



# Química ambiental

Colin Baird / Michael Cann



Segunda edición (Quinta edición original)



EDITORIAL REVERTÉ

# Tabla periódica

1

18

1 <b>H</b> 1,00797																	2 <b>He</b> 4,003
3 <b>Li</b> 6,941	4 <b>Be</b> 9,012															9 <b>F</b> 19,00	10 <b>Ne</b> 20,179
11 <b>Na</b> 22,990	12 <b>Mg</b> 24,31															17 <b>Cl</b> 35,453	18 <b>Ar</b> 39,948
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
19 <b>K</b> 39,102	20 <b>Ca</b> 40,08	21 <b>Sc</b> 44,96	22 <b>Ti</b> 47,88	23 <b>V</b> 50,94	24 <b>Cr</b> 52,00	25 <b>Mn</b> 54,94	26 <b>Fe</b> 55,85	27 <b>Co</b> 58,93	28 <b>Ni</b> 58,69	29 <b>Cu</b> 63,55	30 <b>Zn</b> 65,38	31 <b>Ga</b> 69,72	32 <b>Ge</b> 72,63	33 <b>As</b> 74,92	34 <b>Se</b> 78,96	35 <b>Br</b> 79,90	36 <b>Kr</b> 83,80
37 <b>Rb</b> 85,47	38 <b>Sr</b> 87,62	39 <b>Y</b> 88,906	40 <b>Zr</b> 91,22	41 <b>Nb</b> 92,91	42 <b>Mo</b> 95,94	43 <b>Tc</b> (98)	44 <b>Ru</b> 101,1	45 <b>Rh</b> 102,905	46 <b>Pd</b> 106,4	47 <b>Ag</b> 107,870	48 <b>Cd</b> 112,41	49 <b>In</b> 114,82	50 <b>Sn</b> 118,69	51 <b>Sb</b> 121,75	52 <b>Te</b> 127,60	53 <b>I</b> 126,90	54 <b>Xe</b> 131,29
55 <b>Cs</b> 132,905	56 <b>Ba</b> 137,33	57-71 <b>Tierras raras</b>	72 <b>Hf</b> 178,49	73 <b>Ta</b> 180,95	74 <b>W</b> 183,85	75 <b>Re</b> 186,2	76 <b>Os</b> 190,2	77 <b>Ir</b> 192,2	78 <b>Pt</b> 195,09	79 <b>Au</b> 196,97	80 <b>Hg</b> 200,59	81 <b>Tl</b> 204,37	82 <b>Pb</b> 207,19	83 <b>Bi</b> 208,98	84 <b>Po</b> (210)	85 <b>At</b> (210)	86 <b>Rn</b> (222)
87 <b>Fr</b> (223)	88 <b>Ra</b> (226)	89-103 <b>Actínidos</b>	104 <b>Rf</b> (261)	105 <b>Db</b> (260)	106 <b>Sg</b> (263)	107 <b>Bh</b> (262)	108 <b>Hs</b> (265)	109 <b>Mt</b> (266)	110 <b>Ds</b> (271)	111 <b>Rg</b> (272)	112 <b>Cn</b> (285)	113 <b>Uut</b> (286)	114 <b>Uuq</b> (289)	115 <b>Uup</b> (289)	116 <b>Uuh</b> (291)	117 <b>Uus</b> (294)	118 <b>Uuo</b> (294)
		Tierras raras (L-antánidos)	57 <b>La</b> 138,91	58 <b>Ce</b> 140,12	59 <b>Pr</b> 140,91	60 <b>Nd</b> 144,24	61 <b>Pm</b> (147)	62 <b>Sm</b> 150,36	63 <b>Eu</b> 152,0	64 <b>Gd</b> 157,25	65 <b>Tb</b> 158,92	66 <b>Dy</b> 162,50	67 <b>Ho</b> 164,93	68 <b>Er</b> 167,26	69 <b>Tm</b> 168,93	70 <b>Yb</b> 173,04	71 <b>Lu</b> 174,97
		Actínidos	89 <b>Ac</b> 227,03	90 <b>Th</b> 232,04	91 <b>Pa</b> 231,04	92 <b>U</b> 238,03	93 <b>Np</b> 237,05	94 <b>Pu</b> (244)	95 <b>Am</b> (243)	96 <b>Cm</b> (247)	97 <b>Bk</b> (247)	98 <b>Cf</b> (251)	99 <b>Es</b> (252)	100 <b>Fm</b> (257)	101 <b>Md</b> (258)	102 <b>No</b> (259)	103 <b>Lr</b> (260)

La designación de los grupos 1-18 ha sido recomendada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

# QUÍMICA AMBIENTAL

---

Segunda edición (quinta edición original)

**Colin Baird**

*University of Western Ontario*

**Michael Cann**

*University of Scranton*



EDITORIAL  
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · Caracas · México

*Título de la obra original:*

Environmental Chemistry. Fifth Edition

*Edición original en lengua inglesa publicada por:*

W. H. Freeman and Company

41 Madison Avenue

New York, NY 10010

Copyright © 2012 by W. H. Freeman and Company. *All Rights Reserved*

Edición en papel:

© Editorial Reverté, S. A., 2014

ISBN: 978-84-291-7915-6

Edición e-book (PDF):

© Editorial Reverté, S. A., 2018

ISBN: 978-84-291-9425-8

*Versión española traducida por*

Prof. Dr. Xavier Domènech Antúnez

Departamento de Química

Universidad Autónoma de Barcelona

y

Dr. Oriol Domènech Cots

IFAE

Universidad Autónoma de Barcelona

CORRECCIÓN DE TEXTOS: Marta Campo

MAQUETACIÓN: Reverté-Aguilar, S. L.

DISEÑO DE LA CUBIERTA: David Kimura + Gabriela Varela

**Propiedad de:**

**EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**

Loreto, 13-15. Local B

08029 Barcelona. ESPAÑA

Tel: (+34) 93 419 33 36

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, quedan rigurosamente prohibidas sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

# Contenido

Prólogo xii

Novedades de la segunda edición en español xvi

Introducción a los problemas ambientales, sostenibilidad y química verde xix

## PARTE I Química de la atmósfera y contaminación del aire 1

### Capítulo 1 Química de la estratosfera: La capa de ozono 3

Introducción 3

Física, química y biología de la luz UV 6

Actividad 11

La química de la estratosfera: la capa de ozono 13

Los procesos catalíticos de destrucción de ozono 20

Recuadro 1.1 Las velocidades de reacción de los radicales libres 22

Recuadro 1.2 Cálculo de las velocidades de las etapas de reacción 24

Recuadro 1.3 Análisis de las reacciones atmosféricas de acuerdo con la aproximación del estado estacionario 30

Preguntas de repaso 33

Problemas adicionales 34

### Capítulo 2 Los agujeros de ozono 37

Introducción 37

El agujero de ozono a latitudes medias 37

La química del agotamiento del ozono 40

Los agujeros de ozono en los polos 498

Actividad 49

Recuadro 2.1 La química asociada a las disminuciones del ozono estratosférico a latitudes medias 52

Los compuestos químicos que causan la destrucción del ozono 54

Química verde: Sustitución de los CFC y los hidrocarburos como agentes espumantes con dióxido de carbono en la producción de espuma de poliestireno 57

Química verde: Tecnología Harpin. Activación de defensas naturales contra enfermedades 64

Preguntas de repaso 65

Preguntas sobre química verde 66

Problemas adicionales 66

### Capítulo 3 Química de la contaminación del aire a nivel del suelo 69

Introducción 69

Recuadro 3.1 Conversión entre escalas de concentración de gas 71

El ozono urbano: los procesos en el smog fotoquímico 76

Actividad	81
La mejora de la calidad del aire: el smog fotoquímico	87
Química verde: Estrategias para reducir las emisiones de COV de disolventes orgánicos	101
<b>Química verde:</b> Un reactivo coalescente y no volátil para la reducción de COV en las pinturas de látex	101
<b>Química verde:</b> Sustitución de disolventes orgánicos por dióxido de carbono líquido y supercrítico; desarrollo de surfactantes de este compuesto	103
<b>Recuadro 3.2</b> Dióxido de carbono supercrítico	104
<b>Química verde:</b> Uso de líquidos iónicos para sustituir los disolventes orgánicos: la celulosa, un polímero natural como sustitutivo de los polímeros derivados del petróleo	105
Mejora de la calidad del aire: emisiones de compuestos con azufre	109
Contaminación del aire por partículas	118
Índices de calidad del aire y características del tamaño de la materia particulada	126
<b>Recuadro 3.3</b> Distribución de tamaños de partículas en una muestra de aire urbano	129
Preguntas de repaso	131
Preguntas sobre química verde	131
Problemas adicionales	132

## **Capítulo 4 Consecuencias ambientales y sobre la salud del aire contaminado. Ambientes exteriores e interiores 135**

Introducción	135
La lluvia ácida	137
Actividad	143
Los efectos sobre la salud humana de los contaminantes del aire en exteriores	146
La contaminación en interiores	152
Preguntas de repaso	161
Problemas adicionales	162

## **PARTE II Energía y cambio climático 163**

### **Capítulo 5 El efecto invernadero 165**

Introducción	165
El mecanismo del efecto invernadero	166
Actividad	169
<b>Recuadro 5.1</b> Un modelo simple para el efecto invernadero	173
Las vibraciones moleculares: la absorción de energía por los gases de efecto invernadero	175
Los gases de efecto invernadero más importantes	177
Otros gases de efecto invernadero	187
<b>Recuadro 5.2</b> Determinación de las emisiones de fuentes de carbono antiguo de metano	190
Los efectos de los aerosoles en la modificación del clima	197
<b>Recuadro 5.3</b> El enfriamiento sobre China producido por la neblina	202

El calentamiento global observado hasta ahora	202
La geoingeniería del clima de la Tierra para combatir el calentamiento global	210
Análisis del tiempo de residencia atmosférico	216
Preguntas de repaso	219
Problemas adicionales	220

## **Capítulo 6** Uso de la energía, combustibles fósiles, emisiones de CO<sub>2</sub> y cambio climático global 223

---

Introducción	223
Utilización global de la energía	224
Los combustibles fósiles	230
Recuadro 6.1 El gas de esquisto	233
Recuadro 6.2 La refinación de petróleo: la destilación fraccionada	237
Recuadro 6.3 El desastre del vertido de petróleo de la <i>Deepwater Horizon</i>	242
Química verde: El ácido poliláctico - Producción de polímeros biodegradables a partir de recursos renovables; reducción del consumo de petróleo y del impacto ambiental	249
El secuestro de CO <sub>2</sub>	252
El almacenamiento de dióxido de carbono	257
Actividad	264
Otras estrategias para reducir los gases de efecto invernadero	264
Recuadro 6.4 Eliminación el CO <sub>2</sub> de la atmósfera: captura directa del aire	265
Las emisiones de dióxido de carbono en el futuro	267
Actividad	268
Alcance y consecuencias potenciales del futuro calentamiento global	276
Preguntas de repaso	288
Preguntas sobre química verde	289
Problemas adicionales	290

## **Capítulo 7** Biocombustibles y otros combustibles alternativos 291

---

Introducción	291
La biomasa y los biocombustibles	292
El etanol	295
Biodiésel a partir de aceite vegetal y de algas	303
Actividad	310
Química verde: Los combustibles líquidos y los productos químicos de base biológica	310
Química verde: Reciclado de dióxido de carbono. Materia prima para la obtención de productos químicos y combustibles líquidos	311
La producción termoquímica de combustibles, incluido el metanol	313
El hidrógeno, ¿el combustible del futuro?	320
Preguntas de repaso	334
Preguntas sobre química verde	335
Problemas adicionales	336

## **Capítulo 8 Tecnologías de energía renovable: Energías hidroeléctrica, eólica, solar, geotérmica y marina, y su almacenaje 337**

---

- Introducción 337
- La energía hidroeléctrica 338
- La energía eólica 340
- La energía marina: la energía del oleaje y de las mareas 348
- La energía geotérmica 349
- La energía solar directa 354
- El almacenaje de energías renovables - Electricidad y calor 369
- Actividad 371
- Preguntas de repaso 371
- Problemas adicionales 372

## **Capítulo 9 Radiactividad, radón y energía nuclear 373**

---

- Introducción 373
- La radiactividad y el gas radón 374
  - Recuadro 9.1 Análisis del estado estacionario de las series de desintegración radiactiva 379
- La energía nuclear 383
- Los problemas ambientales del combustible de uranio 390
  - Recuadro 9.2 La contaminación radiactiva debida a la producción de plutonio 395
- Los accidentes y el futuro de las centrales nucleares 398
- La fusión nuclear 402
- Preguntas de repaso 405
- Problemas adicionales 406

## **PARTE III Química del agua y contaminación del agua 407**

### **Capítulo 10 Química de las aguas naturales 409**

---

- Introducción 409
- La química de los procesos de oxidación y reducción en aguas naturales 413
  - Química verde: Preparación enzimática de tejido de algodón 418
- La química ácido-base y la solubilidad en aguas naturales: el sistema carbonato 430
  - Recuadro 10.1 Dedución de las ecuaciones de las curvas del diagrama de especies 432
- El sistema CO<sub>2</sub>-carbonato 432
  - Recuadro 10.2 Solubilidad del CaCO<sub>3</sub> en disoluciones tamponadas 437
- Las concentraciones iónicas en aguas naturales y en agua potable 442
- Actividad 445
- Preguntas de repaso 451
- Preguntas sobre química verde 452
- Problemas adicionales 452

**Capítulo 11 La contaminación y la purificación del agua 455**

---

Introducción 455

La desinfección del agua 456

**Recuadro 11.1** El carbón activo 457    **Recuadro 11.2** Desalinización de agua salada 463    **Recuadro 11.3** Mecanismo de producción de cloroformo en el agua de consumo 470

El agua subterránea: suministro, contaminación química y remediación 478

Actividad 491

La contaminación química y el tratamiento de aguas residuales y de alcantarillado 498

**Recuadro 11.4** Dependencia en el tiempo de las concentraciones en la oxidación del amoníaco en dos etapas 502    **Química verde: el iminodisuccinato de sodio, un agente quelante biodegradable** 505

Las técnicas modernas de purificación de agua residual y de aire 510

Preguntas de repaso 515

Preguntas sobre química verde 516

Problemas adicionales 516

**Capítulo 12 Metales pesados tóxicos 519**

---

Introducción 519

El mercurio 521

Actividad 531

El plomo 537

**Química verde: Sustitución del plomo en los recubrimientos por eletrodeposición** 543

Actividad 551

El cadmio 552

El arsénico 555

**Recuadro 12.1** Compuestos organoestánicos 558

El cromo 566

**Química verde: Eliminación del arsénico y del cromo de la madera tratada a presión** 568

Preguntas de repaso 570

Preguntas sobre química verde 571

Problemas adicionales 571

**PARTE IV Compuestos orgánicos tóxicos 573****Capítulo 13 Pesticidas 575**

---

Introducción 575

Actividad 579

El DDT 580

La acumulación de compuestos organoclorados en los sistemas biológicos 584

Principios de toxicología	589
Los insecticidas organofosforados y carbamatos	597
Actividad	599
Actividad	601
Los insecticidas naturales y verdes, y la gestión integrada de plagas	601
Química verde: Insecticidas solo para ciertos insectos	603
Química verde: Un método nuevo para el control de las termitas	604
Química verde: Spinetoram, la mejora de un pesticida verde	605
Los herbicidas	607
Recuadro 13.1 Las plantas genéticamente modificadas	611
Reflexiones finales sobre los pesticidas	616
Recuadro 13.2 La distribución ambiental de contaminantes	617
Preguntas de repaso	620
Preguntas sobre química verde	621
Problemas adicionales	621

## **Capítulo 14 Dioxinas, furanos y PCB 623**

---

Introducción	623
Dioxinas	623
Recuadro 14.1 Dedución de los orígenes clorofenólicos probables de una dioxina	628
Los PCB	631
Recuadro 14.2 Predicción de los furanos que se formaran a partir de un PCB dado	638
Otras fuentes de dioxinas y furanos	641
Química verde: El H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , un agente blanqueante benigno con el medio ambiente para la producción de papel	643
Los efectos de dioxinas, furanos y PCB sobre la salud	646
Preguntas de repaso	659
Preguntas sobre química verde	660
Problemas adicionales	660

## **Capítulo 15 Otros compuestos orgánicos tóxicos preocupantes para el medio ambiente 663**

---

Introducción	663
Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP)	664
Recuadro 15.1 Más detalles acerca del mecanismo de carcinogénesis de los HAP	670
Los estrógenos ambientales	672
Recuadro 15.2 El bisfenol-A	675
El transporte de largo alcance de contaminantes atmosféricos	683
Los compuestos ignífugos	686
Los sulfonatos perfluorados y compuestos relacionados	692
Preguntas de repaso	694
Problemas adicionales	694

**PARTE V El medio ambiente y el estado sólido 695****Capítulo 16 Residuos, suelos y sedimentos 697**

---

Introducción 697

La basura doméstica de los comercios: deposición y minimización 698

El reciclaje de los residuos domésticos y de los comercios 705

**Química verde:** Desarrollo de tóneres de base biológica 710

Actividad 715

**Química verde:** Desarrollo de moquetas reciclables 717

Los suelos y los sedimentos 719

Los residuos peligrosos 742

Preguntas de repaso 750

Preguntas sobre química verde 751

Problemas adicionales 752

**PARTE VI Química atmosférica avanzada 753****Capítulo 17 Química de los radicales libres de la atmósfera en detalle 755**

---

Introducción 755

**Recuadro 17.1** Las estructuras de Lewis de los radicales libres simples 756

La química de la troposfera 757

La sistemática de la química de la estratosfera 772

Preguntas de repaso 775

Problemas adicionales 776

**Apéndice Revisión sobre números de oxidación y sobre igualación de ecuaciones redox AP-1****Respuestas a los problemas impares seleccionados R-1****Índice I-1**

# Prólogo

## Al estudiante

---

Hay muchas definiciones de química ambiental. Para algunos no es más que la química de los procesos naturales de la Tierra que tienen lugar en el aire, en el agua y en el suelo. Lo habitual, tal como hace el presente libro, es considerar que la química ambiental trata principalmente sobre los aspectos químicos relativos a los problemas ocasionados por el hombre en el medio natural. Una parte del daño causado al medio es consecuencia de las actividades asociadas a nuestra vida diaria. Además, los químicos, mediante los compuestos que sintetizan y los procesos con los cuales producen estos compuestos, también generan un impacto significativo en la química del medio ambiente.

La química ha jugado un papel muy importante en el avance de la sociedad y en procurar que nuestras vidas sean más largas, más saludables, más confortables y más agradables. Los efectos de los compuestos químicos sintéticos son ubicuos y en muchas ocasiones son positivos. Sin la química no habría fármacos, ni ordenadores, ni automóviles, ni tampoco televisores, ni aparatos de DVD, ni lámparas, ni fibras sintéticas... No obstante, paralelamente a estos avances beneficiosos como resultado del desarrollo de la química, se han producido una gran cantidad de compuestos tóxicos y corrosivos que se han dispersado por el medio ambiente. Históricamente, los químicos, de forma global, no han prestado atención a las consecuencias ambientales de sus actividades.

Sin embargo, no es la industria química, o de manera más general la industria, que ha emitido sustancias al aire, al agua y al suelo, la única culpable del daño al medio ambiente. El gran aumento de la población y de la prosperidad propiciado desde la revolución industrial ha sobrecargado la atmósfera con dióxido de carbono y contaminantes tóxicos atmosféricos, la hidrosfera con aguas residuales y el suelo con desechos sólidos. Estamos excediendo la capacidad natural del planeta de asimilar los residuos que se vierten y, en muchos casos, no conocemos las consecuencias de estas acciones. Como afirma un personaje de la novela *Oryx y Crake*, de Margaret Atwood (Ediciones B, 2004), “El planeta es en la actualidad un vasto experimento incontrolado”.

Durante su viaje a través de los capítulos de este texto, el estudiante comprobará que los científicos saben manejar muchos de los problemas ambientales y sugerir vías para protegernos del torbellino de experimentos no controlados (y a veces muy caros) que se llevan a cabo en el planeta. Los químicos, por otra parte, también se han vuelto más conscientes de su contribución a la contaminación a través de su práctica profesional y su actividad en la industria, y han creado el concepto de *química verde*, con el fin de ayudar a minimizar la huella ambiental en el futuro.

Para ilustrar dichos esfuerzos, se ha incluido en este texto el estudio de casos de distintas iniciativas en este campo. En la Introducción, como preludeo, se abordan la historia de las distintas leyes y normativas ambientales —en especial en los Estados Unidos— y los principios de la química verde, así como una aplicación ilustrativa que se ha desarrollado en dicho campo. En este sentido, y

en lo que concierne a temas como alimentación, agua, energía, cambio climático y producción de residuos, el concepto de *sostenibilidad* ha ido ganado peso y se encuentra en la actualidad en el centro del interés mundial. La sostenibilidad se trata en el siguiente apartado de la Introducción, si bien aparecen temas relacionados con la sostenibilidad a lo largo de todo el texto.

A pesar de que la ciencia que subyace en los problemas ambientales es a menudo compleja, sus aspectos centrales suelen entenderse con solo tener una base introductoria de química. No obstante, se anima a los estudiantes que no hayan realizado ningún curso introductorio de química orgánica a que consulten el apartado de química orgánica básica del Apéndice *online* (*Background Organic Chemistry*), en particular antes de abordar los Capítulos del 13 al 15. Además, en cada capítulo se recoge una lista de nociones de química general que ayudan a recordar temas de cursos anteriores y que merece la pena revisar.

El Apéndice *online* se encuentra en lengua inglesa y se puede descargar en [www.reverte.com/microsites/baird2e](http://www.reverte.com/microsites/baird2e) o en [www.whfreeman.com/envchem5e](http://www.whfreeman.com/envchem5e).

## Al profesor

---

La quinta edición en inglés del libro *Química ambiental* ha sido revisada, actualizada y ampliada teniendo en cuenta los comentarios y sugerencias realizados por diferentes lectores y revisores de la cuarta edición. Puesto que algunos profesores prefieren seguir los capítulos de forma diferente de la nuestra, se inicia cada capítulo con una lista de conceptos introducidos previamente que se utilizarán otra vez, lo cual facilita la reordenación. Además, hemos subdividido el material en apartados más cortos y los hemos numerado. El capítulo *Química de los radicales libres de la atmósfera en detalle* se ha reubicado al final del libro, ya que muchos profesores no lo utilizan para sus clases, aunque en un curso normal seguiría al Capítulo 3. De acuerdo con nuestros revisores, en el Capítulo 13 hemos eliminado información descriptiva acerca de pesticidas que ya no se utilizan.

Hemos incrementado la cobertura de temas relativos al cambio climático, en especial respecto a la generación de energía sostenible y renovable, que en la presente edición se tratan en dos capítulos, el primero sobre los biocombustibles y otros combustibles alternativos, y el segundo sobre la energía solar. Como consecuencia, esta edición también podría servir como texto para diferentes cursos además de los de química ambiental. Por ejemplo, el curso semestral de *energía y medio ambiente* podría utilizar los Capítulos del 3 al 9. Los profesores que en su curso no tratan de las implicaciones políticas de la energía y el cambio climático pueden dejar de lado la primera y la última parte del Capítulo 6.

Igual que en las ediciones anteriores, la base requerida para resolver los problemas propuestos, tanto los que se encuentran en el texto como los que están al final de cada capítulo, se desarrolla en el mismo texto o bien se puede adquirir en cursos de química previos. Cuando se considera conveniente, se dan indicaciones para ayudar al alumno a resolver los problemas. En las *Respuestas a los problemas impares seleccionados* se incluyen la resolución de la mayoría de los problemas (pero no la de las *Preguntas de repaso*, las cuales dirigen al estudiante al material de tipo descriptivo de cada capítulo).

## Material complementario

---

El sitio web [www.whfreeman.com/envchem5e](http://www.whfreeman.com/envchem5e) ofrece, en lengua inglesa, Casos de estudio que ayudan a los estudiantes introducirse en las controversias ambientales actuales, y, además, un Apéndice de química orgánica básica (*Background Organic Chemistry*) que proporciona los conceptos necesarios a aquellos estudiantes que no hayan dado un curso de química orgánica.

Este material, en lengua inglesa, también se encuentra en la página web de Editorial Reverté y se puede descargar en [www.reverte.com/microsites/baird2e](http://www.reverte.com/microsites/baird2e).

## A todos los lectores del texto

---

Los autores agradecen cualquier comentario o sugerencia acerca del contenido de este libro, tanto de profesores como de alumnos. Por favor, contacten con Colin Baird ([ncolinbaird@gmail.com](mailto:ncolinbaird@gmail.com)) y con Michael Cann ([cannml@scranton.edu](mailto:cannml@scranton.edu)).

## Agradecimientos

---

Los autores desean expresar su gratitud y aprecio a las distintas personas que han contribuido de una manera u otra a esta quinta edición.

A los estudiantes y profesores que han utilizado las ediciones anteriores del libro y que por medio de sus comentarios han señalado temas y problemas que se han debido aclarar o ampliar.

A Jessica Fiorillo, editora ejecutiva de W. H. Freeman de las ediciones tercera, cuarta y quinta, así como a las editoras Vivien Weiss y Brittany Murphy, por su estímulo, ideas, interesantes sugerencias, paciencia y capacidad organizativa. A Margaret Comaskey por su cuidada corrección de estilo y sus sugerencias para esta edición, a Cecilia Varas por encontrar las fotografías y obtener los permisos para las figuras y fotografías, a Diana Blume por el diseño y a Susan Wein por la coordinación de la producción.

Colin Baird desea expresar su agradecimiento . . .

A sus colegas de la Universidad de Western Ontario y a aquellos que han aportado valiosas sugerencias, suministrado información y respondido a consultas sobre diferentes temas: Myra Gordon, Ron Martin, Martin Stillman, Garth Kidd, Duncan Hunter, Roland Haines, Edgar Warnhoff, Marguerite Kane, Currie Palmer, Rob Lipson, Dave Shoemith, Felix Lee, Peter Guthrie, Geoff Rayner-Canham y Chris Willis.

A su hija, Jenny, y a sus nietas, Olivia y Sophie, a las cuales y a cuya generación es a quienes realmente incumbe esta temática.

Mike Cann quiere expresar su agradecimiento . . .

A sus estudiantes (en especial a Marc Connelly y Tom Umile) y a sus compañeros de facultad de la Universidad de Scranton, que han hecho valiosas sugerencias y contribuciones para la comprensión de la química verde y la química ambiental.

A Joe Breen, que fue uno de los pioneros de la química verde y uno de los fundadores del Instituto de Química Verde.

A Paul Anastas y Tracy Williamson (ambos pertenecientes a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos), cuya energía y entusiasmo sin límites por la química verde son contagiosas.

A su amada esposa, Cynthia, que ha soportado graciosa y entusiásticamente las incontables discusiones sobre química verde y química ambiental.

A sus hijos, Holly y Geoffrey, y a sus nietos McKenna, Alexia, Alan Joshua, Samantha y Arik, quienes, junto con las generaciones futuras, obtendrán las recompensas de la química sostenible.

Ambos autores dan las gracias a los revisores de la cuarta edición, así como de los borradores de los apartados de la quinta edición del texto, cuyos comentarios y sugerencias han sido de mucha ayuda.

Samuel Melaku Abegaz, *Columbus State University*

John J. Bang, *North Carolina Central University*

James Boulter, *University of Wisconsin–Eau Claire*

George P. Cobb, *Texas Tech University*

David B. Ford, *University of Tampa*

Chaoyang Jiang, *University of South Dakota*

Joseph P. Kakareka, *Florida Gulf Coast University*

Michael E. Ketterer, *Northern Arizona University*

Cielito DeRamos King, *Bridgewater State University*

Rachael A. Kipp, *Suffolk University*

Min Li, *California University of Pennsylvania*

Kerry MacFarland, *Averett University*

Matthew G. Marmorino, *Indiana University–South Bend*

Robert Milofsky, *Fort Lewis College*

Jim Phillips, *University of Wisconsin–Eau Claire*

Ramin Radfar, *Wofford College*

A. Lynn Roberts, *Johns Hopkins University*

Kathryn Rowberg, *Purdue University–Hammond*

John Shapley, *University of Illinois*

Joshua Wang, *Delaware State University*

Darcey Wayment, *Nicholls State University*

Chunlong (“Carl”) Zhang, *University of Houston–Clear Lake*

## Novedades de la segunda edición en español

---

En esta nueva edición en español del libro *Química ambiental*, de Colin Baird y Michael Cann, traducción de la quinta edición en inglés, se ha incorporado material adicional al texto y se han introducido modificaciones en su estructura con el objetivo de incrementar el conocimiento de los procesos químicos que tienen lugar en el medio ambiente y facilitar la comprensión de la química que subyace en el abordaje de los temas ambientales. Uno de los cambios más sustanciales en esta nueva edición concierne a la incorporación en el texto de la química verde. La introducción de esta temática no se hace de forma intensiva en un capítulo diferenciado, sino de manera transversal en casi todos los capítulos del libro, por medio de la descripción de casos de estudio. Ello permite impregnar el texto de una concepción moderna de la química en su aplicación a la resolución de los problemas ambientales desde una perspectiva global y sistémica, y enfatizar el importante papel que puede jugar la química en la idea de un desarrollo humano sostenible.

En esta segunda edición, se ha incorporado nuevo material en la parte dedicada a la energía y el cambio climático, con significativas aportaciones principalmente en el capítulo de biocombustibles y de tecnologías de energía renovable. También debe destacarse la introducción de material añadido en los capítulos relativos a los compuestos tóxicos y más concretamente a los contaminantes orgánicos, donde se ha incorporado información detallada sobre los contaminantes emergentes (fármacos, compuestos ignífugos, aditivos de plásticos...) y su comportamiento en los sistemas ambientales, y se ha analizado un modelo relativamente simple (el modelo de las fugacidades) que permite evaluar la distribución de los contaminantes en el medio ambiente.

Para facilitar la lectura y comprensión del texto, se han reestructurado los distintos capítulos, se ha añadido un apéndice relativo a la igualación de ecuaciones redox y se ha ampliado el número de problemas, incorporando consejos en los enunciados para ayudar a su resolución. Como novedad, en los diferentes capítulos se ha introducido el apartado *Actividad*, en el que se proponen mini-proyectos, individuales o en grupo, de búsqueda de datos en la web o en material bibliográfico y de discusión sobre temas concretos. También, para facilitar la comprensión del material que se va introduciendo, se han incorporado notas al margen relativas a material suplementario o a información aclaratoria, así como indicaciones acerca de las *Preguntas de repaso* del final del capítulo.

Finalmente, en esta nueva edición del libro *Química ambiental*, de Colin Baird y Michael Cann, se ha realizado una importante tarea de actualización del material, con una renovación sustancial de la información que se hace evidente en las tablas y los gráficos, y se ha incrementado la cobertura internacional de la información ofrecida, con el fin de proporcionar al estudiante una mejor perspectiva de los problemas ambientales y de sus soluciones.

Xavier Domènech

---

# Introducción a los problemas ambientales, sostenibilidad y química verde

Este libro trata sobre la química del aire, del agua y del suelo, así como sobre los efectos de las actividades antropogénicas en la química terrestre. Además, se abordan la sostenibilidad y la química verde, cuyo objetivo es el diseño de tecnologías que hagan disminuir la huella ecológica de nuestra actividad.

*Si la humanidad quiere sobrevivir, necesitamos un cambio radicalmente nuevo de pensar*

Albert Einstein

La química ambiental trata de las reacciones, los destinos, el transporte y las fuentes de emisión de los compuestos químicos en el aire, el agua y el suelo. En ausencia del hombre, el libro se limitaría al estudio de los compuestos químicos y de los procesos que ocurren de forma natural. En la actualidad, teniendo en cuenta el aumento de la población unido al avance de la tecnología, las actividades humanas tienen una influencia creciente sobre la química del medio ambiente. Los seres humanos primitivos, e incluso aquellos que vivieron tan solo hace algo más de cien años, debían de pensar que la Tierra era tan grande que la actividad humana no podía tener efectos sobre el suelo, el agua y el aire, más que a pequeña escala. Actualmente, sabemos que nuestras actividades no solo tienen consecuencias locales sino también globales.

La frase de Einstein que encabeza este apartado hacía referencia al nacimiento de la era nuclear y a la consiguiente amenaza de guerra nuclear. Hoy, las palabras de Einstein son apropiadas desde la perspectiva de los efectos sobre la Tierra que causa el consumo creciente de recursos y la generación de residuos resultante, que no puede mantenerse en el tiempo. El impacto ambiental ( $I$ ) de los seres humanos puede considerarse que es función de la población ( $P$ ), la riqueza ( $R$ ) y la tecnología ( $T$ ).

$$I = P \times R \times T$$

Los últimos cien años han sido testigos de un rápido crecimiento en todas estas áreas, dando lugar a una *tormenta ambiental perfecta*. Hasta 1800, la población del planeta no alcanzó los mil millones de personas. Desde entonces, se ha septuplicado, y se estima que llegará a ser de nueve mil millones hacia el año 2050. Hoy mismo, al terminar el día, la población habrá aumentado en doscientas mil personas, que deberán ser alimentadas y protegidas. A pesar de que muchas personas aún viven en la más absoluta miseria, nunca ha habido tantas

que hayan vivido tan bien. China y la India, que son los países más poblados del planeta, con una tercera parte de la población mundial, han experimentado un crecimiento económico sin precedentes, puesto en evidencia por el ritmo de aumento del producto nacional bruto, de alrededor del 10% durante varios años. Esto ha hecho que muchas personas hayan elevado su estilo de vida. Desgraciadamente, el modelo seguido por dichos países para aumentar la riqueza se basa en el mismo paradigma de consumo/generación de residuos que es habitual en los países occidentales. El consiguiente consumo de recursos renovables y no renovables y la generación de contaminación no son sostenibles, teniendo en cuenta la cantidad de personas que habita el planeta.

Gracias al impulso de la innovación, y también al ingenio humano, los últimos cien años han sido testigos de más avances tecnológicos que toda la historia de la humanidad precedente. Han sido relevantes la llegada a la Luna hace ya más de cuarenta años, el descubrimiento de fármacos y los avances en medicina que han ayudado a que la expectativa de vida en los Estados Unidos pase de los cuarenta y siete años en 1900 a los setenta y nueve años en la actualidad, los dispositivos electrónicos que no eran imaginables hace cien años, los avances en agricultura que han permitido alimentar a siete mil millones de personas, los medios de transporte que nos permiten cenar un día en Nueva York y desayunar a la mañana siguiente en Londres, y el descubrimiento del ADN y el avance del proyecto del genoma humano que han desvelado muchos de los secretos de la vida. No obstante, gran parte de los avances tecnológicos se han realizado con poco cuidado respecto a las consecuencias sobre el medio ambiente local, regional o incluso global. La combinación del crecimiento exponencial de la población, el fuerte incremento de la riqueza y los avances tecnológicos sin precedentes ha dejado un legado de vertederos de residuos tóxicos, paisajes yermos, un desalentador cambio climático, recursos naturales agotados y una aceleración en la extinción de especies. Nunca un grupo de organismos vivos ha llegado tan lejos en su impacto sobre el medio ambiente en la Tierra.

Hay en la actualidad muchas pruebas que indican que hemos excedido la capacidad de carga de la Tierra —es decir, la capacidad del planeta de convertir nuestros residuos en recursos (a menudo conocida como *interés de la naturaleza*)— debido a la rapidez a la que consumimos sus recursos naturales y producimos residuos. Algunos dicen que vivimos más allá del *interés* que nos ofrece la naturaleza, y que ya consumimos *capital*. Lisa y llanamente, muchas de nuestras actividades no son sostenibles.

Mientras estamos escribiendo estas líneas introductorias, hemos de recordar las consecuencias sobre el medio ambiente de las actividades humanas que tienen impacto en áreas habitadas y más allá de ellas. Colin pasa el verano en una pequeña isla de la costa norte del Atlántico en Nueva Escocia (una provincia del este de Canadá), mientras que Mike pasa algunas semanas cada invierno en la costa oeste del sur de Florida, a pocos kilómetros del golfo de México. Aunque están separados por una gran distancia, si las predicciones son correctas, los dos lugares estarán sumergidos bajo el mar permanentemente hacia el final del presente siglo, debido a la subida del nivel del mar como consecuencia del aumento del calentamiento global (véanse Capítulos 6 y 7). El puente peatonal que une la isla donde vive Colin con el continente se ha tratado con creosota, de manera

que la población local ya no cultiva mejillones en los lechos sumergidos por temor a que estén contaminados con HAP (Capítulo 15). En el agua del pozo que utiliza Colin en la isla se analizó la presencia de arsénico, que es un contaminante típico de la zona colindante en la que hubo una mina de oro ahora abandonada (Capítulo 12). Más hacia el norte, la antaño importante industria del bacalao de Terranova<sup>1</sup> se ha hundido a causa de la sobrepesca.

Mike vive en el nordeste de Pensilvania, junto a un lago donde la madera del muelle se protegió con metales pesados tales como arsénico, cromo y cobre (Capítulo 12). A corta distancia de allí hay dos vertederos (Capítulo 16) que reciben más de ocho mil toneladas de basura al día (de municipios situados a hasta 150 km de distancia); también hay cerca dos depósitos abandonados de residuos peligrosos<sup>2</sup>, y una central nuclear que genera plutonio y otros residuos radiactivos, para cuyo depósito controlado no hay ningún plan en los Estados Unidos (Capítulo 9). Además, en los dos últimos años, han aparecido pozos naturales de gas con perforadores que utilizan el proceso de fracturado hidráulico (Capítulo 6), lo cual deja un legado de contaminación en el agua subterránea (Capítulo 11) en muchos estados del país.

El domicilio de Colin en London, en Ontario (otra provincia de Canadá), se encuentra a una hora en coche del lago Erie, famoso por haber desaparecido casi del todo debido a la contaminación por fosfatos (Capítulo 11), y también está próximo a las centrales nucleares situadas junto al lago Hurón. Cerca de allí hay agricultores que cultivan maíz y se lo suministran a una nueva fábrica que produce etanol para utilizarlo como combustible alternativo (Capítulo 7), y, en Ottawa, una empresa canadiense ha construido la primera planta de pruebas que convierte celulosa procedente de residuos agrícolas en etanol (Capítulo 7).

En los días soleados nos aplicamos una capa extra de protector solar debido al poco espesor de la capa de ozono (Capítulos 1 y 2) y sufrimos los efectos perniciosos de la presencia de ozono en el aire más superficial, que cada verano nos afecta a los ojos y a los pulmones (Capítulos 3 y 4). Tres de los mejores ríos salmoneros de Norteamérica, en Nueva Escocia, deben ser reabastecidos cada estación porque los salmones ya no migran debido a las aguas ácidas. Muchos de los lagos y ríos de la bella región de Adirondack, en el norte del estado de Nueva York, son de aguas cristalinas, pero solo en apariencia, ya que prácticamente no hay en ellos plantas ni vida animal debido a la acidificación de sus aguas (Capítulo 4).

Problemas ambientales como los que se acaban de describir probablemente también se dan cerca de donde nosotros vivimos, con lo que aprender más sobre ellos nos puede convencer de que la química ambiental no es solo un tema de interés académico, sino que se relaciona con la vida diaria de distintas formas prácticas. Muchas de estas amenazas sobre el medio ambiente son consecuencia de actividades antropogénicas llevadas a cabo en los últimos cincuenta o cien años.

<sup>1</sup> N. de los T. Terranova (Newfoundland) es una provincia de la costa este del Canadá.

<sup>2</sup> N. de los T. Los autores de la obra original utilizan el término *Superfund Sites*. Superfund es el nombre dado a un programa ambiental de los Estados Unidos autorizado por la EPA (Agencia de Protección Ambiental), dirigido a vertederos abandonados de residuos peligrosos.

En 1983, las Naciones Unidas constituyeron una comisión con el encargo de realizar un plan para el desarrollo sostenible a largo plazo. En 1987 se publicó el informe, titulado *Nuestro futuro común*. En dicho informe (más conocido como *Informe Brundtland*), se recoge la siguiente definición de **desarrollo sostenible**:

Desarrollo sostenible es aquel que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones de satisfacer las suyas.

Aunque hay muchas definiciones de *desarrollo sostenible* (o de *sostenibilidad*), esta es la más utilizada. Las tres áreas de la sostenibilidad, que se entrecruzan, están dedicadas a la sociedad, la economía y el medio ambiente. De forma conjunta, a estas tres áreas se las conoce como *triple balance* (*triple bottom line*). Son temas centrales de las tres áreas el consumo (en particular, el de recursos naturales) y la consiguiente producción de residuos.

El concepto de *huella ecológica* es un intento de medir la cantidad de espacio biológicamente productivo necesario para mantener un determinado estilo de vida humano. En la Tierra, actualmente hay cerca de 1,8 Ha de terreno biológicamente productivo por persona. Esta superficie nos proporciona los recursos que necesitamos para seguir con nuestro ritmo de vida y asimilar los residuos que generamos convirtiéndolos de nuevo en recursos. Si toda la población mundial, de siete mil millones de personas, viviera igual que Colin o que Mike, con el estilo de vida típico de Norteamérica, la huella ecológica total requeriría más de cuatro planetas Tierra. Obviamente, todos los habitantes del planeta no pueden vivir en casas grandes y mal concebidas, conducir kilómetros y kilómetros en vehículos poco eficientes, ingerir mucha comida (carne en particular) y consumir demasiada energía, crear un montón de residuos, etc., como las personas que viven en los países desarrollados.

China y la India (que en conjunto tienen una población global de dos mil millones de personas y son dos de los países del mundo cuyas economías más están creciendo), como países en vías de desarrollo que son, están en franca expansión económica y miran hacia el estilo de vida de los mil millones de personas que viven en los países desarrollados. Teniendo en cuenta que se espera que la población del planeta aumente hasta nueve mil millones de personas para el año 2050, se hace realmente difícil pensar en alcanzar un desarrollo sostenible. La población mundial (en particular en los países desarrollados) debe esforzarse en adoptar un estilo de vida sostenible. Ello no necesariamente significa disminuir el nivel de vida de las personas en los países desarrollados, pero sí encontrar vías (tecnologías más eficientes junto con medidas de conservación) que reduzcan nuestro consumo de recursos naturales y la consiguiente producción de residuos.

Existe en la actualidad un incremento generalizado en la aplicación de tecnologías verdes o sostenibles. Estas tecnologías buscan reducir el consumo de energía y de recursos, mediante el uso y la expansión de energías renovables, así como la reducción de la producción de residuos. En química, estos procesos se conocen como *química verde*, la cual se describe más adelante en esta misma introducción y veremos a lo largo del libro como tema recurrente.

La huella ecológica que dejamos en muchos casos no se limita a nuestro patio trasero. Como ya se ha mencionado antes, las consecuencias de nuestras actividades pueden darse tanto a nivel regional como global. Como veremos en el Capítulo 4, la quema de carbón para generar electricidad en el medio oeste de los Estados Unidos produce lluvia ácida que precipita en Ontario; a su vez, las emisiones de Ontario son responsables de producir más lluvia ácida en la parte norte del estado de Nueva York. El aumento de temperatura (Capítulos 5 y 6), debido en parte a la quema de combustibles fósiles, tiene un efecto adverso en zonas en que, contrariamente, no se utiliza o se utiliza poco combustible fósil.

Uno de estos grupos de población son los inuit, que habitan la región norte del Canadá, Rusia, Groenlandia y Alaska. Esta población depende de la caza y la pesca para su sustento. Curiosamente, las regiones polares del planeta han experimentado los aumentos de temperatura más significativos a causa del calentamiento global, que se refiere al calentamiento que da lugar a cambios importantes en la flora y la fauna que nos rodea y que altera de forma sustancial el modo de vida de los inuit. La atmósfera de nuestro planeta es nuestro *bien común*, o, mejor dicho, es un *recurso libre*. Utilizamos este recurso y eso nos beneficia, pero nadie es responsable directo de él. Su uso como gran depósito donde se vierten contaminantes a menudo afecta a muchas más personas que justo aquellas que han efectuado el vertido: este concepto es conocido como *tragedia de los comunes*.

Lo que percibimos como normal es ante todo lo que encontramos en nuestra vida diaria. Pero, por supuesto, las cosas cambian, a veces en segundos, otras en milenios. Muchos de los cambios ambientales no los perciben unos ojos inexpertos. Pero lo que ahora pensamos que es normal, no lo era hace cien años o incluso tan solo cincuenta. En el siglo xvii, los pescadores ingleses se referían a las colonias de bacalao en Terranova como “poblaciones tan densas cerca de la orilla que casi era imposible atravesarlas remando con la embarcación”. La actividad pesquera a nivel industrial empezó en 1951 en Terranova, que es el área de mayor actividad económica, pero en menos de cincuenta años la industria del bacalao está prácticamente agotada, lo cual ha originado un desastre no solo económico sino también ambiental. Los jóvenes adolescentes de Terranova no conocen otra situación, pero para sus padres y abuelos la actual es una situación muy distinta a la que vivieron en su juventud. Esto es un ejemplo de *cambio de línea de referencia*, y también es un ejemplo de la tragedia de los comunes. Otros casos de cambios de líneas de referencia que afectan en la actualidad a la población inuit son la fusión de extensos bloques de hielo y la pérdida de hábitats para el caribú.

El triple balance, la huella ecológica, la tragedia de los comunes y los cambios de líneas de referencia son conceptos que se utilizan habitualmente cuando se discute sobre sostenibilidad. A lo largo de este libro encontraremos estos conceptos y otros similares. Sugerimos que el lector los anote en una lista (Tabla 0.1), y a medida que avance en el texto los contextualice en las distintas casuísticas que se vayan planteando.

**TABLA 0-1** Conceptos de sostenibilidad

**Triple balance (TB):** Aunque tradicionalmente las empresas han centrado su interés solo en el balance económico (prosperidad), muchas de ellas están empezando a adoptar una estrategia más amplia que también incluye el balance social (igualdad) y el ambiental (calidad). De forma resumida, esta estrategia más amplia se conoce como **población, provecho y planeta**<sup>3</sup>.

**Tragedia de los comunes:** En 1968, el biólogo Garret Hardin planteó cuatro argumentos por los que un recurso (por ejemplo, el aire, el agua o el suelo) común, es decir, abierto, utilizado por seres racionales para su propio beneficio, puede dar lugar a su agotamiento.

**Pensamiento sistémico:** Es el que se requiere para comprender un sistema en su conjunto y cómo las distintas partes de dicho sistema están interconectadas. Esta forma de pensar permite constatar cómo la introducción de un cambio tiene consecuencias no previstas más allá de la idea original con la que se quiso introducir el cambio. Ello es particularmente cierto para sistemas ambientales y es el tema protagonista de este libro.

**Análisis del ciclo de vida (ACV):** Proporciona un inventario del consumo de materiales y energía (entradas al sistema) y de la cantidad de residuos y emisiones que se producen durante el ciclo de vida del producto, desde que se extraen las materias primas (por ejemplo, en la minería) necesarias para generarlo, hasta que se desecha una vez empleado; es decir, “de la cuna a la tumba”, o mejor dicho, “de la cuna a la cuna”. Después de identificar las entradas y las salidas en cada etapa del ciclo de vida, debe realizarse un análisis de su impacto sobre el medio ambiente (en algunos casos se evalúa el impacto ambiental y también el social), con el fin de determinar las etapas que deben considerarse para minimizar las entradas y las emisiones, y en consecuencia para disminuir el impacto ambiental.

**De la cuna a la cuna:** Al final del ciclo de vida del producto, antes de que sea depositado en un vertedero (“de la cuna a la tumba”), el producto ya usado se transforma en material para generar otro producto, con lo que se mimetiza el poder regenerador de la naturaleza.

**Huella ecológica:** Es la medida del espacio biológicamente productivo (tanto en el suelo como en el agua) que se requiere para mantener un determinado estilo de vida. El lector puede calcular su propia huella ecológica en <http://myfootprint.org>.

**Huella de carbono:** Es la medida de la cantidad de gases de efecto invernadero (expresada en equivalentes de dióxido de carbono) que se produce a partir de distintas actividades como el transporte, la manufactura, la producción de alimentos o la calefacción/refrigeración.

**Huella de agua:** También conocida como *agua virtual*, es una indicación del agua requerida (tanto directa como indirectamente) para producir un determinado producto (por ejemplo, una taza de café, un coche, un chip de ordenador). Para más información sobre cómo se evalúa la huella de agua, visitar <http://www.waterfootprint.org>.

**Principio de precaución:** Incluso en ausencia de consenso científico, si es probable que una acción o política pueda causar daño a la población o al medio ambiente, la responsabilidad de evitarlo recae en aquellos que realizan la acción.

**Costes externos:** Son también conocidos como externalidades, y son aquellos costes (o beneficios) que no se reflejan en el precio del bien de consumo o servicio. Un ejemplo puede ser el coste ambiental de emitir un contaminante al medio ambiente durante la manufactura de un producto. El coste ambiental no es sufragado por la persona que utiliza el producto, sino por las personas que viven en el lugar donde se ha vertido el contaminante.

<sup>3</sup> N. de los T. Esta estrategia empresarial suele conocerse como Responsabilidad Social Corporativa (RSC).

## Breve historia de la legislación sobre el medio ambiente en los Estados Unidos

---

En los Estados Unidos tuvieron lugar muchos desastres ambientales en las décadas de los años sesenta y setenta del siglo pasado. En 1962, los efectos nocivos del insecticida DDT saltaron a la luz gracias al libro de Rachel Carson *Primavera silenciosa*. En 1969, el río Cuyahoga, que atraviesa Cleveland (Ohio), estaba tan contaminado con residuos industriales que llegó a incendiarse. El barrio residencial de Love Canal, en las Cataratas del Niágara (Nueva York), se construyó encima de un antiguo vertedero. A mediados de los años setenta del siglo pasado, después de una estación muy lluviosa, el nivel freático en el subsuelo de la zona aumentó y empezó a rezumar agua residual en los sótanos de las casas. El Gobierno de los Estados Unidos tuvo que adquirir el terreno, desalojó a los residentes de Love Canal y acordonó el barrio para evitar la entrada de personas. Estos penosos acontecimientos penetraron en los hogares de los estadounidenses a través de los telediarios, y junto con otros desastres ambientales fueron cruciales para iniciar una reforma en este ámbito.

En esa época, en 1970, se creó la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), se celebró por primera vez el Día de la Tierra y se pusieron en marcha un buen número de leyes sobre el medio ambiente. Antes de 1960 en los Estados Unidos había aproximadamente veinte leyes de este tipo; ahora hay alrededor de ciento veinte. La mayoría de las leyes que se implantaron primero se centraron en la conservación y en la protección de suelo. El objetivo de dichas leyes cambió drásticamente a principios de los años sesenta del siglo pasado. Algunas de las más conocidas son la Clean Air Act (1970) y la Clean Water Act (originalmente conocida como Federal Water Pollution Control Act Amendments de 1972). Uno de los principales objetivos de estas leyes fue establecer programas de control de la contaminación. En efecto, dichos programas intentaron controlar la emisión al medio ambiente de compuestos tóxicos y demás sustancias dañinas. Otras leyes, como la Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (también conocida como *Superfund Act*), establecieron un procedimiento para limpiar vertederos y sitios contaminados con residuos tóxicos, y suministraron fondos para llevar a cabo las acciones de limpieza. Estas leyes se centraron en hacer frente a los contaminantes una vez se han generado, en lo que se denominan *soluciones de final de proceso* y *leyes de orden y control*.

El riesgo debido a una sustancia peligrosa es función de la exposición a la misma y de su peligro inherente:

$$\text{Riesgo} = f(\text{exposición} \times \text{peligro})$$

Las *leyes de final de proceso* intentan controlar el riesgo mediante la prevención de la exposición a estas sustancias. Sin embargo, se ha visto que el control de la exposición falla inevitablemente, lo cual pone de manifiesto la debilidad de estas leyes. La Pollution Prevention Act de 1990 es la única ley

sobre el medio ambiente de los Estados Unidos que se centra en el paradigma de la *prevención* de la contaminación en origen: si no se generan ni utilizan sustancias peligrosas, el riesgo queda eliminado, y tampoco hay necesidad de preocuparse de controlar la exposición, de la dispersión en el medio ambiente ni de eliminar compuestos químicos peligrosos.



## Química verde

---

La estadounidense Pollution Prevention Act de 1990 estableció el escenario para el desarrollo de la **química verde**. Este campo de la química se convirtió en el objetivo formal de la EPA en 1991, siendo parte integral de la nueva estrategia asumida por la agencia, mediante la cual esta ha trabajado junto con empresas que de forma voluntaria se han comprometido a encontrar estrategias para reducir las consecuencias sobre el medio ambiente derivadas de sus actividades. Paul Anastas y John Warner definieron la *química verde* como el diseño de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y la generación de sustancias peligrosas. Por otra parte, la química verde persigue

- reducir residuos (especialmente los tóxicos),
- reducir el consumo de recursos y, mejor aún, utilizar recursos renovables, y
- reducir el consumo de energía.

Anastas y Warner también formularon los *Doce Principios de la Química Verde*. Estos principios suministran una guía dirigida a los químicos para evaluar el impacto ambiental de su trabajo.

## Los Doce Principios de la Química Verde

---

1. Es mejor **prevenir la generación de residuos** que tratarlos una vez formados.
2. Deben diseñarse los métodos de síntesis de forma que **maximicen la incorporación** en el producto final de **todos los materiales** utilizados en los procesos.
3. Cuando sea posible, deben diseñarse metodologías de síntesis que utilicen **sustancias inocuas o poco tóxicas** para la salud de los seres humanos y para el medio ambiente.
4. Los compuestos químicos deben diseñarse de modo que **se preserve la eficacia en su función** y **se reduzca su toxicidad**.
5. Debe evitarse la utilización de **sustancias auxiliares** (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etc.) siempre que sea posible, y en caso de emplearse, estas deben ser inocuas.

6. Las **necesidades de energía** deben considerarse en relación con su **impacto ambiental y económico**, y **deben minimizarse**. Los métodos de síntesis han de llevarse a cabo a presión y temperatura ambiente.
7. Las **materias primas renovables** deben tener preferencia sobre las no renovables, siempre y cuando ello sea técnica y económicamente factible.
8. Siempre que sea posible, debe **evitarse la derivación** (uso de grupos bloqueantes, protección/desprotección, modificaciones temporales de procesos físicos/químicos...).
9. La utilización de **catalizadores** es preferible a la de reactivos estequiométricos.
10. Los compuestos químicos deben diseñarse de manera que al final de su vida útil **no persistan en el medio ambiente** y se degraden formando productos inocuos.
11. Deben desarrollarse métodos de análisis que permitan el **seguimiento en tiempo real durante el proceso** y el control antes de la formación de sustancias peligrosas.
12. Las sustancias y su forma de uso en un proceso químico deben elegirse de manera que se minimice su potencialidad para causar accidentes químicos, como vertidos, explosiones e incendios.

En la mayoría de los capítulos de este libro se discuten ejemplos de química verde tomados de la vida real. A lo largo de dichos ejemplos, el lector deberá tener presentes los Doce Principios de la Química Verde y determinar a cuál de ellos se refiere cada caso concreto. Aunque ahora no se van a considerar todos los principios, resulta útil hacer un breve análisis de ellos.

- El Principio 1 es el núcleo de la química verde, pues pone el énfasis en la prevención de la contaminación en el lugar de origen, más que en el tratamiento del residuo después de que este se haya producido.
- Los Principios del 2 al 5, del 7 al 10 y el 12 se centran en los materiales utilizados en la producción de compuestos químicos y en los productos formados.
  - En una síntesis química, además de los productos que se desea obtener, se forman a menudo productos no deseados y que con frecuencia se descartan como residuos. El Principio 2 anima a los químicos a diseñar rutas de síntesis que maximicen la producción de los compuestos deseados y al mismo tiempo minimicen la generación de coproductos no deseados (véase la síntesis del ibuprofeno, que se analiza más tarde).
  - Los Principios 3 y 4 subrayan que la toxicidad de los materiales y productos debería ser mínima. Como se verá en posteriores discusiones de química verde, el Principio 4 se cita a menudo en el diseño de nuevos pesticidas, en los que se tiene en cuenta la reducción de la toxicidad para organismos que no son el objetivo del pesticida.

- En el curso de una síntesis, los químicos emplean no solamente compuestos que están de hecho implicados en la reacción (reactivos), sino también sustancias auxiliares, tales como disolventes para disolver los reactivos y purificar los productos de reacción, así como agentes utilizados para separar y secar los productos. Con frecuencia, estos materiales se utilizan en mayor cantidad que los mismos reactivos y contribuyen de manera significativa a engrosar los residuos producidos durante la síntesis química. El Principio 5 recuerda a los químicos que, mientras están diseñando la síntesis, consideren vías que minimicen el uso de estas sustancias auxiliares.
- Muchos compuestos orgánicos derivan del petróleo, que no es un recurso renovable. El Principio 7 insta a los químicos a considerar caminos para producir compuestos químicos a partir de recursos renovables, como, por ejemplo, la materia vegetal (biomasa).
- Como veremos en el Capítulo 13, el DDT es un pesticida eficaz. No obstante, un gran problema ambiental es su estabilidad en el medio natural, ya que el DDT se degrada muy lentamente. Si bien está prohibido en la mayoría de los países desarrollados desde la década de los años setenta del siglo pasado (en los Estados Unidos desde 1972), el DDT aún se encuentra en el medio ambiente, en particular en el tejido adiposo de los animales. El Principio 10 subraya la necesidad de considerar el tiempo de vida de los compuestos químicos en el medio ambiente y de centrarse en aquellos (como, por ejemplo, pesticidas) que se degraden rápidamente en el medio ambiente para formar sustancias inocuas.
- Muchas reacciones químicas requieren calentar o enfriar y/o aplicar una presión mayor o menor que la presión atmosférica. Para llevar a cabo reacciones a otras condiciones que no sean la temperatura y presión ambiente se precisa energía; el Principio 6 recuerda este punto a los químicos para que lo tengan en cuenta cuando diseñen la síntesis.

### ***Premios de la Presidencia (de EE. UU.) al Desafío en Química Verde***

Como reconocimiento a las prácticas realizadas en química verde, en 1996 la EPA estableció los **premios de la Presidencia al Desafío en Química Verde**. Por lo general se otorgan cinco premios cada año, en una ceremonia que se celebra en la Academia Nacional de Ciencias, en Washington D. C. Los premios se reparten en las siguientes áreas de interés:

1. Utilización de vías de síntesis alternativas de química verde, tales como
  - catálisis/biocatálisis
  - procesos naturales, como síntesis fotoquímica y biomimética, y
  - materias primas más inocuas y renovables (es decir, biomasa)

2. Establecimiento de condiciones de reacción alternativas de química verde, como
  - uso de disolventes con un bajo impacto sobre la salud humana y sobre el medio ambiente, y
  - aumento de la selectividad y reducción de residuos y emisiones
3. Diseño de compuestos químicos más seguros, que sean, por ejemplo,
  - menos tóxicos que las alternativas actuales, y
  - inherentemente más seguros con respecto a potenciales accidentes

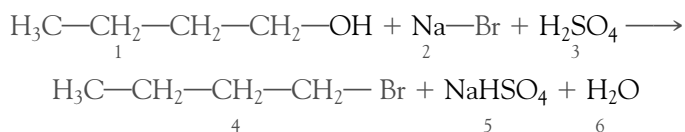
### ***Ejemplos de química verde de nuestra vida diaria***

Con el fin de introducir al lector en el importante y excitante mundo de la química verde, se han incorporado a lo largo del texto ejemplos extraídos de la vida diaria. Dichos ejemplos corresponden a casos concretos que han sido objeto de premios de la Presidencia al Desafío en Química Verde. A medida que el lector vaya explorando dichos ejemplos, se dará cuenta de que la química verde es muy importante para reducir la huella ecológica de los compuestos y procesos químicos en el aire, el agua y el suelo.

Empezaremos el trayecto analizando brevemente cómo puede aplicarse la química verde a la síntesis del ibuprofeno, un importante fármaco de consumo frecuente. En este análisis, veremos cómo el rediseño de una síntesis química puede eliminar una gran cantidad de residuos y contaminación, y reducir la cantidad de recursos requeridos.

Antes de describir la síntesis del ibuprofeno, debemos explicar brevemente el concepto de **economía de átomos**, desarrollado por Barry Trost, de la Universidad de Stanford, y con el que ganó uno de los premios de la Presidencia al Desafío en Química Verde en 1998. La economía de átomos centra el interés en el Principio 2 de la química verde, al preguntarnos cuántos átomos de los reactivos se incorporan en el producto final y cuántos son desechados. Como veremos en el análisis de la síntesis del ibuprofeno, cuando los químicos sintetizan un compuesto, no todos los átomos de los reactivos se utilizan en el producto objetivo. Muchos de estos átomos acaban en productos no deseados (coproductos), los cuales en muchos casos se consideran residuos. Estos coproductos residuales pueden ser tóxicos y ocasionar importantes daños sobre el medio ambiente si no se tratan adecuadamente. En el pasado, los productos residuales resultantes de las reacciones químicas y de otros procesos se iban vertiendo sin tomar ninguna precaución, y ello provocaba desastres ambientales como el de Love Canal.

Antes de empezar a estudiar la síntesis del ibuprofeno, veamos un ejemplo sencillo que nos ilustre acerca del concepto de *economía de átomos*. Para ello nos referimos a la síntesis del compuesto 1-bromobutano (compuesto 4) a partir del 1-butanol (compuesto 1).



Si analizamos esta reacción, encontramos que no solamente se forma el compuesto objetivo, sino también coproductos no deseados, como hidrogenosulfato de sodio y agua (compuestos 5 y 6). En el lado izquierdo de la reacción, en gris, hemos marcado todos los átomos de reactivos que se incorporan al producto deseado; los átomos restantes, que se convierten en el coproducto residual, se marcan en negro. Sumando todos los átomos en gris de la parte izquierda de la reacción, tenemos 4 C, 9 H y 1 Br (que dan lugar a la fórmula molecular del producto objetivo, el 1-bromobutano).

La masa molecular de estos átomos de forma conjunta es de  $137 \text{ g mol}^{-1}$ , que es la masa molecular del 1-bromobutano. Si sumamos *todos* los átomos de los reactivos obtenemos 4 C, 12 H, 5 O, 1 Br, 1 Na y 1 S, y la masa molecular resultante es de  $275 \text{ g mol}^{-1}$ . Si tomamos la masa molecular de los átomos que se han utilizado en el producto objetivo, la dividimos por la masa molecular de todos los átomos y la multiplicamos por 100, obtenemos el valor de porcentaje de **economía de átomos**, que en este caso es del 50%:

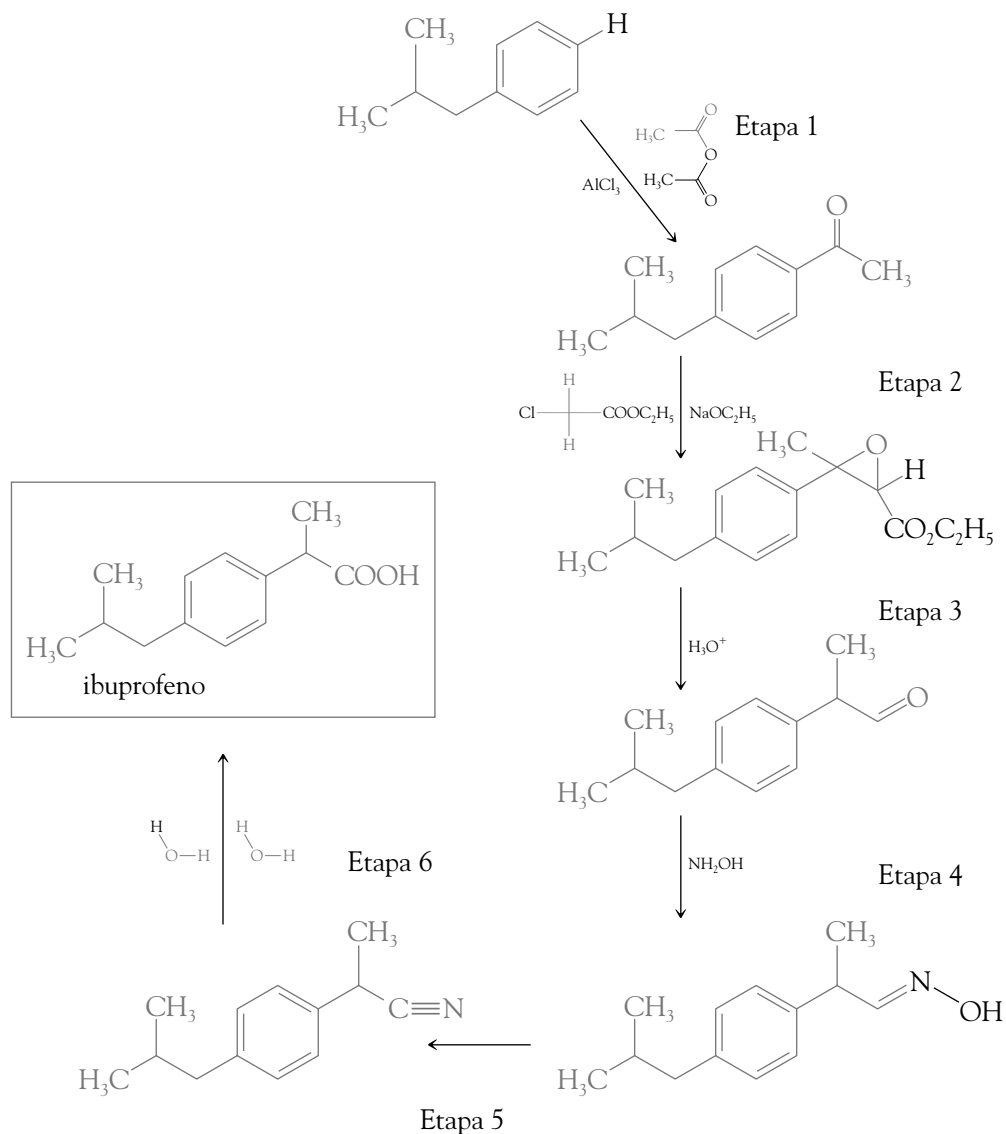
$$\% \text{ economía de átomos} = (\text{masa molecular de los átomos usados} / \text{masa molecular de todos los reactivos}) \times 100 = (137/275) \times 100 = 50\%$$

Este método permite cuantificar la eficacia de la reacción. Con esta información, los químicos pueden explorar otros métodos de producir 1-bromobutano con un mayor porcentaje de economía de átomos. Veamos a continuación cómo se aplica el concepto de *economía de átomos* a la síntesis del ibuprofeno.

El ibuprofeno es un analgésico y antiinflamatorio de consumo habitual que se encuentra en los productos de diversas marcas. La primera síntesis comercial del ibuprofeno la realizó Boots Company PLC, de Nottingham (Inglaterra). Esta síntesis, que ha venido utilizándose desde los años sesenta del siglo pasado, se muestra en la Figura 0.1. Si bien un análisis detallado de sus aspectos químicos está fuera del alcance de este libro, sí que podemos calcular la economía de átomos del proceso y tener una idea sobre la cantidad de residuo producido. En la Figura 0.1 se marcan en gris los átomos que se incorporan al producto final deseado, el ibuprofeno, mientras que en negro se marcan los átomos que terminan incorporados a los coproductos.

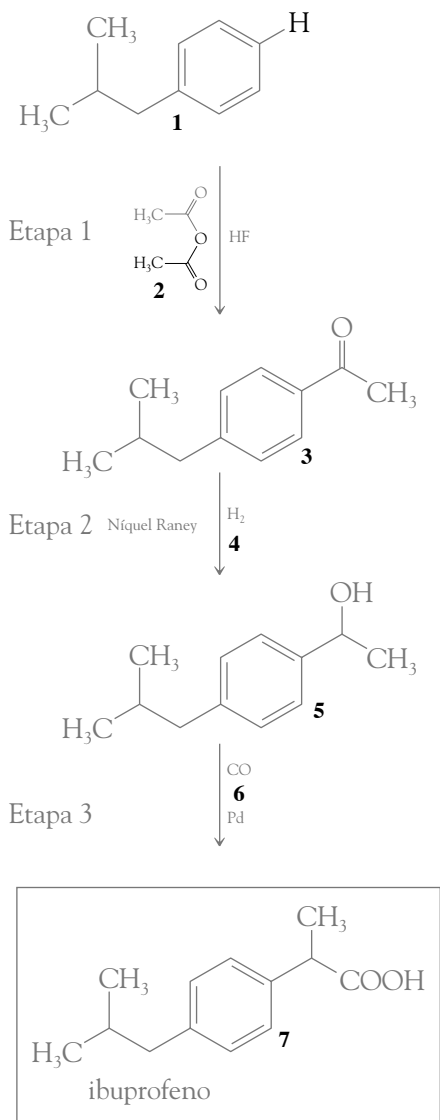
Inspeccionando las estructuras de cada uno de los reactivos, deducimos que el total de átomos de reactivos es 20 C, 42 H, 1 N, 10 O, 1 Cl y 1 Na. La masa molecular de todos los átomos es de  $514,5 \text{ g mol}^{-1}$ . También podemos deducir que el número de átomos de reactivos incorporados al ibuprofeno (átomos en gris) es 13 C, 18 H y 2 O (fórmula molecular del ibuprofeno). Estos átomos suponen una masa molecular de  $206,0 \text{ g mol}^{-1}$  (masa molecular del ibuprofeno). La relación entre la masa molecular de los átomos utilizados y la masa molecular de todos los átomos de los reactivos, todo ello multiplicado por 100, da como resultado una economía de átomos del 40%:

$$\begin{aligned} \% \text{ economía de átomos} &= (\text{masa molecular de los átomos utilizados} / \text{masa molecular de todos los reactivos}) \times 100 \\ &= (206,0/514,5) \times 100 = 40\% \end{aligned}$$



**FIGURA 0-1** Síntesis del ibuprofeno de Boots Company. [Fuente: M. C. Cann y M. E. Connolly, *Real-World Cases in Green Chemistry* (Washington, D.C.: American Chemical Society, 2000).]

Solo un 40% de la masa molecular de todos los átomos de reactivos en esta síntesis termina incorporado al ibuprofeno; el 60% restante se desperdicia. Debido a que se producen anualmente más de diez millones de kilogramos de ibuprofeno, se habrían generado por tanto cerca de quince millones de kilogramos de residuo, a causa de la pobre economía de átomos de esta síntesis.



**FIGURA 0-2** Síntesis del ibuprofeno de BHC Company. [Fuente: M. C. Cann and M. E. Connolly, *Real-World Cases in Green Chemistry* (Washington, D.C.: American Chemical Society, 2000).]

BHC Company, que es una alianza empresarial entre Boots Company PLC y Hoechst Celanese Corporation, ha desarrollado una nueva síntesis de ibuprofeno (Figura 0.2), lo cual le ha supuesto uno de los premios de la Presidencia al Desafío en Química Verde del año 1997. Esta síntesis solo tiene tres etapas, a diferencia de las seis de la síntesis de Boots, y desperdicia menos material. Una de las mejoras más claras es el aumento de la economía de átomos. La masa molecular de todos los átomos de reactivos en esta síntesis es de  $266,0 \text{ g mol}^{-1}$  (13 C, 22 H, 4 O; nótese que en esta síntesis el HF, el níquel Raney y el Pd se usan solo en cantidades catalíticas y por lo tanto no contribuyen a la economía de átomos), mientras que la de los átomos utilizados (en gris) vuelve a ser de  $206,0 \text{ g mol}^{-1}$ . Esto da lugar a un porcentaje de economía de átomos del 77%:

$$\begin{aligned} \% \text{ economía de átomos} &= (\text{masa molecular de los átomos} \\ &\text{utilizados/masa molecular de todos los reactivos}) \times 100 \\ &= (206,0/266,0) \times 100 = 77\% \end{aligned}$$

Un coproducto del anhídrido acético (reactivo 2) que es utilizado en la etapa 1 es el ácido acético. Este compuesto puede ser aislado y utilizado de nuevo, lo cual aumenta la economía de átomos de la síntesis a más del 99%. Algunas de las ventajas adicionales sobre el medio ambiente de la síntesis propuesta por BHC son la eliminación de materiales auxiliares (Principio 5), tales como disolventes y el cloruro de aluminio usado como compuesto promotor (reemplazado por HF, que actúa como catalizador, Principio 9), y la obtención de mayores rendimientos. Así pues, la química verde asociada a la síntesis propuesta por BHC Company reduce el impacto ambiental de la obtención del ibuprofeno por medio de la disminución del consumo de reactivos y sustancias auxiliares, al mismo tiempo que se reduce la generación de residuos. Las síntesis de otras sustancias que se han mejorado y han sido también objeto de premios de la Presidencia al Desafío en Química Verde son la del pesticida *Roundup*, la del agente antiviral *Cytovene* y la del principio activo del antidepresivo *Zoloft*.

La química verde proporciona un paradigma para la reducción del consumo de recursos y de la producción de residuos que nos dirige hacia la sostenibilidad. Una de las consideraciones principales en la producción química debe ser el impacto ambiental de los compuestos químicos y de sus procesos de producción. La química sostenible deben tenerla en mente no solo los químicos y los científicos, sino también los líderes empresariales y políticos. Teniendo esto en cuenta, se han incorporado a lo largo del texto ejemplos de química verde extraídos de la vida diaria, con el fin de presentar a los lectores (a nuestros futuros científicos, empresarios y políticos) la química sostenible.

## Lecturas complementarias

---

1. Anastas, P. T., y J. C. Warner, *Green Chemistry Theory and Practice* (Nueva York: Oxford University Press, 1998).
2. Cann, M. C., y M. E. Connelly, *Real-World Cases in Green Chemistry* (Washington, D.C.: American Chemical Society, 2000).
3. Cann, M. C., y T. P. Umile, *Real-World Cases in Green Chemistry, vol. 2* (Washington, D.C.: American Chemical Society, 2007).
4. Cann, M. C., "Bringing State of the Art, Applied, Novel, Green Chemistry to the Classroom, by Employing the Presidential Green Chemistry Challenge Awards," *Journal of Chemical Education* 76 (1999): 1639–1641.
5. Cann, M. C., "Greening the Chemistry Curriculum at the University of Scranton," *Green Chemistry* 3 (2001): G23–G25.
6. Ryan, M. A., y M. Tinneland, eds., *Introducción to Green Chemistry* (Washington, D.C.: American Chemical Society, 2002).
7. Kirchhoff, M., y M. A. Ryan, eds., *Greener Approaches to Undergraduate Chemistry Experiments* (Washington, D.C.: American Chemical Society, 2002).
8. World Commission on Environment y Development, *Our Common Future* [The "Brundtland Report"] (Nueva York: Oxford University Press, 1987).
9. Wackernagel, M., y W. Rees, *Our Ecological Footprint: Reducing Human Impact on the Earth* (Gabriola Island, BC: New Society Publishers, 1996).



## P A R T E I

# QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA Y CONTAMINACIÓN DEL AIRE

### Contenidos de la Parte 1

Capítulo 1 Química de la estratosfera: la capa de ozono

Capítulo 2 Los agujeros de ozono

Capítulo 3 Química de la contaminación del aire a nivel del suelo

Capítulo 4 Consecuencias ambientales y sobre la salud del aire contaminado. Ambientes exteriores e interiores

### Introducción

Empezaremos el libro estudiando el agotamiento del ozono estratosférico, que cronológicamente es el primer problema ambiental global, es decir, que amenaza la vida en el planeta y que precisa acuerdos internacionales para su solución. Después nos referiremos a la contaminación atmosférica a nivel del suelo, que, en contraste, es principalmente un problema ambiental de orden local o regional. En la Parte II volveremos a tratar de problemas globales; en concreto, del cambio climático surgido del aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero y del papel de la producción de energía y de su uso, que son problemas con los que está luchando nuestra sociedad y que requieren enfoques diversos para poder resolverse. En todos estos casos, nos concentraremos en buscar soluciones sostenibles y en considerar de qué manera la química ambiental es necesaria para concebirlas.

A lo largo de los dos primeros capítulos, el lector tendrá ya una primera decepción al ver lo difícil que es cumplir el *principio de precaución*: la responsabilidad

de que no le ocurra daño alguno a la población ni al medio ambiente al introducir un nuevo producto o proceso corresponde al productor. En efecto, la sustitución del dióxido de azufre gas, altamente tóxico, por los CFC (clorofluorocarbonos) en la década de los años treinta del siglo pasado se consideró una medida positiva de seguridad para la población. No obstante, en décadas posteriores se descubrió el papel negativo de los CFC con respecto al agotamiento del ozono estratosférico. Como se verá más adelante, el conocimiento de la química de la atmósfera ha sido crucial en el desarrollo de los sustitutos de los CFC.

La generación de *smog* y de lluvia ácida ha sido una consecuencia no deseada de la quema de combustibles fósiles en las centrales de energía y los vehículos de motor. En los Capítulos 3 y 4, veremos cómo los científicos han determinado las reacciones que generan la contaminación del aire y han diseñado dispositivos, como, por ejemplo, los convertidores catalíticos, que la han reducido drásticamente, por lo menos en los países desarrollados. ●



# Química de la estratosfera

## La capa de ozono

En este capítulo se utilizan nociones de los siguientes temas de química general:

- Moles; unidades de concentración, incluyendo la fracción molar
- Ley de los gases ideales; presiones parciales
- Termoquímica:  $\Delta H$ ,  $\Delta H_f$ ; ley de Hess
- Cinética: leyes de velocidad; mecanismos de reacción, energía de activación, catálisis

### Introducción

La **capa de ozono** es una región de la atmósfera conocida como *la pantalla solar natural de la Tierra*, ya que filtra los rayos ultravioleta (UV) dañinos procedentes de la luz solar antes que alcancen la superficie de nuestro planeta y causen daño a los seres humanos y a otros organismos vivos. Cualquier reducción sustancial de este ozono podría amenazar la vida tal como la conocemos. En consecuencia, la aparición a mediados de los años ochenta del siglo pasado de un gran *agujero* en la capa de ozono sobre la Antártida ha representado una de las mayores crisis ambientales. Aunque se han tomado medidas para prevenir su extensión, el agujero continuará apareciendo cada primavera sobre el Polo Sur; uno de los mayores agujeros tuvo lugar en el año 2006. Así pues, es importante que comprendamos la química natural asociada al agujero de ozono, que es el sujeto del presente capítulo. Los procesos específicos que se dan en el agujero de ozono y la historia de la evolución de dicho agujero se discuten en el Capítulo 2.

Empezamos considerando cómo se expresan las concentraciones de los gases atmosféricos y describiendo la región de la atmósfera donde se concentra el ozono.



Una niña se aplica protector solar para proteger su piel de los rayos UV del Sol. [Fuente: Lowell George/CORBIS.]

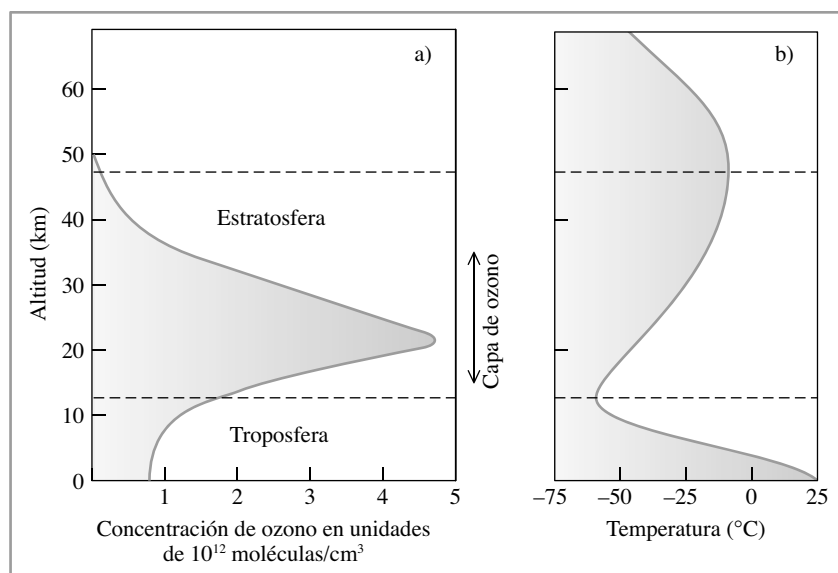
El nombre de los compuestos químicos importantes en el contexto del capítulo aparecen en **negrita**, junto con sus fórmulas cuando se introducen en el texto. Los compuestos menos importantes se marcan en  *cursiva*.

## 1.1 Regiones de la atmósfera

Los principales componentes de una atmósfera no contaminada (dejando aparte el vapor de agua, ubicuo y variable) son el **nitrógeno diatómico**,  $N_2$ , (alrededor del 78% de las moléculas); el **oxígeno diatómico**,  $O_2$  (un 21%); el *argón* (alrededor del 1%), y el **dióxido de carbono**,  $CO_2$  (presente en un 0,04%).

Esta mezcla de compuestos químicos no parece ser reactiva en la parte baja de la atmósfera, incluso a temperaturas e intensidades de la luz solar muy diferentes a las que son habituales en la superficie terrestre.

La ausencia observable de reactividad en la atmósfera es engañosa. En realidad, muchos procesos químicos importantes para el medio ambiente tienen lugar en el aire, tanto si este está limpio como si está contaminado. En este capítulo y el siguiente se van a analizar con detalle estas reacciones. En los Capítulos 3 y 4 se discuten las reacciones que tienen lugar en la *troposfera*, que es la zona de la atmósfera que se extiende desde la superficie terrestre hasta unos 15 km de altitud, y que contiene un 85% de la masa de la atmósfera. En este capítulo consideraremos los procesos que tienen lugar en la *estratosfera*, que es la zona de la atmósfera que se encuentra entre 15 y 50 km de altitud, aproximadamente, y que está por encima de la *troposfera*. Las reacciones químicas que deben considerarse son de vital importancia para la integridad de la capa de ozono, la cual se localiza en la mitad inferior de la estratosfera. En la Figura 1.1 se muestran las concentraciones de ozono y las temperaturas medias a altitudes superiores a 50 km en la atmósfera terrestre.



**FIGURA 1.1** Variación con la altitud de: a) la concentración de ozono (de las regiones de latitudes medias) y b) la temperatura del aire de diferentes zonas de la atmósfera.

La estratosfera se define como la zona que se encuentra entre las altitudes donde la tendencia de la temperatura es la inversa: la parte inferior de la estratosfera se localiza allí donde la temperatura deja de decrecer con la altura y empieza a aumentar, mientras que la parte alta de la estratosfera se encuentra a aquella altitud donde la temperatura deja de aumentar y empieza a disminuir. La altitud exacta a la que termina la troposfera y comienza la estratosfera varía con la estación del año y con la latitud.

## 1.2 Unidades de concentración ambiental para los gases atmosféricos

Habitualmente, se utilizan dos tipos de escalas de concentración para los gases que están presentes en el aire. En concentraciones *absolutas*, la escala más común es la de moléculas por centímetro cúbico de aire. En la Figura 1.1a se muestra la variación con la altitud de la concentración de ozono en la escala de moléculas por centímetro cúbico. Las concentraciones absolutas también se expresan a veces en función de la presión parcial del gas, en atmósferas o kilopascales o bars. De acuerdo con la **ley de los gases ideales** ( $PV = nRT$ ), la presión parcial es directamente proporcional a la concentración molar ( $n/V$ ), y por tanto a la concentración molecular por unidad de volumen, siempre y cuando se comparen diferentes gases o componentes de una mezcla a la misma temperatura. La unidad de concentración absoluta de **moles por litro**, que para los químicos es de uso tan familiar en las disoluciones líquidas, raramente se usa para los gases, ya que estos se encuentran muy diluidos.

Las concentraciones *relativas* se basan, habitualmente, en la escala de **fracción molar**, que es más familiar para los químicos (llamada por los físicos *relaciones o proporciones de mezcla*), y que también es una escala de fracción molar. Debido a que las concentraciones de muchos constituyentes son muy pequeñas, los científicos que estudian la atmósfera y el medio ambiente a menudo expresan la fracción molar como *partes por* \_\_\_\_\_. Así, una concentración de 100 moléculas de un gas como el dióxido de carbono dispersas en un millón ( $10^6$ ) de moléculas de aire se expresaría como *100 partes por millón* o *100 ppm*, en lugar de una fracción molar o molecular de 0,0001. De forma similar, *ppmm* y *ppb* se refieren a *partes por mil millones* ( $10^9$ ) y a *partes por billón* ( $10^{12}$ ), respectivamente<sup>1</sup>.

Es importante recalcar que, para gases, estas unidades de concentración relativa expresan el número de *moléculas* de un contaminante (el *soluto* según el lenguaje de los químicos) que están presentes en un millón, en mil millones o en un billón de *moléculas* de aire. Puesto que, según la ley de los gases ideales, el volumen de un gas es proporcional al número de moléculas que contiene, las escalas de *partes por* también representan el volumen que ocuparía un gas contaminante comparado con el correspondiente volumen de aire, si el contaminante se aislase y se comprimiera hasta que su presión se igualase a la del aire. Con el fin de subrayar que la escala de concentración se basa en moléculas o volúmenes y no en masas, algunas veces se incluye una *v* (que designa el volumen), escribiendo por ejemplo  $100 \text{ ppm}_v$  o  $100 \text{ ppm}_v$ .

<sup>1</sup> N. de los T. Los autores de la obra original utilizan la notación anglosajona, en la que ppb corresponde a  $10^9$  y ppt a  $10^{12}$ .

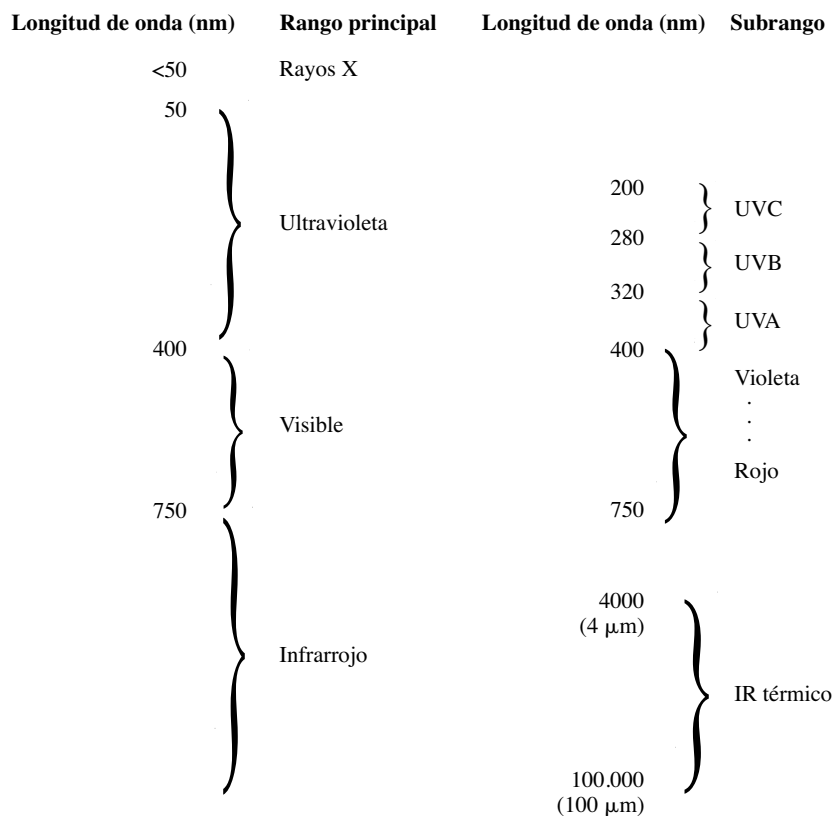
## Física, química y biología de la luz UV

Para comprender la importancia del ozono atmosférico, debemos tener en cuenta varios tipos de radiación que emite el Sol y considerar en particular cómo la luz UV es filtrada por los distintos gases en el aire. Esto nos conduce a considerar los efectos de la radiación UV sobre la salud humana y de forma cuantitativa cómo la energía de la radiación puede romper moléculas. Con estas consideraciones, podremos profundizar en los procesos naturales por los que se forma ozono y se destruye en el aire.

### 1.3 Absorción de la luz por las moléculas

La química de la disminución del ozono y de muchos otros procesos que tienen lugar en la estratosfera es impulsada por la energía asociada a la luz del Sol. Por esta razón, empezamos investigando la relación entre la absorción de la luz por las moléculas y la activación energética resultante de las moléculas, que les permite reaccionar químicamente.

Un objeto que percibimos de color negro absorbe luz de todas las longitudes de onda del espectro visible, que abarca desde 400 nm (luz violeta) hasta alrededor de 750 nm (luz roja); recuerde que un nanómetro (nm) son  $10^{-9}$  m. Las

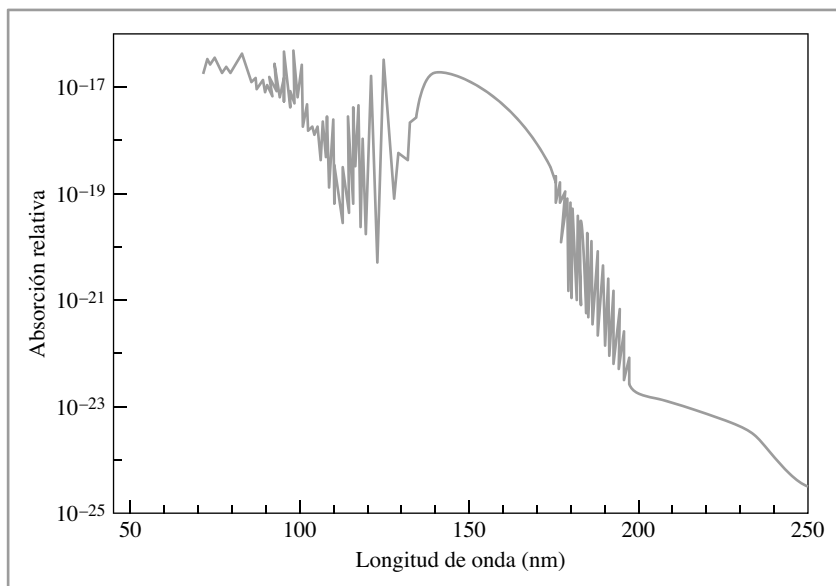


**FIGURA 1.2** Espectro electromagnético. Se muestran los rangos de mayor interés para el medio ambiente.

sustancias difieren enormemente en cuanto a su propensión a absorber luz de una longitud de onda determinada, debido a diferencias en los niveles energéticos de sus electrones. La molécula diatómica de oxígeno,  $O_2$ , no absorbe luz visible de forma significativa, pero sí que absorbe algunos tipos de luz ultravioleta (UV), que es la radiación electromagnética de longitudes de onda comprendidas entre unos 50 y 400 nm.

La zona más relevante para el medio ambiente del espectro electromagnético se ilustra en la Figura 1.2. Obsérvese que la región UV empieza en el límite violeta de la región visible, de ahí su nombre, *ultravioleta*. Más adelante, en este mismo capítulo, se analizará la división de la región UV en componentes. En el otro extremo del espectro, más allá de la parte roja de la región visible, está la luz **infrarroja** (IR), que adquirirá importancia cuando discutamos el efecto invernadero en el Capítulo 5.

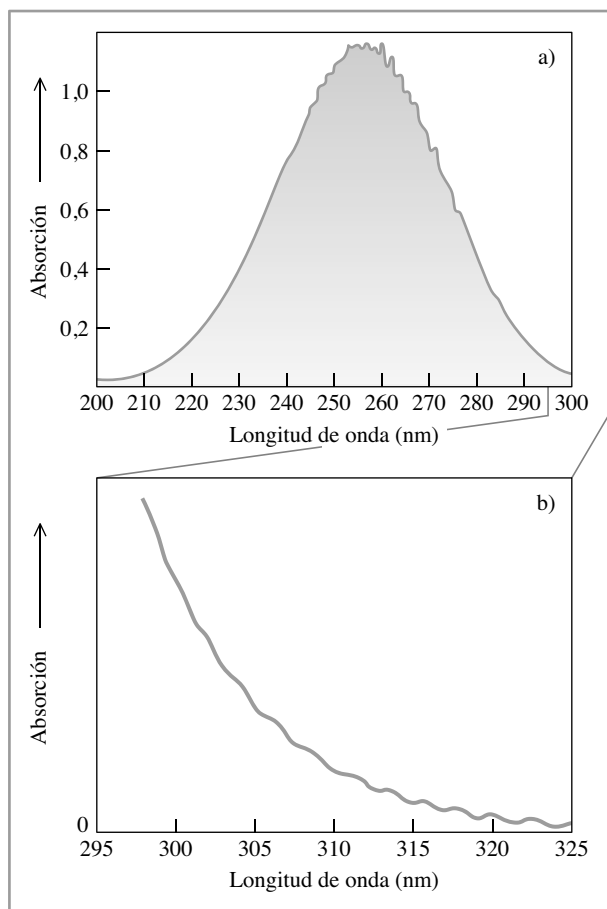
Un espectro de absorción como el que se ilustra en la Figura 1.3 es una representación gráfica que muestra la fracción de luz relativa que es absorbida por un tipo determinado de moléculas en función de la longitud de onda. En esta figura se muestra el comportamiento de las moléculas de  $O_2$  con respecto a la absorción de la luz en la región UV, entre 70 y 250 nm; más allá de 250 nm aún se percibe una absorción minúscula, pero que va decreciendo (no se muestra en la figura). Adviértase que la fracción de luz absorbida por el  $O_2$  (expresada en la Figura 1.3 en escala logarítmica) varía drásticamente con la longitud de onda. Este tipo de absorción selectiva se observa para todos los átomos y moléculas, si bien las regiones específicas de absorción fuerte y nula varían mucho, dependiendo de la estructura de la especie y de los niveles energéticos de sus electrones.



**FIGURA 1.3** Espectro de absorción del  $O_2$ . [Fuente: T. E. Graedel y P. J. Crutzen, *Atmospheric Change: An Earth System Perspective* (Nueva York: W. H. Freeman, 1993).]

## 1.4 Filtrado del componente UV de la luz solar por el O<sub>2</sub> y el O<sub>3</sub> atmosféricos

Como consecuencia de estas propiedades de absorción de la luz, el O<sub>2</sub> gas que se encuentra por encima de la estratosfera filtra la mayor parte de la fracción UV de la luz solar entre 120 y 220 nm; el resto de la luz de este rango es filtrado por el O<sub>2</sub> en la estratosfera. Afortunadamente para la vida en la superficie terrestre, la luz ultravioleta de longitudes de onda *menores* de 120 nm es filtrada en la estratosfera y por encima de ella por el O<sub>2</sub> y por otros constituyentes del aire como el N<sub>2</sub>. **Por tanto, no existe luz UV de longitudes de onda inferior a 220 nm que alcance la superficie de la Tierra.** Esta pantalla nos protege la piel y los ojos y, de hecho, protege a todas las formas de vida del daño que produce esta parte de la luz solar incidente.



**FIGURA 1.4** Espectro de absorción del O<sub>3</sub>: a) de 200 a 300 nm y b) de 295 a 325 nm. Nótese que se utilizan diferentes escalas para indicar la absorción en los dos casos. [Fuentes: a) A partir de M. J. McEwan y L. F. Phillips, *Chemistry of the Atmosphere* (Londres: Edward Arnold, 1975) y b) A partir de J. B. Kerr y C. T. McElroy, *Science* 262: 1032-1034. Copyright 1993 por la AAAS.]

El oxígeno diatómico también filtra, aunque no toda, la luz UV en el rango 220-240 nm. Mejor dicho, la luz ultravioleta solar en el rango 220-320 nm es filtrada principalmente por moléculas de **ozono**, O<sub>3</sub>, que están diseminadas por toda la estratosfera media y baja. El espectro de absorción del ozono en este rango de longitudes de onda se muestra en la Figura 1.4. Debido a que la constitución molecular del ozono, y por tanto su configuración de niveles energéticos, es distinta de la del oxígeno diatómico, sus características de absorción de la luz también son bastante diferentes.

El ozono, ayudado en parte por el O<sub>2</sub> en el rango de longitudes de onda más cortas, filtra toda la luz ultravioleta del Sol en el rango 220-290 nm, que se solapa con la región 200-280 nm, conocida como UVC (véase Figura 1.2). Sin embargo, el ozono puede absorber una fracción de la luz UV solar en el rango 290-320 nm, puesto que, como se infiere de la observación de la parte inferior de la Figura 1.4b, su capacidad inherente de absorber luz a estas longitudes de onda es bastante limitada. La cantidad de luz restante de estas longitudes de onda, el 10-30% dependiendo de la latitud, atraviesa la atmósfera y llega a la superficie de la Tierra. En consecuencia, el ozono no es del todo eficaz para protegernos de la luz en la región UVB, definida como la que está comprendida entre 280 y 320 nm. Puesto que en esta región la absorción por el ozono disminuye con la longitud de onda de forma prácticamente exponencial (véase Figura 1.4b), la fracción de luz UVB que alcanza la troposfera aumenta con la longitud de onda.

Debido a que ni el ozono ni ningún otro constituyente de la atmósfera limpia absorbe significativamente en el rango del UVA, es decir, 320-400 nm, la mayor parte de esta, que es el tipo de luz ultravioleta menos dañina biológicamente, penetra hasta la superficie de la Tierra.

### 1.5 Efectos perjudiciales de la luz UV sobre la piel humana

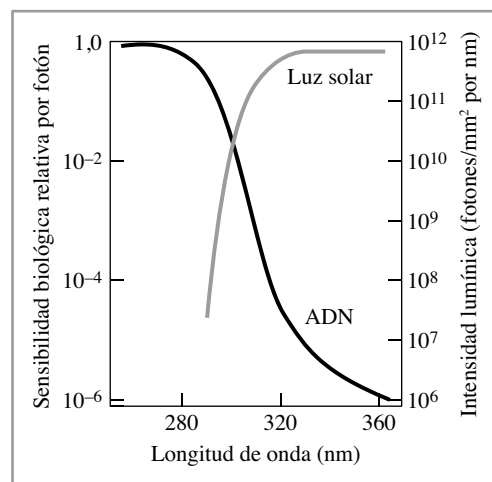
La reducción de la concentración de ozono estratosférico permite la llegada de más luz UVB a la superficie de la Tierra. Se prevé que una disminución de un 1% del ozono atmosférico da lugar a un aumento de un 2% en la intensidad UVB a nivel del suelo. Este aumento de la luz UVB es la principal preocupación ambiental relativa a la disminución del ozono, puesto que tiene consecuencias perjudiciales para distintos organismos vivos, incluida la especie humana. La exposición a la luz UVB causa el bronceado de piel y quemaduras; una sobreexposición puede originar cáncer de piel, que es el cáncer que se da con más frecuencia. El aumento de la cantidad de UVB puede afectar también negativamente al sistema inmunitario del hombre y al crecimiento de algunas plantas y animales.

La mayor parte de los efectos biológicos de la luz solar se deben a que la luz UVB puede ser absorbida por las moléculas de ADN, las cuales dan lugar a reacciones perjudiciales. Comparando la variación de la longitud de onda de la luz UVB de distintas intensidades que llega a la superficie terrestre con las características de absorción del ADN, tal como muestra la Figura 1.5, puede concluirse que los mayores efectos nocivos de la absorción de la luz se dan alrededor de 300 nm. De hecho, en personas de piel blanca, esta muestra una máxima absorción UV de la luz solar a unos 300 nm.

La mayor parte de los cánceres de piel en las personas son debidos al exceso de exposición a la fracción UVB de la luz solar, de tal manera que es de esperar que cualquier disminución de ozono origine en último término un aumento en la incidencia de esta enfermedad. Afortunadamente, la mayor parte de los cánceres de piel no corresponden al **melanoma maligno** (25% de mortalidad), sino a otro tipo de cáncer que se extiende por la piel más lentamente y que puede tratarse, y que afecta aproximadamente a uno de cada cuatro estadounidenses y a tres de cada cuatro australianos en algún momento de su vida. La velocidad de incidencia del melanoma canceroso de piel se relaciona exponencialmente con la exposición al UV.

La incidencia de la forma *maligna* del cáncer de piel, que afecta a uno de cada cien estadounidenses, se piensa que está relacionada con períodos cortos de muy alta exposición UV y que es mayor en edades tempranas, en las que la exposición puede restar a las células de la piel capacidad para hacer frente a las altas concentraciones de las moléculas muy reactivas que se forman por la incidencia de la luz. Son especialmente susceptibles las personas de piel sensible, de tez blanca, rubias y pecosas, cuya piel se quema fácilmente y que tengan lunares de formas y colores irregulares. En consecuencia, la velocidad de incidencia más

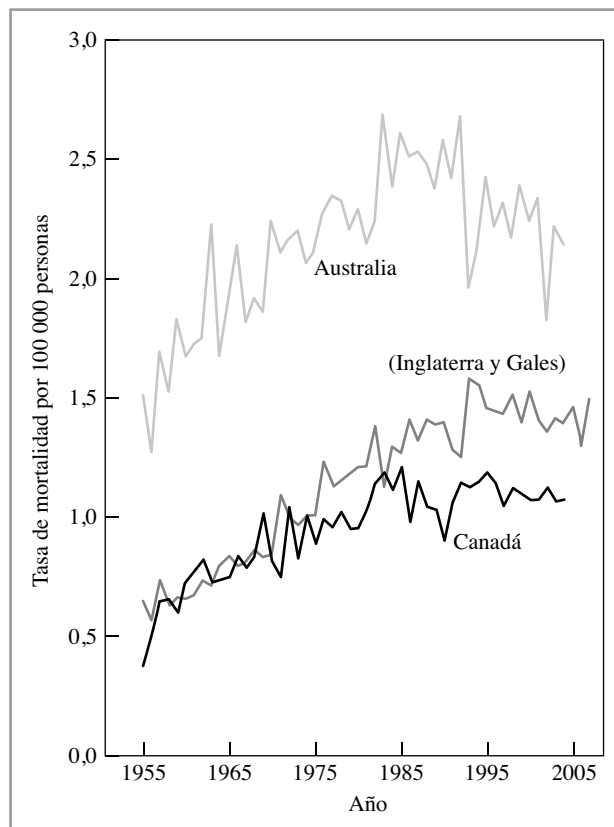
El dióxido de nitrógeno gas absorbe luz UVA, pero como está presente a muy baja concentración en el aire no contaminado, su absorción neta de este tipo de luz es muy baja.



**FIGURA 1.5** Espectro de absorción del ADN e intensidad de la luz solar a nivel del suelo respecto a la longitud de onda. El grado de absorción de la luz por el ADN refleja su sensibilidad biológica a la longitud de onda dada. [Fuente: Adaptado de R. B. Setlow, *Proceedings of the National Academy of Science USA* 71 (1974): 3363–3366.]

alta del melanoma maligno se da en los Estados Unidos, el Canadá, Sudáfrica, Australia y Nueva Zelanda, el Reino Unido y los países de Europa occidental, incluyendo Escandinavia.

La incidencia del melanoma maligno también se relaciona con la latitud. Las personas de piel blanca que viven en lugares de clima soleado, como Florida o Texas, presentan el doble de probabilidad de morir de esta enfermedad que aquellas que habitan en estados más norteros. Como muestra la Figura 1.6, las mujeres australianas presentan una tasa de mortalidad por melanoma maligno que es el doble de la que presentan las que viven en el Reino Unido y el Canadá, aunque los drásticos aumentos observados a partir de los años cincuenta del siglo pasado parece que hayan remitido e incluso que haya una cierta disminución, por lo menos en Australia. (Las velocidades de incidencia para los hombres son incluso mayores y también muestran un incremento temporal.) Curiosamente, ¡las personas que trabajan en ambientes interiores –que se exponen al Sol de forma intermitente– son más susceptibles que las de piel más curtida que trabajan en el exterior! El período de desfase entre la primera exposición y la aparición del melanoma es de quince a veinticinco años. Si el melanoma maligno no se trata a tiempo, puede extenderse a otros órganos, como el hígado y el cerebro, a través del flujo sanguíneo.



**FIGURA 1.6** Tasas de mortalidad debidas al melanoma de piel en mujeres (de todas las edades). [Fuente: International Agency for Research on Cancer.]

**ACTIVIDAD**

Utilice el *software* de la base de datos de la Organización Mundial de la Salud (<http://www-dep.iarc.fr/WHOdb/WHOdb.htm>) y elabore gráficos correspondientes a su país y a otros que puedan interesarle, que comparen las tendencias temporales de la tasa de mortalidad respecto al melanoma maligno. ¿Son mayores las tasas de mortalidad en hombres que en mujeres en todos los casos que ha investigado? ¿Aumenta o disminuye la mortalidad con el tiempo? Resuma sus observaciones en un informe de una página o en algunas diapositivas de PowerPoint.

## 1.6 Protectores solares

El término *espectro completo* se utiliza a veces para designar los protectores solares que bloquean tanto la radiación UVA como la UVB. El uso de protectores solares que protegen de la luz UVB, pero no de la UVA, puede dar lugar a un aumento del melanoma canceroso de piel, puesto que el protector solar utilizado permite a las personas exponer su piel a la luz solar durante períodos largos de tiempo sin quemarse. Las sustancias utilizadas en las cremas solares son o bien partículas que reflejan o dispersan la luz solar (como, por ejemplo, óxido de zinc o dióxido de titanio), o bien compuestos orgánicos complejos que absorben el componente UV de la luz antes que este alcance la piel. Los protectores solares fueron uno de los primeros productos en utilizar *nanopartículas*. Estas son pequeñas partículas de un tamaño de entre algunas decenas a pocos centenares de nanómetros ( $10^{-9}$  m). Debido a que dichas partículas son tan pequeñas y no absorben ni reflejan la luz visible, estas cremas solares parecen transparentes. Una desventaja potencial de algunos ingredientes de los protectores solares es que, si absorben algo de luz solar en lugar de reflejarla completamente, generan ciertas especies de oxígeno reactivo, como, por ejemplo, el OH. En este sentido, las partículas de dióxido de titanio utilizado en las cremas solares están recubiertas o pintadas con materiales que evitan estos procesos.

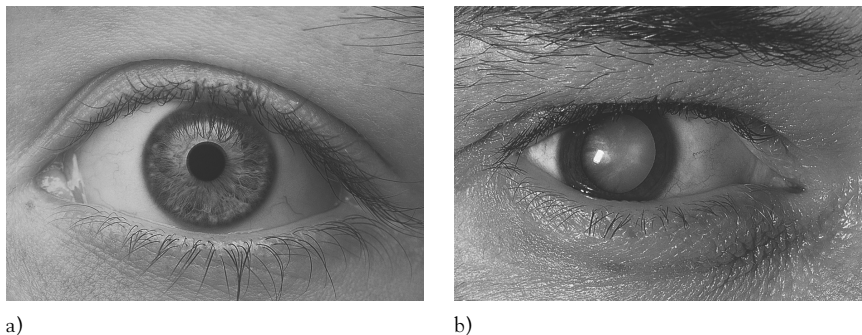
Se han eliminado del mercado aquellos compuestos propuestos como potenciales protectores solares que al absorber la luz solar dan lugar a reacciones químicas irreversibles, ya que pueden reducir la eficacia de su aplicación, y también debido a que los productos de reacción pueden ser tóxicos en contacto con la piel. Asimismo, el compuesto APAB (ácido *p*-aminobenzoico) que es un componente que se ha usado habitualmente en los protectores solares, ya no se utiliza debido a las pruebas de que puede causar cáncer.

El FPS (Factor de Protección Solar) mide el factor multiplicativo por el cual una persona puede permanecer expuesta al Sol sin quemarse. Así, un FPS de 15 significa que la persona puede estar bajo el Sol quince veces más tiempo que sin la protección. Sin embargo, para tener esta protección la crema solar debe aplicarse varias veces, cada pocas horas. El sistema FPS mide la eficacia del protector solar contra la radiación UVB. Hay una escala nueva, que todavía no se ha aplicado plenamente, que mide la eficacia del protector contra la luz UVA utilizando una escala a base de estrellas: cuatro estrellas corresponden a la protección más alta (que da al menos un 80% de protección contra la luz UVB); tres estrellas, a una protección alta; dos estrellas, a una protección media; una estrella, a una protección baja, y ninguna estrella, a la ausencia de protección.

A causa del elevado período de desfase entre la exposición a la radiación UV y la subsiguiente manifestación del cáncer de piel no maligno (de treinta a cuarenta años), es improbable que los efectos del agotamiento del ozono comiencen a ser ya perceptibles. El aumento del cáncer de piel que ha tenido lugar en muchas regiones del mundo –y que todavía se da, especialmente entre jóvenes adultos– es probablemente debido al importante aumento, en las últimas décadas, del tiempo que las personas pasan en ambientes exteriores, expuestos al Sol. Por ejemplo, la incidencia del cáncer de piel entre los residentes en Queensland (Australia), la mayoría de los cuales son de piel clara, se incrementó a hasta alrededor de un 75% de la población, a medida que los cambios en el estilo de vida hacían aumentar su exposición a la luz solar, años antes que empezase la reducción del ozono. Como consecuencia de la experiencia adquirida con respecto al cáncer de piel, Australia se ha erigido en líder mundial en cuanto a la concienciación sobre la necesidad de protegerse de la radiación ultravioleta.

### 1.7 Otros efectos ambientales de la luz UV

Además de con el cáncer de piel, la exposición al UV se ha relacionado con otros efectos sobre la salud humana. La parte frontal del ojo es una zona de nuestra anatomía en la que la luz ultravioleta encuentra una entrada al interior del organismo. Sin embargo, la córnea y el cristalino filtran alrededor del 99% del rango UV de la luz incidente antes que esta alcance la retina. Con el paso del tiempo, la luz UVB absorbida por la córnea y el cristalino produce moléculas muy reactivas, llamadas *radicales libres*, que atacan a las moléculas estructurales y pueden hacer que se formen cataratas, que representan una pérdida de transparencia del cristalino del ojo y, en consecuencia, originan una pérdida del color en la visión y, finalmente, la ceguera. Hay pruebas que indican que un aumento en los niveles de radiación UVB da lugar a un incremento de la incidencia de las cataratas, en particular entre las personas que no son ancianas (véase Figura 1.7). También se ha relacionado el aumento de la degeneración macular (muerte gradual de las células en la parte central de la retina) con la exposición a la luz UV. Así mismo, la exposición UVB puede originar una depresión del sistema inmunitario y es probable que haga aumentar la incidencia de enfermedades infecciosas, si bien este punto no ha sido del todo corroborado científicamente.



**FIGURA 1.7** a) Ojo humano normal y b) ojo humano con cataratas.

[Fuentes: a) Martin Dohrn/Photo Researchers y b) Sue Ford/Photo Researchers.]

No obstante, la luz solar tiene algunos efectos positivos sobre la salud humana. La *vitamina D* es un agente anticanceroso que se sintetiza a partir de precursores químicos, por medio de la absorción de la luz UV por la piel. Una insuficiencia de vitamina D puede reducir la velocidad de crecimiento de los huesos y su regeneración, ya que esta vitamina es requerida para la utilización del calcio por el organismo. En consecuencia, la insuficiencia de vitamina D provoca raquitismo en los niños y un aumento de la fragilidad ósea en las personas de mediana edad y de edad avanzada. Por otra parte, se ha observado que los niveles bajos de vitamina D hacen aumentar el riesgo de contraer cáncer colorrectal y de páncreas. La intensidad de la luz solar es tan baja durante los meses de invierno en las latitudes altas y medias (es decir, en la mayor parte del Canadá, los Estados Unidos y el norte de Europa) que el organismo humano no puede sintetizar suficiente vitamina D.

En un estudio realizado en el 2007 sobre la población canadiense, se encontró que un elevado porcentaje de las personas que no son de raza blanca, es decir, que tienen suficiente melanina en la piel como para quedar protegidas de la absorción UV, presentaban niveles insuficientes de vitamina D en la sangre, igual que sucede con la tercera parte de las personas de origen europeo. Se ha especulado sobre si algunos de los casos de incidencia elevada de cáncer en los países del Norte comparada con la de los países del Sur son consecuencia de la deficiencia de vitamina D y no de la contaminación.

Los seres humanos no son los únicos organismos afectados por la luz ultravioleta. Se cree que el aumento de la exposición UVB puede interferir en la eficacia de la fotosíntesis, y que la respuesta de las plantas es la producción de menos hojas, semillas y frutos. Todos los organismos que habitan en los cinco primeros metros de la superficie de las masas de agua cristalina pueden experimentar un aumento de la exposición UVB a causa de la disminución del ozono, con lo que pueden estar en riesgo. Se teme que la producción de plantas microscópicas cerca de la superficie del agua marina (fitoplancton) peligra debido al aumento de la incidencia de radiación UVB; esto podría afectar a la cadena trófica marina que tiene como base el fitoplancton. Determinados experimentos indican que existe una interrelación compleja entre la producción de biomasa y la intensidad de la radiación UVB, ya que esta última propiedad también afecta a la supervivencia de los insectos que se alimentan de las plantas.

Las preguntas de repaso de la 1 a la 4 del final del capítulo corresponden al material incluido hasta este punto.

## La química de la estratosfera: la capa de ozono

### 1.8 Variación de la energía de la luz con la longitud de onda

Albert Einstein fue el primero en observar que la luz, además de considerarse como un fenómeno ondulatorio, posee propiedades de partícula, en el sentido de que puede ser absorbida (o emitida) por la materia solo en cantidades discretas, actualmente llamadas fotones. La energía  $E$  de cada fotón se relaciona con la frecuencia  $\nu$  y la longitud de onda  $\lambda$  de la luz a partir de las fórmulas

$$E = h\nu \quad \text{o} \quad E = hc/\lambda \quad \text{ya que} \quad \lambda\nu = c$$

En estas igualdades,  $h$  es la constante de Planck ( $6,626218 \times 10^{-34}$  J s) y  $c$  es la velocidad de la luz ( $2,997925 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>). A partir de la ecuación, se deduce

En términos de energía  
fotónica, UVC > UVB > UVA  
> visible > infrarrojo.

que cuanto más corta sea la longitud de onda de la luz, mayor es la energía que se transfiere a la materia cuando la luz es absorbida. La luz ultravioleta tiene un contenido alto de energía, la luz visible es intermedia y la luz infrarroja es de baja energía. Además, la luz UVC es de mayor energía que la UVB, la cual a su vez es más energética que la UVA.

Por convenio, el producto  $hc$  de la ecuación anterior puede evaluarse en la escala molar; se obtiene así una fórmula simple que relaciona la energía absorbida por un mol de materia cuando cada molécula absorbe un fotón de luz de una determinada longitud de onda. Si esta última se expresa en nanómetros, el valor de  $hc$  es de  $119\,627\text{ kJ mol}^{-1}$ , de tal manera que la ecuación se transforma en

$$E = 119\,627/\lambda$$

donde  $E$  se expresa en  $\text{kJ mol}^{-1}$  siempre que  $\lambda$  se exprese en nm.

Las energías fotónicas de la luz en las regiones UV y visible son del mismo orden de magnitud que los cambios de entalpía (calor),  $\Delta H^\circ$ , de las reacciones químicas, incluidas aquellas en las que se originan átomos a partir de la disociación de moléculas. Por ejemplo, la disociación de oxígeno molecular en sus formas monoatómicas requiere un cambio de entalpía de  $498,4\text{ kJ mol}^{-1}$ :



En general, podemos calcular los cambios de entalpía de una reacción recordando, de los cursos de química general, que para cualquier reacción  $\Delta H^\circ$  es igual a la suma de las entalpías de formación,  $\Delta H_f^\circ$ , de los productos menos las de los reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

En el caso de la reacción anterior,

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (\text{O}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

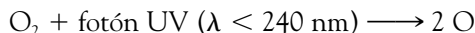
A partir de las tablas de datos, encontramos que  $\Delta H_f^\circ (\text{O}, \text{g}) = +249,2\text{ kJ mol}^{-1}$ , y sabemos que  $\Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0$ , ya que  $\text{O}_2$  gas es la forma estable del elemento. Sustituyendo,

$$\Delta H^\circ = 2 \times 249,2 - 0 = 498,4$$

En una buena aproximación, para una reacción de disociación,  $\Delta H^\circ$  puede considerarse que es igual a la energía requerida para llevar a cabo la reacción. Puesto que toda la energía debe ser suministrada por un fotón por molécula (véase más abajo), la correspondiente longitud de onda de la luz es

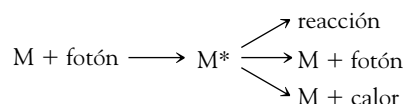
$$\lambda = 119\,627\text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm} / 498,4\text{ kJ mol}^{-1} = 240\text{ nm}$$

En consecuencia, cualquier molécula de  $\text{O}_2$  que absorba un fotón de luz de longitud de onda de 241 nm o menor tiene suficiente exceso de energía para disociarse.

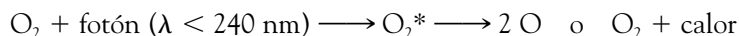
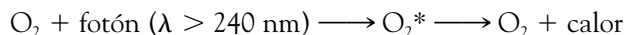


Las reacciones que se inician gracias a la energía suministrada por la luz se denominan **reacciones fotoquímicas**. Se dice que la molécula de oxígeno en la reacción anterior se ha *disociado* o *descompuesto fotoquímicamente*, o bien que ha sufrido una *fotólisis*.

Los átomos y moléculas que absorben luz (en la región visible o ultravioleta) sufren inmediatamente cambios en la organización de sus electrones. Se dice que existen temporalmente en un **estado electrónico excitado**, y para marcar dicho estado, en las fórmulas se coloca un asterisco como superíndice (\*). Sin embargo, los átomos y moléculas generalmente no permanecen en el estado excitado y, por tanto, no retienen el exceso de energía proporcionado por el fotón durante mucho tiempo. En una fracción de segundo, las moléculas deben utilizar la energía para reaccionar fotoquímicamente o retornar a su **estado fundamental**, la distribución de electrones de menor energía (más estable). Los electrones vuelven rápidamente al estado fundamental emitiendo un fotón o bien convirtiendo el exceso de energía en calor, el cual se distribuye entre los átomos o moléculas libres vecinas como resultado de colisiones; es decir, las moléculas deben *usar el calor* o bien *perderlo*.



En consecuencia, las moléculas normalmente no pueden acumular la energía suministrada por varios fotones hasta que no reciben la suficiente para reaccionar; el exceso de energía requerido para llevar a cabo la reacción usualmente proviene de un solo fotón. Por tanto, la radiación de 240 nm o de menor longitud de onda origina la disociación de las moléculas de  $O_2$ , pero la luz de longitud de onda mayor no tiene suficiente energía como para promover la reacción, si bien ciertas longitudes de onda de este tipo de radiación pueden ser absorbidas por la molécula de oxígeno (véase Figura 1.3). Para la molécula de  $O_2$ , la energía de un fotón de longitud de onda mayor de 240 nm, si es absorbida, puede promover temporalmente la molécula a un estado excitado, pero la energía se invierte rápidamente en moverse o en el movimiento de las moléculas vecinas.



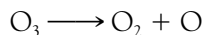
### PROBLEMA 1.1

¿Cuál es la energía, en kilojulios por mol, asociada a los fotones que tienen las siguientes longitudes de onda? ¿Cuál es el significado de cada una de estas longitudes de onda? [Ayuda: véase Figura 1.2.]

- (a) 280 nm      (b) 400 nm      (c) 750 nm      (d) 4000 nm      ●

### PROBLEMA 1.2

La  $\Delta H^\circ$  de la descomposición del ozono en  $O_2$  y oxígeno atómico es de  $+105 \text{ kJ mol}^{-1}$ :



¿Cuál es la longitud de onda más larga de la luz que podría disociar ozono de acuerdo con esta reacción? En referencia a la Figura 1.2, diga a qué región de la luz (UV, visible o infrarroja) pertenece dicha longitud de onda. ●

### PROBLEMA 1.3

Utilizando la entalpía de formación dada más abajo, calcule la longitud de onda máxima a la que puede disociarse el  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}$  y oxígeno atómico. Vuelva a calcular la longitud de onda si la reacción da lugar a la disociación completa a átomos libres, es decir,  $\text{N} + 2\text{O}$ . ¿Está disponible en la luz solar luz de estas longitudes de onda?

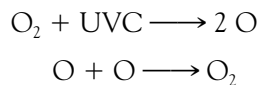
Valores de  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\text{NO}_2$ : +33,2;  $\text{NO}$ : +90,2;  $\text{N}$ : +472,7;  $\text{O}$ : +249,2 ●

Por supuesto, para que un fotón suficientemente energético suministre la energía para impulsar una reacción, primero debe ser absorbido por la molécula. Como puede inferirse de los espectros de absorción del  $\text{O}_2$  y del  $\text{O}_3$  (Figuras 1.3 y 1.4), hay muchas regiones de longitudes de onda en las que las moléculas simplemente no absorben cantidades significativas de luz. Así, por ejemplo, debido a que las moléculas de ozono no absorben luz visible cerca de los 400 nm, la brillante luz de esta longitud de onda que incide sobre ellas no dará lugar a su descomposición, incluso aunque los fotones de 400 nm lleven suficiente energía para disociarlas dando átomos y moléculas de oxígeno (véase Problema 1.2). Es más, tal como se ha discutido antes, precisamente aunque las moléculas de una sustancia absorban fotones de una cierta longitud de onda, y aunque estos fotones sean suficientemente energéticos para impulsar una reacción, no significa que esta tenga lugar necesariamente; la energía del fotón puede ser desviada por la molécula hacia otros procesos conducidos por el estado excitado. En consecuencia, la disponibilidad de luz con fotones lo bastante energéticos es una condición necesaria pero no suficiente para que tenga lugar la reacción con cualquier molécula dada.

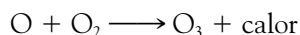
## 1.9 Creación de ozono en la estratosfera

En este apartado y en el siguiente se analizan los procesos de formación y destrucción de ozono en la estratosfera. Como se verá, la reacción de formación genera suficiente calor para determinar la temperatura en esta región de la atmósfera.

Muy por encima de la estratosfera, el aire es muy ligero y la concentración de moléculas es tan baja que la mayor parte del oxígeno está en forma atómica, y se ha formado por disociación de las moléculas de  $\text{O}_2$  a partir de los fotones UVC de la luz solar. Finalmente, la colisión de átomos de oxígeno entre sí conduce de nuevo a la formación de moléculas de  $\text{O}_2$ , las cuales otra vez se disocian fotoquímicamente al absorber más luz solar.



En la misma estratosfera, la intensidad de la luz UVC es mucho menor, ya que gran parte de esta luz es filtrada por el oxígeno diatómico que se encuentra por encima, y puesto que el aire es más denso del que se encuentra más arriba, la concentración de oxígeno molecular en la estratosfera es mucho mayor. Por esta combinación de razones, **la mayor parte del oxígeno estratosférico está como  $O_2$  en lugar de como oxígeno atómico.** Puesto que la concentración de oxígeno atómico es relativamente grande y la concentración de átomos de oxígeno muy pequeña, el destino más probable de los átomos de oxígeno estratosférico creados por la descomposición química de  $O_2$  *no* es su colisión mutua y la formación de moléculas de  $O_2$ . En lugar de ello, es más probable que a estas altitudes los átomos de oxígeno choquen y reaccionen con moléculas intactas de oxígeno no disociadas, lo cual da lugar a la producción de ozono:

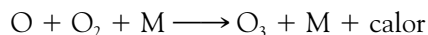


En efecto, **esta reacción es la fuente de todo el ozono estratosférico.** Durante el día, el ozono se forma constantemente mediante este proceso, cuya velocidad depende de la cantidad de luz UV y por consiguiente de la concentración de átomos y moléculas de oxígeno a una determinada altitud.

En la parte inferior de la estratosfera, la abundancia de  $O_2$  es mayor que en la superior, debido a que la densidad aumenta progresivamente mientras nos vamos aproximando a la superficie. Sin embargo, se disocia relativamente poco oxígeno a este nivel y, por tanto, se forma poco ozono, ya que prácticamente toda la luz UV solar de alta energía ha sido filtrada antes de llegar a esta altitud. Por esa razón, **la capa de ozono no se extiende demasiado por debajo de la estratosfera.** De hecho, el ozono presente en la zona baja de la estratosfera se forma, preponderantemente, a altitudes más elevadas y es transportado a altitudes más bajas.

En contraste, en la parte superior de la estratosfera, la intensidad UVC es mayor, pero el aire es más ligero y, por tanto, se produce relativamente poco ozono, ya que los átomos de oxígeno chocan y reaccionan entre ellos, antes que con las pocas moléculas de  $O_2$  que están intactas. En consecuencia, la densidad del ozono alcanza un máximo allí donde es mayor el producto de la intensidad UVC y la concentración de  $O_2$ . Esta máxima densidad de ozono tiene lugar a una altitud más baja (de alrededor de 25 km sobre las áreas tropicales, 21 km sobre las latitudes medias y 18 km sobre las regiones subárticas), ya que buena parte del ozono es transportado hacia abajo después de su producción. Colectivamente, la mayor parte del ozono se localiza en la región a entre 15 y 35 km de altitud, es decir, en la zona baja y media de la estratosfera, conocida como **capa de ozono** (véase Figura 1.1a).

Para disipar la energía calorífica generada en la colisión entre los átomos de oxígeno y el  $O_2$  que produce ozono, se precisa una tercera molécula, que designaremos como M, por ejemplo el  $N_2$  o  $H_2O$ , o incluso otra molécula de  $O_2$ . Por tanto, la reacción anterior se escribe más correctamente como



La liberación de calor a partir de esta reacción hace que la temperatura de la estratosfera sea mayor que la del aire situado por debajo o por encima de esta capa, tal como se indica en la Figura 1.1b. Adviértase al observar la Figura 1.1b que, en la estratosfera, el aire a una altitud dada es más frío que el aire que se encuentra

por encima de él. El nombre general que designa este fenómeno es el de **inversión de temperatura**. Gracias a que el aire frío es más denso que el caliente (ley de los gases ideales), no puede elevarse espontáneamente a causa de la fuerza de la gravedad; en consecuencia, la mezcla vertical del aire en la estratosfera es un proceso muy lento comparado con el correspondiente a la troposfera. Por tanto, el aire en esta región está *estratificado*, de ahí el nombre de *estratosfera*.

A diferencia de la estratosfera, en la troposfera hay una amplia mezcla vertical de aire. El Sol calienta la superficie terrestre, y por tanto el aire que está en contacto con ella también se calienta mucho más que el que se encuentra algunos kilómetros más arriba. Por esta razón, la temperatura del aire disminuye al aumentar la altitud en la troposfera; la velocidad de disminución de la temperatura con la altura se denomina *gradiente vertical de temperatura*. El aire caliente, menos denso, asciende desde la superficie dando lugar a un intercambio vertical de aire en la troposfera.

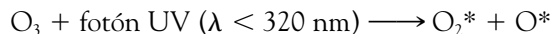
#### PROBLEMA 1.4

Sabiendo que la concentración total de moléculas de aire disminuye al aumentar la altitud, ¿podría esperarse que la concentración relativa de ozono, en la escala de ppm, alcance su valor máximo a mayor, a menor o bien a la misma altitud que el máximo de la concentración absoluta del gas? ●

### 1.10 Destrucción del ozono estratosférico

Los resultados obtenidos en el Problema 1.2 muestran que los fotones de luz en el espectro visible e incluso en partes del infrarrojo de la luz solar poseen suficiente energía para obtener un átomo de oxígeno de una molécula de  $O_3$ . Sin embargo, estos fotones no son absorbidos por las moléculas de ozono de forma eficaz y por tanto su disociación propiciada por esta luz no es muy importante, excepto en la zona baja de la estratosfera, donde penetra poca radiación UV.

Como hemos visto anteriormente, el ozono absorbe luz UV de longitudes de onda menores de 320 nm de forma eficaz, y el estado excitado generado evoluciona de acuerdo con una reacción de disociación. Por tanto, la absorción de un fotón UVC o UVB por una molécula de ozono en la estratosfera da lugar a la descomposición de dicha molécula. Esta reacción fotoquímica da cuenta de la mayor parte de la destrucción del ozono en esta región de la atmósfera.

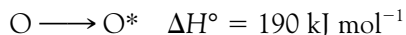


Los átomos de oxígeno producidos en la reacción del ozono con luz UV tienen una configuración electrónica que difiere de la que tienen en el estado energético más bajo, lo que significa que se encuentran en un estado electrónicamente excitado; las moléculas de oxígeno producidas en la reacción también se encuentran en un estado excitado.

#### PROBLEMA 1.5

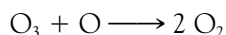
En referencia a la información incluida en el Problema 1.2, calcule la mayor longitud de onda de luz que descompone ozono en  $O^*$  y  $O_2^*$ , teniendo en cuenta los siguientes datos termoquímicos:

.....  
Esta es una reacción de  
destrucción de ozono.  
.....



[Ayuda: Expresé la reacción global de descomposición de  $\text{O}_3$  como suma de reacciones más simples para las que los valores de  $\Delta H^\circ$  estén disponibles, y combine sus valores de  $\Delta H^\circ$  de acuerdo con la ley de Hess. Esta ley afirma que  $\Delta H^\circ$  de una reacción global es igual a la suma de los valores de  $\Delta H^\circ$  de reacciones más simples cuya suma coincide con la reacción global.] ●

La mayor parte de los átomos de oxígeno producidos en la estratosfera por medio de la descomposición fotoquímica del ozono o de  $\text{O}_2$  reaccionan después con moléculas intactas de  $\text{O}_2$  para volver a formar ozono. Sin embargo, algunos átomos de oxígeno reaccionan con moléculas intactas de ozono para destruirlas por conversión a  $\text{O}_2$ :



El átomo de oxígeno que no se ha unido extrae un átomo de oxígeno de la molécula de ozono. Esta reacción es inherentemente eficaz ya que, aunque es exotérmica, su energía de activación es de  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$ , que es suficientemente alta como para que pueda ser superada por las reacciones atmosféricas. En consecuencia, tienen lugar pocas colisiones con suficiente energía entre el  $\text{O}_3$  y el  $\text{O}$  que den como resultado la reacción.

Los procesos de producción y destrucción de ozono que se han analizado anteriormente constituyen el **mecanismo (o ciclo) de Chapman**, que se muestra en la Figura 1.8. Recuerde que esta serie de etapas simples de reacción que nos dice de qué manera tiene lugar a nivel molecular un proceso global como la producción y la destrucción de ozono se denomina **mecanismo de reacción**.

En resumen, el ozono en la estratosfera se forma, se descompone y se restituye constantemente durante las horas del día, mediante una serie de reacciones que suceden de forma simultánea, si bien a muy diferentes velocidades dependiendo de la altitud. El ozono se produce en la estratosfera debido a que existe la fracción adecuada de UVC de la luz solar para disociar algunas moléculas de  $\text{O}_2$  y producir átomos de oxígeno, la mayor parte de los cuales chocan con otras moléculas de  $\text{O}_2$  y forman ozono. El ozono gas filtra las fracciones UVB y UVC de la luz solar, pero es destruido temporalmente por este proceso o por reacción con los átomos de oxígeno. La vida media de una molécula de ozono a una altitud de 30 km es de alrededor de media hora, mientras que en la estratosfera baja es de varios meses.

El ozono no se forma por debajo de la estratosfera debido a la falta de luz UVC requerida para producir los átomos de oxígeno necesarios para formar  $\text{O}_3$ , ya que esta fracción de la luz solar ya ha sido absorbida por el  $\text{O}_2$  y por el  $\text{O}_3$  en la estratosfera. Por encima de la estratosfera, predominan los átomos de oxígeno y suelen chocar con otros átomos de oxígeno para volver a formar finalmente moléculas de  $\text{O}_2$ .

.....  
Esta es la segunda reacción de  
destrucción de ozono.  
.....

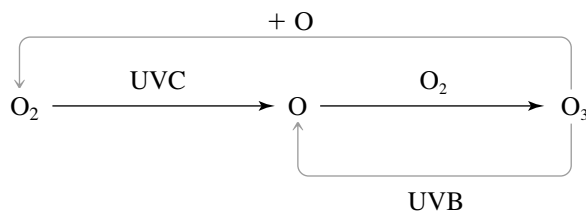


FIGURA 1.8 Mecanismo de Chapman.

Quizás el nombre alternativo de *pantalla de ozono* sea más apropiado que el de *capa de ozono*.

Las preguntas de repaso de la 5 a la 11 se basan en el material del apartado anterior.

Incluso en la capa de ozono de la estratosfera, el  $O_3$  no es el gas más abundante, ni la especie que contiene átomos de oxígeno dominante; su concentración relativa nunca excede de 10 ppm. Por tanto, el término *capa de ozono* es inapropiado. No obstante, esta pequeña concentración de ozono es suficiente para filtrar toda la radiación UVC remanente, así como la mayor parte de la fracción UVB de la luz solar antes de que alcance la parte baja de la atmósfera.

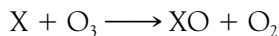
Igual que para el ozono estratosférico, no es raro encontrar que la concentración de una sustancia, ya sea natural o sintética, en un compartimento del medio ambiente o en un organismo cambie poco con el tiempo. Esto no significa necesariamente que no haya entradas ni salidas de esa sustancia. Normalmente, la concentración varía poco con el tiempo debido a que la velocidad de entrada y la velocidad con la que se degrada o es eliminada de un compartimento del medio ambiente son iguales: decimos que la sustancia ha alcanzado el **estado estacionario**. El equilibrio es un caso especial de estado estacionario; se alcanza cuando el proceso de salida es exactamente opuesto al de entrada. Las implicaciones matemáticas del estado estacionario se exploran en el Recuadro 1.3, al final del presente capítulo.

## Los procesos catalíticos de destrucción de ozono

A principios de la década de los años sesenta del siglo pasado, se comprendió que había otros mecanismos de destrucción de ozono en la estratosfera, además de los procesos descritos en el mecanismo de Chapman. En estos procesos adicionales participan catalizadores que están presentes en el aire. En el apartado siguiente, analizamos dos mecanismos mediante los cuales se destruye catalíticamente el ozono estratosférico, y prestamos una atención particular al papel del cloro y del bromo.

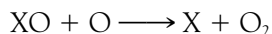
### 1.11 Mecanismo I de destrucción de ozono

Existen diferentes especies atómicas y moleculares, designadas en general como  $X$ , que reaccionan de forma eficaz con el ozono mediante la abstracción (remoción) de un átomo de oxígeno de este:



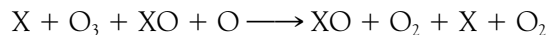
Este es el primer mecanismo de destrucción catalítica de ozono.

En estas regiones de la estratosfera, donde la concentración de oxígeno atómico es apreciable, las moléculas de  $XO$  reaccionan después con átomos de oxígeno para producir  $O_2$  y volver a formar  $X$ :



La **reacción global** correspondiente a este mecanismo de reacción puede obtenerse sumando algebraicamente las etapas sucesivas de dicho mecanismo que se dan de forma repetida un número igual de veces. En el caso del mecanismo

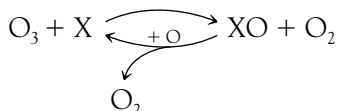
anterior, los reactivos de las dos etapas se suman y se convierten en reactivos de la reacción global, y lo mismo ocurre para los productos de ambas etapas:



Las moléculas que son comunes a ambos lados de la reacción, en el presente caso X y XO, se eliminan, y los términos comunes se agrupan, dando lugar a la reacción global equilibrada:



Así pues, las especies X son **catalizadores** con respecto a la destrucción de ozono en la estratosfera, ya que hacen aumentar la velocidad de una reacción (en este caso, la reacción entre  $O_3$  y  $O$ ), y finalmente se recuperan intactas y son capaces de empezar otra vez el ciclo, en este caso, con la destrucción de más moléculas de ozono.



Como se ha discutido previamente (ciclo de Chapman), la reacción global anterior puede tener lugar como una simple colisión entre una molécula de ozono y un átomo de oxígeno, incluso en ausencia de catalizador, pero la mayoría de las colisiones directas no son efectivas para producir la reacción. Los catalizadores X hacen aumentar mucho la eficacia de esta reacción, haciendo disminuir la concentración estacionaria de ozono. **Todas las preocupaciones ambientales acerca de la disminución del ozono surgen del hecho de que, de forma inadvertida, hemos aumentado las concentraciones estratosféricas de varios catalizadores X, al liberar ciertos gases desde la superficie terrestre, en especial aquellos que contienen cloro y bromo.** Este incremento de la concentración de catalizadores conduce a la reducción de la concentración de ozono en la estratosfera, por medio del mecanismo mostrado anteriormente y por otro que se discutirá más adelante.

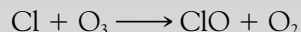
La mayor parte de la destrucción de ozono por el mecanismo catalítico (es decir, la combinación de etapas secuenciales) descrito más arriba, y que a partir de ahora designaremos como **Mecanismo I**, tiene lugar en la media y alta estratosfera, donde la concentración de ozono es demasiado baja para dar inicio al proceso. Químicamente, todos los catalizadores X son **radicales libres**, los cuales son átomos o moléculas que contienen un número impar de electrones. Como consecuencia de este número impar, un electrón no se encuentra apareado con otro de espín opuesto (este apareamiento tiene lugar con todos los electrones en la mayoría de las moléculas estables). **Los radicales libres son, habitualmente, muy reactivos**, ya que hay una fuerza impulsora para que su electrón desapareado encuentre un par de espín opuesto, incluso si este se encuentra en una molécula diferente.

En el Recuadro 1.1 se analiza qué radicales libres son factibles en el aire y cuáles no.

## RECUADRO 1.1 Las velocidades de reacción de los radicales libres

La velocidad de una reacción química dada está afectada por diferentes parámetros, principalmente la magnitud de la energía de activación requerida para que tenga lugar la reacción. Así, aquellas reacciones con energías de activación apreciables son procesos inherentemente muy lentos y a menudo pueden ignorarse en comparación con procesos alternativos más rápidos en los que participen los mismos compuestos químicos. En reacciones en fase gas en los que participen como reactivos radicales libres simples, la energía de activación excede a la impuesta por su carácter endotérmico, por muy poco. A la inversa, se puede considerar que todas las reacciones exotérmicas en las que participen radicales libres tendrán solo una pequeña energía de activación (Figura 1a). Por tanto, las reacciones exotérmicas de radicales libres son normalmente rápidas (con tal de que, por supuesto, los reactivos estén a concentraciones razonables en la atmósfera). Un ejemplo de reacción

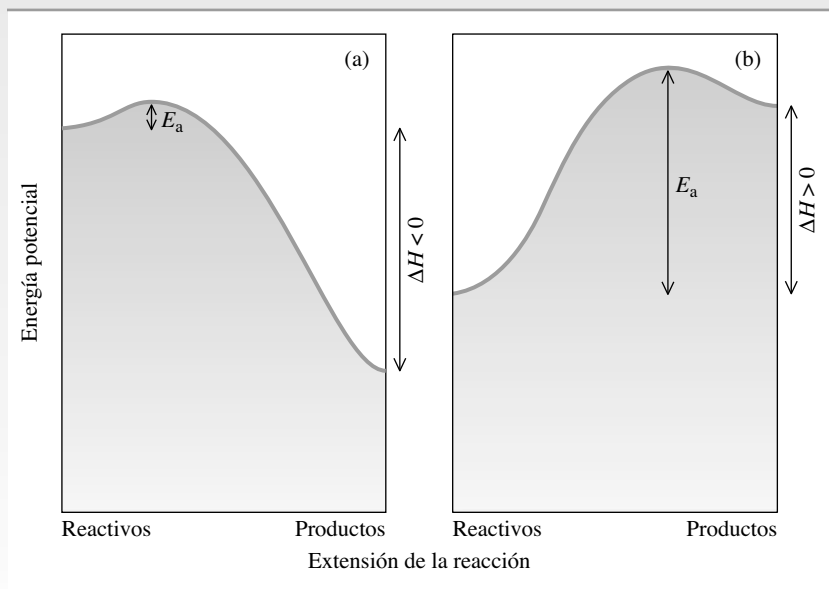
exotérmica de radicales libres con una pequeña barrera energética es



La energía de activación es de solo  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Las reacciones que involucran la combinación de dos radicales libres generalmente son exotérmicas, ya que se forma un nuevo enlace, con lo que también transcurren rápidamente, con poca energía de activación. Ello ocurre siempre que las concentraciones de radicales sean suficientemente altas como para que los reactivos choquen entre ellos.

Por contra, las reacciones endotérmicas en la atmósfera son mucho más lentas, ya que la barrera de activación es mayor (véase Figura 1b). A las temperaturas atmosféricas, pocas colisiones entre moléculas, si es que hay alguna, tienen suficiente energía para superar esta gran barrera y permitir de esta manera que tenga lugar la reacción. Un ejemplo es la reacción endotérmica



**FIGURA 1** Perfiles de la energía potencial de las reacciones de radicales libres típicas de la atmósfera, mostrando modelos a) exotérmicos y b) endotérmicos.

Su energía de activación debe ser, como mínimo, igual al cambio de entalpía de la reacción,  $\Delta H^\circ = +69 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por consiguiente, la reacción sería muy lenta a las temperaturas estratosféricas, de forma que la podemos ignorar completamente.

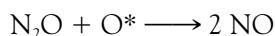
#### PROBLEMA 1

Dibuje un diagrama de perfil de energía, es decir, uno similar a la Figura 1.b, para la reacción de abstracción de un átomo de hidrógeno

del agua por medio de oxígeno atómico en estado fundamental, sabiendo que la reacción es endotérmica en unos  $69 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sobre el mismo diagrama, muestre el perfil de energía para la reacción del  $\text{O}^*$  con  $\text{H}_2\text{O}$  para dar los mismos productos, sabiendo que el  $\text{O}^*$  se encuentra por encima del estado fundamental del oxígeno atómico ( $\text{O}$ ) en  $190 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A partir de estas curvas, explique por qué la abstracción por parte del  $\text{O}^*$  tiene lugar rápidamente, mientras que por parte del  $\text{O}$  es extremadamente lenta en la atmósfera.

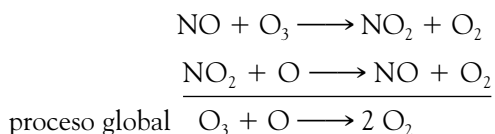
## 1.12 Destrucción catalítica de ozono por óxido nítrico e hidroxilo

La destrucción catalítica del ozono tiene lugar incluso en una atmósfera *limpia* (no contaminada por contaminantes artificiales), ya que siempre están presentes en la estratosfera pequeñas cantidades de catalizadores X. Una importante versión *natural* de X, es decir, una de las especies responsables de la destrucción catalítica del ozono en una estratosfera no contaminada, es la molécula radical libre óxido nítrico, NO. Este radical se produce cuando el óxido nitroso,  $\text{N}_2\text{O}$ , asciende desde la troposfera hasta la estratosfera, donde choca con un átomo de oxígeno excitado producido por la descomposición fotoquímica de ozono. La mayor parte de estas colisiones producirán  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ , pero unas pocas darán lugar a la reacción siguiente:



Podemos ignorar la posibilidad de que el NO producido en la troposfera migre a la estratosfera, puesto que, como se explica en el Capítulo 3, el gas se oxida de forma eficaz a ácido nítrico, el cual es lavado rápidamente del aire troposférico antes que este proceso tenga lugar.

Las moléculas de NO, que son el producto de la reacción anterior, destruyen el ozono catalíticamente mediante la sustracción de un átomo de oxígeno del ozono, formando **dióxido de nitrógeno**,  $\text{NO}_2$ ; es decir, las moléculas de NO actúan como X en el mecanismo descrito anteriormente:



El cálculo de las velocidades de las etapas de reacción, tales como las de este mecanismo, se analiza en el Recuadro 1.2.

.....  
Esta reacción es el origen del  
NO estratosférico.  
.....

## RECUADRO 1.2 Cálculo de las velocidades de las etapas de reacción

La velocidad a la que tienen lugar las reacciones para generar productos y consumir reactivos puede calcularse a partir de constantes numéricas previamente determinadas para los distintos procesos.

Como ejemplo, considérese una reacción en fase gas entre el óxido nítrico y el ozono para producir dióxido de nitrógeno y oxígeno molecular:



Puesto que es una etapa simple de reacción, sabemos por los principios generales de cinética química que su velocidad es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos, cada una de ellas elevada a su correspondiente coeficiente (en esta reacción es 1 para ambas concentraciones). Así pues, la **ley de velocidad** para este proceso es:

$$\text{velocidad} = k [\text{NO}] [\text{O}_3]$$

El parámetro  $k$  es la **constante de velocidad** del proceso.

Experimentalmente sabemos que a una temperatura atmosférica de alrededor de  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  el valor de  $k$  es de  $6,5 \times 10^{-13}$  moléculas  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ . Las concentraciones atmosféricas medias a las mismas condiciones dadas para  $k$  son:

$$[\text{NO}] = 1,0 \times 10^9 \text{ moléculas cm}^{-3}$$

y

$$[\text{O}_3] = 3,0 \times 10^{12} \text{ moléculas cm}^{-3}$$

Sustituyendo estos valores numéricos en la ley de velocidad de la reacción se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{velocidad} &= (6,5 \times 10^{-13} \text{ moléculas}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) \times (1,0 \times 10^9 \text{ moléculas cm}^{-3}) \\ &\quad \times (3,0 \times 10^{12} \text{ moléculas cm}^{-3}) \end{aligned}$$

y en consecuencia:

$$\text{velocidad} = 2,0 \times 10^7 \text{ moléculas cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Por lo tanto, alrededor de 20 millones de moléculas de ozono reaccionan con el mismo

número de moléculas de óxido nítrico en cada centímetro cúbico por segundo.

Las constantes de velocidad de las reacciones pueden calcularse a cualquier temperatura si se conocen los correspondientes valores de la **ecuación de Arrhenius**. En particular, si se conoce la variación de  $k$  con la temperatura:

$$k = A e^{-E/RT} \quad \text{Ecuación de Arrhenius}$$

El **término preexponencial**  $A$  tiene las mismas unidades que  $k$ , ya que el exponente no tiene unidades. Si  $R$  se expresa en julios por mol y kelvins, entonces  $E$ , que es la **energía de activación** de la reacción, vendrá dada en *julios* (no kilojulios) por *mol*.

$$R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Para la reacción entre  $\text{NO}$  y  $\text{O}_3$  tenemos los valores experimentales siguientes:

$$A = 1,8 \times 10^{-12} \text{ moléculas}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

y

$$E = 10,4 \text{ kJ mol}^{-1} = 10\,400 \text{ J mol}^{-1}$$

Así pues, podríamos recalcular el valor de la constante de velocidad cuando la temperatura aumenta a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ .

$$T = 273 + t = 273 - 30 = 243 \text{ K}$$

A esta temperatura, el valor del exponente es:

$$\begin{aligned} -E/RT &= -10\,400 \text{ J mol}^{-1} / (8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad \times 243 \text{ K}) \\ &= -5,16 \end{aligned}$$

Y por tanto el valor de la constante de velocidad es:

$$\begin{aligned} k &= (1,8 \times 10^{-12} \text{ moléculas}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) \\ &\quad \times \exp(-5,16) \\ &= 1,0 \times 10^{-14} \text{ moléculas}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Tal como se esperaba, el valor de  $k$ , y en consecuencia, la velocidad de reacción, se ha incrementado al aumentar la temperatura.

**PROBLEMA 1**

Calcule la velocidad de la reacción entre NO y O<sub>3</sub>, utilizando los valores determinados anteriormente para  $k$  y considerando que las concentraciones de NO y de O<sub>3</sub> son de  $3,0 \times 10^9$  y  $5,0 \times 10^{12}$  moléculas cm<sup>-3</sup>, respectivamente.

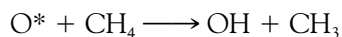
**PROBLEMA 2**

Utilizando las mismas concentraciones del Problema 1, recalcule la velocidad de reacción a  $-60$  °C.

**PROBLEMA 1.6**

No todas las moléculas XO, como, por ejemplo, el NO<sub>2</sub>, subsisten suficiente tiempo como para reaccionar con átomos de oxígeno; algunas se descomponen fotoquímicamente para dar X y oxígeno atómico, los cuales reaccionan con O<sub>2</sub> para volver a formar ozono. Escriba las tres etapas (incluyendo la correspondiente a la destrucción de ozono) de este proceso y súmelas para deducir la reacción global. ¿Esta secuencia destruye ozono, o es un *ciclo nulo*, que se define como aquel ciclo que implica una secuencia de etapas que en su conjunto no da lugar a ningún cambio químico neto? ●

Otro importante catalizador X en la estratosfera es el radical libre hidroxilo, OH. Este radical se origina a partir de la reacción entre átomos de oxígeno excitados, O\*, con moléculas de agua o *metano*:



El metano se origina en las emisiones desde la superficie terrestre, de las cuales una pequeña fracción perdura lo suficiente como para migrar a la estratosfera.

**PROBLEMA 1.7**

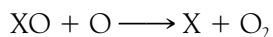
Escriba un mecanismo en dos etapas mediante el cual los radicales libres OH destruyan el ozono por medio del Mecanismo I. Sumando las dos etapas, deduzca la reacción global. ●

**PROBLEMA 1.8**

Por analogía con esta reacción con metano, escriba la ecuación equilibrada para la reacción por la que O\* produce OH a partir de vapor de agua. ●

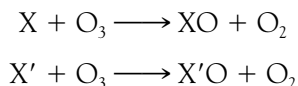
### 1.13 Destrucción de ozono sin la participación de oxígeno atómico: Mecanismo II

Un factor que minimiza la destrucción catalizada de ozono en fase gas de acuerdo con el Mecanismo I es la necesidad que tiene el oxígeno atómico de completar el ciclo reaccionando con XO para posibilitar la regeneración del catalizador X en una forma utilizable:



Tal como se ha analizado anteriormente, la concentración de átomos de oxígeno es muy baja en la estratosfera inferior (15 a 25 km de altitud), de manera que las reacciones de destrucción de ozono en fase gas que requieren oxígeno atómico son lentas.

Existe otra secuencia catalítica general, que designaremos a partir de ahora como **Mecanismo II**, que hace disminuir el ozono de la baja estratosfera, en particular cuando las concentraciones de catalizadores X son relativamente altas. Este mecanismo es responsable de la mayor parte del agotamiento del ozono causado por compuestos sintetizados por el hombre, en especial en los agujeros de ozono. Primero, dos moléculas de ozono son destruidas por los mismos catalizadores analizados previamente y por la misma reacción inicial:

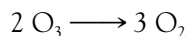


Hemos utilizado X' para simbolizar el catalizador en la segunda ecuación para indicar que no necesariamente debe ser idéntico al catalizador de la primera ecuación, X. Tanto X como X' pueden ser átomos de cloro, o bien uno de ellos puede ser cloro y el otro bromo atómicos. El Mecanismo II parece que no es operativo en el caso de que X y X' sean NO.

En las etapas que siguen a la primera, las dos moléculas XO y X'O, a las cuales se ha sumado un átomo de oxígeno, reaccionan entre sí. Como consecuencia de ello, para finalizar, los catalizadores X y X' se regeneran, usualmente una vez que la molécula combinada e inestable, XOOX', se ha formado y se ha descompuesto por acción del calor o de la luz:



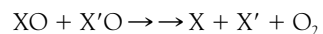
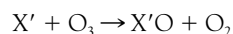
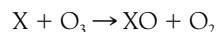
Al sumar las dos etapas, se obtiene la *reacción global*:



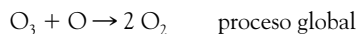
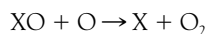
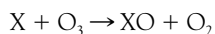
Más adelante, se verán ejemplos de Mecanismos II catalíticos que operan en los agujeros de ozono (Capítulo 2) y en la baja y media estratosfera. La mayor parte de la pérdida de ozono en la baja estratosfera tiene lugar de acuerdo con esta reacción. Los Mecanismos I y II se resumen en la Figura 1.9.

Para finalizar, nótese que mientras que la velocidad de producción de ozono a partir de oxígeno depende solo de las concentraciones de O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, así como de la luz UV a una altitud dada, lo que determina la velocidad de la destrucción de ozono es algo más complejo. La velocidad de la descomposición del ozono

### Mecanismo II



### Mecanismo I



**FIGURA 1.9** Resumen de la destrucción catalítica de ozono por los Mecanismos I y II.

por la luz UVB o por los catalizadores depende de la concentración de ozono multiplicada por la intensidad de la luz solar o por la concentración de catalizador, respectivamente. En general, la concentración de ozono aumenta hasta que la velocidad neta de la destrucción se iguala a la de su producción, y entonces permanece constante a este nivel, mientras la intensidad de luz solar sea la misma. No obstante, si la velocidad de destrucción aumenta temporalmente por la introducción de más moléculas de un catalizador, la concentración estacionaria de ozono disminuye para alcanzar un nuevo valor menor para el cual las velocidades de formación y destrucción vuelven a ser iguales.

Después de esta explicación ha de quedar claro que, debido a las continuas reacciones de reconstitución, el ozono atmosférico *no* se destruye permanentemente ni totalmente, sin importar cuán grande sea el nivel del catalizador. Debe destacarse que cualquier disminución en la concentración de ozono a altitudes elevadas permite una mayor penetración de la luz UV hacia altitudes inferiores, lo cual produce más ozono en estas zonas; así pues, existe un efecto *autorreparador* en la pérdida total de ozono.

## 1.14 Comportamiento de los átomos de cloro y bromo como catalizadores X

El átomo de cloro, Cl, es un radical libre y un eficaz catalizador X. Como analizaremos en detalle en el próximo capítulo, su concentración en la estratosfera ha ido incrementándose a lo largo del siglo xx, debido a la liberación desde la superficie terrestre de gases sintéticos con cloro. Estos gases fueron comercializados y producidos a gran escala ya que son refrigerantes eficientes, no inflamables y propulsores de aerosoles. Sin embargo, son muy estables, gracias a lo cual pueden ascender desde el suelo hasta la estratosfera, donde se descomponen dando lugar a átomos de cloro.

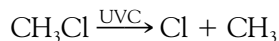
La consecuencia no intencionada de este proceso catalítico de destrucción es el agujero de ozono (destrucción masiva de ozono que tiene lugar cada año por encima del Polo Sur). Por tanto, la estratosfera, aunque se encuentra muy por encima de la superficie terrestre, no ha escapado a nuestra huella ecológica. El proceso que genera el agujero de ozono, que se detalla aquí y en el Capítulo 2, es altamente complejo y requiere una *aproximación sistémica* para su análisis. Recientemente, científicos e ingenieros han intentado anticiparse a las consecuencias a largo plazo para el medio ambiente de los nuevos productos y procesos, después de haber aprendido la lección de la aparición del agujero de ozono y de otros desastres ambientales.

Sin embargo, no solo los gases sintéticos suministran cloro a la estratosfera. Siempre ha habido cloro en la estratosfera como consecuencia de la lenta migración de **cloruro de metilo** gas, CH<sub>3</sub>Cl (también conocido como *clorometano*), el cual es producido en la superficie terrestre, sobre todo en los océanos, por interacción del ion cloruro con la vegetación en descomposición. Recientemente, se ha descubierto otra fuente importante de cloruro de metilo en las plantas tropicales, que son la fuente de este compuesto que los científicos andaban buscando.

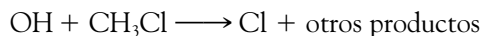
Solo una parte de las moléculas de cloruro de metilo son destruidas en la troposfera. Cuando moléculas intactas de este compuesto llegan a la estratosfera,

.....  
 Tal como se analiza en la  
 Tabla 0.1 de la página xxii,  
 esta aproximación sistémica  
 que hace énfasis sobre las  
 consecuencias ambientales,  
 económicas y sociales se  
 conoce como *triple balance*.  
 .....

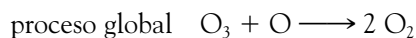
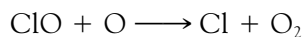
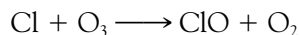
estas se descomponen fotoquímicamente por la radiación UVC o bien son atacadas por radicales OH. En cualquiera de los dos casos se produce Cl:



o bien

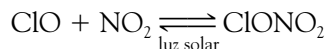


Los átomos de cloro son catalizadores X eficientes para la destrucción de ozono por el Mecanismo I:



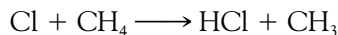
De esta manera, cada átomo de cloro puede destruir catalíticamente algunas decenas de miles de moléculas de ozono. Sin embargo, en todo momento la gran mayoría del cloro estratosférico se encuentra, normalmente, no como Cl o como radical libre monóxido de cloro, ClO, sino en forma de especie no radical, de manera que es inactiva como catalizador para la destrucción de ozono. Las dos principales moléculas catalíticamente inactivas (o reservorios) que contienen cloro en la estratosfera son el cloruro de hidrógeno gas, HCl, y el nitrato de cloro gas, ClONO<sub>2</sub>.

El nitrato de cloro se forma por combinación de monóxido de cloro y dióxido de nitrógeno; al cabo de pocas horas o días, una molécula dada de ClONO<sub>2</sub> se descompone fotoquímicamente, revirtiendo a sus componentes, con lo que vuelve a formarse la especie ClO, que es catalíticamente activa.

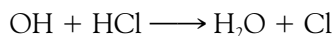


No obstante, en condiciones normales, existe más cloro en estado estacionario en forma de ClONO<sub>2</sub> que como ClO.

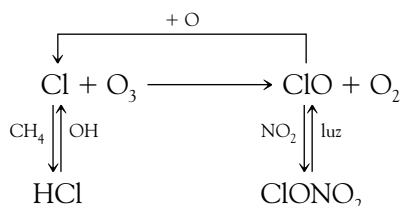
La otra forma catalíticamente inactiva de cloro, HCl, se forma cuando el átomo de cloro abstrae un átomo de hidrógeno de una molécula de metano estratosférico:



Esta reacción es ligeramente exotérmica, de manera que su energía de activación no es cero, y por tanto tiene lugar a una velocidad lenta, pero significativa (Recuadro 1.1). (El radical libre metilo, CH<sub>3</sub>, no opera igual que los catalizadores X, ya que se combina con una molécula de oxígeno y se degrada finalmente a dióxido de carbono por medio de la reacción analizada en el Capítulo 3.) Finalmente, cada molécula de HCl revierte a la forma activa, es decir, cloro atómico, por reacción con radical hidroxilo:



De forma similar, habitualmente hay mucho más cloro como HCl que como cloro atómico en cualquier momento a las condiciones de estado estacionario normales.

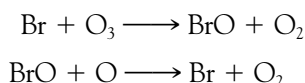


Resumen de las reacciones

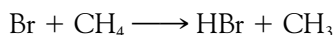
Cuando en los años setenta del siglo pasado se hicieron las primeras predicciones relativas a la disminución del ozono estratosférico, nadie era consciente de que alrededor del 99% del cloro estratosférico estaba ligado en las formas inactivas. Cuando a comienzos de los años ochenta se descubrió la presencia del cloro inactivo, las cantidades predichas de pérdida de ozono estratosférico se rebajaron apreciablemente. Como se verá, sin embargo, el cloro inactivo puede activarse de forma temporal y destruir ozono de forma masiva. Este descubrimiento no se produjo hasta finales de los años ochenta del siglo pasado.

Aunque siempre ha existido algo de cloro en la estratosfera debido a la liberación natural de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  desde la superficie terrestre, en las últimas décadas esta cantidad ha sido completamente eclipsada por el cloro de los compuestos gaseosos sintéticos con cloro, liberados en mucha mayor cantidad al aire durante su uso o producción. Gran parte de estas sustancias son *clorofluorocarbonos* (CFC); su naturaleza, producción y uso, así como sus sustitutivos, se analizarán con detalle en el Capítulo 2.

Al igual que el cloruro de metilo, también se producen de forma natural grandes cantidades de **bromuro de metilo**,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , de manera que algo llega a la estratosfera, donde se descompone fotoquímicamente para dar bromo atómico. De forma similar al cloro, los átomos de bromo pueden destruir ozono mediante el Mecanismo I:



En contraste con lo que sucede con el cloro, la mayor parte de todo el bromo de la estratosfera permanece en las formas activas de radicales libres  $\text{Br}$  y  $\text{BrO}$ , ya que las formas inactivas, **bromuro de hidrógeno**,  $\text{HBr}$  y **nitrate de bromo**,  $\text{BrONO}_2$ , se descomponen fotoquímicamente por la luz solar de forma eficiente. Además, la formación de  $\text{HBr}$  por el ataque del bromo atómico sobre el metano es una reacción más lenta que el proceso análogo en los que participa el átomo de cloro, al ser más endotérmica y por tanto tener una mayor energía de activación:



Existe un menor porcentaje de bromo estratosférico en forma inactiva que en el caso del cloro, debido a la menor velocidad de reacción y por la eficiencia de las reacciones de descomposición. Por esta razón, el bromo estratosférico es mucho más eficiente para destruir el ozono que el cloro (en un factor de 40 a 50), pero hay mucho menos en la estratosfera, de manera que globalmente es menos importante.

Las preguntas de repaso de la 12 a la 16 se basan en el material del apartado anterior.

Cuando las moléculas como HCl y HBr finalmente se difunden de la estratosfera hacia la alta troposfera, se disuelven en las gotas de agua, descienden a altitudes más bajas y son transportadas a la superficie terrestre por la lluvia. Así pues, aunque la vida media del cloro y del bromo en la estratosfera es larga, no es infinita, ya que en último término los catalizadores son eliminados. Sin embargo, ¡cada átomo de cloro, como promedio, destruye cerca de 10000 moléculas de ozono antes de ser eliminado!

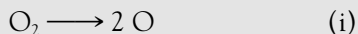
### RECUADRO 1.3

### Análisis de las reacciones atmosféricas de acuerdo con la aproximación del estado estacionario

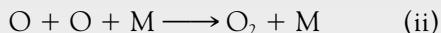
#### Aproximación del estado estacionario

Conociendo la naturaleza de las etapas de reacción de creación y destrucción de una sustancia reactiva, podemos deducir a veces una ecuación útil para obtener su concentración en el estado estacionario.

Un ejemplo sencillo es la formación y destrucción de átomos de oxígeno en la estratosfera. Como ya se ha mencionado, los átomos se forman por disociación fotoquímica de moléculas diatómicas de oxígeno:



Los átomos vuelven a formar oxígeno diatómico cuando dos de ellos chocan simultáneamente con una tercera molécula, M, la cual se lleva consigo la mayor parte de la energía liberada por la nueva molécula de  $\text{O}_2$  formada:



Recuérdese, de cursos previos de química general, que las velocidades de las etapas individuales de un mecanismo de reacción pueden calcularse a partir de las concentraciones de los reactivos y de la constante de velocidad,  $k$ , de cada etapa. Así la velocidad de la reacción (i) es  $k_i [\text{O}_2]$ . La constante de velocidad  $k_i$  incorpora la intensidad de la luz que impacta sobre la molécula de oxígeno. Así pues, ya que se forman dos átomos de O por cada molécula de  $\text{O}_2$  que se disocia,

$$\text{velocidad de formación de átomos de O} = 2 k_i [\text{O}_2]$$

La velocidad de destrucción de átomos de oxígeno por medio de la reacción (ii) es:

$$\text{velocidad de destrucción de átomos de O} = 2 k_{ii} [\text{O}]^2 [\text{M}]$$

La concentración de átomos de oxígeno está elevada al cuadrado ya que se ven implicados dos átomos como reactivos en la etapa.

El cambio neto de la concentración de átomos de O con el tiempo ha de ser igual a la velocidad de su formación menos la de su destrucción:

$$\text{velocidad de cambio de } [\text{O}] = 2 k_i [\text{O}_2] - 2 k_{ii} [\text{O}]^2 [\text{M}]$$

Cuando el átomo de oxígeno está en estado estacionario el cambio neto debe ser cero, y en consecuencia el lado derecho de la igualdad anterior ha de ser cero. Por lo tanto, resulta:

$$k_{ii} [\text{O}]^2 [\text{M}] = k_i [\text{O}_2]$$

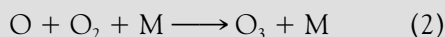
Reordenando esta ecuación, se obtiene una relación entre las concentraciones de O y de  $\text{O}_2$  en el estado estacionario:

$$[\text{O}]_{\text{ss}}^2 / [\text{O}_2]_{\text{ss}} = k_i / (k_{ii} [\text{M}])$$

Veamos ahora por qué la relación entre los átomos de oxígeno y las moléculas diatómicas aumenta a medida que nos desplazamos a mayores alturas en la estratosfera; esto es debido a que la presión del aire disminuye y, por tanto, también lo hace  $[\text{M}]$ , con lo que la formación de  $\text{O}_2$  igualmente disminuye.

Análisis del mecanismo de Chapman según la aproximación del estado estacionario

Después de esta introducción, estamos preparados para aplicar la aproximación del estado estacionario al mecanismo de Chapman descrito en la Figura 1.8. Volvemos a escribir más abajo las cuatro reacciones que nos ocupan. Téngase en cuenta que no se incluye la recombinación de átomos de O, es decir la reacción (ii), ya que su velocidad en la estratosfera media y baja no compite con las otras reacciones, puesto que la concentración de oxígeno atómico es muy baja en esta zona.



Teniendo en cuenta que el O es producido o consumido en las cuatro reacciones, obtenemos cuatro términos en su expresión global. Considerando el estado estacionario:

$$\begin{aligned} \text{velocidad de} \\ \text{cambio de } [\text{O}] &= 2 \text{ velocidad}_1 - \text{velocidad}_2 \\ &\quad + \text{velocidad}_3 - \text{velocidad}_4 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (A)$$

Otra información adicional útil acerca de las concentraciones se obtiene considerando la expresión del estado estacionario para la concentración de ozono:

$$\begin{aligned} \text{velocidad de} \\ \text{cambio } [\text{O}_3] &= \text{velocidad}_2 - \text{velocidad}_3 \\ &\quad - \text{velocidad}_4 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (B)$$

Al sumar las expresiones de los cambios en [O] y [O<sub>3</sub>], es decir, las ecuaciones (A) y (B), encontramos que las velocidades de las reacciones 2 y 3 se anulan, y se obtiene:

$$2 \text{ velocidad}_1 - 2 \text{ velocidad}_4 = 0$$

Utilizando las expresiones para estas dos velocidades en términos de concentraciones de reactivos se deduce:

$$2 k_1[\text{O}_2] - 2 k_4[\text{O}_3][\text{O}] = 0$$

Reordenando,

$$[\text{O}_3][\text{O}] = k_1[\text{O}_2]/k_4 \quad (C)$$

Puede obtenerse otra expresión útil restando la ecuación (A) de la (B), con lo que se obtiene:

$$2 \text{ velocidad}_1 - 2 \text{ velocidad}_2 + 2 \text{ velocidad}_3 = 0$$

Reordenando y eliminando términos se llega a:

$$\text{velocidad}_3 = \text{velocidad}_2 - \text{velocidad}_1$$

Experimentalmente se sabe que la velocidad<sub>2</sub> (y la velocidad<sub>3</sub>) es mucho mayor que la velocidad<sub>1</sub>, con lo que este último puede despreciarse, dando lugar a:

$$\text{velocidad}_3 = \text{velocidad}_2$$

Utilizando las expresiones para estas dos velocidades de reacción en términos de concentraciones de reactivos,

$$k_3[\text{O}_3] = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]$$

Reordenando esta ecuación se obtiene la relación de concentraciones de ozono respecto al oxígeno atómico:

$$[\text{O}_3]/[\text{O}] = k_2[\text{O}_2][\text{M}]/k_3 \quad (D)$$

Las ecuaciones (C) y (D) nos dan dos ecuaciones y dos incógnitas, [O] y [O<sub>3</sub>]. Si se multiplica la parte izquierda de ambas ecuaciones entre sí, se iguala el resultado obtenido de multiplicar el producto de la parte derecha de las dos ecuaciones y se elimina [O], queda la siguiente ecuación para la concentración de ozono:

$$[\text{O}_3]^2 = [\text{O}_2]^2[\text{M}]k_1k_2/k_3k_4$$

Si se hace la raíz cuadrada a ambos lados de la igualdad, se obtiene una expresión para la concentración en estado estacionario de ozono en función de la concentración de oxígeno diatómico:

$$[\text{O}_3]_{\text{ee}}/[\text{O}_2]_{\text{ee}} = [\text{M}]^{0.5}(k_1k_2/k_3k_4)^{0.5} \quad (E)$$

(continúa en p. 32)

Así pues, la relación en estado estacionario entre el ozono y el oxígeno diatómico depende de la raíz cuadrada de la densidad del aire a través de  $[M]$ . Esta relación también es proporcional a la raíz cuadrada del producto de las constantes de velocidad de las reacciones 1 y 2, en las que se produce oxígeno atómico y después ozono, e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del producto de las constantes de velocidad de destrucción de ozono (reacciones 3 y 4). Por medio de la sustitución de los valores numéricos de las constantes de velocidad  $k$  y de  $[M]$  en la ecuación (E), puede predecirse el orden de magnitud correcto de la relación ozono/oxígeno diatómico en la estratosfera media, que resulta ser de alrededor de  $10^{-4}$ . El ozono nunca ha sido la principal especie con oxígeno en la atmósfera, ni siquiera en *la capa de ozono*.

La ecuación (E) predice que la concentración de ozono en relación con el oxígeno diatómico debería disminuir lentamente al aumentar la altitud, ya que esta relación es proporcional a la raíz cuadrada de la densidad del aire, a través de la dependencia de  $[M]$ . Esto ocurre porque la reacción de formación de ozono mediante la etapa 2 se hace más lenta a medida que  $[M]$  disminuye. Esta disminución con la altitud se observa en la alta estratosfera y por encima de ella. Sin embargo, por debajo de 35 km de altitud en el cambio más importante en términos de la ecuación (E) participa  $k_1$ , y en consecuencia la relación  $[O_3]/[O_2]$  no es tan solo proporcional a  $[M]^{0.5}$ .

La constante de velocidad  $k_1$  incorpora la intensidad de la luz solar capaz de disociar el oxígeno diatómico en sus átomos. Puesto que se requiere luz UVC ( $\lambda < 242$  nm) y esta se va filtrando por absorción a medida que el haz de luz desciende hacia la superficie terrestre, el valor de  $k_1$  disminuye con especial rapidez en la estratosfera baja y por debajo de ella. Por tanto, la aplicación del análisis del estado estacionario al mecanismo de Chapman predice con éxito que la concentración de ozono se hace máxima en la estratosfera. Sin embargo, tal como se ha discutido más arriba, el máximo en la concentración de ozono ( $\sim 25$  km, por encima del ecuador) tiene lugar en una zona más baja de la estratosfera

que la altitud de máxima producción ( $\sim 40$  km), y ello es debido al movimiento horizontal del aire que transporta el ozono hacia abajo.

La sustitución de la ecuación (E) en la (C) permite deducir una expresión para la concentración de oxígeno atómico libre en el estado estacionario:

$$[O]_{\text{ee}} = (k_1 k_3 / k_2 k_4)^{0.5} / [M]^{0.5}$$

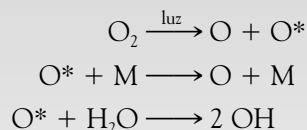
Así pues, a partir de esta igualdad se predice que la concentración de oxígeno atómico aumenta con la altitud, a medida que  $[M]$  va disminuyendo (igual que en el análisis previo con respecto a lo que sucede en la parte alta de la atmósfera), y también a medida que  $k_1$  y  $k_3$  aumentan, ya que la intensidad de la luz UV se incrementa con la altitud. Así, el oxígeno atómico domina sobre el ozono a altitudes elevadas, mientras que, por debajo de 50 km, el dominante es el ozono.

La producción de ozono mediante la reacción (2) es críticamente dependiente del suministro de átomos de oxígeno a partir de la reacción (1). La velocidad de generación de átomos de oxígeno es, a su vez, muy dependiente de la intensidad de la fracción UVC de la luz solar. Tal como se ha mencionado, esta intensidad disminuye de forma acusada a medida que descendemos a través de la estratosfera. La intensidad de la luz UVC también depende de la latitud: es más fuerte sobre el ecuador y disminuye de forma gradual a medida que nos desplazamos hacia los polos. En consecuencia, la producción de ozono es mayor sobre el ecuador.

El comportamiento cualitativo de la variación de la concentración de ozono con la altitud predicha por la ecuación (E) es correcto, pero la predicción acerca de las cantidades de ozono excede a lo observado por un factor de dos cerca del máximo de concentración. Los científicos que trabajan en el tema han concluido que en las predicciones subestimaron la velocidad de la reacción de destrucción de ozono (reacción 4) por un factor de alrededor de cuatro, ya que existen catalizadores en la estratosfera que incrementan notablemente la velocidad de la reacción global.

**PROBLEMA 1**

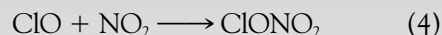
Considere el siguiente mecanismo en tres etapas para la producción y destrucción de átomos de oxígeno excitados en la atmósfera:



Deduzca una expresión para la concentración de  $\text{O}^*$  en estado estacionario, en función de las concentraciones de los otros compuestos químicos implicados.

**PROBLEMA 2**

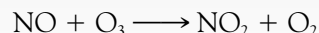
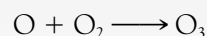
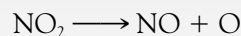
Realice un análisis basándose en el estado estacionario para  $d[\text{Cl}]/dt$  y  $d[\text{ClO}]/dt$  según el mecanismo:



Obtenga expresiones para las concentraciones de  $\text{Cl}$  y  $\text{ClO}$  en el estado estacionario y, como consecuencia, para la destrucción de ozono.

**PROBLEMA 3**

Realice un análisis basándose en el estado estacionario del mecanismo de reacción en tres etapas mostrado a continuación. Considere que el ozono y el oxígeno atómico están en estado estacionario, y deduzca una expresión para la relación  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ .



## Preguntas de repaso

Pruebe su nivel de conocimiento sobre la información incluida en este capítulo. Si la respuesta a una pregunta no le resulta obvia, utilice el Índice para encontrar el subtema relacionado y revise el material.

1. ¿Qué tres gases constituyen la mayor parte de la atmósfera terrestre?
2. ¿Qué rango de altitudes comprende la troposfera? ¿Y la estratosfera?
3. ¿Cuál es el rango de longitudes de onda de la luz visible? La luz ultravioleta, ¿tiene longitudes de onda más cortas o más largas que la luz visible?
4. ¿Qué gas atmosférico es el principal responsable de filtrar la luz solar en el rango 120-220 nm? ¿Qué gas, si está presente, absorbe la mayor parte de los rayos del Sol en el rango 220-320 nm? ¿Cuál es el gas principal que absorbe en el rango 320-400 nm?
5. ¿Cuál es el nombre dado a los paquetes de luz que absorbe la materia?

6. ¿Cuáles son las ecuaciones que relacionan la energía de un fotón  $E$  con la frecuencia  $\nu$  y la longitud de onda  $\lambda$  de la luz?

7. ¿Qué significa la expresión *disociado fotoquímicamente* cuando se aplica al  $\text{O}_2$  estratosférico?

8. Escriba la ecuación de la reacción química por la cual se forma ozono en la estratosfera. ¿Cuáles son las fuentes de las diferentes formas de oxígeno utilizadas como reactivos?

9. Escriba dos de las reacciones que, aparte de las reacciones catalizadas, contribuyen más significativamente a la destrucción de ozono en la estratosfera.

10. ¿Qué significa el término *estado excitado* aplicado a un átomo o molécula? ¿Qué significa simbólicamente un estado excitado?

11. Explique por qué la expresión *capa de ozono* es un término inapropiado.

12. Defina el término *radical libre* y mencione dos ejemplos relevantes para la química estratosférica.

13. ¿Cuáles son las dos etapas, y la reacción global, en las que las especies X como el ClO destruyen catalíticamente ozono en la media y alta estratosfera, por medio del Mecanismo II?

14. ¿Qué significa *estado estacionario* aplicado a la concentración de ozono en la estratosfera?

15. Explique por qué el bromo estratosférico destruye, átomo a átomo, más ozono que el cloro.

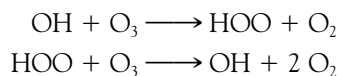
16. Explique por qué la destrucción del ozono por medio de la reacción del O<sub>3</sub> con oxígeno atómico no tiene lugar de manera significativa en la baja estratosfera.

## Problemas adicionales

Los problemas planteados a lo largo de este capítulo, así como los más elaborados que se enuncian a continuación, se han diseñado para probar las habilidades del lector en la resolución de problemas.

1. Un posible mecanismo adicional que podría existir para la creación del agujero de ozono en la zona alta de la estratosfera empieza con la generación de O<sub>2</sub> excitado (vibracionalmente) y de oxígeno atómico en su estado fundamental, a partir de la absorción de fotones con longitudes de onda menores de 243 nm. La molécula de O<sub>2</sub>\* reacciona con una molécula de O<sub>2</sub> en su estado fundamental para producir ozono y otro átomo de oxígeno. ¿Cuál es la reacción neta resultado de estas dos etapas? ¿Qué se puede predecir sobre el destino de los dos átomos de oxígeno en cuanto a su reactividad y cuál podría ser la reacción global una vez se incluye este destino?

2. En una atmósfera no contaminada, un mecanismo importante para la destrucción de ozono en la baja estratosfera es



¿Corresponden estas dos etapas al Mecanismo I? Si no es así, ¿cuál es la reacción global?

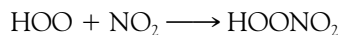
3. Un mecanismo propuesto para la destrucción de ozono a finales de primavera a latitudes septentrionales en la estratosfera baja empieza con la descomposición fotoquímica de ClONO<sub>2</sub> a Cl y NO<sub>3</sub>, seguida asimismo de la descomposición fotoquímica de esta última especie a NO y O<sub>2</sub>. Deduzca un ciclo catalítico de destrucción de ozono

que no requiera oxígeno atómico y que incorpore estas reacciones. ¿Cuál es la reacción global?

4. Deduzca una posible o posibles etapas de reacción, ninguna de las cuales comporte fotólisis, para un Mecanismo II que siga a la etapa X + O<sub>3</sub> → XO + O<sub>2</sub>, de tal manera que la suma de todas las etapas del mecanismo no destruya ni genere ozono.

5. Tal como se analizará en el Capítulo 2, se produce cloro atómico en condiciones en las que se genera agujero de ozono por disociación de cloro diatómico, Cl<sub>2</sub>. Sabiendo que el cloro diatómico gas es la forma más estable del elemento, y que el valor ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> para el cloro atómico es de +121,7 kJ mol<sup>-1</sup>, calcule la longitud de onda máxima de la luz que puede disociar cloro diatómico en su forma monoatómica. ¿Puede dicha longitud de onda corresponder a luz en el espectro visible, o corresponde a luz UVA o UVB?

6. En condiciones de baja concentración de oxígeno atómico, el radical HOO puede reaccionar de forma reversible con NO<sub>2</sub> para producir una molécula de HOONO<sub>2</sub>:



a) Deduzca por qué la introducción de óxidos de nitrógeno en la baja estratosfera podría dar lugar a un *incremento* de la concentración de ozono en el estado estacionario como consecuencia de esta reacción.

b) Deduzca cómo la introducción de óxidos de nitrógeno en la zona alta y media de la estratosfera podría hacer *disminuir* la concentración de ozono en esta región como consecuencia de otras reacciones.

c) Según la información dada en a) y b), ¿en qué regiones de la estratosfera podrían volar los aviones supersónicos si emiten cantidades sustanciales de óxidos de nitrógeno por sus gases de escape?

7. A una altitud de alrededor de 35 km, las concentraciones medias de  $O^*$  y de  $CH_4$  son, aproximadamente, de 100 y  $1 \times 10^{11}$  moléculas  $cm^{-3}$ , respectivamente, y la constante de velocidad  $k$  de la reacción entre ellos es aproximadamente de  $3 \times 10^{-10} cm^3 moléculas^{-1} s^{-1}$ . Calcule la velocidad de destrucción del metano en moléculas por segundo y por  $cm^3$  y en gramos por año y por  $cm^3$  en estas condiciones. [Ayuda: Recuerde que la ley de velocidad para un proceso elemental indica que la velocidad de la reacción es su constante de velocidad  $k$  multiplicada por las concentraciones de los reactivos.]

8. Las constantes de velocidad de las reacciones del cloro atómico y del radical hidroxilo con ozono son, respectivamente,  $3 \times 10^{-11} e^{-250/T}$  y  $2 \times 10^{-12} e^{-940/T}$ , donde  $T$  es la temperatura en kelvins. Calcule la

relación de velocidades de destrucción de ozono por medio de estos catalizadores a 20 km, sabiendo que a esta altitud la concentración media de OH es unas 100 veces la del Cl, y que la temperatura es de alrededor de  $-50^\circ C$ . Calcule la constante de velocidad de la destrucción del ozono por el cloro en las condiciones en que se forma el agujero de ozono en la Antártida, cuando la temperatura es de unos  $-80^\circ C$  y la concentración de cloro atómico aumenta un factor de cien hasta alcanzar un valor de alrededor de  $4 \times 10^5$  moléculas  $cm^{-3}$ .

9. La ecuación de Arrhenius (véase Recuadro 1.2) relaciona las velocidades de reacción con la temperatura por medio de la energía de activación. Calcule la relación de velocidades a  $-30^\circ C$  (temperatura estratosférica típica) de dos reacciones que tienen el mismo valor del coeficiente  $A$  y las mismas concentraciones iniciales, pero siendo una de ellas endotérmica, con una energía de activación de  $30 kJ mol^{-1}$ , y la otra exotérmica, con una energía de activación de  $3 kJ mol^{-1}$ .  $R = 8,3 J K^{-1} mol^{-1}$ .



---

# Los agujeros de ozono

En este capítulo se utilizan nociones de los siguientes temas de química general:

- ➔ Cinética; catálisis; orden de reacción
- ➔ Química orgánica estructural (véase Apéndice *online*)

Conocimientos básicos del Capítulo 1 que se dan por supuestos en este capítulo:

- ➔ Descomposición fotoquímica
- ➔ Mecanismo II de destrucción de ozono
- ➔ Radicales libres

## Introducción

---

En el Capítulo 1 se ha explorado la química en fase gas de la estratosfera no contaminada. Sin embargo, desde los años setenta del siglo pasado el funcionamiento normal de la pantalla de ozono estratosférico y, por tanto, la protección que esta nos ofrece se han visto periódicamente alterados por la presencia en la atmósfera de compuestos químicos con cloro de origen antropogénico. Como es bien conocido, dichas sustancias están causando un agujero de ozono que aparece cada primavera sobre el Polo Sur. Además, los niveles de ozono han disminuido en la estratosfera sobre el Polo Norte, y también lo han hecho hasta cierto punto a latitudes inferiores, cosa que nos afecta en buena medida. En este capítulo se describe la extensión de las pérdidas de ozono en la estratosfera, y en especial se trata sobre los procesos que producen dicha destrucción. También se describe de qué manera el conocimiento de la química asociada a estos procesos conduce la acción para prevenir mayores pérdidas de ozono, y en último término curar la estratosfera.

## El agujero de ozono a latitudes medias

---

Empezamos el análisis del agotamiento del ozono describiendo cómo se expresa la cantidad de ozono que se encuentra en la atmósfera y explicando cómo se descubrió por primera vez el agujero de ozono sobre la Antártida.

### 2.1 Unidades Dobson

El ozono,  $O_3$ , es un gas que está presente en pequeñas concentraciones por toda la atmósfera. La cantidad total de ozono atmosférico que se encuentra por

encima de un punto de la Tierra se mide en unidades Dobson<sup>1</sup> (UD). Una unidad Dobson equivale a un espesor de 0,01 mm (0,001 cm) de ozono puro a la densidad que tendría si se encontrase a la presión propia del nivel del suelo (1 atm) y a una temperatura de 0 °C. En promedio, esta cantidad total de ozono en la atmósfera a latitudes templadas es de alrededor de 350 UD; entonces, si todo el ozono es recogido a nivel del suelo, la capa de ozono puro sería de tan solo 3,5 mm de espesor. Debido a los vientos estratosféricos, el ozono es transportado desde las regiones tropicales, donde su producción es máxima, hacia las regiones polares. Así, curiosamente, cuanto más cerca viva una persona del ecuador, menor es la cantidad total de ozono que le protege de la luz ultravioleta. Las concentraciones habituales de ozono en los trópicos rondan las 250 UD, mientras que en las regiones subpolares la media es de 450 UD, excepto, claro está, cuando aparecen los agujeros en la capa de ozono por encima de estas zonas. Hay una variación estacional natural en la concentración de ozono, con los valores más altos a principios de primavera y los más bajos en otoño.

## 2.2 Historia del agujero anual de ozono sobre la Antártida

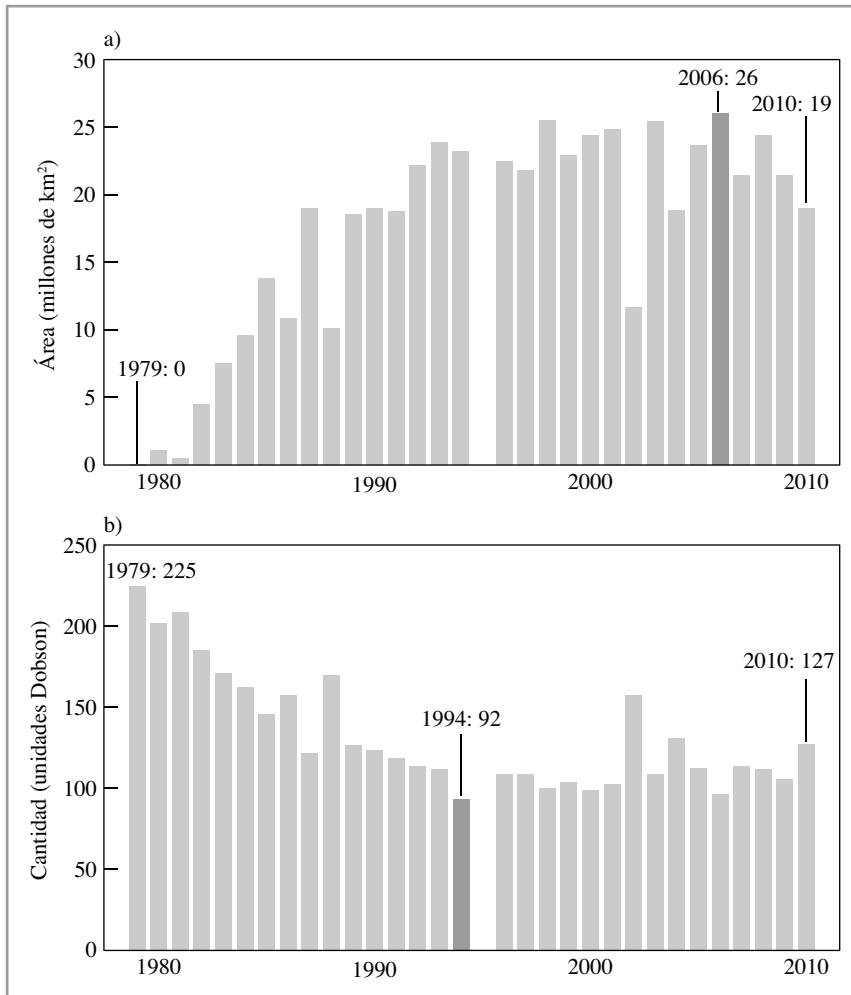
El **agujero de ozono antártico** fue descubierto por el Dr. Joe C. Farman y sus colaboradores en el observatorio British Antarctic Survey. Este equipo había estado registrando los niveles de ozono sobre la región desde 1957. Sus datos indicaban que, cada octubre, las cantidades totales de ozono disminuían gradualmente, sobre todo entre mediados de septiembre y mediados de octubre, con disminuciones drásticas desde los últimos años de la década de los años setenta del siglo pasado. Esto se ilustra en la Figura 2.1b, donde se representa el promedio de la cantidad mínima diaria de ozono en la columna de aire en este período en diferentes años. Los meses entre septiembre y noviembre corresponden a la *primavera* del Polo Sur, que siguen a un período muy frío con noches de 24 horas habituales en los inviernos polares.

A mediados de los años ochenta del siglo pasado, la pérdida primaveral de ozono fue total en algunas altitudes por encima de la Antártida, y ello tuvo como resultado una disminución de más del 50% de la cantidad total sobre esta región. Es por tanto apropiado hablar de un *agujero* en la capa de ozono, que ahora aparece cada primavera sobre la Antártida y que dura varios meses. El área promedio afectada por el agujero de ozono ha aumentado sustancialmente desde que este se originó (véase Figura 2.1a), y actualmente es comparable en tamaño a Norteamérica.

Inicialmente, no estaba claro si el agujero era debido a algún fenómeno natural en el que participaban fuerzas meteorológicas o a mecanismos químicos que involucraban contaminantes atmosféricos. Esta última posibilidad dirigió las sospechas hacia el cloro generado principalmente por gases emitidos al aire en grandes cantidades como consecuencia de su uso, por ejemplo, en aires acondicionados. Los científicos predijeron que el cloro podría destruir el ozono, pero solo en una pequeña extensión y después de transcurridas varias décadas.

---

<sup>1</sup> N. de los T. La unidad Dobson mide la cantidad total de ozono en la columna de aire. Nos podríamos referir a esta forma de expresión como concentración columnar. Ello es consecuencia de que muchas de las medidas de ozono se realizan desde la superficie terrestre hacia arriba a través de la atmósfera.



**FIGURA 2.1** Evolución histórica del agujero de ozono sobre la Antártida. a) Área afectada por el agujero (promedio del 7 de septiembre al 13 de octubre) y b) cantidades mínimas de ozono sobre la zona (promedio del 7 de septiembre al 13 de octubre). No se registraron datos durante dicho período en 1995. [Fuente: NASA, en <http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/>]

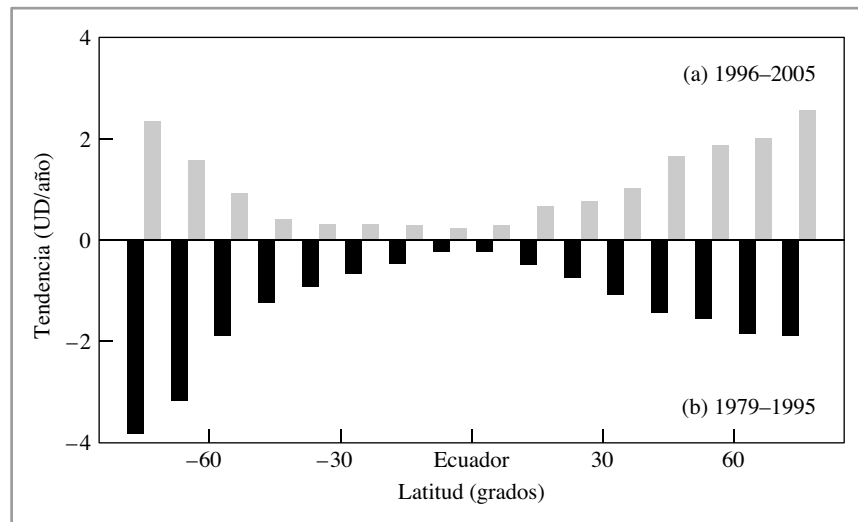
El descubrimiento del agujero de ozono sobre la Antártida produjo una gran sorpresa a todo el mundo. Sin embargo, a consecuencia de investigaciones posteriores, se confirmó que el agujero se forma como resultado de la contaminación por cloro.

En la actualidad, ya se conocen los complicados procesos químicos que originan la disminución de ozono, los cuales se analizan en este capítulo. Basándonos en este conocimiento, podemos predecir que el agujero continuará apareciendo cada primavera hasta la mitad del presente siglo, aproximadamente, y que de manera similar también debe aparecer un agujero en la región ártica.

Como consecuencia de estos descubrimientos, gobiernos de todo el mundo se han apresurado a legislar sobre la eliminación de la producción de los compuestos químicos responsables del problema, con el fin de evitar que la situación empeore y provoque una disminución más intensa que afecte a zonas pobladas, con la correspondiente amenaza para la salud humana y la de otros organismos.

**FIGURA 2.2** Cambios en las cantidades de ozono promedio en la columna de aire a diferentes latitudes. a) Aumentos en el período 1996-2005 y b) disminuciones en el período 1979-1995.

[Fuente: E. C. Weatherland and S. B. Anderson, *Nature* 441 (2006): 39.]



### 2.3 Disminución de ozono en zonas templadas

El ozono ha disminuido no solamente en la atmósfera por encima de los polos, sino también y en cierto grado en el resto de las latitudes. El promedio de pérdida anual de ozono en la columna de aire a latitudes medias alcanzó un 3% en los años ochenta del siglo pasado. Como indica la longitud de las barras verticales en la Figura 2.2b, las pérdidas durante los años ochenta y a principios de la década de los noventa del siglo pasado fueron mayores a latitudes más altas en ambos hemisferios. Sin embargo, esta tendencia de pérdida de ozono ha revertido en el período 1996-2005, de manera que el aumento observado de ozono en el hemisferio norte en dicho período ha anulado la disminución producida anteriormente (Figura 2.2a).

En investigaciones dadas a conocer en el 2009, se comunicó que en la década 1997-2008 se inició una recuperación del ozono (alrededor de un 1%), pero tan solo en la *zona alta* de la estratosfera, que puede compararse con la disminución de un 14% que tuvo lugar en décadas anteriores. La inversión de la tendencia coincide con el inicio de la disminución gradual de la concentración de cloro a estas altitudes, que es la zona donde se esperaba que se diese el inicio de la recuperación. Investigadores australianos publicaron en el 2011 que, una vez se han tenido en cuenta las variaciones naturales en la circulación atmosférica, la extensión de la disminución de ozono en el mismo agujero debido a cambios químicos parece haber disminuido lentamente desde finales de los años noventa del siglo pasado.

En el Apartado 2.7 se analiza la disminución del ozono y la posibilidad de que se forme un agujero en la capa de ozono sobre el Polo Norte.

### La química del agotamiento del ozono

Tal como se ha comentado previamente, los científicos descubrieron en 1985 que el ozono estratosférico sobre la Antártida se reducía cada año alrededor de un 50% durante varios meses, y ello debido a la acción del cloro. Este tipo de

.....  
Cuanto mayor es la latitud,  
más cerca estamos del polo.  
.....

.....  
Las preguntas de repaso 1 y  
2 se basan en el material de  
los apartados anteriores.  
.....

episodio, durante el cual se dice que se produce un agujero en la capa de ozono, tiene lugar desde septiembre hasta principios de noviembre, período que se corresponde con la primavera del Polo Sur. El agujero ha venido apareciendo desde 1979, tal como se muestra en la Figura 2.1b, que ilustra la variación de las concentraciones mínimas de ozono en el período septiembre-octubre sobre la Antártida en función del año. Un gran número de investigaciones llevadas a cabo a finales de los años ochenta del siglo pasado dieron luz al conocimiento de la química asociada a este fenómeno.

En los apartados que siguen, se analiza el proceso peculiar por el que el cloro de la estratosfera se activa y destruye el ozono, y se aborda con detalle el mecanismo por el que tiene lugar esta destrucción. Después se introducen diferentes indicadores del tamaño del agujero de ozono, lo cual nos permite investigar si el agujero sobre la Antártida ha ido disminuyendo en el tiempo, si existe un agujero también sobre el Polo Norte, y los efectos de los agujeros en la cantidad de luz UV a la que estamos expuestos a nivel del suelo.

## 2.4 Activación catalítica de cloro inactivo

El agujero de ozono se produce como resultado de las condiciones meteorológicas especiales en las que transcurre el invierno polar en la baja estratosfera, donde las concentraciones de ozono son habitualmente altas. Debido a estas condiciones particulares, de forma temporal se convierte todo el cloro almacenado en las formas catalíticamente inactivas HCl y ClONO<sub>2</sub> en las formas activas Cl y ClO (Capítulo 1). En consecuencia, la elevada concentración de cloro activo origina una disminución masiva, aunque temporal, del ozono cada año.

La conversión de cloro inactivo a activo tiene lugar en la superficie de partículas formadas por una disolución de agua; **ácido sulfúrico**, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; y **ácido nítrico**, HNO<sub>3</sub>, este último formado por la combinación de un **radical hidroxilo**, OH, con **dióxido de nitrógeno** gas, NO. Potencialmente, las mismas reacciones de conversión podrían darse en fase gas, pero son muy lentas en este medio, de manera que pueden despreciarse; estas reacciones solamente son rápidas cuando tienen lugar sobre las superficies de partículas muy frías.

En la mayoría de los lugares del mundo, incluso en invierno, la estratosfera está libre de nubes. La condensación de vapor de agua en partículas líquidas o cristales sólidos, que constituirían las nubes, no se da normalmente en la estratosfera, ya que la concentración de agua en esta región es extremadamente baja. No obstante, siempre hay pequeñas partículas líquidas que en gran medida consisten en ácido sulfúrico, el cual además está presente también en forma de partículas sólidas de sulfato. Sin embargo, en la baja estratosfera, durante el oscuro invierno, la temperatura disminuye tanto sobre el Polo Sur (−80 °C), que tiene lugar la condensación que genera las partículas. El mecanismo estratosférico habitual de calentamiento (liberación de calor por la reacción O + O<sub>2</sub>) está ausente, debido a la falta de producción de oxígeno atómico a partir de O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en el ambiente, siempre nocturno, del invierno polar.

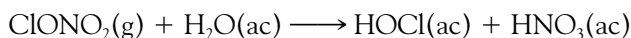
A su vez, debido a que la estratosfera polar se torna tan fría por la oscuridad reinante en pleno invierno, la presión del aire disminuye drásticamente puesto que, de acuerdo con la ley de los gases ideales ( $PV = nRT$ ), este parámetro es proporcional a la temperatura. Dicho fenómeno, en combinación con la rotación

de la Tierra, genera un **vórtice**, es decir, un movimiento rotatorio de las masas de aire que produce vientos con velocidades superiores a 300 km por hora. Como la materia no puede atravesar el vórtice, el aire en su interior queda aislado y permanece muy frío durante varios meses. En el Polo Sur, el vórtice se mantiene incluso entrada la primavera (octubre). (El vórtice alrededor del Polo Norte habitualmente se deshace a finales de febrero o principios de marzo, antes de que la luz solar empiece a incidir en la zona. No obstante, recientemente ha habido excepciones a este comportamiento general, que serán discutidas más adelante.)

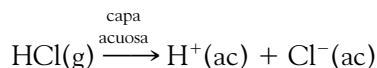
Las partículas producidas por condensación de los gases en el vórtice forman **nubes estratosféricas polares (NEP)**. A medida que la temperatura disminuye, los primeros cristales en formarse son unos de tamaño pequeño, que contienen agua, ácido sulfúrico y ácido nítrico. Cuando la temperatura disminuye unos cuantos grados más, por debajo de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , también se forma un tipo de cristal mucho mayor, compuesto principalmente por hielo y quizás ácido nítrico.

Las reacciones químicas que conducen en último término a la destrucción del ozono tienen lugar en una capa fina acuosa que hay en la superficie de los cristales de hielo en las NEP:

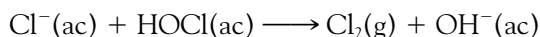
- El **nitrato de cloro** gaseoso,  $\text{ClONO}_2$ , en la superficie en contacto con moléculas de agua, reacciona con ellas para producir **ácido hipocloroso**,  $\text{HOCl}$ :



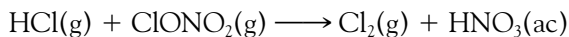
- También en la capa acuosa, el **cloruro de hidrógeno**,  $\text{HCl}$ , se disuelve y forma iones:



- La reacción entre las dos nuevas formas de cloro disuelto, una oxidada ( $\text{Cl}^-$ ) y la otra reducida ( $\text{HOCl}$ ), produce **cloro molecular**,  $\text{Cl}_2$ , el cual escapa hacia el aire que rodea los cristales:

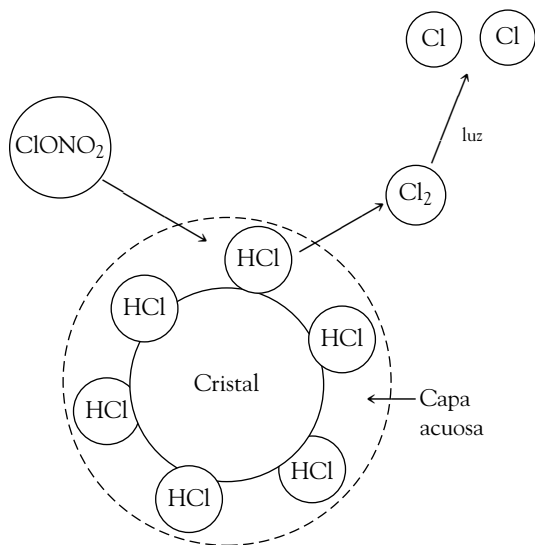
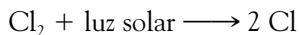


Este proceso se esquematiza en la Figura 2.3. Globalmente, después de sumar las distintas etapas, el proceso corresponde a la *reacción neta*



ya que los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  forman agua. Probablemente tienen lugar reacciones similares sobre la superficie de partículas sólidas.

Durante los meses del oscuro invierno, el cloro molecular se acumula dentro del vórtice en la estratosfera baja, y finalmente se convierte en el gas clorado predominante. Una vez que reaparece la luz solar a principios de la primavera antártica, o bien la masa de aire se desplaza hacia el extremo del vórtice, donde incide algo de luz solar, las moléculas de cloro se descomponen fotoquímicamente en sus átomos,  $\text{Cl}$ :



**FIGURA 2.3** Esquema que ilustra la producción de cloro molecular a partir de las formas inactivas de cloro durante el invierno y la primavera en la estratosfera de las regiones polares.

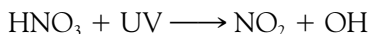
De forma similar, cualquier molécula gaseosa HOCl liberada de la superficie de los cristales se descompone fotoquímicamente para producir radicales hidroxilo y cloro atómico:



La destrucción masiva de ozono por el cloro atómico generado en estos procesos es el resultado de las reacciones catalíticas.

Debido a que las temperaturas estratosféricas sobre la Antártida permanecen por debajo de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , incluso a principios de primavera, los cristales persisten durante meses. Cualquiera de los Cl que son convertidos de nuevo en HCl por reacción con el metano es reconvertido después en  $\text{Cl}_2$  sobre los cristales y luego vuelve a formar Cl por efecto de la luz. La desactivación del monóxido de cloro, ClO, por conversión a  $\text{ClONO}_2$ , no tiene lugar, ya que todo el  $\text{NO}_2$  necesario para esta reacción es incorporado, temporalmente, al ácido nítrico en los cristales. Los cristales mayores precipitan por la influencia de la gravedad hacia la troposfera, eliminan de esta manera  $\text{NO}_2$  de la estratosfera baja sobre el Polo Sur y evitan así la desactivación posterior del cloro. Esta desnitrificación de la estratosfera baja alarga la vida del agujero de ozono de la Antártida e incrementa el agotamiento del ozono.

Solo cuando las NEP y el vórtice se deshacen, el cloro retorna predominantemente a sus formas inactivas. La liberación a la fase gas de  $\text{HNO}_3$  que se encuentra en los cristales que aún quedan da lugar a su conversión a  $\text{NO}_2$  por la acción de la luz solar:



Y es todavía más importante que el aire de latitudes inferiores que contiene cantidades normales de  $\text{NO}_2$  se mezcle con el aire polar una vez el vórtice se rompe a finales de primavera. El dióxido de nitrógeno se combina rápidamente con monóxido de cloro para formar nitrato de cloro inactivo en un proceso catalítico. En consecuencia, los ciclos catalíticos de destrucción de ozono dejan de funcionar y la concentración de ozono aumenta para alcanzar sus valores normales unas semanas después de que las NEP hayan desaparecido y el vórtice se haya deshecho. Así pues, el agujero de ozono se cierra un año más, si bien los niveles de este gas hoy en día no hayan retornado a sus niveles naturales, ni siquiera en otoño.

No obstante, antes que los niveles de ozono aumenten en primavera, alguna masa de aire que contenga poco ozono puede desplazarse fuera de la Antártida y mezclarse con aire circundante; disminuirán así temporalmente las concentraciones estratosféricas de ozono en regiones geográficas adyacentes, tales como Australia, Nueva Zelanda y zonas meridionales de América del Sur. De hecho, esto ha ocurrido en Tierra del Fuego, situada en el extremo meridional de América del Sur, durante varias semanas del mes de noviembre del 2009.

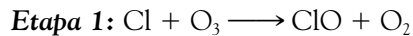
## 2.5 Reacciones que originan el agujero de ozono

En la baja estratosfera, es decir, la zona donde se forman las NEP y el cloro se activa, la concentración de átomos libres de oxígeno es pequeña; se producen pocos átomos en esta zona debido a la escasez de luz UVC necesaria para disociar  $\text{O}_2$ .

El mecanismo I no origina el agujero de ozono.

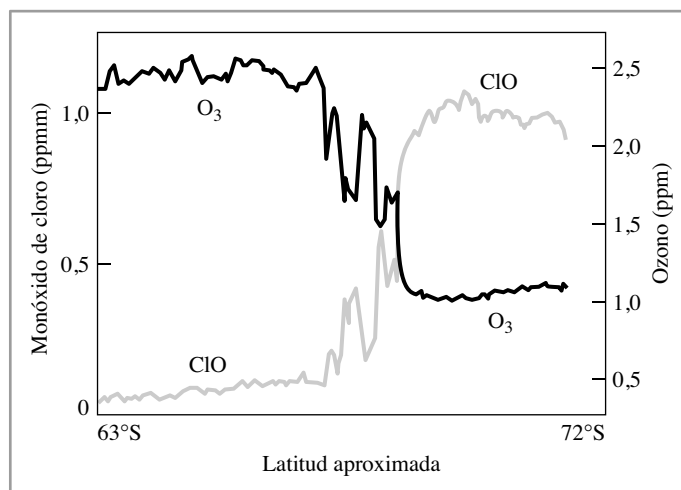
Además, cualquier átomo de oxígeno que se formase por esta vía inmediatamente chocaría con alguna de las moléculas de  $O_2$  abundantes en esta zona para formar ozono,  $O_3$ . Así pues, no son importantes los mecanismos de destrucción de ozono basados en la reacción  $O_3 + O \longrightarrow 2 O_2$ , aunque esté catalizada.

Más bien, la mayor parte de la destrucción de ozono en el agujero tiene lugar por medio de un proceso que se ha designado como *Mecanismo II* en el Capítulo 2. En este mecanismo,  $X$  y  $X'$  son cloro atómico y la reacción global es  $2 O_3 \longrightarrow 3 O_2$ . Así pues, la secuencia empieza con la reacción de cloro con ozono:



La confirmación de que la destrucción de ozono tiene lugar por medio de esta reacción se hace evidente al observar la Figura 2.4, en la que se representan las concentraciones experimentales de ClO y  $O_3$  en función de la latitud de una parte del hemisferio sur durante la primavera del año 1987. Si la etapa 1 es el proceso por el cual tiene lugar la destrucción de ozono, las dos especies muestran tendencias opuestas.

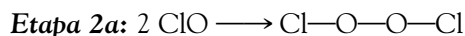
- A distancias suficientemente lejanas del Polo Sur (que se encuentra a  $90^\circ S$ ), la concentración de ozono es relativamente alta y la de ClO es baja, ya que el cloro está ligado en su forma inactiva.
- Sin embargo, a medida que nos acercamos al polo y entramos en la región del vórtice, la concentración de ClO aumenta mucho de repente y simultáneamente la de  $O_3$  disminuye de forma drástica (Figura 2.4): la mayor parte del cloro se ha activado y la mayoría del ozono se destruye. La latitud a la que ambas concentraciones cambian bruscamente marca el inicio del agujero de ozono, el cual continúa a través de la región situada sobre el Polo Sur.



**FIGURA 2.4**  
Concentraciones de ozono y monóxido de cloro estratosféricos en función de la latitud cerca del Polo Sur ( $90^\circ S$ ) registradas el 16 de septiembre de 1987. [Fuente: Reimpreso con permiso de P.S. Zurer, *Chemical and Engineering News* (30 de mayo de 1988): 16. Copyright 1988 by the American Chemical Society.]

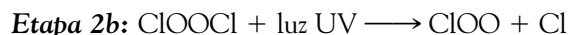
La correlación inversa entre las concentraciones de ozono y ClO que se muestra en la Figura 2.4 fue considerada por los investigadores la prueba de que compuestos antropogénicos de cloro, tales como los CFC emitidos a la atmósfera, eran la causa de la formación del agujero de ozono.

En la siguiente reacción de la secuencia de etapas del Mecanismo II, se combinan temporalmente dos moléculas de ClO, producidas en la etapa 1, en dos etapas separadas, para formar un dímero, el dicloroperóxido, ClOOCi (o Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):

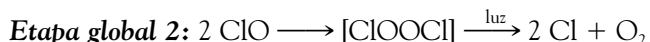


La velocidad de esta reacción es alta, lo cual es importante en relación con la pérdida de ozono por este mecanismo, debido a que la concentración de monóxido de cloro aumenta gradualmente a causa de la activación del cloro.

Una vez que la intensidad de la luz solar en la primavera antártica aumenta hasta un valor apreciable, la molécula de dicloroperóxido, ClOOCi, absorbe luz UV y se rompe dando un átomo de cloro. El radical libre resultante, ClOO, es inestable y se descompone (al cabo de un día) para liberar otro átomo de cloro:

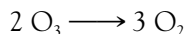


Sumando las etapas 2a, 2b y 2c, se observa que el resultado neto es la conversión de dos moléculas de ClO a cloro atómico por vía del dímero transitorio intermedio ClOOCi, que corresponde a la segunda etapa del Mecanismo II:



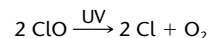
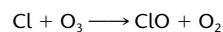
Así pues, por medio de estos procesos ClO revierte a la forma Cl, que es la que destruye ozono.

Si a la etapa global 2 se le añade dos veces la etapa 1 (se requiere el factor 2 para producir las dos especies intermedias ClO necesarias en la reacción 2a, de manera que ninguna de ellas aparezca en la reacción global), se obtiene la *reacción global*



De ese modo, existe en la baja estratosfera un ciclo catalítico completo de destrucción de ozono en estas condiciones meteorológicas especiales, es decir, cuando está presente el vórtice. El ciclo también necesita temperaturas muy bajas, ya que en condiciones más templadas el dímero ClOOCi es inestable y revierte a dos moléculas de ClO antes de fotolizarse, y cortocircuita, pues, cualquier destrucción de ozono. Antes de que esté disponible algo de luz a principios de primavera, la mayor parte del cloro está presente como ClO y Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ya que la etapa 2b requiere niveles intensos de luz; una atmósfera como esta se dice que está *preparada* para la destrucción de ozono.

.....  
Mecanismo II simplificado  
para el agujero de ozono:



Cerca de tres cuartas partes de la destrucción del ozono en el agujero antártico tiene lugar por el mecanismo anterior, en el que el cloro es el único catalizador. Este ciclo de destrucción de ozono contribuye en gran medida a la creación del agujero. Cada cloro destruye alrededor de 50 moléculas de ozono al día durante la primavera.

La etapa lenta en el mecanismo es la 2a, que corresponde a la recombinación de dos moléculas de ClO. Puesto que la ley de velocidad para esta etapa es de segundo orden respecto a la concentración de ClO (su velocidad es proporcional a la concentración de ClO al cuadrado), esta reacción tiene lugar a una velocidad nada despreciable, pero la destrucción de ozono es significativa solo cuando la concentración de ClO es alta. La abrupta aparición del agujero de ozono es coherente con la dependencia cuadrática y no lineal de la destrucción de ozono con respecto a la concentración de cloro, por medio del mecanismo que utiliza  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ . ¡Esperemos que no haya más problemas ambientales cuyos efectos exhiban estos comportamientos no lineales y que nos sorprendan de forma similar!

### PROBLEMA 2.1

Una ruta menor para la destrucción de ozono en el agujero implica el Mecanismo II con bromo como especie  $X'$  y cloro como  $X$  (o viceversa). Los radicales libres ClO y BrO generados en estos procesos chocan entre ellos y reagrupan sus átomos para, finalmente, producir  $\text{O}_2$ , así como cloro y bromo atómicos. Escriba el mecanismo de este proceso, y añada las etapas necesarias para obtener la reacción global. ●

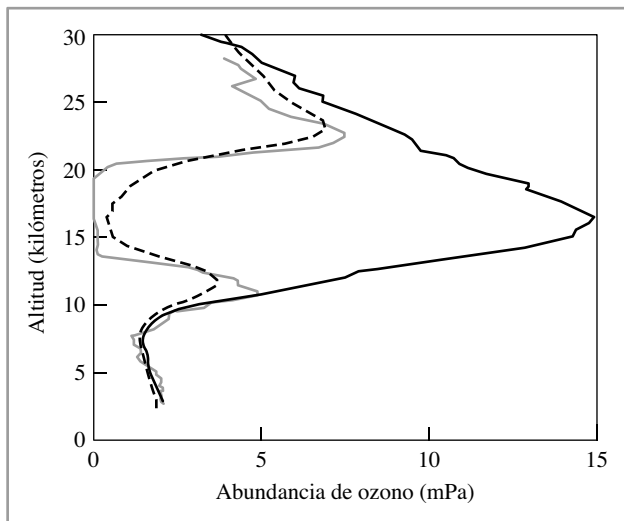
### PROBLEMA 2.2

Supongamos que la concentración de cloro en la estratosfera continúa aumentando, pero que el incremento relativo de bromo no es proporcional. ¿Qué mecanismo será más o menos importante en la destrucción de ozono en la primavera antártica: aquel en que participa dicloroperóxido o el que involucra “cloro más bromo”, visto en el problema 2.1? ●

### PROBLEMA 2.3

¿Por qué el mecanismo que implica dicloroperóxido es de importancia despreciable en la destrucción de ozono, comparado con el que tiene lugar por medio de  $\text{ClO} + \text{O}$ , en la zona más alta de la estratosfera? ●

En la baja estratosfera sobre la Antártida, tiene lugar en el mes de septiembre una destrucción de ozono de un 2% al día, debido a los efectos combinados de las diferentes secuencias de reacciones catalíticas. Como resultado de ello, a principios del mes de octubre prácticamente todo el ozono es eliminado en la zona comprendida entre 15 y 20 km de altitud, justo en la región en la que



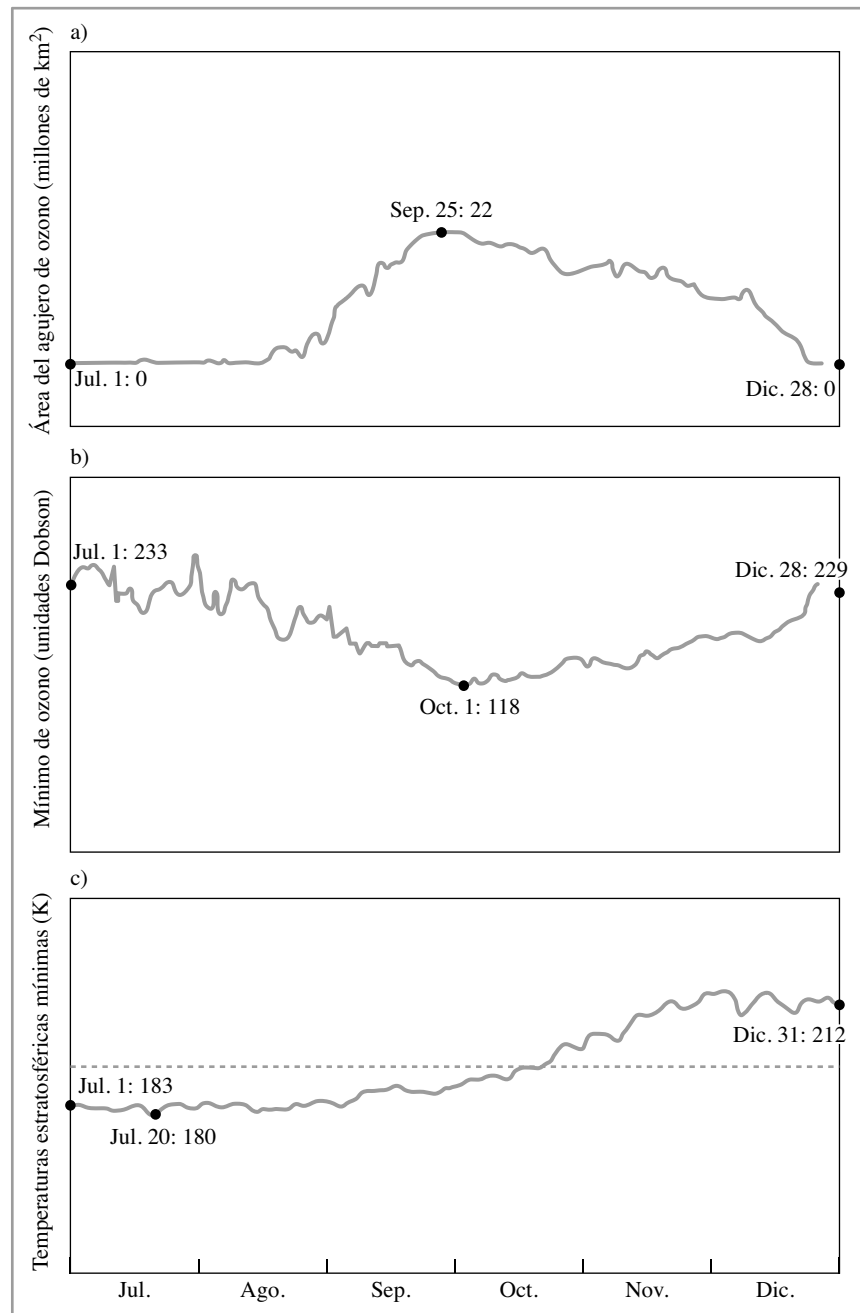
**FIGURA 2.5** Típica distribución vertical del ozono sobre la Antártida a mediados de primavera (octubre) en el período 1962-1971 (curva en negro, antes de aparecer el agujero de ozono), en el período 1991-2001 (curva discontinua) y en el 2001 (curva en gris). La presión parcial del ozono se da en milipascales. [Fuente: WMO/ UNEP Scientific Assessment of Ozone Depletion 2006.]

normalmente se encuentra la mayor concentración de ozono sobre el polo. Este resultado se ilustra en la Figura 2.5, que muestra la presión parcial de ozono medida en octubre en función de la altitud sobre la Antártida en los años anteriores a la aparición del agujero de ozono (curva en negro), en los años en que se observó el agujero de ozono de forma parcial (curva discontinua) y en el año 2001 (curva en gris), en el que la eliminación fue total.

Resumiendo, las especiales condiciones meteorológicas del vórtice en la baja estratosfera sobre la Antártida durante el invierno originan la desnitrificación y conducen a la conversión de cloro inactivo a  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HOCl}$ . Estos dos compuestos generan cloro atómico al aparecer la luz solar. Los átomos de cloro destruyen ozono eficazmente por medio del Mecanismo II. Una vez se rompe el vórtice a finales de primavera, las partículas de hielo sobre las que tiene lugar la activación de los compuestos clorados desaparecen, el cloro vuelve a sus formas inactivas y el agujero se recupera.

En la Figura 2.6 se muestra la evolución estacional del agujero de ozono sobre la Antártida observada en el 2010. Aunque las temperaturas estratosféricas fueron suficientemente bajas (inferiores a 193 K) como para producir cristales antes del mes de julio (Figura 2.6c), no empezó a darse una disminución significativa de ozono hasta el mes de agosto (Figuras 2.6a, b), presumiblemente cuando el primer rayo de luz solar impactó sobre una molécula de cloro activo. La máxima disminución y la máxima área afectada se dieron entre finales de septiembre y principios de octubre. Las temperaturas estratosféricas empezaron a aumentar de forma apreciable, siendo suficientemente altas a mediados de octubre como para empezar a fundir los cristales (Figura 2.6c). El agujero empezó a cerrarse alrededor de un mes más tarde.

Las preguntas de repaso de la 3 a la 5 se basan en el material de los apartados anteriores.



## Los agujeros de ozono en los polos

### 2.6 Tamaño del agujero de ozono antártico

Como se explicará más adelante, debido a que la concentración estratosférica de cloro fue aumentando hasta finales del siglo pasado, la extensión de la

disminución del ozono sobre la Antártida aumentó desde principios de los años ochenta hasta, al menos, los años noventa. Hay varios indicadores relevantes que cuantifican la extensión del agotamiento de ozono:

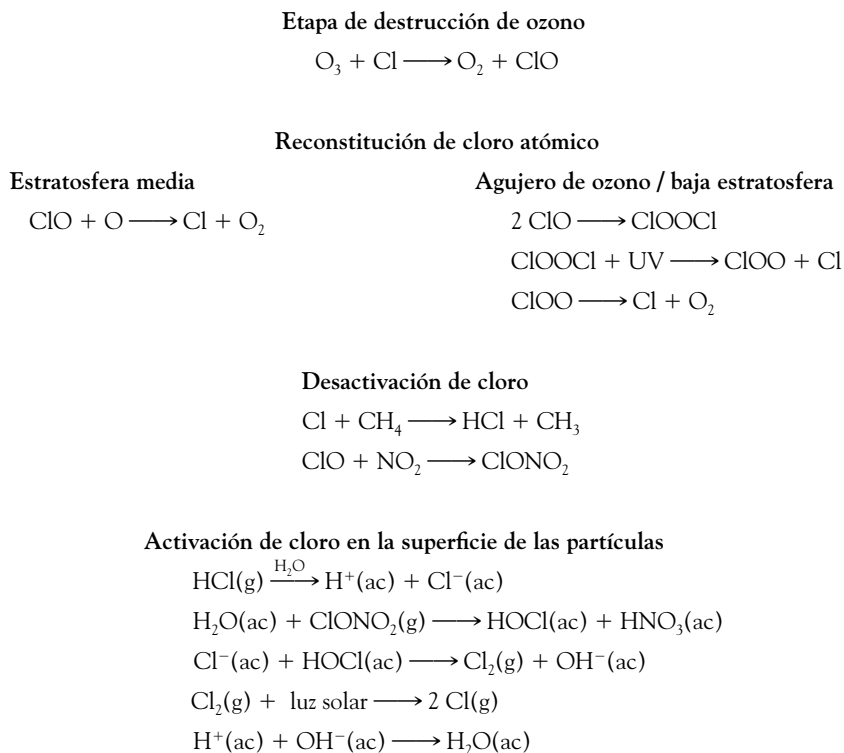
- Un indicador es el *área superficial afectada por niveles bajos de ozono*; la Figura 2.1a muestra el área comprendida por la línea de contorno correspondiente a 220 UD desde mediados de septiembre hasta mediados de octubre en función del año. Esta área creció muy rápido y de forma aproximadamente lineal durante los años ochenta, siendo el tamaño del agujero en los años de máxima disminución (1998 y 2006) algo mayor que el correspondiente a dicho período, aunque globalmente no ha habido un aumento ni una disminución desde principios de los años noventa.
- Análogamente, la fuerte disminución en la *cantidad mínima de ozono en la columna de aire* desde la primavera del año 1978 hasta finales de los ochenta dio paso a una disminución mucho más suave. El mínimo de ozono ha sido notablemente constante desde mediados de los años noventa (véase Figura 2.1b), aunque 2002 fue una excepción tanto en grado de disminución como en el tamaño del agujero.
- El promedio del *período de tiempo en el que tiene lugar la disminución de ozono* ha crecido también en los últimos años. En la actualidad es habitual observar una cierta reducción en los niveles de ozono, tanto a mitad del invierno (al menos en las zonas más exteriores del continente, las de menor latitud, donde hay una cierta entrada de luz solar en este tiempo), como en verano, así como también en primavera. Incluso se observa, en la actualidad, cierta persistencia de la disminución de los niveles de ozono de un año al siguiente.
- La *región vertical* sobre la que prácticamente tiene lugar una disminución total del ozono, entre 12 y 22 km, no ha aumentado desde mediados de los años noventa del siglo pasado.

Las variaciones naturales en las condiciones ambientales, tales como el ciclo solar y las temperaturas polares, pueden enmascarar cualquier signo esperado de recuperación del agujero de ozono en las próximas décadas. Las diferentes reacciones que conducen a la destrucción catalítica de ozono por medio del cloro atómico mediante los diferentes mecanismos se recogen en la Figura 2.7.

### ACTIVIDAD

Utilizando la información que se encuentra en [www.ozonewatch.nasa.gov](http://www.ozonewatch.nasa.gov) y en otras páginas de internet, compare la historia más reciente del agujero de ozono sobre la Antártida con la evolución del agujero que tuvo lugar en el 2010 (Figura 2.6). ¿Excedieron los valores de máxima disminución, máxima área de afectación y temperatura mínima a los valores registrados en el año 2010?, ¿tuvieron lugar en el mismo tiempo que el episodio del 2010? Fotocopie o descargue la Figura 2.1 y añada manualmente los datos correspondientes a años más recientes a los dos gráficos de barras. A partir de estos datos ¿puede decirse que ya se dan signos definitivos de que el agujero se hace más pequeño en relación con el área afectada y que la intensidad de la disminución está aminorando?

**FIGURA 2.7** Resumen de los principales ciclos de reacciones de destrucción de ozono que tienen lugar en el agujero de ozono antártico.



## 2.7 Destrucción de ozono estratosférico sobre la región ártica

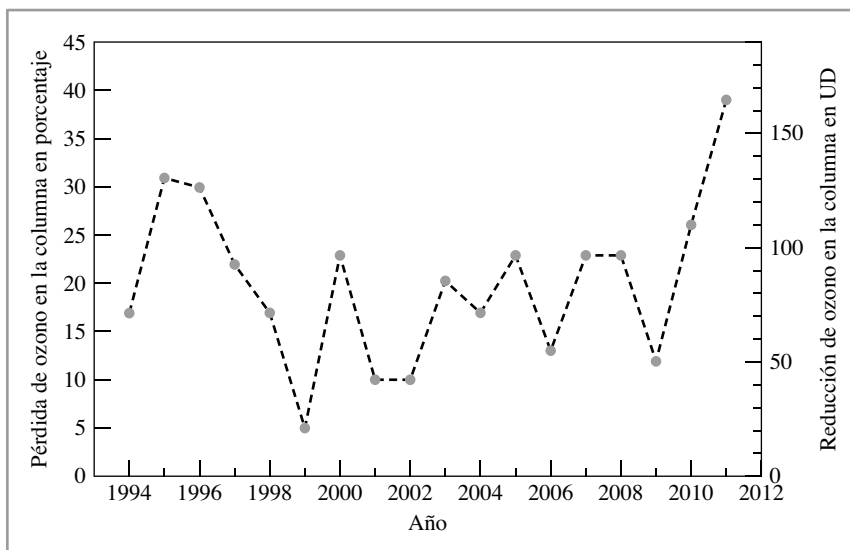
Dada la semejanza en el clima, parece sorprendente que el agujero de ozono sobre el Ártico *no* se empezase a formar al mismo tiempo que en la Antártida. Ha habido varios episodios de disminución parcial de ozono sobre la región ártica desde mediados de los años noventa del siglo pasado. El fenómeno no es intenso como el correspondiente a la Antártida: las razones de este comportamiento son que la **temperatura estratosférica sobre el Ártico no disminuye tanto ni durante tanto tiempo**, y que la **circulación del aire en las áreas circundantes no es tan limitada**. El flujo de aire troposférico sobre las cordilleras montañosas a latitudes medias en el hemisferio norte (Himalaya, las Rocosas) crea ondas de aire que pueden mezclarse con el aire polar calentando la estratosfera ártica.

Debido a que, generalmente, el aire no es tan frío, las nubes estratosféricas polares se forman con menor frecuencia sobre el Ártico, y además no permanecen tanto tiempo como ocurre en la Antártida. En el pasado, solo se formaron cristales pequeños, que no eran suficientemente grandes como para caer de la estratosfera y en consecuencia desnitrificarla. Sin embargo, durante la larga noche polar, el nitrato de cloro y el cloruro de hidrógeno reaccionan en la superficie de las pequeñas partículas para producir cloro molecular. La molécula de cloro se disocia a cloro atómico, el cual se transforma en monóxido de cloro por reacción con una molécula de ozono.

Antes de mediados de los años noventa del siglo pasado, el vórtice que contenía masas frías de aire sobre el Ártico se rompía a finales de invierno; como consecuencia de ello, el aire con  $\text{NO}_2$  se mezclaba con el aire del vórtice antes de que, en primavera, la luz solar incidiese sobre la región polar. Debido a que a principios de marzo la temperatura del aire estratosférico habitualmente aumentaba por encima de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , el ácido nítrico en las partículas se convertía en dióxido de nitrógeno antes de que la intensa luz solar primaveral pudiese desencadenar el mecanismo de destrucción de ozono vía  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Debido al aumento de los niveles de  $\text{NO}_2$  por estas dos causas, la mayor parte del cloro activo se transformaba en  $\text{ClONO}_2$  antes de que pudiese destruir más ozono. La extensión total de la destrucción de ozono sobre la región ártica era mucho menor que la que tenía lugar en el pasado en la Antártida.

La extensión de la pérdida de ozono durante el período invierno-primavera sobre las regiones árticas no ha sido muy coherente con su casi imperceptible disminución durante varios inviernos y sus pérdidas significativas en otros, tal como se muestra en la Figura 2.8. Hubo pérdidas destacables en el mes de marzo de varios años sucesivos a mediados de los noventa del siglo pasado, pero la disminución del ozono en la columna no excedió del 25% hasta 2010. No obstante, se observó una pérdida récord de ozono de un 40% en el año 2011, que tuvo un invierno que, si bien fue relativamente cálido a nivel del suelo, fue más frío de lo normal en la estratosfera. Lo más interesante fue que la pérdida de ozono mostró una correlación lineal con el área asociada a las nubes estratosféricas polares: cuanto mayor es dicha área, mayor pérdida de ozono se observa para un año dado.

Por razones que se explicarán en el Capítulo 5, tanto la disminución de ozono como el aumento de los niveles de dióxido de carbono conducen a un enfriamiento de la estratosfera, y ello da lugar a *más* disminución de ozono si el enfriamiento tiene lugar durante la primavera, extendiendo el período en el que



**FIGURA 2.8** Pérdida del ozono en la columna de aire sobre el Ártico en primavera. [Fuente: Global Observing Systems Information Center.]

permanecen las NEP. Algunos científicos predicen que la recuperación de los niveles de ozono con el tiempo será más lenta en el Ártico que en la Antártida, debido a los efectos del enfriamiento causados por el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{O}_3$ . Los científicos no saben todavía si el enfriamiento abrupto que tiene lugar en invierno y que produjo el récord de la disminución de ozono fue debido en gran parte al aumento de  $\text{CO}_2$  o no.

Debido a que la magnitud de la disminución de ozono sobre el Ártico en los últimos inviernos ha sido similar a la observada sobre el Polo Sur a principios de los años ochenta del siglo pasado, algunos científicos de la atmósfera han afirmado que en los próximos años se va a formar un agujero de ozono también en el Ártico. Puesto que una disminución del 100% del ozono en la columna de aire no puede tener lugar, la definición de las condiciones que constituyen un *agujero* es algo arbitraria.

La química subyacente a las *pérdidas a latitudes medias* del ozono estratosférico se analizan en el Recuadro 2.1.

## RECUADRO 2.1

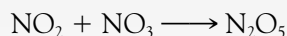
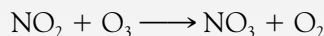
### La química asociada a las disminuciones del ozono estratosférico a latitudes medias

Los científicos han invertido mucho tiempo siguiendo el rastro de la causa de la disminución del ozono a latitudes medias, tanto como lo hicieron en las regiones polares. Al igual que en la Antártida, casi toda la pérdida de ozono en las zonas no polares tiene lugar en la baja estratosfera. Algunos científicos han especulado sobre la posibilidad de que las reacciones que conducen a la destrucción de ozono tengan lugar no solamente sobre los cristales de hielo, sino también sobre las superficies de otras partículas presentes en la baja estratosfera. En concreto, se sugiere que es posible que las reacciones tengan lugar en gotas frías de líquido constituidas, principalmente, por ácido sulfúrico que se encuentra de forma natural en la baja estratosfera sobre todas las latitudes. Las temperaturas de estas gotas de líquido deben ser suficientemente bajas, de forma que tenga lugar la disolución de HCl gaseoso pero sin reacción neta alguna. Siempre hay una pequeña cantidad de fondo de ácido debido a la oxidación de *sulfuro de carbonilo* gas, COS, que es un compuesto natural, la mayor parte del cual subsiste suficiente tiempo como para alcanzar la estratosfera.

Sin embargo, la fuente dominante e irregular de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a estas altitudes es la emisión

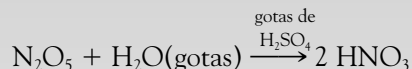
directa a la estratosfera de dióxido de azufre gas emitido por los volcanes, seguida por su oxidación al ácido. Así, se observó una disminución gradual de ozono en 1992-1993 que siguió a la masiva erupción, en junio de 1991, del volcán Monte Pinatubo en Filipinas. También se detectó una apreciable disminución de ozono varios años después de la erupción del volcán mejicano El Chichón, en 1982. Ambas erupciones volcánicas hicieron aumentar temporalmente la concentración de gotas de ácido sulfúrico en la baja estratosfera.

La otra reacción relevante que tiene lugar en la superficie de las gotas de ácido sulfúrico conduce a cierta desnitrificación del aire estratosférico. En las etapas en fase gas de la secuencia, el mismo ozono convierte algo de dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ , en *trióxido de nitrógeno*,  $\text{NO}_3$ , el cual se combina con otras moléculas de  $\text{NO}_2$  para formar *pentóxido de dinitrógeno*,  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



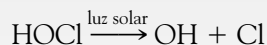
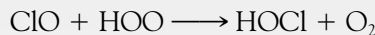
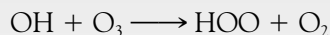
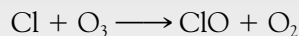
Estos procesos en fase gas son normalmente reversibles y no eliminan mucho  $\text{NO}_2$  del aire, aunque en presencia de niveles altos de gotas

Líquidas acuosas se da en su lugar una conversión de  $\text{N}_2\text{O}_5$  a ácido nítrico:



Por medio de este mecanismo, buena parte del  $\text{NO}_2$  que normalmente estaría disponible para secuestrar monóxido de cloro como  $\text{ClONO}_2$  no lo está ahora para realizar dicha tarea y, por tanto, existe una mayor proporción de átomos de cloro en forma catalíticamente activa para destruir ozono.

A latitudes medias en la baja estratosfera, las reacciones catalíticas de destrucción de ozono más importantes que implican halógenos utilizan el Mecanismo II, siendo X el cloro o el bromo atómicos y X' el radical hidroxilo:



y de forma similar para el caso del bromo que reemplaza al cloro. La secuencia de reacciones que involucran colisiones de ClO con BrO, discutidas en relación con el agujero de ozono antártico, también tiene lugar en este caso.

### PROBLEMA 1

Deduzca la reacción global para la secuencia de reacciones dada más arriba.

Este mecanismo, descrito antes, explica por qué en la baja estratosfera, con los actuales contenidos elevados en cloro, las grandes erupciones volcánicas pueden hacer disminuir el ozono estratosférico a latitudes medias durante algunos años, pero no explican la tendencia global observada de disminución de ozono en los años ochenta del siglo pasado. Parte de la disminución se debió, probablemente, al mecanismo anterior, para las concentraciones de fondo de partículas de ácido sulfúrico en la baja estratosfera; su magnitud podría haber aumentado de forma continua en este período de tiempo, ya que los niveles de cloro aumentaron sin parar. Los aumentos combinados de cloro y bromo dieron lugar a una disminución de un 4% en los niveles de ozono a latitudes medias en el período 1979-1995. Sin embargo, se cree que buena parte de esta disminución gradual es debida a otros factores, como la dilución primaveral del aire polar con bajo contenido de ozono y su transporte fuera de las regiones polares, cambios en el ciclo solar, y cambios tanto naturales como antropogénicos en el modelo de transporte atmosférico y en las temperaturas.

## 2.8 Aumentos de la radiación UV a nivel del suelo

Experimentalmente, la cantidad de radiación UVB de la luz solar (véase Capítulo 1) que alcanza el suelo aumenta en un factor de tres a seis en la Antártida a principios de primavera, debido a la aparición del agujero de ozono. Biológicamente, las dosis más peligrosas de radiación UV que se dan en las condiciones de formación del agujero se observan a final de primavera (noviembre y diciembre), cuando el Sol está más alto en el cielo que durante los meses anteriores, y cuando todavía prevalecen valores bajos de ozono en la columna de aire. También se detectaron niveles anormalmente altos de radiación UV en el sur de Argentina cuando el aire estratosférico con niveles bajos de ozono de la Antártida se desplazó sobre esta región. De hecho, el establecimiento de un extremo del agujero sobre Tierra del Fuego en el año 2009 expuso durante tres semanas a sus residentes a un nivel de luz ultravioleta que era el doble del normal. Por otra parte, también la zona sur de Finlandia podría haber experimentado niveles de radiación UV más altos de lo normal, durante los días soleados de la primavera del 2011, debido a la disminución significativa de ozono que tuvo lugar en ese año.