 2006 presso l'Istituto Roncalli-Sarocchi di Poggibonsi, all'interno delle manifestazioni di Pianeta Galileo.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] EPA, How nitrogen oxides affect the way we live and breathe, [www.epa.gov/air/urbanair/nox/noxfldr.pdf](http://www.epa.gov/air/urbanair/nox/noxfldr.pdf).
- [2] IPCC, International Panel on Climate Change, [www.ipcc.ch/pub/online.htm](http://www.ipcc.ch/pub/online.htm).
- [3] Johnston H. S., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalyst from supersonic transport exhaust, *Science* 173, 1971, pp. 517-522.
- [4] Molina M. J., Polar Ozone depletion (Nobel Lecture), *Angew. Chem.*, intern. ed., 35, 1996, pp. 1778-1785.
- [5] Molina M. J., Rowland F. S., Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine catalysed destruction of ozone, *Nature* 249, 1974, pp. 810-814.
- [6] Wayne R. P., *Chemistry of the atmospheres*, Oxford University Press, Oxford 1993.
- [7] Wikipedia, The carbon dioxide, [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).