

Introducción:

La atmósfera terrestre se define como la envoltura gaseosa que rodea la superficie terrestre. Su límite inferior es la superficie sólida y líquida del planeta, pero su límite superior no es tan evidente; ya que este límite aparece difuso, debido a la expansión de los gases que lo componen.

Casi toda la masa de la atmósfera se encuentra en los 100 primeros Kilómetros sobre la superficie terrestre y la mayor parte sobre los 30 primeros, y debido a que su densidad disminuye muy rápido, las tres cuartas partes de la masa de la atmósfera se encuentra en los 11 primeros Kilómetros sobre la superficie terrestre.

Composición de la atmósfera:

La atmósfera actual, es el resultado de la evolución de una atmósfera que rodeó la tierra cuando esta se formó a la muerte de una estrella. La primitiva atmósfera parece que estuvo formada por compuestos de hidrógeno, componente mayoritario del Universo, como metano, amoníaco, y vapor de agua, componentes actuales de la atmósfera de otros planetas del Sistema Solar.

La radiación solar, habría sido la responsable de la transformación de aquella atmósfera en la actual. El amoníaco se descompuso para dar N_2 y H_2 y el agua dio H_2 y O_2 . El hidrógeno mas ligero no quedó retenido por la fuerzas gravitatorias escapando al espacio interestelar, quedando una mezcla de gases formada fundamentalmente por nitrógeno y oxígeno. Una parte del oxígeno reaccionó con los materiales de la corteza terrestre dando lugar a los numerosos compuestos oxigenados actuales. Al comenzar la vida en la tierra, la fotosíntesis constituyó una fuente adicional de oxígeno.

Teniendo en cuenta los últimos 100 millones de años de la evolución de la tierra podemos considerar que la atmósfera, tiene una composición homogénea al menos hasta unos 80 km., debido al continuo movimiento del aire, si exceptuamos el vapor de agua que prácticamente solo aparece en la troposfera o zona inferior de la atmósfera. En volumen el N_2 es el 78% y el oxígeno es el 21%, siendo lo demás componentes, los minoritarios los que aparecen en la tabla siguiente:

Composición del aire

Símbolo o fórmula Nombre Porcentaje en volumen

N_2 Nitrógeno 78,084

O_2 Oxígeno 20,946

Ar Argón 0,934

CO_2 Dióxido de carbono 0,03225

Ne Neón $1,818 \times 10^{-3}$

He Helio $5,24 \times 10^{-4}$

Kr Kriptón $1,14 \times 10^{-4}$

Xe Xenón $8,7 \times 10^{-5}$

CH₄ Metano $1,6 \times 10^{-4}$

H₂ Hidrogeno 5×10^{-5}

CO Monóxido de carbono 8×10^{-5} a 5×10^{-5}

N₂O Oxido Nitroso 2 a 4×10^{-7}

SO₂ Dióxido de azufre 7×10^{-7} a $>1 \times 10^{-7}$

NO Oxido nítrico 10^{-3} a 10^{-4}

NO₂ Dióxido de Nitrógeno 10^{-3} a 10^{-4}

HCHO Formaldehído 10^{-5}

NH₃ Amoniaco " 10^{-4}

O₃ Ozono 0 a 5×10^{-5}

Los componentes por debajo del Xenón que constituyen menos del 0,1% del total, se generan, excepto el ozono, como consecuencia de los procesos naturales que tienen lugar en la tierra, aunque muchos de ellos son también contaminantes producidos por el hombre, y por tanto su concentración puede variar de unas zonas y momentos a otros.

Regiones de la atmósfera y sus características físicas y químicas:

Si la composición la podemos considerar constantes, la densidad de la atmósfera disminuye a medida que nos alejamos de la tierra al disminuir con la distancia la atracción gravitatoria que ésta ejerce, de tal forma que la mitad de su masa total se concentra en los cinco primeros kilómetros. La temperatura varía también con la altura, hecho que se utiliza para dividir la atmósfera en capas o regiones.

Las propiedades de cada capa están relacionadas con las reacciones que se producen entre sus componentes y estas se deben a dichos componentes, su distinta reactividad, la radiación que llega a cada zona y su densidad. Las de mayor importancia son las de la troposfera en la que el hombre desarrolla su actividad habitual, en la que se producen los fenómenos meteorológicos y en la que se acumulan los componentes atmosféricos.

Regiones o capas de la atmósfera:

Troposfera: Región de una altura aproximada de 4 a 12 Km., en la cual la temperatura disminuye paulatinamente con la altura a unos 0,6°C cada 100m. Al final esta la tropopausa cuya temperatura es de unos -60°C. A través de la tropopausa hay un intercambio de materia lento con la estratosfera con lo que los contaminantes que se vierten en ambas capas pueden terminar en las otra.

En la troposfera se acumula la mayor parte del vapor de agua y el CO₂ que absorben el 20% de la radiación solar que es captada por la atmósfera; También absorbe parte de la radiación que la superficie de la tierra emite al enfriarse lo que puede provocar el efecto invernadero.

Troposfera u ozonoesfera: En ella se invierte el gradiente de temperatura y a 60 km. la temperatura alcanza uno 70°C. Se caracteriza por el aumento de las cantidades de ozono con respecto a la existentes en la troposfera. El aumento de temperatura se debe a las reacciones que en ella tienen lugar. Estas reacciones son de fotodisociación.

Mesosfera: En ella la temperatura disminuye de nuevo con la altura, llegando a unos 70°C en la mesopausa. Este descenso parece debido a la disminución de concentración del ozono y la consiguiente disminución de absorción de la radiación solar de esta sustancia.

Termosfera o ionosfera: es la capa más alta. Se caracteriza por un aumento regular de temperatura con la altura, llegando a los 1000°C en el límite superior (700–800km). Este hecho está relacionado con la absorción solar u.v por el oxígeno y nitrógeno moleculares. Este aire ionizado por la radiación solar es el responsable de la reflexión de las ondas de radio.

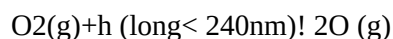
Reacciones en la atmósfera:

Como he señalado las reacciones que tienen lugar en la atmósfera en la que se ven implicados los contaminantes que a ella se viertan, dependerán fundamentalmente de las propiedades químicas e sus componentes además de las densidades de las distintas regiones y de la densidad que a estas llegue. El nitrógeno es un gas muy poco reactivo debido a la elevada energía de enlace necesaria para romper su triple enlace. El oxígeno con una energía de enlace es mucho menor, es mucho más reactivo.

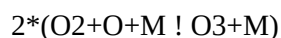
En la alta atmósfera, en las regiones de poca densidad se absorben las radiaciones de alta energía, del ultravioleta lejano, procedentes del sol l que impide que estos lleguen a la tierra haciendo posible la vida en la superficie terrestre. Estas radiaciones dan lugar a reacciones químicas diferentes, como las reacciones de fotodisociación y de ionización.

Regiones de fotodisociación:

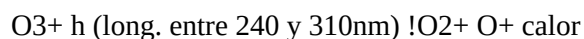
Las radiaciones de poca energía, son capaces de disociar moléculas de oxígeno según la reacción:



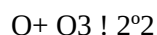
En las zonas altas de la atmósfera esta reacción no es de equilibrio pues su baja densidad hace que los átomos de oxígeno no se encuentren o lo hagan con excesiva energía con lo cual no se produce la reacción contraria. El oxígeno atómico provoca la reacción:



M es por lo general N₂ u O₂ que contiene un exceso de energía que se libera. El ciclo se completa con las reacciones:



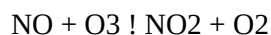
Este calor calienta la estratosfera u ozonósfera.

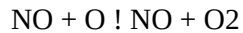


El resultado final de este ciclo es que la cantidad de ozono se mantiene constante y las radiaciones de alta energía son absorbidas antes de llegar a la tierra.

Una pequeña parte de este ozono puede llegar a la troposfera donde se descompone.

Los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂ intervienen alterando este ciclo y consumiendo O₃, según las reacciones:



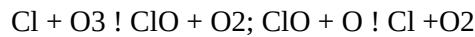


La reacción global es:



En la que el NO actúa de catalizador.

Los clorofluorocarbonados (CF_2Cl_2), actúan de la misma forma, una vez que sobre ellos se ha producido por fotólisis la obtención de cloro atómico muy reactivo. La reacción es:



En la que el cloro es el catalizador que se regenera.

Reacciones de fotoionización:

Se producen en la ionosfera o termosfera y dan lugar a grandes cantidades de iones y electrones libres. Estos iones no subsisten en la mesosfera debido a la mayor densidad de esta región que favorece las colisiones entre ellos y origina moléculas neutras.

Como hemos visto las radiaciones de alta energía, de longitud de onda menores de 300nm son absorbidas en las regiones altas de la atmósfera y no llegan a la troposfera.

Las radiaciones de menor energía que alcanzan la troposfera no interactúan con igual intensidad que en capas superiores, con el N_2 y el O_2 demasiado estables, haciéndolo con los componentes menores antes señalados; algunos de los cuales pueden presentar concentraciones locales muy altas debido a la actividad humana o a fenómenos naturales temporales (volcanes en erupción, etc.).

Es la atmósfera con las características antes descritas la que controla el calor que llega del sol, distribuyéndolo uniformemente a y evitando una variación de 82°C a 140°C que soportaríamos del día a la noche. El 30 % de la radiación incidente se refleja en la atmósfera, nubes y superficie de la tierra, el 50% llega a la tierra y la calienta y el 20% restante es absorbido por la atmósfera antes de llegar a la tierra.

Esta atmósfera que en millones de años de evolución ha conseguido una composición que permite la existencia de vida, está siendo alterada por el vertido incontrolado de sustancias llamadas contaminantes. Estos pueden producir un deterioro global de la atmósfera, alterando por ejemplo la capa de ozono, como acabamos de ver, o pueden alterar zonas limitadas teniendo una incidencia local, regional es decir producen su efecto a micro o mesoescala.

El descubrimiento del ozono:

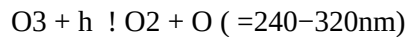
El descubrimiento del ozono data de 1839 en que un químico alemán Christian F. Schönbein, descubrió un gas al que dio este nombre (derivado del griego *zoen*, olor), si bien es cierto que ya antes algunos científicos habían sospechado algo al percibir el extraño olor que se producía en la electrólisis del agua o en las proximidades de máquinas eléctricas en funcionamiento; se pensó que se trataba de un peróxido de hidrógeno. Schönbein midió el ozono atmosférico usando un papel de almidón impregnado con yoduro.

Ya en 1863 se comprobó que su molécula está compuesta por tres átomos de oxígeno y se formuló definitivamente como lo conocemos actualmente. Al formarse el ozono absorbe calor y lo desprende al destruirse; se encuentra en la atmósfera en concentración relativamente baja quedando en la troposfera en torno a un 10% del ozono total y el resto se concentra en la estratosfera, entre los 15 y 50 Km de altura y

sobre todo en torno a los 20, 25 Km de altura quedando solo u 10% por encima de los 35 km. De hecho su concentración es tan pequeña que, reducida a condiciones normales, trasladado a la superficie de la tierra, a nivel del mar, ocuparía un espesor medio de unos 3mm equivalente a 300 unidades Dobson, así llamadas en honor a Gordon M.B Dobson que construyó el primer espectómetro empleado desde 1924 hasta nuestros días para la medición del ozono en la atmósfera.

El ciclo natural del ozono estratosférico:

La producción de ozono está contrabalanceada en la atmósfera natural por varios procesos de destrucción catalítica, de las que el primer proceso es directo, incluyendo únicamente especies alotrópicas de oxígeno:



Este proceso fue identificado por primera vez por el físico inglés S.Chapman en 1930. Como producto de reacción se obtiene nuevamente O atómico que puede reiniciar el proceso de producción de ozono, con lo que se ha mantenido un equilibrio natural entre las tres formas alotrópicas del oxígeno hasta nuestros días, aunque también se puede producir la reacción:



Que dejaría un balance global por el que dos moléculas de O₃ se transformaría en tres de O₂ sin dejar O atómico disponible. Existen otros ciclos catalíticos que involucran especies presentes de forma natural en la atmósfera como son los radicales hidróxilo o hidroperóxilo.

Importancia de la capa de ozono:

Es precisamente en estos procesos fotoquímicos donde estriba la importancia de la capa de ozono en nuestra atmósfera pues, aunque el O₂ es capaz de absorber parte de la radiación U.V. procedente del sol, es el O₃ el que realmente absorbe con gran intensidad las radiaciones de onda comprendidas entre 280 a los 340nm, por ello la ozonósfera forma una capa protectora, responsable de la acción de filtro de la radiación U.V que puede causar daños en los seres vivos.

En dosis moderadas y a tiempos de exposición breves la radiación UV resulta beneficiosa: es conocida por su acción bactericida o su intervención en la síntesis de la vitamina D, pero ciertamente no tenemos una piel capaz de hacerle frente.

Sin embargo, los efectos pueden ser bastante mas graves. Esa radiación ultravioleta, en caso de no ser detenida por la capa de ozono, puede romper los enlaces de las moléculas orgánicas, produciendo fragmentos muy reactivos. Además, es suficientemente enérgica como para ser absorbida por la cadena de ADN y romperla, pudiendo reunirse los fragmentos según una secuencia diferente de la normal. De hecho entre los efectos más graves se encuentran los cánceres de piel, en especial en personas de piel clara. Si a lo largo de la historia no han sobrevivido organismos cuyo ADN era sensible a la radiación visible o infrarroja, se puede deducir el futuro que podrían tener los organismos que no sean capaces de soportar la radiación UV, en el caso de que desapareciese la capa que nos protege.

En diversos estudios se ha estimado que una reducción de la capa de ozono en 1% puede acarrear que la dosis de radiación UV-B biológicamente efectiva que alcance que alcance la superficie al nivel del mar aumente en torno a un 2% y si intentamos evaluar los daños para otros aumentos, habría que considerar no solo cuanto ozono se pierde, sino en que lugar y cuando, pues la radiación UV-B varía de forma natural con la hora del día, la altitud y la latitud y la estación del año. Volviendo a ese aumento de un 2% en la radiación UV-B, podría representar un aumento de 4% en un tipo de carcinoma celular basal, y en trono al 6% en tipo de carcinoma celular escamoso. Con una reducción del 10% en el ozono estratosférico, hay autores que predicen

aumentos en la incidencia relativa de los cánceres de piel citados del 50% y 90%, respectivamente. Por ejemplo, en Alemania, se calcula que un 10% de reducción en el ozono estratosférico podría producir la aparición de 2000 casos más de cáncer de piel al año.

Una prueba más de la importancia de la exposición a esta radiación es que el país que posiblemente registra un porcentaje de cánceres de piel es Australia, posiblemente porque la mayor parte de sus habitantes lo son desde hace pocas generaciones, habiendo emigrado sus antepasados desde latitudes mucho más altas, en que la radiación es menos intensa, sin haber tenido tiempo aún de adaptarse los organismos a estos niveles de radiación tan altos.

Otros efectos del aumento de la radiación es el aumento de casos de cataratas y el debilitamiento del sistema inmunológico. Los efectos sobre otras especies animales son similares.

En cuanto a los cultivos y, en general a las especies vegetales que pueblan la tierra, el daño causado sería más que evidente, especialmente por cuanto se refiere a las especies más sensibles a estas radiaciones que irían desapareciendo.

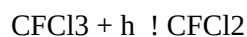
Aparte de todos esos efectos biológicos también son muy importantes los efectos climáticos, que se fundan en la llegada a la superficie terrestre de mayores niveles de energía, lo que contribuiría a aumentar la temperatura, participando así el cambio climático, con todas las consecuencias que éste podría llegar a acarrear.

El agujero de ozono:

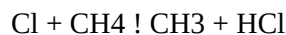
¿Qué ocurre con los clorofluorocarbonos (CFC) sintetizados por el hombre y que llegan a la atmósfera?

Estos compuestos los CFC, fueron fabricados por Du- Pont a partir de 1930 y alcanzaron rápidamente una amplia difusión debido a las ventajas que proporcionaban en los usos a los que se fueron aplicando, como propelentes en pulverizadores, como refrigerantes en frigoríficos, sistemas de aire acondicionado etc., como propulsores de espumas de polímeros etc. A esas ventajas de tipo técnico, se les unían características como su casi nula reactividad y especialmente su nula toxicidad para los seres vivos, incluidos los seres humanos: De año en año crecía el número de miles de toneladas producidas y consumidas, especialmente en los países más industrializados.

Si gases como los CFC-11 y CFC-12 no se degradan en la atmósfera con reacciones con el radical hidróxilo ni con ningún otro oxidante potencial, por lo que eran libres de moverse por la troposfera y, de acuerdo con las conclusiones a las que llegaron, podía aprovechar las ocasiones en las que es posible el paso a la estratosfera para pasar a esta capa y alcanzar el nivel en que se encuentra la capa de ozono. Una vez allí, la radiación UV era capaz de romper la molécula liberando átomos de cloro o, mejor, radicales monoatómicos de cloro, Cl,



Estos radicales de cloro pueden reaccionar con hidrocarburos, como el metano generando HCl:



Aunque también puede participar en ciclos catalíticos que destruyen el ozono, a través de la formación del radical monóxido de cloro ClO :



$\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$

Con balance global:

$\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$

Cantidades menores de cloro pueden ser producidas por las erupciones volcánicas o por el transporte a la estratosfera de cloruro de metilo, producido en los océanos o en los incendios de biomasa; en todo caso los niveles de cloro de origen natural son menores a los de origen antropogénico. Como conclusión, Molina y Rowland predijeron un posible daño sobre la capa de ozono que podría alcanzar entre el 15 y el 20%, pero con una aparición relativamente lenta.

La destrucción del ozono por la acción catalítica del cloro, apoyadas por los cálculos de Crutzen, fueron objeto de ataques y descalificaciones, aunque ya en 1978 las grandes industrias químicas aceptaron que podían tener fundamento; con motivo de estos trabajos, en E.E.U.U., Canadá, Suecia, Noruega y algunos otros lugares, se prohibió el uso de los CFC en usos como es el caso de los sprays, usos no indispensables, así como el parón en el programa norteamericano de aviones comerciales estratosféricos, por cuanto podrían incrementar los niveles de óxidos de nitrógeno inyectados directamente en la estratosfera (hay opiniones diferentes en cuanto a este último aspecto, aduciendo más motivos de índole económica que una preocupación ambiental).

Desde 1957 se venían efectuando mediciones de los niveles de ozono atmosférico en la estación de Halley Bay en la Antártica igual que en otras de distintos países instaladas en el continente helado. Registrando una evolución estacional de los niveles de ozono, pero conservando unos niveles promedio anuales estables.

Sin embargo, por primera vez en el Simposium de Salónica en 1984 el japonés Shigero Chubachi, intentó alertar de una pérdida anormal de ozono, observada en sus mediciones en la base Syowa durante la primavera austral de 1984. Ciertamente sus esfuerzos fueron infructuosos, pero en 1985, una publicación de Joseph C. Farman y sus colaboradores de los datos obtenidos puso de manifiesto una pérdida de ozono creciente, de hasta el 35%, entre 1970 y 1984 en la primavera. Posteriormente los datos obtenidos por el satélite Nimbus-7 de la N.A.S.A. y las sucesivas campañas de mediciones de estos mismos grupos de investigación y de otros, como el norteamericano dirigido por Susan Salomón desde agosto de 1986 en adelante, confirmaron la verdad de la progresiva destrucción de la capa de ozono que en 1985 ya llegó a alcanzar el 60% de la concentración considerada normal en esas latitudes y el proceso ha seguido aumentando en años posteriores, alcanzando niveles absolutamente alarmantes en los últimos años.

Al traducir los datos tomados por los equipos de teledetección del satélite mediante un código de colores para observar de forma más intuitiva la apariencia real del problema, alguien apreció como un agujero sobre el continente antártico, lo que dio lugar al nombre con el que se conoce el fenómeno, si bien hay que resaltar que se estaba ante un adelgazamiento de la capa de ozono, una disminución de la concentración de ozono en la atmósfera, sin llegar a agujero.

Causas del agujero de ozono:

A la vista de la situación, la interpretación del fenómeno observado acaparó los esfuerzos de investigadores de todo el mundo. Para empezar, la ausencia de un comportamiento claramente análogo en el Polo Norte hizo que se centrara la atención sobre la propia climatología de la estratosfera en la Antártica, conocida sobre todo por las investigaciones realizadas con ocasión del Año Geofísico Internacional y basada en la situación de la estratosfera por encima del continente antártico, situación conocida como vértice polar. No obstante, se tienen evidencias de la aparición del fenómeno en el Polo Norte, e incluso se confirma a latitudes medias y en constante crecimiento en los años siguientes.

En años anteriores a la aparición del agujero de ozono, tras el descenso en los niveles de ozono durante la primavera austral, se observa un rápido aumento de concentración a finales de noviembre que continuaba hasta alcanzar el máximo en marzo, aunque desde 1977 ese aumento no se ha producido y los valores máximos disminuyen lentamente pero sensiblemente año tras año.

La atribución de responsabilidades de este fenómeno se centró en dos posibles causas: o bien se trataba de algún contaminante emitido directamente en la estratosfera o de alguna sustancia emitida a nivel del suelo, en la troposfera y que fuese capaz de llegar indemne hasta la capa de ozono y reaccionar allí químicamente y fotoquímicamente con el ozono. En el primer caso, se dirigió la mirada a los cohetes pero la consideración del número de estos, condujo a descartarlos esa primera posibilidad, como conclusión de distintos programas de investigación.

Buscando un sujeto para la segunda posibilidad, los científicos se han puesto de acuerdo en considerar como culpable a los óxidos de nitrógeno y a los clorofluorocarbonos.

La explicación de la química del proceso es compleja. Además la explicación del fenómeno, relacionado con las peculiaridades meteorológicas del polo Sur, pasa por la formación de las llamadas nubes estratosféricas polares, en las que, junto con H_2O en estado sólido llegan a obtenerse moléculas de HO_2 . Sobre estas partículas sólidas se producen reacciones en fase heterogénea que completan, al menos, la interpretación del fenómeno.

Estos y otros procesos han sido confirmados por estudios de laboratorio, por estudios realizados en la estratosfera, por aviones con equipos instalados, o en globos sonda o en los sucesivos satélites artificiales que han centrado su objetivo en el control de la capa de ozono. La concentración de cloro en la estratosfera es de orden 5 a 4 ppb con una evolución paralela a la de los CFC, lo que confirma el origen antropogénico de ese cloro, dejando muy por debajo la posible repercusión del cloro procedente de fuentes naturales.

El comportamiento del cloro como catalizador permite que se regenere al final del proceso por lo que puede iniciar su acción sobre otra molécula de ozono; de hecho se estima que cada átomo de cloro es capaz de destruir hasta 100000 moléculas de ozono. Si a esto le unimos la elevada persistencia de este compuesto en la atmósfera, demuestra que aunque se dejaran de emitir estos compuestos, habrá que esperar bastantes años hasta que bajen a niveles de concentración menores, en los que no causen el daño que están provocando actualmente.

Situación actual:

Los últimos datos disponibles confirman las peores previsiones, con disminuciones de la capa de ozono sobre la Antártida que permiten hablar apropiadamente de agujero por cuanto, en fechas concretas, prácticamente se ha llegado a niveles de ozono indetectables; además, en Septiembre y Octubre de 1996 el agujero llegó a un tamaño del orden de unos 22 a 26 millones de km^2 . No obstante, en 1996 no se registraron valores por debajo de 100 U.D. La influencia de las variables físicas meteorológicas y de la dinámica atmosférica permiten explicar las variaciones de unos años respecto a otros.

Se han detectado agujeros sobre el polo Norte, que ya alcanzan niveles de destrucción del ozono en torno al 40–50% de los niveles considerados normales. Igualmente, se han medido niveles de ozono decrecientes en latitudes más altas, sobre el continente europeo, sobre el norte del americano, calculándose, por ejemplo, sobre España descensos del 4% entre 1979 y 1996, implicando el aumento de un 14% en la irradiación UV-B en ese mismo plazo de tiempo.

No cabe duda de que la disminución de la capa de ozono está ocasionando un incremento de la energía que alcanza la superficie de la tierra y, por supuesto, de la radiación UV, con las consecuencias nocivas tanto para la especie humana como para los animales, pudiendo llegar, sin duda, a modificar la flora y la fauna que hoy

en día conocemos.

Si se cumplen las previsiones y prohibiciones contenidas en el protocolo de Montreal y sus sucesivas revisiones y si hacemos caso de los modelos que han propuesto distintos grupos de investigación, los niveles de cloro tenderán a disminuir y, con ellos, se producirá un aumento de los niveles de ozono hasta llegar a valores considerados normales a mediados de siglo XXI.