

## PROCESOS HETEROGENEOS EN LA ATMOSFERA TERRESTRE Y SU IMPLICANCIA EN LA DESTRUCCION DE LA CAPA DE OZONO

Galina Shevtsova de Vargas

### INTRODUCCION

Los procesos químicos heterogéneos en la atmósfera atraen gran interés en los últimos años, sobre todo porque han aparecido las ideas de la responsabilidad directa de las reacciones heterogéneas en la destrucción de la capa de ozono.

Discutiremos los factores de la función ecológica del ozono.

La capa de ozono tiene una considerable influencia en las propiedades de la atmósfera y provee las condiciones para la existencia de la flora, la fauna y del hombre mismo en la Tierra, dado que interviene, básicamente, como:

- filtro estratosférico para que la radiación ultravioleta biológicamente dañina no alcance la Tierra;
- controlador del clima de la Tierra;
- controlador del contenido de algunas impurezas antropogénicas y naturales en la troposfera.

Estas funciones las desempeña el ozono gracias a sus propiedades físico-químicas únicas. Las moléculas de ozono absorben intensamente la radiación solar ultravioleta en la región de ondas inferiores a 290 nm, la radiación

infrarroja con las longitudes de onda de 9-10  $\mu\text{m}$  y poseen alta reactividad química a causa de la baja energía de enlace del “tercer” átomo O con  $\text{O}_2$ .

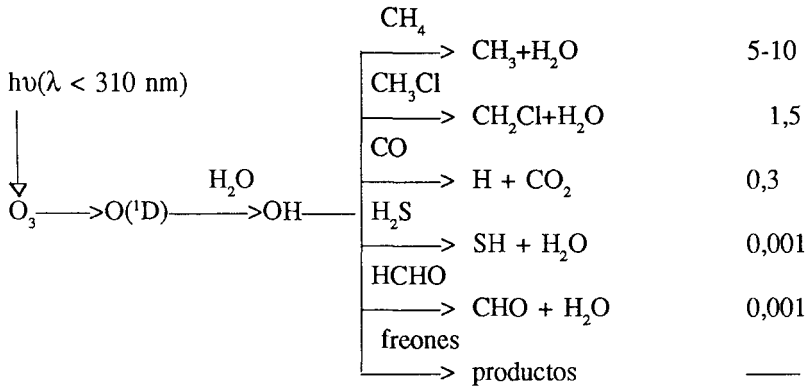
La radiación de onda corta, con  $\lambda < 300$  nm, es peligrosa para muchas moléculas biológicas, sobre todo para ADN. La capa de ozono cumple exitosamente la función de escudo de protección frente a esta radiación, lo que se deduce de la variación de la intensidad de la luz solar en el rango de 210-290 nm con la altitud, donde se tiene una profunda depresión, de modo que en la troposfera reina la noche perpetua en el sentido fotoquímico. Se acepta que es debido a la disminución del contenido del ozono en la atmósfera observada desde hace más de 10 años, incrementa la incidencia del cáncer de la piel en la población humana que vive sobre todo en bajas latitudes y que asimismo podrán haber otras consecuencias biológicamente desagradables aún no estudiadas para la flora y la fauna [1, 2].

El efecto de la capa de ozono sobre el clima se debe a la absorción de la radiación IR emanada desde la superficie de la Tierra, lo que a su vez incrementa en un 10% el efecto de invernadero, causado por el  $\text{CO}_2$  y otros componentes atmosféricos activos para la radiación. Se pronosticó que debido a la intensificación del desarrollo de la industria y la agricultura y el incremento subsecuente del contenido del ozono en la troposfera y su disminución en la estratosfera, dentro de unos 50 años el efecto global del ozono sobre el clima superará el efecto del  $\text{CO}_2$ .

Finalmente, hablando del ozono como un factor de control del contenido de las impurezas antropogénicas y naturales en la troposfera notamos que esta su función usualmente queda en la sombra del problema inverso —el efecto destructor de las impurezas antropogénicas al ozono estratosférico. Sin embargo, estos problemas están estrechamente relacionados, y como veremos más adelante, es precisamente el mecanismo de la eliminación de las impurezas de la troposfera mediante ozono troposférico puede defender la ozonfera estratosférica misma del efecto dañino de algunos freones.

¿Cuál es este mecanismo?. En la troposfera, desprotegida para la luz UV de ondas superiores a 300 nm, ocurre la fotólisis de ozono con la luz de 300-310 nm, que conduce a la generación de los átomos de oxígeno excitados en el estado  $^1\text{D}$  con la energía 1,97 eV y el tiempo de vida de 110s (muy superior al tiempo entre las colisiones con partículas de las impurezas) [1, 3]. Los radicales  $\text{O}(^1\text{D})$  reaccionan luego con el vapor de agua, formando los radicales hidroxilo que a su vez interactúan con muchas impurezas antropogénicas y naturales, determinando de ese modo su tiempo de vida en la atmósfera:

Tiempo de vida, años



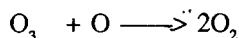
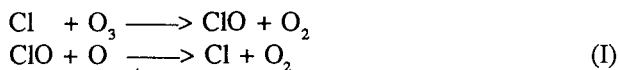
De este modo los radicales OH cumplen función purificadora de la atmósfera baja, y dado que su fuente principal es el  $\text{O}_3$  troposférico, la disminución del contenido de ozono troposférico parece ser indeseable ecológicamente, si bien su incremento afecta negativamente el clima de la Tierra.

### Efecto de los procesos heterogéneos troposféricos sobre la concentración de ozono estratosférico y el papel de los freones.

Anteriormente se habló del significado ecológico de la capa de ozono, que hizo entrever el por qué es importante conservarla intacta.

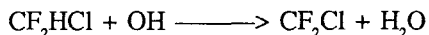
Entre todos los factores antropogénicos peligrosos para la capa de ozono los freones según el reconocimiento universal, presentan la mayor peligrosidad. Esta conclusión es el resultado de los estudios de la simulación matemática, experimentos de laboratorio y las mediciones en condiciones naturales, efectuados en los últimos 15 años.

Los freones (principalmente clorofluorcarbonos, CFC) fueron introducidos en 1931 por Du Pont Co. como alternativa a los refrigerantes tóxicos, como el amoníaco y el dióxido de azufre. El mecanismo de la acción de los freones sobre el  $\text{O}_3$  estratosférico en rasgos generales consiste en que todos los freones que aparecen en la estratosfera, se fotodisocian con la producción de los átomos de cloro o de otros halógenos, y éstos mediante una reacción en cadena del así llamado ciclo de cloro destruyen ozono [1, 4]:



Un átomo de Cl es capaz de destruir hasta 100000 moléculas de ozono.

Los freones penetran a la estratosfera de la troposfera, cuando son incapaces de oxidarse con los radicales OH, como son los freones totalmente halogenados, que no contienen hidrógeno, por ejemplo, el freon-11(CFCl<sub>3</sub>), -12(CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), -113(C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>), -114(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) y -115 (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl). Los freones alternativos son los hidroclorofluorcarbonos, HCFC, que son menos peligrosos para la capa de ozono puesto que rápidamente reaccionan con los radicales OH destruyéndose antes de "caer" a la estratosfera:



La reacción de este tipo, se ha demostrado se controla por la concentración del hidroxilo troposférico, que a su vez depende del grado de contaminación aerosólica de la troposfera.

Sucede que los aerosoles ofrecen su alta superficie donde se cataliza el deceso heterogéneo de los radicales OH. Los aerosoles troposféricos son de origen natural y antropogénico, tienen una composición compleja, cuyas partículas varían de las sales sólidas y partículas de suelo hasta las gotas de agua y ácido sulfúrico, con el radio en el rango 0,2-10 μm y la superficie de 10-50 μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>[4].

Las investigaciones de la interacción heterogénea de los componentes atmosféricos (entre ellos radicales OH) con los componentes de los aerosoles y con los aerosoles mismos en el laboratorio y en las condiciones naturales comenzaron a partir de 1975 y dieron los resultados indicando la importancia del deceso heterogéneo de OH [5,6,7]. La probabilidad calculada de la reacción, γ OH se halló en el rango de 0,1-1 para la mayoría de los aerosoles troposféricos y los procesos heterogéneos toman la importancia para los valores de γ > 10<sup>-2</sup>. Se cree que el proceso heterogéneo principal de la destrucción de los radicales OH es la reacción que ocurre en la superficie de las partículas de los aerosoles:



donde el peróxido de hidrógeno implicado, a su vez es formado mediante una reacción fotoquímica.

Sin embargo, todavía no se cuenta con los pruebas directas de las reacciones heterogéneas catalíticas en la atmósfera.

### **Reacciones heterogéneas en las nubes estratosféricas polares y el agujero ozónico Antártico primaveral**

El sensacional fenómeno de la disminución drástica de la concentración de ozono en el Antártico en primavera, conocido como agujero de ozono y caracterizado por la pérdida del contenido de ozono del orden de decenas porcientos fue descubierto en 1985 [8] y desde entonces se discute ampliamente en la literatura científica y los medios sociales de divulgación.

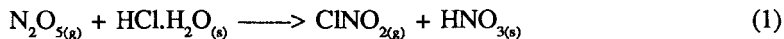
Además, el reporte basado en los estudios con el satélite estadounidense Nimbus-7 indica que desde 1978 a 1985 el contenido de ozono en diferentes latitudes ha disminuido de 2,6 a 10% [9].

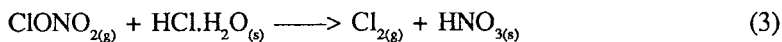
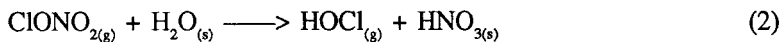
Recientemente [10] se ha determinado que en el Artico no existe la pérdida masiva de ozono como en el Antártico, sin embargo ocurre de orden de 5-6% desde 1970.

Se cree que el cloro, cuya fuente antropogénica principal son los freones y las reacciones heterogéneas en la estratosfera son los responsables por la disminución del contenido de ozono en el Antártico y donde sea en la Tierra [1, 2, 3, 4, 10].

En el Antártico, los cristales de hielo en las nubes estratosféricas polares, se piensa, proveen la superficie para las reacciones que crean enormes cantidades de las formas reactivas de cloro, que catalizan la destrucción de ozono.

Los primeros en sugerir que el cloro de CFC puede catalizar la destrucción de ozono fueron Irvin Rowland y Mario Molina en 1974 [2]. Estas formas reactivas de cloro son los gases  $\text{ClNO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HOCl}$ , fácilmente fotolizables, que se forman durante la noche polar sobre las partículas de hielo o partículas sólidas de hidrato de cloruro de hidrógeno mediante las reacciones [4]:

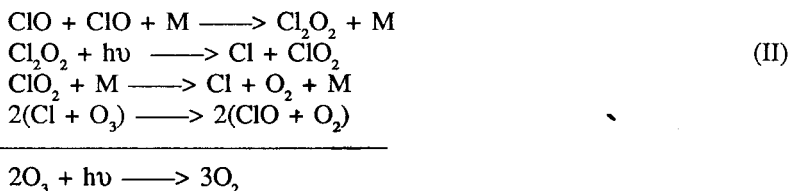




Estos gases se acumulan durante el invierno y con la llegada de la primavera y aparición del sol, se fotolizan y forman radicales Cl y ClO, que inician la destrucción en cadena de ozono.

El hecho del alto contenido de cloro en forma radicalaria está probado con las directas mediciones de los radicales ClO que en el Antártico en la altura de 20 Km es 100 veces su concentración en las latitudes medias [11]. Las concentraciones altas de ClO (800 ppt) fueron halladas en el Artico [10], y que casi igualan a las del Antártico. La diferencia entre el grado de destrucción del ozono en estas regiones está, probablemente relacionada a las condiciones climáticas, y el tipo de las nubes estratosféricas. En el Artico la temperatura en invierno desciende a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  y las nubes estratosféricas son los cristales de trihidrato de ácido nítrico, mientras que en el Antártico la temperatura es de  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  y las nubes se componen principalmente de los cristales de hielo que requieren para su formación la temperatura  $< -85\text{ }^\circ\text{C}$ .

El ciclo principal en la destrucción de ozono, se cree, ocurre mediante las reacciones [12]:

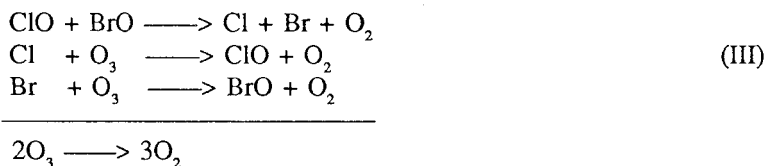


donde M simboliza algún componente gaseoso presente en la atmósfera (en los estudios de laboratorio es  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$  o su mezcla).

La primera reacción trimolecular limita el proceso de destrucción de ozono. Dado que su velocidad es proporcional a la  $[\text{ClO}]^2$ , esta reacción debe acelerarse fuertemente cuando incrementa la cantidad de los freones desechados a la atmósfera. Es justamente la situación observada desde 1979.

Además del ciclo de cloro en la destrucción de ozono fueron propuestos ciclos sinérgicos, entre los que el de mayor importancia implica la partici-

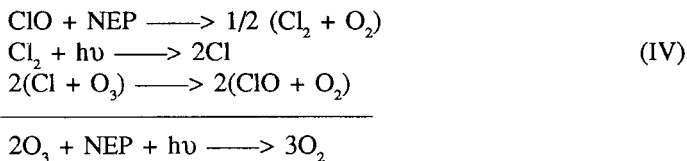
pación de los radicales BrO que se forman a partir de los pocos freones que contienen bromo. Los radicales BrO y ClO generan radicales Cl y Br destructores de ozono [13,14]:



La particularidad de este ciclo es que ocurre aun en ausencia de la luz solar. Su contribución, no obstante no llegaría al 10% respecto al ciclo de cloro puro, dado que la concentración de BrO es pequeña comparada con la de ClO.

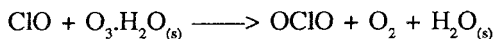
Hemos considerado los ciclos homogéneos I, II y III, mediante los que el  $\text{O}_3$  se destruye en la estratosfera. El ciclo I implica la participación directa de radical Cl, producto de la fotólisis de los freones. Los ciclos II y III implican la participación de los monóxidos de cloro y bromo radicalarios que previamente se forman a través de las reacciones heterogéneas 1, 2 y 3. En este sentido, las reacciones heterogéneas son la causa indirecta de la destrucción de ozono.

Recientemente han aparecido las ideas de que las reacciones heterogéneas son directamente responsables de la destrucción del ozono antártico [4]. Un proceso hipotético que está en estudio es el ciclo fotolítico heterogéneo:



donde NEP significa nubes estratosféricas polares.

Los mismos autores sugieren que una reacción heterogénea más podría ser:



que supone la transformación directa de ozono absorbido en la superficie de los cristales de hielo en las nubes estratosféricas polares.

## Vías de solución

Los problemas de conservación del escudo ozónico estratosférico son globales y no pueden dejar indiferente a nadie. Las medidas van desde las ideas utópicas del rejuvenecimiento de la estratosfera mediante la inyección de millones de Kg de ozono puro por día [15] hasta las restricciones gubernamentales para la producción de los freones y la búsqueda de los freones alternativos.

En 1987 ha sido formulado el Protocolo de Montreal de la convención sobre las sustancias que destruyen la capa de ozono [1,16]. Este tratado internacional establece el congelamiento de la producción de los freones y su corte en un 50% en 1998. Se trata de los freones totalmente halogenados que se consideran peligrosas para el ozono, como hemos señalado anteriormente.

En calidad de alternativa se recomienda utilizar 8 hidroclorofluorcarbonos de los que el más simple es el freón-22 ( $\text{CF}_2\text{HCl}$ ). Como hemos hablado anteriormente, es a través de la interacción de los radicales OH con los freones alternativos se realiza la relación troposférico- estratosférica de cloro antropogénico con la capa de ozono.

Infortunadamente, hay un problema ecológico relacionado a los freones alternativos, HCFC, y éste es su oxidación con OH troposférico hasta los compuestos de la serie de fosgeno, muy tóxicos. Así,  $\text{CF}_2\text{HCl}$  produce  $\text{CF}_2\text{O}$  [4]. De modo que desechando a la atmósfera los freones alternativos podríamos reemplazar el problema ecológico de ozono, por otro no menos triste, toxicológico. Tal posibilidad merece un estudio detenido. Mientras tanto, la búsqueda de los freones alternativos continúa...



## BIBLIOGRAFIA

1. Talrose V., Larin I. (1991). *Usp. Khim.*, **60**, 507.
2. Zurer P. (1988). *Chem. and Eng. News*, **66**, N12, 6.
3. Baschin N., Penenko V., Aloyan A., Skubnevskaya G. (1991). *Usp. Khim.*, **60**, 514.
4. Gershenson Yu., Purmal A. (1990). *Usp. Khim.*, **59**, 1729.
5. Mulcany M., Young B. (1975). *Int. Chem. Kinet.*, **7**, 1771.
6. Baldwin A., Golden D. (1979). *Science*, **206**, 562.
7. Gershenson Yu., Ivanov A. (1986). *Kinet. i Katal.*, **27**, 1069.
8. Farman J., Gardener B., Shanklin J. (1985). *Nature*, **315**, 207.
9. Zurer P. (1988) *Chem. and Eng. News*, **66**, N2, 21.
10. Zurer P. (1989). *Chem. and Eng. News*, **67**, N10, 29.
11. de Zafra R. Jaramillo M., Parrish R. (1987) *Nature*, **238**, 408.
12. Molina L., Molina M. (1987). *J. Phys. Chem.*, **91**, 443.
13. Mc. Elroy M., Salawitch B., Wofsy S., Logan J. (1986). *Nature*, **321**, 759.
14. Fabian P. (1988), *Nature*, **334**, 593.
15. Mac. Cracken M. (1988) *Chem. and Eng. News*, **66**, N9, 2.
16. Rodriguez-Bermejo L. (1988). *Química 2000*, **32**, 69.