



Valeria Spada, Caterina Tricase  
Dipartimento di Scienze economico-aziendali,  
giuridiche, merceologiche e geografiche  
Facoltà di Economia - Università di Foggia  
v.spada@unifg.it; c.tricase@unifg.it

## EFFETTI AMBIENTALI DELLE INNOVAZIONI NEL MERCATO DELLO ZOLFO

**Lo zolfo, una materia prima nota sin dall'antichità ed estratta dalle miniere, viene ora ottenuto sotto forma di biossido di zolfo dal recupero di vari materiali.**

La crescente attenzione verso i problemi ambientali vedono il ruolo primario di numerosi accordi a livello internazionale e la messa a punto o l'applicazione di nuove tecnologie per ridurre le emissioni di biossido di zolfo, responsabili del fenomeno delle piogge acide che determinano effetti negativi sugli ecosistemi.

La crescente attenzione verso i problemi ambientali, tra cui quelli connessi all'uso dello zolfo e dei suoi derivati, ha portato ad una diversificazione delle fonti impiegate dall'industria nei vari processi produttivi. Esse vedono il ruolo primario dello zolfo di recupero dai sottoprodotti: questo ha raggiunto, dalla seconda metà degli anni Novanta, una partecipazione alla produzione mondiale pari a circa il 65%, mentre il restante è opzionale. Si deve inoltre rilevare che le emissioni di biossido di zolfo, il gas maggiormente responsabile dell'inquinamento atmosferico derivante dall'impiego di materie prime contenenti lo zolfo o i suoi derivati, hanno subito un notevole declino, anche come conseguenza della ratifica dei vari accordi a livello internazionale emanati in seguito alla Convenzione di Ginevra del 1979 e dei successivi Protocolli attuativi. Nel decennio 1990-2000, periodo significativo per le prime verifiche dei risultati conseguenti all'applicazione dei suddetti Protocolli, nell'Unione Europea si è verificata una riduzione media pari a circa il 60% (nel 2010 dovrebbe raggiungere il 75%), confermata da situazioni analoghe per vari Paesi (1). Nonostante ciò molte importanti materie prime industriali sono ancora contaminate con composti dello zolfo, che alla fine del

proprio ciclo di vita sono rilasciati nell'ambiente nella forma di ossidi. Questi causano rilevanti danni alla salute umana oltre ad essere responsabili, insieme con altri gas, delle piogge acide. Anche esse sono nocive all'intero ecosistema in quanto, intaccando sia la vegetazione sia gli edifici e acidificando i laghi e i corsi di acqua, determinano effetti negativi sull'uomo e sulla vita acquatica.

Varie sono le tecnologie, alcune delle quali ancora allo studio, adottate per eliminare tali sostanze inquinanti dalle materie prime industriali. L'impiego su vasta scala dei combustibili fossili rende essenziale ed indilazionabile la messa a punto di *best practices* economicamente accettabili che consentano di "pulire" sia le merci prima dell'impiego sia i gas di scarico generati dai processi produttivi allo scopo di rendere minimi i costi di produzione e di prevenire l'inquinamento esteso dell'atmosfera.

Queste tecnologie sono collegate anche alla disponibilità di nuovi materiali, possibilmente rigenerabili, in quanto consentirebbero la riduzione dei costi, allo scopo di ottenere sottoprodotti contenenti zolfo da destinare ad usi industriali o, in alternativa, da smaltire in discarica, evitando emissioni atmosferiche nocive.

## Il mercato dello zolfo

Lo zolfo è una materia prima nota sin dall'antichità (2), un tempo ricavata in particolare dallo zolfo nativo e dai depositi Frasch o recuperata come biossido di zolfo dalle piriti. Lo sviluppo degli impieghi del gas naturale hanno cambiato, in seguito, in modo significativo la natura dell'industria dello zolfo: infatti tale risorsa, che spesso contiene, insieme con il metano, rilevanti quantità di gas solforati, è in genere trattata prima che il metano stesso sia utilizzato commercialmente, immettendo sul mercato zolfo di recupero. A questo va aggiunto lo zolfo ottenuto per desolforazione dei prodotti carboniferi e petroliferi e dal trattamento dei minerali solfurei di rame, piombo e zinco. Di rilievo per molti anni è stata infatti la quantità di acido solforico - il principale derivato chimico dello zolfo - ottenuto dai forni di fusione; attualmente è anche di grande importanza il recupero dello zolfo elementare dalle raffinerie di petrolio grezzo, dato che la sua presenza nei grezzi è aumentata e nello stesso tempo nei Paesi industrializzati sono divenute sempre più restrittive le norme sul contenuto di zolfo nei petroli e nei prodotti petroliferi (3). Dall'inizio degli anni Ottanta la quantità mondiale di zolfo di recupero ha superato il volume di quello derivante dallo zolfo nativo (incluso quello proveniente dai depositi Frasch) e ottenuto da piriti (comprese calcopirite, blenda e galena). La quantità di zolfo di recupero è destinata ad aumentare ulteriormente in futuro a causa dei problemi di carattere ambientale: nell'anno 2000 la disponibilità mondiale è stata 49.525 kt, rispetto a quella di zolfo nativo di 13.288 kt e dalle piriti di 11.974 kt (United Nations, 2003). A livello mondiale si registra la comparsa nel mercato dello zolfo di nuovi Paesi esportatori: il Medio Oriente si è manifestato già dagli anni Ottanta come fonte importante di zolfo recuperato dal petrolio e dal gas naturale (con eccezione della produzione Frasch in Iraq). Anche l'ex Urss è divenuta una rilevante fonte di offerta di zolfo poiché i quantitativi, non più consumati all'interno, sono immessi sul mercato internazionale. A sua volta l'Europa Occidentale è passata dalla posizione di importazione netta a quella di esportazione netta della stessa quantità, pari a circa 2 Mt l'anno. Queste nuove fonti di esportazioni di zolfo hanno portato a un rilevante declino delle esportazioni dall'Europa Orientale (Polonia), dove la produzione di zolfo nativo non risulta più conveniente per i bassi prezzi registrati a livello mondiale. I composti dello zolfo sono impiegati diffusamente nel mondo industriale moderno: il principale uso attuale è per la produzione di acido solforico (4). Questa merce è destinata soprattutto al settore della produzione di concimi, che rappresentano la destinazione finale di circa il 50% della produzione mondiale di zolfo. In particolare quelli fosfatici costituiscono circa l'85% del totale, ma anche il ruolo del solfato di ammonio, un fertilizzante azotato, è significativo. È evidente, quindi, che il mercato dello zolfo dipende in modo rilevante da quello dei concimi fosfatici, che hanno subito un declino negli anni recenti. A lungo termine si prevedono, tuttavia, notevoli incrementi dei consumi dei concimi, poiché per alimentare una popolazione mondiale crescente saranno necessari quantitativi sempre maggiori di alimenti. Lo zolfo o i suoi derivati sono destinati a varie altre applicazioni industriali, come la vulcanizzazione della gomma, la concia delle pelli, la produzione della carta, della cellulosa, del raion, per farmaceutici, fungicidi e insetticidi ecc. (Proto, 1994) (Lauriente *et al.*, 1999).

## I livelli di zolfo nell'ambiente

Lo zolfo è presente in natura non combinato e costituisce una delle principali cause di inquinamento atmosferico globale quando si trasforma per ossidazione in biossido di zolfo.

La più rilevante fonte antropogenica di questo gas sono i carboni fossili bruciati nelle centrali termoelettriche. La composizione chimica dei carboni, che possono contenere dallo 0,1 al 6% in peso di zolfo secondo la loro origine, è complessa in quanto essi risultano costituiti prevalentemente da carbonio e ossigeno con piccole quantità di zolfo e di azoto. I carboni bituminosi, che contengono l'80% di carbonio, hanno un alto potere calorifico ma anche un elevato contenuto di zolfo. Sono quindi preferibili quelli con un basso contenuto di zolfo, come l'antracite, ma la loro disponibilità si sta riducendo fortemente per la relativa facilità di estrazione. Circa la metà dello zolfo presente in un carbone tipico si trova sotto forma di piriti, mentre la parte restante come zolfo legato organicamente, solfati e idrogeno solforato: durante il processo di combustione essi generano emissioni di biossido di zolfo.

Altre fonti di biossido di zolfo sono quelle derivanti dalle operazioni di raffinazione dei petroli grezzi e dai processi di produzione di energia in cui gli stessi sono impiegati come materia prima. I petroli grezzi sono costituiti da idrocarburi con in genere piccole quantità di zolfo, azoto e ossigeno e tracce di metalli pesanti come vanadio e nichel. Lo zolfo è presente sotto forma di composti organici, idrogeno solforato e in piccole quantità allo stato elementare. Il contenuto dipende dall'origine dei grezzi: come è noto quelli del Nord Africa contengono circa lo 0,2% in peso di zolfo, quelli degli Usa medio-continentali circa 0,2-2,5% e quelli del Venezuela il 2-4%. Quando il petrolio grezzo è sottoposto a distillazione frazionata il contenuto di zolfo delle varie frazioni ottenute, caratterizzate dall'intervallo di ebollizione o dalla lunghezza della catena di atomi di carbonio, aumenta con riferimento al peso molecolare complessivo di ciascuna frazione. I principali composti dello zolfo presenti nei gas di raffineria e nei gas naturali sono i solfuri organici o i bisolfuri, i mercaptani e i tiofeni nelle frazioni basso bollenti; nelle frazioni più alto bollenti lo zolfo si trova soprattutto



to sottoforma di derivati dei tiofeni, cioè i benzo- e i dibenzotiofeni. I contaminanti a base di zolfo immessi nell'atmosfera sono responsabili delle piogge acide, di cui si parlerà in seguito, e quelli presenti nelle materie prime industriali a concentrazioni superiori a 3 ppm causano la corrosione degli oleodotti e possono avvelenare i catalizzatori impiegati durante l'uso delle materie prime.

Anche i processi di fusione dei minerali sulfurei non ferrosi, come il rame, il piombo, lo zinco, il nichel e il molibdeno generano emissioni di biossido di zolfo. Negli ultimi vent'anni si è realizzato un rilevante incremento del recupero dello zolfo contenuto nei minerali a causa dell'obbligo di rispettare la qualità dell'aria da parte di coloro che operano nel settore.

Fonti di biossido di zolfo sono inoltre le piriti, che hanno avuto un ruolo significativo nel mercato dello zolfo in varie parti del mondo, in particolare nella Repubblica Popolare di Cina, nell'ex Urss e in Spagna. Tuttavia, per ragioni di carattere economico, la loro importanza è diminuita negli anni recenti.

Le emissioni di biossido di zolfo di cui si è detto potrebbero essere evitate desolforando completamente gli effluenti gassosi, ma ciò è di difficile realizzazione dal punto di vista sia economico sia tecnico. Tuttavia sono noti vari trattamenti chimici per ridurne in modo consistente la quantità: il più diffuso per economicità e facilità di applicazione consiste nell'impiego come adsorbente di una fanghiglia di calce (Stirling, 2000).

Fonti antropogeniche di zolfo comprendono le emissioni gassose industriali che contengono zolfo, come il solfuro di carbonile, il bisol-

furo di carbonio, i mercaptani a basso peso molecolare e il tiofene; i gas naturali e di raffineria che contengono zolfo come i mercaptani, il solfuro di carbonile e il tiofene; anche il gas di sintesi contiene zolfo sotto forma di solfuro di carbonile e di bisolfuro di carbonio, così come le emissioni degli scarichi dei veicoli.

Queste ultime si sono molto ridotte negli anni recenti in seguito all'applicazione di marmitte catalitiche costituite da platino e rodio. Il loro ruolo è di determinare la conversione di idrocarburi, di ossidi di carbonio e di azoto, formati negli scarichi dei motori a benzina, in acqua, anidride carbonica e azoto. Ciò ridurrà le emissioni di carbonio organico volatile e di ossidi di azoto che contribuiscono alla formazione delle piogge acide. Tuttavia in queste condizioni lo zolfo può essere scaricato come idrogeno solforato e solfuro di carbonile, invece che come biossido di zolfo: occorre tenere presente, però, che l'idrogeno solforato è una nota neurotossina mentre il solfuro di carbonile non è molto reattivo e rimane nella troposfera per lungo tempo. Gli idrocarburi e l'ossido di carbonio sono trasformati in anidride carbonica e quindi contribuiscono alle emissioni dei gas serra e al riscaldamento globale della Terra.

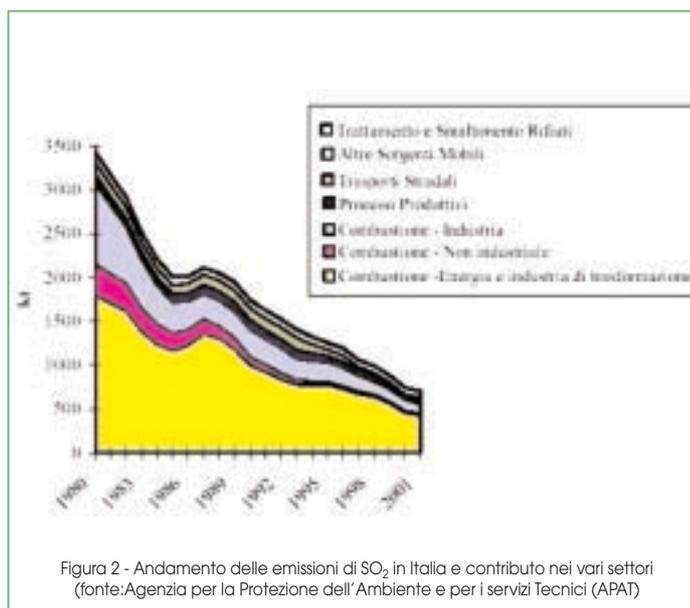
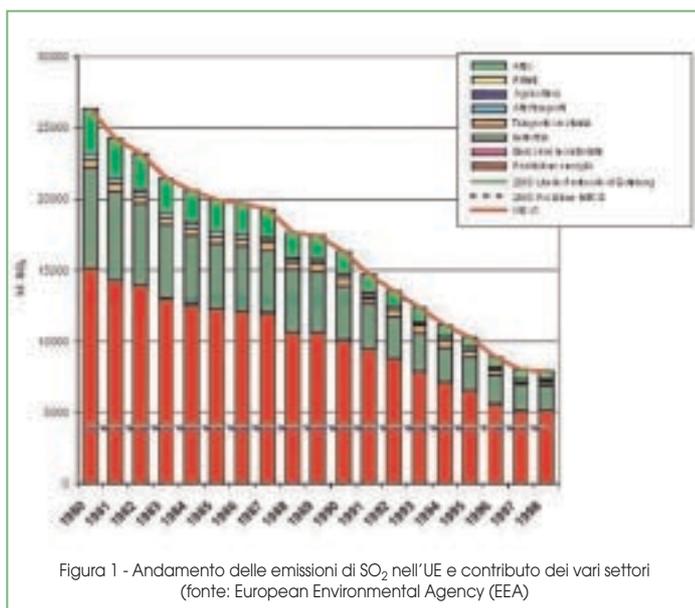
Vi sono anche rilevanti riserve naturali di zolfo: la più importante è costituita dalle fonti biogeniche, come gli spray marini e le emanazioni vulcaniche. Esse hanno origine dalla riduzione batterica dei sedimenti in idrogeno solforato nel mare e al rilascio di dimetilsolfuro dagli organismi marini. L'idrogeno solforato è in massima parte reimpiiegato nell'ossidazione batterica, così che il dimetilsolfuro è il maggiore composto dello zolfo prodotto biogeneticamente negli ocea-

## Andamento delle emissioni di SO<sub>2</sub> di origine antropogenica nei Paesi dell'UE e limiti imposti dal Protocollo di Göteborg da raggiungere entro il 2010 (dati espressi in kt)

Paese	1980	1985	1990	1995	2000	Δ%*	2010
Austria	384	190	91	56	41	55	39
Belgio	828	400	372	246	159	51	106
Danimarca	452	343	183	149	28	85	55
Finlandia	584	382	260	96	76	68	116
Francia	3.208	1.472	1.268	925	715	46	400
Germania	7.514	7.732	5.321	2.094	795	85	550
Grecia	400	500	506	551	483	-	546
Irlanda	222	140	186	161	131	22	42
Italia	3.757	1.901	1.651	1.322	758	54	500
Lussemburgo	24	16	15	9	4	60	4
Olanda	490	258	202	147	91	53	50
Portogallo	266	198	343	365	339	-	170
Regno Unito	4.871	3.733	3.736	2.356	1.166	69	625
Spagna	2.836	2.393	2.049	1.721	1.493	30	774
Svezia	491	266	119	79	58	49	67
Unione Europea	26.327	19.924	16.302	10.277	6.337	60	4.044

\* riferito agli anni 1990-2000

Fonte: European Environmental Agency (EEA)



ni, e dà origine ad una concentrazione di 0,01 ppb di zolfo negli spray marini derivanti da questa fonte.

Le emanazioni vulcaniche sono la principale fonte naturale di biossido di zolfo (non tenendo conto degli spray marini). Durante l'eruzione si generano inoltre gas, costituiti soprattutto da vapore acqueo, ma accompagnati anche da quantità variabili di azoto, anidride carbonica e gas solforati (soprattutto biossido di zolfo e idrogeno solforato). A queste spesso si aggiungono piccole quantità di ossido di carbonio, di idrogeno e di cloro. Benché gli effetti delle eruzioni vulcaniche siano devastanti, le fonti naturali, di cui quelle vulcaniche sono i componenti principali, determinano circa il 30% di emissioni di zolfo nel mondo, pertanto attualmente l'uomo è da ritenersi il maggiore responsabile delle quantità di zolfo presenti nell'atmosfera (Notarnicola, Lagioia, 1998).

L'analisi dei dati relativi alle emissioni di biossido di zolfo di origine antropogenica nei vari Paesi dell'Unione Europea, riportata nella Tabella precedente, indica una diminuzione in tutta l'area considerata (5): esse sono passate, infatti, da 16.302 Mt nel 1990 a 6.337 Mt nel 2000, con una riduzione media del 65%. Come è evidente i Paesi più "attenti" al problema, nel periodo in esame, risultano in particolare la Danimarca e la Germania (6), ciascuno con una riduzione media dell'85%. Appare, inoltre, che la stessa Danimarca, insieme con la Finlandia e la Svezia, sono totalmente adempienti a quanto previsto dal Protocollo di Göteborg, tanto da avere raggiunto già nell'anno 2000 i limiti di emissioni previsti per il 2010. Per quanto riguarda l'Italia, nello stesso periodo si è registrata una contrazione media delle emissioni di biossido di zolfo di circa il 54%. Le Figure 1 e 2, che riportano l'andamento delle emissioni di biossido di zolfo e il contributo dei vari settori, rispettivamente per l'Unione Europea e per l'Italia, evidenziano il notevole apporto delle attività industriali, in particolare di quelle per la produzione di energia elettrica (7).

Dai dati in esame si può dedurre che nell'ultimo decennio si è realiz-

zato un netto miglioramento della qualità dell'aria nell'Unione Europea, riferito alle concentrazioni di biossido di zolfo: queste risultano ovviamente maggiori nelle aree urbane rispetto a quelle rurali. I danni che esse causano sulla salute umana hanno indotto i diversi Paesi a emanare norme che fissano standard applicando valori alquanto inferiori a quelli per i quali compare un danno apprezzabile, così da assicurare una larga tutela ai soggetti più deboli. In particolare la normativa attualmente vigente in Italia (Decreto Ministero dell'Ambiente 2 aprile 2002, n. 60) stabilisce i valori limite di riferimento delle concentrazioni di biossido di zolfo da raggiungere entro il 1° gennaio 2005 (8).

Il raggiungimento di tali limiti è di fondamentale importanza: è noto, infatti, che il biossido di zolfo è dannoso alla salute umana, in quanto causa irritazioni alla pelle, agli occhi e all'apparato respiratorio a concentrazioni >1 ppm, specialmente quando è combinato con la fuliggine (nerofumo). A concentrazioni maggiori può generare patologie all'apparato respiratorio in persone a rischio. I suoi effetti erano particolarmente rilevanti prima che fosse introdotta la legislazione che vieta l'uso del carbone come combustibile nelle città (9).

La riduzione delle emissioni, in parte dovuta all'emanazione di disposizioni legislative specifiche di cui si è detto, è stata possibile grazie alle misure di abbattimento adottate per le grandi fonti (carbone a basso tenore di zolfo e desolforazione dei gas di scarico) e alla sostituzione dei combustibili, principalmente carbone, a favore del gas naturale. Benché le emissioni dai camini bassi delle abitazioni siano diminuite, quelle dai camini più alti associate alle centrali elettriche sono aumentate in modo considerevole. Questi ultimi consentono l'allontanamento del biossido di zolfo dalle immediate vicinanze dell'impianto in cui è generato, così che la sua concentrazione a livello locale diminuisce, ma esso sarà poi inevitabilmente depositato altrove. In assenza di una fonte di umidità come le nuvole il suddetto gas può viaggiare, infatti, per centinaia di chilometri per poi precipitare sotto



forma di piogge acide quando viene a contatto con l'aria umida (10). Si deve evidenziare, tuttavia, che ora si è a conoscenza del problema, per cui è stata introdotta un'adeguata normazione per ridurre o eliminare le piogge acide. Sono stati messi a punto, inoltre, vari programmi di intervento sull'ambiente, al fine di diminuire le emissioni di biossido di zolfo, ed introdotte nuove azioni, come la sollecitazione all'impiego di risorse energetiche "pulite", il riciclaggio dei rifiuti e la preservazione delle risorse naturali. Un effetto interessante, conseguente alla riduzione delle emissioni di zolfo, è stata la necessità di aggiungere zolfo ai concimi impiegati nei suoli di varie aree che ne sono oggi carenti.

Altre sostanze inquinanti diverse dal biossido di zolfo rilevate nell'atmosfera, alcune delle quali già citate, sono l'idrogeno solforato, il dimetilsolfuro, il dimetildisolfuro, il solfuro di carbonile e il disolfuro di carbonio. I primi tre si ossidano rapidamente a biossido di zolfo e pertanto hanno un tempo di vita nell'atmosfera solo di alcuni giorni, mentre gli altri due hanno un tempo di vita più lungo e restano nella troposfera. In particolare il solfuro di carbonile rappresenta un problema per la sua permanenza nella troposfera. L'idrogeno solforato, il solfuro di carbonile e il disolfuro di carbonio reagiscono con i radicali OH idrossilici, presenti nell'atmosfera a causa della fotolisi dell'ozono, per formare i radicali SH nell'atmosfera, che a loro volta ossidano in biossido di zolfo.

Occorre, tuttavia, tenere presente che le emissioni di zolfo non si devono considerare isolatamente, in quanto esse sono in genere accompagnate da altri gas inquinanti risultanti dalle emissioni domestiche e industriali e dalla combustione dei motori a benzina.

Inquinanti di rilievo per l'atmosfera riguardano anche i fumi e i particolati, gli ossidi di azoto, l'ossido di carbonio, l'anidride carbonica, l'acido cloridrico, gli idrocarburi e i metalli pesanti. Gli idrocarburi, i metalli pesanti, i fumi e i particolati sono dannosi per la salute, in modo particolare per le persone asmatiche; gli ossidi di azoto contribuiscono (con il biossido di zolfo) alla formazione delle piogge acide e l'anidride carbonica al riscaldamento globale della Terra. L'acido cloridrico e i composti clorurati, usati nelle bombolette spray, i refrigeranti e i solventi hanno contribuito all'incremento del contenuto di cloro nell'atmosfera: esso decompone nella stratosfera i radicali clorurati che danneggiano lo strato di ozono (11). Il principale effetto della distruzione dello strato di ozono è l'incremento della quantità delle radiazioni ultraviolette che raggiungono la superficie della Terra, portando ad un crescente rischio di cataratte e di tumori della pelle per gli esseri umani.

## Le piogge acide

Il biossido di zolfo rilasciato nell'atmosfera genera le piogge acide (12), estremamente dannose per l'ambiente, che causano l'acidificazione dei laghi, delle acque sotterranee e di superficie, dei suoli e la conseguente morte dei pesci e l'avvelenamento degli alberi. Esse danneggiano anche gli edifici e il patrimonio artistico e culturale, particolarmente quello in materiale calcareo, accelerando il tempo di decomposizione delle pietre e aumentando la velocità di corrosione delle strutture metalliche come i ponti.

Benché il biossido di zolfo (emesso oltre che dai processi di combustione nelle centrali termoelettriche anche dall'industria dei trasporti e dal riscaldamento domestico) sia il principale precursore per la formazione delle piogge acide, anche gli ossidi di azoto (generati negli stessi processi) e l'ammoniaca (emessa nelle attività agricole e in particolare nella zootecnia) sono interessati al fenomeno.

Nelle piogge acide si sono trovate anche tracce di acido cloridrico e si ritiene che esse siano originate dalla reazione dell'acido solforico con il cloruro di sodio atmosferico derivante dall'evaporazione dell'acqua di mare.

Il biossido di zolfo nell'atmosfera può ossidarsi in vari modi, ad esempio mediante la reazione gas-gas come l'interazione dei radicali idrossilici liberi con lo stesso per generare acido solforoso. Questo è molto reattivo e può ossidare ulteriormente in solfato o in goccioline di acqua o su molecole contenenti azoto come l'ossido di azoto. Le reazioni avvengono anche in soluzione e possono coinvolgere un catalizzatore come il manganese. La maggior parte dei solfati che si formano sono poi dilavati sulla terra in pioggia o neve, ma alcuni

### **Environmental Effects of Innovations in Sulphur Market**

*Sulphur, a mined raw material known since ancient times, is today obtained as a recovered sulphur dioxide from different materials.*

*The growing attention towards environmental problems shows the primary role of several international agreements and the setting-up or the application of new technologies, to reduce sulphur dioxide emissions responsible for the phenomenon of acid rains that cause negative effects on ecosystems.*

ABSTRACT 

composti dello zolfo (un miscuglio di biossido di zolfo e di solfati) sono assorbiti sulle superfici umide come il suolo e la vegetazione. In assenza di umidità gli ossidi di zolfo e i solfati possono viaggiare a 4.000 km di distanza dalla loro origine, ma in media precipitano con la pioggia o la neve entro 200 km dalle sorgenti di emissione.

In genere l'acqua piovana è leggermente acida a causa dell'anidride carbonica atmosferica disciolta: essa ha un pH di 5,6, mentre le piogge acide sono acqua piovana con pH<5. I laghi diventano acidi in seguito al drenaggio dell'acqua piovana dal suolo, in quanto lo ione solfato presente nella pioggia acida è molto più efficace nel trasferire l'acidità dai suoli (legandosi ad uno ione idrogeno).

I suoli contengono anche quantità rilevanti di alluminio insolubile e la pioggia acida solubilizza l'alluminio così che esso è dilavato nei fiumi e nei laghi e, insieme con altri metalli tossici rilasciati dal suolo in questa condizione di acidità, causa la morte dei pesci. I suoli acidi hanno anche effetti nocivi sugli alberi: il danno diretto alle foglie si verifica per assorbimento di biossido di zolfo e di pioggia acida. Questi influiscono sulla traspirazione e sulla fotosintesi e possono causare l'ingiallimento e la morte successiva delle foglie. Piogge acide più estese determinano dapprima la lisciviazione dal suolo dei nutrienti metallici solubili come il calcio e il magnesio e in una fase successiva l'alluminio è estratto dal suolo e causa l'avvelenamento degli alberi.

Le piogge acide sono dannose anche per gli edifici in quanto accelerano la velocità di decomposizione del carbonato di calcio presente nel calcare. Questa reazione ha una forte costante di equilibrio positivo che la orienta, così che i sali di calcio solubili sono dilavati dagli edifici di pietra causando la corrosione. Il biossido di zolfo assorbito sulla superficie del calcare nelle regioni a clima secco può determinare danni agli edifici. Questo è infatti ossidato e reagisce con il carbonato di calcio trasformandosi in gesso, che può essere idratato e formare una crosta sulla superficie dell'edificio.



## Conclusioni

È evidente che gli inquinanti contenenti zolfo rappresentano uno dei peggiori danni per l'ambiente, di cui sono responsabili le fonti antropogeniche, derivanti dall'impiego dei combustibili fossili, dagli scarichi gassosi delle industrie e dalle emissioni dei veicoli, e quelle di origine naturale, cioè l'attività biogenica, gli spray marini e le emanazioni vulcaniche. Le emissioni di zolfo sono in genere misurate in termini di biossido di zolfo, dato che l'idrogeno solforato e i solfuri organici (dimeilsolfuro e dimetildisolfuro) ossidano rapidamente. Benché le misure adottate attualmente siano inadeguate al controllo delle emissioni di biossido di zolfo, il forte incremento dei casi di asma e le conseguenze dannose delle piogge acide sull'ambiente indicano che gli effetti negativi dello zolfo continueranno ad essere un problema per il futuro: ciò sollecita pertanto la ricerca scientifica nel settore e la messa a punto o l'applicazione di nuove tecnologie.

## Note

(1) Nello stesso periodo considerato le emissioni di ossidi di azoto dovrebbero ridursi del 49%, quelle di ammoniaca del 15% e quelle dei composti organici volatili del 57%. Gli USA e il Canada, invece, fisseranno i limiti alle emissioni solo al momento della ratifica del Protocollo di Göteborg.

(2) Omero lo cita come medicamento per le malattie della pelle e per suffumigi; i Romani lo impiegavano in guerra come "fuoco greco" e durante le feste per i giochi pirotecnici, ma anche per scopi terapeutici e come anticrittogamico in viticoltura e antimicrobico nella vinificazione. In Oriente era diffuso come polvere pirica e fu probabilmente introdotto in Europa ai tempi delle Crociate.

(3) In base alla normativa nazionale il tenore di zolfo ammesso nel gasolio è passato dallo 0,8% nell'anno

1980 allo 0,2% nel 1985 e dovrà raggiungere il valore dello 0,1% dal 1° gennaio 2008; mentre nell'olio combustibile per riscaldamento è passato dal 3% nel 1980 allo 0,3% nel 1998. A partire dall'anno 2009 il gasolio distribuito nell'Unione Europea non dovrà contenere zolfo: attualmente è in commercio il biodiesel che ne è privo.

(4) Esso è prodotto a livello industriale mediante il processo di contatto che consiste nel riscaldamento con aria dello zolfo o dei solfuri: questi si trasformano in biossido di zolfo, poi ossidato ad anidride solforica con aria a 500 °C alla presenza di un catalizzatore di ossido di vanadio. Il processo è molto efficiente e causa meno del 2% di emissioni nell'atmosfera sotto forma di biossido di zolfo.

(5) Ciò è stato previsto dalla Convenzione di Ginevra sull'Inquinamento Atmosferico Transfrontaliero a lunga distanza (Convention on Long-Range Transboundary

Air Pollution-CLRTAP), firmata dai Paesi membri dell'UN/ECE-United Nations Economic Commission for Europe- il 13 novembre 1979 e dai successivi Protocolli attuativi. Il più recente è il Protocollo di Göteborg (*Protocol to abate acidification, eutrophication and round level ozone*) del dicembre 1999, cui la Comunità Europea ha aderito con una decisione del Consiglio del 13 giugno 2003 (GUE, 2003), che fissa i livelli di emissione massimi autorizzati per i quattro principali inquinanti precursori responsabili dell'acidificazione, dell'eutrofizzazione o dell'ozono troposferico, ossia il biossido di zolfo, gli ossidi di azoto, i composti organici volatili e l'ammoniaca. Questi valori massimi devono essere raggiunti entro l'anno 2010, ma sono previste due verifiche, negli anni 2004 e 2008. Sullo stesso tema erano state emanate le Direttive del Parlamento Europeo e del Consiglio 2001/80/CE concernente la limitazione

delle emissioni nell'atmosfera di taluni inquinanti originati dai grandi impianti di combustione e 2001/81/CE relativa ai limiti nazionali di emissione di alcuni inquinanti atmosferici (Directive on National Emission Ceilings NECD for certain atmospheric pollutants) (GUCE, 2001). Quest'ultima fissa, per ciascuno Stato membro, limiti di emissione pari o più ambiziosi di quelli previsti dal Protocollo di Göteborg: per l'Italia il limite massimo di emissione fissato per il biossido di zolfo al 2010 è di 475 kt.

(6) Le consistenti riduzioni delle emissioni di biossido di zolfo in Germania sono dovute in gran parte alla chiusura di molti impianti altamente inquinanti situati nella ex-Germania dell'Est e alle incisive politiche di innovazione tecnologica introdotte.

(7) In questo settore sono state apportate importanti innovazioni tecnologiche, come l'introduzione di bruciatori a basso livello di ossidi di azoto e di desolforizzatori, è stata cambiata la composizione dei combustibili utilizzati, con un maggiore impiego del gas naturale in sostituzione dell'olio combustibile, il cui tenore in zolfo è stato anche ridotto (olio BTZ e olio STZ); inoltre è stata aumentata l'efficienza nella generazione e si è fatto maggiore ricorso alle fonti di energia rinnovabili.

(8) La suddetta normativa, in attuazione di quanto previsto nel Decreto Legislativo 351/99, recepisce le due Direttive Comunitarie 1999/30/CE e 2000/69/CE e stabilisce i valori di riferimento delle concentrazioni degli inquinanti, ossia i valori limite (VL), cioè il livello di concentrazione dell'inquinante, fissato in base alle conoscenze scientifiche, al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti dannosi sulla salute umana o per gli

ecosistemi; i margini di tolleranza nella cui misura tale valore può essere superato; il termine entro il quale i valori limite devono essere raggiunti. I valori di riferimento delle concentrazioni di biossido di zolfo sono rispettivamente di: 350  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (media oraria - da non superare più di 24 volte l'anno -, con un margine di tolleranza temporaneo di 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e di 125  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (media nelle 24 ore) - da non superare più di 3 volte l'anno - per la protezione della salute umana e di 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (media annua) per la protezione degli ecosistemi. Il termine per il raggiungimento graduale del valore limite è fissato al 1° gennaio 2005 nel primo caso e al 19 luglio 2001 nel secondo. Per quanto riguarda il biossido di azoto i valori di riferimento sono pari a 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (media oraria - da non superare più di 18 volte l'anno - con un margine di tolleranza temporaneo del 50%) e di 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (media annua) per la protezione della salute umana; per gli ossidi di azoto è di 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (media annua) per la protezione degli ecosistemi. Il termine per il raggiungimento graduale del valore limite è fissato al 1° gennaio 2010 nel primo caso e al 19 luglio 2001 nel secondo.

(9) Ciò è particolarmente sentito in Gran Bretagna, dove la maggior parte del carbone è bituminoso ed ha elevato contenuto di catrame e di idrocarburi. Questo causa durante la combustione molto fumo che in ambiente umido, come è quello che caratterizza generalmente gli inverni nella suddetta regione, agisce come centro di accumulo per la formazione delle nebbie. La combinazione di nebbia e fumo dà origine allo smog.

(10) In Svezia, ad esempio, dove gli effetti delle piog-

ge acide sui laghi e sui corsi d'acqua sono molto rilevanti, solo circa il 10% dell'inquinamento deriva dalle emissioni specifiche del Paese di biossido di zolfo nell'atmosfera, un ulteriore 10% dalle emissioni di zolfo del Regno Unito e la parte restante dalle emissioni delle regioni industrializzate del Nord Europa.

(11) Per molti anni sono stati impiegati nella refrigerazione i clorofluorocarburi (CFC) come componenti inerti, non tossici e non infiammabili. Essi tuttavia si decompongono fotochimicamente nella stratosfera in cloro che di nuovo catalizza la decomposizione dell'ozono. I CFC sono stati quindi messi al bando completamente a partire dal 1° gennaio 1996. Da allora si sono cercati per l'uso come refrigeranti sostituti più compatibili con l'ambiente, non infiammabili e non tossici. Questi comprendono gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC) che si decompongono nella troposfera dove vi è una piccola presenza di ozono. Tuttavia questi ultimi contengono ancora cloro che è rilasciato nella troposfera quando si decompongono: parte di questo può finire poi nella stratosfera e quindi contribuire ancora alla decomposizione dell'ozono. La migliore alternativa per la sostituzione dei CFC sono quindi gli HFC (infatti gli HCFC sono al momento in fase di messa al bando) (Spada et Tricase, 2000).

(12) Le piogge acide furono identificate per la prima volta da Robert Angus Smith in Inghilterra nel 1872, ma gli effetti dannosi da esse derivanti apparvero solo circa cento anni più tardi, a partire dall'inizio degli anni Sessanta. Da allora sono stati fatti molti progressi per limitarne la formazione controllando le emissioni gassose nell'atmosfera.

## Bibliografia

GUCE (Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee), 2001, Direttiva 2001/80/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 23.10.2001 concernente la limitazione delle emissioni nella atmosfera di taluni inquinanti originati dai grandi impianti di combustione, L 309/1-21 del 27.11.2001 e Direttiva 2001/81/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 23.10.2001 relativa ai limiti nazionali di emissione di alcuni inquinanti atmosferici, L 309/22-30 del 27.11.2001.

GUE (Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea), 2003, "Decisione del Consiglio del 13 giugno 2003 relativa all'adesione della Comunità Europea al protocollo della convenzione del 1979 sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza per la riduzione della acidificazione, dell'eutrofizzazione e dell'ozono troposferico" (2003/507 CE), L 179/1-54 del 17.7.2003.

D.H. Lauriente *et al.*, Sulfur, Chemical Economics Handbook,

Sulfur Products 780.0000, Stanford Research Institute, Menlo Park, USA, October 1999.

L. Notarnicola, G. Lagioia, La circolazione dello zolfo in Italia tra biosfera e tecnosfera, Atti del XVIII Congresso Nazionale di Merceologia 'Qualità verso il 2000. Contributi delle Scienze Merceologiche', Verona, 1-3 ottobre 1998, Volume II, 283-293.

M. Proto, Produzione di merci e ambiente. Il caso dello zolfo, Atti del XVI Congresso Nazionale di Merceologia 'Innovazioni tecnologiche, qualità e ambiente', Pavia, 1-3 settembre 1994, Volume I, 254-261.

V. Spada, C. Tricase, *Journal of Commodity Science*, 2000, **39**(4), 209.

D. Stirling, The sulfur problem: cleaning up industrial feedstocks, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2000, pp. 93

United Nations, Industrial Commodity Statistics Yearbook, Production Statistics (1991-2000), New York United Nations, 2003.