

Atmósfera.

Conceptos básicos

8.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Atmósfera terrestre

La atmósfera, del griego «atmos» (vapor) y «sphaira» (globo), que rodea a la tierra es una envolvente gaseosa de un espesor de unos 2.000 km. Está dividida en regiones: **troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera o ionosfera y exosfera**, en la que se encuentra también la **magnetosfera**; cada una de ellas posee diferentes propiedades relativas a densidad, temperatura, tipo de actividad química que tiene lugar, energía de la radiación solar incidente... Los límites entre unas regiones y otras reciben el nombre de pausas, son zonas importantes debido a que la mezcla de la atmósfera a través de las mismas es relativamente lenta.

En la Figura 8.1 se representan las variaciones de presión y temperatura en la atmósfera, las distintas capas en que se subdivide la misma y los términos habitualmente empleados para referirse a las diferentes zonas.

Troposfera

Es la región en contacto con la superficie terrestre. Tiene un espesor medio de unos 12 km, oscilando entre unos 7 km en los Polos y los aproximadamente 17 km del Ecuador. Es la que tiene una densidad más elevada, de hecho se calcula que contiene aproximadamente el 75% de la masa total de la atmósfera y prácticamente todo el vapor de agua y todos los aerosoles. La densidad disminuye con la altura de forma bastante regular. La temperatura también disminuye normalmente con la altura a un ritmo medio de unos $6,5^{\circ}\text{C}/\text{km}$.

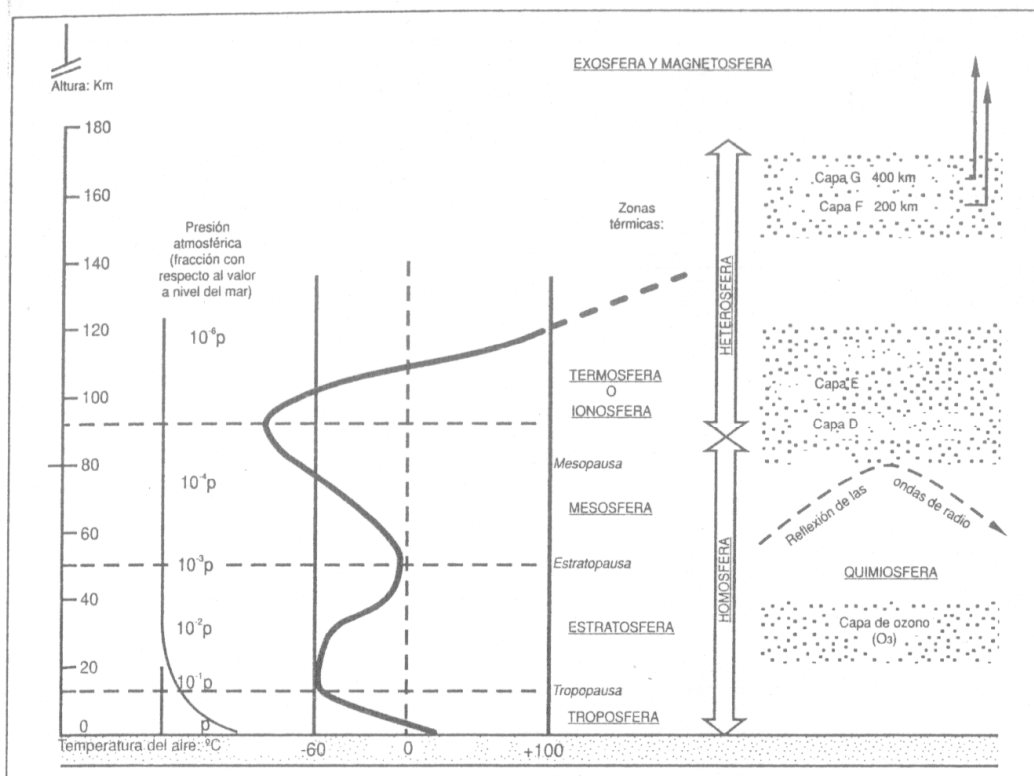


FIGURA 8.1. Estructura de la atmósfera, representación de la presión y la temperatura con la altura.

En esta región se producen la mayor parte de los fenómenos meteorológicos y hay tanto movimientos verticales como horizontales de las masas de aire, lo que proporciona un medio de transporte de materiales y de dispersión de los contaminantes.

El intercambio de materia entre troposfera y estratosfera es relativamente lento en los dos sentidos, debido a la capa de inversión que se produce entre ambas regiones y que recibe el nombre de «tropopausa». La altura de la tropo-pausa varía con la latitud, la estación del año y los cambios de presión. También es lento el cambio completo de materia entre los hemisferios norte y sur, a causa del régimen de vientos existente, necesitándose del orden de un año para producirse un intercambio total. Estos dos hechos son muy importantes a la hora de considerar las consecuencias originadas por los contaminantes, pues es sabido que la mayor parte de ellos se emiten en la troposfera y en el hemisferio norte.

Estratosfera

Es la región que se extiende hasta una altura de unos 50 km, en ella el gradiente de temperaturas se invierte. La temperatura permanece prácticamente constante

hasta una altura de unos 25 km, y después aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor máximo de unos 270 K en los niveles superiores que constituyen la estratopausa. Este incremento se produce por absorción de radiación ultravioleta. La estratosfera es la capa que contiene la mayor parte del ozono atmosférico. En ella prácticamente sólo hay corrientes horizontales de aire y no hay movimientos verticales debido a la ausencia de movimientos de convección, dado que la temperatura aumenta con la altura.

Mesosfera

Se extiende entre los 50-100 km de altura. En esta región la temperatura aumenta con la altura en los primeros kilómetros, pero luego vuelve a bajar, como consecuencia de la disminución de ozono, hasta la mesopausa, donde se alcanzan los 180-190 K, que es el nivel más bajo. La presión es muy baja en la mesosfera y desciende desde aproximadamente un milibar a los 50 km hasta 0,01 mb a los 90 km. La composición del aire en esta zona depende de la altura, las concentraciones de vapor de agua y ozono son insignificantes y por el contrario hay una mayor presencia de gases ligeros. A alturas más elevadas los gases comienzan a estratificarse según su masa molecular. Es en esta región, en las latitudes altas, donde se observan las «nubes luminosas» durante las noches de verano, producidas por la formación de especies excitadas en muchos procesos fotoquímicos.

Termosfera o Ionosfera

Su límite superior de altura no está definido. En ella la temperatura vuelve a aumentar con la altura hasta alcanzar valores cercanos a los 1.200 K a unos 350 km, principalmente a causa de la absorción de radiación ultravioleta. Por encima de los 100 km, la atmósfera se ve afectada por rayos X y radiación ultravioleta, lo que causa la ionización de muchas especies, como el oxígeno y el nitrógeno moleculares (ionosfera). La penetración de partículas ionizadas a través de la termosfera es la causa de las auroras boreales y australes. Podemos, por tanto, afirmar que en esta capa se produce mucha actividad fotoquímica.

Exosfera y magnetosfera

La base de la exosfera se encuentra entre unos 500-750 km. Está formada mayoritariamente por átomos e iones de oxígeno, hidrógeno y helio. Los átomos neutros, hidrógeno y helio, pueden escapar hacia el espacio. El hidrógeno atómico es sustituido por el procedente de la descomposición del vapor de agua y del metano. El helio es producido por la acción de los rayos cósmicos sobre el nitrógeno y por desintegración, lenta pero constante, de los elementos radiactivos de la corteza terrestre.

La concentración de partículas ionizadas va aumentando a través de la exosfera y más allá de los 2.000 km se encuentra una enorme banda de radiaciones que se extiende hasta unos 55.000 km de altura y que recibe el nombre de magnetosfera. En ella sólo hay electrones y protones, partículas que se concentran en

dos zonas, a unos 4.000 y 20.000 km (cinturones de radiación de Van Allan), aparentemente a consecuencia de la captura, por el campo magnético terrestre, de partículas ionizadas procedentes del sol y de radiación cósmica.

Junto a esta división por regiones de la atmósfera, a veces se utilizan también los siguientes términos:

Homosfera, se designa con este nombre la parte de la atmósfera de composición más homogénea en cuanto a constituyentes gaseosos (por debajo de unos 90 km, es decir, comprende la troposfera, la estratosfera y la mesosfera). En ella la masa molecular media de los principales constituyentes permanece prácticamente constante.

Heterosfera, se denomina así la parte de la atmósfera situada por encima de la homosfera. En esta zona se producen cambios importantes en la composición química (abundan iones y especies disociadas), a consecuencia de la absorción de luz más energética (menor longitud de onda) y en ella predominan los procesos de transferencia de materia por difusión (transporte por gradiente de concentración). Esta región se puede a su vez subdividir en capas, en razón a su composición mayoritaria y a las respectivas densidades electrónicas.

Quimiosfera, comprende la mesosfera y estratosfera. Se establece esta denominación para resaltar la gran actividad fotoquímica que se desarrolla y que está dominada por las especies minoritarias presentes.

8.2. GÉNESIS DE LA ATMÓSFERA TERRESTRE

La Tierra es uno de los planetas denominados «internos» dentro del sistema solar. Se considera que la formación de los mismos se produjo mediante la concentración de polvo y gas galácticos, lo que provocó la formación de un núcleo metálico (hierro, fundamentalmente) y una envoltura de silicatos y otros minerales carbonáceos.

Como podemos observar en la Tabla 8.1, la Tierra posee una atmósfera de composición muy diferente a la del resto de los planetas. Cabría destacar las diferencias entre las atmósferas de los planetas «externos» —Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno— ricas en hidrógeno y helio esencialmente, y las de los internos —Venus, Marte y la Tierra—. La atmósfera de estos planetas internos tampoco es semejante en todos los casos: Venus y Marte son ricos en dióxido de

carbono y nitrógeno, mientras que la Tierra destaca por su relativamente bajo contenido en dióxido de carbono y sus altos porcentajes de nitrógeno y oxígeno moleculares.

Para explicar estos hechos, veamos, de forma sucinta, la formación y desarrollo de la atmósfera terrestre:

El elevado calor desarrollado tras la formación del núcleo terrestre pudo provocar la emisión de gases atrapados y la disociación de minerales. El hidrógeno y el helio (gases muy ligeros) escaparon al espacio al no poder ser retenidos por el campo magnético terrestre. Sin embargo, una parte del hidrógeno quedó fijada por reacción con algunos elementos más pesados, lo que dio origen a una atmósfera primitiva o pre-atmósfera de carácter reductor, con predominio de metano (CH₄), amoníaco (NH₃) y agua (H₂O).

La evolución a lo que en ocasiones se denomina «atmósfera primaria», constituida mayoritariamente por dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno molecular (N₂)

TABLA 8.1. Composición química de la atmósfera de los planetas del sistema solar (Valores en % en volumen).

Cuerpo	Temperatura superficial en K	H ₂	He	H ₂ O	CO ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	Ar
Sol	–	89	11	1·10 ⁻¹	–	–	–	6·10 ⁻²	–
Venus	732	1·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³	96,5	3,5	2·10 ⁻³	6·10 ⁻⁵	7·10 ⁻³
Tierra	288	5,3·10 ⁻⁵	5,2·10 ⁻⁴	0-4	3,35·10 ⁻²	78,1	20,9	1,7·10 ⁻⁴	9,3·10 ⁻¹
Marte	223	–	–	3·10 ⁻²	95,3	2,7	1,3·10 ⁻¹	–	1,6
Júpiter	170	90	10	5·10 ⁻⁴	–	–	–	2,4·10 ⁻¹	–
Saturno	130	96	4	5·10 ⁻⁴	–	–	–	2·10 ⁻¹	–
Urano	59,4	85	15	–	–	–	–	< 1·10 ⁻⁵	–
Neptuno	59,3	85	15	–	–	–	–	3·10 ⁻³	–
Titán*	95	2·10 ⁻¹	–	–	–	82	–	3	12

* Titán es un satélite de Saturno.

FUENTE: R. P. Wayne, *Chemistry of atmospheres*, Clarendon Press, Oxford.

y vapor de agua (1-120)(g), pudo producirse por los procesos de oxidación de las especies anteriores al reaccionar con oxígeno pre-biológico.



Este oxígeno pre-biológico se pudo ir generando en los procesos de fotólisis de la propia agua y del dióxido de carbono originado.

Junto a estas reacciones, la presencia de oxígeno atmosférico fue la causa de que se fuera originando una capa de ozono estratosférico, cada vez más intensa.



Esta capa de ozono colaboró al enfriamiento de la superficie terrestre, y por tanto a la condensación del agua atmosférica, dando lugar a los océanos. Es en el medio acuoso donde se cree que empezó a desarrollarse la vida, que evolucionó, desde unos primeros microorganismos (tras la síntesis de aminoácidos y proteínas) hasta seres vivos con actividad fotosintética. A través de este proceso de fotosíntesis, mediante el aporte energético de la luz solar, se produce la fijación del CO_2 atmosférico y la producción de oxígeno biológico, llegando a los valores actuales de equilibrio de los gases mayoritarios de la atmósfera terrestre.

Se puede afirmar, sin lugar a duda, que es la existencia de vida en la Tierra la que origina su atmósfera «especial» (en ausencia de vida, la concentración de oxígeno producido por procesos fotoquímicos de carácter inorgánico sería similar a la de Venus y Marte), así como que la evolución biológica ha seguido paralela a la formación de una atmósfera cada vez más rica en oxígeno.

8.3. COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA

En la atmósfera terrestre encontramos dos tipos de componentes: gases y aerosoles.

Gases

La composición del aire, en sus componentes mayoritarios, es bastante constante desde el nivel del suelo hasta una altura de aproximadamente 100 km, donde aparecen variaciones debidas a las radiaciones solar y cósmica y al campo gravitacional de la propia Tierra. La composición del aire seco, a nivel del suelo, libre de contaminación, se indica en la Tabla 8.2

Podemos apreciar la existencia de algunos componentes claramente mayoritarios como el nitrógeno y oxígeno. Otros, tales como el argón y dióxido de carbono, están en una proporción muy inferior a los dos anteriores pero claramente superior a la del resto de componentes y, por último, una serie de compuestos diversos cuya existencia no podemos ignorar a pesar de la baja proporción en que se encuentran. Esta composición del aire suele ser bastante homogénea en toda la atmósfera que rodea la superficie terrestre, presentando únicamente variaciones importantes de

TABLA 8.2. Composición química del aire en las proximidades del suelo.

Gases		% en volumen	Tiempo de permanencia
PERMANENTES			
Nitrógeno	N ₂	78,08	10 ⁶ años
Oxígeno	O ₂	20,95	5.10 ³ años
Argón	Ar	0,93	–
Helio	He	0,00052	10 ⁷ años
Neón	Ne	0,00018	–
Krypton	Kr	0,0001	–
Xenón	Xe	0,000008	–
VARIABLES			
Dióxido de carbono	CO ₂	0,03	15 años
Metano	CH ₄	0,00015	5 años
Hidrógeno	H ₂	0,00005	7 años
Monóxido de dinitrógeno	N ₂ O	0,00002	8 años
Ozono	O ₃	0,000002	2 años
MUY VARIABLES			
Agua	H ₂ O	0-5	10 días
Monóxido de carbono	CO	0,00001	1/2 año
Amoniaco	NH ₃	0,0000006	7 días
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	0,0000001	6 días
Dióxido de azufre	SO ₂	0,00000002	3 días
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	0,00000002	2 días

unas zonas a otras en el contenido en agua, que puede ser prácticamente nulo en algunas regiones y alcanzar en otras concentraciones de hasta un 5% en volumen.

Los componentes mayoritarios mantienen una misma proporción hasta una altura de unos 80 km, aunque la proporción de ozono es mayor en la estratosfera y alcanza un máximo a una altura de unos 25 km, como consecuencia de las reacciones fotoquímicas que se producen en ella, que se comentarán en el apartado 8.5. La mesosfera y la termosfera presentan un importante contenido de especies iónicas y atómicas (O₂⁺, N₂⁺, N, O), a causa de las reacciones de fotoionización y fotodisociación que la radiación UV origina en las mismas.

Anteriormente, hemos hablado de la composición de la atmósfera teniendo en cuenta la clasificación como mayoritaria o minoritaria de las especies químicas presentes en la misma. Es posible también clasificar los componentes teniendo en cuenta el «tiempo de permanencia» (t) de los gases como tales en la atmósfera. Se define tiempo de permanencia como la vida media de las moléculas de un gas, calculada, en su forma más sencilla, por la relación entre la concentración atmosférica de una especie y la velocidad

de aportación de la misma. Así, hablamos de los siguientes grupos:

- Gases permanentes, con $t > 1.000$ años (N_2 , O_2 y Gases nobles).
- Gases variables, con $100 > t > 1$ años (CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2O , O_3).
- Gases muy variables, con $t < 1$ año ($H_2O(v)$, CO , NO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S , ...).

A medida que disminuye la vida media, la variación de la concentración de un gas aumenta en el tiempo y en el espacio.

Al ser la concentración de los gases permanentes prácticamente invariable, los cambios del estado físico de la atmósfera se rigen, fundamentalmente, por la concentración de los gases variables y de las partículas de aerosol.

Aerosoles

Como se ha indicado, además de gases, en la atmósfera existen aerosoles, materiales sólidos y líquidos en suspensión. Proviene, fundamentalmente, de procesos fisicoquímicos naturales de diversos tipos: erosión, erupciones volcánicas, aerosoles marinos, incendios forestales naturales... Su composición puede ser muy variable, los aerosoles marinos, por ejemplo, están formados además de por su componente mayoritario, el cloruro de sodio, por otras especies inorgánicas (magnesio, fósforo, potasio, metales...) y orgánicas (residuos de algas y plancton).

Todos ellos actúan como centros de condensación en la formación de nubes y permiten alimentar la fertilidad de los suelos. Se calcula que en una región de pluviosidad media el depósito es de 1 g partícula/m² suelo, lo que permite aumentar la fertilidad del mismo.

El tiempo de residencia es función del tamaño, ya que poseen distinta velocidad de sedimentación. Por ejemplo, las partículas de diámetro en torno a 101.1 μm tienen una velocidad de caída del orden de 0,01 m/s, mientras que las de diámetro en torno a 1 μm sedimentan a unos 0,0001 m/s.

El conocimiento de la composición de la atmósfera es importante desde el punto de vista medioambiental, ya que los parámetros físicos y el clima dependen en alguna medida de dicha composición. Por ejemplo, la nubosidad y la precipitación están directamente relacionadas con la naturaleza de los aerosoles; los balances de radiaciones y térmico (circulación general), están influenciados por la cantidad y «calidad» de los gases y partículas de la atmósfera.

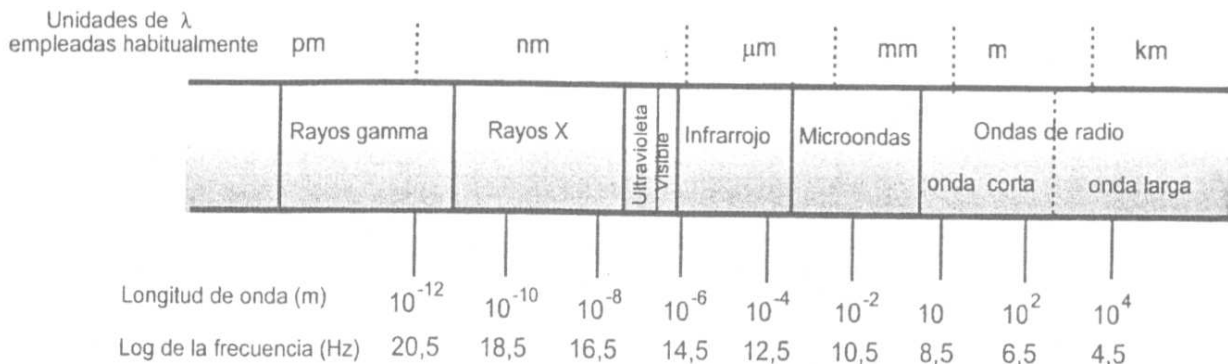
Existe una interrelación entre composición química y clima, de ahí también la importancia de la presencia de contaminantes, pues son causa de que aparezcan nuevas sustancias y se modifiquen la concentración y distribución de otras.

También es importante tener conocimiento de la composición de la atmósfera para poder discutir posteriormente la posible contaminación de la misma, ya que ésta se puede entender como una alteración de la composición natural causada por la acción humana.

8.4. RADIACIONES EN LA ATMÓSFERA

Las radiaciones que llegan a nuestra atmósfera tienen como fuente más importante el sol, aunque también existen otras provenientes del resto del universo (rayos cósmicos). Nos referiremos exclusivamente a la radiación proveniente del sol, que es la que más importancia tiene en las regiones más cercanas a la superficie terrestre.

El espectro electromagnético se divide en las zonas que a continuación se señalan, según la longitud de onda de la radiación. En la parte superior se indican las unidades que con más frecuencia se emplean para cada una de las regiones del espectro, en la parte inferior se unifican todas las longitudes de onda en metros.



El 99% de la energía de la radiación solar (correspondiente a la de un cuerpo negro a 5.760 K) pertenece al intervalo de longitud de onda comprendido entre 100 y 4.000 nm (Figura 8.2), que incluye las regiones del Ultravioleta entre 100-400 nm, Visible entre 400-800 nm e Infrarroja, distinguiéndose en esta última el infrarrojo próximo ($800 < \lambda < 2.000$ nm), el medio ($2.000 < \lambda < 12.000$ nm) y lejano ($12.000 < \lambda < 30.000$ nm). La máxima intensidad se alcanza a una longitud de onda de unos 475 nm, por tanto corresponde a la zona del Visible. Se calcula que, aproximadamente el 50% de la radiación solar corresponde a esta zona, siendo el 50% restante UV e IR.

El flujo solar incidente sobre la atmósfera es función de la luminosidad solar y de la distancia de la tierra al sol. Su valor, denominado constante solar, se estima en

unos 1.360 Wm^{-2} para una superficie expuesta perpendicularmente a los rayos del sol. Para obtener el valor medio del flujo solar que llega a la cima de la atmósfera durante 24 horas, teniendo en cuenta la inclinación de los rayos solares, se debe dividir la constante solar por 4, lo que arroja un valor de 342 Wm^{-2} .

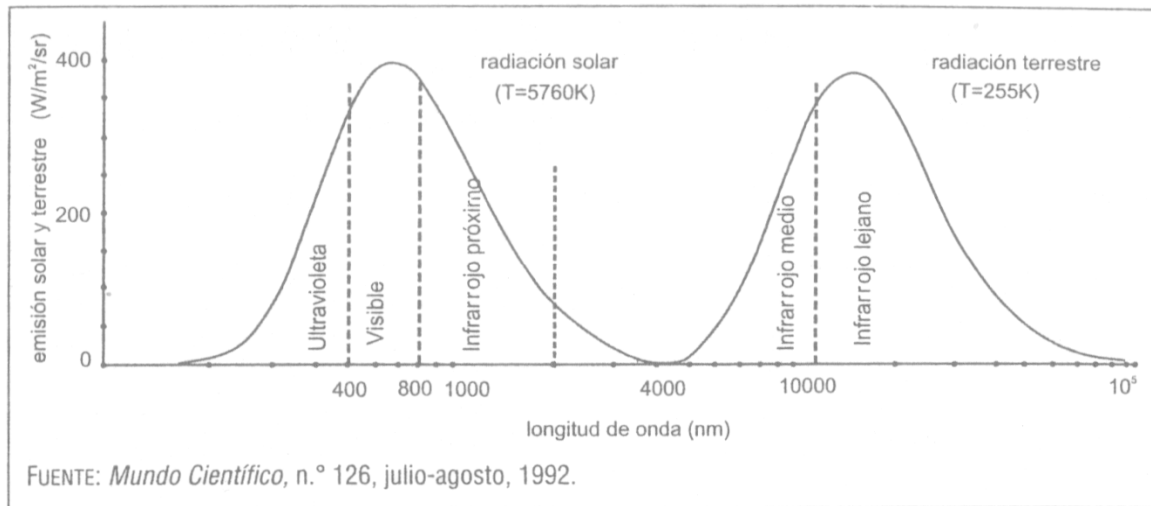


FIGURA 8.2. Relación intensidad de radiación/longitud de onda de la radiación solar y a diferente escala la de la radiación terrestre.

Los fenómenos que sufre dicha radiación, desde que llega a la atmósfera hasta que incide en la superficie terrestre, son fenómenos de absorción, dispersión y reflexión.

Absorción de la radiación solar

Los gases presentes en la atmósfera, y en mucha menor medida las nubes y partículas, son responsables, aproximadamente, de la absorción de un 20% del total de la radiación solar. Esta absorción se produce en porcentajes muy diferentes según la región del espectro electromagnético.

Cabe señalar que la absorción de las radiaciones más energéticas (UV medio y lejano) en las regiones más externas de la atmósfera provoca procesos de fotodisociación y fotoionización. También tiene una especial relevancia la absorción ocasionada por el ozono en la estratosfera (25-30 km), que absorbe radiaciones con longitud de onda entre 240-310 nm, es decir, de una zona del ultravioleta bastante energética y que supone aproximadamente el 5% de la radiación incidente en el límite de la atmósfera.

En lo que respecta a la radiación infrarroja, debemos indicar que, entre los componentes mayoritarios, los gases responsables de su absorción son el vapor

de agua y el dióxido de carbono (CO_2), y en menor medida metano (CH_4), monóxido de dinitrógeno (N_2O), etc. (gases de invernadero).

Las nubes y el resto de partículas sólidas y/o líquidas sólo absorben del orden del 1-2% de la radiación.

En la Figura 8.3 se recoge el espectro de absorción de radiación por algunas de las especies oxigenadas presentes en la atmósfera terrestre. Como consecuencia de estas absorciones, la radiación que llega a la superficie terrestre corresponde mayoritariamente a la región del visible, pues es en esta zona donde la radiación solar tiene un mínimo de absorción, por tanto una mayor «ventana» de paso. Las «ventanas» en la zona del IR son menores y hay casi una absorción total de la radiación ultravioleta.

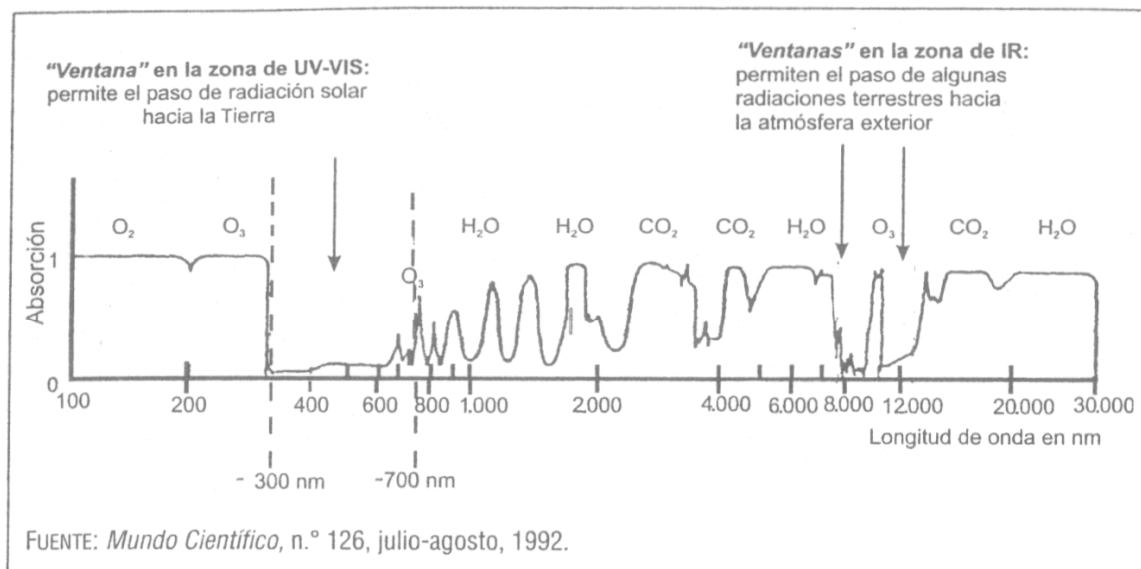


FIGURA 8.3. Absorción de los componentes oxigenados mayoritarios de la atmósfera terrestre.

Dispersión y reflexión de la radiación solar

Las especies presentes en el aire son también responsables de fenómenos de dispersión y reflexión de la radiación solar. En conjunto, se calcula que por ambos procesos retorna al espacio del orden de un 30% de la radiación solar que incide sobre la atmósfera. El fenómeno de la dispersión se produce cuando la longitud de onda de la radiación es del orden de magnitud de las moléculas presentes en el aire y es función del ángulo de incidencia de los rayos (estos fenómenos son causantes de las diferentes coloraciones del cielo).

Se estima que aproximadamente un 7% de la radiación es dispersado por los distintos aerosoles existentes en la atmósfera hacia el espacio exterior, y un 24% es reflejado hacia el mismo por las nubes.

La magnitud de la reflexión por las nubes depende del espesor de las mismas. El parámetro empleado para medir la relación entre la cantidad de radiación reflejada y la recibida por una superficie se denomina «albedo» y se expresa en tanto por ciento. Se calcula que el conjunto formado por la Tierra y su atmósfera tiene un albedo entre 34-40%, siendo mayor en verano y mostrando mínimos en regiones anticiclónicas (sin nubes).

A causa de los procesos anteriormente descritos, la radiación solar incidente sobre la superficie terrestre es, aproximadamente, sólo el 45-50% de la radiación solar incidente sobre la atmósfera, como se muestra en la Figura 8.4.

En la superficie se produce también una reflexión al espacio del 4-5% de la radiación incidente. La magnitud de la reflexión depende de la naturaleza de la superficie, máxima para nieve fresca (~80-85%) y mínima para el agua tranquila.

Radiación terrestre

La radiación absorbida por la superficie terrestre es a su vez remitida hacia la atmósfera como radiación «calorífica», de longitud de onda larga durante las horas nocturnas. También hay remisión de energía no radiativa por la superficie mediante procesos de evaporación (calor latente) y convección. Todos estos fenómenos provocan el calentamiento de la troposfera.

El espectro de radiación terrestre remitida hacia la atmósfera exterior se ajusta bastante al de un cuerpo negro a unos 250-300 K y corresponde a un intervalo de longitudes de onda superiores a 4.000 nm, alcanzándose el máximo en torno a los 12.000 nm. En la Figura 8.2, comentada anteriormente al exponer la radiación solar, se observa también la relación intensidad/longitud de onda de la radiación terrestre, y se puede apreciar la diferencia de longitudes de onda entre ambas.

Las radiaciones remitidas por la superficie terrestre experimentan fenómenos de absorción por parte de algunos componentes de la atmósfera, principalmente, por el vapor de agua (H_2O_g) y dióxido de carbono (CO_2) que absorben fuertemente entre 4.000 y 30.000 nm, y otros gases minoritarios —ozono (O_3), óxido de dinitrógeno (N_2O), metano (CH_4), ...— que tienen un comportamiento semejante. En la Figura 8.3 vimos el espectro de absorción de los compuestos oxigenados mayoritarios componentes de la atmósfera terrestre, y se señalaban en ella las principales zonas del espectro («ventanas») que permiten el paso de la radiación solar hacia la superficie terrestre y aquellas por las que se produce el paso de la radiación terrestre hacia la atmósfera exterior. Esta absorción de radiación provoca

un mantenimiento de la temperatura de la región de la atmósfera cercana a la superficie terrestre en valores que permiten el desarrollo de la vida tal como la conocemos, es lo que se denomina «efecto invernadero natural». El incremento de este fenómeno por causas antropogénicas (aumento de concentración de gases invernadero y/o emisión de especies nuevas capaces de absorber radiaciones de similares longitudes de onda) es tema actual de estudio y preocupación, dada la relación del mismo con los problemas asociados al llamado «cambio climático».

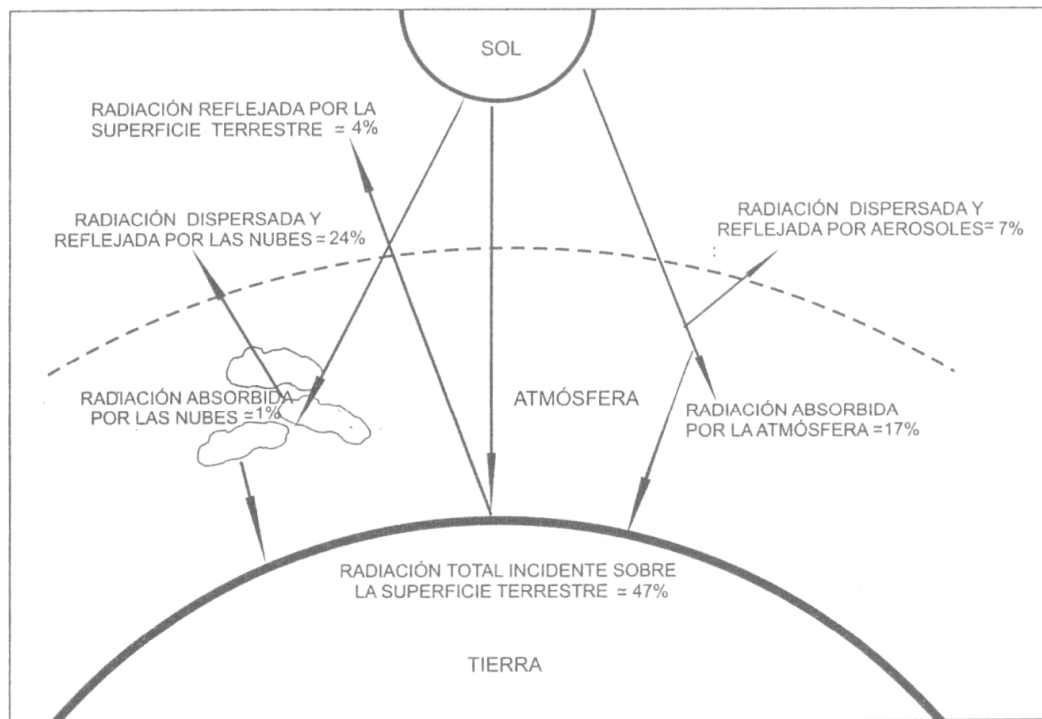


FIGURA 8.4. Esquema de cantidades relativas de radiación solar absorbida, reflejada y dispersada por la atmósfera y de la radiación incidente sobre la superficie terrestre.

8.5. PROCESOS FOTOQUÍMICOS EN LA ATMÓSFERA

Aunque la vida terrestre transcurre en la troposfera, es importante el conocimiento de los procesos que tienen lugar en las zonas altas de la atmósfera, pues son determinantes para el mantenimiento de las condiciones actuales de la biosfera.

Estas zonas, a pesar de la pequeña masa de aire que contienen, forman una barrera contra las radiaciones y partículas de alta energía que se encuentran continuamente bombardeando el planeta, pues, de hecho, la radiación de la zona UV es lo suficientemente energética como para producir alteraciones en las diferentes sustancias que constituyen la atmósfera. Por ello, al absorberlas, las moléculas y átomos de la misma sufren procesos fotoquímicos.

La absorción de luz por especies químicas puede provocar reacciones que no se producen, a igualdad de condiciones de presión y temperatura, en ausencia de luz. Estas reacciones juegan un papel determinante en la naturaleza y destino de las especies químicas en la atmósfera.

Los tres tipos de especies, relativamente reactivas e inestables, que hallamos en la atmósfera, y que están fuertemente involucradas en los procesos químicos atmosféricos, son:

- Moléculas excitadas electrónicamente
- Radicales libres
- Iones

Moléculas excitadas en la atmósfera

Las moléculas excitadas se producen por absorción de radiación ultravioleta o visible, lo que origina estados excitados triplete o singlete en las mismas. Si la luz que se absorbe pertenece al visible, la especie absorbente se ve cobreada (por ejemplo el NO_2).

Las especies excitadas electrónicamente tienen una vida media finita, generalmente muy corta, porque pueden perder energía por emisión de radiación sin tener, necesariamente, que reaccionar con otras especies. De hecho, la forma en que pierden su exceso de energía puede transcurrir por cualquiera de las tres vías que a continuación se indican:

- Disociación de la molécula excitada: (por ejemplo) $\text{O}_2^* \rightarrow \text{O} + \text{O}$
- Reacción directa con otras especies: (por ejemplo) $\text{O}_2^* + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2 + \text{O}$
- Ionización con la pérdida de un electrón: (por ejemplo) $\text{N}_2^* \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{e}^-$

La absorción de radiación infrarroja no es suficientemente energética para romper enlaces, pero ocasiona el aumento de energía vibracional y rotacional. Esta energía se disipa como calor y aumenta la temperatura de toda la atmósfera.

Iones y radicales libres en la atmósfera

En altitudes superiores a 50 km, los iones son tan prevalentes que la región se denomina ionosfera. La luz ultravioleta es la primera productora de iones. En la oscuridad, los iones positivos se recombinan lentamente con electrones libres. El proceso es especialmente rápido en las zonas más bajas de la ionosfera, donde la concentración de especies es relativamente alta, por ello, el límite inferior de la ionosfera sube por la noche y hace

posible la transmisión de las sondas de radio a distancias mucho mayores.

Los **radicales libres** se forman también por acción de la radiación solar. Son especies involucradas en muchos fenómenos químicos atmosféricos y su existencia es de la mayor importancia dada su alta reactividad, aunque su tiempo de permanencia sea corto. Es importante distinguir entre alta reactividad e inestabilidad. Un radical libre o un átomo, totalmente aislados, podrían ser bastante estables. Además, radicales libres y átomos pueden persistir bajo condiciones enrarecidas en elevadas altitudes, porque pueden recorrer largas distancias antes de colisionar con otras especies reactivas. De hecho, la atmósfera superior está tan enrarecida que los radicales, a mucha altitud, pueden tener una vida media de varios minutos, o incluso más larga. Los radicales libres pueden participar en reacciones en cadena.

En la génesis del fenómeno de contaminación denominado «smog fotoquímico» se encuentran involucrados radicales libres formados en la troposfera.

Radical Hidroxilo (HO•): Es la especie intermedia reactiva más importante en los procesos químicos atmosféricos. Los mecanismos de formación son varios: En las regiones más altas se produce por fotólisis del agua



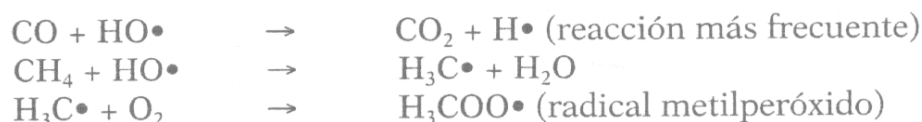
En experiencias de laboratorio, y también en cierta extensión en la atmósfera, puede producirse, por ejemplo, por fotólisis del ácido nitroso:



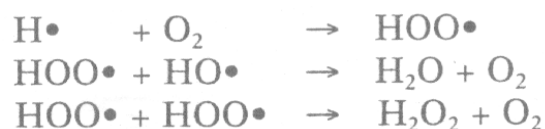
En la troposfera, relativamente no contaminada, se origina por fotólisis del ozono seguida de reacción de una fracción de oxígeno atómico excitado con moléculas de agua.



Entre las especies traza más importantes que reaccionan con el radical HO• están el CO, SO₂, H₂S, CH₄ y NO, que conducen a la aparición de nuevos radicales y especies, como, por ejemplo, en los procesos que a continuación se indican:



También puede tener lugar la reacción de formación del radical hidroperóxido, que posteriormente interviene en posibles reacciones de terminación de cadena:



o en procesos que regeneran el radical (HO•),



La concentración global promedio diurna de OH., en la troposfera, oscila entre $2 \cdot 10^5$ - 10^6 radicales/cm³.

A causa de la mayor humedad y mayor incidencia solar, lo que conlleva una mayor concentración de oxígeno atómico excitado, la concentración del radical HO• es mayor en las regiones tropicales.

Debido a la mayor concentración de monóxido de carbono en el hemisferio norte, que como se ha visto es capaz de reaccionar con el radical HO•, la concentración de éste es más alta en el hemisferio sur.

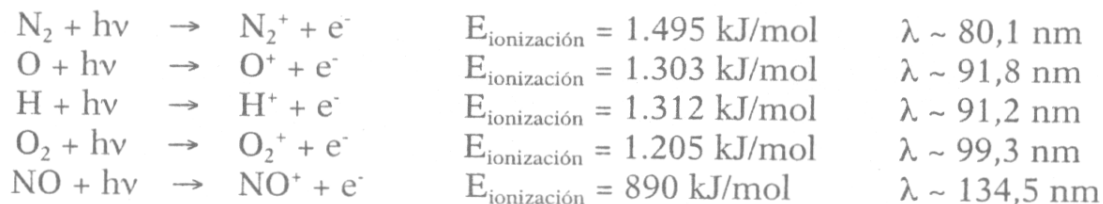
8.5.1. Regiones altas

El papel jugado por las regiones altas de la atmósfera —mesosfera y termosfera— es determinante para impedir que lleguen las radiaciones más energéticas (UV) de la radiación solar a la superficie terrestre. Como se ha comentado en el apartado 8.4, en estas zonas tienen lugar, con especial relevancia, procesos foto-químicos de fotoionización y fotodisociación, que permiten la absorción de las radiaciones de la zona del ultravioleta lejano que, al ser las más energéticas, son las más perjudiciales para la vida en la biosfera.

Veamos con más detalle algunos de los procesos de ionización y disociación más frecuentes:

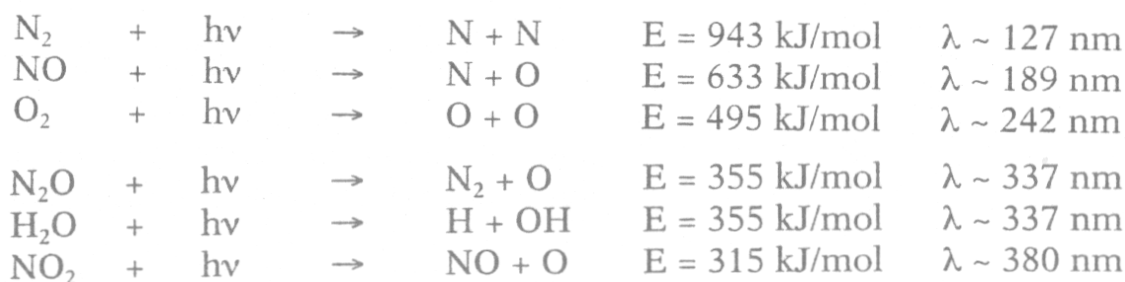
Fotoionización

Por encima de unos 80 km, es decir en la termosfera y zonas altas de la mesosfera, los procesos más importantes son de ionización de gases, del tipo de los que a continuación se indican, lo que implica la absorción de radiaciones ultravioletas muy energéticas:



Fotodisociación

Radiaciones algo menos energéticas (UV medio y cercano) son las responsables de reacciones de disociación, fundamentalmente de especies oxigenadas y nitrogenadas, del tipo que se indica:



Un ejemplo de la importancia de estos procesos es lo que ocurre con el oxígeno, que se traduce en que a alturas superiores a 400 km sólo un 1% del oxígeno permanece en forma molecular, cantidad que aumenta hasta un 50% a alturas de hasta 130 km, convirtiéndose en el componente mayoritario por debajo de la misma.

Mediante estos procesos fotoquímicos los componentes gaseosos de la termosfera, mesosfera y estratosfera absorben la mayor parte de la radiación de onda corta antes de alcanzar la atmósfera interna.

8.5.2. Capa de ozono estratosférico

A pesar de las reacciones mencionadas anteriormente, aún sería posible la llegada a la superficie terrestre de un importante porcentaje de radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 240 y 300 nm. La absorción de éstas corre a cargo del ozono existente en las capas altas, fundamentalmente en la estratosfera; en la Figura 8.5 se aprecia la variación de la concentración de este gas con la altura.

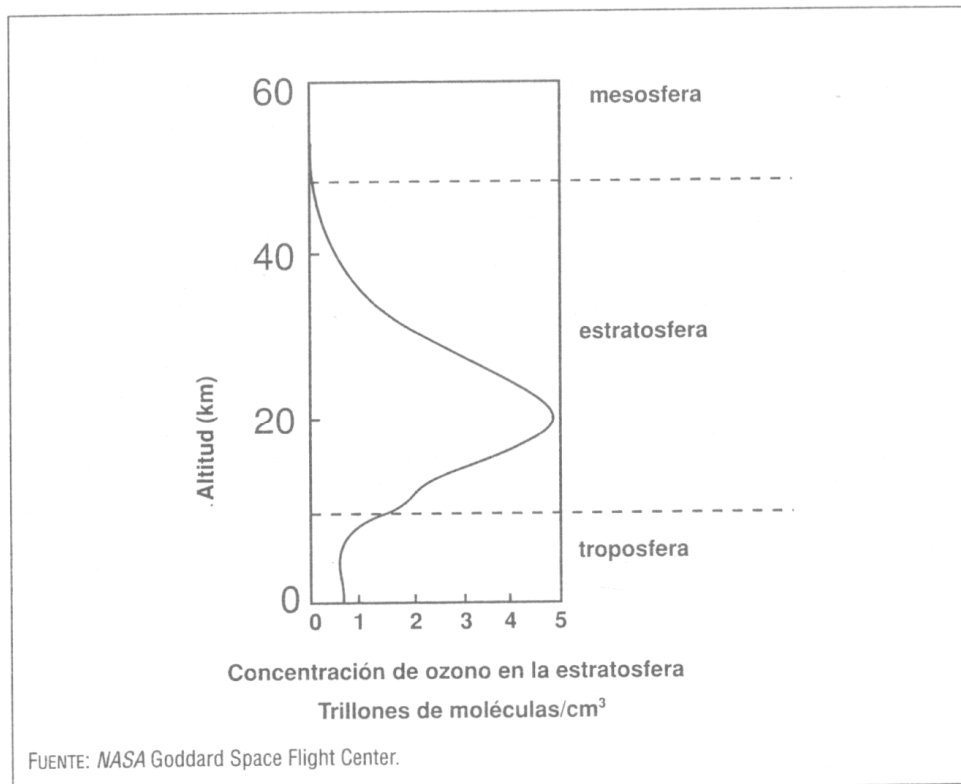


FIGURA 8.5. Variación de la concentración de ozono en la atmósfera con la altura.

Las reacciones implicadas originan un ciclo y se deben a la existencia de oxígeno atómico y molecular en la mesosfera y estratosfera. En el citado ciclo interviene una determinada especie, señalada en este texto con la letra M, que puede ser cualquiera de los gases componentes de la atmósfera, fundamentalmente oxígeno o nitrógeno moleculares, que son los que absorben el exceso de energía que acompaña al proceso, convirtiéndose en la especie excitada M^* . El ciclo transcurre a través de las cuatro reacciones (a, b, c y d) que a continuación se indican. En ellas, apreciamos que existe un equilibrio entre el ozono generado en el proceso b) y el destruido en la reacción c). Este equilibrio permite que la concentración de ozono en la estratosfera permanezca constante, si no existen factores externos que distorsionen el ciclo.



El ozono, en la reacción c) de las indicadas, absorbe radiaciones solares, fundamentalmente de la zona UV, de longitudes de onda entre unos 240-310 nm, que no habían sido detenidas en las capas superiores —mesosfera y termosfera—, lo que es esencial para la vida terrestre. Este ciclo del ozono es el responsable de la temperatura máxima de la estratosfera, al ser b y d reacciones exotérmicas.

Las consecuencias de todos estos procesos, en lo que respecta a la composición química de las distintas regiones de la atmósfera, se aprecian en la Figura 8.6 donde se representa esquemáticamente el tipo de radiaciones absorbidas en cada una de las capas de la atmósfera y observamos claramente el incremento de especies iónicas y atómicas en las capas más exteriores de la atmósfera terrestre, especies que no están presentes en la troposfera.

En lo que respecta a la radiación que incide directamente sobre la superficie terrestre, debemos señalar que el hecho de que se produzcan en las regiones altas de la atmósfera las absorciones anteriormente indicadas se traduce en que sólo el 9% de la radiación que recibimos está compuesta por luz de la longitud de onda de la zona del ultravioleta, el 43% es radiación de la zona del visible y el 48% son radiaciones pertenecientes a la zona infrarroja.

8.6. CICLOS BIOGEOQUÍMICOS

La composición química de la atmósfera terrestre depende de los procesos bio y geoquímicos en los que se encuentran involucrados los diferentes elementos, siendo especialmente importantes, en relación con los problemas de contaminación atmosférica, los del carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre.

Estos elementos están implicados en transformaciones de carácter cíclico que, de una forma global, mantienen la concentración de las especies atmosféricas, especialmente las mayoritarias, en unos niveles prácticamente constantes.

Es importante el conocimiento de estos ciclos para comprender la importancia de la contaminación atmosférica, tanto a niveles globales como en los casos

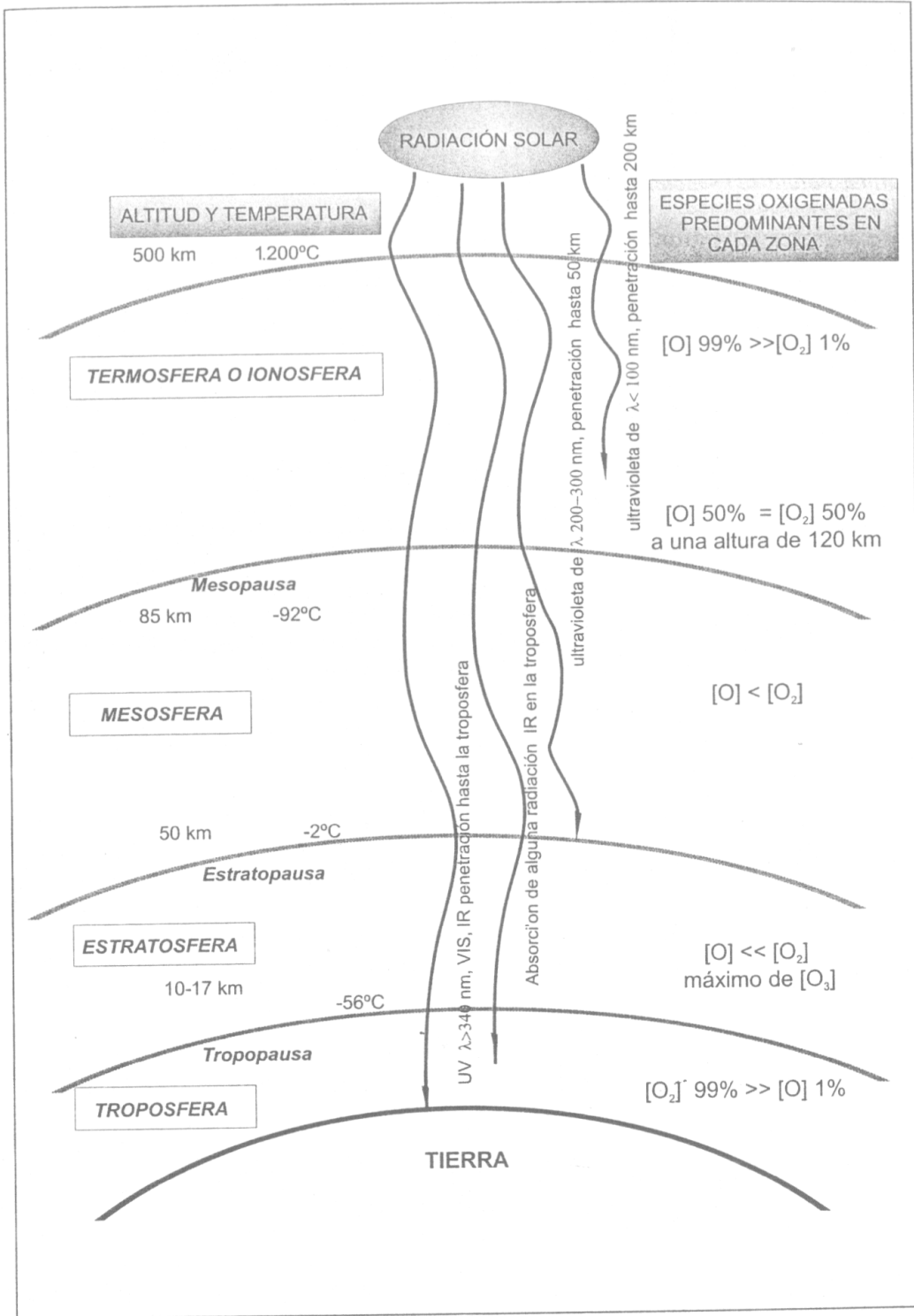


FIGURA 8.6. Esquema de la incidencia de radiaciones solares sobre la superficie terrestre y de las características físicas y composición de cada una de ellas.

ACCIDENTES POR EMISIÓN DE PESTICIDAS A LA ATMÓSFERA

Se han producido numerosos episodios de contaminación por emisión de pesticidas a la atmósfera. Destacamos dos de los más importantes:

2 de diciembre de 1984: BHOPAL (India)

La madrugada del 2 al 3 de diciembre, tuvo lugar en la fábrica de pesticidas que Union Carbide tenía en la ciudad de Bhopal, una fuga de unas 40 toneladas de un gas muy tóxico (isocianato de metilo), que era un compuesto intermedio en la fabricación del pesticida denominado Savin. Además de este gas se emitieron a la atmósfera otros, tales como cianuro de hidrógeno, monóxido de carbono, metilamina y unos veinte compuestos más. La fuga tuvo lugar durante una operación de mantenimiento rutinaria, cuando se desencadenó una reacción química al desbordarse el agua de uno de los tanques de almacenamiento a causa del mal estado de las tuberías y válvulas.

La población, alarmada ante la emisión, corrió intentando alejarse del foco emisor, dándose la circunstancia de que el viento soplaba en la misma dirección en la que trataban de alejarse, por lo que se vieron inmersos en la difusión del penacho, lo que agravó las consecuencias pues en ningún momento consiguieron escapar de la contaminación. Si hubieran intentado alejarse corriendo en sentido contrario, o lo hubieran hecho en sentido transversal al penacho, las consecuencias habrían podido ser menores. Como consecuencia del episodio se vieron afectadas unas 500.000 personas, se produjeron 2.500 muertes directas por envenenamiento y un número semejante de personas atravesó situaciones críticas; un total de 15.000 personas requirieron tratamiento médico. También se produjeron efectos no inmediatos que se desarrollaron a largo plazo, cegueras, trastornos mentales, lesiones hepáticas y renales, así como malformaciones embrionarias que afectaron a un total de unas 200.000 personas.

Córdoba: en el estado de Veracruz de México el 3 de mayo de 1991

Un incendio en la empresa Anaversa, originó la emisión a la atmósfera de 1.800 litros de metilparation, 8.000 litros de paracual, 3.000 litros de 2,4 D, uno de los ingredientes del agente naranja empleado en Vietnam, y también se expulsaron In el incendio 1.500 litros de pentaclorofenol, malation, hexaclorobenceno y lindan o.

A diferencia de Bophal, no murió nadie en el incendio. 1.300 personas fueron evacuadas y 221 tratadas por envenenamiento. Sin embargo, en años sucesivos

fueron incrementándose las muertes como consecuencia del hecho. Actualmente, se considera que hay más de 200 muertos imputables a este accidente.

Efecto invernadero

Actualmente, existe una enorme preocupación social acerca del incremento medio de temperatura de la atmósfera del planeta que se viene observando en las últimas décadas, y es a este calentamiento a lo que se ha dado en llamar *Efecto invernadero*. Sería más correcto distinguir entre *Efecto invernadero natural* y *Efecto invernadero antropogénico*, veamos qué son uno y otro:

13.1. EFECTO INVERNADERO NATURAL

En el apartado 8.4, cuando estudiamos el tema de las radiaciones en la atmósfera terrestre, vimos que la radiación que procedente del sol incide sobre la superficie terrestre pertenece, prácticamente toda, a la zona de longitudes de onda del visible, pero que, por el contrario, la radiación que en las horas nocturnas la Tierra emite hacia la atmósfera pertenece casi en su totalidad a la zona del infrarrojo. Vimos también que la radiación solar de longitudes de onda de entre aproximadamente 320 y 700 nm, tiene posibilidad de alcanzar la superficie terrestre, porque los gases componentes de la atmósfera no absorben apenas en estas longitudes de onda. Sin embargo, la radiación que la Tierra reemite al espacio exterior en las horas nocturnas, prácticamente toda ella de longitudes de onda superiores a 4.000 nm, es en gran parte absorbida por los gases que componen la atmósfera, pues muchos de ellos tienen altas absorciones en esas longitudes de onda. Sólo aquellas radiaciones pertenecientes a las zonas de alrededor de 8.000 y 12.000 nm consiguen alcanzar el espacio exterior, pues en ellas la absorción de los componentes de la atmósfera es baja. Estas zonas se denominan con frecuencia «*ventanas*».

La consecuencia última que se deriva de esta fuerte absorción es un desequilibrio del balance energético entre radiación solar incidente-radiación emitida por la superficie terrestre. Este hecho se traduce en un calentamiento de la atmósfera terrestre, adquiriendo ésta una temperatura más elevada que la que le correspondería caso de no existir en su composición los gases anteriormente mencionados, causantes de la absorción. Este fenómeno de incremento de la temperatura por encima de la que podíamos esperar si el balance energético no se hubiera visto desequilibrado, es lo que se denomina ***efecto invernadero natural*** y, para nuestro planeta, se cuantifica en aproximadamente 33°C, lo que implica que la temperatura media en la tierra sea de 288 K en lugar de los 255 K que podríamos esperar caso de no existir el desajuste energético mencionado. En la Figura 13.1 apreciamos un esquema de este efecto y recogemos nuevamente los espectros de las radiaciones solares y terrestres y el espectro de absorción de la atmósfera apreciándose las absorciones indicadas.

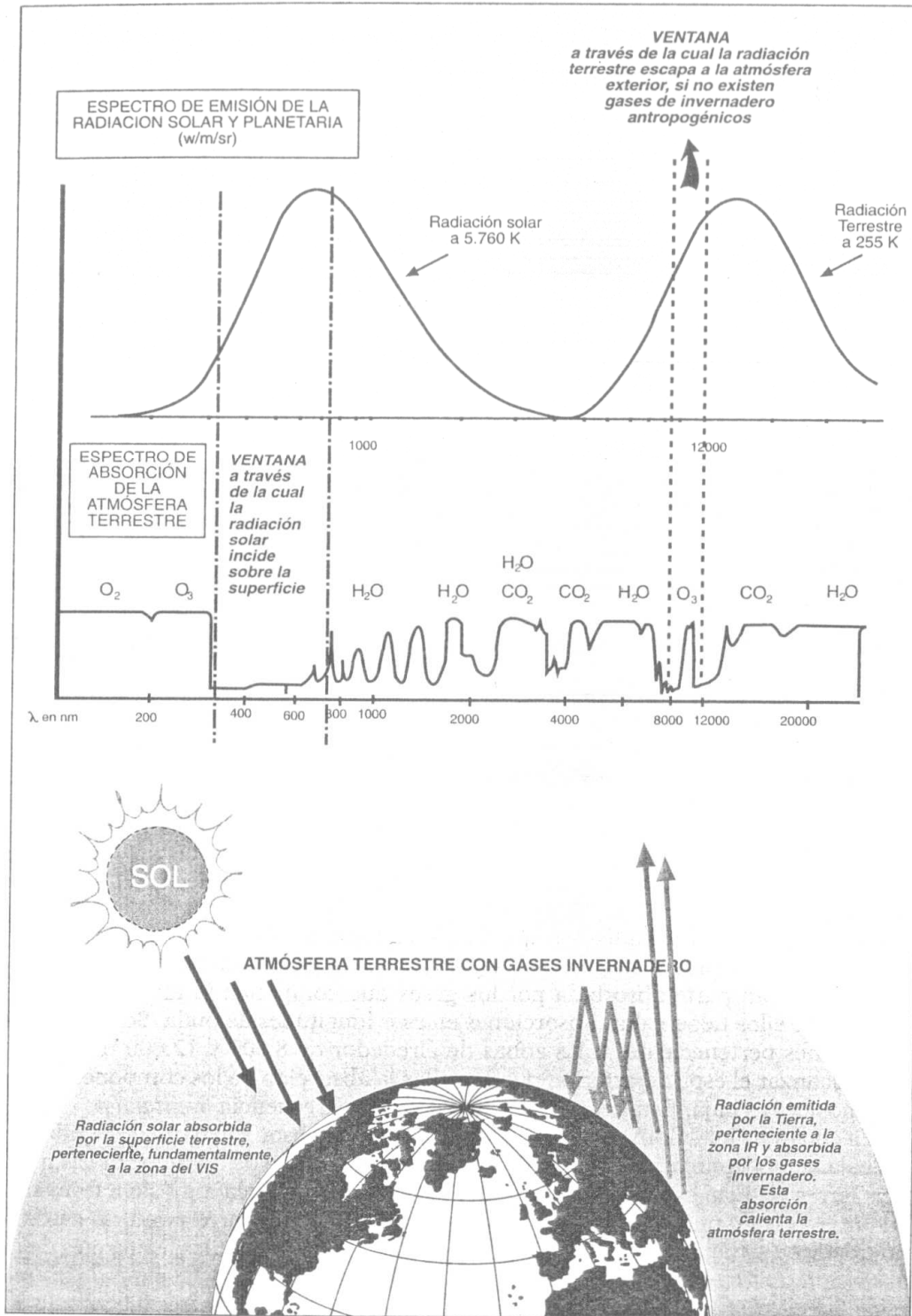


FIGURA 13.1. Representación esquemática del efecto invernadero, del espectro de absorción de los gases constituyentes de la atmósfera terrestre y de las radiaciones solar y terrestre.

13.2. EFECTO INVERNADERO ANTROPOGÉNICO

Cualquier alteración de la atmósfera terrestre que implique un aumento de absorción de radiación infrarroja, especialmente en las zonas anteriormente mencionadas de alrededor de 8.000 y 12.000 nm, que son las que, como hemos visto, permiten un mayor paso de la misma a la atmósfera exterior, contribuirá a incrementar aún más el desequilibrio energético mencionado y a aumentar por tanto, la temperatura de la atmósfera por encima de los 33°C, que es la considerada como efecto invernadero natural.

Hoy en día, es incuestionable que el citado aumento de temperaturas se ha producido. Podemos apreciarlo en la Figura 13.2, en la que se recoge el incremento detectado tanto en el hemisferio norte como en el sur entre los años 1856 y 1998, y se observa una constante tendencia al alza. Existe acuerdo entre la comunidad científica internacional en atribuir este aumento al incremento de absorción en las zonas del espectro mencionadas, en lo que se conoce como «*cierre de las ventanas*».

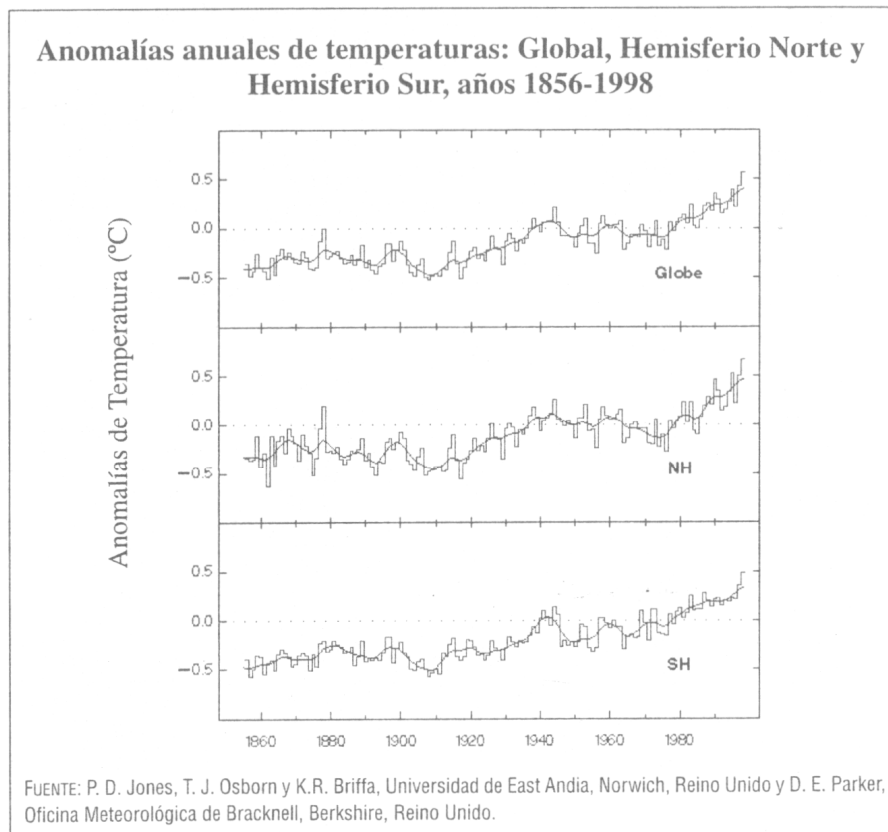


FIGURA 13.2. Variación media de la temperatura global del planeta y de los hemisferios norte (NH) y sur (SH).

Este cierre se atribuye a dos tipos de causas:

- Presencia en la atmósfera de componentes naturales de la misma capaces de absorber en las zonas indicadas, pero en cantidades inusuales, mayores de las habituales. Entre ellos podemos mencionar el dióxido de carbono, el metano y el monóxido de dinitrógeno.
- Presencia en la atmósfera de sustancias extrañas, ajenas a la composición natural de la misma y capaces así mismo de absorber en las citadas zonas. En este grupo debemos incluir los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), el ozono troposférico (O_3) y otros gases tales como el hexafluoruro de azufre (SF_6).

Que ambos tipos de causas contribuyen a este incremento del efecto invernadero, es decir originan el **efecto invernadero antropogénico**, es un hecho. La contribución de los distintos gases a la elevación de temperatura observada se distribuye de la siguiente forma: un 50% se debería al incremento del contenido en dióxido de carbono; un 18% sería responsabilidad del aumento de metano atmosférico; la presencia de CFCs y gases semejantes en la atmósfera terrestre ocasionaría un 17%; mientras que los incrementos de ozono troposférico y de monóxido de dinitrógeno serían responsables de un 9% y un 6%, respectivamente. Sin embargo, a partir de los años 80 la contribución relativa de estos compuestos está cambiando, incrementándose la de CFCs y gases relacionados y la del monóxido de dinitrógeno, mientras que disminuye ligeramente la del metano y la del dióxido de carbono; el ozono permanece prácticamente igual. En la Figura 13.3 se observa la estimación de estas contribuciones.

Analicemos brevemente por qué se ha llegado a esta situación.

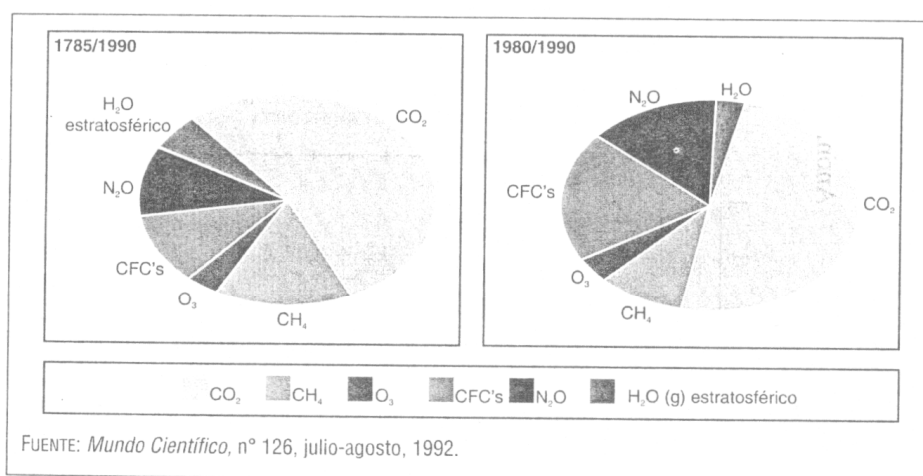


FIGURA 13.3. Participación de los principales gases de efecto invernadero antropogénicos en el calentamiento del planeta en los periodos 1785-1990 y 1980-1990.

Incremento de la concentración de componentes naturales

Es evidente que la concentración en la atmósfera de las sustancias que hemos señalado se está incrementando de forma continua. Se comprueba que el incremento de dióxido de carbono y metano ha sido constante. De hecho, en el año 2000 la concentración de CO_2 es cercana a las 370 ppm y la de CH_4 supera las 1.750 ppb, frente a valores de 315 ppm de CO_2 existentes en 1958 o concentraciones en torno a 700 ppb de CH_4 , habituales en el siglo XIX. En la Figura 13.4.A apreciamos el incremento de la concentración de estos dos gases desde el siglo XVIII, y en la 13.4.B se recoge con más detalle el aumento producido en las últimas décadas.

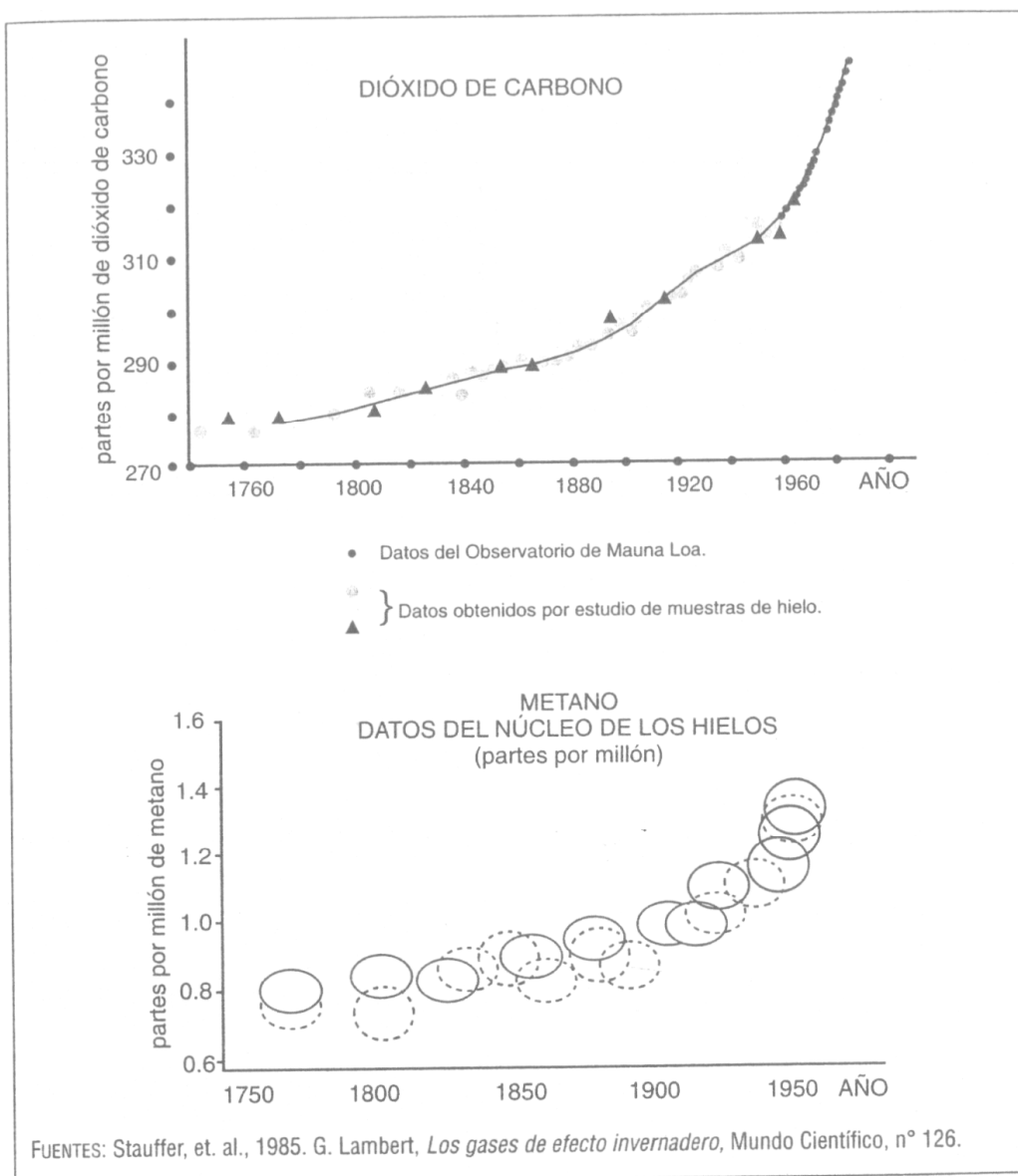


FIGURA 13.4.A. Evolución de las concentraciones de metano y dióxido de carbono desde 1750.

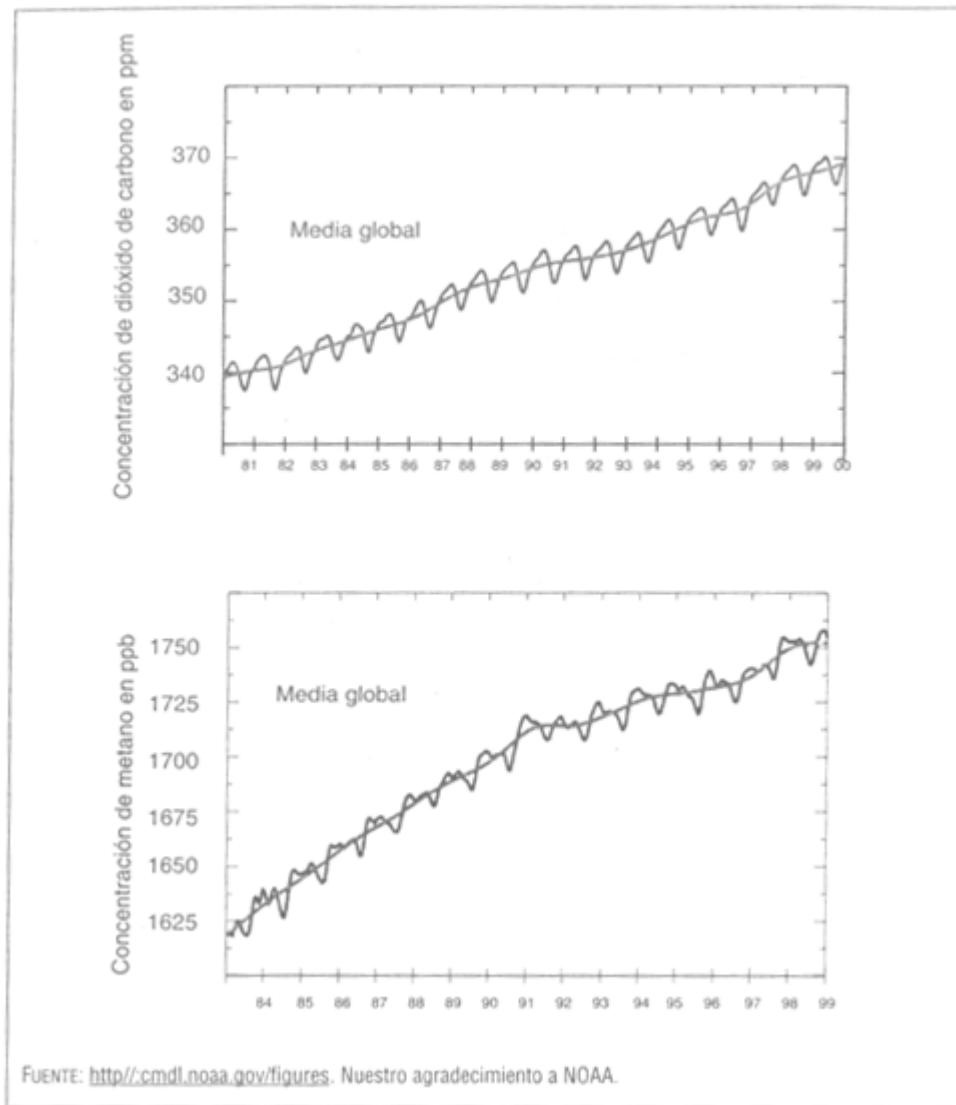


Figura 13.4.B. Concentraciones de dióxido de carbono y metano durante las últimas décadas.

Respecto al monóxido de dinitrógeno, podemos indicar que la observación es semejante. Se calcula que en el año 1700 la concentración era de 285 ppb, mientras que en 1990 se habían alcanzado 310 ppb. Este incremento representa una reserva de unos 1.500 millones de toneladas de nitrógeno y corresponde a un índice de crecimiento actual de unos 3-4,5 millones de toneladas anuales.

¿Por qué se han producido estos incrementos? Las causas son de dos tipos, por un lado han aumentado las emisiones directas de los gases, y, por otro, se ha rebajado la tasa de algunas actividades que contribuían a la extracción de estos gases de la atmósfera. Podríamos resumirlas así:

- **Aumento del consumo de carburantes fósiles**, lo que implica unas

mayores emisiones de CO₂, rompiendo el equilibrio que a lo largo de millones de años se había establecido en el ciclo del carbono.

- **Incendios forestales**, implican un incremento de las cantidades de CO₂ y CH₄.
- **Deforestación**, lo que supone una menor actividad fotosintética y por tanto una menor tasa de remoción del CO₂ atmosférico.
- **Obtención de cantidades importantes de cemento**, lo que supone un aumento de las emisiones de CO₂ al convertir la piedra caliza en cal.



- **Desgasificación de carbón y fugas** en explotaciones mineras y en distribución de gas natural, lo que aumenta las emisiones de CH₄.

Por último, deberíamos mencionar también el vapor de agua, por ser también un componente natural de la atmósfera que absorbe en las zonas del espectro indicadas y cuya concentración en el aire está experimentando un incremento. Sin embargo, su aumento apenas tiene importancia, pues actúa en dos direcciones opuestas. Por un lado, y puesto que la concentración de agua en la atmósfera depende en gran medida de su presión de vapor (dadas las grandes reservas de agua existentes en mares y océanos) y dado que la presión de vapor es función de la temperatura, el calentamiento de la atmósfera induce el aumento de la concentración de vapor de agua y al ser el vapor de agua capaz de absorber radiación térmica provocará un calentamiento adicional. Pero, por otro, el hecho de que haya una mayor cantidad de agua en estado de vapor en la atmósfera se traducirá en un incremento de condensación del mismo, con la consiguiente formación de nubes, capaces a su vez de reflejar una mayor cantidad de radiación y causa por tanto de la menor llegada de radiación solar a la superficie terrestre. Por esto, la contribución del agua al efecto invernadero antropogénico se considera menor frente a la de los otros gases mencionados.

Aporte a la atmósfera de sustancias ajenas a su composición

En este caso debemos referirnos principalmente a los compuestos denominados genéricamente clorofluorocarbonos (CFCs) y otros de comportamiento similar, como son los hidroclorofluorocarbonos HCFCs, los haloformas, y el hexafluoruro de azufre (SF₆) (se habla de los mismos con mayor amplitud en el apartado 14.2). Todos ellos son gases extraños a la composición de la atmósfera, pero actualmente están presentes en la misma por emisiones antropogénicas. Como hemos indicado, contribuyen al efecto invernadero, al absorber en la zona de las «ventanas» que permiten la salida de la radiación infrarroja hacia el exterior. Más adelante, en el capítulo 14, veremos que también son causantes de la destrucción

de la capa de ozono. Debemos señalar que su presencia en el aire, inexistente hasta el siglo XX, se ha ido incrementando a partir de los años 60. En la actualidad, las medidas políticas tomadas han frenado esta alza y comienza a apreciarse una ligera disminución en las concentraciones de algunos de ellos. En la Figura 13.5 se aprecian los datos de concentración de algunas de estas especies; aunque son valores bajos, del orden de ppt (partes por trillón), son lo suficientemente importantes como para ocasionar daños considerables.

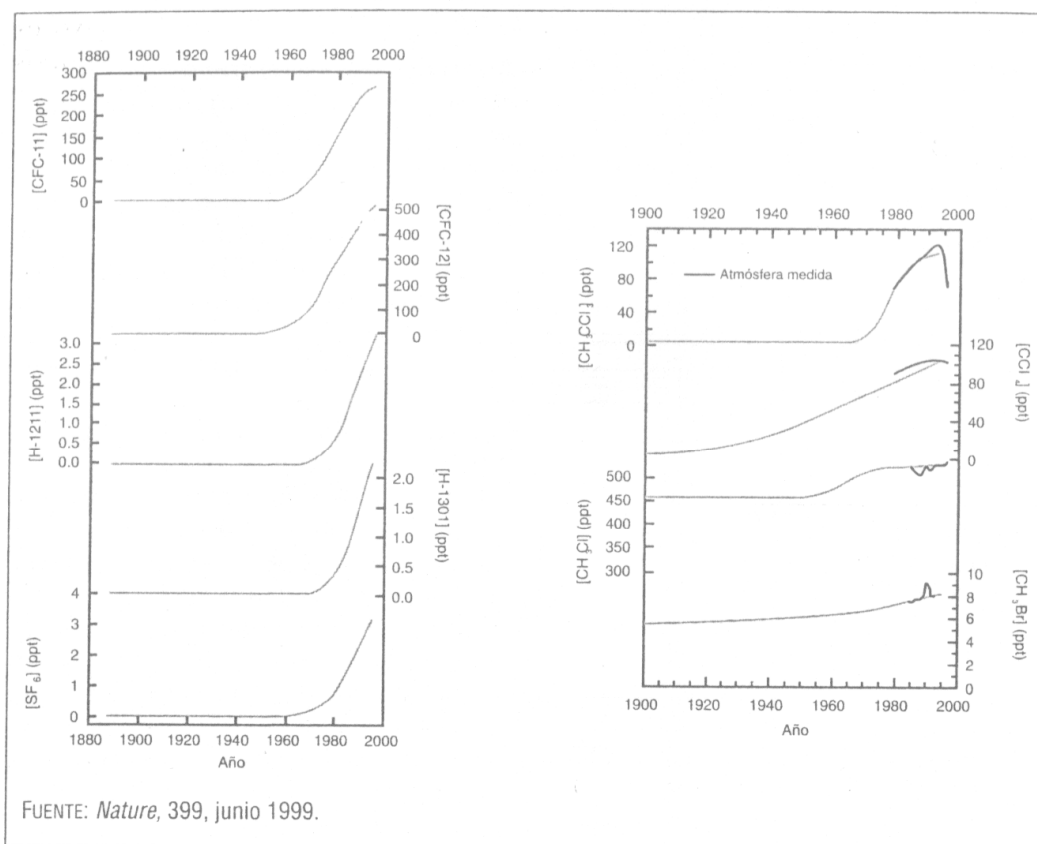


FIGURA 13.5. Incremento de algunos CFCs, HCFCs y SF₆ en el último siglo.

Otro gas, ajeno a la composición de la troposfera, y cuya presencia sin embargo está aumentando es el ozono. Vimos en el capítulo 10 que este compuesto era un contaminante secundario que se formaba a causa de la emisión de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos a la atmósfera, actividades que están experimentando un continuo incremento, por lo que la presencia de ozono en la troposfera en cantidades crecientes es también un hecho innegable.

Hay un factor que actúa como contrapunto al efecto invernadero, es el incremento de la contaminación por partículas, lo que supone una menor posibilidad de llegada de radiación a la superficie terrestre. Sin embargo, aunque este hecho contribuya a paliar en cierta medida el calentamiento global del planeta, no es la

forma deseable de mitigar el mismo, pues la contaminación por partículas tiene su propia problemática, como se ha indicado en el apartado 10.6.

Medidas a tomar para detener el efecto invernadero antropogénico

Se prevé que la tónica de incremento de temperatura media de la atmósfera terrestre será la misma, incluso más acusada, caso de no tomarse medidas adecuadas. En la actualidad, está aceptado que de alguna forma hay que mitigar este problema y para ello se hace patente la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. En este sentido (al margen de los esfuerzos hechos para reducir las emisiones de CFCs y HCFCs que se comentarán en el capítulo 14), los objetivos prioritarios se han establecido con respecto a la reducción de las emisiones de dióxido de carbono y gases asimilables. Es un hecho que las emisiones de estos gases ocasionadas por los países desarrollados son enormemente elevadas, comparadas con las generadas por países menos desarrollados. En la Figura 13.6 se comparan las emisiones per cápita de países de África con países del oeste de Europa y Norteamérica, así como las emisiones per cápita medias. Es evidente que las diferencias son abrumadoras, y cualquier opción que se tome implicará, necesariamente, reducir las emisiones en determinados países. En la Tabla 13.1 observamos los valores de las emisiones de dióxido de carbono, metano y CFCs realizadas por los países miembros de la OCDE y por el resto de países del mundo. Si nos fijamos de nuevo en las emisiones per cápita, vemos que el conjunto de los países de la OCDE emite 6,1 toneladas de gases de efecto invernadero, mientras que los países del resto del mundo sólo emiten 2,5, a pesar de que las emisiones por unidad de PIB (Producto Interior Bruto) son, en general, menores en los países con un desarrollo tecnológico alto que en aquellos a los que se les supone un avance tecnológico menos notable (lo que demuestra la importancia de conseguir una buena eficiencia energética como pauta necesaria para el desarrollo de políticas medioambientales adecuadas). Aun así, es evidente que si todos los países del planeta tuvieran unas emisiones semejantes a las de los países de la OCDE el problema del efecto invernadero adquiriría unas dimensiones inadmisibles. Por tanto, debemos reflexionar sobre la necesidad de mantener el grado de avance del que disfrutamos con una tecnología más respetuosa con el medio ambiente y a plantearnos la necesidad de recurrir a modelos de desarrollo sostenible. En la Figura 13.7 se aprecia la disminución (o en su caso aumento de emisiones) que tendrían que soportar diferentes países si llegara a establecerse el compromiso de unificar las emisiones per cápita a nivel mundial en una tonelada (opción defendida por diferentes países y organismos).

TABLA 13.1. Emisiones de dióxido de carbono, metano y CFCs de países de la OCDE y del resto del mundo por unidad de PIB y per cápita.

EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO DESDE 1980					
PAÍS	DIÓXIDO DE CARBONO (10 ⁶ t)	METANO (10 ⁶ t)	CLOROFLUOROCARBONOS (10 ⁶ t)	POR UNIDAD DE PIB (t)	PER CÁPITA (t)
CANADÁ	126	79	34	608	9,2
ESTADOS UNIDOS	1.443	692	332	558	10,0
JAPÓN	281	26	95	268	3,3
AUSTRALIA	72	90	20	1.035	11,0
NUEVA ZELANDA	7	21	3	1.375	9,3
ALEMANIA	201	56	71	488	4,0
AUSTRIA	17	6	9	457	4,2
BÉLGICA	33	8	12	604	5,3
DINAMARCA	18	6	6	496	5,8
ESPAÑA	60	28	45	709	3,4
FINLANDIA	18	4	6	447	5,5
FRANCIA	106	52	65	395	4,0
GRECIA	24	7	12	1.200	4,2
HOLANDA	51	26	17	705	6,4
IRLANDA	8	8	4	1.037	5,9
ITALIA	113	37	67	465	3,8
NORUEGA	9	26	1	568	8,5
PORTUGAL	11	6	12	1.231	2,8
REINO UNIDO	166	75	67	599	5,4
SUECIA	21	5	6	295	3,8
SUIZA	13	5	10	269	4,0
TURQUÍA	40	23	9	1.132	1,3
PAÍSES OCDE	2.840	1.290	901	516	6,1
RESTO DEL MUNDO	6.400	5.100	1.300	552	2,5

FUENTE: OCDE.

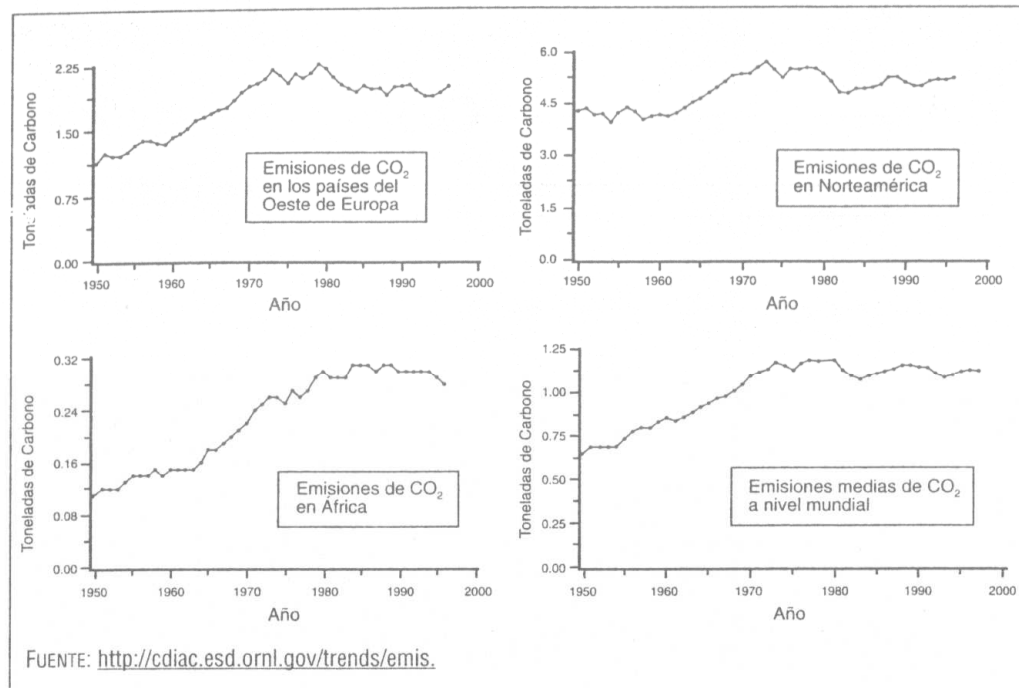


FIGURA 13.6. Comparación de las emisiones de CO₂ per cápita en diversas zonas del mundo.

Caso de proseguir con el modelo de desarrollo actual, sin establecer medida correctora o restrictiva alguna, las emisiones sufrirán un incremento desmesurado en las próximas décadas, lo que tendría unas consecuencias de gran gravedad. Las Naciones Unidas han impulsado la celebración de diversas convenciones y la firma de convenios encaminados a la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero. En este sentido, merece destacarse el Protocolo de Kyoto, en el que numerosos países adquirieron el compromiso de reducir las emisiones de este tipo de gases. Los porcentajes de reducción que se establecieron fueron variables, atendiendo fundamentalmente al grado de desarrollo del país (en general las reducciones implicaban rebajar las emisiones a valores en torno al 92-94% de la cantidad emitida en 1990). Los gases que se consideraron fueron: dióxido de carbono, metano, monóxido de dinitrógeno, hidrofluorcarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre, cuantificándose las emisiones de todos ellos en dióxido de carbono equivalente. Para conseguir la reducción de las emisiones se propone aplicar y/o seguir elaborando políticas conducentes a promover un desarrollo sostenible, lo que significa adoptar medidas del siguiente tipo:

- Fomentar la eficiencia energética.
- Fomentar reformas que limiten las emisiones generadas por el sector de transporte, incrementando la eficiencia.
- Fomentar la reducción de metano mediante recuperación de residuos y

proteger y mejorar los sumideros y depósitos de gases de efecto invernadero.

- Promocionar modalidades agrícolas sostenibles. Investigar, promover y desarrollar el aumento del uso de formas nuevas y renovables de energía, de tecnologías de secuestro de dióxido de carbono y de tecnologías ecológicamente racionales.
- Promover una política económica que dificulte las acciones que sean contrarias al objetivo del compromiso.

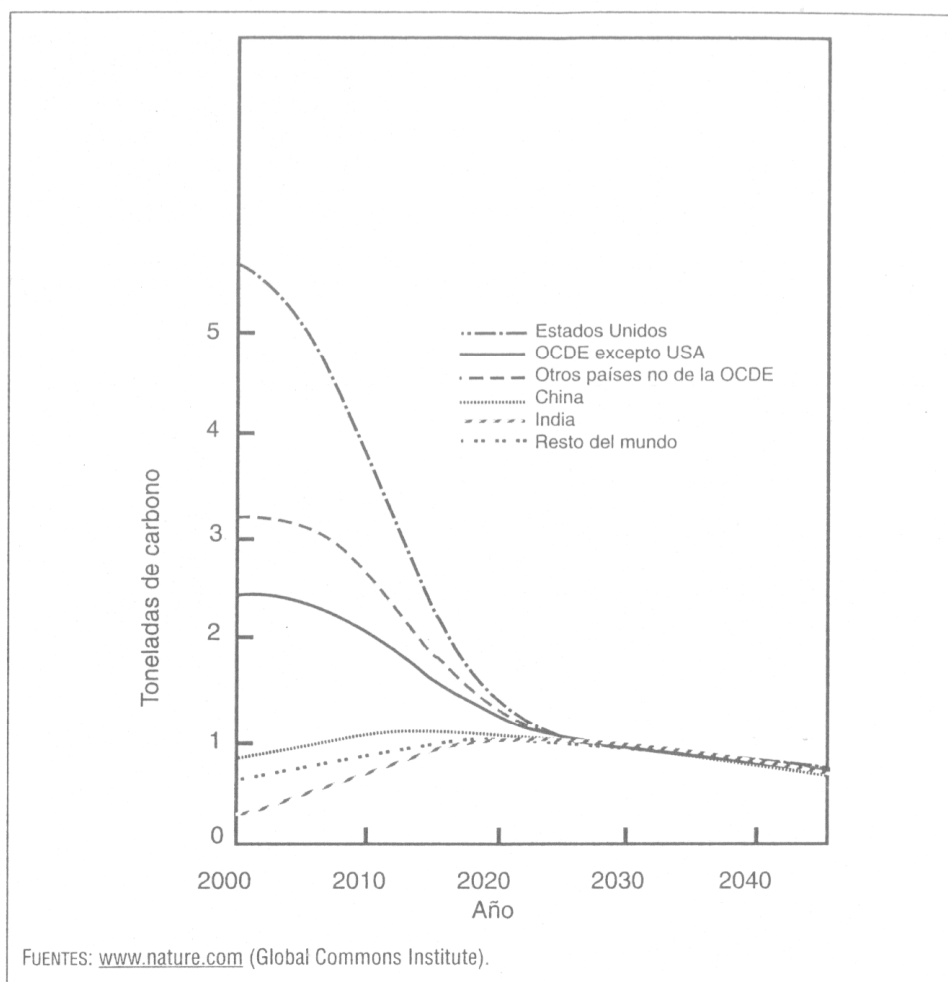


FIGURA 13.7. Disminución o aumento de las emisiones de CO₂ que deberían experimentar diversos países para llegar a la emisión de 1 tonelada per cápita a nivel mundial en el año 2030.

Contaminación estratosférica: disminución de la capa de ozono

14.1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 8, al estudiar los oxidantes fotoquímicos como contaminantes atmosféricos en la troposfera, vimos que el ozono era uno de los más característicos y se perseguía una disminución de su concentración a causa de sus efectos indeseables. Sin embargo, en el apartado 8.5, al estudiar las radiaciones en la atmósfera, hemos constatado la importancia de la existencia de niveles adecuados de ozono en la estratosfera para que se produzca la absorción de radiaciones ultravioleta, pues, en caso contrario, su incidencia sobre la superficie terrestre podría originar efectos muy perjudiciales que incidirían sobre el desarrollo de la vida tal como la conocemos actualmente, por lo que el mantenimiento de los niveles de ozono estratosféricos resulta esencial. En la Figura 14.1 se observan las previsiones de incremento de la incidencia de radiación UV sobre el continente europeo, ligadas a la disminución de la concentración de ozono estratosférica. Vemos que esta situación, a pesar de las medidas ya en vigor y las que en un futuro se implementen, que se comentarán más adelante, va a mantenerse aún durante décadas.

Recordemos que el ozono estratosférico experimenta un ciclo global —de formación y destrucción— que en forma esquemática podemos representar de la siguiente forma:



Si no existe ninguna actividad antropogénica que pueda modificar el ciclo, la tasa de ozono se mantendrá constante, sin embargo, la presencia de contaminantes en la estratosfera puede alterarla.

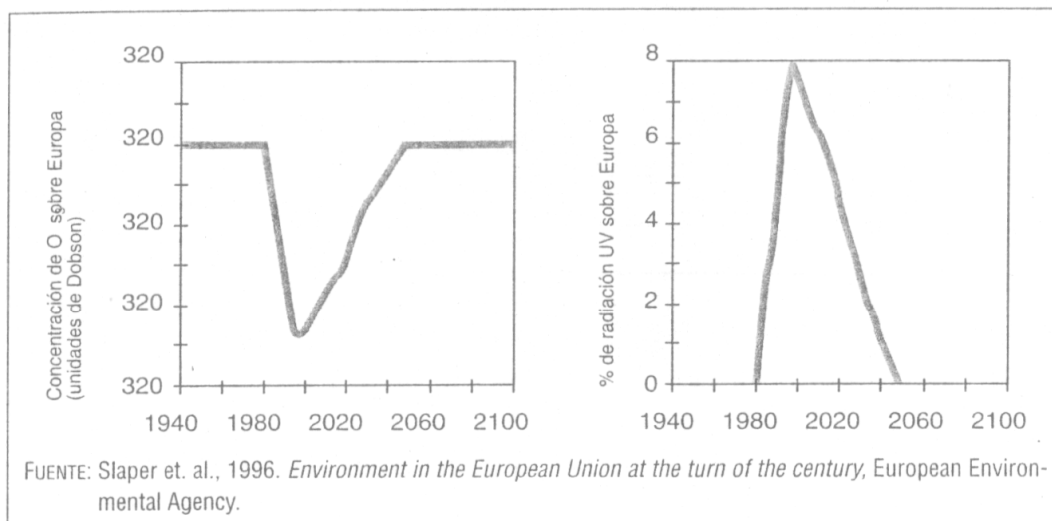


FIGURA 14.1. Previsiones de disminución de la concentración de ozono sobre Europa y del incremento de radiación UV que implicará.

Es un hecho innegable la disminución paulatina de las concentraciones de ozono estratosféricas. Esta disminución es particularmente notable durante los meses de septiembre y octubre sobre el continente antártico, aunque también sobre otras regiones del mundo se viene observando el mismo problema. Análisis efectuados por la NASA en 1991 muestran que la cantidad de ozono en invierno, por encima de las latitudes medias del hemisferio norte, ha disminuido alrededor del 8% entre 1980 y 1990.

En la Figura 14.2.A observamos el incremento de la superficie del denominado *agujero de ozono* sobre la Antártida desde 1980 y en la figura 14.2.B la disminución experimentada por la concentración del ozono estratosférico en los últimos veinte años. Todos los datos referentes a concentración de ozono están expresados en unidades Dobson (DU).

Unidad Dobson

La unidad Dobson recibe su nombre de G.M.B. Dobson, uno de los primeros investigadores del ozono en la atmósfera. Este científico diseñó un instrumento estándar para la determinación de ozono, basado en la medida de la intensidad de la radiación solar UV a cuatro longitudes de onda, seleccionadas de forma que en dos de ellas absorbe el ozono y en las otras dos no. Para comprender el significado de las unidades Dobson imaginemos una columna de aire, de superficie determinada (en la Figura 14.3 se representa un área que cubre una superficie de 10x5 grados sobre la península del Salvador en Canadá). Si todo el ozono contenido en esta columna de aire se comprime a una capa de igual superficie, a 0°C y 1 atmósfera de presión, el espesor de la capa será tanto mayor cuanto mayor sea la cantidad de

ozono existente en el aire. Imaginemos que en el caso de la figura el espesor de la capa es de 3 mm. Diríamos que la concentración de ozono en esa zona es de 300 unidades Dobson, es decir, 1 unidad Dobson equivale a un espesor de capa de 0,01 mm. Los valores usuales de ozono en la atmósfera oscilan entre los 230 y 500 DU.

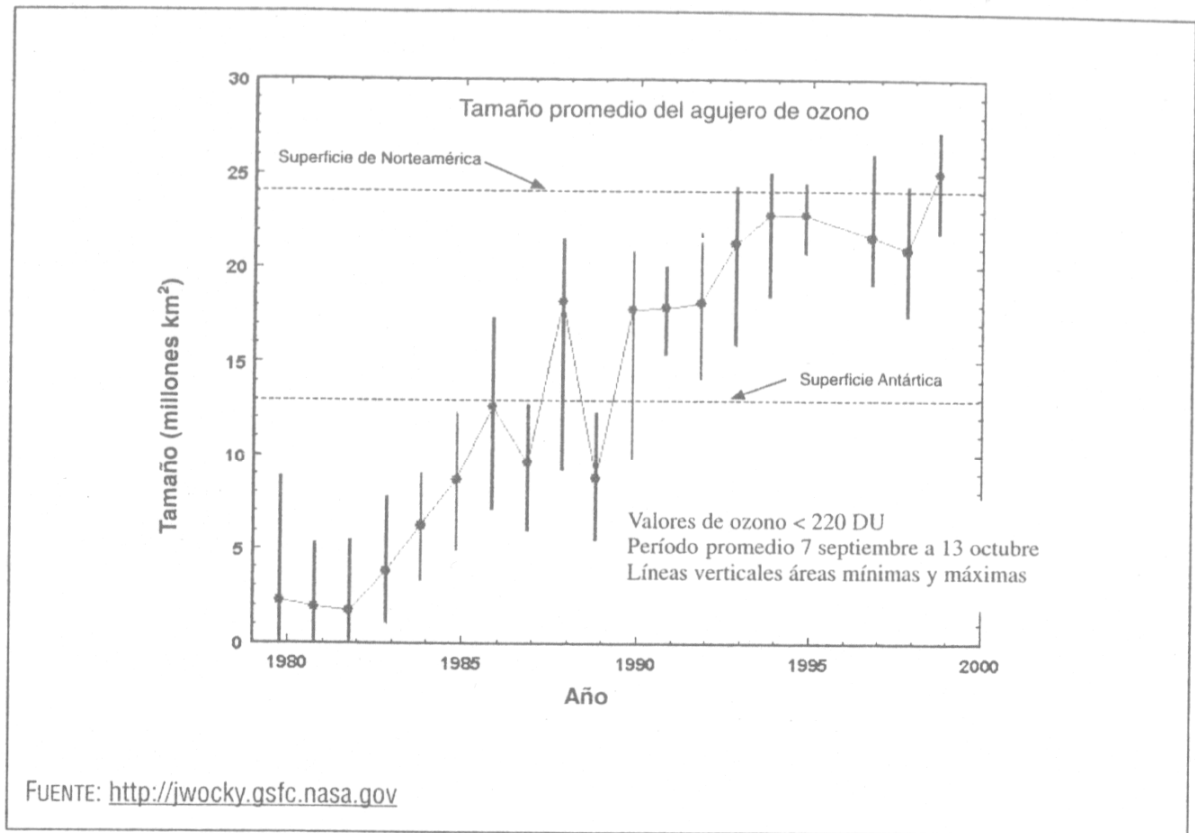


FIGURA 14.2.A. Incremento de la superficie del agujero de ozono.

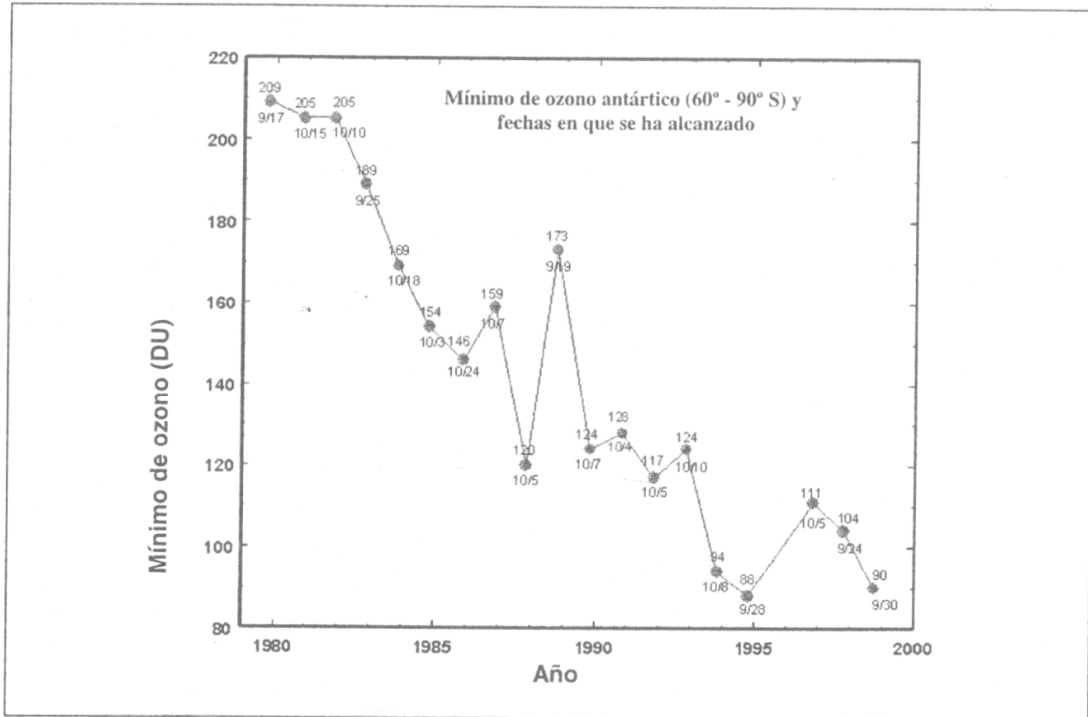


FIGURA 14.2.B. Disminución de la concentración de ozono.

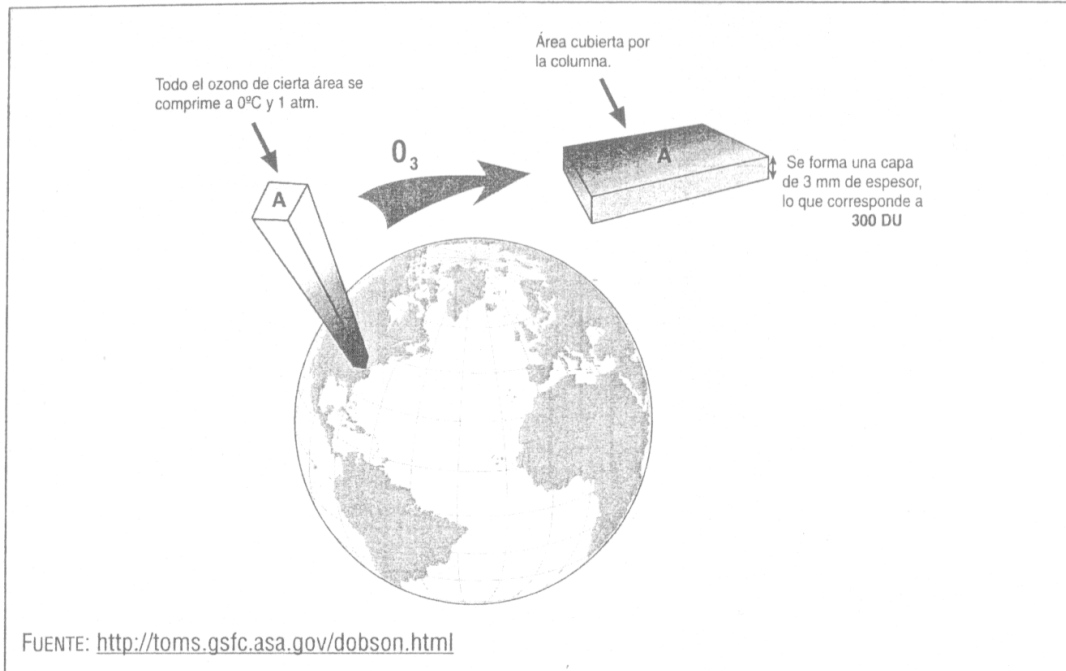


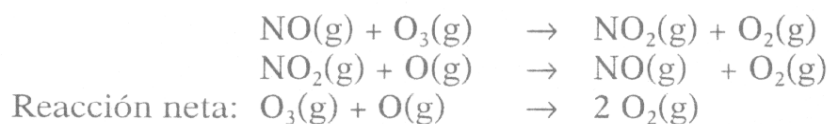
FIGURA 14.3. Representación de la unidad DOBSON.

14.2. ACCIÓN DE CONTAMINANTES SOBRE EL OZONO ESTRATOSFERICO

Las investigaciones realizadas por diversos países han conducido a establecer que los contaminantes antropogénicos que ocasionan la disminución de las concentraciones del ozono presente en la estratosfera son de dos tipos: óxidos de nitrógeno y clorofluorocarbonos y sus derivados, si bien la contribución de estos últimos parece ser bastante más importante.

Acción de los óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno pueden catalizar la reacción de destrucción de ozono, según un mecanismo como el que a continuación se establece:



Como vemos, el proceso global se reduce a una transformación de ozono en oxígeno molecular, lo que, al permanecer constante la tasa de formación, se traducirá finalmente en una reducción de su concentración.

Es poco probable que los óxidos de nitrógeno emitidos en la troposfera alcancen la estratosfera, pues su evolución y tiempo de permanencia hacen que se transformen o desaparezcan antes de alcanzarla; sin embargo, se ha apreciado la existencia de cantidades inusuales de óxidos de nitrógeno en la estratosfera debidas a la inyección directa de los mismos por acción de los transportes aéreos supersónicos que operan a mayor altitud (18-24 km) que los convencionales (por debajo de 13 km). También las explosiones nucleares han contribuido a la introducción de estos óxidos en la estratosfera.

Acción de los clorofluorocarbonos

Bajo la denominación de clorofluorocarbonos (CFCs) se agrupan una serie de compuestos químicos sintéticos, derivados del metano o el etano, en los que los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos de flúor y cloro, son los llamados «**freones**». Si además de átomos de flúor y cloro contienen bromo se denominan «**balones**». Los hidrofurocarbonos (HCFs) e hidroclorofurocarbonos (HCFCs) son compuestos semejantes a los anteriores, pero que mantienen en su molécula al menos un átomo de hidrógeno.

Este tipo de sustancias, a las que nos hemos referido ya en el capítulo 13 dado que son gases que contribuyen al efecto invernadero, y cuyo incremento en la

atmósfera hemos apreciado en la Figura 13.5, son muy estables desde el punto de vista químico. Esta baja reactividad, unida a otras propiedades termofísicas, fundamentalmente sus buenas propiedades térmicas, fue la causa de que se consideraran muy adecuados para multitud de usos, entre los que podríamos destacar su utilización como fluidos refrigerantes, como propelentes, como agentes emulsionantes de espumas aislantes y como agentes limpiadores (tienen una buena capacidad disolvente). Sin embargo, el que su estabilidad química sea tan elevada ha sido precisamente la causa de que este tipo de compuestos químicos se consideren, en la actualidad, como los principales responsables de la disminución de la capa de ozono estratosférica. Analicemos el porqué.

La baja reactividad de los CFCs permite que, una vez emitidos a la atmósfera, permanezcan en ella durante períodos de tiempo muy largos. En la Tabla 14.1

TABLA 14.1. Algunas propiedades de halones y freones.

PRODUCTO	EMISIONES (Miles de toneladas)	TIEMPO PERMANENCIA EN LA ATMOSFERA (años)	APLICACIONES	CONTRIBUCIÓN A LA DISMINUCIÓN DE O ₃ ATRIBUIDA A LOS CFCs (%)	HCFC SUSTITUTOS
FREON 11 CFC-11 (CCl ₃ F)	238	76	Espumas Aerosoles	26	HCFC-123, CHCl ₂ CF ₃ HCFC-141b CH ₃ CCl ₂ F HCFC-142b, CH ₃ CCIF ₂
FREON 12 CFC-12 (CCl ₂ F ₂)	412	139	Refrigeración Aire Acondicionado	45	HCF-134a, CH ₂ FCF ₃
FREON 113 CFC-113 (CCl ₃ CF ₃)	138	92	Disolvente	12	
FREON 114 CFC-114 (CCClF ₂ CCIF ₂)		240	Refrigeración		HCFC-124, CHClFCF ₃
HALON 1301 (CBrF ₃)	3	101	Extintores contra incendios	1	

CFCs Y OTRAS SUSTANCIAS QUE AGOTAN EL OZONO (SAOS)

Las sustancias que agotan el ozono estratosférico (SAOS)—en otras bibliografías se utiliza también el término de sustancias destructoras de ozono (SDOs)—, engloban a los compuestos que son capaces de liberar átomos de cloro y/o bromo en la estratosfera por acción de la radiación ultravioleta (UV) y reaccionar con el ozono presente en la misma.

Actualmente se consideran con potencial de destrucción de la capa de ozono compuestos de los siguientes grupos:

- clorofluorocarbonos (CFCs) (Freones).
- Hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) (Freones).
- Bromoclorofluorocarbonos y Bromofluorocarbonos (Halones).
- Hidrobromofluorocarbonos (Halones).
- Halometanos: Tetracloruro de carbono (CCl_4) y Bromuro de metilo (CH_3Br).
- Metilcloroformo (CH_3CCl_3) ó 1,1,1-Tricloroetano.

El término **clorofluorocarbonos** engloba generalmente a los grupos de freones y halones señalados anteriormente. En el texto de este capítulo son estudiados con detenimiento, aquí nos referiremos a su nomenclatura, dado que frente a la nomenclatura sistemática recomendada por la IUPAC, se utiliza, en mayor medida en el campo industrial y en los textos medioambientales, una nomenclatura abreviada (además de los nombres comerciales de los productos industriales que se fabrican y que, en muchos casos, son mezclas de compuestos individuales).

NOMENCLATURA Y/O NOMBRES COMERCIALES DE CFCS

FREONES (clorofluorocarbonos e hidroclofluorocarbonos)

Las clorofluorocarbonos, se designan con las letras CFC (los hidroclofluorocarbonos con HCFC) seguidas de un número de tres cifras (XYZ) ó la letra R (R proviene de sus propiedades refrigerantes) seguida del mismo número (XYZ).

- X (cifra de centenas): indica el número de átomos de carbono (C) menos 1.
- Y (cifra de decenas): indica el número de átomos de hidrógeno (H) más 1.
- Z (cifra de unidades): indica el número de átomos de flúor (F).
- El resto, para satisfacer la tetravalencia del carbono, se completa con cloro (Cl).
- Cuando el valor de X es cero, el número se reduce a dos cifras.
- Las cifras pueden estar seguidas de letras (a, b,...) que indican uno de los isómeros posibles.

Ejemplos:

A. Conociendo la denominación abreviada determinar la fórmula química

HCFC 22, también llamado R 22 ó Freón 22

- | | | | |
|----------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------|
| • N° átomos C: X = 0 | ⇒ | Tiene (0 + 1) = 1 átomo de carbono | } CHF_2Cl_n |
| • N° átomos H: Y = 2 | ⇒ | Tiene (2 - 1) = 1 átomo de hidrógeno | |
| • N° átomos F: Z = 2 | ⇒ | Tiene dos átomos de flúor | |
| • N° átomos Cl: n | ⇒ | $n = (4 - 1 - 2) = 1$ | ⇒ Tiene un átomo de cloro. |

Fórmula:



CFC 114, también llamado R 114 ó Freón 114

- | | | | |
|----------------------|---|--|-------------------------------------|
| • N° átomos C: X = 1 | ⇒ | Tiene (1 + 1) = 2 átomos de carbono | } $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_n$ |
| • N° átomos H: Y = 1 | ⇒ | No posee (1 - 1) = 0 átomos de hidrógeno | |
| • N° átomos F: Z = 4 | ⇒ | Tiene cuatro átomos de flúor | |
| • N° átomos Cl: n | ⇒ | $n = (6 - 4) = 2$ | ⇒ Tiene dos átomos de cloro. |

Fórmula:



B. Conociendo la fórmula química determinar la denominación abreviada

CCl_2F_2 (Diclorodifluorometano)

- N° átomos C: $X = 1 \Rightarrow$ Valor de la cifra de centenas $(1 - 1) = 0$
- N° átomos H: $Y = 1 \Rightarrow$ Valor de la cifra de decenas $(0 + 1) = 1$
- N° átomos F: $Z = 2 \Rightarrow$ Valor de la cifra de unidades 2

Denominación comercial: CFC 12, también llamado R 12 ó Freón 12

$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}$ (Diclorofluoroetano):

- N° átomos C: $X = 2 \Rightarrow$ Valor de la cifra de centenas $(1 - 1) = 1$
- N° átomos H: $Y = 3 \Rightarrow$ Valor de la cifra de decenas $(3 + 1) = 4$
- N° átomos F: $Z = 1 \Rightarrow$ Valor de la cifra de unidades 1

Denominación comercial: HCFC 141, también llamado R 141 ó Freón 141
Comercialmente se designa como CFC-141b al isómero $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$

HALONES (bromoclorofluorocarbonos):

Cuando en la molécula hay átomos de bromo (Br), se designa con la letra B, seguida de un número que indica los átomos de Br. El resto de los números se calcula de igual forma que para el caso de los freones.

Ejemplos:

A. Conociendo la denominación abreviada determinar la fórmula química

CFC 12B1, también llamado R 12B1 o halón 1201

- | | | | | |
|---|---------------|---|---|-----------------------------------|
| • N° átomos C: $X = 0 \Rightarrow$ | \Rightarrow | Tiene $(0 + 1) = 1$ átomo de carbono | } | CBrF ₂ Cl _n |
| • N° átomos H: $Y = 1 \Rightarrow$ | \Rightarrow | Tiene $(1 - 1) = 0$ átomos de hidrógeno | | |
| • N° átomos F: $Z = 2 \Rightarrow$ | \Rightarrow | Tiene dos átomos de flúor | | |
| • N° átomos Br: $B = 1 \Rightarrow$ | \Rightarrow | Tiene un átomo de bromo | | |
| • N° átomos Cl: $n \Rightarrow n = (4 - 2 - 1) = 1 \Rightarrow$ | | Tiene un átomo de cloro. | | |

Fórmula:

CFC 12 B 1 = CBrClF₂ (Bromoclorodifluorometano)

B. Conociendo la fórmula química determinar la denominación abreviada

CBrF₃ (Bromotrifluorometano):

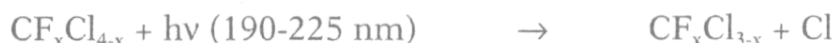
- N° átomos C: X = 1 ⇒ Valor de la cifra de centenas (1 - 1) = 0
- N° átomos H: Y = 1 ⇒ Valor de la cifra de decenas (0 + 1) = 1
- N° átomos F: Z = 3 ⇒ Valor de la cifra de unidades 3
- N° átomos Br: B = 1 ⇒ Letra B seguida del número 1

Denominación comercial: CFC 13B1, también llamado R 1301 ó Halón 1301

se recogen, entre otros datos, los tiempos de permanencia en la atmósfera de algunos de los halones y freones más comunes y, como se observa, estos tiempos pueden llegar a ser de más de un centenar de años. A pesar de que, como comentábamos en el apartado 8.1, el intercambio de materia troposfera-estratosfera es muy lento y por ello la mayor parte de los contaminantes emitidos a ras del suelo se transforman antes de ser capaces de alcanzar la estratosfera, los CFCs, al tener unos períodos de permanencia en la atmósfera tan dilatados, son capaces de llegar hasta la estratosfera inalterados. Se calcula que en unos pocos años los vientos troposféricos son capaces de distribuir uniformemente las moléculas de CFCs emitidas en un punto dado de la Tierra, y en decenios pueden alcanzar la estratosfera. En esta capa de la atmósfera las condiciones son distintas de las existentes en la troposfera, de hecho la actividad fotoquímica estratosférica es mucho mayor, pues las radiaciones incidentes en la misma son más energéticas. Por tanto, cuando los CFCs se enfrentan a las nuevas condiciones imperantes en la estratosfera dejan de ser estables desde el punto de vista químico y son capaces de intervenir en procesos fotoquímicos como los que a continuación se exponen que, en última instancia, conducen a una disminución del ozono estratosférico.

Las reacciones a través de las cuales originan esta descomposición podrían resumirse de forma simplificada de la manera siguiente:

- Inicialmente se produce la fotólisis de un átomo de cloro de la molécula de CFC a causa de radiaciones UV incidentes en la estratosfera. Este proceso tiene lugar fundamentalmente a alturas de unos 30 km.



- El átomo de cloro liberado ejerce una acción catalítica en la destrucción de ozono, como se aprecia en las siguientes reacciones,



lo que se traduce en una reacción global de destrucción de ozono:



Se calcula que cada átomo de cloro liberado en la fotólisis del CFC es capaz de permanecer en la estratosfera unos dos años y puede llegar a destruir unas 100.000 moléculas de ozono.

Aunque en forma esquemática las reacciones anteriores explicarían la acción catalítica de los átomos de cloro procedentes de los CFCs en la destrucción del ozono, el que los niveles más elevados de desaparición del ozono se presenten en una zona geográfica determinada —Antártida— (aunque también otras latitudes experimentan pérdidas de ozono, siendo también importante la observada en el polo Norte), y siempre durante los meses de septiembre y octubre (primavera antártica), induce a pensar que en realidad el mecanismo del proceso es más complejo. La explicación que se propone para justificar el por qué los máximos niveles de destrucción de ozono se dan en la Antártida y en la época del año indicada implica la existencia de una serie de reacciones químicas, que transcurrirían a través de un proceso como el que a continuación se describe (esquemático en la Figura 14.4) y la presencia de unas condiciones meteorológicas particulares características del invierno austral. En efecto, durante el invierno y parte de la primavera, existe en la Antártida un régimen de vientos que circulan con intensidades próximas a los 400 km/h, generando el denominado vórtice polar (Figura 14.5). Este vórtice aísla casi por completo la estratosfera antártica, impidiendo los intercambios de masas de aire entre el interior y el exterior del mismo. Este hecho, unido a la ausencia de luz solar, facilita el descenso de temperatura hasta niveles muy bajos, del orden de 197 K, lo que permite que se formen unas nubes muy especiales, denominadas **nubes estratosféricas polares (NEP)**, constituidas por partículas de ácido nítrico-agua (1/3), aunque también se cree que hay otras formadas sólo por hielo (la composición exacta de las NEP es aún tema importante de investigación). La presencia de estas nubes es crucial para que se produzca la pérdida de ozono, como se explicará más adelante.

Las reacciones químicas a través de las cuales se produce la destrucción de las moléculas de ozono se inician con la liberación de un átomo de cloro a partir de las moléculas de CFC y, posteriormente, continúan siguiendo un mecanismo que implica las siguientes etapas:

A) Las moléculas de CFCs que por su larga vida han alcanzado la estratosfera y/o baja mesosfera, se rompen por acción de la radiación ultravioleta incidente sobre estas zonas de la atmósfera, desprendiendo un átomo de cloro:



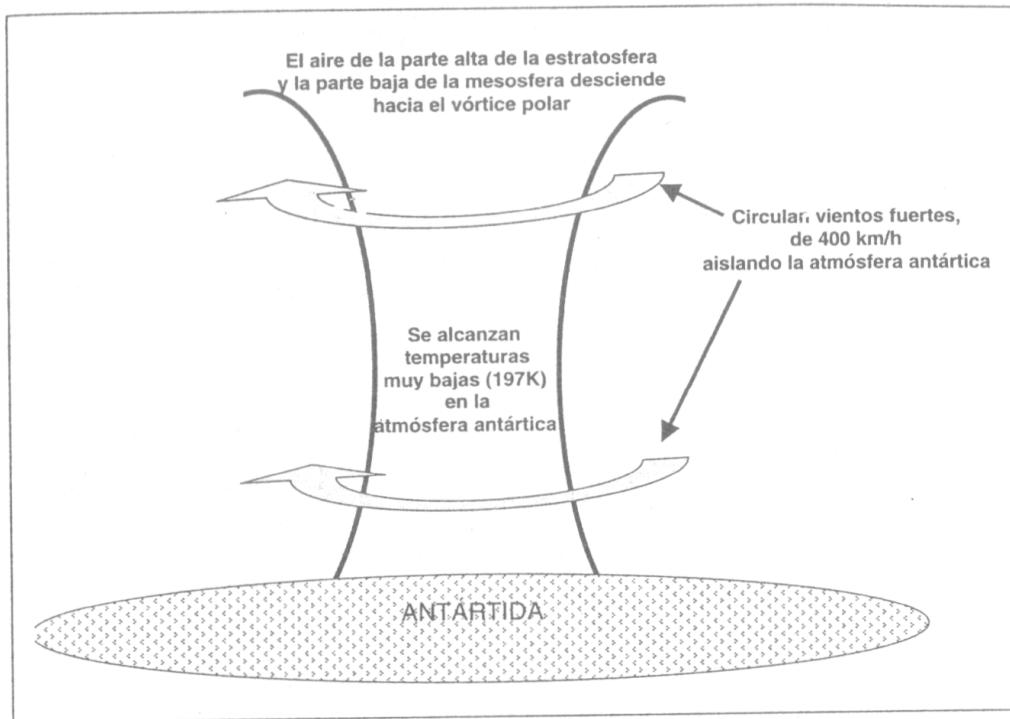
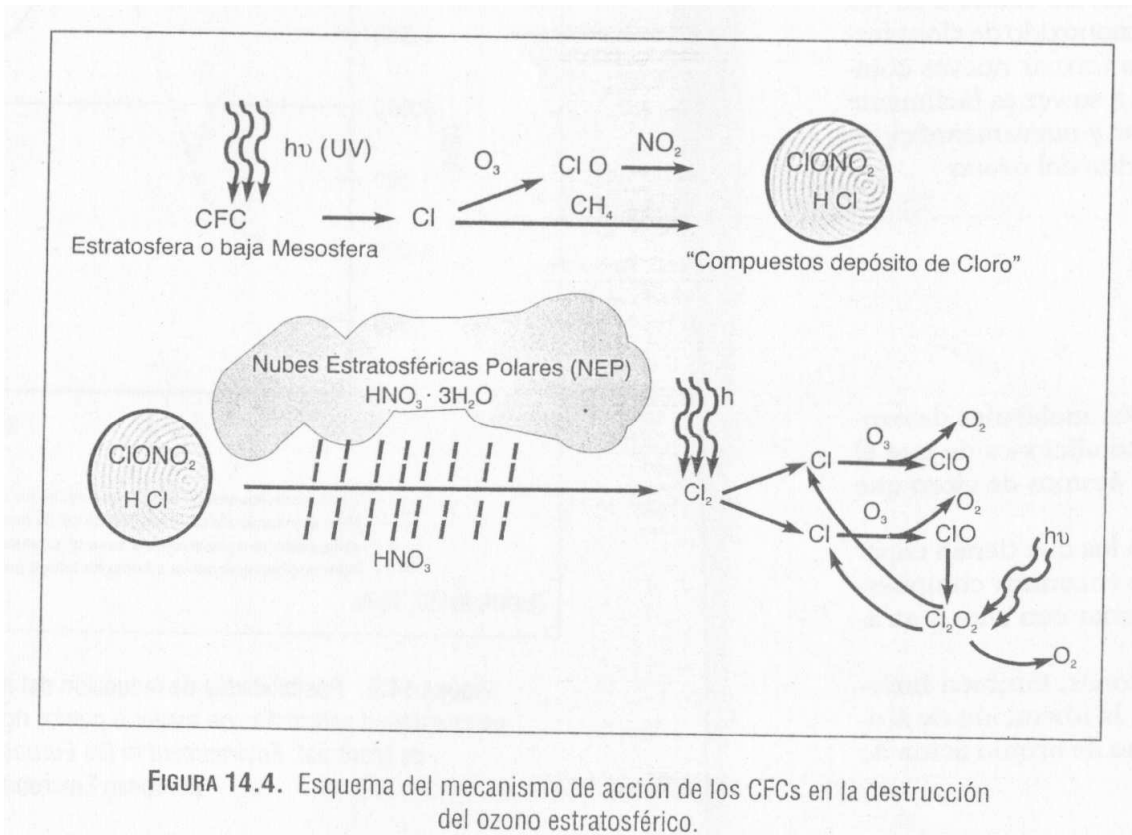


FIGURA 14.5. Esquema del vórtice polar.

B) El átomo de cloro desprendido puede reaccionar con el ozono estratosférico para formar monóxido de cloro, el cual a su vez reacciona posteriormente con dióxido de nitrógeno originando el llamado nitrato de cloro (ClONO₂).



Otra posible reacción es la del átomo de cloro con metano, para formar cloruro de hidrógeno:



El cloruro de hidrógeno y el nitrato de cloro formados constituyen los llamados **compuestos depósito de cloro**, en los cuales este elemento permanece retenido sin posibilidad de reaccionar con el ozono.

Si el proceso terminase aquí, es evidente que los CFCs no tendrían por qué ejercer ningún efecto notable sobre la capa de ozono, en realidad sólo podrían seguir destruyendo ozono con las pequeñas cantidades de cloro que se liberasen de los depósitos.

El hecho de que la destrucción máxima se observe durante los meses de septiembre y octubre, y el conocimiento de que durante el invierno austral el vórtice polar aísla la atmósfera antártica y permite la formación de las nubes estratosféricas polares, fue lo que indujo a pensar en la posibilidad de un mecanismo capaz de liberar el cloro contenido en estos compuestos depósito, mecanismo cuya existencia sólo es posible en estas especiales condiciones climáticas y que podríamos sintetizar de la forma que se señala en el apartado c, lo que constituiría la última etapa del proceso de destrucción de ozono. También tiene importancia la presencia de pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅) en la atmósfera, que constituye una reserva de óxidos de nitrógeno.

c) La formación de las nubes estratosféricas polares desnitrifica y deshidrata la atmósfera, absorbiendo el dióxido de nitrógeno de la misma e impidiendo que pueda ser utilizado para la formación de los compuestos depósito. El ácido clorhídrico y el nitrato de cloro existentes en la atmósfera se convierten en formas más activas de cloro sobre la superficie de las nubes estratosféricas polares, liberando cloro molecular y ácido nítrico:



También tienen lugar sobre la superficie de estas NEP otras reacciones, entre las que podríamos destacar como más significativas las siguientes:



Observamos que como consecuencia de las reacciones se forma ácido nítrico, lo que hace que disminuya la concentración de óxidos de nitrógeno en fase gaseosa, y se libere cloro molecular.

Al llegar la primavera austral, mes de septiembre, la luz solar retorna al centro del vórtice y disocia el cloro molecular en átomos de cloro, los cuales a su vez reaccionan con el ozono, dando monóxido de cloro. Este monóxido de cloro formado no encuentra óxidos de nitrógeno disponibles para formar nuevos compuestos depósitos y se dimeriza, originando Cl_2O_2 , el cual a su vez es fácilmente disociado por la radiación solar, dando oxígeno molecular y nuevamente cloro atómico, capaz de iniciar de nuevo el proceso de destrucción del ozono



Es decir, este conjunto de reacciones ha transformado dos moléculas de ozono en tres de oxígeno molecular y se está de nuevo en condiciones de que el ciclo vuelva a comenzar, pues se han recuperado los dos átomos de cloro que lo iniciaron.

Son por tanto estos átomos de cloro liberados en el ciclo los que tienen capacidad para destruir millares de moléculas de ozono, antes de encontrar compuestos que contengan hidrógeno o nitrógeno capaces de reaccionar con ellos y atraparlos de nuevo en los compuestos depósito.

Los derivados bromados de los CFCs, denominados halones, también intervienen en la destrucción del ozono estratosférico a causa de la liberación de átomos de bromo por acción de la radiación ultravioleta. El átomo de bromo actúa de forma semejante a los átomos de cloro.

La participación de los CFCs en la destrucción de la capa de ozono está totalmente aceptada por la comunidad científica internacional, incluso se ha estimado la contribución de algunos de ellos a la reducción de ozono, como se recogía en la Tabla 14.1.

El problema se ha considerado de tal envergadura que los gobiernos han tomado decisiones importantes en orden a disminuir las emisiones de estos compuestos.

Para ello, se firmó el denominado *Protocolo de Montreal en 1987*, en el que se establecieron niveles de reducción y/o cese de producción y/o utilización de determinados CFCs. Este Protocolo fue revisado posteriormente, en la segunda reunión, celebrada en Londres en 1990, y en la cuarta, que se llevó a cabo en Copenhague en 1993. En ellas se acortaron los plazos fijados inicialmente. Posteriormente, la Unión Europea enmendó el Protocolo de Montreal, estableciendo para los miembros de la Unión restricciones aún mayores a las acordadas en el Protocolo. La revisión de los acuerdos es constante a nivel internacional, y se puede afirmar que todas las revisiones significan implementar mayores restricciones en la utilización de este tipo de sustancias (Tabla 14.2). En la Figura 14.6 se representan los posibles escenarios de evolución de las cantidades de sustancias causantes de la disminución de ozono según se asuman las regulaciones establecidas por el Protocolo de Montreal. En cualquier caso, se observa que no será posible recuperar el nivel existente en 1980 hasta bien entrado el siglo XXI.

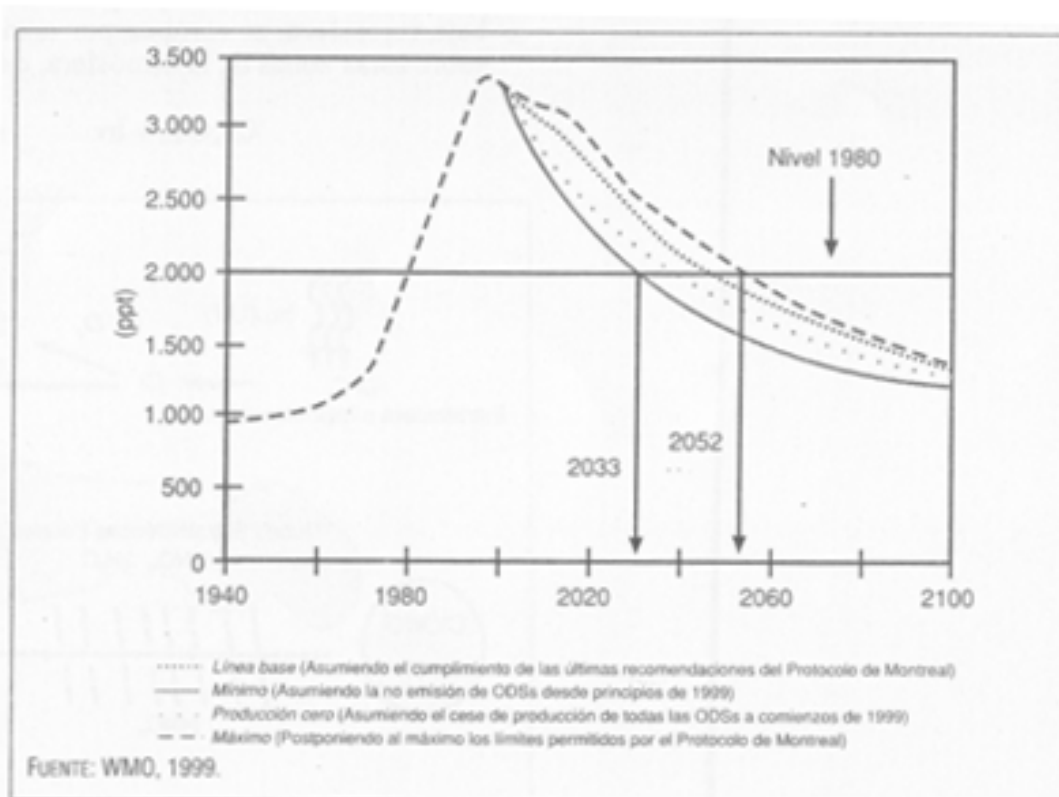


FIGURA 14.6. Posibilidades de reducción del nivel de sustancias destructoras del ozono estratosférico aplicando con mayor o menor rigor los acuerdos acordados en el Protocolo de Montreal. *Environment in the European Union at the turn of the century*, European Environmental Agency.

TABLA 14.2. Resumen de los principales acuerdos internacionales referentes a los CFCs.

ACUERDO	CFCs (1, 12, 112, 114)	HCFCs	CF ₂ y CF ₂ Cl ₂	HFCs	Cl ₂
Montreal 1987	1995 Congelación a nivel 1985 1994 20% Reducción 1999 50% Reducción				
London 1990	2000 Eliminación	1992 Congelación a nivel 1985 1995 Reducción 30% 2000 Eliminación	2000 Eliminación Cl ₂ 2005 Eliminación CF ₂ Cl ₂		
Copenhague 1992	1-1-1995 Cese producción	1-1-1995 Cese producción y consumo (excepto algunos usos)	1996 Cese producción y consumo	1994 Limitación producción 2003 Eliminación	1995 Congelación a nivel 1991
Beijing, 1994	1-1-1995 Eliminación	1-1-1994 Cese producción y consumo (excepto algunos usos)	1-1-1995 Eliminación	2004 Reducción producción 20% 2010 Cese producción	1-1-1995 Reducción producción 20%

En lo que respecta a posibles sustitutos de estos compuestos, debemos indicar que actualmente se tiende a emplear en algunos campos industriales, tales como refrigeración, los compuestos denominados hidrofluorocarbonos e hidroclorofluorocarbonos (HCFs o HCFCs). Desde el punto de vista químico son semejantes a los CFCs, pero en su molécula se conservan algún/os átomo/s de hidrógeno. Los HCFs, al no contener en su molécula átomos de Cl ni de Br, no actúan sobre la capa de ozono estratosférica, sin embargo sí lo hacen los HCFCs, aunque con un potencial de reducción sensiblemente menor que los CFCs. Este menor potencial se debe a que, al poseer en su molécula átomos de hidrógeno, su estabilidad es menor, al ser más propensos a reaccionar con los radicales hidroxilo existentes en la baja atmósfera (su permanencia en la atmósfera oscila entre los 2 y los 25 años), por lo que su potencial destructor del ozono es inferior, al ser menor la posibilidad de alcanzar la estratosfera. Sin embargo, los HCFs y HCFCs tienen también un potencial importante de contribución al efecto invernadero, es decir, de calentamiento de la tierra, por lo que también se han recogido en la cuarta Reunión del Protocolo de Montreal (Copenhague, 1993) y en los acuerdos de la Unión Europea, fechas límites para su producción y utilización. En la Tabla 14.3 se recogen algunas propiedades de este tipo de compuestos, en relación con sus potenciales de destrucción de ozono, de participación en el efecto invernadero, actividad fotoquímica y toxicidad.

TABLA 14.3. Propiedades de algunos HCFCs de uso habitual.

	POTENCIAL DE REDUCCIÓN DE OZONO ⁽¹⁾	POTENCIAL DE CALENTAMIENTO GLOBAL POR HALOCARBONOS ⁽²⁾	REACTIVIDAD FOTOQUÍMICA ⁽³⁾	TOXICIDAD TLV Ó AEL ⁽⁴⁾
HCFC-22 (CHClF ₂)	0,055	0,34	0,6	1.000 (TVL)
HFC-23 (CHF ₃)	0	-	-	1.000 (AEL)
HCFC-123 (CHCl ₂ CF ₃)	0,02	0,02	0,02	100 (AEL)
HCFC-124 (CHClF ₂ CF ₃)	0,02	0,10	1	500 (AEL)
HFC-125 (CHF ₂ CF ₃)	0	0,85	0,3	1.000 (AEL)
HFC-134 ^a (CH ₂ FCF ₃)	0	0,26	0,5	1.000 (AEL)
HCFC-141b (CH ₃ CCl ₂ F)	0,015	0,14	0,8	100 (AEL)
HCFC-142b (CH ₃ CClF ₂)	0,065	0,36	0,5	1.000 (AEL)
HFC-152 ^a (CH ₃ CHF ₂)	0	0,03	5	1.000 (AEL)

(1) Compuesto de referencia CFC-11.

(2) Compuesto de referencia CFC-12, de potencial 30.

(3) Compuesto de referencia metano.

(4) TLV (Valor límite umbral), establecido por American Conference of Governmental Industrial Hygienists (EE.UU.) AEL (Límite Admisible de Exposición), valores establecidos por Du-Pont.

Existen otras posibles alternativas que han sido o están siendo investigadas y que tratan de que los sustitutos de los CFCs tengan el menor impacto posible sobre la capa de ozono y el medio ambiente en general. Así, en el campo de los refrigerantes y aire acondicionado podemos señalar, entre otros, sistemas de compresión de vapor a base de agua, hidrocarburos o amoníaco, algunos de ellos utilizados ya desde hace varias décadas; sistemas de absorción usando amoníaco/agua o agua/bromuro de litio o sistemas de adsorción como zeolita/agua.

Con respecto al uso como disolventes en limpieza de precisión (electrónica, ...), pueden ser sustituidos por gases a presión y métodos de limpieza acuosos y semiacuosos (por ejemplo aceites vegetales), junto a procesos que eliminan la necesidad de disolventes al utilizar fundentes sin residuos.

En el campo de los aerosoles como agentes propelentes, salvo quizá en dosificadores para enfermos asmáticos, se puede utilizar gas comprimido (CO₂, N₂, aire) o hidrocarburos como propano, butano, isopropano, ... Esto, naturalmente, sin tener en cuenta métodos alternativos de aplicación de los productos.

Como agentes emulsionantes para la producción de espumas de poliuretano y poliestirenos pueden ser utilizados soplantes alternativos como CO₂, CO, H₂O o pentano. En este campo también se trabaja en otro tipo de materiales aislantes o de embalaje de carácter no plástico.

Como ya hemos señalado en otras ocasiones, las soluciones a un determinado problema de contaminación ambiental deben ser estudiadas con detenimiento para evitar otros problemas diferentes, pero lo que no debe primar nunca son intereses de tipo comercial, teniéndose siempre presente un principio de prevención, especialmente ante situaciones graves de contaminación, como es el caso de la destrucción de la capa de ozono.