

FOTOQUÍMICA DE LA ATMÓSFERA: AGUJERO DE OZONO

MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO
Real Academia de Ciencias

INTRODUCCIÓN

La atmósfera terrestre es un sistema gaseoso extremadamente complejo en el que tienen lugar continuamente multitud de procesos químicos provocados por la luz y el calor solares. Originada inicialmente como resultado de la emisión de gases producidos en las reacciones que tienen lugar en el interior de la Tierra, la presencia en ésta de la vida, procedente probablemente de una vida marina inicial, dio lugar, gracias a la fotosíntesis, a una importante modificación de la atmósfera primitiva. Tras la revolución industrial, y en gran parte debido a ella, la emisión antropogénica de diferentes gases está de nuevo modificando la composición de la atmósfera y, por ende, sus propiedades, tales como la temperatura, a causa del calentamiento global provocado por el *efecto invernadero*¹, o la *capa de ozono*. Precisamente de esta última nos vamos a ocupar en el presente artículo, en el que, tras recordar la estructura y composición de la atmósfera terrestre, consideraremos brevemente la química del ozono y su formación en la estratosfera, donde desempeña un papel beneficioso y decisivo para la permanencia de la vida en la Tierra, y también, aunque de modo mucho menos extenso, su formación en la parte inferior de la troposfera, lo que quizá se puede denominar la *atmósfera urbana*, en la que el papel del ozono es realmente perjudicial. El estudio temporal de la concentración atmosférica de ozono nos llevará a percibir la preocupante disminución temporal de la misma a lo largo de los últimos veinticinco años, así como a describir sus causas y efectos. La parte final del artículo se referirá, lógicamente, a los caminos que existen, y que ya se han emprendido, para resolver el problema —por lo demás grave— del denominado *agujero de ozono*, lo que se viene denominando algo bárbaramente como su *remediación*.

COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LA ATMÓSFERA TERRESTRE

Como decíamos más arriba, la atmósfera terrestre es un sistema complejo y cambiante a lo largo de la historia de la Tierra y la composición *actual* de esa masa gaseosa que rodea nuestro planeta, y cuya densidad disminuye a medida que nos alejamos de él, poco tiene que ver con la atmósfera inicial, en la que quizá predominaban los óxidos de azufre procedentes de emisiones volcánicas del interior. Como cualquiera aprende en la escuela primaria, los componentes más abundantes de la atmósfera son nitrógeno y oxígeno, y hasta cantando con el clásico soniquete de principios del siglo XX, cuando la escuela comenzaba su lenta pero afortunada extensión a toda la sociedad, se decía:

La atmósfera tiene
veintiuna partes de oxígeno
y setenta y nueve de nitrógeno.

En realidad, eso expresa, y de manera sólo aproximada, el porcentaje actual de esos gases, que en efecto son predominantes en nuestro entorno aéreo y que cumplen dos funciones perfectamente distintas e igualmente importantes: el oxígeno permite la combustión, principal fuente de energía de la humanidad a lo largo de toda su historia y presumiblemente a lo largo de lo que le quede de futuro, y el nitrógeno evita que dicha combustión se extienda a todas las cosas vivientes de este mundo, animales o vegetales, y aun a muchas de las inanimadas, como el petróleo o el gas natural, por no citar sino las más evidentes. Pero, como puede observarse en la tabla I, la atmósfera contiene muchos más gases que esos dos, algún líquido o, según los casos, vapor, como el agua, cuya cantidad varía ampliamente con la latitud y con el tipo de terreno —que, claro está, también es función de ésta—, y partículas sólidas de diferentes especies químicas, tanto de

¹ M. Á. Alario y Franco, *Efecto invernadero y calentamiento global*, Ediciones RAC, 2000.

Tabla I. Composición «actual» de la atmósfera (% en volumen)

nitrógeno (N ₂)	78.03 (en masa 75.51 %)
oxígeno: (O ₂)	20.99 (en masa 23.14 %)
argon (Ar)	0.93 (en masa 1.3 %)
CO ₂	0.033
neon (Ne)	0.015
hidrógeno (H ₂)	0.010
helio (He)	0.005
kriptón	0.00001
xenón (Xe)	0.000008
H ₂ O	*

* La concentración de agua varía mucho en función de la latitud y puede ir desde < ~1 % en las zonas desérticas hasta > ~4 % sobre una selva tropical. La temperatura también influye marcadamente en el contenido en agua, que no es el mismo en los polos que en el ecuador.

origen natural como los productos del vulcanismo, cuanto antropogénicos, como los sólidos en suspensión que abundan en las ciudades... Aunque todos ellos aparecen en cantidades muy pequeñas, su importancia no es menor. Precisamente, el componente de la atmósfera objeto de este artículo, el ozono, es muy poco abundante (tabla II) y, si no fuera por el de origen antropogénico, su concentración sería de sólo 0.01 partes por 1 000 000 (ppm), es decir, que de cada cien millones de moléculas de gas en la atmósfera sólo una sería de ozono. Debido a los procesos contaminantes, en algunas zonas industriales y en las ciudades puede alcanzarse hasta cinco o diez veces ese nivel.

Es un fenómeno bien conocido que la temperatura de la atmósfera disminuye al alejarnos de la superficie de la Tierra, como ha experimentado todo aquel que ha subido una montaña. Ello es comprensible, dado que de ese modo nos alejamos del foco de calor principal de las capas bajas de la atmósfera, la troposfera, que abarca unos

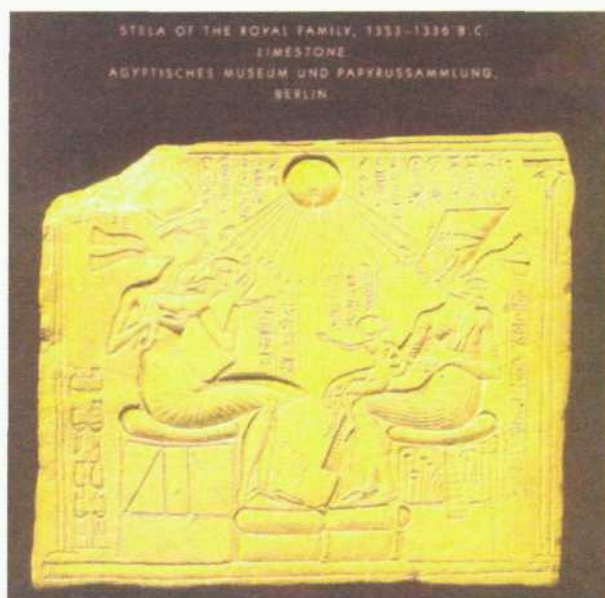


Fig. 1.—Relieve mostrando al Sol como fuente de energía. XVIII Dinastía, reinado de Akbenaten. Museo Egipcio, Berlín.

10 km de altura, y que es precisamente la superficie de la tierra calentada por la radiación solar. El Sol es, efectivamente, la fuente principal de energía que posee la tierra, como ya habían deducido nuestros ancestros. La figura 1 recoge una alegoría del Sol como fuente de energía que aparece en un relieve egipcio de la XVIII dinastía, unos 1 350 años antes de nuestra era.

Sin embargo, esta tendencia de temperaturas decrecientes no es constante y, como observó Bort en 1902, al alcanzarse unos 10 km (figura 2) se produce una inversión y la temperatura comienza a aumentar con la altura², lo que se debe a la absorción de la radiación y a determinadas reacciones químicas provocadas por la luz solar.

Tabla II. Componentes «menores» de la atmósfera en partes por millón (ppm, por ejemplo, gramos por tonelada o cm³ por m³), señalando su procedencia

componente	partes por millón	procedencia
CO ₂	330	Descomposición de materia orgánica, combustión, equilibrio atmósfera/océano.
CO	0.05	Descomposición de materia orgánica.
	1-50	Zonas urbanas con alta densidad de tráfico.
NO	0.01	Descargas eléctricas, aire «limpio».
	0.02	Motores de combustión interna, áreas con «neblumo» o «smog».
SO ₂	< 0.01	Volcanes, fuegos forestales, combustión de materia orgánica.
	1-2	Zonas industriales, generación térmica de electricidad.
O ₃	< ~0.1	Aire «limpio»: tormentas.
	~0.05	«Smog».
	~0.05	Estratosfera.
CH ₄	1-2	Descomposición de materia orgánica, rumiantes, hormigas.

² Leon Pilippe Teisserand de Bort, citado por P. J. Crutzen y V. Ramanathan, *Science* 290, 2000, pág. 299.

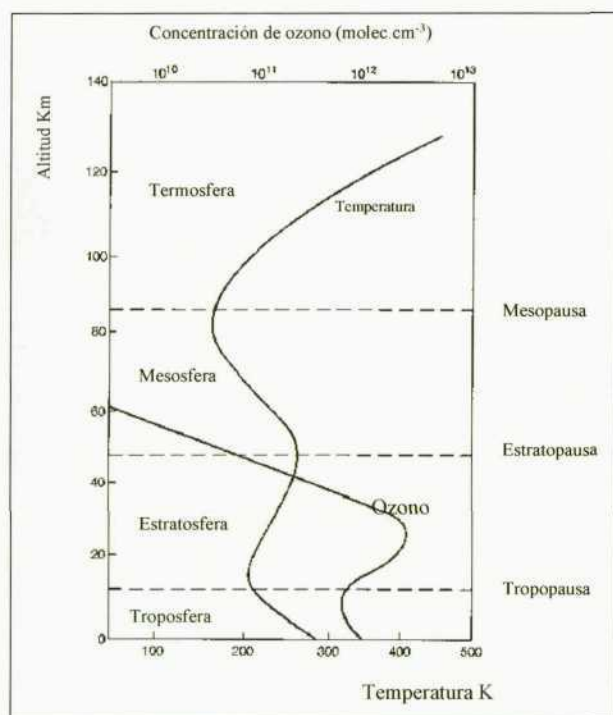


Fig. 2.- Estructura vertical de la atmósfera y de la capa de ozono.

REACCIONES FOTOQUÍMICAS

Aunque la mayoría de las reacciones químicas que intervienen en la vida diaria están provocadas por la temperatura, la luz, radiación solar electromagnética caracterizada por ondas que, como todas las ondas, poseen energía y se definen por medio de su amplitud, su longitud de onda y su frecuencia, da lugar a reacciones químicas extremadamente importantes, en particular en relación con la atmósfera. Como es sabido desde los trabajos de Planck y de Broglie, entre otros muchos, la radiación electromagnética se puede describir por medio de fotones, partículas sin masa que transportan una energía equivalente a la de las ondas, de las que son, simplemente, otra expresión. Es lo que se llama «principio de dualidad onda-partícula»³. La relación entre energía (E) y frecuencia (ν) de la radiación viene dada por una conocidísima expresión, denominada a veces Ley de Planck, de la que, por cierto, se cumplen ahora cien años⁴:

$$E = h\nu \quad [1]$$

Donde la constante de relación, h , se denomina constante de Planck y vale $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$.

La interacción entre la radiación electromagnética y la materia en general, y las moléculas que componen la at-

mósfera, en particular, puede tener lugar de diferentes formas, lo que esencialmente depende de la energía de la radiación. Del amplio espectro solar (figura 3), la región más importante a los efectos del ozono se sitúa en las zonas visible y, sobre todo, ultravioleta del mismo. Hay que señalar que las «fronteras» entre las diferentes regiones del espectro son arbitrarias e imprecisas (como la mayoría de las fronteras...). La radiación en el visible, esto es, la que excita el sistema óptico del cuerpo humano, se extiende en un margen muy estrecho, situado entre los ~400 y los ~700 nanómetros (un nanómetro, nm , que es la unidad más común para medir longitudes de onda, equivale a 10^{-9} m , esto es, la milmillonésima parte del metro o, utilizando la recientemente introducida unidad del millardo para los mil millones—equivalente al *milliard* francés y al *billion* angloamericano—, una millardésima de metro).

La radiación en el visible da lugar al color de muchas sustancias por absorción de la misma, aunque no es este, desde luego, el único mecanismo de formación de color en la naturaleza. De este modo, la absorción de una parte del espectro, formado por los siete colores del iris, da lugar al denominado color complementario (tabla III). Así,

Tabla III. Color y espectro de radiación electromagnética		
absorción λ (nm)	color	color complementario
~400-450	violeta	amarillo
~450-500	azul	naranja
~500-550	verde	rojo
~550-600	amarillo	violeta
~600-650	naranja	azul
~650-700	rojo	verde

una especie química que absorba en el verde, a ~500-550 nm, presenta color rojo, que es, pues, complementario del verde. Por el contrario, una especie como el oxígeno molecular (O_2), cuando está en la fase gaseosa,

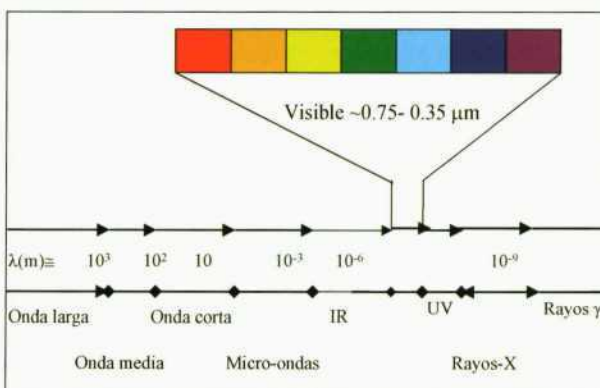


Fig. 3.- Espectro de la radiación electromagnética.

³ De los muchos libros en los que este fenómeno está descrito, podemos señalar el titulado *Los cuantos*, de J. Andrade e Silva y G. Lockhart, con prólogo de Luis de Broglie, que traducimos hace unos años (editorial Guadarrama, 1969).

⁴ D. Kleppner y R. Jackiv, «One hundred years of quantum physicscs», *Science* 289, 2000, págs. 893-898.

absorbe radiación a 769 y 764 nm, que caen fuera del visible, y éste es, consecuentemente, incoloro. Dado que eso mismo ocurre con las restantes moléculas de la atmósfera en fase gaseosa, el aire limpio es transparente e incoloro. Sin embargo, a bajas temperaturas, el oxígeno condensado absorbe a 631 nm y 474 nm, y es de color azul pálido.

Los fotones de la radiación electromagnética de longitudes de onda más cortas, esto es, de mayor energía, dan lugar a procesos de foto-ionización, es decir, de pérdida de electrones por átomos o moléculas, como, por ejemplo:



al que corresponde una energía, denominada de ionización de la molécula de dinitrógeno, de 1 495 kJ/mol. Procesos análogos se recogen en la tabla IV.

Tabla IV. Procesos de fotoionización en la termosfera		
proceso	energía de ionización (kJ/mol)	longitud de onda (λ nm)
$\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e^-$	1 495	80.1
$\text{O} \rightarrow \text{O}^+ + e^-$	1 313	91.2
$\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + e^-$	1 205	99.3
$\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + e^-$	890	134.5

Como consecuencia de ellos y algunos otros similares, se produce una auténtica «capa» electrónica a unos 90 km de la superficie de la Tierra, denominada «capa de Heavyside», que permite la propagación por reflexión de las ondas de radio, que Marconi consiguiera por primera vez entre Europa y América. Así mismo, esos electrones y esas partículas cargadas positivamente tienen una gran tendencia a reaccionar entre ellas, lo que ocurre desde el momento que se encuentran en presencia de un tercer cuerpo M que se lleve el exceso de energía de la reacción —esencialmente cinética—, y así se desprende en forma de calor ($Q = -\Delta H = 1\,495$ kJ/mol) la anteriormente consumida en la ionización por medio de los fotones:



Cabe recordar a este respecto que, a una variación negativa de entalpía le corresponde, de acuerdo con el criterio termodinámico habitual, un calor de reacción positivo, esto es, un desprendimiento de calor. Dicho incremento térmico calienta la atmósfera, y estos procesos fotoquímicos son responsables de las variaciones de temperatura que se observan en la atmósfera con la altura, a que antes hacíamos referencia.

QUÍMICA DEL OZONO

El ozono, de fórmula O_3 , es una de las formas en que se presenta en la naturaleza, en estado puro, el elemento

químico oxígeno; las otras dos son la molécula de dióxígeno, O_2 —la más habitual—, y el oxígeno atómico, O. El ozono, cuya denominación viene del griego οζω («tener olor»), fue citado por Homero como el olor característico que acompaña el final de las tormentas, y es que se produce en ellas por descargas eléctricas sobre las moléculas de oxígeno. De hecho, éste es el método de preparación en el laboratorio y en la industria:

a) *Descarga eléctrica* a 50-100 Hz y 10-20 kv



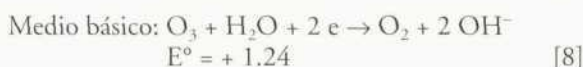
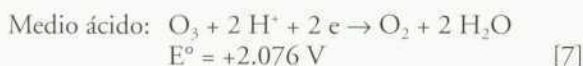
b) *Síntesis fotoquímica*, en la cual fotones de energía adecuada rompen las moléculas de oxígeno y los átomos resultantes reaccionan con otras moléculas de O_2 para dar ozono en un proceso que, globalmente, puede escribirse:



Presenta un bajo rendimiento (~10%), lo que supone un cierto inconveniente para la utilización industrial del ozono, si bien no lo es en absoluto en relación con su formación en la estratosfera, donde tanto el número de fotones como el de moléculas de dióxígeno son inmensos. Baste señalar a este respecto que la masa de la atmósfera es de $\sim 5 \times 10^{15} \text{ t} < 5 \times 10^{21} \text{ g}$; para una masa molecular media de la atmósfera que correspondiera a las proporciones másicas de N_2 y O_2 (tabla I), esto es, ~ 28.4 g/mol, la atmósfera tendría 1.8×10^{20} moles, con lo que, teniendo en cuenta el número de Avogadro, 6.023×10^{23} , resulta la enorme cifra de 10^{44} moléculas en la atmósfera. Por lo que se refiere al número de fotones, tampoco es pequeño. La cantidad de energía que llega a la Tierra desde el Sol, la denominada *constante solar*, es de $1.94 \text{ cal cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, equivalente a 1.6 millones de ergios por centímetro cuadrado y por segundo. Concluimos, pues, que, aunque de reducido rendimiento, la reacción de los fotones y las moléculas de oxígeno para dar ozono es bastante probable. Y esa reacción, que tiene lugar en la estratosfera, forma la denominada *capa de ozono*. En la figura 2 puede observarse la estructura vertical de dicha capa: al nivel del mar, la concentración de ozono es del orden de 10^{12} moléculas por cm^3 —recordemos que este ozono es, a esos niveles, un contaminante tóxico de origen casi exclusivamente antropogénico—; al ascender, la concentración de ozono disminuye hasta unos $6\text{--}7 \times 10^{11}$ moléculas cm^{-3} , en línea con el hecho de que la densidad —el número de moléculas por unidad de volumen— de la atmósfera también disminuye con la altura —el aire se enrarece—, pero nada más alcanzarse la tropopausa, coincidiendo con el cambio de tendencia térmica, la concentración de ozono comienza a aumentar hasta llegar a $\sim 5 \times 10^{12}$ moléculas por cm^3 a los ~ 30 km, donde pasa por un máximo, y luego decrece para, al llegar a unos 60 km, ser del orden de sólo $\sim 10^9$ moléculas por cm^3 .

La capa de ozono se extiende, pues, unos veinte kilómetros en torno a las cotas comprendidas entre los 15 y los 35 km. Para darnos una idea más precisa de su espesor, cabe señalar que si llevásemos todas las moléculas de ozono de la troposfera a la presión de una atmósfera, es decir, a la presión reinante al nivel del mar, su espesor sería de sólo unos tres milímetros sobre toda la superficie terrestre. Las unidades habituales de la concentración de ozono, unidades Dobson (UD), corresponden al número de atmósferas que hay en un milímetro de columna de ozono. Una unidad Dobson corresponde a 0.01 atm/mm, con lo que a la concentración típica de 1 atm de ozono en 3 mm de altura de columna le corresponden 300 unidades Dobson.

La principal aplicación del ozono en la Tierra se basa en su alto poder oxidante, resultante de su elevada inestabilidad termodinámica, que, a su vez, procede de una menor energía de enlace por átomo (con respecto a la molécula inevitablemente lineal del dióxígeno $O = O$) correspondiente a su geometría triangular, con una distancia de enlace de 0.1278 nm y un ángulo de enlace de 116.5° . Así pues, el ozono es oxidante tanto en fase gaseosa, en la que se usa como bactericida y ambientador, como en disolución en medio ácido o básico. Las correspondientes semirreacciones son:

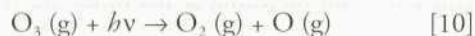


El ozono es tóxico y la máxima concentración legalmente permitida está por debajo de 0.1 ppm (1 en 10^7). Se descompone de modo explosivo tanto en el estado sólido (en el que es de color violeta) como en el líquido (de color azul), pero sólo lentamente en la fase gas (g):

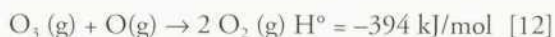


proceso que también es exotérmico, esto es, desprende calor.

El ozono absorbe radiación UV $\lambda \sim 200\text{-}300 \text{ nm}$, rompiéndose su molécula:



y las especies resultantes se recombinan, desprendiendo calor:



con lo que, en la estratosfera, la temperatura aumenta.

La capa de ozono protege a la Tierra de la radiación UV ($\sim 50\text{-}450 \text{ nm}$), especialmente de la fracción UV-B: $\lambda \sim 240\text{-}300 \text{ nm}$. No toda la radiación ultravioleta es mala, sin embargo. Ello depende de la longitud de onda, de la energía que lleve, y también de la dosis de radiación recibida. Así, la radiación electromagnética ultravioleta A, lo que comúnmente se denominan *rayos UVA*, con $\lambda \sim 320\text{-}400 \text{ nm}$, es beneficiosa para la salud y favorece la síntesis y asimilación de la vitamina E. Obviamente, un exceso de estos rayos es perjudicial. Sin embargo, la radiación ultravioleta B (*rayos UVB*), con $\lambda < \sim 320 \text{ nm}$, es peligrosa. Los procesos que tienen lugar en la estratosfera son, pues:

$\lambda \sim 40\text{-}240 \text{ nm}$:

— Fotodisociación del oxígeno:



— Formación de ozono:



$\lambda \sim 240\text{-}320$:

— Fotodisociación del ozono:



En la figura 4 se presentan⁵ los espectros de absorción de diferentes componentes de la atmósfera que protegen la Tierra de radiación de diferentes energías. La figura 4a se refiere al «escudo» de oxígeno; la figura 4b, al de ozono, responsable de filtrar el ultravioleta, y la figura 4c, a los absorbentes de radiación hasta los 300 nm, que incluyen NO, ozono y oxígeno. La capa de ozono protege, pues, a la Tierra de la radiación nociva, sin por ello evitar el paso de la radiación infrarroja, que calienta su superficie⁶. La extensión «horizontal» de esta capa de ozono no es sin embargo uniforme y cambia tanto con la latitud como con el tiempo. La figura 5 muestra un mapa «bidimensional» de la capa de ozono establecido por la Organización Meteorológica Mundial (WMO), en el que se observa su evolución latitudinal y estacional antes de que se produjeran los problemas relativos al ozono estratosférico. Puede comprobarse que la concentración de ozono cambia de manera notable con la latitud y es sensiblemente menor en el ecuador ($\sim 225 \text{ UD}$) que en los polos y, entre éstos, es mayor en el Polo Norte que en el Polo Sur para una misma estacionalidad. Esto se debe, en parte, a la importancia relativa de los procesos de formación y destrucción de ozono y a la difusión gaseosa de las zonas calientes a las zonas frías que tiene lugar en la troposfera,

⁵ G. Brasseur y S. Salomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, Kluwer Academic Publishers, 2.ª ed., 1986.

⁶ Véase a este respecto, M. A. Alario y Franco, *Efecto invernadero y calentamiento global*, ob. cit.

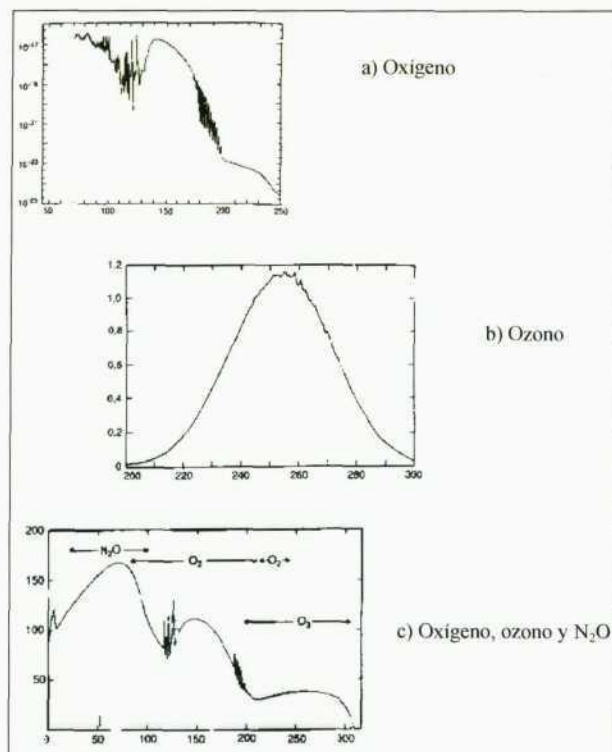


Fig. 4.— Espectros de absorción de diferentes componentes de la atmósfera que protegen la Tierra de radiación electromagnética de diferentes energías.

un complejo movimiento de moléculas en fase gaseosa que se conoce como «circulación atmosférica», pero también a las especiales características térmicas de los polos, como veremos más adelante. La variación estacional es así mismo importante, y es particularmente notable el que las máximas concentraciones polares de ozono se dan en la primavera y las mínimas en el otoño. Hay —quizá deberíamos decir *había*—, pues, un equilibrio natural de formación y destrucción del ozono, que da lugar a concentraciones máximas en los polos cuando a éstos llega la luz solar primaveral.

«AGUJERO» DE OZONO

Los primeros datos acerca de la disminución estacional de la concentración de ozono y de las diferencias entre sus concentraciones en las regiones árticas y antárticas, como las que se recogen en la figura 5, fueron hechas por Dobson⁷, y reflejaban, como decíamos antes, la variación natural de la capa de ozono. Sin embargo, a mediados de los años setenta del siglo XX se comenzó a observar en la

Antártida, por el laboratorio del British Antarctic Survey⁸, que esa concentración natural disminuía periódicamente de manera acusada. La figura 6 recoge esa información para los meses de octubre de 1957 a 1989, incluyendo la desviación estándar de la medida. Puede observarse que a una concentración de unas 320 UD esencialmente constante hasta, más o menos, 1974-1975, sigue una disminución creciente, de tal modo que en octubre de 1989 la concentración de ozono era de sólo ~110 UD. Nótese que, en todo caso, siempre hay algo de ozono presente en la atmósfera. Se denomina, pues, *agujero de ozono* a la disminución de la concentración de ozono en la estratosfera que viene ocurriendo desde mediada la década de los setenta del siglo XX. No es esa la única manera de representar dicha pérdida de concentración. La figura 7 muestra un mapamundi observado desde el Polo Sur en el que, por medio de una escala de colores, se recoge la extensión del agujero antártico un día determinado, el 3 de octubre de 1990, a partir de los datos proporcionados por el espectrómetro TOMS del satélite Nimbus de la NASA⁹; la concentración mínima observada corresponde a unas 120 UD, lejos de las 250 DU que se observan en la Antártida en periodo normal. Por su parte, la figura 8, también tomada de las observaciones efectuadas por los satélites de la NASA, refleja una combinación de las dos anteriores, esto es, la variación espacial y temporal, y muestra de manera inequívoca la creciente importancia del agujero de ozono en la primavera austral. Existe, pues, evidencia irrefutable de que se está produciendo un agujero de ozono en la región antártica, y más aún, de que éste está creciendo en extensión y cada año comienza antes. Tres cuestiones surgen inmediatamente: cómo y por qué se ha formado el agujero de ozono; ¿es realmente peligroso?; ¿podemos «cerrar» el agujero?, esto es, ¿podemos volver a

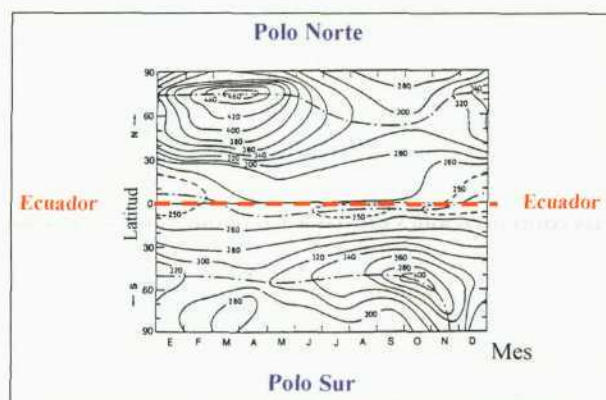


Fig. 5.— Concentración temporal y latitudinal de ozono.

⁷ G. M. B. Dobson, «Forty years' research on atmospheric ozone at Oxford: A history», *Appl. Opt.* 7, 1968. pág. 387.

⁸ J. C. Farman, B. G. Gardiner y J. D. Shanklin, «Large losses in total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction», *Nature* 329, 1985, pág. 207.

⁹ R. S. Stolarski, P. Bloomfield, R. D. McPeters y J. R. Herman, «Total ozone trends deduced from Nimbus 7 TOMS data», *Geophysical Research Letters* 18(6), 1991, pág. 1015.

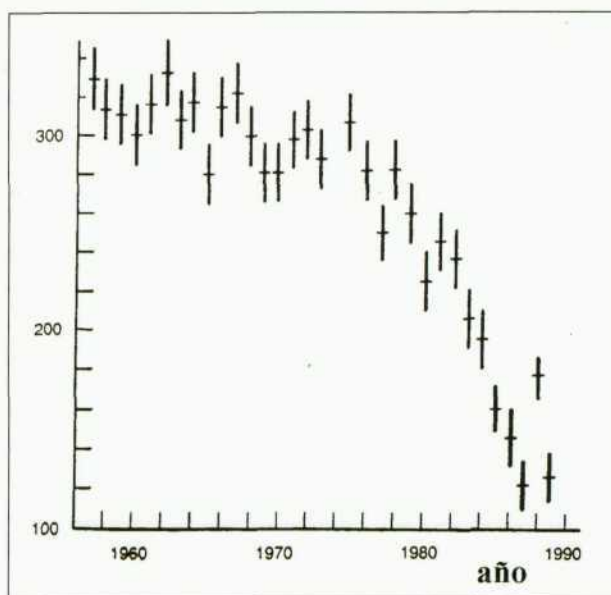


Fig. 6.- Agujero de ozono. Evolución de la concentración media de ozono en la Bahía de Haley en los meses de octubre de 1957 a 1989.

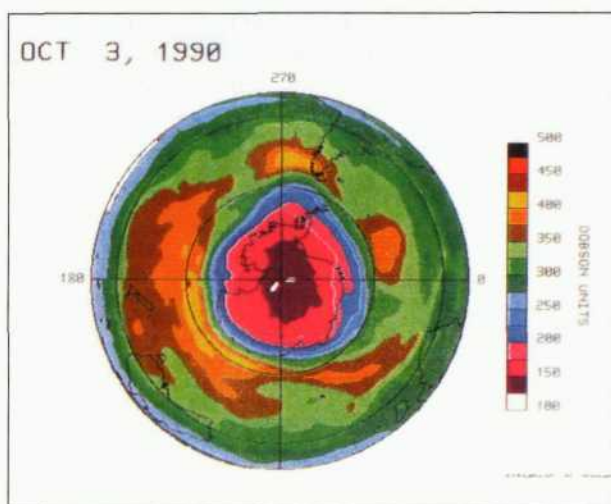


Fig. 7.- Representación de la concentración de ozono sobre la Antártida en la fecha indicada.

las concentraciones previas a 1970, que suponen el equilibrio natural? Trataremos, a continuación, de responder a estos tres interrogantes.

ORIGEN DEL AGUJERO DE OZONO. PROCESOS QUE PUEDEN ELIMINAR EL OZONO EN LA ESTRATOSFERA

Existen muchas reacciones que pueden destruir el ozono, y en un reciente artículo de revisión se indican más de treinta¹⁰. Por razones de espacio y oportunidad nos limi-

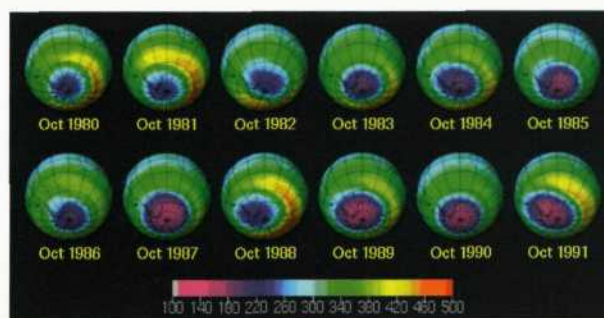
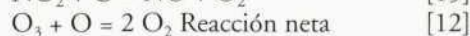
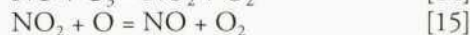


Fig. 8.- Evolución de la concentración media de ozono en la Bahía de Haley en los meses de octubre de 1980 a octubre de 1991.

taremos a describir dos de ellas; una, la reacción «con el cloro», por ser la más importante, y otra, la reacción con los óxidos de nitrógeno, por su interés tanto científico como político.

Óxidos de nitrógeno procedentes de aviones supersónicos



Con lo que el NO es *catalizador (homogéneo)* de la reacción de destrucción del ozono: es una especie química que interviene en la reacción facilitándola, pero que no se consume en ella. Por lo que, en este caso, una misma molécula de NO puede romper muchas de ozono antes de destruirse reaccionando con alguna otra especie química o cuerpo extraño a la reacción: agua, oxígeno, etc. Este proceso en fase homogénea requiere, pues, la presencia de NO, que puede formarse en los motores de combustión a muy alta temperatura y en condiciones de mezcla pobre en oxígeno. Se trata de un gas, desde luego un interesante compuesto químico, puesto que su molécula tiene un electrón desapareado, por lo que es una especie paramagnética, cuasi-radical libre, que recibe el nombre de *gas hilarante* por sus propiedades alucinógenas; fue el primer anestésico gaseoso y es, además, importantísimo elemento en muchas reacciones bioquímicas en el cuerpo humano. En la estratosfera lo producen en alguna cantidad los aviones supersónicos, por lo que la posible destrucción de la capa de ozono por los óxidos de nitrógeno procedentes del avión Concorde llevó a los estadounidenses a prohibir su vuelo supersónico sobre el territorio de Estados Unidos. Bien, pues, los trabajos de Crutzen, premio Nobel de Química, junto con Mario Molina y John Rowland, demostraron la importancia de ese mecanismo en fase homogénea. Con Concorde o sin él, parece que la concentración de NO está aumentando a buen ritmo en los últimos años, aproximadamente 0.28 % por año.

¹⁰ S. Salomon, «Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history», *Reviews of Geophysics*, 37(3), 1999, pág. 275.

Halógenos

El mecanismo, sin duda, más importante es aquel en el que interviene el cloro, casi podemos decir *radical cloro*, procedente de los denominados clorofluorocarburos: son éstas especies químicas extremadamente interesantes que derivan de los hidrocarburos, compuestos químicos de la mayor importancia que sólo tienen carbono e hidrógeno en su molécula; metano, CH_4 , y butano, C_4H_{10} , son ejemplo de estos hidrocarburos, que poseen de fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, donde x es igual a 0, 1 o 2, y n un número entero que puede ser bastante grande... Bien, pues en los años cincuenta científicos de la empresa Du Pont de Nemours, buscando un sustituto al amoníaco como líquido refrigerante en neveras y sistemas de aire acondicionado, que comenzaban a ser artículos de gran consumo en Occidente, consiguieron fabricar especies análogas a los hidrocarburos en las que los átomos de hidrógeno estaban sustituidos por halógenos, en particular por flúor y cloro, desarrollando así los «halocarburos». El éxito de la investigación fue aparentemente total y se consiguieron, efectivamente, materiales con extremada inercia química y multitud de aplicaciones. Baste señalar como ejemplo el *teflón*, nombre comercial del politetrafluoroetileno, un polímero que se utiliza como aislante eléctrico en recubrimientos de instrumental quirúrgico o utensilios culinarios, cerramientos de fontanería y un largo etcétera. Su inercia química es tal, que sólo se disuelven en álcalis fundidos. Y ahí radica precisamente el problema, en esa extremada inercia, puesto que, al no ser reactivos, permanecen largo tiempo en la atmósfera y alcanzan la estratosfera, mientras que la mayoría de los contaminantes químicos que hay en la atmósfera reaccionan con radicales OH y acaban desapareciendo en forma de agua u otras sustancias más o menos inertes (a los radicales OH se les denomina, por esta causa, los *barrenderos* de la atmósfera). Obviamente, entre los menos inertes están los causantes de la lluvia ácida.

Los clorofluorocarburos cumplieron, además, el propósito de evitar la toxicidad de los refrigerantes anteriores y su uso se extendió a la industria electrónica como disolventes y limpiadores, en la fabricación de espumas de poliuretano y en aerosoles, aplicaciones todas ellas que, a partir de los años sesenta, tuvieron un desarrollo espectacular.

Algunos de estos clorofluorocarburos se recogen en la tabla V, adaptada de la revista *Chemistry in Britain*, junto con sus características más importantes en este contexto.

La inercia química de estas especies está acompañada, sin embargo, de una importante actividad fotoquímica que en la troposfera no se produce, debido precisamente a la acción protectora de la capa de ozono. Sin embargo, al alcanzar la estratosfera, en un lento pero decidido movimiento ascendente, se rompen bajo el influjo de los fotones solares:

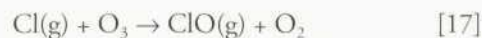


fórmula	abreviatura	PDO (*)	tiempo de vida (años**)	usos principales
CFCl_3	CFC11	1.0	45	Refrigeración. Espumas. Limpieza.
CF_2Cl_2	CFC12	1.0	100	Refrigeración. Espumas. Limpieza.
CF_3Br	Halón 1301	10.0	65	Extintores.
CFH_2Cl	HCF22	0.055	12	Sustituto de CFC11 y CFC12.
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	HFC 134a	0		Sustituto de CFC11 y CFC12.
C_4H_{10}	Butano	0		Refrigeración.
NH_3	Amoníaco	0		Refrigeración.

(*) PDO: Potencial destructor de ozono, CFC11 base 1.

(**) Tiempo de vida media en la atmósfera antes de participar en alguna reacción que lo elimine efectivamente.

Y el cloro resultante destruye las moléculas de ozono en fase gaseosa:



Reacción neta



con lo que el cloro es responsable de la destrucción del ozono sin ser consumido él mismo en la reacción; se trata, por lo tanto, de otro catalizador. El incremento constante de las moléculas de clorofluorocarburos en la atmósfera, recogido en la figura 9, debía, pues, conducir a una inevitable disminución de la concentración de ozono en la estratosfera. Cabe señalar a este respecto que, mucho antes de que esto se observase, un artículo de Mario Molina y John Rowland predijo, en 1974, la capacidad destructiva

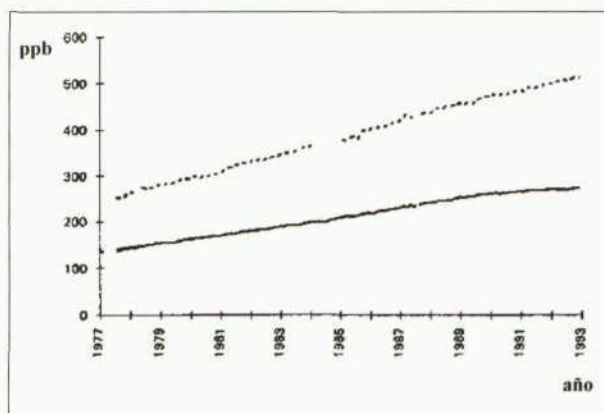


Fig. 9.— Concentración de clorofluorocarburos en la atmósfera en partes por billón en volumen desde finales de los años setenta.

de los clorofluorocarburos para la capa de ozono. Y, pese a que posteriormente se ha visto que los mecanismos de destrucción del ozono son complejos y variados, y tienen condicionamientos relativos a la temperatura estratosférica y a la concentración de otras especies, como el agua, el metano y los óxidos de nitrógeno, el cloro sigue siendo el principal, aunque desde luego no el único, responsable del agujero de ozono.

Sin embargo, quedan muchos otros detalles dignos de consideración. En primer lugar, que se han identificado más de cincuenta reacciones químicas distintas en la fotoquímica de la atmósfera, unas a favor y otras en contra de la presencia del ozono. También, que con las solas reacciones en fase gas la destrucción de ozono sería mucho menor que la observada experimentalmente. Por otra parte, resultó una sorpresa importante que el agujero de ozono se detectase en la Antártida y, más aún, que sea en este continente donde su importancia sigue siendo mayor, dada la ausencia de actividad industrial, incluso humana, en el entorno del Polo Sur. Para explicar el enorme tamaño del agujero, esto es, la marcada disminución de la capa de ozono, que en sus peores momentos ocupa una extensión de unos quince millones de kilómetros cuadrados, ¡unas treinta veces la superficie de España!, es necesario, pues, tener en cuenta otros factores, tanto químicos —otras reacciones químicas— como meteorológicos.

Vayamos, pues, con los primeros. Digamos, para empezar, que no todas las reacciones en que interviene el cloro son perjudiciales para la capa de ozono, sino que algunas de ellas eliminan el cloro de su forma *activa* para pasarlo a formas *inactivas*; entre ellas destacan las reacciones con el metano y con el dióxido de nitrógeno:



Y, en forma de cloruro de hidrógeno y de nitrato de cloro, respectivamente, el cloro no reacciona; se trata, pues, de auténticos depósitos del agente destructor, en los que éste está inactivo.

Por lo que se refiere a los factores meteorológicos, nos referimos a la necesaria presencia de nubes; pero no de nubes corrientes, de cuya contemplación a menudo disfrutamos, sino de las denominadas «nubes estratosféricas polares», que sólo se producen a las temperaturas extremadamente bajas de los polos terrestres. Efectivamente, en los polos, al ser la temperatura tan baja, del orden de los 80 °C bajo cero, la humedad es muy reducida, con lo que en los días de sol las nubes son prácticamente inexistentes. Por otro lado, una corriente de aire circula en torno a cada polo, el denominado «vértice polar». En el interior del mismo, una columna de aire, prácticamente estático, se enfría considerablemente, con lo que se llegan a formar nubes de ácido nítrico trihidratado, cuyas gotas o cristales se forman en torno a partículas de óxidos de azufre, tanto de origen natural —el agujero de ozono también esta ligado en parte a la actividad volcánica (figura 11) y



Fig. 10.—Proyección de gases y productos piroclásticos a la atmósfera. Volcán Teneguía, La Palma, noviembre de 1971. (Foto cortesía del profesor J. M. Fúster).

otras fuentes naturales— como antropogénico. Estas nubes, denominadas *nubes de tipo I*, se forman a temperaturas menos bajas ($< \sim 195 \text{ K} < \sim -78^\circ \text{C}$) y poseen un tamaño medio de partícula muy pequeño, $\tau \sim 1 \mu\text{m}$. Si la temperatura es más baja todavía ($< \sim 187 \text{ K}$), se forman cristales de hielo alrededor de esas partículas y se trata de *nubes de tipo II*, con $\tau \sim 10 \mu\text{m}$.

El papel de las nubes polares estratosféricas es el de catalizar las diferentes reacciones químicas que tienen lugar en la estratosfera polar. El papel de un catalizador es el de facilitar una reacción química. En un esquema muy simplista podemos imaginar cualquier reacción química como el paso de un valle geográfico a otro a través de una pared montañosa (figura 12). En condiciones normales, el paso requiere superar la barrera de las montañas. Eso es lo que facilita en el caso de una reacción de combustión la cerilla que inicia la reacción. La presencia del catalizador permite «atravesar la barrera montañosa» sin necesidad de subir hasta el vértice de la montaña, lo que en el ejemplo geográfico se hace a través de los puertos o los túneles. Al producirse la reacción, se desprende siempre la misma cantidad de energía (figura 12), pero la energía necesaria para iniciar la reacción, que recibe el nombre de «energía de activación», es menor en el caso de la reacción catalizada. El concepto de coordenada de reacción se refiere a alguna propiedad del sistema que evoluciona en el curso

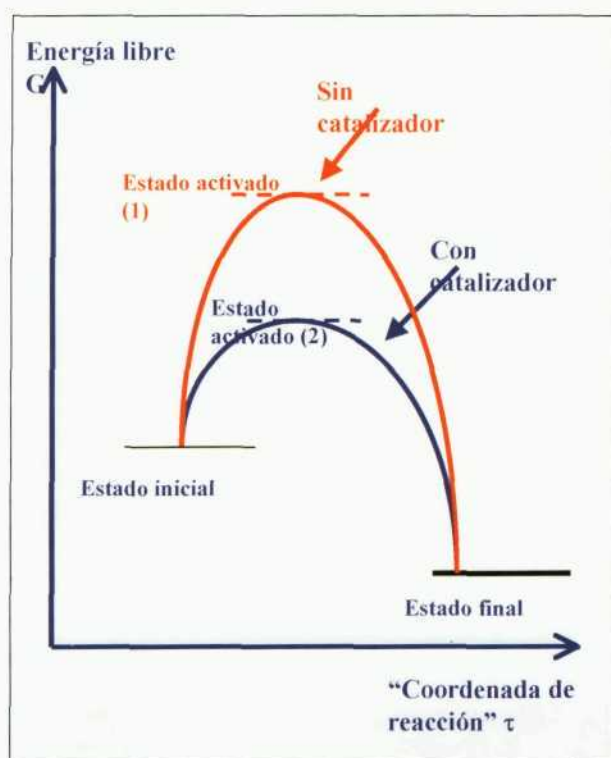


Fig. 11.- Representación esquemática del curso de una reacción química desde el punto de vista cinético.

de la reacción, por ejemplo, una distancia o ángulo de enlace. Por cierto, que la catálisis no es, ni mucho menos, exclusiva de las reacciones fotoquímicas troposféricas, sino que se trata de uno de los fenómenos químicos más generales e interesantes.

Las reacciones químicas que tienen lugar en la superficie de estas nubes son variadas y a menudo complejas. De ellas cabe señalar, por lo menos, las siguientes:



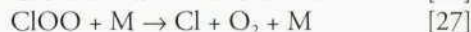
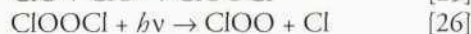
Y aún queda incorporar a esta descripción el tercer ingrediente, la luz solar, que llega con el inicio de la primavera. Los rayos solares aún no calientan lo suficiente como para evaporar las nubes, pero los fotones solares producen la disociación de las moléculas que poseen cloro inactivo:



El proceso global consiste, pues, en la liberación de ClO y cloro.

De acuerdo con Mario y Luisa Molina¹¹, el monóxido de cloro es el responsable máximo de la destrucción del ozo-

no a través de una última reacción de formación del monóxido de cloro dímero:



Y la reacción catalítica heterogénea global es, finalmente, la reacción neta de destrucción del ozono:



La figura 13 muestra, en efecto, la anticorrelación existente entre la concentración de ClO, producto de la reacción [17] y la concentración de ozono en la estratosfera a diferentes latitudes australes. Puede observarse que cuanto mayor es aquella menor es ésta, con lo que caben pocas dudas acerca de los aspectos básicos de la destrucción del ozono estratosférico.

EL AGUJERO DE OZONO EN EL ÁRTICO

Obviamente, tras la observación del adelgazamiento de la capa de ozono sobre el continente antártico y sus alrededores, surge, inmediatamente la pregunta de qué pasa en el hemisferio norte. Y lo que pasa es que también se ha observado un cierto agujero de ozono, pero de mucha menor extensión que en el Polo Sur. La razón de ello es que, debido a las diferencias geográficas entre ambos polos, las temperaturas mínimas que se alcanzan son muy diferentes y menos bajas en el Polo Norte. Efectivamente, la Antártida es una región bastante homogénea en la que prácticamente no hay ni vegetación ni actividad humana. Por

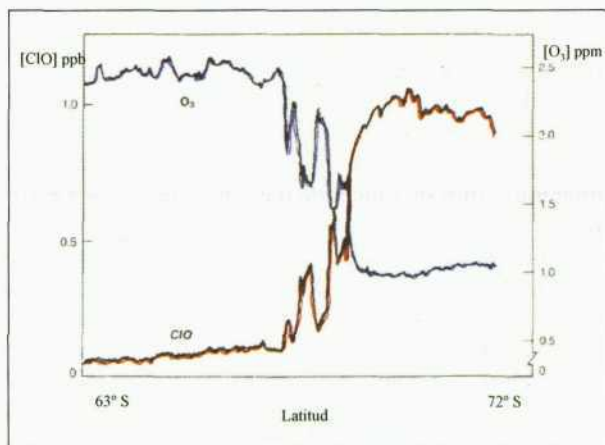


Fig. 12.- Anticorrelación entre las concentraciones de ozono y monóxido de cloro en la estratosfera.

¹¹ L. T. Molina y M. J. Molina, «Production of Cl_2O_2 from the self reaction of the ClO radical», *J. Phys. Chem.* 91(2), 1987, pág. 433.

ello, la formación del vórtice polar es mucho más sencilla y, sobre todo, éste es más estable que su equivalente en el Polo Norte. Sin embargo, en éste la orografía dificulta en gran medida su estabilidad y ello, unido al tipo de vientos imperantes, hace que el vórtice polar septentrional no alcance tan bajas temperaturas, por lo que hay menos nubes polares estratosféricas, y se deshace antes de la salida del sol en la primavera boreal. Por ello, la destrucción de ozono es hasta ahora limitada. No obstante, en los últimos años, de 1996 en adelante, se han alcanzado temperaturas realmente bajas en el Polo Norte por causas que aún no están bien establecidas, por lo que el agujero de ozono ha sido algo mayor. En ningún caso, sin embargo, se han alcanzado los niveles de adelgazamiento que se observan en la Antártida.

¿POR QUÉ ES PELIGROSO EL AGUJERO DE OZONO?

Dado que la capa de ozono protege la superficie terrestre de la radiación solar ultravioleta, las consecuencias del agujero de ozono residen en el daño que una mayor irradiación UV de la superficie terrestre pueda causar a los organismos, especialmente animales. Entre estos peligros y, de forma particular, cabe señalar las mutaciones genéticas, como consecuencia de las cuales se producen disfunciones tales como la ceguera o el cáncer de piel.

Como ya hemos anticipado, no toda la radiación ultravioleta es dañina, y, de hecho, parte de ella es muy beneficiosa para la salud humana. Se trata de la radiación ultravioleta A, que popularmente se conoce como rayos UVA, con $\lambda = 320\text{--}400\text{ nm}$. Su principal papel estriba en la formación del colesterciferol, vitamina D_3 , a partir del 7-dehidro colesterol, y de la vitamina D_2 , ergocalciferol; ambas previenen el raquitismo y su ingesta es innecesaria con suficiente exposición a la luz solar. Obviamente, sin embargo, el exceso de radiación produce quemaduras en la piel, congestión y otros trastornos. La otra parte de la radiación ultravioleta, los rayos UVB, es, sin embargo, peligrosa en casi cualquier dosis. La razón estriba en su capacidad de producir mutaciones genéticas y, en última instancia, alteraciones en el ADN, que, debido a ello, no es capaz de copiarse; este hecho con frecuencia da lugar a diferentes tipos de cáncer de piel, muchos de ellos extremadamente peligrosos y a menudo letales.

Como es bien conocido, las dos hebras helicoidales que componen la molécula de ADN están formadas¹² por una sucesión de unidades alternantes de desoxirribosa y ácido fosfórico (figura 14a), y se unen entre sí por medio de cuatro tipos de bases, *adenina*, *timina*, *citosa* y *guanidina*, a través de enlaces de hidrógeno (figura 14b).

En estas bases existen enlaces dobles carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$) intramoleculares. La radiación ultravioleta rompe estos enlaces dobles, que pasan a sencillos, y ello da lu-

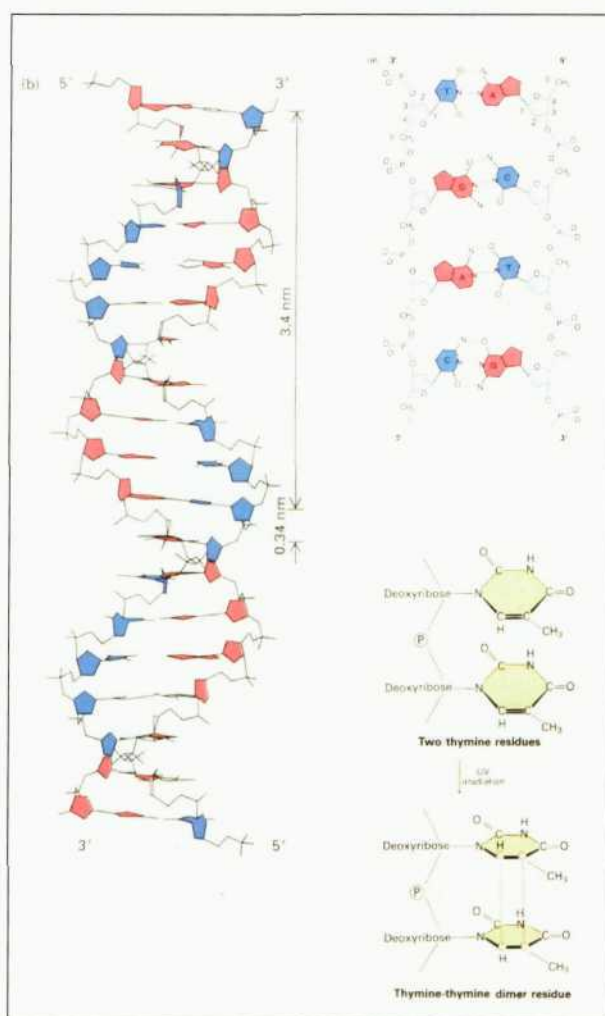


Fig. 13.— a) doble hélice de la molécula de ADN; b) unión de las bases por medio de enlaces de hidrógeno; c) ruptura de enlaces dobles y formación de un anillo de cuatro enlaces simples C-C (J. Darnell et al., *Molecular cell biology*, tercera edición, pág. 101 et seq. W. H. Freeman, Nueva York, (1995).

gar a dos enlaces sencillos ($\text{C}-\text{C}$) adicionales *inter*-moleculares entre dos moléculas de base consecutivas. Se pasa así de dos enlaces dobles a cuatro enlaces sencillos (figura 14c), con lo que el número de electrones de enlace no cambia, no hay oxidación/reducción, pero sí cambia la manera en que están unidas las bases de una hebra del ADN y, a la hora de replicarse, se producen alteraciones pueden dar lugar a un crecimiento desordenado y por ello a un cáncer como los melanomas que se muestran en la figura 14.

La exposición a la radiación ultravioleta B es, pues, muy peligrosa y totalmente desaconsejable, por lo que a la hora de tomar el sol es importante proteger la piel con cremas adecuadas, así como los ojos con material óptico suficiente. En las zonas habitadas del hemisferio sur, los dife-

¹² J. Darnell et al., *Molecular cell biology*, W. H. Freeman, Nueva York, 3.ª ed., 1995, pág. 101 y ss.



Fig. 14.— Ejemplos de melanoma.

rentes medios de comunicación informan (figura 16) del nivel de UV que se observa cada día y aconsejan en función de ello sobre las medidas a tomar, incluyendo la de no salir en los momentos de más intensidad a la población de más riesgo.

La Prensa Austral
sábado 9 de diciembre de 2000
e-mail publicidad: ventas@laprensaaustral.cl

Radiación Ultravioleta
Pronóstico para hoy: 9.3



Alerta naranja
Riesgo ALTO

-Tiempo máximo de exposición al sol, para pieles sensibles: 13 minutos entre las 12,30 y las 14,30 horas.

- Alerta naranja: 8.5 - 9.4

Una sana información de

Eucerin

SOLAR

Protección solar dermatológica

Fig. 15.— Información en el diario *La Prensa Austral* de la concentración de ozono y su peligrosidad.

¿PODEMOS «CERRAR» EL AGUJERO DE OZONO?

Obviamente, para volver a las condiciones iniciales de la capa de ozono, lo primero que podía pensarse es producir ozono en la Tierra y enviarlo a la estratosfera. Sin embargo, esto no es una buena solución; de hecho, no es una solución, ya que, de una parte, no es probable que el ozono llegase a la estratosfera, sino que reaccionaría en la troposfera con multitud de otras especies que, como hemos dicho, están en ella presentes. Pero es que, por otro lado, la cantidad de ozono necesaria sería enorme y su producción costosísima. Se ha estimado que requeriría ¡el triple de la producción energética total de la Tierra en un año!, con lo que esta «solución» es inabordable. Se trata, pues, de eliminar las causas de su deterioro y esperar a que la propia dinámica natural que produce la capa de ozono remedie el problema. Lo primero está en marcha, aunque ha costado bastante echarlo a andar, ya que se trata de un acuerdo global de política ambiental; y si la política ambiental en casi todos los países oscila entre la prohibición total y la laxitud absoluta en aras del desarrollo, poner de acuerdo a la humanidad, o mejor dicho a sus representantes, cuando están en juego, efectivamente, la salud de todos y el desarrollo económico y social, con multitud de intereses contrarios, es un problema complejo. Sin embargo, y aunque con algún retraso (los trabajos de Molina y Rowland son del año 1974), siguiendo la Convención de Viena para la Protección de la Capa de Ozono de 1985, se estableció el Protocolo de Montreal de 1987 para la *reducción de la producción global de sustancias que adelgazan la capa de ozono*, que suponía la disminución a la mitad de la producción de clorofluorocarburos en el año 2000. No obstante, ante la insuficiencia de esas medidas, en una nueva reunión internacional se estableció la denominada Enmienda de Londres de 1990 al Protocolo de Montreal, en la que se prohibía la fabricación de CFC en el año 2000. En la subsecuente Enmienda de Copenhague se adelantó la prohibición a 1996 en los países desarrollados, y posteriormente, en sendas reuniones en Viena (1995) y Montreal (1997), se han introducido reducciones aún más drásticas. La figura 17 muestra la concentración de cloro y bromo que se puede esperar en la estratosfera en relación con los diferentes acuerdos internacionales. Obviamente, la drástica reducción de es-

tos supone una vuelta paulatina a las condiciones iniciales de la atmósfera, queremos decir previas a 1975, con lo que la capa de ozono volverá a su estado natural. La pregunta siguiente es, por supuesto, ¿cuándo?

Contestar a esa pregunta no es, sin embargo, sencillo, dado que, como decía Niels Bohr, «las predicciones son muy difíciles de hacer, ¡sobre todo si se refieren al futuro!». A pesar de todo, existen abundantes estudios de modelización a partir de las condiciones actuales y de las previsiones de disminución en las concentraciones de los agentes destructores del ozono a que hacíamos referencia anteriormente. Dependiendo de los diferentes factores que se tomen en consideración, los resultados indican que el agujero de ozono podría cerrarse hacia los años 2030-2050, si las condiciones se mantienen de acuerdo con las previsiones políticas, y no aparece un nuevo agente destructor que hasta ahora no se haya manifestado...

SUSTITUTOS DE LOS CLOROFLUOROCARBUROS

Obviamente, una industria que había encontrado interesantísimas aplicaciones a los cloro fluorocarburos —y había obtenido de ellos pingües beneficios!— no podía, por ninguno de esos motivos, abandonar de golpe su utilización. Poco a poco, sin embargo, y en atención a los acuerdos diplomáticos y las consecuentes prohibiciones, se han ido modificando las costumbres —muchos aerosoles son ahora mecánicos, por ejemplo— y se han encontrado sustitutivos. Los primeros no eran todavía absolutamente inertes con respecto a la capa de ozono; mas recientemente, sin embargo, se han encontrado especies sin cloro que pueden realizar el mismo papel refrigerante, disolvente o propelente sin afectar a la atmósfera. En la tabla V se recogen ejemplos de los tres tipos de especies químicas a que acabamos de hacer referencia con algunas de sus características más destacadas en este contexto. Es interesante considerar brevemente el hecho de que los primeros sustitutivos presentaban hidrógeno en su molécula, que aun liberándose por acción de la radiación UV no tiene capacidad destructiva de la molécula de ozono y, más aún, inmediatamente reacciona con radicales OH para dar agua o con el propio cloro para dar cloruro de hidrógeno, que a su vez reacciona con el agua dando ácido clorhídrico. Sin embargo, dichas especies aún tenían cloro en la molécula, con lo que si bien cuantitativamente el problema había mejorado —efectivamente, había menos cloro por molécula— cualitativamente seguía habiendo problemas... Por lo que se refiere a los más recientes, no es ese el caso, y así el HFC 134 (tabla V) ya es un hidrofluorocarburo sin clo-

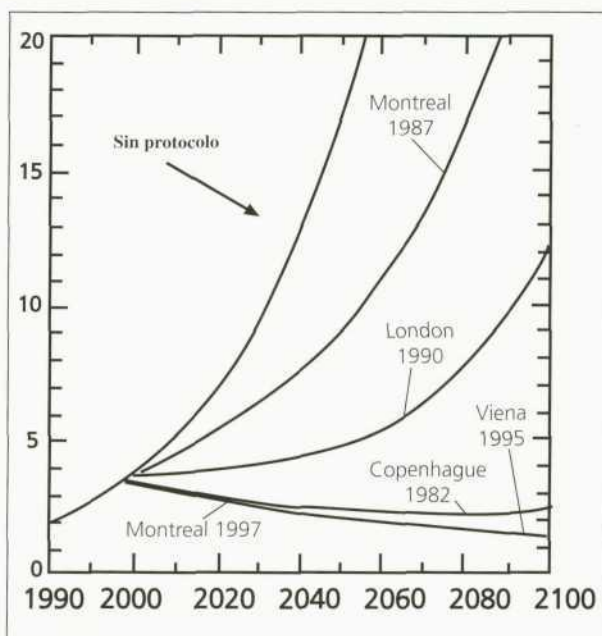


Fig. 16.— Evolución temporal de la concentración de cloro más bromo en la estratosfera, en relación con los diferentes acuerdos internacionales.

ro en su molécula. Sin embargo, ironías del destino, los refrigerantes más recientes, butano y amoniaco..., son los tóxicos y peligrosos materiales que se quería sustituir en la década de los años cincuenta del siglo XX.

ALGUNAS CONSIDERACIONES FINALES A MODO DE CONCLUSIÓN

La historia del agujero de ozono constituye un ejemplo paradigmático de la evolución del conocimiento científico acerca de un problema de dimensión planetaria. Lo que inicialmente consistía en la supresión de líquidos refrigerantes tóxicos, se convirtió en un problema grave que, de no haberse atajado, y en el peor de los casos, podría haber puesto en peligro la propia existencia de la humanidad, incluso de la vida en la Tierra. Sin embargo, los propios científicos han sido capaces de predecir el problema, como Molina y Rowland, de describirlo con todo tipo de detalle, de convencer a los gobernantes y de dar las soluciones para el mismo. Soluciones que llegarán en una o dos generaciones. Podríamos concluir, pues, este breve y somero análisis de la fotoquímica de la atmósfera con un cierto sentimiento de confianza en la ciencia y en la humanidad.