

TEMA 1 - Química estratosférica. La capa de ozono.

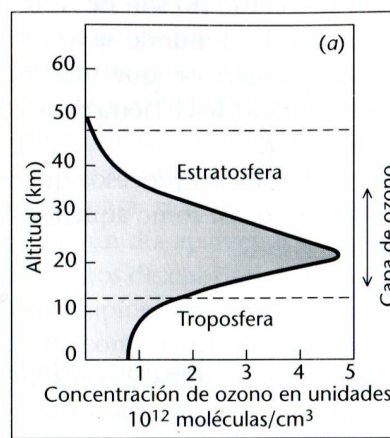
¿Dónde está y qué es la estratosfera?

La atmósfera terrestre se divide en una serie de capas caracterizadas por cómo varía la temperatura en su seno.

La troposfera es la de más interés en ecología ya que forma parte de la biosfera. Es donde vuelan las aves, donde se generan las nubes, donde se producen las lluvias, los vientos, los rayos y relámpagos, los cambios de temperatura en función de los importantes movimientos verticales de las masas de aire. El límite superior de la troposfera es variable: unos 9 Km en los polos y unos 18 en el ecuador. En esta capa, la temperatura del aire disminuye mucho con la altura.

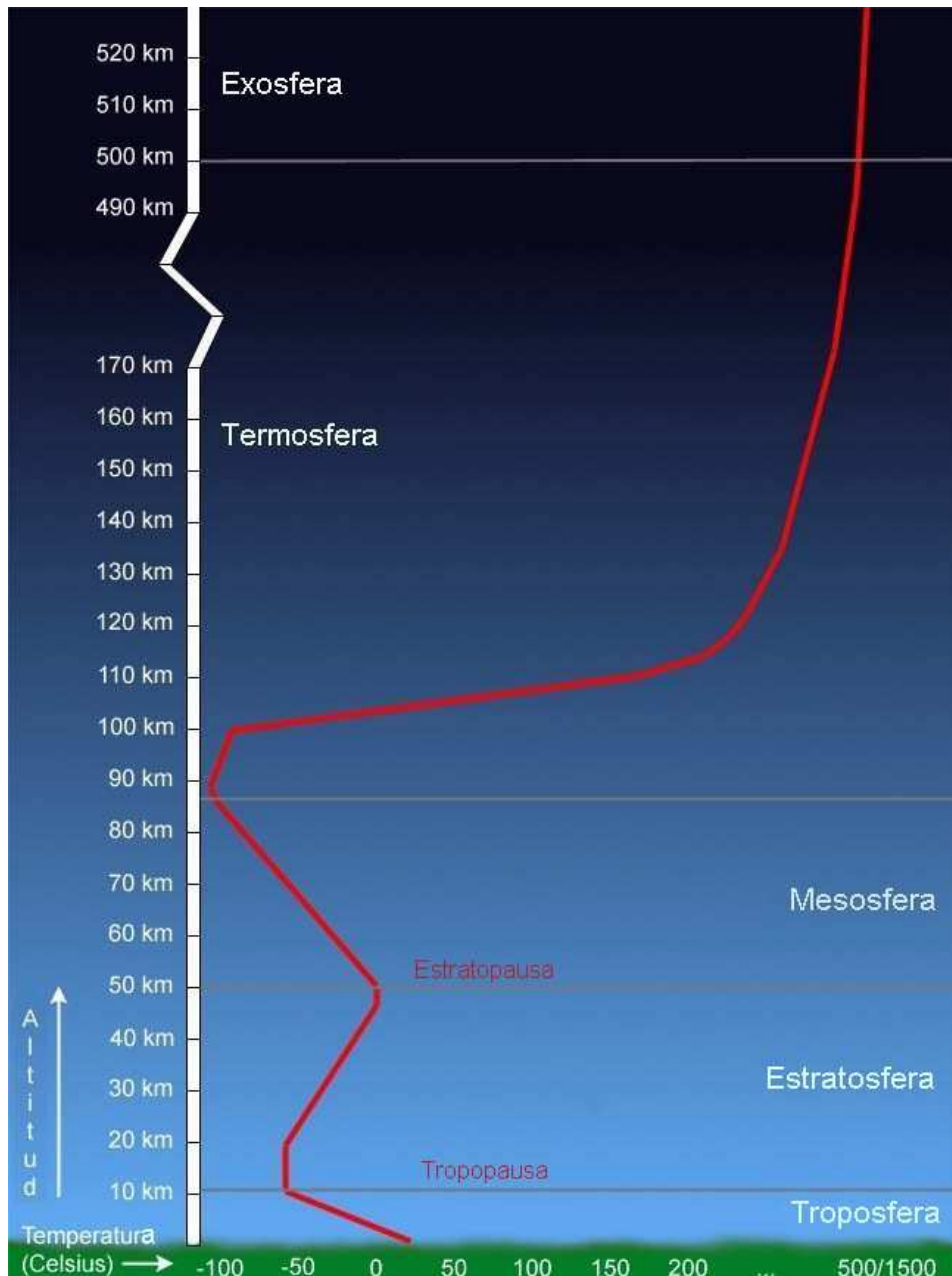


La estratosfera es la capa que existe justo encima, hasta unos 50 Km. En ella, la temperatura aumenta con la altura hasta llegar a unos cero grados centígrados. En esta capa los movimientos verticales son mucho menos importantes que los horizontales, que pueden llegar hasta los 200 Km por hora. Es por eso que los aviones comerciales suelen volar en esta zona. En esta capa, por tanto, se puede difundir un contaminante muy rápidamente, justo lo que pasa con los CFC's que destruyen el ozono.



Distribución del ozono en la atmósfera

El ozono se encuentra mayoritariamente entre los 15 y los 35 Km de altura. Su concentración en la atmósfera se mide en Unidades Dobson (UD), que equivale a un espesor de 0.01 mm de ozono puro a la densidad que tendría si se encontrara a la presión de 1 atm y a cero grados centígrados. La cantidad media de ozono en la atmósfera es de 350 UD, correspondiente a un espesor de tan solo 3.5 mm en condiciones normales. Dada la baja concentración de ozono en la atmósfera, incluso en la zona de mayor concentración, sería más adecuado hablar de pantalla de ozono en lugar de capa de ozono.



Este gráfico muestra el perfil de temperaturas promedio en la atmósfera terrestre. Las temperaturas en la termosfera son muy sensibles a la actividad solar y pueden variar desde 500°C a 1500°C.

El ozono, de fórmula O₃, es un gas que *absorbe* gran parte de las radiaciones solares de más alta energía, siendo estas muy perjudiciales para la vida en la tierra. 'Absorber' es solo una forma de hablar. Se dice aquí en el sentido de que la radiación solar rompe el ozono haciéndole perder energía y convirtiéndose así en una radiación inocua para la vida en la Tierra. El ozono se genera en la estratosfera a partir de una primera reacción que consiste en la disociación de la molécula de oxígeno por acción de la radiación UV. La reacción que tiene lugar es la siguiente



donde $h\nu$ se refiere a la energía del fotón incidente a través de la ecuación de Planck ($E = h\nu$). Einstein demostró a su vez que los fotones son partículas, y se pudo reescribir la ecuación como $E = hc/\lambda$, a partir de la ecuación de De Broglie, que sirve para ondas. Como h y c son constantes (constante de Planck y velocidad de la luz), podemos relacionar la energía que absorbe un mol de materia (E) cuando recibe un mol de fotones de una determinada longitud de onda (λ). De esta forma tenemos

$$E = 119627/\lambda \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$$

Una reacción que tiene lugar por acción de la radiación electromagnética se denomina reacción fotoquímica.

Aparte, de la ecuación anterior se observa que el proceso es endotérmico y requiere +495 kJ por mol de moléculas para que tenga lugar. Como la energía de enlace está cuantizada, podemos relacionar la energía de enlace con la energía de la radiación incidente necesaria para producir la rotura del enlace. Así

$$\lambda = 119627 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm} / 495 \text{ kJ mol}^{-1} = 241 \text{ nm}$$

lo que significa que cualquier radiación con una longitud de onda menor o igual a 241 nm (es decir, más energética) sería capaz de romper la molécula de oxígeno. Fotones de menor energía (longitud de onda mayores) tan solo contribuyen a aumentar la temperatura del oxígeno (movimiento molecular).

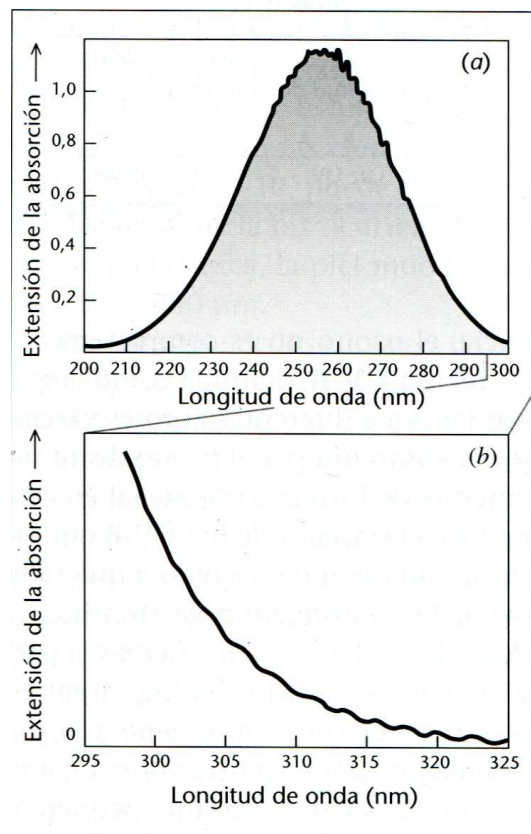
Una vez que se dispone de oxígeno atómico, este reacciona con otras moléculas de oxígeno circundantes, permitiendo la formación de ozono a través de un proceso exotérmico.



El calor liberado en este proceso hace que la temperatura de la estratosfera vaya aumentando. Pero según el gráfico, una capa de aire en esta zona estaría siempre más fría que la inmediatamente superior. Como es menos densa debería tender a subir rápidamente, pero la fuerza de la gravedad opera en

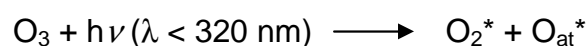
sentido contrario, haciendo que los movimientos verticales de aire en esta capa sean muy lentos. Esto crea estratos de aire, y de ahí el nombre de estratosfera.

El ozono, a su vez, puede descomponerse siguiendo la reacción inversa, con fotones de longitud de onda $\lambda = 119627 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm} / 105 \text{ kJ mol}^{-1} = 1139 \text{ nm}$. Esto significa que la energía de disociación es tan baja, que incluso la radiación infrarroja podría romperla. El problema es que esa absorción por parte del ozono se lleva a cabo de forma ineficiente, siendo muy pocas las moléculas que se disocian con estas longitudes de onda. No obstante, el espectro de absorción del ozono muestra que absorbe muy bien por debajo de 320 nm, lo que significa que, efectivamente, absorbe muy bien la radiación UV, tal y como vemos que se comporta en la atmósfera, como un filtro UV primario y absolutamente necesario para la vida en la Tierra.

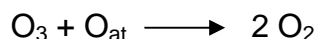


Espectro de absorción del ozono. Puede verse un máximo a 255 nm, región característica de los rayos UV-C (ver más abajo en la tabla). Los rayos UV-A, en cambio, no son absorbidos por el ozono de manera eficiente.

Esta absorción de tan alta energía para la que le correspondería por la termodinámica del proceso implica que el ozono se descompone realmente hacia estados muy excitados de los correspondientes componentes.



Adicionalmente, el ozono se destruye también con los propios átomos de oxígeno para regenerar el oxígeno molecular siguiendo el proceso

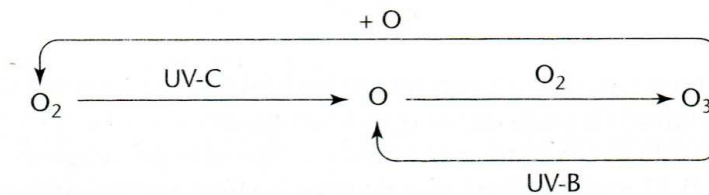


Según su longitud de onda, se distinguen varios subtipos de rayos ultravioleta:

Nombre	Abreviación	Longitud de onda (nm)	Energía por fotón (eV)
Ultravioleta cercano	NUV	400 – 200	3,10 – 6,30
Onda larga	UVA	400 – 320	3,10 – 3,87
Onda media	UVB	320 – 280	3,87 – 4,43
Onda corta	UVC	283 - 200	4,43 – 6,20
Ultravioleta lejano	FUV, VUV	200 – 10	6,20 - 124
Ultravioleta extremo	EUV, XUV	91,2 – 1	13,6 – 1240

Sin embargo, este último proceso es inherentemente lento, al ser la energía de activación bastante alta: $+18 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que significa que pocas colisiones tendrán la suficiente energía como para dar lugar a la reacción. Con todos estos procesos en marcha podemos decir que el ozono se forma, se destruye y se recompone constantemente. Así, la vida media de una molécula de ozono a 30 Km de altura es de media hora.

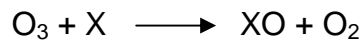
El proceso implica que el proceso comienza con la acción de los UV-C sobre las moléculas de oxígeno, dando oxígeno atómico. El ozono formado posteriormente filtra eficientemente los UV-B y UV-C, más perjudiciales, dejando pasar sólo los UV-A, que se controlan fácilmente con cremas solares. La razón por la que el ozono no se forma más abajo es porque la cantidad de rayos UV-C es baja, al estar filtrados en las capas superiores. Este proceso cíclico en el que se ve envuelto el ozono es el llamado ciclo de Chapman.



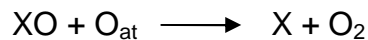
Ciclo de Chapman: reacciones no catalíticas de destrucción y producción de ozono

Procesos catalíticos de destrucción de ozono

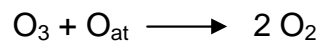
A principios de los años 60, se identificaron otros mecanismos de destrucción de ozono en la estratosfera. Así, existe un número de especies X que son capaces de reaccionar con ozono de forma eficiente para dar la siguiente reacción



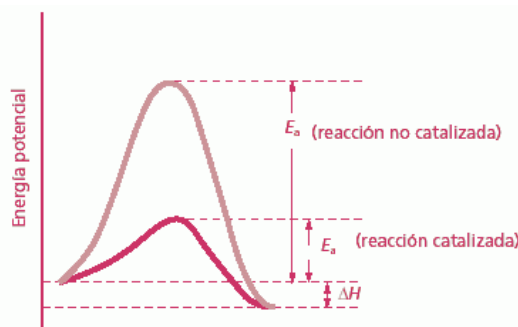
Es estas regiones de la estratosfera, donde la concentración de O_{at} es apreciable, las moléculas XO formadas en el paso anterior son capaces de reaccionar con él, liberando más oxígeno y la especie X, que se regenera para poder atacar a otra molécula de ozono, según el proceso



La reacción global (suma) que tiene lugar es la ya escrita anteriormente, solo que esta vez no tiene lugar de forma directa sino a través del intermediario X.



La diferencia estriba en que si no existiese X, no tendrían lugar estas reacciones paralelas de destrucción de ozono, permitiendo una más rápida regeneración. Actuando de esta forma regenerativa, las especies X actúan como catalizadores para la descomposición del ozono, limitando así su capacidad protectora frente a la vida en la Tierra. Así, actúan aumentando la eficiencia de las colisiones haciendo avanzar la reacción (el O_{at} se muestra como poco eficiente para destruir ozono).



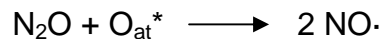
Esquema de un proceso no catalizado y de uno catalizado

Esta es la esencia de un catalizador, disminuir la barrera de activación haciendo que las reacciones químicas transcurran más rápidamente y pudiendo regenerarse para comenzar un nuevo ciclo catalítico.

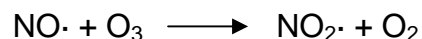
Es necesario decir que estas reacciones ocurren de forma natural, aún en una atmósfera no polucionada. El problema de la contaminación es el incremento incontrolado de tales especies.

Químicamente todas las especies X son radicales libres. Los radicales libres son especies químicas muy reactivas ya que se caracterizan por presentar un número impar de electrones, por lo que tienen una gran avidez por completar los orbitales con parejas de electrones. Las especies radicalarias se denotan con un punto, indicando así la presencia de ese electrón impar o desapareado. Por ejemplo, el radical hidroxilo, OH·, puede considerarse como generado a partir de la ruptura homolítica de la molécula de agua (a través de uno de sus enlaces O–H).

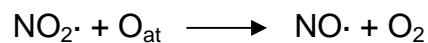
Uno de los procesos catalíticos naturales de destrucción de ozono, tienen lugar cuando el óxido nitroso (N₂O) se eleva desde la troposfera hasta la estratosfera, pudiendo colisionar con un átomo de oxígeno excitado generado en la fotodescomposición del ozono. La mayor parte de estas colisiones producen N₂ + O₂, pero una pequeña fracción sigue una vía diferente generando el radical libre óxido nítrico:



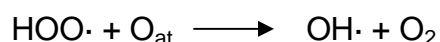
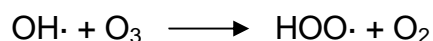
Estas especies radicalarias destruyen el ozono de forma catalítica al sustraer un átomo de oxígeno de la molécula de ozono:



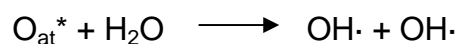
para luego evolucionar terminando con una nueva liberación de oxígeno.

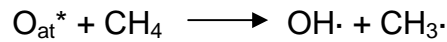


Aunque el NO· es el catalizador más importante en la media y alta estratosfera, el radical libre OH· juega un papel dominante en la destrucción del ozono en la muy alta estratosfera (> 45 Km) al reaccionar con ozono para generar un radical hidroperóxido:

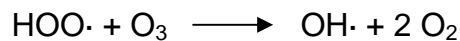
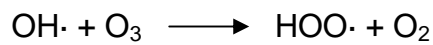


El radical libre hidroxilo se genera en la estratosfera a partir de la reacción entre los átomos de oxígeno excitados y moléculas de agua o de metano.

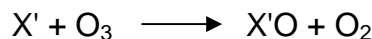
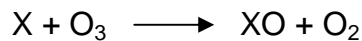




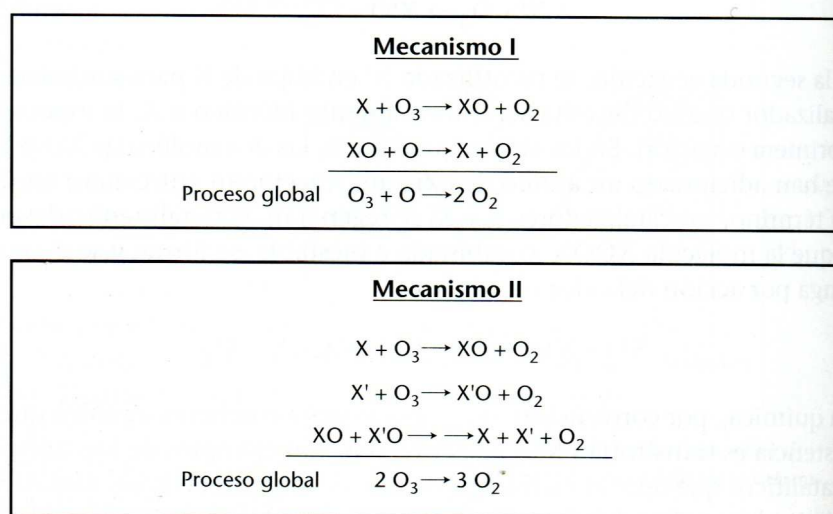
En la parte en la que se encuentra la mayor parte del ozono, esto es, la baja estratosfera (15-25 Km de altitud), la concentración de átomos de oxígeno es muy baja debido a que no pueden generarse por la escasa penetración a esta altura de los rayos UV-C. Aparte, la concentración de O₂ es tan alta aquí, que pocos átomos sobreviven el tiempo suficiente. Así, como ya se comentó, la destrucción de ozono en la baja estratosfera ha de tener un ritmo muy lento. En cambio, la mayor parte del ozono que se pierde en esta región sigue el proceso $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$. Aunque puede tratarse de un proceso concertado en una sola etapa, el mecanismo más importante que tiene lugar en una atmósfera no contaminada emplea también radicales hidroxilo en dos etapas, según



La misma reacción global puede tener lugar si se emplean dos catalizadores conjuntamente siguiendo un proceso en tres etapas:



Es evidente por tanto que existen procesos de generación y de consumo de ozono que terminan autorregulándose alcanzando lo que se denomina un estado estacionario. Así, la destrucción de ozono en las capas altas, permiten una mayor penetración de los rayos UV-B y C que permiten generar más ozono en las capas más bajas.

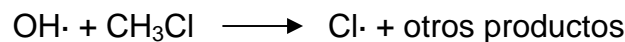
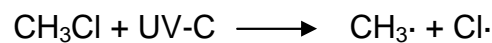


Resumen de los procesos catalíticos de destrucción de ozono

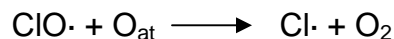
Otros catalizadores

A) Cloro y bromo atómicos.

En las últimas décadas, la descomposición en la estratosfera de moléculas sintéticas que contienen cloro, ha originado en esta región una cantidad sustancial de cloro atómico Cl· al descomponerse aquellas bajo la acción de la radiación (hν). Pero no son la única fuente de cloro. De forma natural, la interacción de los iones cloruro con materia vegetal en descomposición genera clorometano (también denominado cloruro de metilo) que no se descompone completamente en la troposfera, pasando una parte a la estratosfera donde se descompone por acción de la radiación UV-C o por el ataque de radicales hidroxilo. El problema es que el Cl· es un buen catalizador de la descomposición de ozono:



De esta forma, los radicales Cl· pueden actuar sobre el ozono siguiendo el proceso global $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_{\text{at}} + 2 \text{O}_2$



Sin embargo, la mayor parte del cloro estratosférico se encuentra almacenado en ciertos reservorios, que serían especies que no son activas catalíticamente pero que pueden generarlas: HCl y ClONO₂. El HCl se forma por la reacción del radical Cl· con CH₄ para dar HCl y CH₃·. Esta reacción es ligeramente endotérmica, por lo que es un proceso lento. El radical CH₃· no actúa sobre el ozono sino sobre el oxígeno, convirtiéndose en última instancia en CO₂. Sin embargo, el HCl puede reaccionar con radicales hidroxilo para dar H₂O y Cl·. De todas formas, en cada momento siempre hay más cantidad de HCl que de radicales Cl·. Por otro lado, el nitrato de cloro se genera por combinación de los dos radicales típicos que lo forman: ClO· y NO₂·, los mismos que se generan cuando se descompone. Sin embargo, nuevamente aquí la concentración de ClONO₂ es siempre mayoritaria. En total, el 99% del cloro estratosférico se encuentra en su forma inactiva.

También se produce de forma natural bromuro de metilo (CH₃Br), de forma que una pequeña parte llega a la estratosfera generando bromo atómico el cual destruye el ozono a través del mismo mecanismo con que lo hacía el Cl·. En este caso, la mayor parte del bromo atómico se encuentra en forma activa ya que tanto el HBr como el BrONO₂ se descomponen eficientemente por la acción de la luz solar. Además la reacción de Br· con CH₄ es incluso más lenta. Todo esto hace que, a pesar de que hay mucho menos Br estratosférico, éste es mucho más eficiente en la descomposición del ozono.

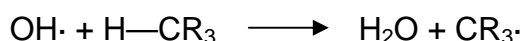
Variación en el tiempo y previsión de la presencia de compuestos halogenados

Otro compuesto ampliamente utilizado y que no posee sumidero troposférico es el tetracloruro de carbono (CCl_4), empleado como disolvente, como intermediario en la fabricación de CFC's y en los procesos de lavado en seco (ya retirado). La alta cantidad de Cl en esta molécula, junto con la relativa labilidad de estos enlaces, hace que sea también una sustancia cancerígena, al provocar la generación de radicales libres en las células hepáticas.

Otro de los compuestos ampliamente utilizados es el metilcloroformo (1,1,1-tricloroetano, $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$, empleado como disolvente y limpiador de metales. Tanto el tetracloruro de carbono como el metilcloroformo contribuyen con cerca de la mitad del cloro estratosférico.

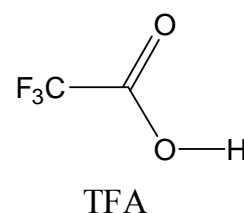
Sustitutos de los CFC's

Los compuestos que hemos visto presentan una alta estabilidad troposférica, y de ahí el problema que genera su uso. Los sustitutos que se han planteado, llevan hidrógeno en la estructura, de manera que pueden ser sensibles a la acción del radical hidroxilo



(que lleva finalmente a la formación de CO_2 y HCl)

Estos compuestos se denominan HCFC's, es decir, hidroclorofluorocarbonos. Uno muy utilizado en los acondicionadores de aire y en algunos frigoríficos es el CHF_2Cl (HCFC-22 o CFC-22). Otros como el $\text{CH}_3\text{—CFCl}_2$ y el $\text{CH}_3\text{—CF}_2\text{Cl}$, poseen interesantes propiedades como sustitutos (como una mejor degradación troposférica) pero su contenido en hidrógeno les hace inflamables. Como vemos existe un fino equilibrio entre las ventajas y los inconvenientes de este tipo de productos. Es por ello que la mirada se dirige hacia los compuestos que no llevan cloro, los HFC's (hidrofluorocarbonos), haciendo éstos totalmente inocuos respecto a la degradación del ozono. Quizá la desventaja sea que este tipo de gases contribuye al calentamiento global durante largos periodos de tiempo (efecto invernadero). Sin embargo, son los sustitutos a largo plazo más adecuados. Así, el compuesto $\text{CH}_2\text{F—CF}_3$ (HFC-134a) tiene una vida en la atmósfera de unas décadas antes de sucumbir al ataque de un $\text{OH}\cdot$. Estos se utilizan ya por tanto en aires acondicionados (incluidos los de los automóviles), frigoríficos, etc. Todos los HCF's terminan dando HF, pero esta molécula no se rompe dando radicales $\text{F}\cdot$ que podrían atacar el ozono. Existe, no obstante, una vía de degradación para varios HCF's (donde se incluye precisamente el HFC-134a) que produce ácido trifluoroacético (TFA) como intermedio, lo que supone un peligro ambiental para las zonas húmedas al acumularse en plantas acuáticas e impedir su crecimiento.



Compuestos con bromo y yodo.

Los halones son compuestos carbonados que contienen Br y que no contienen H. Se han utilizado como una de las más eficaces formas de combatir el fuego en equipos electrónicos (donde no se puede usar otras formas) ya que no deja residuos ni es tóxico. El problema es que estos compuestos sí que actúan activamente en la disminución de la capa de ozono.

Otro compuesto con Br es el bromuro de metilo (bromometano, CH_3Br). Este se genera de forma natural en pequeñas cantidades, en océanos y suelos, y durante los incendios de la biomasa. Su concentración en la atmósfera ha aumentado debido a su uso como fumigante, lo que permite que llegue una cierta cantidad a la estratosfera permitiendo la destrucción de ozono al descomponerse fotoquímicamente dando átomos de Br. Otro compuesto que participa de forma similar en la reducción del ozono es el yoduro de metilo, generado en los procesos biológicos de los océanos.

Aunque algo de flúor atómico puede llegar a la baja estratosfera, éste es rápidamente desactivado por otras moléculas, como el metano, originando HF cuyo enlace es lo suficientemente fuerte como para no participar de forma apreciable en la destrucción del ozono.