



INCA

**Consorzio Interuniversitario Nazionale
"La Chimica per l'Ambiente"
www.incaweb.org**



IUPAC

**International Union of Pure and
Applied Chemistry
www.iupac.org**

SCHIMBAREA GLOBALĂ A CLIMEI

Efectul de seră și distrugerea stratului de ozon



Traducerea și adaptarea: Aurelia Pascariu și Manuela Crișan
Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române, Timișoara România
<http://acad-icht.tm.edu.ro>

Text original în italiană: Fulvio Zecchini
Consořiu interuniversitar „Chimia pentru Mediul Inconjurător” (INCA)
Veneția-Marghera, Italia
www.incaweb.org



INCA

**Consorzio Interuniversitario Nazionale
"La Chimica per l'Ambiente"
www.incaweb.org**



IUPAC

**International Union of Pure and
Applied Chemistry
www.iupac.org**

Publicată în Martie 2008 de Consorțiul INCA și IUPAC

Extras din:

INTRODUCERE ÎN CHIMIA VERDE (GREEN CHEMISTRY) Un manual pentru Liceu

Green Chemistry Series n° 9

Publicat în Iulie 2005 de Consorțiul INCA

Coordonator: Pietro Tundo

ISBN: 88-88214-12-7



Toate drepturile sunt rezervate. Nici o parte a publicației nu poate fi reprodusă sau transmisă în nici o formă și prin nici un mijloc: electronic, mecanic, fotocopiere, înregistrare sau orice altă formă, fără semnătura autorizată a editorului.

Imaginea de pe copertă: „Schimbarea Climatică” de Francesco Tundo

Tipărită în Martie 2008 de Editura Universității de Vest Timișoara

Cartea este rezultatul proiectului IUPAC nr. TGC 2007-035-1-300
"Schimbarea globală a climei" - Traducerea în limba română și
diseminarea unei monografii pentru universități și licee
Coordonator: Dr. Aurelia Pascariu

Cuprins

1. Atmosfera terestră	4
1.1 Compoziție și structură	4
1.2 Irradiația solară și temperatura pe Pământ	6
1.2.1 Alți factori care influențează temperatura Pământului	8
2. Poluarea atmosferică și clima	9
2.1 Clasificarea poluanților aerului	9
2.2 Natura poluanților	10
2.3 Sursele poluanților	11
2.4 Răspândirea poluanților	12
2.5 Efectele poluanților	13
3. Efectul de seră	13
3.1 Metode de calcul	14
3.2 Modele de predicție computerizată	15
3.2.1 Complexitatea calculelor	16
3.2.2 Date de intrare pentru modele	16
3.2.3 Tipurile de modele	17
3.3 Echilibrul energetic al Terei	18
3.4 Efectul de seră depinde de structura moleculară a gazelor	22
3.4.1 Structura tridimensională a moleculelor	22
3.4.2 Interacțiunile între radiațiile infraroșii și molecule	24
3.5 Dioxidul de carbon – principalul gaz cu efect de seră	28
3.6 Alte gaze cu efect de seră	31
3.6.1 Metanul	31
3.6.2 Ozonul	32
3.6.3 Alte gaze cu efect de seră	33
3.7 Schimbarea globală a climei: scenarii posibile	35
4. Distrugerea ozonoferei	36
4.1 Ciclul ozonului	36
4.2 Distrugerea stratului de ozon	37
4.3 Efectele găurii de ozon asupra sănătății umane și a mediului	39
4.4 Conexiuni între distrugerea stratului de ozon și efectul de seră	41
5. Perspective viitoare	42
5.1 Despre efectul de seră	42
5.2 Protocolul de la Kyoto	42
5.2.1 Obiectivele Protocolului de la Kyoto pentru Uniunea Europeană	43
5.3 Perspective	45
5.3.1 Rolul chimiei verzi în schimbarea climatică	46

1. Atmosfera terestră

Pentru a înțelege circumstanțele referitoare la schimbarea climatică, precum efectul de seră sau distrugerea ozonosferei (a stratului de ozon) este necesară cunoașterea atmosferei terestre și a particularităților sale. Atmosfera terestră este compusă dintr-un amestec de gaze și particule mici de materie (urme de substanțe solide, prezente în stare fin divizată). Denumirea comună a atmosferei este *aer*, acesta înconjoară Pământul, fiind menținut de gravitație. Când ne referim la aer, de obicei ne referim la gaze, nu la particulele mici ale materiei. Aceste particule sunt cunoscute sub denumirea de *aerosoli*, formate din particule solide foarte mici și particule lichide. Un exemplu de particule de apă din atmosferă sunt norii. Compoziția atmosferei și cantitatea relativă de gaze a suferit o schimbare dramatică în timpul evoluției planetei noastre. Interacțiunea atmosferei cu hidrosfera, litosfera și biosfera¹ și cu radiațiile solare (sursa principală de energie a planetei), determină clima planetei noastre, care la rândul ei influențează viața pe pământ. Toate aceste componente sunt strict legate și implicate în ciclul materiei și al energiei.

1.1 Compoziție și structură

Stratul atmosferic atinge o altitudine de 10000 km și reprezintă 150% din raza medie a Pământului. Densitatea atmosferei descrește rapid cu creșterea distanței de la suprafața pământului, aproximativ 97% din masa totală a gazului din atmosferă se găsește până la 29 km de la suprafața pământului. Compoziția ei este uniformă până la 80 km înălțime, formând un strat care se numește homosferă. Heterosfera se găsește la peste 80 km și se caracterizează printr-o variație semnificativă în compoziția amestecului de gaz în substraturile ei. Abundența procentuală aproximativă a gazelor atmosferice raportată la întregul volum al atmosferei este:

- Azot: 78,084% (N₂)
- Oxigen: 20,946% (O₂)
- Argon: 0,934% (Ar, gaz nobil)
- Dioxid de carbon: 0,033% (CO₂)
- Urme de gaze, cum ar fi unele gaze nobile (Helium, He; Neon, Ne; Xenon, Xe; Krypton, Kr), hidrogenul (H₂), metanul (CH₄) și prototoxidul de azot (N₂O)

De asemenea, pe lângă gazele menționate, atmosfera are și alte componente; de exemplu, vaporii de apă care reprezintă 4% din volum și care determină *umiditatea* atmosferică. Abundența relativă a vaporilor de apă poate varia considerabil cu altitudinea, latitudinea și condițiile locale. Vaporii de apă au un rol hotărâtor asupra vieții pe pământ, formând norii care produc precipitațiile (ploaia). O altă funcție fundamentală și importantă a vaporilor de apă constă în capacitatea atmosferei de a reflecta și absorbi o parte din radiația solară. O parte a energiei solare, după ce a fost reflectată de către suprafața pământului, este absorbită de vaporii de apă și astfel rămâne pe pământ. Astfel, atmosfera acționează ca un strat izolator termic.

Radiația solară este de asemenea afectată de prezența unor cantități mari de praf atmosferic care provin din deșerturi, plaje, albiile de râuri, erupții vulcanice, oceane², poluare și incendii. De asemenea, meteoriții pot aduce în atmosferă cantități de praf, datorită dezintegrării prin frecare la intrarea în atmosferă.

Frecarea generează o cantitate mare de căldură ce poate distruge particulele. Numai meteoriții de dimensiuni mari pot ajunge la suprafața pământului și din fericire aceste evenimente sunt rare. Praful prezent în stratul denumit *troposferă*, este implicat în fenomene de reflexie, difuzie și refracție a luminii solare.

¹. Învelișul de apă al Pământului, alcătuit din oceane, mări, lacuri, ghețari, ape curgătoare, ape subterane, zăpezi și ghețuri.

². Vânturile puternice ridică picături de apă care după evaporare formează suspensii de cristale de sare.

Unul dintre efectele datorate acestui praf este cerul roșu, care poate fi văzut la răsărit și apus. Culoarea roșie a cerului se datorează lungimii de undă a luminii care rezultă după interacțiunea radiației cu particulele de praf.

Particulele acționează ca și nuclee de condensare pentru vaporii de apă, favorizând astfel precipitațiile. În mod normal, dincolo de stratul denumit *stratosferă* nu putem găsi în atmosferă particule cum ar fi vaporii, norii sau praful, ci numai componente gazoase. În capitolul următor vom discuta influența compoziției chimice asupra factorilor climatici. Temperatura este factorul clasic utilizat pentru a împărți atmosfera în straturi (Fig. 1.1) Temperatura descreește cu altitudinea cu aproximativ $6,5^{\circ}\text{C}/\text{km}$ în straturile joase. Această tendință este uzual numită *gradient vertical de temperatură*.

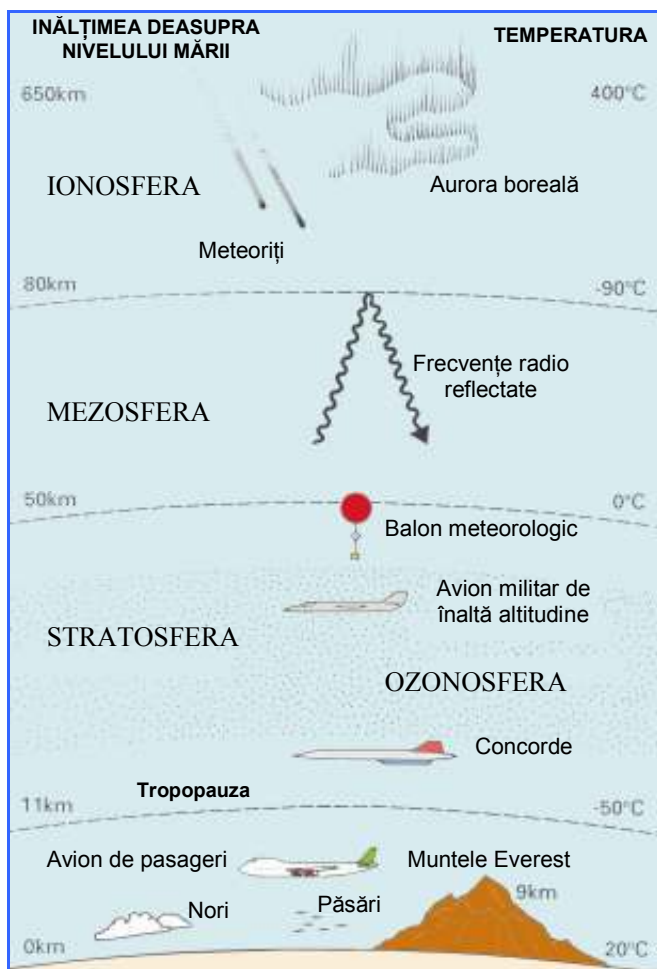


Figura 1.1 Compoziția stratificată a atmosferei

Stratul în care temperatura se diminuează constant se numește *troposferă* și aici valorile descresc de la $+17^{\circ}\text{C}$ la -52°C . Acest strat atinge o altitudine medie de aproximativ 14 km, cu o înălțime dependentă de altitudine și anotimp. Gradientul de temperatură se schimbă brusc într-o zonă de tranziție denumită *tropopauză*, care are o grosime de aproximativ 4 km (grosime care crește cu 2-3 km în timpul lunilor călduroase). Dincolo de aceasta se găsește stratul numit *stratosferă*, care începe de la o altitudine de aproximativ 10 km de la Polul Nord și Polul Sud și crește la aproximativ 17 km la ecuator. În stratosferă gradientul este inversat și temperatura se ridică constant până la -3°C . Temperatura atinge 0°C la aproximativ 50 km și aici se găsește *stratopauza*, o altă zonă de tranziție. *Mezosfera* se găsește deasupra stratosferei, unde temperatura scade în jurul valorii de -90°C la

aproximativ 80 km altitudine de la suprafața Pământului. O altă zonă de tranziție denumită *mezopauză* începe de la 90 km. Gradientul de temperatură se schimbă din nou și temperaturile cresc repede și dramatic cu altitudinea, ajungând la aproximativ 1750°C în *termosferă*! Acest strat este subdivizat în 2 straturi.

Stratul inferior se întinde de la 80-90 km până la 400-500 km altitudine și se numește *ionosferă* deoarece aici au loc procesele de ionizare. Acest strat reflectă undele radio și filtrează radiația solară de o anumită lungime de undă, dând naștere unui fenomen luminos și fascinant denumit *aurora*³. Ionizarea este produsă de radiațiile gama și X din radiația solară, cu energie ridicată, denumite „radiații penetrante”, deoarece ele pot penetra sau pot trece prin obiecte opace, fiind oprite doar de metalele grele precum plumbul (Cap. 1.2).

Datorită energiei lor mari aceste raze sunt absorbite de moleculele de azot și hidrogen. Fiecare moleculă pierde un electron, devenind ion pozitiv și în ionosferă se creează un curent electric. Deoarece ionizarea depinde de radiația solară, extinderea ei este mult mai largă pe partea planetei care este orientată spre Soare. Stratul exterior al ionosferei (peste 400-500 km în altitudine) se numește *exosferă*. Acesta este ultimul strat cunoscut, unde densitatea gazelor atmosferice scade dramatic, gazele sunt dispersate într-un spațiu sideral și temperatura scade la aproximativ -270°C. Pe lângă temperatură și densitatea gazelor, presiunea atmosferică scade treptat cu altitudinea (între temperatură, presiune și densitate există o relație de dependență - legea gazelor). Aproape de suprafața Pământului presiunea are valoarea aproximativă de 1032 hPa la sol, 500 hPa la 5500 metri, 400 hPa la 7000 metri, 300 hPa la 9000 metri și 200 hPa la 12000 metri⁴. Atmosfera standard este definită pe baza temperaturii la sol, a gradientului vertical de temperatură în troposferă și de presiunea atmosferică. *Se consideră că temperatura la sol este de +15°C, presiunea 1013,25 hPa și gradientul de temperatură de -6,5°C/km.*

Există un alt strat al atmosferei, care este foarte important pentru protecția sănătății oamenilor și pentru mediul înconjurător. Definiția acestuia se bazează pe compoziția chimică și concentrația de ozon, iar de acum înainte este denumit *ozonosferă* sau *strat de ozon*. Acest strat se găsește la altitudinea stratosferei. Datorită proprietăților sale fizice și chimice, ozonul are o funcție importantă în blocarea radiațiilor ultraviolete, dar în troposferă și în concentrații ridicate este periculos pentru ființele vii.

1.2 Iradiația solară și temperatura pe Pământ

Mai târziu, ne vom ocupa de bilanțul energetic al Pământului (Cap. 3.3) și de interacțiunile dintre undele electromagnetice și materie (Cap. 3.4.2). În acest capitol dorim să subliniem că marea majoritate a căldurii care ajunge pe Pământ provine de la Soare sub formă de *radiație solară*. Această energie este rezultatul reacțiilor de fuziune nucleară în care 4 protoni (de hidrogen) formează un atom de heliu. Ca urmare a reacției de fuziune nucleară se eliberează energie sub formă de radiație, alcătuită din mai multe tipuri de raze electromagnetice și fotoni (de diferite lungimi de undă) și neutroni. Tipurile de raze întâlnite sunt (Fig. 1.2):

- Raze γ (gama), (lungime de undă, $\lambda=0,0005-0,14\text{nm}$)⁵;
- Raze X ($\lambda=0,01-0,10\text{nm}$);
- Radiații ultraviolete, UV ($\lambda=10-380\text{ nm}$); pe baza efectului asupra sănătății umane sunt subdivizate în UV-A ($\lambda=380-315\text{ nm}$), UV-B ($\lambda=315-280\text{ nm}$) și UV-C($\lambda=280-10\text{ nm}$);
- Lumina vizibilă ($\lambda=380-780\text{ nm}$);
- Raze infraroșii ($\lambda=0,78-300\text{ }\mu\text{m}$).

Radiațiile prezentate sunt enumerate în ordinea energiei; cele cu lungimi de undă mai scurte au energia cea mai mare, energia fiind asociată cu radiația. Numai razele gama și X au suficientă energie pentru a fi considerate radiații penetrante.

³. Un fenomen atmosferic luminos ce apare noaptea pe cer ca benzi colorate de lumină vizibilă în regiunile din sudul sau nordul pământului. Este probabil cauzată de particulele încărcate venite de la Soare ce intră în câmpul magnetic al Pământului. Astfel, moleculele excitate din atmosferă emit un răspuns luminos

⁴. Echivalentul unităților de măsură 1 atmosferă (atm)=760 tori=101,325 Pascali (Pa)=1013,25 hecto-Pascali (hPa) sau milibari (mbari)=101,325 kilo-Pascali (kPa)

⁵. 1 nanometru(nm)=10⁻⁹ m; 1 micrometru (μm)=10⁻⁶ m

Aproximativ 50% din energia radiantă provine din combinarea razelor gama, X, UV (un total de 9%) și lumina vizibilă (41%). Restul energiei este furnizată de radiațiile IR.

Energia care ajunge pe planeta noastră este constantă, dar *insolația* (definită drept cantitatea de energie solară care ajunge pe suprafața terestră) este variabilă. Această cantitate care depinde în principal de doi factori, variază cu latitudinea și variația sezonieră a orbitei aparente a Soarelui:

- Unghiul de incidență al razelor solare;
- Durata de expunere la radiațiile solare.

Cu micșorarea unghiului de incidență se diminuează energia solară deoarece aceasta se distribuie pe o suprafață mai mare.

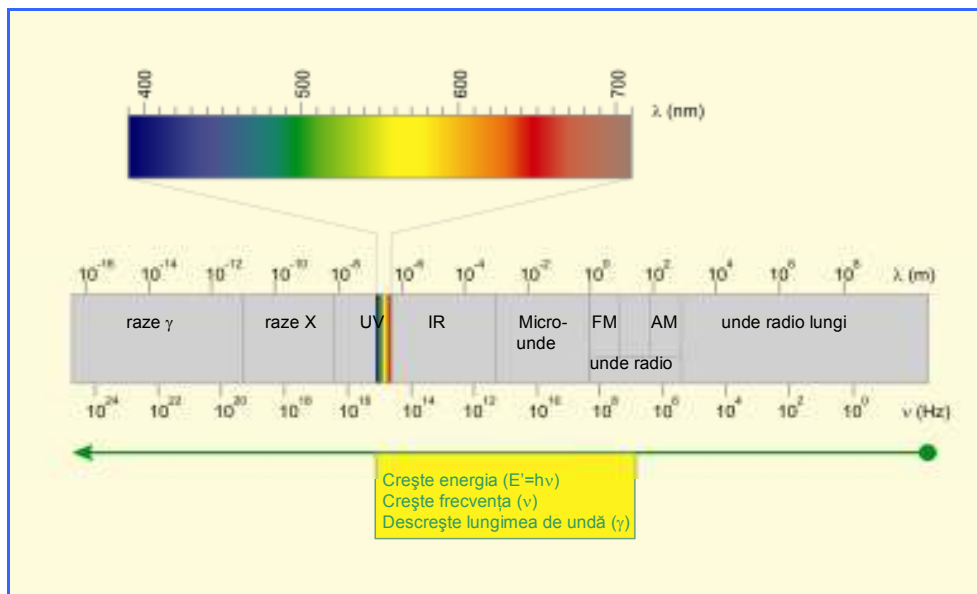


Figura 1.2 Spectrul radiațiilor solare

Unghiul de incidență al razelor solare și înclinația axei terestre (aproximativ 23,5°) determină diferite insolații și temperaturi medii sezoniere în acord cu latitudinea.

Valoarea maximă a latitudinii este întâlnită în *zona ecuatorială* (de la 10° Nord la 10° Sud), și descrește treptat spre *zonele tropicale* (10°-25° N și S), *zonele subtropicale* (25°-35° N și S), *zonele de mijloc* (35°-55° N și S), *zonele subarctice* (55°-60°), *zonele arctice* (60°-75° N și S) și *zonele polare* (75°-90° N și S).

Înclinația axei terestre permite insolații majore la latitudini mari în timpul verii. Aceste zone primesc cu 40% mai multă energie decât în cazul ipotetic al orbitei solare aparente pe planul ecuatorului, dacă axa Pământului nu ar fi înclinată. În acest ultim caz, radiația solară va cădea la poli întotdeauna cu un unghi de incidență minim și temperatura va fi întotdeauna foarte scăzută, iar faimoasele nopți și zile polare lungi, funcție de sezon nu ar apărea.

Durata luminii zilei se schimbă în funcție de sezon și afectează temperatura. Mai mult, scăderea insolației în atmosferă, datorită gazelor atmosferice și a particulelor cauzează fenomenele de reflexie, difuzie și absorbție a radiației. La o altitudine de aproximativ 150 km, radiația solară are aproape 100% din energia ei inițială, dar la 88 km aproape toate radiațiile gama și X și o parte a radiațiilor UV sunt absorbite, datorită ionosferei. În straturile inferioare, moleculele de gaz atmosferic cauzează o *difuzie parțială* a radiațiilor solare⁶.

⁶. Simplificat se poate spune că există difuzie când razele lovesc „particule” cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă a radiației. În acest caz, radiația nu este reflectată cu un unghi opus cu privire la unghiul de incidență (reflecție), dar este deviată în diferite direcții cu câteva grade, depinzând de lungimea de undă și de natura și morfologia particulei.

În troposferă particulele ce formează aerosoli (Cap. 2.1) produc în continuare o difuzie a radiațiilor primite. Lungimile de undă „cele mai difuzate” sunt cele scurte, cu o culoare albastruie. Aceasta este explicația culorii albastre a cerului.

Anumite radiații solare primite sunt reflectate de atmosferă și trimise înapoi în spațiu; astfel acestea se pierd. O altă parte a radiației solare este difuzată spre suprafața Pământului. Mai mult decât atât, dioxidul de carbon și vaporii de apă sunt capabili să absoarbă radiațiile infraroșii (IR). Acesta este așa numitul „efect de seră” care contribuie la creșterea temperaturii aerului (Cap. 3.4 și 3.5).

Procentul absorbției de radiații IR este variabil în concordanță cu starea vremii. Acesta variază de la aproximativ 10% în condiții de cer senin la aproximativ 30% în condiții de cer noros. Ținând cont de energia reflectată și absorbită de nori, se poate spune că radiațiile solare care ating suprafața Pământului variază între 0% și 45%, în funcție de acoperirea cerului. Suprafața pământului reflectă de asemenea o parte a radiației solare. Acest fenomen este denumit *albedo* iar intensitatea acestuia depinde de natura suprafeței și de unghiul de incidență al radiației. Valoarea procentuală a albedo este calculată ca 100% înmulțit cu raportul radiație reflectată / radiație primită. Această valoare este în general mică la unghi maxim de incidență (radiații perpendiculare) și mare la unghiuri mici. Albedo la suprafețe obișnuite este:

▪ Zăpadă:	75-90%;
▪ Nori groși:	60-90%;
▪ Nori subțiri:	30-50%;
▪ Gheață:	30%;
▪ Apă:	10%;
▪ Media asupra pământului:	30%. ⁷

1.2.1 Alți factori care influențează temperatura Pământului

Când suprafața solului este atinsă de radiațiile solare, aceasta se încălzește mult mai repede (atingând temperaturi mai înalte) decât suprafața oceanelor și a mărilor. În același mod, solul se răcește mai repede după apusul de soare sau când radiația solară este obscură. Apa este parțial transparentă la radiațiile solare și permite penetrarea acestora la diferite adâncimi în funcție de gradul de turbiditate (sau alți factori), pe când solurile se încălzesc numai la suprafață. Datorită turbulențelor și a evaporării continue, apa oceanelor și a mărilor este răcită și temperatura acestora devine mai omogenă decât a pământului. Astfel, pe continente se înregistrează o variație termică majoră ce depinde, evident, de suprafața acestora. Se poate calcula ciclul temperaturii anuale analizând media aritmetică a valorii minime și maxime a fiecărui sezon. Trei aspecte particulare legate de ciclul temperaturii vor fi discutate în cele ce urmează.

1. Atingerea temperaturii minime și maxime este *întârziată* în funcție de intensitatea radiației solare. Energia termică continuă să se acumuleze pe suprafața terestră în timpul lunilor cu insolație ridicată. Această energie este apoi eliberată sub formă de radiații IR, care – datorită energiei joase în comparație cu media radiației solare - determină un efect de încălzire încetinit.
2. Temperaturile minime și maxime ale oceanelor sunt de obicei atinse cu o lună mai târziu decât ale solurilor, în Februarie respectiv August pentru emisfera boreală. Acesta este motivul pentru care apa se încălzește și se răcește mai încet decât solul.
3. Datorită căldurii specifice semnificative a apei, pierderea termică a mărilor și oceanelor este mai mică decât aceea a solurilor. În acest caz, mările schimbă clima zonelor de coastă și încetinesc atingerea temperaturilor minime și maxime.

⁷. Aproximativ 6% din radiația solară totală este reflectată de mări și oceane.

Ca o concluzie, remarcăm diferența de temperatură între zi și noapte. Pe lângă prezența sau absența radiației directe, diferența este afectată și de fenomenul de *inversie termică*. Acest fenomen este fundamental pentru difuzia poluanților aerului, și va fi detaliat în capitolul 2.4.

2. Poluarea atmosferică și clima

Poluarea atmosferică se definește ca *prezența în atmosferă a compușilor ce cauzează un efect dăunător măsurabil asupra sănătății oamenilor, a florei și a faunei sau asupra mediului înconjurător* în general. Aceste substanțe nu sunt prezente în mod normal sau sunt prezente la un nivel scăzut în compoziția normală a aerului.

Mișcarea maselor de aer (vânturi, turbulențe, curenți, etc) poartă și dispersează poluanții în atmosferă. Contaminanții părăsesc atmosfera sub formă de depozite sau prin descompunere. Dispersia și îndepărtarea lor sunt strict legate de factorii atmosferici care reglează comportarea maselor de aer în special în troposferă. Din acest motiv, studiul difuziunii și reactivității poluanților atmosferici implică cunoașterea calității, cantității și a distribuției emisiilor, precum și a condițiilor atmosferice locale.

2.1 Clasificarea poluanților aerului

Poluanții pot fi clasificați în *antropici* (apăruți odată cu dezvoltarea primelor așezări urbane, sub influența factorului antropic) și *naturali*. Ambele tipuri pot fi poluanți *primari* care sunt eliberați în atmosferă în stare naturală (ex. dioxid de sulf - SO₂, monoxid de azot - NO, etc.) sau poluanți *secundari* (ex. ozonul⁸ - O₃) care sunt generați în atmosferă din precursori în urma reacțiilor fizico-chimice.

Circa 3000 de contaminanți ai aerului au fost catalogați. Majoritatea provin din activitățile umane cauzate de combustia în motoarele autovehiculelor, producții industriale și uz casnic. Formarea și emisia contaminanților în mediul înconjurător sunt foarte variabile. Mulți factori afectează structura și difuzia acestora în atmosferă. De exemplu, poluanții secundari (atât antropici cât și naturali) sunt generați din poluanți primari prin multiple modificări precum reacțiile ce implică lumina și oxigenul (fotooxidarea). Câteodată poluanții secundari pot fi mai toxici și mai persistenți decât compușii originali.

Principalii poluanți primari sunt aceia care sunt produși în urma diferitelor tipuri de procedee de combustie. Printre acestea se numără monoxidul de carbon (CO), dioxidul de carbon (CO₂), oxizi de azot (NO_x, în majoritate sub formă de NO), praf și hidrocarburi ce nu provin din procedee de combustie. Carburanții conțin sulf, emisii de dioxid de sulf (SO₂) și contribuie la fenomenul de ploaie acidă. Acest fenomen implică reacții ale dioxidului de sulf cu vaporii de apă din atmosferă, formând acidul sulfuric (H₂SO₄), care face ca ploaia să fie acidă. După ce ajung în atmosferă, poluanții primari suferă procese de difuzie, transport și depunere.

Printre reacțiile chimice particulare importante ce produc poluanți secundari în atmosferă sunt cele care implică oxizii de azot și hidrocarburile în prezența radiațiilor solare. Acești compuși sunt implicați în reacții în lanț, care în final oxidează NO la dioxid de azot (NO₂), produc O₃, oxidează hidrocarburi și, de asemenea, produc aldehide și peroxiacetilnitrați (PNA), acid azotic, nitrați și nitro-derivați. În urma reacțiilor se produc de asemenea sute de produși secundari minori. Toți acești compuși, formează *ceața fotochimică*. Aceasta este un contaminant foarte periculos al ecosistemului care afectează ciclul ozonului (Cap. 4.2).

Termenul *ceață* indică reducerea vizibilității, datorită formării numeroaselor particule asociate poluării.

⁸. Câteva molecule, precum ozonul și dioxidul de carbon, sunt necesare vieții pe Pământ. Totuși concentrațiile acestora trebuie să fie la un anumit nivel și/sau să fie limitate în anumite straturi ale atmosferei. Dacă concentrația se schimbă semnificativ sau în diferite straturi ale atmosferei, poate afecta viața și mediul înconjurător. În acest caz sunt considerați poluanți.

După natura lor, particulele lichide sau solide suspendate în atmosferă pot fi clasificate astfel:

- Aerosol: particulele lichide sau solide suspendate, diametru (1 μm);
- Păclă: picături, diametru (2 μm);
- Degajări: particule solide cu diametru < 1 μm, de obicei eliberate în timpul proceselor chimice sau metalurgice industriale;
- Fum: particule solide cu diametru < 2 μm, purtate de amestecuri de gaze;
- Praf: particule solide cu diametru între 0,2 și 500 μm;
- Nisip: particule solide cu diametru > 500 μm.

Particulele primare sunt cele eliberate din surse naturale sau antropice în forma lor originală. Particulele secundare sunt derivate din cele primare prin una sau mai multe reacții fizice/chimice ce au loc în atmosferă. Particulele mai mari generează *praful gros*.

Cea mai mare preocupare pentru sănătatea umană își are originea în particulele care au dimensiunea mai mică de 10 μm (prescurtat ca PM₁₀ unde PM reprezintă particulele materiei). Aceste particule sunt periculoase, fiind *particule inhalabile*, care pot pătrunde în tractul respirator superior (de la nări la laringe). În jur de 60% din PM₁₀, de fapt PM_{2,5} (praf fin) cu diametru < 2,5 μm sunt particule respirabile care pot ajunge la tractul inferior al aparatului respirator (de la trahee la alveola pulmonară).

2.2 Natura poluanților

Poluarea antropică (opusă celei naturale), prezintă un impact major asupra mediului înconjurător și al sănătății la nivel global, deși poluanții naturali pot cauza efecte severe, în special la nivel local sau delimitat geografic.

Poluanții atmosferici fac parte din istoria Pământului. Praful și gazele sunt emise de vulcani, focurile din păduri (unele dintre ele au origini naturale, ex. cauzate de erupții vulcanice) și prin descompunerea compușilor organici. Acești poluanți naturali intră periodic sau sporadic în atmosferă și câteodată concentrația acestora poate fi atât de mare încât ei pot afecta grav clima, în special la nivel local (cazul erupțiilor vulcanice).

În cazul unor poluanți particulari, cantitățile provenite din sursele naturale pot depăși nivelul celor provenite din surse antropice. Un exemplu este dioxidul de sulf (SO₂), care este produs de erupțiile vulcanice, de descompunerea materiei organice și de focurile din păduri. A fost estimat că în 1983, din surse naturale au fost produse 80 - 290 milioane de tone de SO₂ pe an, comparativ cu 69 milioane de tone pe an produse din activitățile oamenilor. Alt exemplu este producerea de oxizi de azot (NO_x) care sunt produși în mod natural de vulcani, oceane, descompuneri organice, furtuni cu trăsnete (interacțiuni între lumină și gazele atmosferice). Emisiile de NO_x din surse naturale sunt cuprinse între 20 și 90 milioane de tone pe an în opoziție cu valoarea estimată la 24 milioane de tone pe an din surse antropice.

Unele gaze atmosferice pot fi de asemenea considerate poluanți în funcție de concentrația și/sau localizarea acestora, spre exemplu concentrația excesivă de CO₂ (efect de seră) sau localizarea ozonului. În stratosferă, ozonul joacă un rol foarte important, acela de a absorbi radiațiile UV excesive, în timp ce la nivel troposferic este considerat un poluant, deoarece acesta afectează aparatul respirator (Cap. 3.6.2).

Spre deosebire de contaminanții gazoși, particulele provenite din surse naturale (vulcani și furtuni de nisip) au în general un impact limitat asupra mediului înconjurător, a climei și a sănătății. De obicei aceste surse generează particule „mari și grele” neinhaleabile, care au o perioadă limitată din punct de vedere al timpului de remanență în atmosferă. În general, acestor emisii li se atribuie foarte rar fenomene de poluare la scală amplă, deoarece acele evenimente au loc de obicei în zone geografice limitate. Există de asemenea excepții: erupția vulcanică de la Saint Helen's din mai 1980 a înrăutățit calitatea aerului din SUA și din toată zona de nord a

Pacificului, în decurs de luni de zile, cu repercusiuni majore asupra climei la nivel mondial, cauzând reducerea valorii insolației, astfel afectând încălzirea maselor de aer și a suprafeței terestre. O altă eliberare la scară largă a particulelor în atmosferă este transportarea de către vânt a prafului și a nisipului marilor deșerturi. De exemplu, nisipul din Sahara poate fi transportat în țări relativ apropiate, ca Italia și Grecia, dar poate ajunge și în locuri mai îndepărtate ca Regatul Unit al Marii Britanii și al Irlandei de Nord dând naștere unor fenomene curioase precum „ploaia roșie” și „zăpada roșie”. Aceste fenomene nu sunt foarte frecvente, iar riscul asupra sănătății și a mediului înconjurător este limitat. Mulți compuși organici volatili (*Volatile Organic Compounds*, VOC) sunt produse naturale din plante. De exemplu, *izoprenul* este un VOC obișnuit, produs de plante, în care are diferite funcții, de obicei având rol în protecția plantei. Anumiți cercetători consideră că izoprenul are un impact semnificativ în creșterea alergiilor și a astmului, superior altor compuși de origine antropică. Mai mult decât atât, plantele produc polen, care e parte a particulelor atmosferice. Polenul este foarte cunoscut pentru proprietățile lui alergice.

Majoritatea componentelor gazoase ale aerului sunt parte a ciclului natural al materiei. Acestea sunt în general autoreglate de sistemul de *feedback*, care permite menținerea unui echilibru dinamic al diferitelor componente ale ecosistemului păstrând concentrația constantă. Emisii suplimentare ale aceluiași compuși sau ale moleculelor *xenobiotice*⁹ pot deteriora echilibrul natural al ciclului biogeochimic. De exemplu, deteriorarea echilibrului în ciclul carbonului – datorată emisiilor antropice de CO₂ – este una dintre principalele cauze ale creșterii efectului de seră (cauzând încălzirea globală).

2.3 Sursele poluanților

Poluarea mediului înconjurător a evoluat odată cu omenirea. De-a lungul istoriei noastre oamenii au exploatat diferite surse naturale, fără să țină seama de consecințele activităților lor asupra mediului înconjurător. În trecut, populația globului a fost semnificativ mai mică, astfel impactul asupra mediului înconjurător la nivel mondial a fost practic neglijabil. Totuși, explozia demografică și concentrarea populației în centrele urbane, împreună cu dezvoltarea industrială, au dus la o poluare majoră. În trecut, nepăsarea față de mediul înconjurător a fost în general cauzată de lipsa de cunoaștere științifică și tehnologică. În zilele noastre, țările puternic industrializate sau dezvoltate, importante din punct de vedere economic și politic, nu dau întotdeauna prioritatea necesară protejării mediului înconjurător.

Zilnic, activitățile umane moderne implică producerea poluanților, care direct sau indirect, implică procese de combustie pentru: prepararea mâncării, încălzirea locuințelor, utilizarea electricității, utilizarea autovehiculelor, etc.

Poluarea antropică a aerului poate rezulta din *surse fixe*, care sunt *mari*: fabrici și uzine și *mici*: sistemele de încălzire a locuințelor. Poluarea poate să rezulte și din *surse mobile*, utilizarea autovehiculelor. Multe surse de poluare sunt legate în general de producerea și consumul de energie, în special când sunt utilizați combustibilii fosili și derivații lor.

Utilizarea combustibililor fosili pentru încălzirea locuințelor – motorină, cărbuni și materiale derivate din biomasă - este o sursă relevantă de poluare, prin producerea de CO, CO₂, SO₂, particule solide și lichide suspendate în atmosferă. Traficul rutier contribuie în mare măsură la emisia acestor poluanți, în special în centrele urbane aglomerate și în zonele unde combustibilii cu un conținut mare de sulf sunt încă utilizați. În locurile în care se folosește benzină cu plumb, se consideră că datorită traficului, în atmosferă se regăsesc 80-90% din acest metal, care este toxic la concentrații mari (produce *otrăvirea cu plumb* denumită și *saturnism*). Mai mult decât atât, motoarele cu combustie internă reprezintă sursa majoră de monoxid de carbon (CO) în atmosferă.

⁹. Acestea sunt molecule artificiale și compuși de natură antropică nefiind tipici pentru procesele biologice naturale

Acest compus este toxic și cauzează o formă de „otrăvire a sângelui” deoarece are o afinitate foarte mare pentru hemoglobina eritocitară (celulele roșii din sânge), astfel diminuând capacitatea de transport și schimb de O_2/CO_2 . Un alt gaz periculos produs prin combustia în motoarele cu ardere internă este monoxidul de azot (NO). Acesta intervine nefavorabil în ciclul ozonului, formând acid azotic gazos prin reacție cu oxigenul și apa. Acidul azotic determină un pH scăzut necesar pentru eliberarea clorului și bromului din poluanți, iar acești halogeni distrug stratul de ozon prin reacții în lanț (Cap. 4.2).

În afară de particulele și gazele eliberate în urma proceselor de combustie, atmosfera primește mulți poluanți ca produși secundari din procesele industriale. Acești poluanți variază din punct de vedere cantitativ și calitativ. În general, ei au un impact minor la nivel global, deoarece ei sunt eliberați în atmosferă în concentrații semnificativ mai mici. Unii dintre acești poluanți se pot acumula la nivel local, astfel crescând efectul lor nociv. Deoarece acești poluanți sunt de obicei toxici, emisiile lor duc la creșterea riscului de îmbolnăvire.

Pe lângă toxicitatea intrinsecă și cantitatea eliberată, impactul poluanților asupra sănătății depinde de localizarea emisiei și de difuzia ei. Sursele fixe mari, de obicei situate departe de centrele urbane, împrăștiie poluanții la înălțimi mari prin coșurile de evacuare.

Din contră, centralele termice și autovehiculele eliberează poluanții la nivelul solului în zone aglomerate. Ca o consecință, sursele de poluare mici, atât fixe cât și mobile au un impact negativ major asupra calității aerului în zonele urbane.

2.4 Răspândirea poluanților

Concentrația poluanților atmosferici depinde de mai mulți factori:

- Cantitatea de poluanți din emisii;
- Numărul și abundența surselor de poluare;
- Distanța față de sursă;
- Transformările fizico-chimice ale poluanților în atmosferă;
- Viteza de eliminare din atmosferă;
- Caracteristicile geomorfologice ale zonei poluate;
- Condițiile locale și generale ale vremii.

Este important să subliniem influența fundamentală a condițiilor meteorologice de-a lungul vremii, severitatea și evoluția poluanților atmosferici. Precipitațiile atmosferice (furtunile), sunt de asemenea importante, deoarece acestea îndepărtează poluanții din atmosferă și îi transportă la sol. De obicei zonele industriale și urbane sunt cele mai expuse la fenomenele de poluare. Aceste fenomene de poluare sunt întâlnite mai des în zonele industriale în care caracteristicile geomorfologice împiedică circulația aerului, de exemplu, văi înconjurată de munți.

Alt aspect important privind poluarea este gradul de insolație și temperatura. În anumite condiții, acești factori pot duce la formarea ceții fotochimice care poate influența multe variabile climatice (ex. insolația).

În general, concentrațiile mici de poluanți sunt avantajate de vânt și de condițiile nestabile din straturile inferioare ale atmosferei. Dimpotrivă, concentrațiile mari de poluanți sunt susținute de ceața densă și rezistentă, absența vântului sau de *inversiunea termică*.

Inversiunea termică previne amestecarea maselor de aer. A fost discutat gradientul termic al troposferei - descreșterea constantă a temperaturii cu altitudinea (Cap. 1.1). Acest fenomen are loc datorită încălzirii maselor de aer, cu densitate mai mică, ce se ridică și le înlocuiesc pe cele reci, iar acestea la rândul lor coboară și se încălzesc. Aerul cald este cel mai poluat datorită apropierii de sol unde se găsesc sursele de poluare. Acest mecanism produce o scădere a concentrației poluanților în coloanele de aer datorată amestecării pe verticală. În timpul *inversiunii termice de tip radioactiv* și a unor condiții meteorologice particulare, straturile calde se pot forma la altitudini cuprinse între zeci și sute de metri. În aceste cazuri, straturile reci nu se pot ridica și sunt blocate la nivelul solului unde sunt acumulați poluanții. În general, aceste

inversii au loc în timpul nopților senine, imediat după apusul de soare. Solul se răcește repede, determinând astfel o răcire rapidă a aerului. Astfel de inversii se sfârșesc de obicei dimineața, când pământul se încălzește, dar dacă anumite condiții meteorologice împiedică această încălzire, poluanții se pot acumula în decurs de câteva zile, ajungând la concentrații ridicate.

2.5 Efectele poluanților

O descriere amănunțită a efectelor poluanților aerului nu face obiectul acestei cărți. În acest subcapitol vor fi discutate doar câteva aspecte care analizează diferite fenomene.

Poluarea atmosferică are efecte negative asupra sănătății umane, a agriculturii, florei, faunei și a întregului ecosistem. De asemenea, deteriorează (ex. ploaia acidă) operele de artă precum monumentele și picturile, structurile metalice și clădirile.

Efectele negative ale poluării pot fi grave și rapide (episoade *acute*) sau durează mult și au efect cumulativ (episoade *cronice*). Poluanții pot acționa la nivel local, distrugând pădurile, sau la nivel global, afectând biosfera și clima. Ceața fotochimică se întâlnește în centrele urbane mari, indicând o acțiune locală. Câteva fenomene înrudite, ca ploaia acidă, pot afecta de asemenea zone întinse, efectul lor direct fiind dăunător florei, compoziției solului și migrării unor poluanți (ex. metalele din sol).

Factorii climatici, precum radiațiile solare și temperatura, vântul, inversiunea termică au o influență semnificativă asupra difuziei și transformării poluanților, relația fiind reversibilă. Poluarea atmosferică contribuie semnificativ la *schimbarea globală a climei*, crește concentrația particulelor (ex. interacțiunea cu insolația), a gazelor de seră sau a compușilor periculoși pentru stratul de ozon. Aceste interacțiuni sunt adesea intercorelate și vor fi discutate în capitolele următoare.

3. Efectul de seră

Spre deosebire de romanii antici, pentru care Venus reprezenta zeița frumuseții, planeta Venus, în astronomia modernă, este o planetă cu un mediu impropriu vieții. Misiunile în spațiu au scos la iveală faptul ca suprafața planetei este pustie, acoperită de stânci. Temperatura medie a planetei este mai mare de 460°C ¹⁰, 96% din atmosfera acesteia este alcătuită din dioxid de carbon (majoritatea gazului rămas este azot), nori de acid sulfuric plutesc pe cerul acesteia, iar presiunea atmosferică la nivelul solului este de 90 de ori mai mare decât cea a Pământului. Din fericire, lucrurile stau mult mai bine pe Pământ, unde încă putem respira aer proaspăt, putem admira albastrul cerului și al oceanelor, priveliștea verde a pădurilor și culorile florilor și unde temperatura medie este de aproximativ 15°C .

Luând ca referință distanța de la sol la Soare, temperatura medie pe Venus și Pământ ar trebui să fie 100°C , respectiv -18°C , deci aceste planete ar trebui să fie mai răcoroase. Factorul care menține temperatura planetei noastre cu 33°C mai mare este prezența atmosferei Pământului, permițând astfel existența vieții pe Pământ. Efectul de încălzire a atmosferei este în principal datorat celor două componente principale ale vieții: apa (ca vapori de apă) și carbonul (ca dioxid de carbon, CO_2).

Ideea că gazele atmosferice pot reține căldură a fost pentru prima dată exprimată de Joseph Fourier (1768-1830) în jurul anului 1800. El compară atmosfera planetei cu sticla unei sere: ambele lasă razele solare să treacă, apoi captează o parte a căldurii care nu se poate reflecta. La acea vreme, Fourier nu cunoștea principiile fizice și chimice care stau la baza acestui fenomen, dar l-a denumit *efect de seră*. Circa șaiszeci de ani mai târziu, în Anglia, John Tyndall (1820-1893) a demonstrat în urma unor experimente, că apa (vapori) și dioxidul de carbon absorb căldura primită sub formă de radiații (IR). El a calculat, de asemenea, creșterea de temperatură datorată prezenței acestor molecule în atmosferă.

¹⁰. Este cea mai fierbinte planetă a sistemului nostru solar.

Astăzi, avem evidențe incontestabile că:

- dioxidul de carbon absoarbe căldura sub forma radiațiilor IR
- concentrația acestui gaz în aer a crescut în ultimii 150 ani
- temperatura medie a pământului a variat în timpul epocilor anterioare.

3.1 Metode de calcul

Cum a evoluat Pământul și clima acestuia? Cum putem studia evenimente petrecute în trecutul îndepărtat? Cum putem observa schimbarea climei comparativ cu epocile anterioare?

Cea mai bună soluție pentru a răspunde la aceste întrebări ar fi călătoria în timp, lucru imposibil de realizat în prezent! Chiar și fără călătoria în timp, chimia, fizica și biologia ne pot spune multe lucruri despre istoria globală a Pământului și despre efectul de seră. Cu siguranță, atât pământul cât și atmosfera acestuia s-au schimbat semnificativ în timpul existenței sale, estimată la 4,5 miliarde de ani

Compoziția gazelor vulcanice ne dă informații despre compoziția atmosferei preistorice, unde concentrația de dioxid de carbon a fost de 1000 de ori mai mare decât astăzi. Drept consecință, concentrația de CO₂ a oceanelor a fost de asemenea ridicată. Cea mai mare parte de CO₂ s-a mineralizat sub formă de carbonat de calciu (CaCO₃) și a format sedimentele marine de carbonați. Datorită concentrațiilor mari de CaCO₃, el capturează o parte a radiațiilor, furnizând condiții ideale pentru viață.

La acel timp, radiațiile solare au fost cu 25-30% mai reduse decât în prezent. Cu aproximativ 3,5 miliarde de ani în urmă *cianobacteriile* – bacterii microscopice primitive - au fost capabile să colonizeze mările, unde câțiva reprezentanți încă mai există. Cianobacteriile, la fel ca plantele superioare, sunt capabile să realizeze fenomenul de *fotosinteză*, folosind energia luminii solare pentru a combina dioxidul de carbon și apa și pentru a produce *carbohidrați* (numiți uzual zaharuri). Un exemplu simplu este formarea glucozei conform ecuației:



Fotosinteza nu doar reduce concentrația de CO₂ din atmosferă, ci și crește cantitatea de oxigen. Conform oamenilor de știință, “în prezent planeta noastră este supusă celei mai mari poluări, iar fotosinteza este singura care poate înfrunța parțial acest fenomen”. Animalele au fost capabile să evolueze, datorită oxigenului de pe planetă pe care l-au putut respira. Mai recent, în perioada epocii dinozaurilor (aproximativ 100 de milioane de ani în urmă), concentrația de CO₂ a fost semnificativ mai mare și drept consecință, media temperaturii a fost mai ridicată decât astăzi.

Dovezile științifice existente arată că în timpul ultimilor 200000 de ani – o clipă din punct de vedere geologic - temperatura medie a planetei noastre a variat considerabil. Câteva metode științifice de investigare retrospective ne ajută “să vedem în trecut”. Una dintre metode constă în studiul compoziției sedimentelor din adâncul oceanelor. Diferitele straturi ne dau informații despre numărul și natura microorganismelor existente în epocile geologice. Mai mult decât atât, alinierea particulelor magnetice a sedimentelor ne poate da o indicație precisă despre vârsta fiecărui strat¹¹.

Studiul carotelor de gheață din epoca glacială este de asemenea foarte important pentru a înțelege problemele referitoare la schimbarea climatică. Printre cele mai fructuoase investigații a fost proiectul rusesc de excavare la mare adâncime la stația de cercetare Vostok, în Antarctica. Interiorul acestor ghețari este format din zăpadă și gheață veche de aproximativ 160000 ani.

¹¹. Trebuie considerată înclinarea axei terestre și ușoara deplasare de dublu con în jurul centrului Pământului. Aceasta cauzează așa numita „migrație a polilor magnetici”. Din acest motiv, Polul Nord magnetic se deplasează ușor și nu se potrivește cu polul geografic. Aceasta cauzează variația câmpului magnetic în ere diferite.

Analiza izotopică a acestor probe ne dă informații asupra fracției de hidrogen prezent sub formă de deuteriu (^2H , izotopul greu al ^1H) în gheața de adâncime. Aceste valori ne permit să estimăm temperatura medie în timpul epocilor anterioare. Moleculele conținând ^1H sunt mai ușoare decât cele care conțin ^2H , evaporându-se mult mai ușor. Astfel, se găsește mai mult hidrogen și mai puțin deuteriu în vaporii de apă din atmosferă, comparativ cu suprafața apei. Precipitațiile sub formă de zăpadă și ploaie poartă vaporii condensați de apă pe pământ, schimbând astfel raportul $^2\text{H}/^1\text{H}$. Această valoare crește, de asemenea, cu creșterea temperaturii medii. Mai mult decât atât, se poate analiza compoziția chimică a bulelor mici de aer captate în gheață pentru a cuantifica concentrația de dioxid de carbon și a altor gaze atmosferice din timpul epocilor anterioare. Datele menționate anterior pot fi reprezentate grafic astfel: pe axa x timpul, pe prima axă y concentrația de dioxid de carbon din atmosferă, iar pe a doua axă y temperatura medie (Fig. 3.1). Din acest grafic se poate observa că atât concentrația de CO_2 cât și temperatura indică două modele paralele în intervalul 160000 ani în urmă până în prezent. Aceasta este o indicație clară că între cele două variabile există o corelație directă. O medie a temperaturii minime (cu 9°C mai mică decât media anilor 1950-1980, 15°C) a avut loc acum 20000 de ani, în timpul erei ghețarilor. Un maxim a fost întâlnit acum 130000 de ani, cu o valoare puțin mai mare de 16°C .

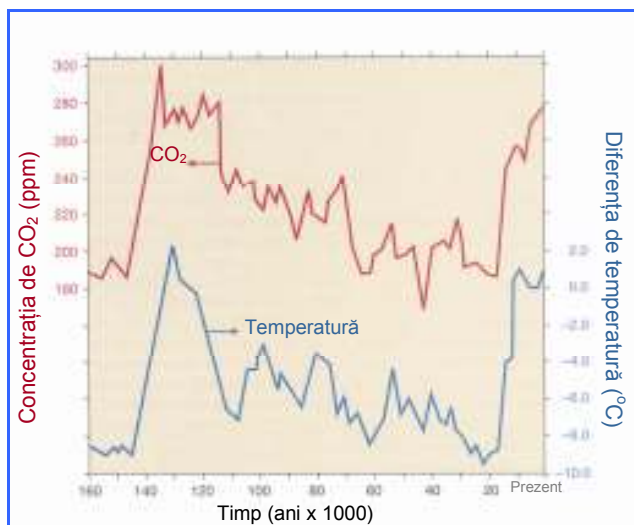


Figura 3.1 Variația concentrației de CO_2 versus variația temperaturii medii a Pământului, în ultimii 160000 ani (prezent: 2000). Valoarea 0 a temperaturii reprezintă media perioadei 1950-1980 (American Chemical Society, 2000)

capacitatea de reflexie a atmosferei, nivelul atmosferic al particulelor și evident concentrația gazelor de seră, precum dioxidul de carbon și metanul. Datorită complexității sale, nu putem identifica precis mecanismul conexiunii inverse pe care se bazează acest fenomen. Este dificil de aflat motivul pentru care într-un anumit moment temperatura crește sau scade, inversându-și astfel tendința. Un lucru se știe cu siguranță: Pământul pe care îl cunoaștem acum este foarte diferit față de cel cu 130000 de ani în urmă.

3.2 Modele de predicție computerizată

Rolul modelelor de predicție este acela de a pregăti scenarii sigure pentru prezent și viitor, bazate pe ceea ce s-a întâmplat în trecut, în legătură cu unul sau mai multe fenomene (modele predictive). Alt obiectiv al modelelor de predicție, după validarea acestora, este acela al testării

unei teorii. La prima vedere predicțiile par lucruri simple, dar nu este nici pe departe așa. Este foarte dificil chiar să ne imaginăm complexitatea unui model de predicție pentru schimbările globale ale climei terestre. Este indicat să începem cu lucruri mai simple, de exemplu previziunea vremii. *Aceasta nu se ghicește niciodată, nu-i așa?* Erorile sunt cu siguranță nedorite și veți vedea de ce. Veți vedea de asemenea câte variabile afectează clima atât la nivel local cât și global.

3.2.1 Complexitatea calculelor

Un model relativ simplu va fi folosit drept exemplu pentru a ilustra complexitatea predicției climei. Box 1 prezintă toate variabilele uzuale incluse în modelul pentru previziunea vremii (prognoza meteo) utilizat de un centru de prognoză a vremii. Aceste modele sunt foarte complicate, de aceea nu sunt întotdeauna sigure, chiar dacă astăzi se utilizează supercomputere capabile să folosească 3.0 Tflops¹² pe secundă.

Trebuie să înțelegem că descrierea tendințelor din prezent și viitor ale schimbării globale a climei, este o misiune mai solicitantă decât predicția vremii. Modelele de predicție a situațiilor posibile în următorii 50-100 ani trebuie să ia în considerare majoritatea datelor referitoare la trecut, utilizând ca date de intrare rezultatele metodelor retrospective de investigații, pe lângă multe alte date provenite din diferite surse. Câteodată, unele date nu sunt disponibile sau chiar dacă este posibil să colectăm acele date, este foarte dificil să înțelegem intercorelațiile și corelațiile dintre variabile și să le prezentăm printr-o ecuație matematică. Pe lângă parametrii folosiți pentru predicția vremii, trebuie considerați și alți parametri: insolația, activitatea vulcanilor, concentrația și activitatea (sinergismul) gazelor de seră, concentrația și activitatea particulelor atmosferice și nu în ultimul rând influența oamenilor.

Este într-adevăr greu de înțeles complexitatea acestor modele predictive. Lista variabilelor prezentate aici nu este nici pe departe completă, ea fiind folosită în scop explicativ, pentru ca cititorii să își formeze o idee despre factorii implicați.

Box 3.1. Variabilele pentru modelarea predicției vremii

<p>In scopul de a le oferi cititorilor o idee privind complexitatea modelelor utilizate pentru predicția vremii, vor fi prezentate variabilele de analiză folosite la centrul de predicție a vremii în regiunea italiană Emilia Romagna. Acest model este elaborat de un supercomputer de la CINECA (www.cineca.it):</p>	<p>Parametrii monitorizați la nivelul solului:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura (la 2 metri de la sol); ▪ Umiditatea relativă (la 2 metri de la sol); ▪ Presiune (cu referire la nivelul mediu al mării); ▪ Acoperirea cu nori (procente); ▪ Totalul precipitațiilor (adunate la nivelul solului în 6 ore); ▪ Acoperirea cu zăpadă (măsurată ca echivalent de apă); ▪ Vântul: direcție și viteză (la 10 metri de la sol); <p>Parametrii monitorizați la un singur nivel de presiune</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Turbionarea relativă: la nivelul de 250 hPa; aproximativ 10 km.
<p>Parametrii monitorizați la 7 nivele de precizie (de exemplu: 7 altitudini diferite) sunt:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura; ▪ Umiditatea specifică; ▪ Geopotențialul; ▪ Vânt: direcția și viteza pe orizontală ▪ Vânt: viteza pe verticală 	

3.2.2 Date de intrare pentru modele

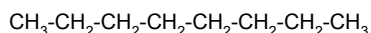
Datele de intrare ale modelelor pentru schimbarea globală a climei pot rezulta din combinarea diferitelor surse: ex. estimări bazate pe literatură sau date istorice, valori instrumentale atât din laborator (incluzând cele provenite din investigații retrospective Cap. 3.1) cât și din sateliți.

¹². Tflops: tetraflops, 1 Tflop este egal cu 10¹² operații matematice cu virgulă mobilă (inclusiv acele operații care implică numere fracționale)

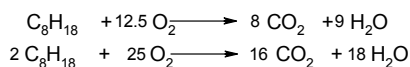
Un model simplu pentru astfel de estimări poate fi realizat luând în considerare un model simplificat pentru emisiile de CO₂ provenite de la autovehiculele din Italia (Box 3.2). Pentru a realiza un asemenea model trebuie cunoscut numărul autovehiculelor implicate, numărul de km parcurși (ex. numărul total de km pe an) și cum se calculează emisiile de CO₂: pe km sau pe cantitatea de combustibil folosit. Mai trebuie cunoscută de asemenea relația existentă între aceste variabile.

Box 3.2 O estimare a emisiilor anuale de dioxid de carbon eliberată în traficul din Italia

Benzina sau petrolul sunt un amestec de hidrocarburi ușoare (cu mai puțin de 12 atomi de carbon, de obicei exprimată ca C<12) dintre care octanul este reprezentantul majoritar. O aproximație acceptată se obține dacă considerăm că benzina este formată 100% din octan, care are următoarea formulă chimică:



Formula octanului se poate scrie mult mai convenabil C₈H₁₈ în calculele noastre. Se consideră că la majoritatea autovehiculelor moderne combustia are loc în motor și se reprezintă prin ecuația ideală:



Această reacție descrie cazul ideal în care tot oxigenul atmosferic se combină cu hidrogenul octanului pentru a forma apă și cu carbonul pentru a forma dioxid de carbon, fără a forma nici un alt compus secundar (ceea ce în realitate nu este așa).

Din datele de densitate ale octanului se știe că un litru de octan cântărește 692 g, care divizat cu masa moleculară a octanului (114) dă numărul de moli de octan prezenți într-un litru ca fiind 6,07. Reacția de ardere ideală produce 48,56 (6,07 x 8) moli de CO₂. Un mol de CO₂ cântărește 44 g, rezultă că o mașină care arde un litru de benzină (considerată 100% octan), în condiții ideale eliberează 2,137 grame de dioxid de carbon!

Se consideră că această mașină reprezintă media consumului de combustibil a tuturor autovehiculelor, utilizând 1 litru de combustibil pentru a putea parcurge 10 km, considerând toate situațiile de trafic posibile (oraș, autostradă etc.). Bazat pe situația din Italia, pentru a face un calcul simplu, se consideră totalul populației ca fiind 55 000 000 locuitori și ca o familie în medie este formată din 4 membri care au o mașină pe familie. În acest caz ar fi 13 750 000 mașini în Italia. Facem aproximația că o mașină circulă în medie 15 000 km pe an. Bazat pe toate presupunerile și calculele anterioare se poate concluziona că: în fiecare an, în Italia, autovehiculele sunt responsabile pentru eliberarea în atmosferă a 4,4 milioane de tone de CO₂.

Box 3.3 Un exemplu al analizei gazelor atmosferice din date din satelit (Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima Consiglio Nazionale delle Ricerche – ISAC-CNR)

Obiectivul proiectului GASTRAN 2 este studiul compoziției chimice a stratosferei cu ajutorul spectroscopiei de infraroșu (Cap. 3.4.2) utilizând MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding). Datele furnizate sunt folosite ca date de intrare pentru modelele computerizate în „transportul chimicalelor”, cu scopul de a studia modelul concentrație versus timp și a înțelege procesele chimice și modul de mișcare la nivel stratosferic.

MIPAS este un instrument proiectat și dezvoltat de European Space Agency (ESA) și este găzduit la bordul satelitelui ENVISAT (ENVIRONMENTAL SATELLITE), lansat pe 1 Martie 2002. Scopul științific al MIPAS este de a măsura distribuția verticală a concentrației gazelor de seră în stratosferă, la altitudini cuprinse între 8 și 70 Km.

Spectre de emisie permit măsurarea modului de distribuție a acestor gaze, care sunt fundamentale pentru chimia atmosferei de mijloc. Pe lângă alte specii de gaze importante, MIPAS va furniza raportul de amestecare în volume (VMR) de H₂O, O₃, HNO₃, CH₄ și N₂O. Aceste valori vor fi folosite ca date de intrare pentru modele, cu scopul de a studia procesele chimice heterogene rapide ce implică speciile testate și variațiile pe termen lung.

3.2.3 Tipurile de modele

Deoarece schimbarea globală a climei pe Pământ este o temă foarte complexă, experții folosesc adeseori modele simplificate, respectiv aleg modele bidimensionale pentru a descrie fenomene ce au loc în spațiul tridimensional. În cele ce urmează vor fi prezentate două exemple simple. Primul poate fi identificat ca „modelul de longitudine fixă”. În acest caz se consideră un

plan fix ce trece printr-o meridiană la o longitudine medie, singurele variabile sunt variația de altitudine (mișcare sus-jos) și variația de latitudine (mișcare nord-sud). Acest model a fost folosit de oamenii de știință pentru a înțelege cum sunt distribuite în stratul superior al atmosferei urmele de gaze (printre care sunt multe gaze de seră). O aplicație specifică este descrierea gazelor clorurate eliberate în atmosferă și interacțiunea lor cu ozonul stratosferic. Al doilea model simplificat este identificat ca „modelul de altitudine fixă”. În acest caz se consideră o suprafață sferică ce include toate punctele la o altitudine medie constantă, iar cele două dimensiuni variabile sunt schimbarea latitudinii (mișcare nord-sud) și schimbarea longitudinii (schimbare vest-est). Acest model este potrivit pentru studiile din stratosferă, unde mișcarea maselor de aer este omogenă la diferite altitudini. Din acest motiv este des folosit pentru studiul vânturilor. Modelele bidimensionale simplificate pot fi folosite cu greu pentru a descrie sau prezice fenomene din troposferă. Aici, condițiile se schimbă foarte repede în toate cele trei dimensiuni. Din acest motiv experții folosesc modelele tridimensionale mai complicate, care sunt încă supuse îmbunătățirii și validării. Câteva dintre aceste modele tratează oceanele și atmosfera ca sisteme formate din mai multe straturi în continuă circulație. Atmosfera este privită ca un sistem de zece straturi (sau mai multe) unde toate secțiunile suprapuse interacționează. Suprafața pământului este divizată în 100000 celule. Aceste modele nu sunt potrivite pentru predicții sigure ale schimbării climatice la nivel local, dar ele dau indicații bune privind viitoarele tendințe la nivel global. Utilizând astfel de modele pentru simulare, oamenii de știință au putut prezice creșterea concentrației de CO₂ în atmosferă cu 25% și a temperaturii medii cu 0,5-0,6°C în ultimul secol. Aceste rezultate sunt în concordanță cu datele experimentale.

3.3 Echilibrul energetic al Terei

Așa cum am discutat în capitolul 1.2, Soarele este principala sursă de energie a planetei noastre. În acest subcapitol va fi studiat echilibrul energetic al Pământului (Fig. 3.2; Tabel 3.1). Energia și materia sunt într-un schimb continuu, iar această schimb poate fi schematizat într-un model „coupled Earth System Model (ESM)” (Fig. 3.2 B). Oamenii de știință au dovedit că fenomenul de încălzire globală există și că se datorează în principal efectului de seră, datorită concentrației ridicate a gazelor cu efect de seră. O absorbție majoră a energiei de către atmosferă duce la creșterea temperaturii medii și este determinată de o instabilitate a echilibrului energetic. Jumătate din energia solară care ajunge pe glob este reflectată sau absorbită de atmosferă. Razele de energie înaltă sunt oprite în ionosferă și radiațiile ultraviolete (UV) sunt în mare parte absorbite de oxigen și ozon (Cap. 4). Planeta se încălzește din moment ce absoarbe o parte a radiațiilor care ajung pe suprafața acesteia. (Fig. 3.2 A; Tabel 3.1). O parte a energiei absorbite este emisă înapoi în spațiu sub formă de radiații infraroșii (IR). În stare staționară, aproximativ 80% din energia radiată de suprafața terestră este din nou absorbită în atmosferă. O parte din această energie este reemisă către glob (efect de seră), iar partea care rămâne este emisă în spațiu și este pierdută definitiv. Rezultatul unui astfel de echilibru dinamic este temperatura medie a Pământului de 15°C, chiar dacă globul nostru este situat în spațiul cosmic unde temperatura medie este de -270°C. Efectul de seră permite atingerea unor temperaturi care pot susține viața, dar dacă o cantitate mare de energie este reținută în mod continuu de atmosferă (și apoi redirecționată spre Pământ) se creează un dezechilibru și temperatura medie are tendința să crească.

Mulți dintre noi au simțit efectul de seră, la scară redusă. De exemplu, acest efect îl întâlnim atunci când lăsam mașina expusă la radiațiile solare cu geamurile închise, în special în timpul lunilor de vară. Geamurile permit radiațiilor solare să pătrundă în interiorul mașinii. O parte a acestei energii este absorbită de interiorul mașinii care se încălzește, și apoi este eliberată parțial sub formă de radiații infraroșii. Radiațiile IR, având o lungime de undă mai mare decât radiațiile primite, dar totuși cu o energie mai mică, nu sunt capabile să treacă din nou prin sticlă. Astfel captate în interiorul mașinii, ele provoacă o creștere semnificativă a temperaturii. Acest

efect este identic cu cel pus în valoare de serele pentru plante. La nivel planetar, atmosfera se comportă similar cu geamul mașinii. Gazele prezente sunt transparente la radiațiile solare, dar câteva dintre ele, așa numitele *gaze cu efect de seră*, sunt capabile să absoarbă și să reflecte radiațiile IR, cauzând o creștere a temperaturii.

Tabel 3.1. Echilibrul radiațiilor solare

Radiațiile primite (γ , X, UV, IR)	specifice%	Tip%
Radiațiile reflectate și/sau difuzate spre spațiu de praful atmosferic	5	32% reflectată sau difuzată
Radiațiile reflectate și/sau difuzate spre spațiu de nori	21	
Radiațiile reflectate spre spațiu de suprafața terestră	6	68% absorbită
Absorbite de molecule (CO ₂ , H ₂ O, etc.), nori și praf	18	
Absorbite de suprafața terestră (soluri și mări)	50	
<i>Reflexia și absorbția totală</i>		100%
Radiațiile reflectate (IR)	specifice%	Tip%
Radiații IR emise de suprafața terestră	98	90% emisă de suprafața terestră și absorbită de atmosferă
Radiații IR emise de suprafața terestră către spațiu	8	
Radiații IR reemise de atmosferă	137*	77% absorbită de suprafața terestră după ce a fost reemisă de atmosferă
Radiații IR reemise de atmosferă către spațiu	60	
Radiația netă reemisă de suprafața terestră	21	68% reemise
Radiația netă reemisă de atmosferă	47	

*: procentaj mai mare de 100% indică o radiație care crește în comparație cu valoarea primită, datorită proceselor de absorbției și reemisie (Cap. 3.4.2).

Printre gazele cu efect de seră se găsesc molecule ca dioxid de carbon, vapori de apă, metan și altele. Lungimile de undă a radiației maxime absorbite pentru câteva gaze sunt:

- H₂O: 1-4 μm , 5-7 μm , > 12 μm ;
- CO₂: 2-3 μm , 4-5 μm , > 13 μm ;
- CH₄: 3-4 μm , 7-8 μm ;
- O₂: < 0,3 μm (Spectru UV);
- O₃: < 0,3 μm (Spectru UV), 8-10 μm .

Datorită concentrației atmosferice relativ înalte, contribuția majoră la efectul de încălzire este datorată CO₂ (aproximativ 50%). CO₂ nu poate fi considerat un compus toxic sau dăunător, din contră este necesar pentru generarea vieții și este baza pentru *producția primară* în lanțul trofic (producția de zaharuri și biomasă prin intermediul fotosintezei). Dioxidul de carbon devine dăunător la concentrații de peste 5000 ppm¹³, deoarece este un gaz care nu este necesar pentru respirația umană (ex. ar scădea concentrația efectivă de oxigen disponibilă în plămâni noștri). Astfel, chiar dacă CO₂ are un efect benign asupra vieții, o concentrație crescută din acest gaz nu implică efecte benefice suplimentare.

Poate părea puțin ironic, dar pericolul pentru planeta noastră rezultă din aceleași proprietăți care fac acest gaz atât de important pentru viață: capacitatea de absorbție a căldurii sub forma radiațiilor IR. În 1896, chimistul suedez Svante Arrhenius (1859-1927), a estimat că o dublare a concentrației de dioxid de carbon în atmosferă poate duce la creșterea temperaturii medii cu 5-6°C la suprafața Pământului.

Acestea au fost vremurile Revoluției Industriale și Arrhenius, a prezentat descoperirile sale într-un jurnal, raportând că omenirea a ars cărbunii în aer. Din ce în ce mai mult combustibil, îndeosebi cărbune, a fost necesar pentru a face ca mașinăriile să funcționeze mai repede. Producția a fost de asemenea crescută prin apariția de noi fabrici. Arderea extensivă de combustibil fosil a dus la o creștere continuă a concentrației de CO₂ în aer.

¹³. părți per milion, reprezintă o unitate de măsură a concentrației și nu este inclusă în Sistemul Internațional (SI) al unităților de măsură. În practicile uzuale este folosit din conveniență: de exemplu 1ppm CO₂ este egal cu 1 cm³ per 1 m³ de aer

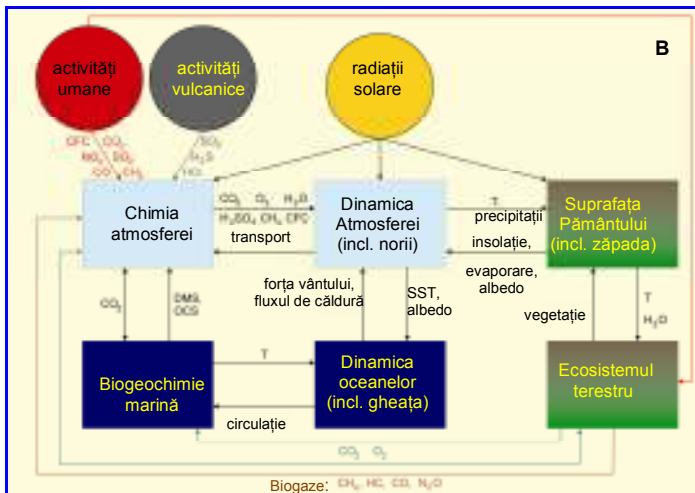
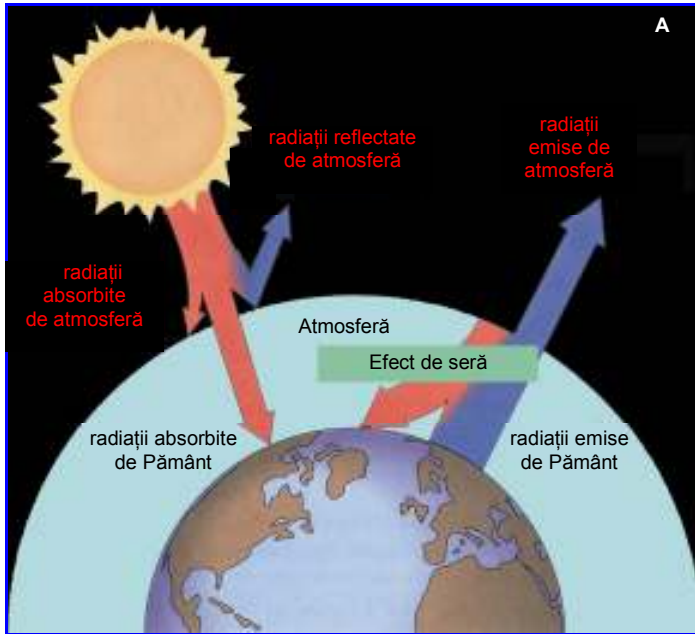


Figura 3.2. Schimburi între diferitele componente ale Pământului. A: echilibrul radiațiilor solare (American Chemical Society, 2000, B: coupled Earth System Model (National Centre for Atmospheric Research, USA; 1990) T: temperatura, DMS: Dimetilsulfoxid, OCS: sulfură de carbonil, SST: temperatura la suprafața mării. Celelalte abrevieri sunt notate în text

Pentru a ne da seama de implicațiile viitoare ale efectului de seră, în condițiile încălzirii globale și a fenomenelor asemănătoare, un factor cheie este să înțelegem dacă și cum creșterea concentrației gazelor de seră în aer (în special CO₂) duce la o creștere a temperaturii medii. Trebuie să înțelegem toate variabilele implicate și corelațiile dintre aceste variabile, cu scopul de a aplica în mod corect modelele și pentru a găsi soluții. Astăzi avem evidențe sigure că concentrația de CO₂ a crescut cu aproximativ 25% în ultimii 100 de ani. Cele mai extinse investigații în acest scop au început la observatorul din Mauna Loa (Hawaii) în 1958. Această stație de cercetare, administrată de Centrul Național de Cercetare Atmosferică (National Center for Atmospheric Research, USA; www.ncar.ucar.edu), încă colectează date cu privire la diverși factori ce afectează schimbarea climatică. Figura 3.3 prezintă date privitoare la schimbările (A) în concentrația de CO₂ între 1958 și 2003, (B) metan (alt gaz de seră) între 1990 și 2002. Datele referitoare la concentrația de CO₂ (1979-2003) colectate de rețeaua națională din Italia pentru monitorizarea gazelor cu

efect de seră, Green-Net (www.green-net.it) sunt ilustrate în figura 3.3 (C).

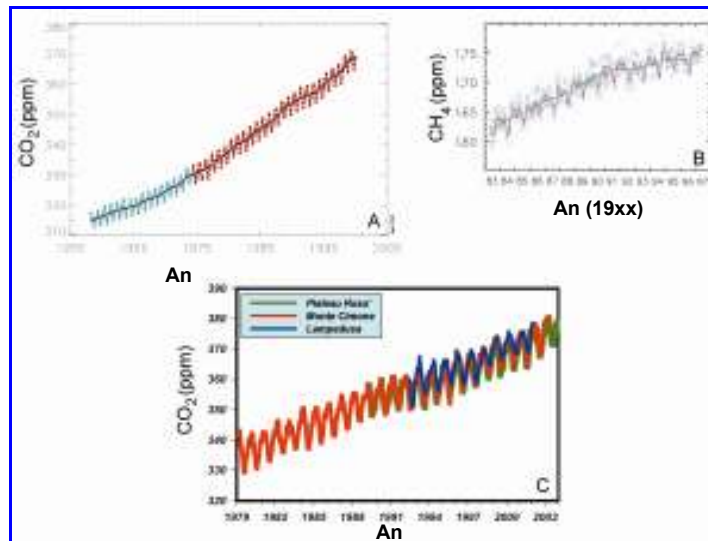


Figura 3.3. Graficul concentrației de dioxid de carbon între 1958 și 2003 (A), al concentrației de metan între 1990 și 2002 (B) la Mauna Loa, Hawaii, USA (NOAA, USA, 1990) și al concentrației de dioxid de carbon monitorizată la trei stații italiene între 1979-2003(C) (Green-Net, Italy)

În ciuda fluctuațiilor anuale, datele de la NCAR prezintă clar o creștere a concentrației de CO₂ de la aproximativ 315 ppm în 1958 la 370 ppm în 2003. Datele colectate la Mauna Loa sunt în corelație cu acelea colectate de Green-Net. Câteva modele computerizate au prezis că concentrația de CO₂ va crește din ce în ce mai rapid în viitor.

Administrația Națională Oceanică și Atmosferică (NOAA, USA; www.noaa.gov) a raportat că temperatura medie în câteva zone de pe glob a crescut cu 5°C în perioada 1950-1999 (Fig. 3.4). Câteva estimări indică faptul că temperatura medie a planetei noastre a crescut cu 0,6°C din 1880. În pofida acestor date, nu suntem 100% siguri că încălzirea este datorată concentrației însemnate de CO₂ și a altor gaze de seră de origine antropică.

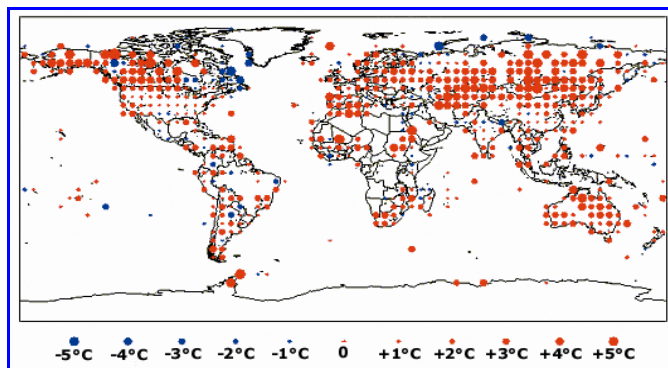


Figura 3.4. Variația temperaturii medii în diferite zone de pe glob între 1950 și 1999 (NOAA, USA).

Totuși, există dovezi experimentale care susțin că încălzirea din ultimii ani este parțial cauzată de astfel de gaze. Astfel, Arrhenius a supraestimat că temperatura a crescut datorită dublării concentrației de CO₂. Modelele actuale sugerează că o dublare a concentrației de CO₂ duce la o creștere a temperaturii medii a suprafeței Pământului cu 1.0-3.5°C. Dacă această încălzire va avea loc sau nu, depinde de posibilele acțiuni ale umanității din viitorul apropiat.

Știința, și anume contribuția la capacitatea de înțelegere a mecanismelor de absorbție a radiațiilor infraroșii de gazele cu efect de seră, ne va ajuta să găsim soluții adecvate la această amenințare (substituție, limitarea emisiilor etc.). Acesta este rolul socio-politic pozitiv al științei.

3.4 Efectul de seră depinde de structura moleculară a gazelor

De ce dioxidul de carbon (CO_2), vaporii de apă (H_2O) și metanul (CH_4) sunt gaze cu efect de seră, în timp ce principalele două componente ale aerului, azotul (N_2) și oxigenul (O_2) nu produc efectul de seră? Răspunsul este dat de structura tridimensională a acestor molecule (Fig. 3.5).

3.4.1 Structura tridimensională a moleculelor

Structura Lewis a moleculelor se bazează pe așa numita „regulă a octetului”. Aceasta prevede că o moleculă este stabilă atunci când toți atomii săi (cu excepția hidrogenului) tind să își realizeze o configurație de maximum opt electroni pe ultimul strat, atât prin perechi de electroni de valență cât și prin perechi de electroni neparticipanți. În cazul moleculelor biatomice (ex. O_2 și N_2), structura Lewis este identică cu structura tridimensională a moleculei, care nu poate fi decât liniară (Fig. 3.5). În cazul moleculelor cu trei sau mai mulți atomi sunt posibile variații ale geometriei spațiale, iar forma poate fi prezisă pe baza structurii Lewis. Electronii de pe stratul exterior pot fi implicați în formarea legăturilor simple (Cl_2), duble (O_2) sau triple (N_2). Factorul cheie care stabilește forma tridimensională a moleculelor este *repulsia* dintre perechile de electroni, atât a celor de valență cât și a celor neparticipanți, datorată încărcării negative. Din acest motiv, perechile de electroni se vor dispune una față de cealaltă la distanța maximă posibilă, în funcție de lungimile legăturilor, obținând astfel energia potențială (de repulsie) minimă posibilă.

Conceptul de repulsie în combinație cu structurile Lewis, poate fi aplicat într-o simplă procedură pragmatică pentru prezicerea structurii tridimensionale a unei molecule. Vom descrie această abordare având ca exemplu metanul (CH_4). În primul rând este necesară cunoașterea numărului de electroni de pe stratul exterior al fiecărui atom. Carbonul (C, număr atomic 6, Grupa IV A a tabelului periodic) are patru electroni pe stratul exterior, lipsindu-i astfel încă patru electroni pentru a completa octetul. Acești electroni adiționali derivă din patru atomi de hidrogen, conținând fiecare câte un electron (H, număr atomic 1, Grupa I A).

Al doilea pas implică desenarea structurii Lewis a CH_4 , singura combinație posibilă fiind cu atomul de carbon în centru, înconjurat de patru atomi de hidrogen legați prin legături simple (patru perechi separate de electroni; Fig. 3.5). În scopul reducerii energiei potențiale, între cele patru perechi de electroni (toate perechi de electroni de valență, în acest exemplu) care sunt legate de patru atomi de hidrogen, se impune formarea unei structuri tetraedrice. Figura tridimensională ce satisface aceste cerințe ilustrează un tetraedru, un tip de piramidă triunghiulară cu atomul de carbon în interior, în poziție centrală și cei patru atomi de hidrogen în colțuri (Fig. 3.5). Unghiurile fiecărei legături H-C-H sunt de 109.5° . O astfel de structură a fost demonstrată experimental și este comună multor molecule prezente în natură și care conțin carbon.

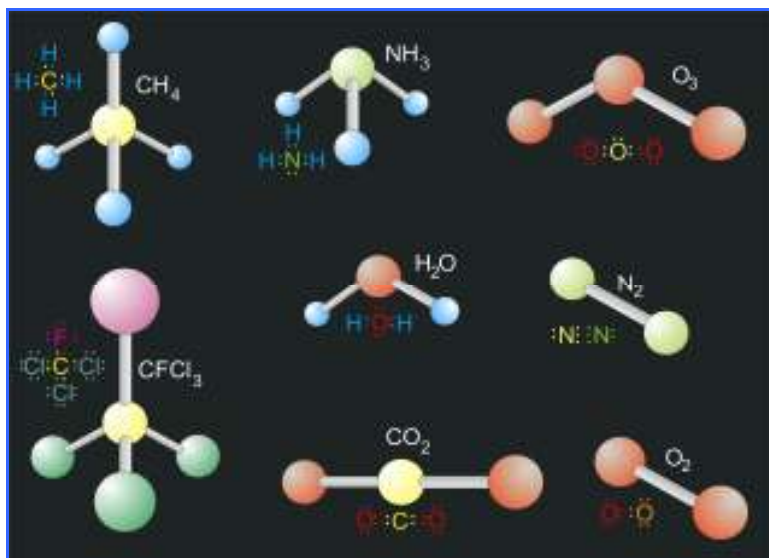


Figura 3.5. Structura tridimensională și formula Lewis a anumitor gaze cu efect de seră și a altor molecule citate în text. Culoarea și dimensiunile atomilor sunt pur indicative: electronii au aceeași culoare cu atomii din care derivă.

Aceeași procedură poate fi folosită pentru studierea moleculei de trichlorfluorometan (CFCI₃), un gaz cu efect de seră aparținând grupului clorfluorcarbonaților (CFC), substanțe foarte periculoase pentru stratul de ozon (Cap. 4). Folosind aceeași metodă, observăm că atomii de fluor (F) și clor (Cl) au șapte electroni externi, aparținând grupei halogenilor (Grupa a VII-a A). Dacă fiecare atom al acestor halogeni împarte un electron cu carbonul din centrul structurii Lewis, regula octetului este îndeplinită. Carbonul va fi înconjurat de patru perechi de electroni (octet), în timp ce fluorul și clorul vor împărtăși o pereche de electroni fiecare, trei perechi rămânând libere (octet). În cazul CFCI₃, tetraedrul nu este perfect, deoarece legăturile C-Cl și C-F au lungimi diferite (Fig. 3.5).

În unele molecule, atomul central (structura Lewis) poate avea unele perechi de electroni neparticipante. În acest caz, energia de respingere este mai mare decât a electronilor din legătură, deoarece perechea de electroni neparticipantă „ocupă mai mult spațiu”. De exemplu, în cazul amoniacului (NH₃; alt gaz cu efect de seră) molecula nu este plană, azotul fiind în centrul unui triunghi și cei trei atomi de hidrogen la colțuri. Perechea liberă de electroni a azotului împinge perechile de electroni de valență sub planul azotului, împreună cu cei trei atomi de hidrogen legați, molecula putând fi astfel considerată un tetraedru, cu un atom lipsă din vârful unui colț ocupat de o pereche de electroni neparticipantă. Repulsia puternică a acestora conduce la micșorarea unghiului legăturilor H-N-H (107.5°) în comparație cu unghiul moleculei de metan. Astfel, molecula de amoniac este o piramidă triunghiulară, cu atomul de azot în vârful piramidei și atomii de hidrogen în cele trei colțuri ale bazei acesteia (Fig. 3.5). Structurile Lewis utilizează atomii în descrierea structurii moleculei, perechile neparticipante de electroni nefiind incluse în structură, chiar dacă acestea ajută în determinarea structurii!

Același fenomen se verifică în cazul moleculei de apă (H₂O), în care cei doi atomi de hidrogen împart fiecare sigurul lor electron cu oxigenul, care are șase electroni externi (Grupa a VI-a A), în scopul formării unei configurații stabile de octet. Și această moleculă poate fi considerată un tetraedru, cu oxigenul în centru și două colțuri cu atomi lipsă, în locul acestora găsimu-se două perechi de electroni neparticipantă. Forța de repulsie este mai mare decât aceea a singurei perechi de electroni din molecula de amoniac, molecula de apă având astfel o formă de „V”, cu unghiul legăturii H-O-H egal cu 104.5° (Fig. 3.5). Observați cum atomii sunt folosiți în descrierea structurii moleculei.

În cazul moleculei de dioxid de carbon (CO_2) situația este puțin diferită. Această moleculă conține un atom de carbon cu patru electroni de valență și doi atomi de oxigen, fiecare cu câte șase electroni de valență. Distribuirea celor două perechi de electroni între atomul de carbon și fiecare dintre cei doi atomi de oxigen conduce la formarea a două legături duble. Deoarece carbonul, în acest caz, nu are perechi de electroni neparticipanți, molecula este plană și liniară cu carbonul în mijlocul celor doi atomi de oxigen (Fig. 3.5).

Până acum am discutat despre legături covalente, în care fiecare atom participă cu unul (sau doi) electroni la formarea legăturilor cu alți atomi. Cazul ozonului (alt gaz cu efect de seră) este însă diferit de cele tratate până acum. Oxigenul central al moleculei de ozon formează o singură legătură coordinativă cu un oxigen lateral (în structura Lewis a O_3 din Fig. 3.5 este atomul din stânga), și o legătură dublă covalentă cu alt oxigen lateral (atomul din dreapta în Fig. 3.5). În legăturile coordinative, doar un atom pune în comun cei doi electroni necesari formării legăturii, iar celălalt doar acceptă perechea oferită. În acest mod, regula octetului este îndeplinită pentru toți cei trei atomi de oxigen. Datorită perechii de electroni neparticipanți a oxigenului central, molecula de ozon are formă de „V”, similară moleculei de apă, cu unghiul legăturii O-O-O de 117° .

3.4.2 Interacțiunile între radiațiile infraroșii și molecule

Acum, că avem o idee clară a modului de identificare a structurii tridimensionale a moleculelor, putem examina modul de interacțiune a gazelor cu efect de seră cu radiațiile infraroșii.

Radiația electromagnetică are caracteristici ondulatorii și corpusculare. Orice undă electromagnetică este formată dintr-un vector electric și unul magnetic, perpendiculari între ei și pe direcția de propagare. Radiația electromagnetică este caracterizată prin frecvență (ν , măsurată în s^{-1}), lungime de undă (λ , măsurată în unități de lungime) și alte proprietăți ale câmpurilor electrice și magnetice. O astfel de radiație este caracterizată de o cantitate de energie (E , în general măsurată în Jouli), corelată cu frecvența sa prin ecuația $E=h\nu$, unde h reprezintă constanta lui Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ Jouli \times s). Deoarece lungimea de undă este invers proporțională cu frecvența, cele două variabile fiind corelate prin ecuația $\nu=c\lambda^{-1}$ (unde c reprezintă viteza luminii, $c \approx 3 \times 10^8$ m \times s^{-1}), radiația cu lungimea de undă mai mare are o energie mai joasă și viceversa. Din punct de vedere corpuscular, radiația electromagnetică este asociată cu particule numite *fotoni*, purtătoare de forță electromagnetică. Acestea prezintă dualism undă-corpusul. Fotonii de energii diferite cuprind întregul spectru electromagnetic precum, razele X, lumina vizibilă, undele radio, etc. Fotonii au masa nulă și se mișcă în vid cu viteza luminii.

Teoria atomică consideră materia formată din grupuri organizate de atomi și molecule, la rândul lor constituiți din nuclee încărcate pozitiv (datorită prezenței protonilor) și electroni încărcăți negativ ce se rotesc în jurul lor. Electronii se găsesc în orbitali, care reprezintă zona din jurul nucleului în care există probabilitatea maximă de a găsi electroni. De fapt, fiecare orbital este asociat unui nivel de energie, electronii ocupând orbitalii după anumite reguli bine definite. În 1925, fizicianul Wolfgang Pauli (Viena, 1900 – Zurich, 1958) enunța principiul său denumit „Principiul de excluziune al lui Pauli”. Pe scurt, această regulă stabilește că aranjarea electronilor într-un atom este guvernată de patru numere cuantice: n (numărul cuantic principal), l (numărul cuantic azimutal sau secundar) m (numărul cuantic magnetic) și s (numărul cuantic de spin) și orice combinație a acestor numere indică o anumită stare a electronului. Într-un atom nu poate exista decât un singur electron caracterizat de același grup de patru numere cuantice n , l , m și s . Un orbital atomic poate fi ocupat cu maxim doi electroni ce trebuie să difere cel puțin prin numărul de spin, s , care poate lua valorile $\pm 1/2$, funcție de mișcarea de rotație a electronului în jurul axei sale. Pentru fiecare stare cuantică, orbitalul corespunzător este asociat cu un nivel de energie.

Configurația electronică asociată cu cel mai mic nivel de energie se numește stare fundamentală de energie. În acest caz toți electronii sunt localizați în orbitalii cu nivelul minim de energie, în acord cu principiul lui Pauli. Starea fundamentală definește toate proprietățile fizico-chimice ale unui element, inclusiv proprietățile structurale și cele legate de reactivitatea sa chimică. Aceste reguli discutate mai sus pot fi aplicate și moleculelor, indiferent de complexitatea lor, de la cele simple biatomice, de tipul hidrogenului și oxigenului molecular, la macromolecule ca ADN. Diferența constă în complexitatea orbitalilor moleculari. Așa cum am menționat anterior, interacțiunea între radiația electromagnetică și materie se realizează prin intermediul fotonilor. Un atom sau o moleculă pot absorbi numai fotoni care transportă o anumită cantitate de energie, astfel configurația de electroni poate atinge o nouă aranjare, corespunzătoare unui nou nivel de energie permis pentru acea moleculă (salt cuantic). Nivelele de energie sunt discontinue, astfel numai unele salturi cuantice pentru o moleculă specifică sunt permise, în acord cu structura și configurația sa electronică. Starea moleculară de „excitare” se obține atunci când un electron din învelișul exterior poate „sări” la un orbital asociat cu un nivel energetic superior. Razele X-, Y- și UV au suficientă energie, putând chiar distruge legăturile covalente (ex. cazul formării O_2 din O_3 datorită absorbției UV-B și UV-C). Lumina vizibilă poate excita unele molecule, dar nu poate rupe legăturile. Razele IR nu produc o excitație efectivă a moleculei, dar pot cauza vibrația legăturilor moleculare (Fig. 3.6).

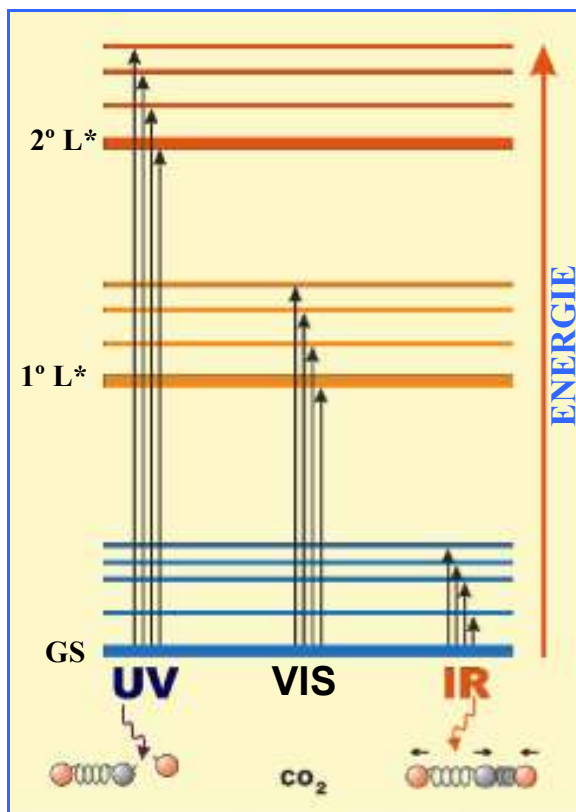


Figura 3.6. Nivele energetice, salturi cuantice și efecte ale interacțiunii dintre radiațiile electromagnetice și molecule (dioxidul de carbon este folosit ca exemplu).

L*: nivel de excitație. GS: stare fundamentală

Moleculele excitate, pe lângă surplusul de energie, indică proprietăți fizico-chimice specifice (unghiurile și lungimea legăturilor, potențial redox, etc.) care pot fi mult diferite față de proprietățile lor din starea fundamentală.

În consecință, reactivitatea moleculelor poate fi semnificativ modificată. După absorbirea radiației transportate de fotoni, o moleculă tinde să revină rapid la un nivel de energie inferior.

Astfel, procesele de „relaxare” permit unei molecule să revină la nivelul său minim de energie permis. Relaxarea se poate realiza în diferite moduri. Procesul poate readuce pur și simplu o moleculă la starea sa fundamentală sau poate conduce la formarea unor noi molecule, prin interacțiunile dintre aceste molecule excitate și/sau reacțiile cu alți atomi/molecule prezente în sistem. Când o moleculă revine pur și simplu la starea sa fundamentală nu suferă transformări chimice, surplusul de energie disipându-se în două moduri diferite: prin procese cu emiterie și fără emiterie de radiație. În primul caz, energia cinetică a moleculelor de obicei crește și cauzează „ciocniri” între molecule, ducând la încălzirea totală a sistemului prin cedarea energiei. În procesele în care se formează noi molecule, surplusul de energie este folosit pentru crearea de noi legături chimice.

Când molecula disipează surplusul de energie, de obicei emite radiații la lungimi de undă mai mari. De exemplu, absorbția unui foton poate determina „saltul” unui electron la un orbital cu energie mai mare, fără a trece prin diferite nivele energetice intermediare ale moleculei. Revenirea la starea fundamentală se realizează prin trecerea electronului prin toate nivelele energetice intermediare și prin emiterea de fotoni cu energie egală cu diferența dintre două nivele succesive. Astfel, este posibil ca o moleculă să poată absorbi energie la o anumită lungime de undă și să realizeze un „salt cuantic”, dar la revenirea la starea sa fundamentală, energia este emisă sub forma a două sau mai multe grupuri de energie mai joasă și lungimi de undă mai mari. Absorbția unei radiații este un fenomen posibil. Alți factori determină dacă și cum o moleculă va absorbi o radiație incidentă care este în mod potențial absorbabilă.

Radiațiile infraroșii au energie mică comparativ cu cele ultraviolete, insuficientă pentru ruperea legăturilor covalente. Radiațiile IR pot cauza salturi cuantice ce pot corespunde, în baza lungimii lor de undă, vibrației unei legături specifice dintr-o moleculă. Aceste molecule pot fi identificate sau caracterizate pe baza lungimilor de undă IR absorbite, așa numitul *spectru infraroșu* al moleculei (Fig. 3.7).

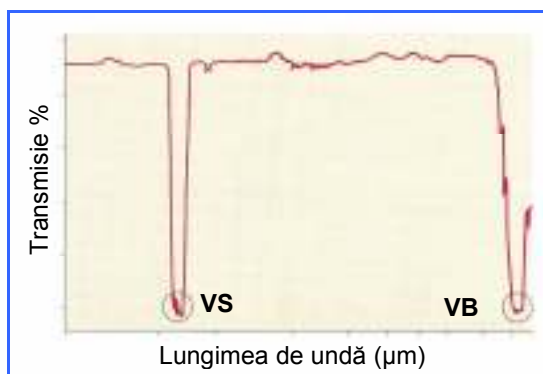


Figura 3.7. Spetru infraroșu al dioxidului de carbon. Picurile de absorbție (minime de transmisie) corespunzătoare vibrațiilor de alungire „tip 2” (VS; vezi text) și deformare (VB) ale moleculei

Utilizăm încă o dată dioxidul de carbon ca și exemplu. Cele două legături duble covalente C=O sunt puțin „elastice”. Ele nu trebuie considerate ca și bare rigide ce leagă atomii, ci mai mult ca spirale. Ele sunt capabile de alungire, comprimare și deformare, permițând vibrații ca răspuns la absorbția de energie. Două tipuri de vibrații apar prin absorbția IR: *vibrații de alungire* și *vibrații de deformare*. La rândul lor, vibrațiile de alungire sunt împărțite în două subtipuri. În primul caz, pentru CO₂, atomul de carbon rămâne fix, în timp ce cei doi atomi de oxigen se

îndepărtează și se apropie simultan de carbon, deplasându-se în direcții opuse și în linie dreaptă (caz numit „tip 1”, Fig. 3.8 A).

În al doilea caz, carbonul și unul dintre atomii de oxigen se apropie, în timp ce cel de-al doilea atom de oxigen se îndepărtează și viceversa, întotdeauna mișcându-se în linie dreaptă (caz numit „tip 2”, Fig. 3.8 B). Vibrațiile de deformare ale atomilor, spre deosebire de vibrațiile de alungire, nu se deplasează de-a lungul unei axe drepte, deoarece atomii se pot deplasa deasupra și dedesubtul planului axei. Există două subtipuri similare de vibrații de deformare: ex. în cazul CO₂, cei doi atomi de oxigen oscilează deasupra și dedesubtul planului, mișcându-se în aceeași direcție perpendiculară pe axă (Fig. 3.8 C), în timp ce în al doilea caz direcția este oblică (Fig. 3.8 D).

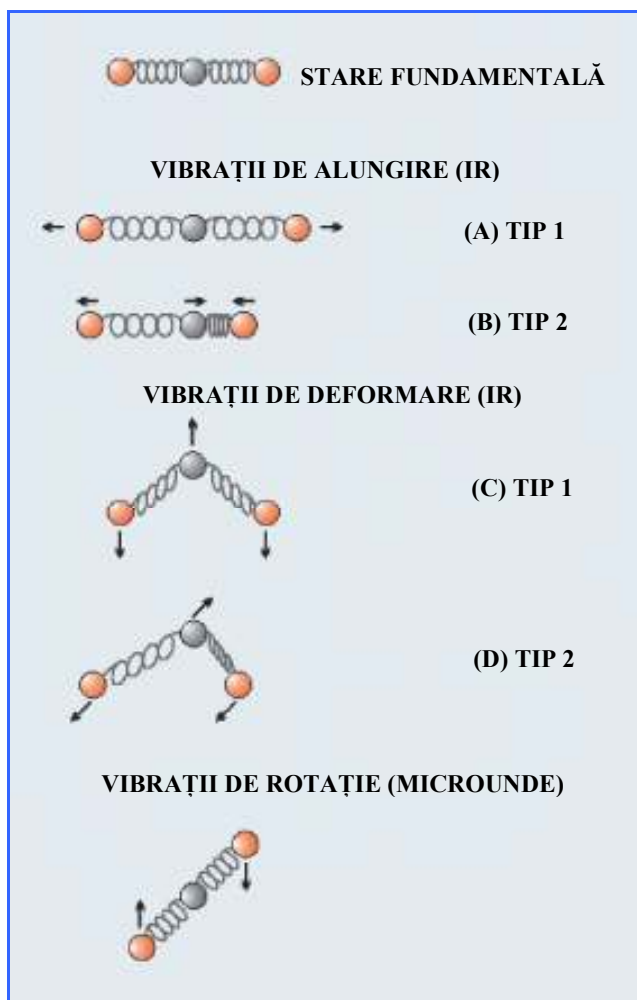


Figura 3.8. Interacțiunea moleculei de dioxid de carbon cu razele infraroșii (IR) și microunde

Similar cu ce se întâmplă într-o spirală, se consumă mai puțină energie pentru „deformarea” legăturilor decât pentru „alungirea” sau „comprimarea” lor. Energia consumată depinde de natura mișcării, de „rigiditatea”, de alungirea legăturilor și de masa atomilor în mișcare. Astfel, sunt necesare energii și lungimi de undă IR diferite: vibrațiile de deformare IR sunt induse de absorbția razelor IR cu $\lambda=15000 \mu\text{m}$ (energie joasă), în timp ce pentru vibrațiile de alungire IR sunt necesare raze cu $\lambda=4237 \mu\text{m}$, cu energie mai mare în comparație cu cele precedente (Fig. 3.7 și 3.8).

Un alt factor ce trebuie luat în considerare este schimbarea de distribuție de sarcini electrice (variația momentului de dipol) necesară moleculei pentru a absorbi radiații IR. În vederea ilustrării acestei idei, considerând ca exemplu CO_2 , atomii de oxigen tind să rețină electronii în mai mare măsură comparativ cu atomul de carbon, atomul de oxigen fiind mai *electronegativ* decât atomul de carbon. Astfel, atomul de carbon are o sarcină parțial pozitivă ($+2\delta$) și fiecare atom de oxigen are o sarcină parțial negativă ($-\delta$): $\text{O}^{-\delta}-\text{C}^{+2\delta}-\text{O}^{-\delta}$.

În molecula de CO_2 sunt permise numai două tipuri de vibrații de alungire.

În vibrațiile de tip 1, datorită simetriei moleculei, mișcarea celor doi atomi de oxigen este simetric opusă și variația momentului de dipol este zero

Spectrul de absorbție IR este specific unei molecule și poate fi considerat o „amprentă” a moleculei studiate. Acesta este detectat cu ajutorul unui *spectrometru IR*. Radiația emisă de un filament incandescent traversează proba depusă într-un recipient transparent cu grosime definită. Dacă radiațiile IR emise au lungimea de undă corectă (poate fi variată de către analist într-un anumit interval) se va induce un salt cuantic de energie în moleculele probei.

Absorbția și reemisia radiațiilor IR pot explica modul în care dioxidul de carbon contribuie la efectul de seră. Moleculele CO_2 absorb energia radiațiilor solare cu lungimi de undă specifice (directă și reflectată). Se înregistrează un salt cuantic la un nivel energetic superior asociat cu vibrația moleculei. Apoi molecula tinde spre starea fundamentală, emițând radiații IR cu lungimi

de undă mai lungi comparativ cu cele incidente. O parte dintre acestea se reîntorc spre suprafața terestră, fiind absorbite parțial și provocând creșterea temperaturii.

Dioxidul de carbon și vaporii de apă (H_2O absoarbe radiații IR cu $\lambda=2,5 \mu m$ și $6,5 \mu m$) sunt principalele gaze cu efect de seră, dar orice moleculă capabilă să absoarbă în IR este un potențial gaz cu efect de seră; de ex. metanul (CH_4), protoxidul de azot (N_2O), ozonul (O_3) și clorfluorcarburile (ex. $CFCI_3$). Din contră, moleculele de azot (N_2) și oxigen (O_2) nu sunt gaze cu efect de seră, deoarece pot vibra, sunt simetrice și neutre din punct de vedere electric, fiind formate din atomi identici și cu aceeași electronegativitate), vibrația lor nu induce variații ale momentului de dipol, deci nu absorb radiații IR.

Microundele ($\lambda=10^5 \mu m$) au o energie mult mai joasă în raport cu radiațiile UV și IR și nu permit nici rupura și nici vibrația legăturii, dar această energie este suficientă pentru a determina rotația moleculelor în interacțiunile cu lungimile de undă specifice (Fig. 3.8). În cuptoarele cu microunde obișnuite λ este stabilită în vederea creșterii vitezei de rotație a moleculelor de apă din mâncare. Rotirea rapidă a acestor molecule, una contra celeilalte determină fenomenul de fricțiune, care cauzează căldura ce coace alimentele. Simplificând, acesta este similar cu frecarea mâinilor în zilele friguroase de iarnă pentru a le încălzi. Practic, microundele „fierb” mâncarea în apa conținută de aceasta.

Interacțiunile dintre radiațiile electromagnetice și materie sunt importante în vederea menținerii condițiilor ideale pentru viața pe planeta noastră. Numai unele lungimi de undă specifice pot fi absorbite de către molecule. Aceste interacțiuni oferă diferite posibilități pentru analiza structurii atomilor și a moleculelor (ex. metode spectrometrice).

3.5 Dioxidul de carbon – principalul gaz cu efect de seră

În cartea intitulată *Tabelul Periodic*, Primo Levi (Torino, 1919 – Torino, 1987), chimist și scriitor italian, arestat în timpul celui de-al Doilea Război Mondial pentru că era membru al rezistenței antifasciste, a scris că dioxidul de carbon este una dintre principalele materii prime pentru organismele vii și unul dintre principalii produși ai descompunerii acestora; nu este o componentă principală a atmosferei, ci numai o urmă de reziduu nesemnificativ, de treizeci de ori mai puțin concentrat decât argonul. Dar toate organismele vii: plantele, animalele și oamenii, cu întreaga lor istorie milenară, cu opiniile lor diferite, noblețe și orgoliu, își au originea în această urmă de impuritate.

În această lucrare, Levi urmărește istoria unui atom de carbon, de la calcarul mineral ($CaCO_3$), pentru ca apoi să ajungă la o moleculă de CO_2 , apoi la o moleculă de glucoză ($C_6H_{12}O_6$) dintr-o frunză până la a deveni parte a creierului autorului însuși. Acest atom de carbon, care are deja o istorie milenară va continua să „trăiască” nelimitat.

Continuitatea materiei este bine sintetizată într-un concept comunicat în cartea *I-Ching* (denumită și *Cartea Schimbărilor*), scrisă în China acum aproximativ 3000 de ani: „Nimic nu se crează, nimic nu se distruge ... totul se transformă”. O teorie similară a fost enunțată de Heraclit (filozof grec din secolele VI-V îdC) care a introdus conceptul de *panta rei*; totul curge (se transformă). Am putea spune că astfel de teorii filozofice sunt corecte la un nivel atomic: atomii nu se schimbă, ei își transformă și își modifică statutul lor original prin diferiți compuși anorganici, organici și molecule pentru ca adesea să revină la forma lor inițială¹⁴.

Ciclul carbonului este un fascinant exemplu dintre nesfârșitele cicluri ale materiei (Fig. 3.9). În fiecare an, aproximativ 215 miliarde de tone de carbon sunt extrase din atmosferă sub formă de CO_2 .

¹⁴ Există puține excepții de tipul reacțiilor la nivel subatomic, fuziune și fisiune nucleară sau dezintegrare spontană a izotopilor radioactivi.

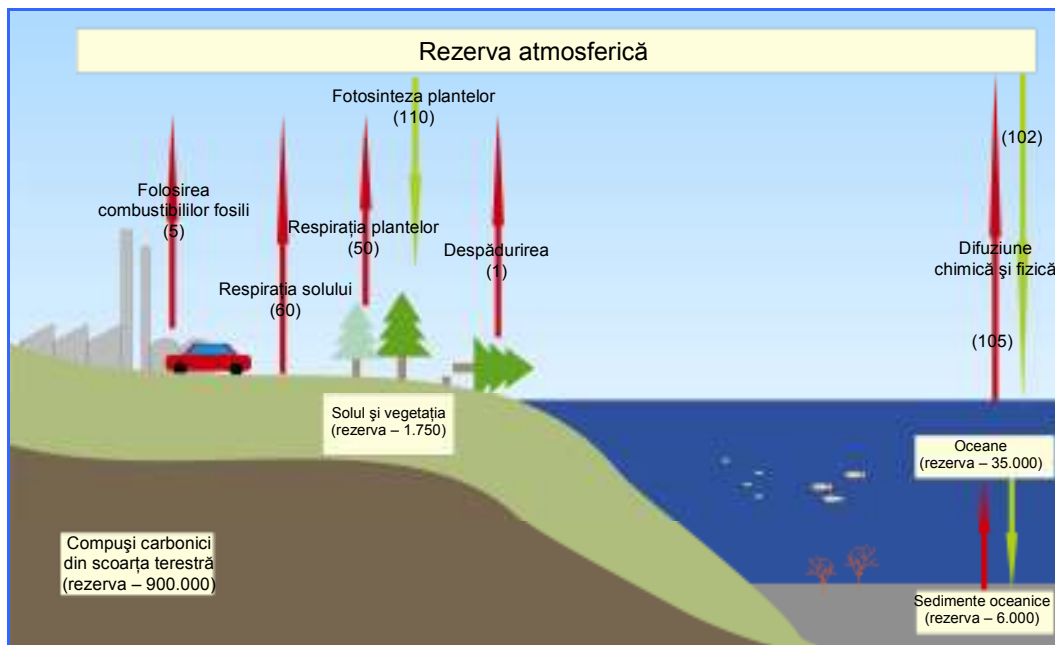


Figura 3.9. Schema simplificată a ciclului carbonului. Fluxurile sunt indicate în miliarde de tone de carbon. Pot exista mici diferențe față de datele raportate în text, deoarece acestea provin din surse diferite: Institutul pentru Aplicarea Calculului (Institute for the Application of Calculations) și Consiliul Național de Cercetare (Consiglio Nazionale delle Ricerche, CNR; Napoli, Italia).

Puțin mai mult de jumătate (110 miliarde de tone) din acest carbon este folosit în procesele de fotosinteză, devenind carbohidrați, care în cele din urmă sunt transformați în masă vegetală și ulterior animală. Cea mai mare parte din restul de CO_2 se dizolvă în oceane, unde se concentrează biologic în structura corailor și în cochiliile moluștelor, pentru ca apoi să contribuie la formarea altor minerale și roci din adâncurile mărilor și oceanelor. Astfel, suprafața terestră împreună cu oceanele și adâncurile lor reprezintă o foarte bogată sursă de CO_2 . Concentrarea acestei molecule în diferitele componente ale ecosferei este într-o stare staționară, sau echilibru dinamic, aceeași cantitate de CO_2 fiind extrasă și recuperată în diferite componente, păstrând astfel întreaga concentrație constantă.

O parte din dioxidul de carbon este eliberat înapoi în atmosferă. Plantele și animalele mor și biomaselor lor sunt descompuse de către microorganisme în CO_2 și alte molecule. Materia vie este de asemenea transformată în CO_2 , H_2O , molecule ale anabolismului (proteine, enzime, etc.) și rezervă de energie (hidrocarburi complexe, grăsimi, etc.). Animalele și plantele elimină CO_2 , carbonații din roci se descompun degajând în aer CO_2 datorită factorilor atmosferici (ex. ploii acide), iar emisiile vulcanilor conțin CO_2 . O parte din dioxidul de carbon atmosferic emis este apoi reabsorbit și ciclul continuă.

Dacă ar exista numai poluare de origine naturală pe planeta noastră, atunci mecanismele de feedback ar putea menține o stare de echilibru de durată. Oamenii, chiar dacă respiră, mănâncă, produc resturi metabolice, trăiesc și mor ca și animalele, nu au alte specii rivale și pot manipula mediul înconjurător natural fără a se supune regulilor geneticii și ecologiei populației animale. Din nefericire, această situație are un preț: odată cu obținerea unei dezvoltări sociale și economice de-a lungul ultimului secol, cu avantajele aduse de Revoluția Industrială, oamenii nu au arătat atenție suficientă mediului și au afectat echilibrul natural. Activitățile antropice de astăzi produc CO_2 la un nivel prea ridicat și procesele de feedback natural nu pot să atingă un

nou echilibru. Astfel, acest gaz continuă să fie acumulat în atmosferă, împreună cu alte gaze cu efect de seră generate ca rezultat al activităților umane.

Procesele de combustie rapidă pe scară largă consumă combustibili fosili într-o perioadă scurtă de timp, în comparație cu timpul necesar pentru acumularea energiei solare depozitată de milioane de ani în compuși de carbon.

Combustibilii sunt arși într-o atmosferă bogată în oxigen, astfel carbonul se combină cu oxigenul rezultând CO₂ și alți produși de combustie. Revoluția Industrială apărută în Europa la sfârșitul anilor 1800 s-a bazat pe cărbune, care a fost folosit pentru funcționarea motoarelor cu aburi în mine, fabrici, locomotive și vapoare. În timpurile noastre, cărbunele este încă folosit pe scară largă în multe părți ale planetei pentru generarea electricității. Descoperirea petrolului și a derivaților săi a permis răspândirea vehiculelor mici, mai precis a automobilelor. Revoluția Industrială a schimbat complet stilul de viață al oamenilor și a determinat creșterea nevoii noastre de energie.

Creșterea producției de energie și consumul combustibililor fosili au determinat o degajare rapidă a produșilor de combustie în atmosferă. CO₂ este majoritar între acești compuși și concentrația sa atmosferică s-a transformat din 290 ppm în 1860 în aproximativ 370 ppm în prezent. Rata creșterii concentrației este în urcare constantă, fiind acum de 1.5 ppm CO₂ pe an (Tabel 3.2). Anual, folosim o cantitate de combustibili fosili corespunzătoare unui conținut de carbon de cinci miliarde de tone. Potrivit estimărilor făcute de către American Chemical Society (2000), principala sursă de CO₂ în SUA se datorează surselor de energie (35%) și mijloacelor de transport (31%), urmate de consumul industrial (21%), domestic (7%) și în final comercial.

Despădurirea prin ardere poate modifica semnificativ ciclul carbonului, afectând concentrația de CO₂ din atmosferă. În condiții naturale, pădurile îndeplinesc funcția de plămâni ai planetei deoarece folosesc CO₂ pentru a produce O₂ și zaharuri prin procesul de fotosinteză. După descompunere, carbonul din țesuturile plantelor intră în ciclul carbonului, fiind foarte posibil folosit în formarea de noi molecule de CO₂. Aceste mecanisme au o contribuție semnificativă în menținerea constantă a concentrațiilor de dioxid de carbon în atmosferă dar, despădurirea reduce dramatic capacitatea de fixare a CO₂ prin fotosinteză, ceea ce conduce la o creștere netă a concentrației acestui gaz. Anual, o suprafață de pădure de 150.000 Km² (echivalentul a aproximativ jumătate din suprafața Italiei) este tăiată sau, mai rău, arsă. Arderea copacilor, pe lângă pierderea capacității de fotosinteză, conduce la formarea unei cantități semnificative de dioxid de carbon prin combustie (1-2 miliarde de tone pe an). În cazul tăierii copacilor, resturile organice rămase formează lent CO₂ prin descompunerea biomasei vegetale. Chiar și în cazul substituirii pădurilor cu câmpuri cultivate și a folosirii lemnului pentru construcții, 80% din absorbția de CO₂ prin fotosinteză se pierde¹⁵.

Un alt factor foarte important, care nu ar trebui neglijat, este cantitatea de carbon din sol. De fapt, există mai mult carbon stocat în soluri decât în întreaga biomasă care acoperă suprafața pământului! Când pământul este curățat și solul apoi afânat, o importantă cantitate de carbon stocată în sol se pierde prin procese microbiene, adăugându-se la CO₂ atmosferic. Această idee merită toată atenția noastră. Carbonul stocat în sol a fost acumulat prin creșterea vegetației pe acel teren și captat mai ales prin fotosinteză. Procesele de exploatare mai eficiente a pământului pot oferi o soluție parțială pentru echilibrarea degajării de CO₂ rezultat din arderea combustibililor fosili.

Cantitatea totală de carbon eliberată în atmosferă ca rezultat al activităților umane (din combustibili și despăduriri) este de aproximativ 6-7 miliarde de tone pe an. Oceanele și biosfera absorb aproape jumătate din acest carbon, restul rămânând în atmosferă ca și cantitate adițională (3 miliarde de tone pe an) și se adaugă la baza „naturală” (740 miliarde de tone pe an; Fig. 3.9). La nivel global, dioxidul de carbon este poluantul care pune cele mari probleme în ceea ce privește efectul de seră și fenomenul de încălzire globală. Știm că surplusul de carbon din atmosferă (3 miliarde de tone pe an) derivă dintr-o producție de 11 miliarde de tone de CO₂ pe an.

¹⁵. Date din American Chemical Society, 2000.

Pentru a înțelege acest impact în viitor trebuie să știm cât dioxid de carbon se produce anual din activitățile umane. În această privință, modelarea computerizată predictivă poate fi de mare folos (Cap. 3.2; Box 3.2)

3.6 Alte gaze cu efect de seră

Estimări recente sugerează că aproximativ jumătate din efectul încălzirii globale a planetei se datorează emisiei în atmosferă a gazelor cu efect de seră, altele decât CO₂. Dintre acestea, metanul (CH₄) al doilea în ordinea participării, după CO₂, are o capacitate proprie superioară de absorbție de razele IR comparativ cu CO₂. Concentrația atmosferică a metanului este relativ scăzută, dar valoarea actuală de 1.7 ppm este dublă față de epoca pre-industrială, înregistrându-se din 1979 o creștere de 1% pe an (Tabele 3.2 și 3.3; Fig. 3.3). Dintre celelalte gaze cu efect de seră, ozonul (O₃) contribuie într-o măsură mai mică la acest fenomen (Fig. 3.10).

Trebuie reținut că nu toate gazele cu efect de seră au aceeași eficiență în absorbția razelor IR. O astfel de capacitate este testată cu ajutorul Potențialului de Încălzire Globală (Global Warming Potential, GWP), care compară celelalte gaze cu efect de seră cu CO₂, etalonat cu valoarea GWP=1 (Tabel 3.3).

Tabel 3.2. Variația concentrației principalelor gaze cu efect de seră din perioada pre-industrială până în 1994 (American Chemical Society, 2000).

Gaze cu efect de seră	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
Concentrația în perioada pre-industrială	280 ppm	0,70 ppm	0,28 ppm
Concentrația în 1994	358 ppm	1,7 ppm	0,31 ppm
Rata de creștere anuală	+1,5 ppm/an	+0,01 ppm/an	+0,0008 ppm/an
Timul mediu de viață în atmosferă	50-200 ani	12 ani	120 ani

3.6.1 Metanul

În conformitate cu *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), efectul general al încălzirii globale se datorează în proporție de 17% metanului (CH₄) (Fig. 3.10). Metanul provine dintr-un mare număr de surse, atât antropice cât și naturale. Ambele surse contribuie la creșterea concentrației atmosferice de metan, contribuția majoră fiind alocată totuși surselor naturale.

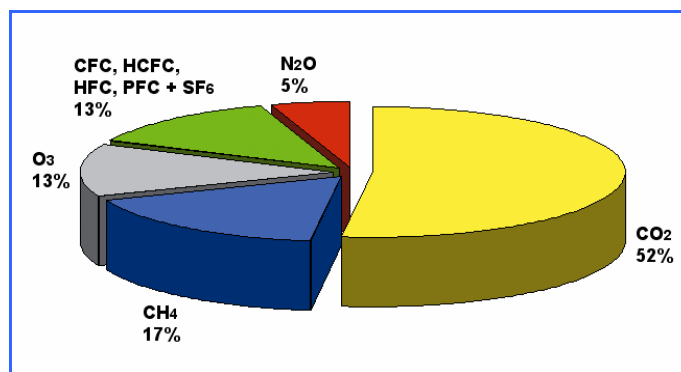


Figura 3.10. Contribuția diferitelor gaze cu efect de seră (sau a claselor lor) asupra încălzirii globale a planetei (International Panel for Climate Change, IPCC; 2001).

CH₄ este un gaz natural prezent în subteran, putând fi eliberat în atmosferă prin fisurile rocilor. Suplimentar acestei prezențe naturale, activitățile umane adaugă o cantitate însemnată de metan, obținută din exploatarea zăcămintelor naturale subpământene și rafinarea petrolului. Metanul este și un produs al descompunerii biomasei vegetale. Pe lângă sursele provenite din ciclurile naturale biogeochimice, oamenii contribuie artificial la suplimentarea într-un ritm rapid a surselor de producere a metanului, prin suprafețele cu deșeuri și prin despădurire. În unele cazuri, gazul natural produs din deșeuri (îndeosebi un amestec de CO₂, metan și alte hidrocarburi) este captat și folosit pentru încălzirea locuințelor, apoi fiind eliberat în atmosferă. Activitățile agricole și zootehnice contribuie, de asemenea, la creșterea concentrației atmosferice de metan. Un exemplu în acest sens sunt lanurile de orez și respirația unui număr mare de animale (bovine, ovine și specii similare) pe o suprafață restrânsă. Animalele erbivore sunt rumegătoare și dețin bacterii simbiotice specifice sistemului lor digestiv complex, fundamentale pentru digestia celulozei prezente în hrană (îndeosebi ierburi). La baza acestui proces digestiv stă fermentația anaerobă realizată în structura digestivă numită „rumen”, în care pe lângă degradarea celulozei în carbohidrați simpli, se formează și metan. Acesta vine apoi eliberat în atmosferă prin orificiile aparatului digestiv. Dacă considerăm ca o singură vacă poate produce 500 de litri de metan pe zi, putem aprecia că întreaga cantitate de metan este semnificativă. Unele estimări indică aproximativ 73 milioane de tone de metan pe an produse de rumegătoarele din întreaga lume! În mod similar, termitele au bacterii simbiotice în stomac, care le ajută în digerarea ligninei și celulozei, producând metan.

Există și alte posibile surse pentru degajarea metanului în atmosferă. De exemplu, încălzirea planetei poate intensifica degajarea acestui gaz din sedimentele oceanelor, mlaștinilor, turbăriilor și permafrostului (strat de sol înghețat permanent de la altitudini înalte). În aceste zone, o cantitate semnificativă de metan rămâne „blocată” între moleculele de apă și o creștere de temperatură poate cauza degajarea acestui gaz. Din fericire, media de viață a metanului în atmosferă este relativ scurtă (12 ani) în comparație cu aceea a dioxidului de carbon (50-200 ani) și a altor gaze cu efect de seră (Tabel 3.2).

CH₄ este rapid transformat în molecule mai puțin periculoase care intră în alte cicluri de transformare. Complexitatea formării din numeroase surse și transformări chimice ale metanului, face dificilă înțelegerea și evaluarea contribuției acestui gaz asupra încălzirii globale.

În cele ce urmează se vor trata alte gaze cu efect de seră, care au o contribuție minoră asupra încălzirii globale. Unele dintre aceste gaze sunt implicate în efectul de seră și distrugerea stratului de ozon stratosferic.

3.6.2 Ozonul

În cânturile VII și XIV ale Iliadei precum și în cânturile XII și XIV ale Odiseei, poetul grec Homer (800 îdC.) a descris mirosul acru și înțepător pe care aerul îl are după o furtună. Spre sfârșitul secolului XVIII același miros a fost semnalat în vecinătatea unor mașini electrice. S-a crezut că un astfel de fenomen s-a datorat prezenței electricității în aer. Termenul „ozon” provine din cuvântul grecesc „ozein” (care miroase) și a fost pentru prima dată atribuit acestui gaz în anul 1840 de către Christian F. Schönbein (1799-1868), profesor la Universitatea din Basel (Elveția). El a fost primul care a intuit că acest miros straniu se datora prezenței unui gaz format de descărcările electrice în aer în timpul furtunilor.

Molecula de ozon (O₃) a fost pentru prima dată izolată acum 40 de ani, studiarea acestui gaz începând astfel destul de recent. În prezent există o literatură științifică bogată dedicată acestui gaz, deoarece acesta este legat de două fenomene importante: creșterea concentrației de ozon troposferic și diminuarea stratului de ozon stratosferic. La nivel stratosferic, O₃ are un rol fundamental în protejarea biosferei prin blocarea excesului de raze UV (Cap. 4), iar la nivel troposferic este poluant, fiind astfel periculos pentru sănătate și mediu.

Efectul său iritant asupra sistemului respirator apare la concentrații¹⁶ > 0,1 ppm = 214 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ozonul este o componentă

majoră a smogului fotochimic, fiind și un gaz cu efect de seră. Limita concentrației acestui gaz în atmosferă, comunicată de legile europene este de 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ozonul, fiind implicat în efectul de seră (conform statisticilor IPCC), este al treilea gaz în ordinea contribuției (13%) la efectul de încălzire globală. De asemenea, O_3 fiind precursorul speciilor chimice OH^- și NO_3^- , oxidanții principali prezenți în atmosferă, acesta poate influența semnificativ media timpului de viață a altor gaze cu efect de seră prezente în aer, ca metanul și hidroclorfluorcarburile (HCFC, Cap. 3.6.3), asumându-și astfel un rol indirect în efectul de seră.

Contribuția exactă a acestui gaz în încălzirea globală nu este ușor de estimat. O_3 nu este un poluant primar (Cap. 2.1), neexistând surse directe naturale sau antropice. Acest gaz este un poluant secundar tipic, format la nivelul solului în urma unei serii de reacții fotochimice. În stratosferă este format prin interacțiunea razelor UV și a oxigenului molecular (O_2 ; Cap. 4.2). Aproximativ 10-15% din ozonul troposferic este generat în stratosferă. Reacțiile fotochimice pentru formarea O_3 implică diferite molecule, de tipul hidrocarburilor și oxizilor de azot (NO_x), considerați precursori ai acestuia. Corelația între concentrațiile acestora din urmă și cea a ozonului este complexă, ceea ce complică studiile asupra contribuției O_3 la efectul de seră.

Rolul ozonului în absorbția IR depinde într-o mare măsură de altitudine și de poziția geografică. Se estimează că reducerea statului de ozon înregistrată în stratosferă în ultimii 50 de ani a condus la răcirea suprafeței planetei. La nivel troposferic, din contră, creșterea concentrației de ozon a dus la creșterea temperaturii medii a Pământului.

Dezvoltarea metodei analitice (Schönbein), folosită încă din 1850 pentru cuantificarea ozonului, ne permite compararea valorilor din prezent cu cele din trecut.

În Europa, nivelul ozonului din troposfera joasă a rămas constant până în 1950, dar de atunci până în anul 2000 s-a înregistrat o creștere de circa 1% pe an. Astăzi, concentrația medie a acestui gaz este de aproximativ 0,03-0,07 ppm.

3.6.3 Alte gaze cu efect de seră

Protoxidul de azot (N_2O), cunoscut ca și „gaz ilariant”, este de obicei folosit ca anestezic în stomatologie și chirurgie. N_2O prezent în atmosferă provine în special din surse naturale (oceane și terenuri agricole) și mai puțin din procese industriale și de combustie a biomaselor. În general, protoxidul de azot este produs prin acțiune bacteriană ca parte a ciclului azotului prin nitrificarea aerobică, în care NH_4^+ este oxidat la NO_2^- , eliberând N_2O . De asemenea, N_2O este și un produs al denitrificării anaerobe, în care NO_3^- și NO_2^- sunt reduși la azot molecular (N_2) și un produs secundar a altor căi metabolice bacteriene. Dar, emisiile antropice de protoxid de azot sunt în creștere și afectează agricultura, ca și în cazul metanului. N_2O se evaporă din îngrășăminte azotate (amoniac, uree și azotat de amoniu). Conversia în N_2O este mare, mai ales în cazul amoniacului anhidru, ieftin și larg utilizat. De exemplu, se estimează că circa 5% din azotul din îngrășămintele aplicate pe terenurile din zona Ontario, Canada, este transformat în N_2O (circa 11% în NO_x). Producția de N_2O poate fi accelerată în solurile tropicale, ca o consecință a despăduririi. De asemenea, N_2O este produs prin combustia cărbunelui, precum și ca rezultat al unor procese industriale și arderi de biomasă.

Concentrația protoxidului de azot atmosferic a crescut cu aproximativ 12% din timpurile preindustriale, cu o rată de 0,25% pe an în timpul ultimei decade. În atmosferă, acest gaz are o viață medie de 120 ani, potențialul lui de încălzire globală fiind cu mult mai mare decât al dioxidului de carbon și metanului (Tabelele 3.2 și 3.3).

Clorfluorcarburile (CFC, agenți uzuali de răcire numiți freoni) sunt compuși xenobiotici, neexistenți în natură până în anul 1930, moment în care s-a început producerea lor sintetică. Clorfluorcarburile sunt rar denumite după nomenclatura IUPAC¹⁷, folosindu-se mai des

¹⁶ În condiții standard (1 atm, 0°C) 1 ppm de O_3 corespunde la aproximativ 2,140 μg de O_3 pe m^3 .

¹⁷ IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

denumirile lor comerciale.

Nomenclatura CFC are la bază un cod format din două numere: primul indică numărul atomilor de carbon din moleculă, iar al doilea numărul de atomi de fluor. După acest sistem, trichlorfluorometanul (CFCl_3) este denumit CFC-11, datorită prezenței unui atom de fluor și a unui atom de carbon. Analog, diclorodifluorometanul (CF_2Cl_2) este denumit CFC-12, etc. În prezent, folosirea acestor compuși este interzisă în toate statele care au semnat „Protocolul de la Montreal privind substanțele care depreciază stratul de ozon” (1987).

Aceste substanțe au fost folosite până de curând în fabricarea spray-urilor, extincatoarelor cu spumă chimică, fluidelor frigorifice (în frigidere și sisteme de aer condiționat), spumelor poliuretanică și solventilor. Pe lângă implicarea lor în diminuarea stratului de ozon, aceste substanțe sunt și gaze cu efect de seră. Ele sunt importante datorită capacității lor de absorbție a radiațiilor IR într-o regiune a spectrului electromagnetic, în care nici un alt gaz cu efect de seră menționat nu absoarbe. Această regiune, numită “fereastră atmosferică” cuprinde lungimi de undă între 8 μm și 11 μm . De exemplu, CFC-12 (CF_2Cl_2 ; Tabel 3.3) este un gaz cu efect de seră puternic, deoarece absoarbe în același interval de lungimi de undă.

În vederea protejării stratului de ozon, din anul 1980, clorfluorcarburile au fost înlocuite cu hidroclorfluorcarburi (HCFC) și hidrofluorcarburi (HFC). Ambele clase de compuși afectează într-o măsură mai mică stratul de ozon, deoarece conțin mai puțin clor. Mai mult decât atât, viața lor medie în atmosferă este mai scurtă decât a clorfluorcarburilor (Tabel 3.3). Producția de HCFC va fi întreruptă în 2020 în țările industrializate, deoarece sunt foarte eficiente ca gaze cu efect de seră.

O altă clasă de compuși ce înlocuiesc clorfluorcarburile sunt perfluorcarburile (PFC), hidrocarburi în care toți atomii de hidrogen sunt înlocuiți cu atomi de fluor. Acestea sunt gaze cu efect de seră foarte eficiente ce au potențial de încălzire globală (GWP) care variază de la 7000 la 12000. Perfluorcarburile înlocuiesc clorfluorcarburile în producția de fluide frigorifice și semiconductori, pe lângă faptul că sunt produși secundari ai metalurgiei aluminiului și uraniului.

Una dintre cele mai mari valori ale potențialului de încălzire globală (> 22000; Tabel 3.3) aparține hexafluorului de sulf (SF_6), un compus stabil în atmosferă folosit ca izolan termic și electric. Acest gaz este prezent în concentrații foarte scăzute, dar concentrația sa crește într-un ritm rapid: 4.6% pe an. Împreună CFC, HCFC, HFC, PFC și SF_6 sunt de asemenea numite *urme de gaze*, întrucât sunt prezente în concentrații foarte mici în atmosferă (aproximativ $10^{-8}\%$). Cu toate acestea, contribuția lor la încălzirea globală e semnificativă, datorită valorii ridicate a potențialului de încălzire globală al acestor gaze (Tabel 3.3; Fig. 3.10).

Tabel 3.3. Potențialul de încălzire globală și media de viață exprimată în ani a anumitor gaze cu efect de seră. Date preluate de la Universitatea din Urbino (2003), American Chemical Society și Carassity et al. (1995)*.

Gaz cu efect de seră	Formula	GWP	Viața medie	Gaz cu efect de seră	Formula	GWP	Viața medie
CO_2		1	50-200	HCFC-22	CHF_2Cl	1780	14
CH_4		7	12	HCFC-141b	$\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{F}$	713	7,1
N_2O		158	120	HCFC-142b	$\text{CH}_3\text{-CF}_2\text{Cl}$	1850	17,8
SF_6		22450	stabil	HCFC-124	CHFCl-CF_3	599	6
CFC-11	CFCl_3	4680	60	HFC-125	$\text{CHF}_2\text{-CF}_3$	3450	26
CFC-12	CF_2Cl_2	10720	120	HCFC-152a	$\text{CHF}_2\text{-CH}_3$	129	1,5
CFC-113	$\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$	6039	90	HFC-134a	$\text{CH}_2\text{F-CF}_3$	1400	14
CFC-114	$\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$	9860	200	HFC-143a	$\text{CH}_3\text{-CF}_3$	440	40

*: „Un'introduzione alla chimica dell'atmosfera” în *La Protezione dell'Ambiente in Italia* – I. Bertini, R. Cipollini și P. Tundo (editori). Publicată de Società Chimica Italiana, Consiglio Nazionale delle Ricerche și Consorțiul Interuniversitar „Chemistry for the Environment”.

3.7 Schimbarea globală a climei: scenarii posibile

Influența impactului uman asupra încălzirii globale a planetei este deja acceptată de marea parte a cercetătorilor. Dar, complexitatea prezicerii evoluției acestui fenomen duce adesea la contradicții în privința gravității sale reale. Câteva exemple de scenarii obținute din modelare computațională sunt relatate în următoarele pagini.

Prima întrebare privește gazele cu efect de seră. Concentrația lor atmosferică este în creștere cu 1,5% pe an. Aceasta se datorează îndeosebi creșterii populației globului, metodelor industriale și agricole moderne. În ultimul secol, populația mondială s-a triplat și se preconizează o dublare sau poate chiar o triplare în următorii 100 de ani. Producția industrială este de 50 de ori mai mare decât acum 50 de ani și este posibil să se dubleze în următorii 50 de ani. Producția de energie a crescut cu 23%, în mare măsură datorită folosirii combustibililor fosili. Aceasta a cauzat o creștere în atmosferă a concentrației de CO₂, valoare prezisă să se dubleze până în 2030-2050, ținând cont de estimările din 1860. Toți acești factori ar putea determina o creștere a temperaturii globale medii, modelele actuale prezentând valori de la 1,0°C la 3,5°C. Perspectivele anului 2100 ar putea fi similare cu perioada de temperaturi maxime atinse pe planeta noastră acum 130 000 ani. Temperatura medie globală era de 16 °C, calotele polare erau mai mici și oceanele aveau un nivel superior cu 5 m. Dacă ceva asemănător s-ar întâmpla astăzi, multe insule și țări ca Olanda și o mare parte a Bangladeshului s-ar scufunda. Milioane de oameni ar fi nevoiți să-și părăsească locurile natale. O situație și mai rea s-ar înregistra în cazul topirii suprafețelor înghețate, nivelul mărilor ar crește cu 0,15-0,95 m, punând în pericol orașe celebre de coastă: New York, Miami, Venezia și Bangkok.

O creștere a temperaturii ar putea fi o amenințare și asupra sănătății oamenilor și a animalelor. Încălzirea ar putea favoriza o dezvoltare mult mai rapidă a agenților patogeni și în consecință, o răspândire largă a epidemiilor. În plus, temperaturile ridicate ar putea permite o extindere a arealului de difuziune al agenților patogeni, limitați în anumite zone ale globului (ex. agenții patogeni tropicali). Această distribuție ar putea fi directă sau indirectă, fiind cauzată de exemplu de migrația vectorilor care transportă patogenii (muște și țânțari). Un mecanism similar ar putea duce la răspândirea malariei în Europa și Statele Unite. Câteva exemple specifice derivate din modelare predictivă computerizată sunt prezentate în cele ce urmează.

Creșterea temperaturii globale ar diminua solubilitatea gazelor în apă, oceanele și alte ape de suprafață degajând mai mult dioxid de carbon în atmosferă. De asemenea, o creștere a temperaturii ar favoriza dezvoltarea și înmulțirea rapidă a fitoplanctonului (vietăți microscopice fotosintetice), ducând la fixarea unei mari cantități de CO₂ prin fotosinteză. Există însă și posibilitatea obținerii unui efect invers (negativ pentru fitoplancton), datorat încălzirii care poate modifica circulația maselor de apă marină și diminua aportul nutrienților (mai ales azot și fosfor).

O creștere a temperaturii globale medii ar duce cu certitudine la o restricționare a suprafeței acoperite de ghețari. Aceasta ar putea cauza diminuarea reflexiei (și creșterea absorbției) radiațiilor solare (albedo), conducând la o ulterioară creștere de temperatură.

Încălzirea globală ar putea permite arborilor să crească la latitudini mai mari. Deoarece procesul lor de fotosinteză este mai eficient în comparație cu cel al mușchilor și lichenilor, rezultatul final ar trebui să fie un efect major de absorbție a CO₂. Același fenomen, însă, ar putea duce la o deșertificare semnificativă la latitudini joase, datorită diminuării precipitațiilor și evaporării prea rapide.

Încălzirea globală ar putea cauza evaporări majore de apă la nivelul pământului, ceea ce ar conduce la creșterea atmosferică a umidității și accentuarea efectului de seră, deoarece apa sub formă de vapori este considerată gaz cu efect de seră. Aceasta ar determina formarea mai multor nori. Dintre aceștia, cei joși contribuie la efectul de seră, în timp ce norii înalți sunt mai eficienți în reflectarea și dispersia radiațiilor solare. Efectul global datorat prezenței norilor pare să conducă la o scădere a temperaturii. Un alt efect de răcire poate fi creat de prezența aerosolilor atmosferici. Aceștia sunt formați de obicei din particule foarte mici de sulfat de

amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, obținut din reacția compușilor azotați și dioxidul de sulf (SO_2) emis atât din surse naturale (vulcani, etc.) cât și antropice (folosirea combustibililor fosili etc.). Efectul de răcire se datorează reflexiei și difuziunii radiațiilor solare. Unele dintre aceste scenarii sunt catastrofice, dar trebuie să considerăm că toate aceste schimbări e posibil să se întâmple gradat. Omenirea va avea șansa să ia măsurile necesare, dacă la nivel global se adoptă o politică corectă privind mediul înconjurător (prin monitorizare și protecție).

4. Distrugerea ozonoferei

Ozonosfera se extinde de obicei între 20 și 35 km altitudine (stratosfera), dar poate ajunge până la 50-55 km (stratosfera superioară și mezosfera). Aici, oxigenul se concentrează sub formă moleculară triatomică, în ozon (O_3 ; vezi și Cap. 3.6.2). Acesta se formează prin absorbția radiațiilor UV de către molecula biatomică de oxigen, protejând astfel suprafața terestră de cantitățile de radiații excesive și nocive. Datorită absorbției radiațiilor UV în ozonosferă, în stratul de ozon sunt temperaturi mai mari față de straturile alăturate.

Bine cunoscuta „gaură de ozon” este un fenomen descoperit deasupra Antarcticii. În fiecare an în timpul lunilor de primăvară australă (Septembrie-Noiembrie) concentrația ozonului stratosferic scade datorită variațiilor naturale. Acest fenomen înfruntă o amplificare antropică. Din anul 1980, datorită unor poluanți antropici, reducerea concentrației de ozon a devenit mai puternică de la an la an. Fenomenul a fost denumit de mass-media „gaura de ozon” a Antarcticii, datorită concentrației foarte reduse de ozon găsită în acea arie a ozonoferei. Recent, a fost descoperită o mică gaură de ozon la Polul Nord, peste Marea Arctică.

4.1 Ciclul ozonului

Box 4.1 Ciclul natural al ozonului

Fotosinteza ozonului:

a) $\text{O}_2 + (\lambda < 242 \text{ nm}) \longrightarrow 2 \text{O} \cdot$

a') $\text{O} \cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$

Fotoliza ozonului:

b) $\text{O}_3 + (240 \text{ nm} < \lambda < 340 \text{ nm}) \longrightarrow \text{O} \cdot + \text{O}_2$

b') $\text{O} \cdot + \text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{O}_2$

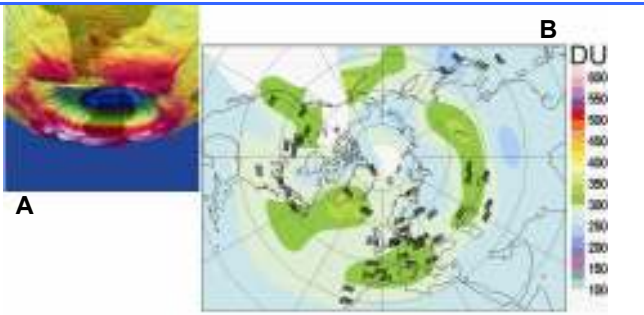


Figura 4.1. Concentrația de ozon stratosferic exprimată în unități Dobson (DU). A: reprezentarea tridimensională a găurii de ozon a Antarcticii (Goddard Space Flight Center, NASA; USA). În prim plan, în penumbră se vede America de Sud. B: concentrația de ozon în emisfera boreală în data de 1 septembrie 2002 (World Meteorological Organization, United Nations Specialized Agency). Europa se observă în zona centrală din partea de jos a imaginii.

¹⁸. O specie chimică cu reactivitate mare, datorată prezenței unui (sau mai multor) electroni nepereche.

Cea mai mare parte a ozonului (aproximativ 90%) se formează la circa 30 km altitudine, deasupra ecuatorului, unde intensitatea radiațiilor solare este maximă. În mod neobișnuit, razele UV pot cataliza atât formarea cât și distrugerea moleculelor de ozon.

Razele UV-C cu $\lambda < 242 \text{ nm}$ (Cap. 1.2) pot scinda oxigenul molecular (O_2) în oxigen atomic (O), care prezintă o reactivitate ridicată. Oxigenul atomic este un *radical*¹⁸ și este simbolizat $\text{O} \cdot$. Acesta se leagă rapid de O_2 , obținându-se O_3 . În reacția inversă, moleculele de ozon formate absorb radiațiile solare cu $240 \text{ nm} < \lambda < 340 \text{ nm}$ (UV-A, UV-B și unele UV-C; Cap. 1.2),

realizându-se *fotoliza*¹⁹ ozonului, ruperea legăturii chimice a unui atom de oxigen din molecula de ozon. Ca rezultat, vom avea din nou un radical O• plus o molecula de oxigen (Box 4.1).

Fotosinteza ozonului (sinteza ozonului realizată prin acțiunea luminii) la un nivel troposferic (aproximativ 10% din total) are loc în mod similar, dar în acest caz sursa principală de O• este diprotoxidul de azot ce duce la formarea O₃ conform reacției a').

Cele două reacții fotochimice sunt catalizate de radiații UV, lungimile lor de undă fiind esențiale, specifice pentru fiecare reacție. Combinarea celor două reacții duce la un echilibru dinamic care menține constantă concentrația de ozon și permite absorbția excesului de radiații UV. În acest mod se produc (și se distrug) circa 4000 tone de O₃ pe secundă. O parte a ozonului este transportat din zonele ecuatoriale spre poli de vânturile stratosferice, care se adună în vârtejuri polare.

Observațiile din satelit și de pe suprafața terestră au permis determinarea distribuției medii de ozon, în funcție de latitudine și de anotimp (Fig. 4.1 A, B). Ozonul din atmosferă este măsurat ca o cantitate de gaz comprimată într-o coloană de aer care se prelungește de la suprafața pământului până la limita superioară a atmosferei; unitatea de măsurare a ozonului este unitatea Dobson (DU)²⁰.

La latitudini tropicale, concentrația de ozon oscilează în cursul anului, de la 250 la 300 DU. Aceste valori sunt practic stabile, deoarece activitatea fotochimică se datorează iradierii solare care este constantă.

La alte latitudini, variațiile sunt majore, concentrația maximă de O₃ înregistrându-se de la latitudini medii la latitudini înalte. Diferențele longitudinale în concentrația de ozon sunt limitate, datorându-se în general variațiilor din mediul oceanic și terestru. În plus, se înregistrează oscilații anuale semnificative (până la 40%) și fenomene sporadice locale (ex. erupții vulcanice) care pot provoca variații până la 10%. Alte variații semnificative pot fi cauzate de condițiile meteo locale.

4.2 Distrugerea stratului de ozon

Distrugerea ciclică a ozonului stratosferic se datorează prezenței unui număr mare de poluanți atmosferici gazoși care pot descompune ozonul prin diferite reacții, favorizate de condițiile climatice sezoniere. Poluanții implicați sunt de obicei stabili în troposferă, dar se degradează în stratosferă datorită iradierii UV, formând radicali de clor și de brom (Cl• și Br•) foarte reactivi în prezența ozonului.

Radicalii halogenilor sunt în general de origine antropică, derivând din clorfluorcarburi (CFC), denumite „freoni” și bromfluorcarburi sau „haloni” (care pot conține și clor). Ambele clase de compuși includ gaze cu efect de seră foarte active. Așa cum am menționat anterior, CFC, sunt molecule foarte ușoare, mult mai ușoare decât aerul, imposibil de descompus la altitudini mici și insolubile în apă. Sunt compuși ce conțin clor, fluor și carbon, folosiți ca agenți de răcire și carburanți. Alți compuși implicați în acest fenomen sunt hidroclorfluorcarburile (HCFC). Aceștia conțin mai puțin clor, sunt mai puțin activi în distrugerea stratului de ozon și mai puțin persistenți în atmosferă, având o viață medie în atmosferă ce poate varia între 1,5 și 40 de ani față de 60-400 de ani în cazul CFC.

¹⁹ Descompunere chimică a unei substanțe sub acțiunea luminii.

²⁰ Unitatea Dobson (DU), denumită în onoarea omului de știință G.M.B. Dobson (1889-1976), unul dintre primii cercetători care au studiat ozonul atmosferic, exprimă concentrația atmosferică a ozonului într-o coloană de aer. O unitate Dobson (DU) reprezintă cantitatea de ozon comprimată într-un singur strat de ozon pur (de ex. cantitatea de ozon comprimată într-o coloană cu o parte fixată, ajungând de la suprafața pământului până la limita superioară a atmosferei) cu grosimea de 0,01 mm, în condiții normale (temperatură de 0°C și presiune de 1 atm). De exemplu, dacă grosimea stratului de O₃ este de 0,01 mm, atunci concentrația este de 1 DU, echivalentul a aproximativ 2,69x10¹⁶ molecule de ozon într-o coloană cu secțiune transversală de 1 cm² sau un volum de 5x10⁹ m³ de O₃ (0°C; 1 atm). Concentrația de O₃ în coloana de aer este determinată prin absorbția diferențiată a radiației solare la două lungimi de undă adiacente UV și se exprimă ușor cu ajutorul unui instrument numit spectrofotometru Dobson. Cea mai scăzută concentrație de ozon a fost de 85 DU, măsurată deasupra Antarcticii în 1993, cu un Total Ozone Mapping (TOM) Spectrometer pe un satelit rusesc. Un balon lansat de stația de cercetare a Statelor Unite la Polul Sud a măsurat 90 DU, în 6 octombrie 1993.

Deoarece și HCFC sunt gaze active cu efect de seră, producția acestora ar trebui abandonată. Halonii, folosiți în cazul extincătoarelor pentru incendii, conțin brom care este mai reactiv decât clorul în distrugerea stratului de ozon.

Din fericire, aceștia sunt mult mai puțin folosiți și în consecință mai puțin concentrați în atmosferă. Toate substanțele gazoase emise în atmosferă care conțin clor și brom sunt potențiali agenți în distrugerea stratului de ozon; de exemplu solvenții industriali clorurați precum clorformul (CHCl_3), 1,1,1-triclorețanul (CH_3CCl_3) și tetraclormetanul (CCl_4).

Prezența poluanților halogenați a perturbat ciclul natural al ozonului. Rolul fundamental al Cl și Br în formarea „găurilor de ozon” a fost recunoscut, chiar dacă importanța lor în distrugerea stratului de ozon în diferite regiuni ale atmosferei nu a fost încă clar explicată. Distrugerea stratului de ozon este relevantă în atmosfera antarctică pe perioada iernii australe (iunie-septembrie), perioadă în care radiațiile solare sunt minime și acțiunea vârtejurilor polare izolează mase mari de aer bogate în Cl și Br. Când temperatura scade la -80°C , se formează așa numiții „nori stratosferici polari”, alcătuiți din particule solide formate în principal din apă înghețată și acid azotic.

Aceștia acționează ca un mediu catalitic, permițând producerea unei serii de reacții neobișnuite, care duc la eliberarea clorului (Cl_2) și bromului molecular (Br_2) din poluanții halogenați (Box 4.2). La începutul primăverii australe, creșterea radiațiilor solare provoacă dispersia norilor stratosferici polari și scindarea moleculelor de clor și brom în radicali monoatomici. Aceștia favorizează începerea unei serii de reacții ce duc la distrugerea stratului de ozon. Radicalii acționează ca și catalizatori, combinându-se în repetate rânduri cu molecule de ozon și formând o moleculă de oxigen și una de monoxid de clor sau brom (ClO sau BrO). Monoxidul reacționează apoi cu un radical de oxigen (derivat prin fotoliza O_2 sau O_3) eliberând o moleculă de oxigen și un atom de halogen, care reîncepe procesul. În acest mod, puțini radicali $\text{Cl}\cdot$ și $\text{Br}\cdot$ conduc la distrugerea multor molecule de ozon. Reacția se termină numai în cazul în care acești radicali reacționează cu alte specii chimice cum ar fi metanul (CH_4), peroxidul de hidrogen (H_2O_2) și hidrogenul molecular (H_2), radicalii $\text{Cl}\cdot$ și $\text{Br}\cdot$, nemaifiind formați.

În concluzie, factorii fundamentali ai distrugerii stratului de ozon sunt: prezența vârtejurilor polare, prezența temperaturilor scăzute formate în vârtej care duc la formarea norilor stratosferici polari, acțiunea catalitică a acestor nori care transformă sursele de clor și brom în forme și mai active, radiațiile solare care permit formarea radicalilor $\text{Cl}\cdot$ și $\text{Br}\cdot$ și duc la întreruperea ciclului ozonului.

Gaura de ozon acoperă o arie puțin mai mare decât Antarctica și se întinde aproape 10 km în înălțime în stratosfera inferioară.

Box 4.2. Reacțiile în lanț care duc la distrugerea ozonului prin poluanții halogenați (Cl și Br).

Reacțiile în lanț care duc la distrugerea ozonului la Poli implică poluanții clorurați și bromurați.

Principalele surse de clor sunt acidul clorhidric (HCl) și clornitratul (ClONO_2), derivați din descompunerea clorfluorcarburilor. Pentaprotoxidul de azot ajuns în stratosferă este o sursă de oxizi de azot (NO_x) și joacă un rol important în chimia atmosferei. Acidul azotic (HNO_3) are un rol semnificativ, deoarece menține clorul activ la un nivel ridicat.

Producția de clor și brom molecular

Trăsătura principală a acestei chimii neobișnuite este că sursele de clor (HCl și ClONO_2), respectiv brom se transformă în halogeni moleculari:

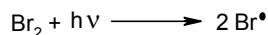
- a) $\text{HCl} + \text{ClONO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{Cl}_2$
- b) $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HOCl}$
- c) $\text{HCl} + \text{HOCl} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- d) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{ClONO}$
- e) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HNO}_3$

Acidul azotic (HNO_3) format în aceste reacții este reținut în „norii stratosferici polari”, ducând astfel la reducerea

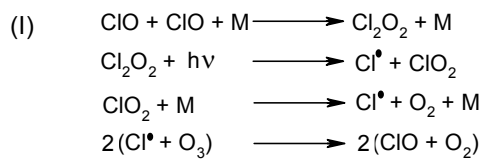
concentrației de oxizi de azot (NO_x). Acest fenomen, numit "denoxificare" este foarte important, deoarece micșorează viteza de eliminare a ClO care ar putea reacționa cu NO_2 , formând ClONO_2 . Acesta contribuie la menținerea clorului activ la un nivel ridicat.

Rolul radiațiilor solare și distrugerea catalitică a ozonului

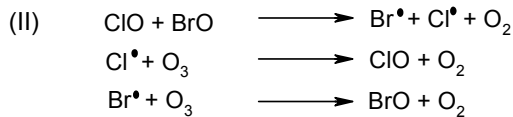
Radicalii de clor și brom determină distrugerea moleculei de ozon. Datorită efectului catalitic al norilor stratosferici polari, în timpul primăverii australe, se formează o cantitate foarte mare de radicali liberi de clor și brom, fapt care contribuie la distrugerea stratului de ozon. În primul rând, are loc fotoliza halogenilor moleculari (radiația solară este reprezentată prin energie, $h\nu$):



Acum pot începe reacțiile în lanț de distrugere a ozonului. Formarea clorului activ necesită radiații luminoase, care determină următoarele cicluri catalitice:



Unde M este o moleculă atmosferică „ajutătoare” cu efect catalitic. Reacții similare au loc și în cazul bromului.



Dimerul monoxidului de clor (Cl_2O_2 - format din doi radicali de monoxid de clor) implicat în ciclul (I) este instabil termic, astfel aceste reacții pot avea loc eficient la temperaturi joase. Acesta este motivul pentru care temperaturile scăzute de iarnă sunt fundamentale pentru crearea vârtejurilor polare. Ciclul (I) este responsabil pentru cea mai mare pierdere de ozon din Antarctica (70%). În regiunea arctică cea mai caldă, cea mai mare cantitate de ozon poate fi distrusă conform ciclului (II).

4.3 Efectele găurii de ozon asupra sănătății umane și a mediului

În prezent, gaura în stratul de ozon nu reprezintă o amenințare iminentă pentru sănătatea oamenilor, deoarece efectul major al acesteia este concentrat în zone slab locuite.

Deoarece razele UV pot degrada ADN-ul și ARN-ul, organismele vii expuse radiațiilor solare au dezvoltat sisteme de protecție împotriva radiațiilor excesive. Unele animale dețin pigmenți protectori pe piele sau un sistem foarte eficient de reparare a ADN-ului și/sau a țesuturilor vătămate. Altele evită radiațiile refugiindu-se în zone umbroase în timpul orelor de maximă insolație. Oricum, aceste sisteme de protecție s-ar dovedi insuficiente în cazul unei amplificări excesive de radiații UV, ceea ce ar duce la o scădere semnificativă a concentrației de ozon.

Un efect necontestat datorat unei expuneri îndelungate la radiațiile solare este îmbătrânirea prematură a pielii datorită razelor UV-A, UV-B și UV-C. Chiar și bronzarea atentă distruge celulele pielii, degradează ADN-ul și determină schimbări permanente în țesutul conjunctiv al pielii, ceea ce mai târziu duce la formarea ridurilor. Excesul de raze UV poate dăuna ochilor, în particular corneei, care absoarbe razele UV. O doză mare de raze UV poate determina o încețoșare temporară a corneei, putându-se ajunge până la cataractă. Cataracta este mai frecventă în zonele înalte, în țări precum Tibet sau Bolivia, dar și la latitudini mai joase (în apropierea ecuatorului). Aceasta se datorează nivelului mai mare de expunere la radiațiile solare.

În general razele UV-A sunt cel mai puțin dăunătoare, dar pot contribui la îmbătrânirea pielii, la deteriorarea ADN-ului și pot duce chiar la cancer de piele. Acestea penetrează adânc pielea fără să cauzeze arderi. Intensitățile mari ale razelor UV-B pot dăuna ochilor, ducând la cheratoză. Îndeosebi razele UV-B au fost asociate cu diferite tipuri de cancer de piele (ex. melanom). Razele UV-C sunt cele mai periculoase radiații ultraviolete. În trecut s-a acordat o mică atenție radiațiilor UV-C, deoarece ele sunt în mod normal filtrate de stratul de ozon și nu ating Pământul. Totuși, subțierea stratului de ozon a determinat o atenție sporită față de expunerea la radiații UV-C.

Moleculele ADN și ARN absorb radiațiile UV-B, cauzând ruperea legăturilor din lanțurile lor. Radiațiile ionizează moleculele ADN în celulele pielii, cauzând formarea de legături covalente între baze de timină adiacente, producând dimeri de timidină. Aceștia nu formează perechi de baze în mod normal și pot cauza distorsiunea helixului ADN, oprirea replicării, întreruperi și încorporări greșite. Acestea pot duce la mutații, ajungându-se apoi la cancer. Riscul de cancer de piele este mai mare pentru persoanele cu pielea albă. O diminuare de 1% a concentrației de ozon ar putea cauza o creștere de 2% a radiațiilor UV-B care ating pământul, existând astfel posibilitatea unei creșteri de 5% a carcinoamelor. Cele mai multe carcinoame ale pielii (90%) sunt atribuite expunerii la radiații UV-B. Multe dintre formele de cancer de piele au doar rareori efecte fatale, cea mai periculoasă fiind melanomul malign. În acest caz există o corelație între expunerile scurte la radiații UV de intensitate mare și eventuala apariție a melanomului (chiar după 10-20 de ani).

Un alt efect negativ asupra sănătății umane este dezvoltarea imunodeficienței, o alterare a sistemului imunitar (producerea de anticorpi și celule imunitare), care duce la o vulnerabilitate crescută la boli.

Pentru a evita radiațiile UV excesive se recomandă protejarea ochilor și a pielii, în special când se călătorește la latitudini ecuatoriale unde sunt maxime de insolație. Totuși, dozele corecte de radiații UV au un efect pozitiv: determină producerea de vitamina D în piele, unii specialiști arătând că multe decese premature din cauza cancerului se datorează expunerii insuficiente la radiațiile UV-B (deficit de vitamina D).

O metodă folosită de oamenii de știință pentru analiza cantităților de „radiații UV-B periculoase” constă în expunerea probelor de ADN la lumină și determinarea numărului de rupturi în ADN. În acest fel, s-a arătat că doze semnificative de radiații solare pot pătrunde la aproximativ 2,5 metri în apele oceanice liniștite.

Din punct de vedere al protecției mediului înconjurător, radiațiile UV pot distruge organismele microscopice marine. Penetrarea unui nivel ridicat de radiații UV-B ar putea afecta planctonul marin care populează apele marine. Intensificarea radiațiilor solare declanșează mecanismul natural de apărare al celulelor cu conținut mare de clorofilă, prin producerea mai multor pigmenți de absorbție a luminii; această reacție nefiind declanșată de radiațiile UV-B. Un alt posibil răspuns este scufundarea planctonului la adâncimi mai mari, aceasta reducând cantitatea de lumină necesară fotosintezei și rata de creștere și reproducere. Cu alte cuvinte, cantitatea de hrană și de oxigen produsă de plancton poate fi diminuată prin expunerea excesivă la razele UV, fără ca organismele individuale să fie ucise. Nivele de radiații UV sunt de peste 1000 de ori mai mari la ecuator decât în regiunile polare; astfel se presupune că viața marină la ecuator este mult mai bine adaptată la radiațiile de intensitate înaltă în comparație cu organismele din

regiunile polare. Preocuparea actuală a biologilor marini o constituie fitoplactonul antarctic, care în mod normal primește cantități foarte reduse de radiații UV. Aceste plante microscopice stau la baza lanțului trofic marin local. Studiul fitoplanctonului antarctic a indicat o scădere de 6-12% în privința productivității. Aceasta a fost constatată în perioada de efect maxim a găurii de ozon (circa 10-12 săptămâni) cu o pierdere generală de 2-4%. Scăderea este semnificativă, dar nu dramatică. Unele specii pot prezenta o sensibilitate ridicată, nivelul de radiații UV putând fi dăunător. Astfel, chiar în cazul unei creșteri limitate a radiațiilor UV, poate avea loc o scădere a varietății și abundenței speciilor fitoplanctonului, ceea ce cauzează schimbări în mediul marin.

Plantele din zone mai înalte sunt de asemenea sensibile la radiațiile UV-B. În general, iradierea excesivă determină o reducere a suprafeței frunzelor, diminuând astfel capacitatea plantei de captare a luminii și de fotosinteză. Multe ecosisteme sunt încă subiect de studiu. S-au făcut cercetări asupra pădurilor temperate, a pășunilor, a tundrei, a regiunilor alpine și a terenurilor agricole. Rezultatele nu sunt încurajatoare și într-un raport s-a estimat că o scădere cu 25% a concentrației de ozon poate cauza pierderi în unele recolte de soia. În alt studiu, peste 200 de plante agricole au fost testate și mai mult de jumătate au arătat sensibilitate la lumina UV-B. Altele au arătat o ușoară creștere a vitalității. O singură specie a prezentat o variabilitate semnificativă: ex. o varietate de soia a arătat o diminuare a culturii cu 16%, față de altă varietate, în cazul căreia nu s-a observat nici un efect. Conform acestor rezultate, o creștere a radiațiilor UV-B ar putea cauza mai degrabă o deplasare a populației, decât o dispariție considerabilă a plantelor.

O creștere a radiațiilor UV-B va determina creșterea cantității de ozon produs la nivele joase în atmosferă. Trebuie reținut că ozonul troposferic este un poluant nociv și un component principal al smogului fotochimic (Cap. 3.6.2). Chiar dacă unii oameni de știință au salutat protecția față de razele UV oferită de aceste "scuturi împotriva poluării", unele plante sunt foarte sensibile la smogul fotochimic.

4.4 Conexiuni între distrugerea stratului de ozon și efectul de seră

Citind acest capitol ați realizat că adesea au fost indicate legături și interconexiuni între efectul de seră și distrugerea stratului de ozon.

Tabel 4.1. Relații între efectul de seră și distrugerea stratului de ozon

Stratul atmosferic implicat	Efectul de seră Îndeosebi în troposferă	Distrugerea ozonoferei În stratosferă
Gaze implicate	Gaze cu efect de seră (CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂ O, CFC, HCFC); într-o mică măsură O ₃ la nivel troposferic.	O ₂ stratosferic, O ₃ , NO _x și HNO ₃ , CFC (freonii), HCFC, bromfluorcarburile (halonii).
Radiații implicate	IR, absorbite de atmosferă și parțial reemise către Pământ.	UV (îndeosebi UV-B) care degradează gazele atmosferice halogenate eliberând Cl• și Br• care declanșează reacțiile în lanț de distrugere O ₃ .
Natura problemei	Creșterea concentrației atmosferice a gazelor cu efect de seră poate contribui la încălzirea globală a planetei noastre.	Diminuarea concentrației de ozon determină creșterea radiațiilor UV ce ajung pe suprafața terestră. Datorită subțierii stratului de ozon, radiațiile UV-C pot atinge suprafața Pământului.
Cauze principale	Emisii excesive de CO ₂ datorate folosirii combustibililor fosili și despăduririlor; creșterea emisiilor de CH ₄ datorită folosirii procedeelelor tehnice în agro-zootehnie.	Emisiile de clorfluorcarburi și bromfluorcarburi din sistemele de răcire, spray-uri, spume și solvenți: eliberând Cl• și Br• care distrug O ₃ .
Consecințe posibile	Încălzirea globală cu schimbarea climei și alterarea producției agricole. Topirea parțială a calotelor polare și creșterea nivelului apelor.	Creșterea numărului de cazuri de cancer de piele, distrugerea fitoplanctonului și ulterior distrofia în mări și oceane.
Soluții posibile	Reducerea folosirii combustibililor fosili; întreruperea sau reducerea despăduririlor.	Înlocuirea CFC și a altor molecule ce distrug stratul de ozon cu compuși ecologici.

Acestea sunt exemple în ceea ce privește „schimbarea globală a climei”. Acest fenomen are loc în întreaga lume datorită mai multor factori, care sunt în mod frecvent legați între ei și trebuie să fie luați în considerare, astfel crescând complexitatea fenomenului (Cap. 3.2). Alte efecte datorate schimbării climatice, cum ar fi ploaia acidă și formarea smogului fotochimic, au fost tratate foarte pe scurt. În acest capitol final despre ozon, vrem să subliniem diferențele și asemănările cele mai evidente dintre distrugerea stratului de ozon și efectul de seră. Această simplificare extremă a fost realizată cu scopul obținerii unui instrument adecvat pentru scoaterea în evidență a anumitor aspecte fundamentale (Tabel 4.1).

5. Perspective viitoare

În primul rând, trebuie să subliniem încă o dată că efectul de seră se naște odată cu apariția gazelor atmosferice, întrucât unele dintre ele pot absorbi și emite radiații infraroșii (ex. CO₂, CH₄ și H₂O). Acest fenomen nu este negativ, ci dimpotrivă, este necesar pentru menținerea condițiilor de viață ideale (temperatură) pe Pământ. Conform American Chemical Society, principală preocupare a oamenilor de știință o constituie creșterea semnificativă a temperaturii planetei, care se poate datora creșterii continue a emisiilor antropice ale gazelor cu efect de seră.

5.1 Despre efectul de seră

Deși majoritatea oamenilor de știință consideră că încălzirea globală se datorează (parțial) emisiilor în exces de gaze cu efect de seră, nu există încă o dovadă indiscutabilă în acest sens.

Știm cu siguranță că o concentrație ridicată de dioxid de carbon în atmosferă contribuie la creșterea temperaturii medii pe suprafața terestră. Dovada o constituie comparația dintre temperaturile actuale de pe Pământ și Venus și mecanismul de absorbție și emisie a radiațiilor IR de către gazele cu efect de seră.

Datele analitice arată că concentrația atmosferică de CO₂ este în creștere din anul 1860. În consecință, există date că activitățile antropice, precum folosirea combustibililor fosili și despădurirea, au contribuit, cel puțin parțial, la creșterea concentrației de CO₂.

Avem date experimentale clare care arată că, în mod similar cu concentrația de CO₂, temperatura medie globală a planetei a înregistrat o creștere în ultimul secol. Această afirmație este sprijinită de analizele realizate în carotele ghețarilor, modelările computaționale, inelele de creștere ale copacilor și de rata de creștere a coralilor. Toate aceste dovezi indică o creștere a temperaturii cu 0,5±0,2 °C pe suprafața terestră, atestând acest ultim secol ca fiind cel mai cald de la 1400.

Este foarte probabil ca CO₂ și alte gaze cu efect de seră de origine antropică să fi contribuit la creșterea temperaturii din ultimul secol. Există probe științifice care susțin această ipoteză, chiar dacă acestea nu constituie deocamdată dovezi incontestabile.

Exemplele prezentate nu sugerează neapărat că temperatura medie a planetei va fi în continuare creștere datorită emisiilor în atmosferă de gaze cu efect de seră de natură antropică. Nesiguranța se datorează complexității tuturor fenomenelor implicate și interferențelor dintre acestea, dar și faptului că modelarea computațională nu poate fi încă predictibilă 100% pe scară globală.

5.2 Protocolul de la Kyoto

Încălzirea globală progresivă și efectul de seră au condus la încheierea Protocolului de la Kyoto, ratificat de un mare număr de țări, inclusiv de România. În decembrie 1997, participanții proveniți din mediul științific, politic și economic din 160 de țări au colaborat la realizarea unui

program global în vederea reducerii treptate a volumului emisiilor datorate gazelor cu efect de seră din țările industrializate și în curs de dezvoltare, cu perioada de realizare 2008-2012. În timpul conferinței de la Marrakech (noiembrie 2001), a șaptea conferință a părților semnatare, primele 40 de țări au semnat protocolul, urmând ca alte 120 de națiuni să semneze în noiembrie 2003. Protocolul a intrat în vigoare odată cu ratificarea Rusiei în octombrie 2004, toate condițiile cerute pentru aplicarea sa fiind îndeplinite: ratificarea de către cel puțin 55 de națiuni, care să producă 55% din emisiile globale de gaze cu efect de seră. Printre țările care nu au ratificat acest protocol se află Statele Unite și Australia. Un raport recent asupra situației emisiilor de poluanți în Europa în acord cu protocolul a fost publicat de către Agenția de Mediu Europeană (European Environmental Agency, EEA), în decembrie 2003.

Potrivit EEA, țările europene sunt în întârziere cu îndeplinirea obiectivelor prevăzute pentru Europa la Kyoto: reducerea cu 8% a emisiilor gazelor cu efect de seră până în anul 2012, față de valorile înregistrate în 1990. Zece state membre nu par să-și poată atinge obiectivele naționale cu măsurile până acum adoptate. Din păcate, se pare că nici politicile locale și nici cele comunitare nu vor reuși să respecte datele impuse de protocolul de la Kyoto (Fig. 5.1).

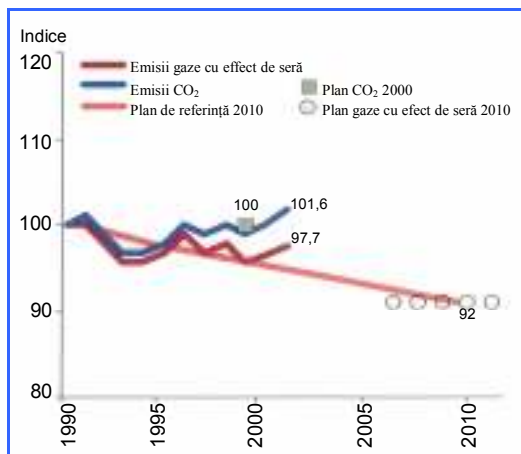


Figura 5.1. Media emisiilor de CO₂ și alte gaze cu efect de seră în 2003 și valorile prevăzute prin protocolul de la Kyoto pentru Europa. Valorile din 1990 sunt considerate valori indice 100, Europei i se cere o reducere de 8% a emisiilor până în 2012 (valoarea index 92). European Environmental Agency (EEA; 2003).

Măsurile adoptate în prezent prevăd o reducere globală a emisiilor de poluanți până în 2010 de cel mult 0,5%. Din cauza aceasta, Comisia Europeană a luat o serie de directive suplimentare ce ar putea duce la o reducere finală de 5,1% a emisiilor de poluanți. Aceste măsuri includ: un acord comercial asupra gazelor cu efect de seră, încurajarea înlocuirii resurselor pentru producerea energiei electrice și a celei combinate de căldură și energie, scăderea consumului de energie în locuințe și fabrici, precum și folosirea aparatelor electrocasnice cu consum de energie scăzut. Măsuri suplimentare includ introducerea biocombustibililor pentru transportul public (ex. gaze naturale), reducerea emisiilor de CO₂ datorate vehiculelor, reducerea spațiilor pentru resturile biodegradabile, recuperarea și folosirea gazelor naturale (ex. metan) din

acele resturi, precum și reducerea folosirii/producerii de gaze halogenate (CFC, HCFC, etc.). Interesul statelor europene pare a fi acela de a exploata flexibilitatea protocolului de la Kyoto la maxim și în unele cazuri, chiar să introducă metode de înlăturare activă a carbonului atmosferic.

5.2.1 Obiectivele Protocolului de la Kyoto pentru Uniunea Europeană

Scopul final al Protocolului de la Kyoto constă în realizarea unei reduceri la nivel global a emisiilor de gaze cu efect de seră. Aceasta implică protejarea și conservarea mediului și a climei, într-un mod compatibil cu dezvoltarea socio-economică. Acest obiectiv ar putea fi atins în cazul unei reduceri globale de 50-70% din emisiile mondiale de poluanți.

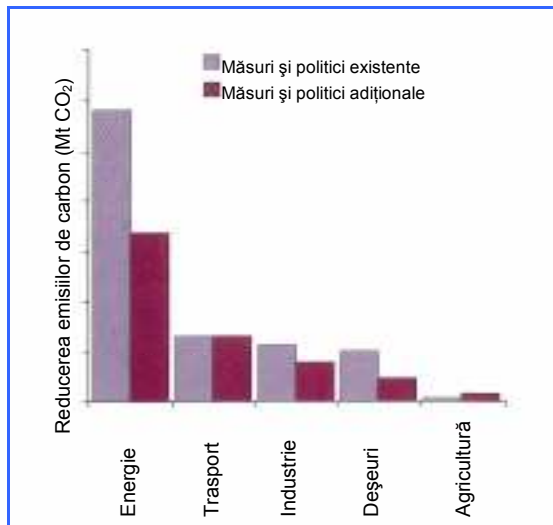


Figura 5.2. Reducerea emisiilor de carbon (în milioane de tone de CO₂) prevăzute pentru diferite sectoare din țările europene pentru 2010. European Environmental Agency (EEA; 2003).

Protocolul de la Kyoto este numai un prim pas care contribuie la reducerea parțială și treptată a emisiilor celor 6 gaze cu efect de seră: CO₂, CH₄, HCFC, PFC, N₂O și SF₆. Toate statele membre ale Uniunii Europene, inclusiv România au ratificat Protocolul de la Kyoto, care după cum am menționat deja, are ca țintă o reducere cu 8% a gazelor cu efect de seră până în 2012. Ca urmare, statele membre au convenit asupra responsabilităților fiecărei națiuni, stabilind procente variate pentru fiecare țară, în funcție de statutul socio-economic. Această țintă pare a fi realizabilă cu unele excepții. În 2001, emisiile de gaze cu efect de seră au fost reduse cu 2,3% față de valorile din 1990. Conform predicțiilor, doar 5 națiuni vor putea să își atingă ținta, datorită politicilor lor naționale (Franța, Germania, Luxemburg, Suedia și

Regatul Unit al Marii Britanii și al Irlandei de Nord), celelalte având mai puține șanse de a-și atinge obiectivul. Cele mai slabe predicții sunt pentru Irlanda, Portugalia și Spania.

Conform EEA, în 2001, contribuția procentuală a emisiilor gazelor cu efect de seră din diferite sectoare economice a fost:

- 28% - sectorul energetic (inclusiv centralele de energie și rafinăriile, care sunt principalii emițători de CO₂);
- 21% - sectorul transporturilor (producători de CO₂, NO_x și SO_x);
- 20% - manufacturile (CO₂, NO_x și gazele fluorurate);
- 10% - agricultura (CH₄ de la animale, NO_x de la fertilizanți);
- restul – uzul casnic (folosirea combustibililor fosili pentru încălzire).

Din 1990 până în 2001, emisiile au scăzut cu excepția sectorului transporturilor, unde au crescut cu 20%. Aportul de CO₂ din contribuția transporturilor aeriene și maritime (neincluse în Protocolul de la Kyoto) contribuie cu 6% din emisia de gaze cu efect de seră din Europa, înregistrând o creștere de 44% față de 1990. În perioada 1990-2001, emisiile din sectorul energetic au scăzut cu 2%, deși producția a crescut cu 23%.

Emisiile de CO₂ datorate industriei manufacturiere care folosește combustibili fosili a scăzut cu 9%, datorită folosirii sistemelor cu randament energetic mărit. Emisia de monoxid de azot (NO) din fabricile care produc acid adipic a scăzut cu 54%. Producția de HCFC a crescut cu 400% din 1995 până în 2001.

Producția de NO din agricultură s-a redus datorită limitării folosirii fertilizatorilor azotați, impuse de politicile Uniunii Europene. Formarea CH₄ din dejecțiile animalelor a scăzut datorită reducerii numărului de animale și mulțumită politicilor agricole UE. Emisiile datorate activităților domestice (în special CO₂) au fost constante până în 2001 și de atunci au crescut cu 7% din cauza iernilor foarte friguroase din ultimii ani, care au determinat un consum major de combustibil (uzinele de încălzire). Din fericire, rata de creștere a încetinit datorită folosirii gazelor naturale și a biomasei ca și combustibil, precum și a folosirii de material termoizolant pentru construirea caselor.

În ceea ce privește situația reziduurilor, producția de metan de pe câmp a scăzut cu 24% datorită unei directive europene și a legilor naționale care impun limitări pentru rezidurile

biodegradabile netratate și introducerea de sisteme pentru colectarea biogazului și re folosirea acestuia.

5.3 Perspective

În ultimul subcapitol au fost raportate câteva directive ale Uniunii Europene care au fost evidențiate ca măsuri suplimentare pentru reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră în diferite sectoare: producerea de energie, transport, fabrici, administrarea deșeurilor, agricultură. Modelele predictive arată că astfel de soluții pot fi efective în toate sectoarele (Fig. 5.2).

Sectorul pentru producerea și folosirea energiei (cu excepția transporturilor) trebuie să realizeze o scădere netă de 6% a emisiilor până în anul 2010 (comparativ cu valoarea din 1990), cu implementarea unor măsuri naționale suplimentare. Totuși există posibilitatea ca nivelele fixate pentru folosirea resurselor regenerabile la producția combinată de energie și căldură să nu poată fi realizate.

Emisiile de gaze cu efect de seră datorate transporturilor vor crește cu 34% (comparativ cu valoarea din 1990) până în 2010. Aceasta va fi în cea mai mare parte datorată creșterii continue a transporturilor de marfă și pasageri pe șosea (raport defavorabil între numărul de „articole transportate” și numărul vehiculelor), în ciuda încurajării transporturilor pe calea ferată sau maritime (raport favorabil între numărul de „articole transportate” și numărul vehiculelor). Folosirea filtrelor la mașinile cu carburant (benzină) vor limita emisiile de CO, SO_x și NO_x, dar vor elibera o cantitate puțin mai mare de NO în aer. Emisiile de dioxid de carbon de la mașini au scăzut cu aproximativ 10% în perioada 1995 și 2001. Aceasta înseamnă că limita de 140g CO₂, emisă pe kilometru în perioada 2008-2009, raportată în acord cu producătorii de mașini, este posibilă din punct de vedere tehnic. A fost prezisă o scădere a emisiilor de GHG din agricultură, datorată scăderii continue a numărului de animale și diminuării îngrășămintelor pe bază de azot. În industriile producătoare de îngrășămintă pe bază de azot emisiile de NO vor continua să scadă până în 2010. Totuși, influența pozitivă a efectului de seră poate fi negativ echilibrată de o creștere a emisiilor de hidrofluorcarburi (HCFC) folosite la înlocuirea completă a clorfluorcarburilor (CFC, freon) și a bromfluorcarburilor.

Datorită interesului mare pentru biocarburanți, România va crește în următorii 5 ani suprafețele cultivate cu rapiță. Ministerul Agriculturii din România a început deja să stimuleze producția de biocarburanți prin mai multe instrumente direcționate către stimularea culturilor specifice. S-au acordat subvenții specifice pentru culturile de soia, floarea soarelui și rapiță. Din 2007, a intrat în funcțiune un sistem mai amplu de susținere financiară a culturilor bioenergetice, atât plata din fonduri europene, cât și subvenția specifică. România are o capacitate de furnizare de ulei vegetal din floarea soarelui, soia sau rapiță de 500-550 mii tone pe an, ceea ce reprezintă aceeași cantitate de biodiesel pe an.

Sectorul de administrare al deșeurilor trebuie să atingă un minim al emisiilor de GHGs până în 2010 (comparativ cu 1990), datorită viitoarelor aplicări ale directivelor UE și anume recuperarea obligatorie a biogazelor provenite de la gropile de gunoi.

Toate aceste constrângeri reprezintă „instrumente pasive” în sensul că ele au ca scop reducerea emisiilor existente astfel încât concentrația GHGs din atmosferă poate să scadă datorită amestecării și difuzării. Dincolo de aceste instrumente pasive opt state membre fondatoare a UE (Austria, Belgia, Finlanda, Olanda, Portugalia, Spania, Suedia și Anglia) au intenția să utilizeze „instrumente active” (aparate de reținere a CO₂) pentru îndepărtarea CO₂ atmosferic. În perioada 2008-2012 este posibil să se îndepărteze 10 milioane tone de CO₂ prin acțiuni de reîmpădurire și 3 milioane tone din agricultură. 4% din totalul de CO₂ trebuie redus conform protocolului de la Kyoto pentru Europa.

Au fost propuse și alte modele pentru reducerea activă a dioxidului de carbon atmosferic:

- 1) pomparea CO₂ pe fundul oceanelor;

2) Îmbunătățirea apei oceanelor cu săruri de fier pentru a iniția creșterea fitoplanctonului, astfel crescând cantitatea de CO₂ îndepărtată prin fotosinteză.

Primul model poate distruge recifele de corali de aceea a fost respins. Al doilea a fost testat la scară mică, dar a dus la creșterea fitoplanctonului, inclusiv a prădătorilor, reechilibrând populația și conducând la un efect neglijabil de reducere a dioxidului de carbon.

5.3.1 Rolul chimiei verzi în schimbarea climatică

În 1912, părintele fotochimiei moderne, Giacomo Luigi Ciamician (Trieste, 1859-Bologna, 1922), senator al Italiei pentru merite științifice, a scris în jurnalul internațional *Science*²¹:

„...În ținuturile secetoase vor apărea colonii industriale fără fum și fără coșuri de fum; pe câmpii se vor extinde păduri de tuburi de sticlă și clădiri de sticlă vor apărea pretutindeni; în interiorul acestora vor avea loc procese fotochimice specifice plantelor dar care până acum nu au fost descoperite, dar acestea vor fi mânuite cu pricepere de industrie care va ști cum să le exploateze mai bine decât natura, pentru natură fiind un proces lent dar pentru omenire fiind...”

Ciamician poate fi considerat un pionier al chimiei verzi moderne (green chemistry, GC). El a înțeles printre primii în acele timpuri că dincolo de ceea ce aduce progresul și activitățile antropice pentru prosperitate, a existat un impact semnificativ asupra mediului. În același articol din *Science* el scria:

„...dacă civilizația noastră sumbră și agitată bazată pe cărbune va fi urmată de o civilizație mai liniștită bazată pe utilizarea energiei solare atunci ea nu va fi dăunătoare progresului și fericirii umane...”

Astăzi, la mai mult de optzeci de ani de la moartea lui Ciamician, civilizația noastră nu se bazează pe energie solară, din contră, noi suntem dependenți încă de combustibilul fosil. De la începutul anilor 1990 un nou concept al chimiei, și anume, Green Chemistry (chimia verde susținută, eco compatibilă) a început să câștige teren.

GC a adus o nouă abordare a disciplinei legată istoric (și corect) de poluare. GC a schimbat direcția chimiei într-un instrument fundamental pentru protecția mediului²², schimbând complet perspectiva anterioară. GC a devenit unul dintre domeniile principale ale cercetării în chimie și este larg utilizat în producție și decontaminare.

Conform Grupului de lucru în domeniul sintezei și a proceselor în chimia verde (Working Party on Synthetic Pathway and Processes in Green Chemistry (2000)) al Uniunii Internaționale pentru Chimie Pură și Aplicată (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC; <http://www.iupac.org>)), GC este definită ca „Invenția, designul și aplicațiile produselor și proceselor chimice pentru a reduce sau elimina folosirea și generarea substanțelor periculoase.” O altă definiție a fost dată de Acțiunea D29 COST a Uniunii Europene (2003; <http://costchemistry.epfl.ch/docs/D29/d29.htm>): „Designul produselor pentru acțiuni întreținute și producerea acestora prin transformări moleculare care sunt eficiente energetic, minimizează sau de preferat elimină formarea deșeurilor și utilizarea solvenților și reactanților toxici și/sau periculoși și utilizează materii prime regenerabile când este posibil”.

Devine clar că rolul GC în minimizarea impactului activităților umane asupra schimbării climei este fundamental, datorită faptului că încălzirea globală este unul dintre rezultatele principale finale posibile ale poluării antropice. Acest rol este evident în vederea concentrării cercetării și dezvoltării acestei discipline, care include:

- Designul produsului și al procesului ia în considerare impactul asupra sănătății omului și a mediului, prin reducerea utilizării și generării materialelor periculoase.

²¹. G. Ciamician, *Science* 36: p.385 (1912)

²². Pentru mai multe informații accesați site-ul consorțiului INCA <http://www.incaweb.org>

- Dezvoltarea proceselor care să contribuie la minimizarea eliberării de poluanți și formarea de produse secundare, reziduuri și deșeuri.
- Designul proceselor practice, cu largă aplicabilitate în variate procese de fabricație.
- Dezvoltarea de sisteme tehnologice sau operaționale care reduc consumul de energie și de resurse și promovează utilizarea ciclică a materialelor și chimicalelor
- Dezvoltarea tehnologiilor inovative care reduc dependența de resurse neregenerabile prin promovarea utilizării de resurse regenerabile.
- Dezvoltarea produselor noi care permit materialelor să fie reciclate în resurse chimice, astfel conservând resursele de mediu.
- Dezvoltarea conceptelor și procedurilor pentru anticiparea consecințelor produselor chimice și proceselor asupra sănătății omului și a mediului.

Această monografie despre schimbarea climei încearcă să prezinte cititorului și să îl facă să înțeleagă în ce mod cercetarea în GC poate ajuta la controlul efectului de seră și la conservarea ozonoferei. Unele din publicațiile fundamentale dedicate GC includ înlocuirea solvenților și compușilor halogenați, reducerea consumului de energie și studiul combustibililor alternativi, utilizarea materiilor prime regenerabile și designul proceselor industriale cu impact minim asupra mediului.

Cunoștințele științifice și tehnice privind protecția mediului sunt disponibile acum. Politicile naționale și internaționale ar trebui să ducă la utilizarea potrivită a rezultatelor cercetării în GC și ar trebui să susțină eficient această disciplină și pe cele înrudite cu protecția mediului, cu scopul de a avea în continuare rezultate valoroase.



INCA

**Consorzio Interuniversitario Nazionale
"La Chimica per l'Ambiente"
www.incaweb.org**



IUPAC

**International Union of Pure and
Applied Chemistry
www.iupac.org**