

Antonio L. Doadrio Villarejo

NO_x COV y CFC: química de formación y destrucción del ozono atmosférico

LECTURAS SINGULARES

12





Antonio Doadrio es Doctor en Farmacia, Catedrático acreditado del área de Ciencias de la Salud, académico de número de la Real Academia Nacional de Farmacia del Instituto de España, académico correspondiente de la Academia de Ciencias Farmacéuticas de Chile.

Fue Secretario General de la Real Academia Nacional de Farmacia de España. Ha publicado 6 libros de investigación y divulgación, dos de ellos de contaminación atmosférica y casi un centenar de trabajos de investigación en revistas nacionales e internacionales de prestigio; ha presentado comunicaciones a congresos nacionales e internacionales y dirigido tesis doctorales y tesinas de licenciatura.

Imparte o ha impartido master de contaminación ambiental en la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense y en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid. Asimismo, ha impartido cursos de contaminación atmosférica en numerosos foros culturales y científicos.

Ha dirigido proyectos de investigación sobre la contaminación atmosférica en Madrid, financiados por la Comunidad de Madrid.

Está en posesión de la medalla de honor de la Facultad de Farmacia de la UCM.



Créditos: Lista de medicamentos simples utilizados para preparar la Triaca Magna por el Real Colegio de Boticarios de Madrid (Museo de la Real Academia Nacional de Farmacia).

Contraportada: Satélite espacial de órbita Polar Suomi.

Editor: Antonio L. Doadrio Villarejo
Real Academia Nacional de Farmacia
Fundación José Casares Gil
Farmacia 11. 28004 Madrid, España (Spain).

ISBN: 978-84-940609-8-4
Madrid, 2013.

@Real Academia Nacional de Farmacia. Todos los derechos reservados.
Prohibida su reproducción total o parcial.



NO_x COV y CFC: química de
formación y destrucción del
ozono atmosférico

ÍNDICE

PRÓLOGO.....	6
I. EL OZONO TROPOSFÉRICO.....	9
1. El ozono	9
1.1. Estructura de la molécula de ozono	10
1.2. Propiedades físicas y químicas.....	13
1.3. Obtención.....	14
1.4. Efectos del ozono en la salud humana	16
2. Los óxidos de nitrógeno NO_x	24
2.1. El óxido nítrico NO.....	24
2.2. El dióxido de nitrógeno NO ₂	30
2.3. Efectos de los NO _x en la salud humana.....	36
3. Los compuestos orgánicos volátiles COV.....	39
4. Formación de ozono troposférico por NO_x y COV	42
Las nieblas fotoquímicas	47
II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO	58
5. Los clorofluorocarbonos CFC.....	58
6. La capa de ozono estratosférica.....	63



7. Medidas de la capa de ozono estratosférica	70
8. El llamado “ <i>ciclo natural</i> ” del ozono.....	82
9. El llamado “agujero de ozono” antártico	85
10. La responsabilidad de los CFC en el <i>agujero de ozono</i> : La Teoría de Molina.....	93
11. Las condiciones antárticas para formar el agujero de ozono:	
El modelo antártico	99
12. Los ciclos implicados	109
13. Microagujeros en la capa de ozono	115
14. El <i>agujero de ozono</i> Ártico	116
15. Los logros en la lucha contra la destrucción de la capa de ozono.....	120
16. Daño actínico	123
 CONCLUSIONES.....	 137
 BIBLIOGRAFÍA	 139

PRÓLOGO

El tema de la destrucción y formación de ozono en la atmósfera por causas antropogénicas, ha sido objeto de mi preocupación desde finales de los 80 del siglo pasado y así he intentado comunicarlo a mis alumnos de la licenciatura y doctorado de Farmacia de la Universidad Complutense (actualmente grado y master).

Lo que preocupa sobre el ozono, es la formación de éste en la troposfera, que es la capa atmosférica en contacto con los seres vivos, incluido el ser humano, y la destrucción de la capa de ozono estratosférica. En el primer caso, la presencia de ozono troposférico en altas concentraciones, puede provocar graves problemas en la salud humana. En el segundo caso, su destrucción estratosférica, supone una mayor incidencia de la luz UV perjudicial para el ser humano y para otras formas de vida.

El libro está dividido en consonancia, en dos grandes bloques. El primero está dedicado a la química de formación del ozono troposférico y el segundo a la química de destrucción del ozono estratosférico.

En ambos casos, concedemos protagonismo a los contaminantes primarios, que en la formación de ozono troposférico son los NO_x, acrónimo de los óxidos de nitrógeno de fórmulas NO (monóxido de nitrógeno u óxido nítrico) y NO₂ (dióxido de nitrógeno) y los COV (acrónimo de compuestos orgánicos volátiles), actuando el NO como moderador de la concentración de ozono troposférico y, en el caso de la destrucción del ozono estratosférico, a los CFC (acrónimo de cloro fluorocarbonos).



Debido a ese protagonismo, hemos titulado a este libro: “NO_x COV y CFC: química de destrucción y formación del ozono”.

Denominamos contaminantes primarios a los compuestos contaminantes vertidos directamente a la atmósfera desde los focos emisores y contaminantes secundarios a los que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas de los contaminantes primarios en la atmósfera.

Por supuesto, que los contaminantes secundarios tienen, al menos, tanta importancia como los primarios cuando nos referimos a temas de salud.

En el caso de la formación de ozono troposférico, nos encontramos con contaminantes primarios y secundarios muy perjudiciales para la salud humana. Como primarios, ya hemos indicado que son los NO_x y COV y contaminantes secundarios en este tipo de contaminación son: el ozono, los aldehídos, radicales libres y el PAN (acrónimo de nitrato de peroxiacetilo). Todos ellos, pueden producir directa e individualmente, problemas graves de salud.

Sin embargo, en el caso de la destrucción del ozono estratosférico, el contaminante primario, los CFC, no son tóxicos para ningún ser vivo, ni siquiera destruye directamente al ozono estratosférico; si que lo hace un contaminante secundario, el cloro, sobre todo en las condiciones atmosféricas que se dan en la primavera antártica.

En ambos casos, formación troposférica y destrucción estratosférica

antropogénica del ozono, se producen ciclos dinámicos que se autoalimentan, es decir, que vuelven a producir el contaminante primario para reiniciar el ciclo, por lo que una sola molécula de éste es capaz de generar o destruir, según el caso, una ingente cantidad de moléculas de ozono (cientos o miles).

Y todo ello, puede depender de condiciones meteorológicas, geográficas e incluso de la luz solar, que ayudan a dispersar o concentrar contaminantes, y realizar catálisis fotoquímicas en esos ciclos.

En este trabajo he pretendido sin mas ínfulas, recopilar y ordenar toda la información relevante disponible sobre estos dos bloques y aportar un poco de mi experiencia en la investigación de los contaminantes atmosféricos en Madrid Capital y sus efectos en la salud, así como en la adquirida en los master y cursos de contaminación en que he participado en estas últimas décadas.

I.EL OZONO TROPOSFÉRICO

1. EL OZONO

No se conoce bien al descubridor del ozono. En 1781, Van Marum predijo su existencia cuando observó el olor del aire atravesado por descargas eléctricas, pero el primero en nombrarle fue el químico germano suizo Christian Friedrich Schönbein en 1845, que por ello se le considera su descubridor. Fue durante unos experimentos en la Universidad de Basilea en Suiza, donde comenzó a notar el distintivo olor fuerte del ozono. Por eso, Schönbein acuñó el término "ozono" del griego 'ozein', que quiere decir "oler". En 1865, Jacques-Louis Soret determinó la fórmula del ozono (O_3) lo que fue confirmado por Schönbein en 1867 (1).

Sin embargo, fueron los químicos Charles Fabri y Henri Buisson, los que descubrieron la existencia de una capa de ozono estratosférica (1913).

Su estado natural es el de un gas azulado de olor fácilmente reconocible (metálico y picante). Además de encontrarse en la estratosfera formando la denominada **capa de ozono**, se encuentra en el aire cerca de la superficie de la Tierra en muy pequeñas cantidades (en una proporción aproximada de $20 \mu g/m^3$), pero en verano puede llegar a subir hasta las $100 \mu g/m^3$ y aún mas en las grandes urbes por procesos de contaminación.

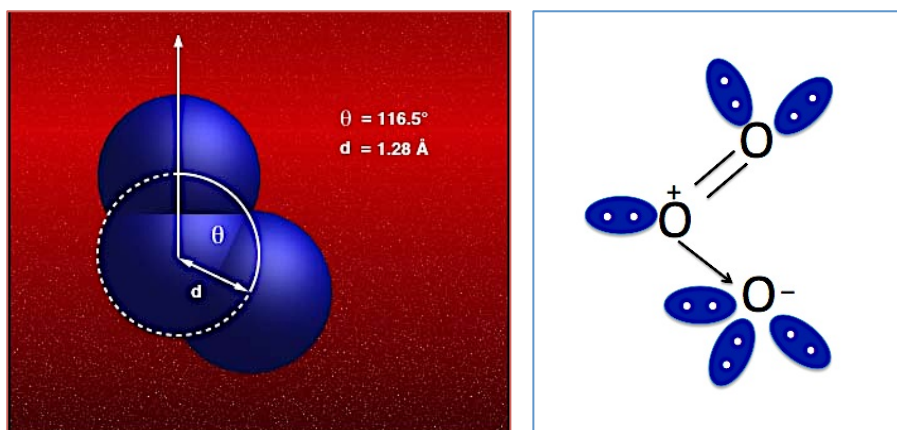
I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

Se puede detectar durante las tormentas y cerca de equipos eléctricos de alto voltaje o que produzcan chispas. Es el caso de muchos motores eléctricos (por ejemplo, en las batidoras o en juguetes con un pequeño motor), ya que cuando se producen las chispas entre los contactos de las escobillas, se produce ozono que podemos oler al acercarnos.

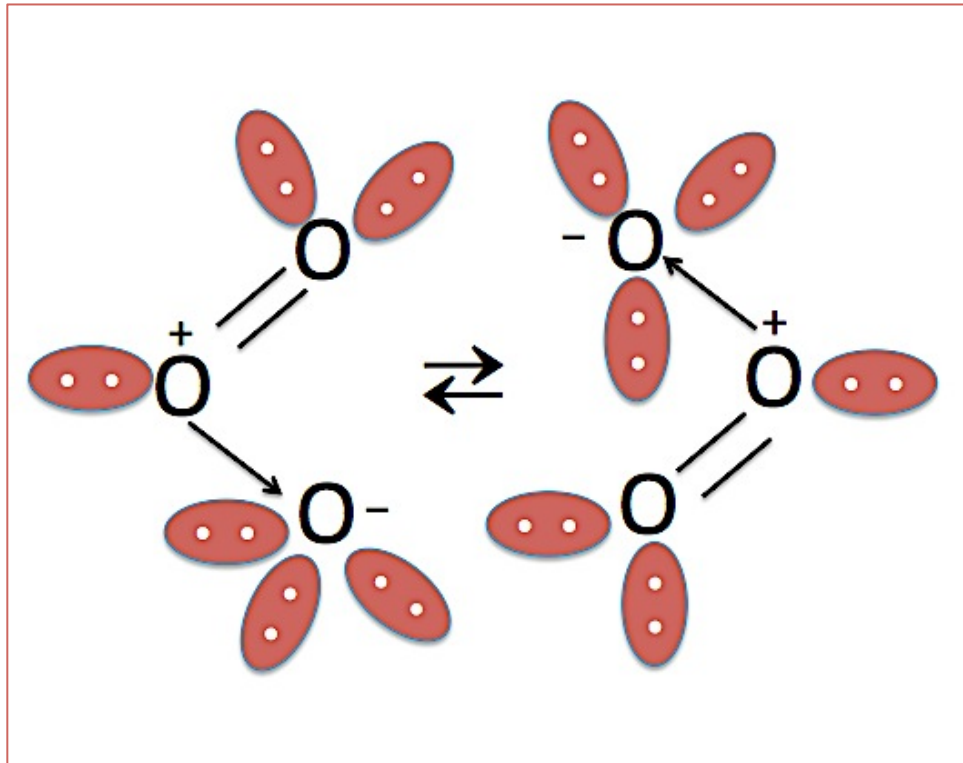
El ozono puede condensarse y en ese estado, se presenta como un líquido de color azul índigo muy inestable. También, si se congela lo podemos observar como un sólido de color negro-violeta. En estos dos estados es una sustancia muy explosiva dado su gran poder oxidante.

1.1. Estructura de la molécula de ozono

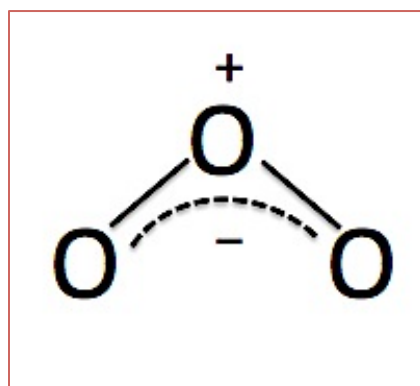
En el ozono (O_3), hay un átomo central de oxígeno que se une de distinta forma a los otros dos oxígenos. Con uno de ellos, lo hace mediante un doble enlace y con el otro con uno dativo de donación, quedando con un par de electrones sin compartir y formando una molécula angular (2):



Los enlaces así producidos (1 dativo y 1 doble enlace) se estabilizan por resonancia (3):

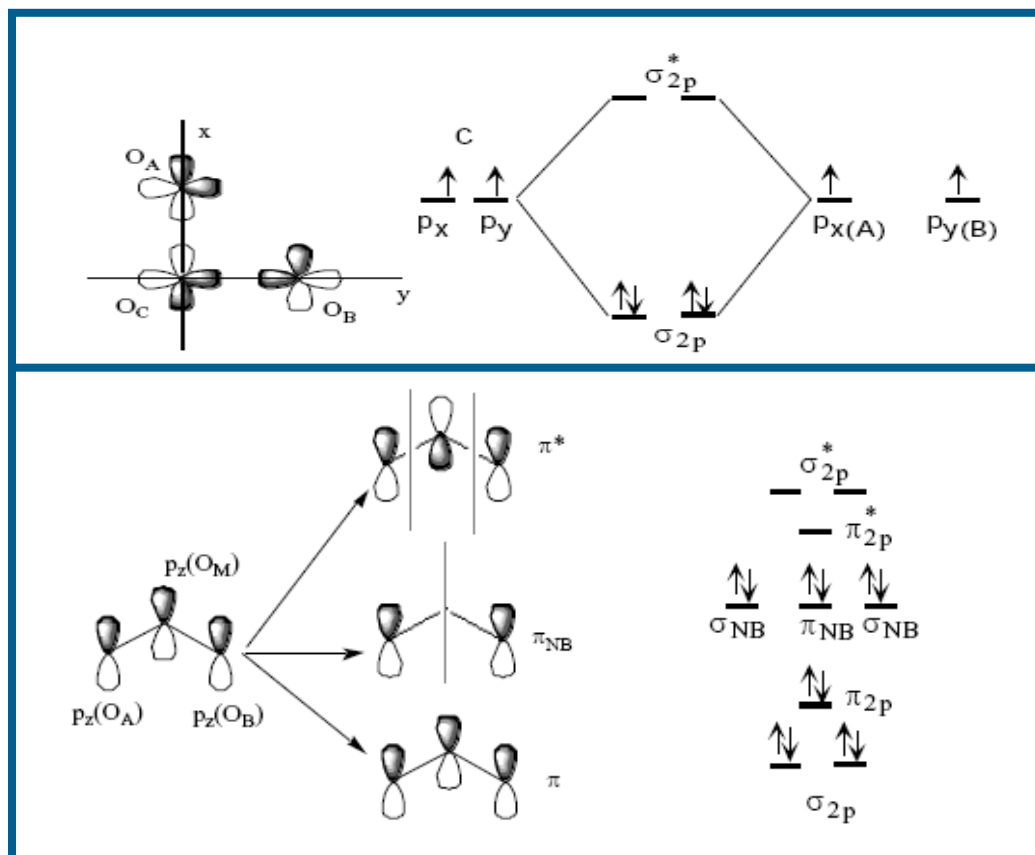


Con formación de una carga negativa deslocalizada generada por los electrones enlazantes:



I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

La formación de los enlaces, según la teoría de orbitales moleculares, para el ozono, se puede ver en la figura (4):

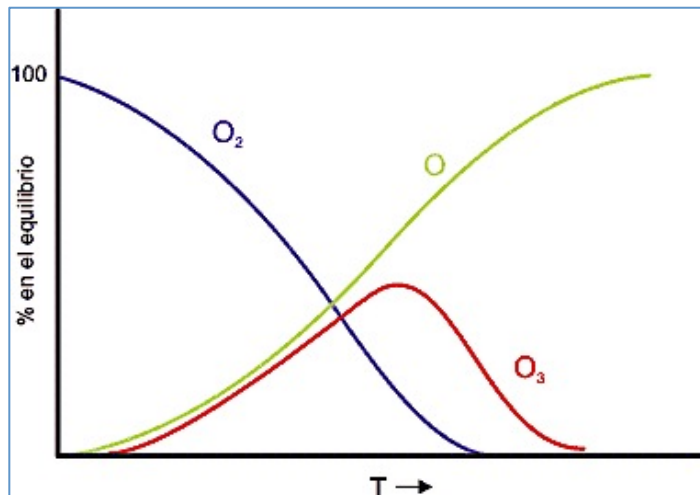


Extraído de: <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/oxigeno/ozono>

En la parte superior de la figura anterior (A) se aprecia la formación de enlaces σ con $2e^-$ del O central O_c y $2e^-$ de los otros 2 átomos O_A y O_B , para dar una primera combinación $\sigma_{2p}^2 \sigma_{2p}^2$. En la parte inferior (B) se ve la formación de enlaces π con $2e^-$ del O central O_M y otros $2e^-$ de los 2 átomos O_A y O_B para una segunda combinación $\pi_{2p}^2 \pi_{2p}^2$. Los otros $4e^-$ sobrantes de O_A y O_B dan otros dos orbitales moleculares no enlazantes $\sigma_n^2 \sigma_n^2$, para completar la configuración $\sigma_{2p}^2 \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^2 \sigma_n^2 \sigma_n^2 \pi_n^2$.

1.2. Propiedades físicas y químicas

El ozono está en equilibrio metaestable (sistema con dos o más estados que durante un período de tiempo da lugar a un equilibrio estable en determinadas condiciones físicas), con el oxígeno molecular (O_2) y con el atómico (O), lo que depende de la temperatura (5). A bajas temperaturas la forma más estable es la molécula de dióxígeno O_2 , mientras que a altas temperaturas, lo es el oxígeno atómico, como vemos en la siguiente gráfica:



Extraído de: <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/oxigeno/ozono>

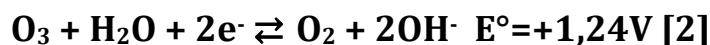
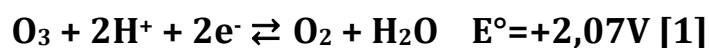
Por simple adición de calor no es posible convertir gran cantidad de oxígeno en ozono, sino es con un suministro externo de energía y por otra parte, el ozono se descompone espontáneamente para dar oxígeno molecular: $2O_3 \rightarrow 3O_2$. Es por tanto el ozono, una molécula inestable termodinámicamente, aunque cinéticamente la reacción de descomposición es lenta, y necesita ser catalizada por la luz UV o por compuestos catalizadores.

I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

El ozono tiene un peso molecular de 47,998 g/mol. Su temperatura de condensación es de -112°C y la de fusión $-197,2^{\circ}\text{C}$.

La densidad del gas es de $2,144\text{ kg/m}^3$, mientras que la del líquido (a -182°C) es $1,572\text{ kg/m}^3$. El peso del litro de gas (a 0° y 1 atm) es 1,144 g.

El ozono, es un oxidante muy potente (más que el O_2 y solo superado por el flúor), tanto en medio ácido como básico, según las reacciones (6):

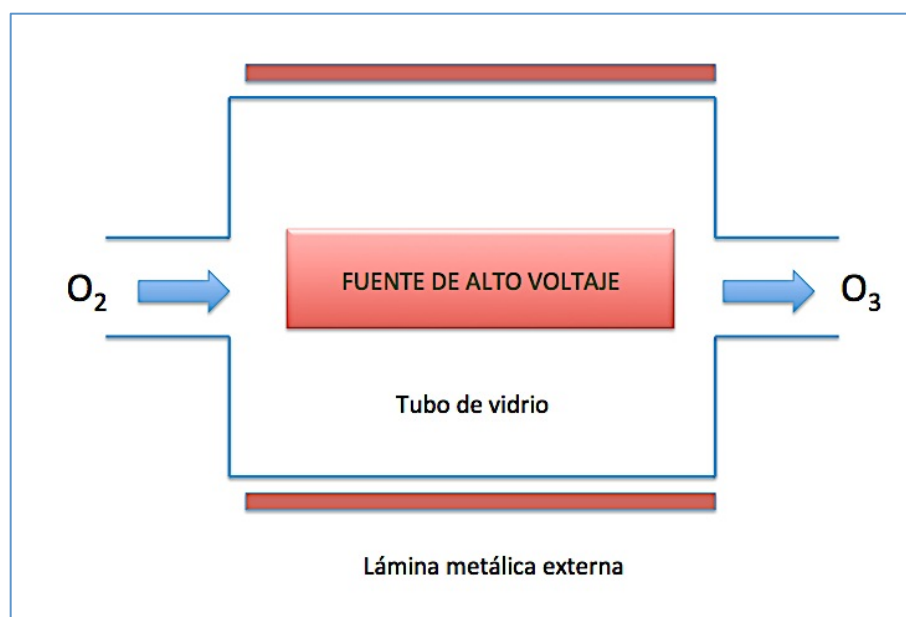


El ozono es más reactivo que el oxígeno. Por ejemplo, la plata, inalterable con el oxígeno, se convierte con el ozono, en un peróxido negro y el azufre se oxida a SO_3 (no en SO_2 como con el oxígeno) (7). El ozono es un gas muy corrosivo, pero puede ser “bueno” si está en la estratosfera, ya que nos protege de los rayos UV solares (muy perjudiciales para animales y plantas) o puede ser dañino si está en la troposfera ya que es considerado a bajas altitudes como un contaminante atmosférico.

1.3. Obtención

El ozono, se obtiene a partir de oxígeno puro o del contenido en el aire. La reacción de obtención del ozono a partir del oxígeno es endotérmica, lo cual significa que se necesita comunicar cierta energía al oxígeno para romper su molécula y convertirlo en ozono: $3\text{O}_2 + \Delta E (68.820\text{ calorías}) \rightarrow 2\text{O}_3$.

La forma mas común de obtener ozono en la industria consiste en hacer pasar aire a través de unos tubos de vidrio con superficies metalizadas dispuestos de forma concéntrica (**ozonizadores**), entre los que se hace saltar una descarga de alta diferencia de potencial (unos 15 kV) y alta frecuencia (50 Hz), que actúa sobre las moléculas de dióxígeno (O_2) provocando la formación del ozono (8). A esto último, se le denomina descarga eléctrica continua silenciosa, que suministra la energía suficiente para producir ozono. Se obtiene así, ozono mezclado con aire, en concentraciones de aproximadamente un 2%; posteriormente se puede separar el ozono por destilación fraccionada. Un esquema de ozonizador es el siguiente:



En el laboratorio, se puede obtener a partir del oxígeno puro, a grandes presiones y temperaturas. Otro método de obtención, consiste en hacer pasar una corriente de aire a través de una lámpara de rayos ultravioletas.

1.4. Efectos del ozono en la salud humana

El ozono, es el principal oxidante fotoquímico presente en la troposfera (atmósfera que directamente respiramos) junto al nitrato de peroxiacetilo (PAN).

El ozono, es un gas contaminante de efectos muy nocivos para el hombre, animales y plantas, tanto que se considera como un grave problema de salud en numerosas poblaciones, y su control cada vez es más exigente. La exposición al ozono se ha vinculado con la mortalidad prematura en las grandes ciudades y presenta una amplia gama de cuestiones de morbilidad, ya que es un compuesto muy irritante del sistema respiratorio (9).

Efectivamente, después de analizar la contaminación atmosférica y los datos sobre mortalidad de ocho ciudades canadienses importantes, el Ministerio de Salud de Canadá (<http://www.hc-sc.gc.ca>) calculó que en esos centros urbanos casi 6.000 muertes al año se podían atribuir a la contaminación atmosférica, cuyo componente mayoritario es el ozono troposférico. De acuerdo con la Asociación Medica de Ontario (<http://www.cma.ca>), los costos de la contaminación para los residentes de esa provincia ascienden a mas de mil millones de dólares canadienses al año en admisiones hospitalarias, visitas a las salas de urgencias y absentismo. En Estados Unidos estudios en 95 importantes zonas urbanas revelaron que el aumento de los niveles diarios de ozono se puede asociar con mas de 3.700 muertes anuales por enfermedades cardiovasculares y respiratorias (10).

Y es que el ozono, reduce la capacidad respiratoria produciendo tos, flema, dolor al respirar e inflamación en el tejido pulmonar, disminuye la capacidad mucociliar, y debilita las defensas naturales del aparato respiratorio, de tal manera, que las enfermedades respiratorias son más frecuentes en la población infantil expuesta al ozono (11).

En la población adulta, provoca que la respiración sea más difícil durante el trabajo y el ejercicio, y causa irritación respiratoria general. Los síntomas de irritación tienden a desaparecer en exposiciones repetitivas al ozono, pero esta “atenuación de la respuesta” no es algo positivo, ya que el hecho de que no haya reacciones a la exposición, no significa que el organismo se haya adaptado al mismo, existiendo evidencias que demuestran que la lesión pulmonar continúa, incluso durante la fase de atenuación (12).

La exposición al ozono de una forma continuada, origina un problema adicional, y es el hecho de que los pulmones no terminan su crecimiento sino hasta que el individuo ha cumplido los 18 años. Los pulmones aún no desarrollados, pueden sufrir un daño temprano por exposición al ozono, y de esta forma puede aumentar el riesgo de contraer una enfermedad respiratoria en la vida adulta.

El ozono troposférico, se considera un problema “sin umbral” porque incluso en muy pequeñas cantidades en el aire tiene efectos nocivos en la salud humana. Sin embargo, se deben de poner umbrales de concentración atmosférica para el ozono. Así, en la legislación española, se establecen cuatro umbrales de concentraciones de

I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

ozono: Umbral de protección de la salud ($110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como valor medio en 8 horas).
Umbral de información a la población ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como valor medio en 1 hora).
Umbral de alerta a la población ($360 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como valor medio en 1 hora) y umbral de protección para la vegetación ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como valor medio en 1 hora). Las recomendaciones de las guías de la OMS de calidad de aire sitúan los valores promedios de ozono para 8 horas en $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

El índice de Calidad del Aire, (Air Quality Index, AQI), es una escala para conocer los niveles reales de ozono y de otros contaminantes comunes en el aire. Mientras mayor sea el valor del AQI, mayor deberá ser la preocupación por la salud, tal como se muestra en la tabla (13):

Valor índice	Clasificación	Precauciones protección Ozono
0 -50	Bueno	Ninguna.
51-100	Moderado	Las personas extraordinariamente sensitivas deben considerar limitar los esfuerzos prolongados al aire libre.
101-150	Dañina a la Salud de los Grupos Sensitivos	Los niños y adultos activos, y las personas con enfermedades respiratorias, tales como el asma, deben limitar los esfuerzos prolongados al aire libre.
151-200	Dañina a la Salud	Los niños y adultos activos, y las personas con enfermedades respiratorias, tales como el asma, deben evitar el esfuerzo prolongado al aire libre; todos los demás, especialmente los niños, deben limitar el esfuerzo prolongado al aire libre.
201-300	Muy Dañina a la Salud	Los niños y adultos activos, y las personas con enfermedades respiratorias tales como el asma, deben evitar cualquier esfuerzo al aire libre; todos los demás, especialmente los niños, deben limitar los esfuerzos al aire libre.

Hay mapas que proporcionan información diaria sobre los niveles de ozono que se encuentran disponibles en la red AirNow (<http://airnow.gov>).

Otro problema del ozono, es que no solo afecta a nivel local donde se genera, sino que también lo hace a decenas, cientos o incluso miles de kilómetros del lugar de su generación. Por ejemplo, el ozono generado en Madrid Capital se acumula en la Sierra Norte (además del local), donde los niveles pueden ser muy elevados (en El Atazar o Algete, durante el mes de julio de 2013, se anotaron 23 días en los que los niveles de ozono se situaron por encima de los recomendables para la salud) (14).

Y es que en un día de circulación atmosférica del oeste o noroeste, que es la mas habitual en Madrid, la contaminación atmosférica generada por la mañana en la zona oeste de la capital, se traslada a través del Parque del Oeste hasta llegar por la tarde a la Plaza de Castilla (noroeste), y desde allí por acción de los vientos dominantes se va acumulando en la Sierra Norte (noreste fundamentalmente); de ahí los altos valores registrados en las zonas indicadas anteriormente (situadas al noreste de Madrid Capital).

La contaminación por ozono no es de momento preocupante en Madrid Capital. Las medidas realizadas en verano (más de 200.000), que es la peor época para la contaminación por ozono, arrojan valores medios de 30 a 42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, resultando generalmente el mejor mes septiembre, y el peor agosto (debido al menor tráfico, como después veremos), muy por debajo del nivel de alerta, incluso del objetivo establecido por la Directiva 92/72, sobre contaminación por ozono (240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Aunque si es cierto que ocurren episodios concretos en Madrid Capital, como es el caso del verano del 2000, en el que solamente en dos ocasiones, de las 33.000

I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

valoraciones horarias, concretamente en la Glorieta del Emperador Carlos V y en la Glorieta de Cuatro Caminos, sobrepasaron, el 24 de junio a las 17 h, el umbral de información a la población fijado en $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con 185 y $191 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, frente a las 7 en que se sobrepasaron en la Estación de Alcobendas, 2 en Alcalá de Henares y Torrejón y 1 en Coslada. Los episodios fueron oportuna y rápidamente comunicados a la población. Sin embargo, la situación está empeorando y en lo que llevamos de 2013, hasta trece estaciones de la Comunidad de Madrid y seis de la capital (de un total de 37 puntos de medición) sobrepasaron el límite anual de ozono troposférico.

En el caso de que se alcance el umbral de alarma, se tomarían la serie de medidas que se prevén en la Ordenanza de Protección de Medio Ambiente Urbano de Madrid, junto a las que se estimaran oportunas, de acuerdo con las características del episodio. Todo ello, sin perjuicio de las que en su momento establezca la "Comisión Regional de Alerta por Ozono", de la que forma parte el Ayuntamiento de Madrid, cuyas funciones, son "coordinar, valorar, proponer y protocolizar la adopción de las medidas tendentes a evitar la superación del umbral de alerta a la población, así como de aquellas otras que resulten necesarias para paliar los efectos de la superación de dicho umbral, en caso de producirse" (15).

Comparando esta situación con la de la Zona Metropolitana del Valle de México, donde el ozono supera en más de 300 días por año los niveles umbral, la situación en Madrid quizás nos puede resultar mas tranquilizadora.

Además, la contaminación por ozono es transfronteriza (se transporta entre países). Es el caso del transporte transpacífico de la contaminación de Asia, que influye en la calidad del aire de América del Norte durante la primavera y el verano, incluso en cantidades muy pequeñas. En el verano, las emisiones de Asia (y Europa) contribuyen a elevar con al menos 4-7 ppmmv (partes por mil millones de volumen) las concentraciones de ozono vespertino en el aire superficial de Estados Unidos, lo que da lugar a una disminución en el índice de Calidad del Aire AQI. El transporte transpacífico ocurre sobre todo en las partes media y superior de la troposfera, con un tiempo de transporte promedio de 6-10 días.

En la siguiente foto, podemos apreciar ese flujo de contaminantes:

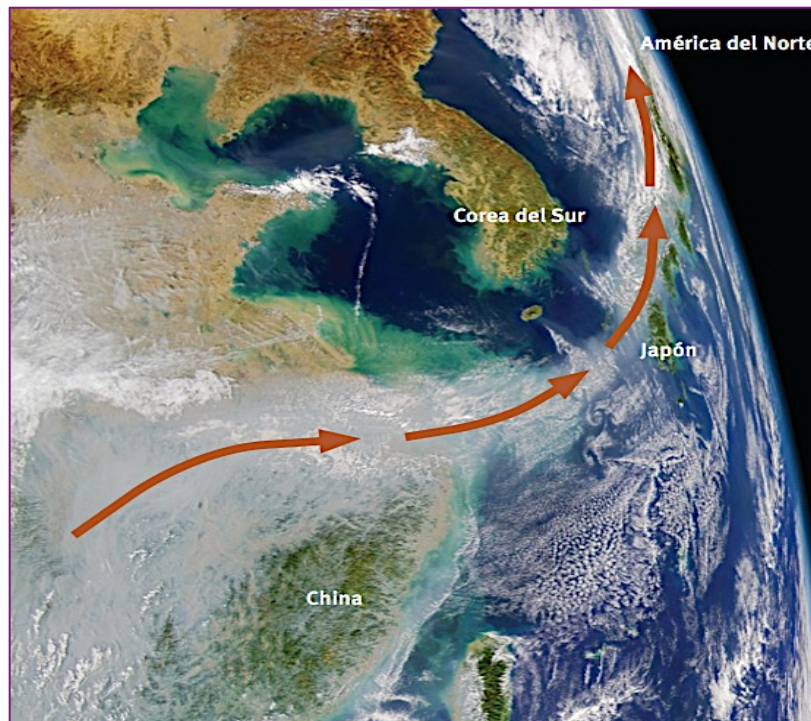


Foto de la NASA.

El control de los niveles de ozono resulta pues básico en numerosas ciudades y poblaciones de riesgo, con el fin de velar por la salud de sus ciudadanos.

Sin embargo, las medidas coyunturales para reducir los niveles atmosféricos de ozono no son tan efectivas como con otro tipo de contaminantes (16). Es mas, en algún caso, pueden producir un efecto contrario al deseado.

Así, una reducción drástica del tráfico influye en las emisiones de sus contaminantes primarios NO_x, al provocar un descenso de los niveles de NO en la atmósfera, el cual realiza un efecto amortiguador sobre los niveles de ozono troposférico, como después veremos. Si que es cierto, que los nuevos catalizadores de tres vías con catalizador de rodio, consiguen disminuir la emisiones de NO_x de los automóviles utilizando para ello agentes reductores, que producen N₂ y O₂.

Lo que sí es efectivo en la lucha contra el ozono, aparte de las medidas estructurales que limiten las emisiones de sus precursores a la atmósfera, es conseguir que la población adopte una serie de hábitos que van a tener una favorable incidencia, no sólo en los niveles de ozono, si no también en la de otros muchos otros contaminantes. La utilización del transporte público, bicicleta e incluso caminar, si las distancias lo permiten, la conservación y mantenimiento del vehículo en las condiciones de funcionamiento correctas, llenar el depósito del coche en las primeras y últimas horas del día, y otras muchas medidas, todas ellas de sentido común, son actuaciones que inciden muy favorablemente en la calidad del aire que nos toca respirar en una ciudad.

Para las plantas, también presenta efectos nocivos ya que una exposición al ozono, produce retraso en el crecimiento de hasta un 50% (17).

Por otra parte hay otra cara de la moneda, ya que el ozono se puede emplear en terapia humana. Por ejemplo, se puede utilizar para combatir la candidiasis, como terapia alternativa, insuflando ozono por el tracto rectal o vaginal (18).

El ozono tiene potentes propiedades desinfectantes (19), tanto del aire como del agua (es muy eficaz en la regeneración de manantiales de aguas minero medicinales que hubieran sido clausuradas). Es 3.000 veces mas activo que el cloro. Descompone a los organismos patógenos sin dejar residuos, no alterando ni el color ni el sabor del agua ni tampoco el pH.

Los ozonizadores domésticos e industriales, se emplean para desinfectar y purificar el aire contaminado a nivel local.

El ozono destruye bacterias, virus y gérmenes presentes en las casas, locales o industrias debido a su poder oxidante, evitando el riesgo de transmisión y contagio de enfermedades. También elimina partículas en suspensión, por lo que suprime malos olores.

2. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO NO_x

Los óxidos de nitrógeno de fórmulas NO y NO₂, denominados monóxido y dióxido de nitrógeno respectivamente, y que en la química ambiental se designan conjuntamente como NO_x, son los contaminantes atmosféricos mas importantes de la química del nitrógeno. Los NO_x son originados principalmente por el transporte y por la utilización de combustibles en la industria y en la generación de energía y componen, junto con los hidrocarburos (especialmente con los compuestos orgánicos volátiles ó COV), la llamada contaminación fotoquímica, cuyo principal integrante por reacciones secundarias, es el ozono. Además, interaccionan en los ciclos de destrucción del ozono estratosférico, son precursores de las lluvias ácidas (junto a los óxidos de azufre) y son gases de efecto invernadero, por lo que pueden contribuir en algún momento al calentamiento global.

2.1. El óxido nítrico NO

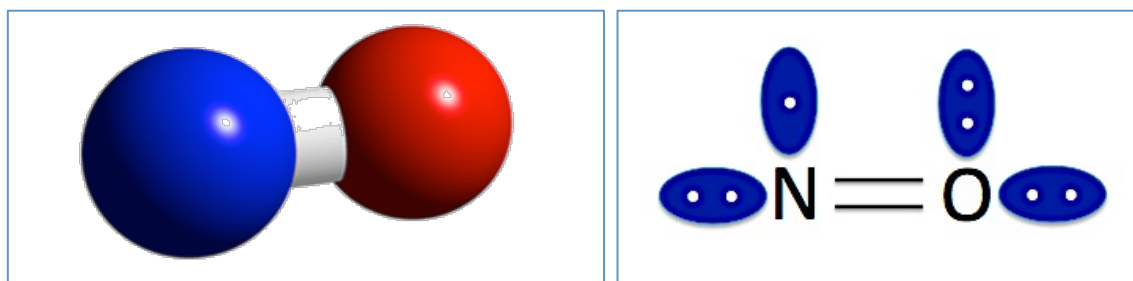
El monóxido de nitrógeno u **óxido nítrico** (NO), es un gas tóxico incoloro y poco soluble en agua, pero que sin embargo, se encuentra en el organismo de los mamíferos (incluido el ser humano) en pequeñas proporciones, interviniendo en ciertos procesos bioquímicos, especialmente como neurotransmisor (20).

Los químicos farmacéuticos inorgánicos nos encontramos con frecuencia con esta dualidad toxicidad-necesidad biológica, en el estudio de los elementos inorgánicos y en algunas de sus combinaciones.

Como dijo Paracelso (médico suizo del s. XV-XVI): “Todo es veneno, nada es sin veneno. Sólo la dosis hace el veneno”, es decir que la dosis hace al tóxico (la diferencia entre tóxico y veneno puede ser inapreciable; tóxico es un término mas genérico y engloba al de veneno, que se puede definir como sustancia tóxica utilizada con intención de matar).

La estructura molecular del NO es lineal, donde el átomo de nitrógeno tiene un electrón solitario sin compartir, por lo que la molécula es paramagnética (21).

Es pues, una molécula diatómica heteronuclear, donde el nitrógeno se encuentra en estado de oxidación +2. Su estructura se representa en la siguiente figura (N en azul, O en rojo):



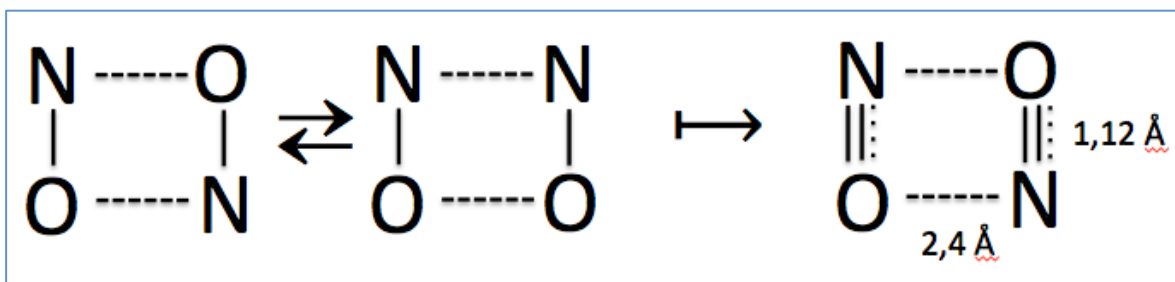
La distancia de enlace es de 1,15 Å igual a la distancia media para un enlace doble N=O (1,15 Å). La longitud media para un enlace triple N-O es de 1,08 Å y para un enlace N-O sencillo es de 1,36 Å.

El NO gaseoso, puede licuarse para su uso comercial (que es de color azul), y también puede solidificarse. La forma molecular de estos (líquido y sólido), es la de un dímero (N_2O_2) diamagnético.

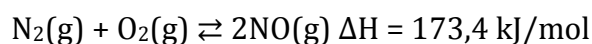
I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

Las distancias de enlace N-O en el dímero (N_2O_2) resultan ser dos de ellas menores ($1,12 \text{ \AA}$) que las del monómero NO ($1,15 \text{ \AA}$) y otras dos mayores ($2,4 \text{ \AA}$).

Las primeras ($1,12 \text{ \AA}$), son más cortas que las que corresponden a un doble enlace N=O ($1,15 \text{ \AA}$), mientras que las segundas ($2,4 \text{ \AA}$) son más largas que las de un enlace sencillo N-O ($1,36 \text{ \AA}$). Esas distancias N-O en el dímero y su diamagnetismo, son compatibles con la presencia de atracciones electrostáticas de carga negativa entre los átomos de N y O y el consecuente establecimiento de formas resonantes con electrones móviles en una estructura rectangular, que representamos en la siguiente figura:



El óxido nítrico se produce por reacción directa de nitrógeno y oxígeno:



La constante de equilibrio de la reacción anterior a temperatura ambiente, es muy pequeña ($K_p = 4 \times 10^{-11}$ a 25°C). Por tanto, se formará muy poco óxido nítrico a 25° . Sin embargo, la constante de equilibrio aumenta rápidamente con la temperatura, por lo que si se utilizan altas temperaturas se puede obtener un buen rendimiento (22).

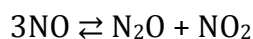
El óxido nítrico, como gas paramagnético que es, debería de ser muy reactivo. Sin embargo, su reactividad es menor de la esperada para una molécula que además, está considerada como un radical.

Esto es –probablemente- debido a que existen acoplamientos espín orbita (interacción magnética débil del espín de un electrón y su movimiento alrededor del núcleo) o a la formación del dímero en su caso.

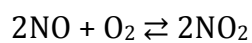
El NO, reacciona con todos los halógenos menos con el yodo, formando los haluros de nitrosilo (ej. ClNO). El cloruro de nitrosilo (ClNO) se emplea en la industria farmacéutica como agente de cloración para la síntesis de moléculas farmacológicamente activas.

Si se rompe la molécula del ClNO por acción de la luz UV, entonces se forma el radical NO[•] (y también el Cl[•]). La presencia real del radical NO[•], viene pues condicionada por la activación de un productor de radicales, como la luz UV.

También reacciona con los halo fluorocarbonos, produciendo en el caso de los de cloro (CFC), la liberación del cloro, el cual tiene un alto poder destructivo sobre la capa estratosférica de ozono como veremos mas adelante. Además, se reduce con dióxido de azufre (SO₂) o con el Cr(II). Con el dióxido de azufre da lugar al N₂O y con el cromo a NH₂OH (23). Solo se descompone a altas presiones, según la reacción:



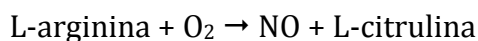
En contacto con el aire, el óxido nítrico, da lugar al dióxido (NO₂):



Así, el NO₂ se forma en la atmósfera a partir del NO por oxidación.

El óxido nítrico se emplea como potenciador del rendimiento físico en forma de su precursor biológico la L-arginina, sola o con otros suplementos, como la creatina, citrulina y cafeína (excitante), produciendo un gran desarrollo de la musculación. Por ello, el óxido nítrico es uno de los suplementos deportivos más populares en el fitness y culturismo. Además, produce una mayor vasodilatación muscular, mejorando las congestiones durante el ejercicio físico (24, 25).

El óxido nítrico se biosintetiza a partir de la L-arginina en los tejidos de mamíferos mediante una enzima, la óxido nítrico sintetasa (NOS):



En el ser humano, el óxido nítrico es un importante regulador de diversas funciones fisiológicas y además, es un factor que contribuye a la respuesta inmune innata. El efecto fisiológico del NO afecta a los sistemas cardiovascular, nervioso, muscular e inmune (26):

1. En el sistema cardiovascular el NO producido por el endotelio vascular es responsable de la respuesta vasodilatadora que regula la presión arterial.
2. En el sistema nervioso está relacionado con los procesos que dan lugar a la memoria y al aprendizaje. También está asociado a otros procesos como la visión, la olfacción, la conducta y a la transmisión sensorial.
3. Unas altas concentraciones de NO están implicadas en la osteogénesis

(proceso de formación del hueso).

4. Contribuye a la vasodilatación y relajación de la musculatura traqueal, dilatación de la musculatura del estómago, y aumento de la presión intragástrica. Por lo contrario, la ausencia del NO puede producir hiperreactividad de la vejiga urinaria, y disminución de la capacidad vesical.
5. En el sistema inmune su acción es inespecífica hacia las células tumorales o hacia microorganismos (la destrucción de un parásito se lleva a cabo por la producción del NO y productos inorgánicos derivados de este, a partir de la L-arginina).

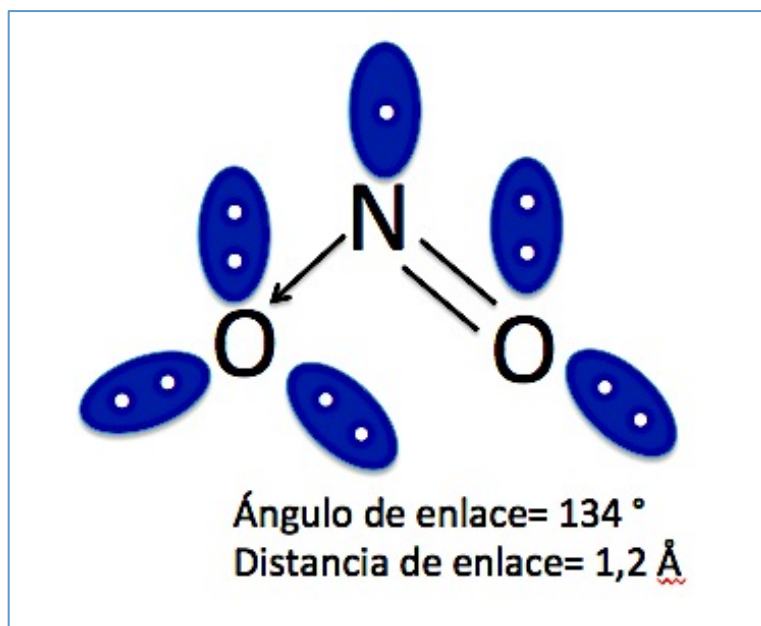
El óxido nítrico juega un importante papel en la disfunción eréctil (incapacidad de obtener y mantener una erección suficiente para mantener una relación sexual satisfactoria) (27). La erección es el resultado de una serie de eventos que se centran fundamentalmente en el inicio y el mantenimiento de la vasodilatación del cuerpo cavernoso del pene. Un mediador clave en el proceso fisiológico es el óxido nítrico, el cual procede tanto de fuentes neuronales como endoteliales. La activación del NO neuronal inicia la erección, mientras que el endotelial conduce a la producción sostenida de NO y al mantenimiento de la erección.

En casos de disfunción eréctil se recurre también a moléculas generadoras de óxido nítrico en el organismo. El principio activo es el sildenafil, mas conocido comercialmente por Viagra, que inicialmente fue diseñado para su uso en la hipertensión arterial y en la angina de pecho, descubriendo durante los ensayos

clínicos que solo tenía un ligero efecto en la angina, pero que podía inducir notables erecciones del pene (28).

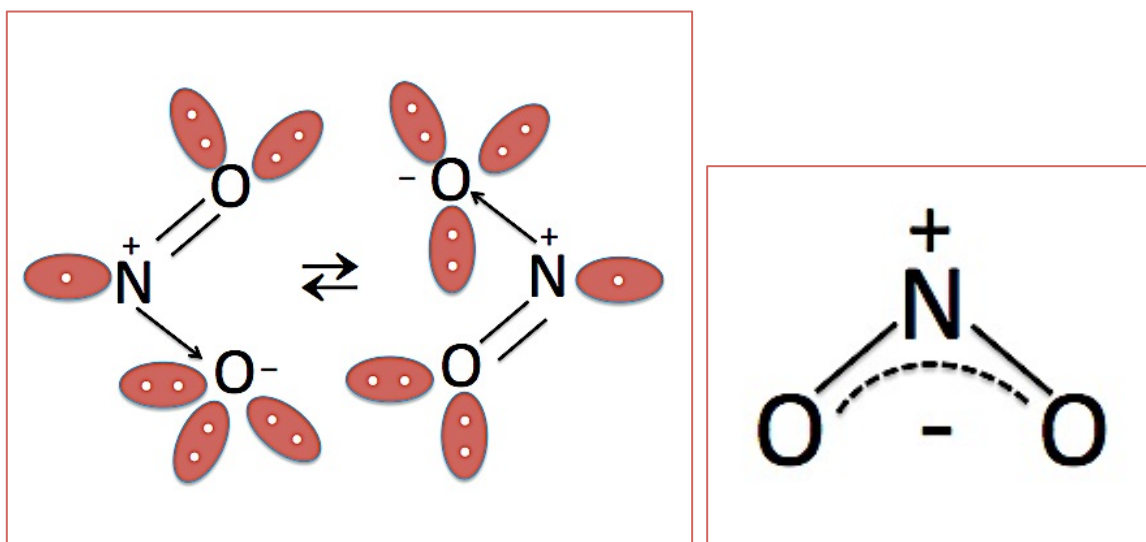
2.2. El dióxido de nitrógeno NO₂

Por su parte, el **dióxido de nitrógeno** (NO₂) es como el monóxido (NO) un gas paramagnético, pero de color café (marrón amarillento). El átomo de nitrógeno se une mediante un doble enlace a uno de los átomos de oxígeno y por uno dativo de donación al otro oxígeno, por lo que le queda al nitrógeno un electrón solitario:

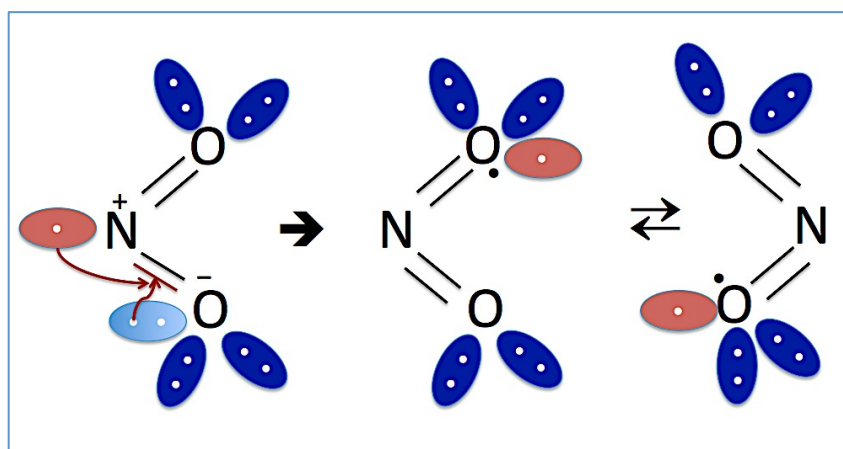


La estructura es angular como la molécula de O₃ y se estabiliza asimismo mediante resonancia con dos formas resonantes, las cuales dan lugar a una carga negativa deslocalizada (con el enlace dativo y el enlace π del doble enlace), lo que justifica la igualdad de las dos distancias de enlace N-O (1,20 Å), que es superior a la

media de un enlace doble N=O (1,15 Å), aunque inferior al sencillo N-O (1,36 Å), lo que es indicativo del tipo de resonancias que crean enlaces deslocalizados de tipo π (29). En la siguiente figura vemos representadas las dos formas resonantes a la izquierda y la deslocalización de carga a la derecha:

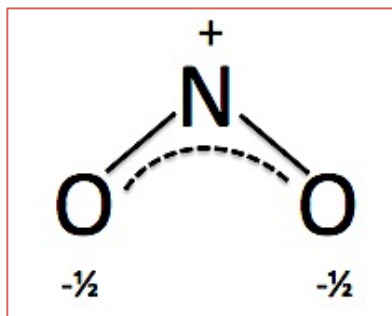


Por acción de la luz, se establecen dos nuevas formas resonantes, contando ahora uno de los oxígenos con un electrón de más y por tanto, formando un radical de oxígeno $\text{NO}_2\cdot$:

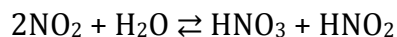


I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

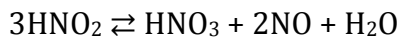
Que se puede estabilizar por formación de una carga negativa deslocalizada:



El NO_2 reacciona con el agua para formar ácido nítrico (HNO_3) y ácido nitroso (HNO_2):



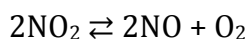
El ácido nitroso (HNO_2) así formado, se descompone rápidamente, formando más ácido nítrico y óxido nítrico:



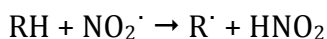
Por lo que puede ser utilizado como agente nitrante (como el óxido nítrico).

De la reacciones anteriores, también se deduce que el dióxido de nitrógeno es muy ácido, por formación del ácido nítrico (uno de los ácidos más intensos que se conoce).

El NO_2 , sufre descomposición térmica a temperaturas entre 150-600 °C, con formación del óxido nítrico:



Es un agente oxidante orgánico selectivo, produciendo radicales orgánicos muy tóxicos, que intervienen en diversos procesos de contaminación atmosférica, como veremos mas adelante:



El NO_2 también tiene su dímero, pero de mucha mas entidad que el N_2O_2 , el denominado **tetróxido de dinitrógeno** (N_2O_4). Es un gas diamagnético que en estado puro y a 25 °C es incoloro, pero si no lo es tiene un color marrón mas claro que el dióxido, lo que es debido a la mezcla de ambos gases, ya que se constituyen en formas metaestables, en un equilibrio que depende de la presión y temperatura. El dióxido es mas estable a elevadas temperaturas, mientras que el tetróxido lo es a bajas temperaturas. A esa mezcla de gases de NO_2 y N_2O_4 se le denomina vapores nitrosos. El color resulta mas o menos oscuro, dependiendo de la concentración de equilibrio, resultando que el color es mas oscuro conforme aumenta la concentración del NO_2 , tal como podemos ver en la siguiente imagen:

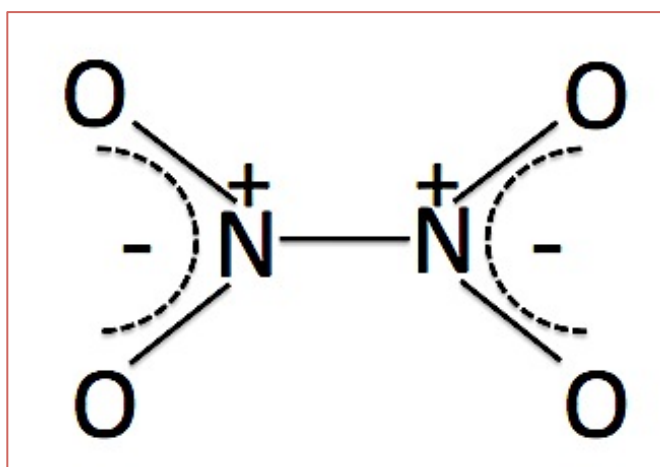
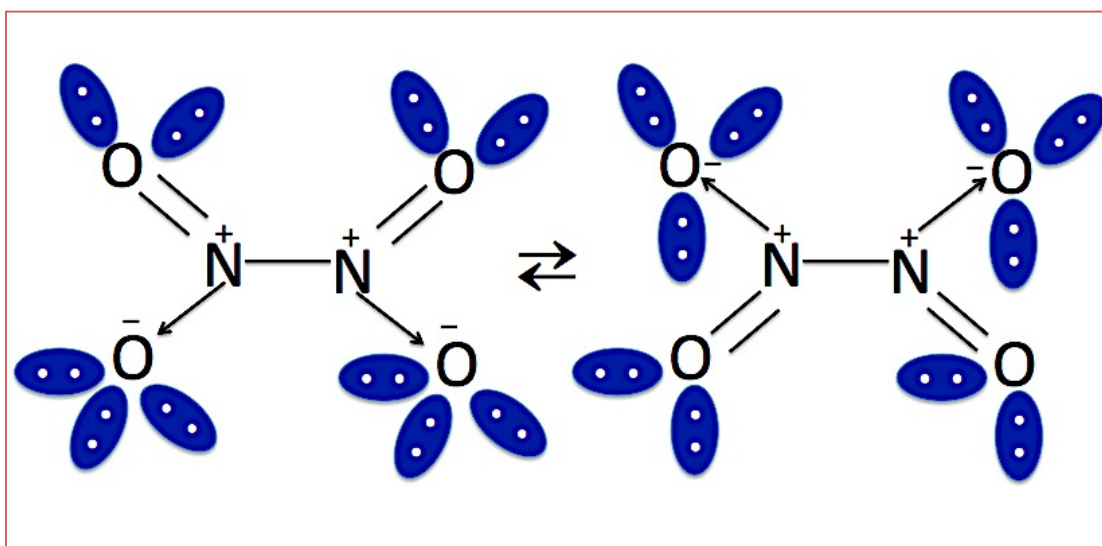


Extraído de: <http://web.chem.ucsb.edu/~feldwinn/DemoLibrary/Chapter6.html>

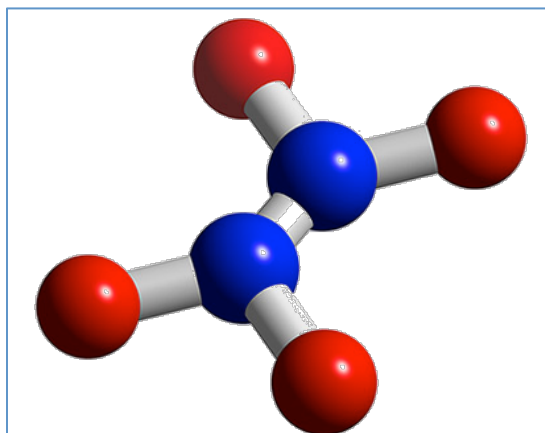
I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

El N_2O_4 , se puede obtener en forma de gas y condensarlo al estado líquido (el mas frecuente y estable) para sus aplicaciones. A bajas temperaturas es un sólido incoloro.

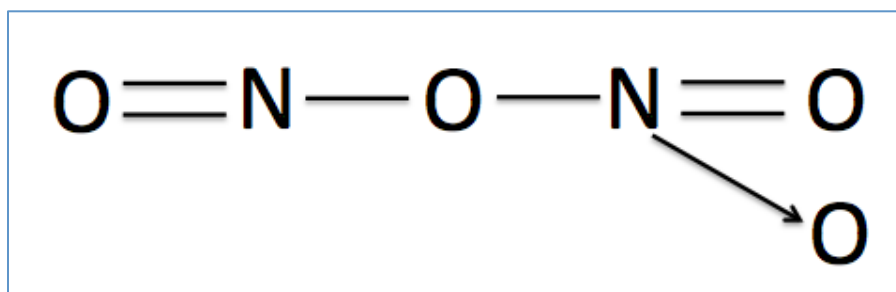
La estructura molecular del N_2O_4 es piramidal (30) y presenta dos formas resonantes (semejante al NO_2), y consecuentemente dos cargas negativas deslocalizadas, tal como podemos ver en las siguientes figuras:



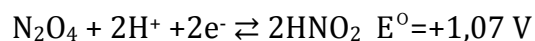
La estructura en 3D, se representa de la siguiente manera:



A bajas temperaturas (4K), la estructura molecular del sólido es la siguiente:



El N_2O_4 es un oxidante intenso en disolución acuosa ácida:



Es además, en estado líquido, un disolvente no acuoso de conductividad eléctrica baja, que se utiliza para valoraciones ácido-base en medio anhidro.

Se disocia en ácidos anhídros. En ácido nítrico anhidro, lo hace en:



I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

Y en ácido sulfúrico concentrado:



El tetróxido de dinitrógeno se utiliza como combustible en los cohetes (con otros compuestos derivados de la hidracina N_2H_4).

2.3. Efectos de los NO_x en la salud humana

Los NO_x son perjudiciales para la salud humana. El NO_2 es irritante de los alvéolos pulmonares y estudios de salud ocupacional demuestran que puede ser letal en concentraciones elevadas. En contraste con el ozono, el NO_2 puede ser más abundante en interiores (viviendas, industrias, etc.) que en el exterior, lo que se debe a que una fuente importante de este contaminante es la de las estufas de gas y los quemadores o calderas industriales. En la siguiente tabla, mostramos los efectos del NO_2 según su concentración atmosférica (datos de la OMS):

CONC. ppm	EFFECTOS
1-3	CONCENTRACIÓN MÍNIMA DETECTABLE POR EL OLFATO.
13	IRRITACIÓN NARIZ GARGANTA Y OJOS.
25	CONGESTIÓN. ENFERMEDADES PULMONARES.
100-1000	PUEDE SER MORTAL INCLUSO CON EXPOSICIÓN BREVE.

El NO , por su parte, es capaz de unirse a la hemoglobina, reduciendo su capacidad de transporte de oxígeno.

Su reacción con la mioglobina (proteína muscular), es idéntica a la de la hemoglobina, pero forma un pigmento, responsable del color característico de la carne curada.

En conjunto, NO y NO₂ potencian sus acciones, lo que depende de sus niveles de concentración atmosférica (31, 32):

■ NIVELES BAJOS

Pueden irritar los ojos, la nariz, la garganta, los pulmones, y posiblemente causar tos y una sensación de falta de aliento, cansancio y náusea.

Pueden producir acumulación de líquido en los pulmones a las 24-48 h de la exposición.

■ NIVELES ALTOS

Producen quemaduras, espasmos y dilatación de los tejidos en la garganta y las vías respiratorias superiores, reduciendo la oxigenación de los tejidos del cuerpo, desencadenando acumulación de líquido en los pulmones y la muerte.

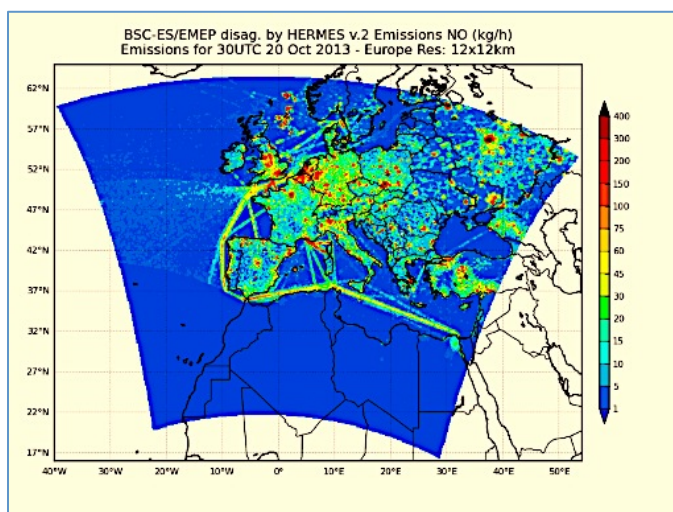
■ NIVELES MUY ALTOS

Si la piel o los ojos entraran en contacto con altas concentraciones de NO_x, probablemente daría lugar a quemaduras graves.

I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

La aportación por fuentes naturales a la emisión de los NO_x es importante; la mayor de las cuales es la contribución realizada por la descomposición bacteriana de compuestos nitrogenados. Sin embargo, no se puede atribuir a estas fuentes las elevadas concentraciones de ozono que se miden en las ciudades. En este caso, la aportación de los NO_x a este efecto es cardinalmente antropogénica, sobre todo por combustión a altas temperaturas del N₂, lo que sucede en motores y calderas.

El sistema CALIOPE (<http://www.bsc.es/caliope/es>) hace una estimación diaria de las concentraciones previstas en el medio ambiente de NO_x y de otros contaminantes, a través de un modelo matemático (HERMES) para Europa y España. El modelo estima las emisiones atmosféricas, procedentes tanto de fuentes antropogénicas como biogénicas. Un ejemplo de este modelo para las emisiones de NO_x en tiempo real, lo mostramos a continuación:



La vida media de los NO_x es de días, que es baja comparada con otros contaminantes.

3. LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES COV

Según la web del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, los compuestos orgánicos volátiles (COV ó VOC en inglés) son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura.

Según la Directiva 2002/3/CE, los COV son todos los compuestos orgánicos procedentes de fuentes antropogénicas (actividad humana) y biogénicas (naturales), distintos del metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de la luz solar.

Y según la Directiva 2004/42/CE es cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 250 °C a una presión estándar de 101,3 kPa.

Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Su número supera el millar.

Para la OMS, los mas importantes en su guía sobre la calidad del aire en Europa son: acrilonitrilo, benceno, butadieno, disulfuro de carbono, 1,2-dicloroetano, diclorometano, formaldehído, bifenilos policlorados, dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados, estireno, tetracloroetileno, tolueno y cloruro de vinilo.

I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

Los efectos de los compuestos orgánicos volátiles para la salud humana son muy variables, según la naturaleza del compuesto y del grado y del período de exposición al mismo.

Según el 10° informe del Departamento de la Salud de los Estados Unidos (<http://sis.nlm.nih.gov>) sobre carcinógenos, el benceno es un carcinógeno para el ser humano y se presume razonablemente que el formaldehído y el percloroetileno son también carcinógenos. Las personas con mayor riesgo a largo plazo son los trabajadores industriales que tienen una exposición ocupacional prolongada a esos compuestos, los fumadores y las personas expuestas por períodos prolongados a las emisiones del tráfico rodado pesado.

La exposición a largo plazo a los compuestos orgánicos volátiles puede causar lesiones del hígado, los riñones y el sistema nervioso central. La exposición a corto plazo puede causar irritación de los ojos y las vías respiratorias, dolor de cabeza, mareo, trastornos visuales, fatiga, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náusea y trastornos de la memoria (33, 34, 35).

Las fuentes antropogénicas de los compuestos orgánicos volátiles son principalmente industriales: pinturas y barnices, madera, farmacéutica, cosmética, calzado y siderúrgica. También lo son, la evaporación de disolventes orgánicos, lavado en seco, los automóviles e incluso el humo del tabaco. El uso en el hogar de los productos de limpieza, higiene personal, cosméticos, pinturas y barnices y plásticos, entre otros, son fuentes de contaminación de COV (36).

La liberación de los diferentes COV en la atmósfera se mide habitualmente por su capacidad de formar ozono comparada con el etileno. Este índice se denomina factor de producción de ozono troposférico (POCP), siendo e mayor para los alquenos y el menor para los alcoholes, tal como se muestra en la siguiente tabla:

Compuesto	POCP
Alquenos	84
Aromáticos	76
Aldehídos	44
Alcanos	42
Cetonas	41
Esteres	22
Alcoholes	20

Con este factor, se puede determinar la cantidad de emisiones de COV lanzados a la atmósfera. Por ejemplo, en 2003 fue de 2,21 millones de kg equivalentes (etileno) (37).

4. FORMACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO POR NO_x Y COV

El ozono se forma en la troposfera en un ciclo fotocatalítico complejo, en el que intervienen, sobre todo, dos contaminantes primarios: NO_x y COV.

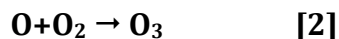
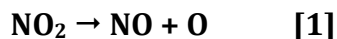
Como hemos visto y teniendo en cuenta sus acciones conjuntas, las fuentes principales antropogénicas de estos contaminantes son las centrales térmicas, escape de los vehículos a motor, vapores de la gasolina y disolventes químicos.

A esas fuentes, haya que agregar las naturales de los precursores de ozono: emisiones de plantas y suelo, incendios forestales y rayos de tormentas eléctricas e incluso cierta cantidad de ozono estratosférico que desciende a la troposfera.

En el hemisferio norte los niveles de ozono suelen ser mas elevados por las tardes de los meses de verano en que las temperaturas son altas.

Y es que en el verano se producen las condiciones de formación de ozono más favorables, ya que hay más incidencia solar (son reacciones fotocatalíticas) y a ello, hay que agregar que en las grandes ciudades, se produce una disminución del tráfico rodado, lo que hace subir la concentración de ozono atmosférico. A continuación, veremos el porqué.

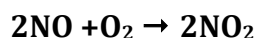
Las reacciones químicas de los NO_x, sin consideraciones de catálisis fotoquímica, por las que se genera y también se destruye el ozono en la troposfera (38), son las siguientes ([1-2] generación y [3] destrucción):



La reacción [1] produce NO y oxígeno atómico, ambos muy reactivos. Entre las reacciones [1-3] existe un equilibrio dinámico entre el O₃, O₂, O y NO_x, de formación y destrucción de ozono, que explica que las concentraciones medidas de ozono sean menores en el centro de las ciudades (donde la contaminación es mayor).

Esto es debido a que en las grandes urbes, hay importantes emisiones de NO producidas por el tráfico rodado, que destruyen a la molécula de O₃, según la reacción [3].

Por tanto, los NO_x realizan acciones contrapuestas. Así, mientras el NO₂ es un contaminante precursor del ozono, el NO lo destruye, por lo que es importante mantener un equilibrio NO/NO₂, lo que no es fácil, porque además de que los NO_x se producen por emisiones de fuentes antropogénicas y biogénicas de difícil control, el NO se oxida fácilmente con el oxígeno atmosférico a NO₂:



Así, que el NO no puede hacer mucho para bajar la concentración atmosférica de ozono; sólo tiene un rol como amortiguador, pero nada más.

I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

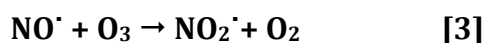
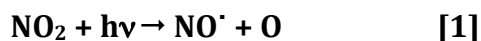
Por ello es que las concentraciones de ozono aumentan en verano en las grandes ciudades, ya que hay menos emisiones de NO al disminuir el tráfico rodado y el consumo de energía, debido al éxodo por las vacaciones estivales. Además, también disminuyen otras fuentes de contaminación de NO como son las calderas de calefacción.

Puesto que el NO se genera principalmente por el tráfico rodado, su presencia es mínima en áreas rurales y se puede acumular ozono, sobre todo en localidades próximas a las grandes ciudades, debido también a la dispersión de los contaminantes que origina la circulación de los vientos. Si además, esta dispersión se encuentra con una pared natural, como una montaña o una sierra, se produce una mayor acumulación (39).

Pero es que además, los COV son capaces de generar NO₂, retirando NO de la atmósfera, por lo que el equilibrio NO/NO₂ se desplazada aún más hacia la formación de NO₂ y por tanto a la generación de ozono.

Por todo ello y como hemos indicado, el papel del NO es de moderador de la concentración atmosférica de ozono y evita que se dispare, en especial en las grandes urbes, pero habitualmente hay siempre más formación de ozono que destrucción.

Si ahora, introducimos el efecto catalítico de la luz UV y la acción de los COV, obtenemos el total de estas reacciones:

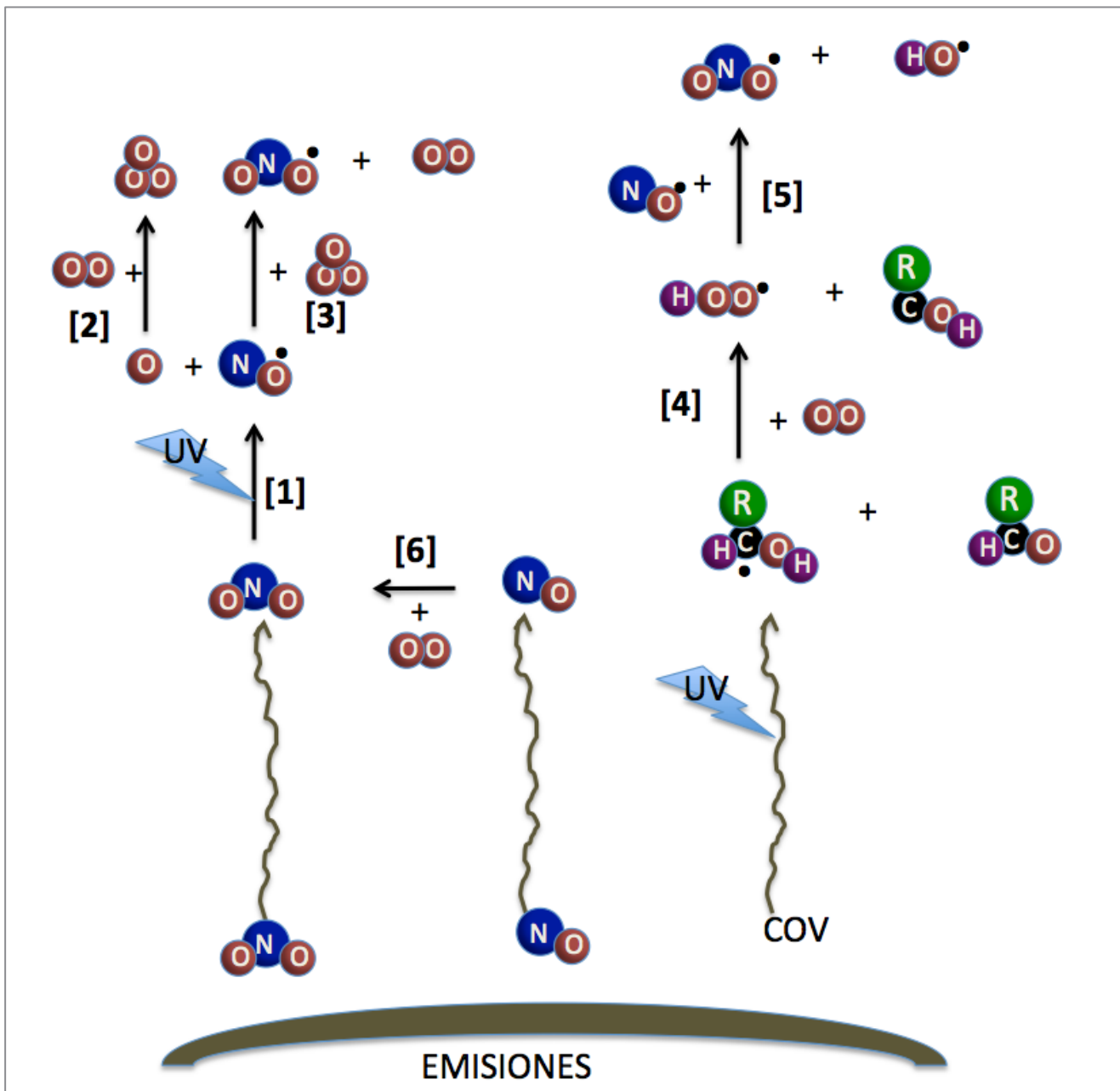


Estas reacciones constituyen un ciclo catalítico en fase gaseosa. que transcurre con formación de radicales libres. En la reacción [6] aparentemente no es así, pero como hemos indicado anteriormente, los NO_x o son radicales libres o se considera que se comportan como tales.

En este ciclo de formación del ozono troposférico, se genera ozono mediante el choque de una molécula diatómica de oxígeno y un átomo de oxígeno [2], y para que se forme oxígeno atómico en cantidad suficiente se necesita la disociación fotoquímica previa de una molécula de NO₂ a NO[·] y O [1].

El ciclo se inicia a partir del NO₂ emitido y se cierra por formación de más NO₂ a partir de la reacción [3] y sobre todo de la [5] generada por descomposición fotocatalítica de los COV, en las cuales se produce NO₂[·] muy activo. Además, el NO emitido produce mas NO₂ según la reacción espontánea [6]. Solo se destruye ozono en la reacción [3], pero también se forman NO₂ y O₂, ambos productores de ozono.

En la siguiente figura, podemos ver en esquema estos procesos:



Las nieblas fotoquímicas

Las nieblas contaminantes o esmog (smog en inglés), pueden estar compuestas de ozono, peróxidos, hidrocarburos, hollín, óxidos de azufre y nitrógeno y metales. Obedece a un tipo de contaminación específica de los vehículos a motor, y se produce en ciudades con condiciones climáticas y geográficas especiales, como Los Ángeles, Madrid o Londres .

Hay dos tipos de nieblas: la de tipo Londres y la fotoquímica. Esta última, es la que se produce en Los Ángeles o Madrid y es la que nos interesa en este estudio, ya que el principal contaminante de ella es el ozono. En las nieblas tipo Londres, la temperatura ambiente debe ser baja, no superior a 5 °C y con alta humedad atmosférica. Está compuesta de hollín y óxidos de azufre y es reductora. En este tipo de nieblas se produce lluvia ácida urbana, preferentemente como consecuencia de la reacción del SO_3 con las gotitas de humedad, que producen ácido sulfúrico (40).

En las nieblas fotoquímicas, el ozono se produce debido a reacciones de los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, que además forman el PAN (nitrato de peroxoácido), muy agresivo y tóxico. Se originan a mediodía, en condiciones suaves de temperatura (20-25 °C), con humedad atmosférica baja y con una capa de inversión térmica media variable (41). Es una niebla oxidante y requiere la incidencia solar.

Una foto de Madrid con este tipo de niebla (de color característico marrón rojizo), la mostramos a continuación:



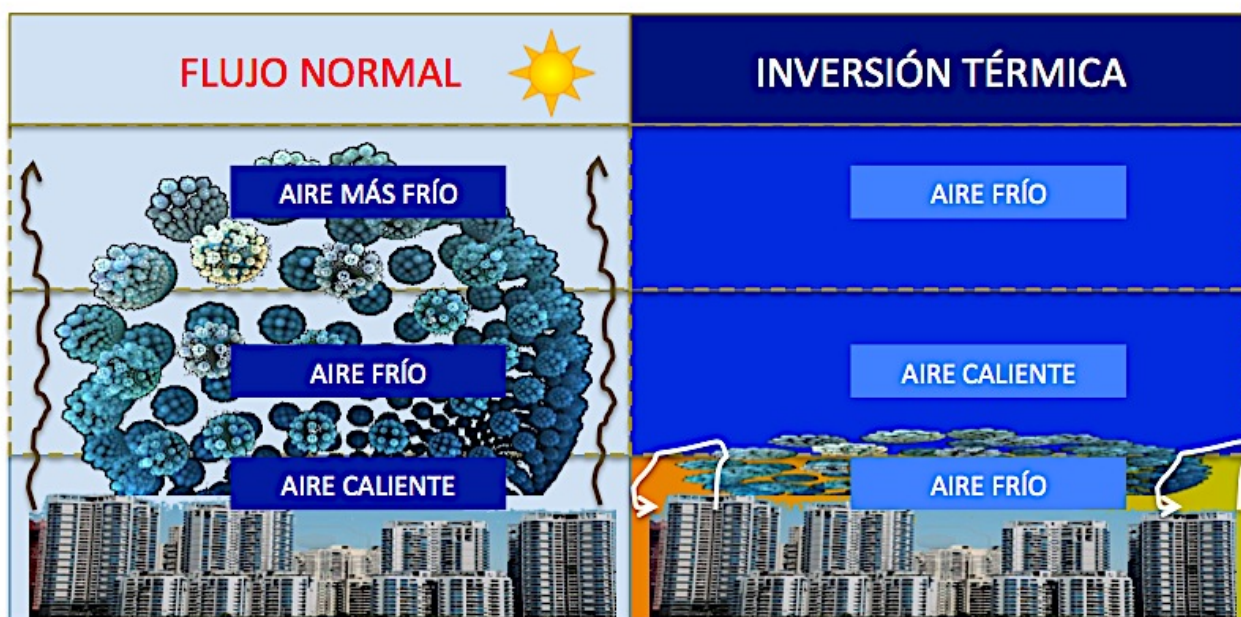
Extraído de: <http://www.laciudadviva.org/blogs/?p=8958>. Foto de Cambelo.

La causa principal de las nieblas fotoquímicas es el espectacular aumento del parque automovilístico registrado en las grandes ciudades, que produce un incremento de los contaminantes foto oxidantes, a base de dióxido de nitrógeno y de ozono, y de la contaminación por compuestos orgánicos volátiles, que resultan de la evaporación de los carburantes. Actualmente, la contaminación de origen automovilístico, sería la responsable de entre el 50% y el 70% de la contaminación urbana de las ciudades de Europa occidental y de América del Norte (42). El porcentaje es mayor en la Europa del Este y mas aún en la ciudad de México.

En ambos tipos de nieblas, hay un factor meteorológico común y determinante, el de la inversión térmica. Este proceso, es debido al movimiento vertical del aire, que está gobernado por el perfil de temperaturas de la troposfera. Normalmente la temperatura disminuye con la altitud. Sin embargo, las condiciones meteorológicas

que se pueden desarrollar en determinadas condiciones y lugares, llegan a causar una alteración en el esquema normal de cambios de temperatura en la troposfera, causando la inversión térmica (43, 44).

La consecuencia inmediata de este cambio, es la colocación de una masa de aire más frío por debajo de otra con aire más cálido, con lo que los contaminantes vertidos en el aire se mantienen atrapados en la capa inferior que no circula, como se representa en la siguiente figura:



Estas situaciones pueden permanecer invariables durante varios días y en especial en nuestro escenario geográfico español, en el período comprendido entre la primera mitad del otoño y la primera mitad del invierno, cuando el anticiclón de núcleo cálido que va migrando desde las Azores se instala sobre el Golfo de Vizcaya y continúa su migración hacia Centroeuropa.

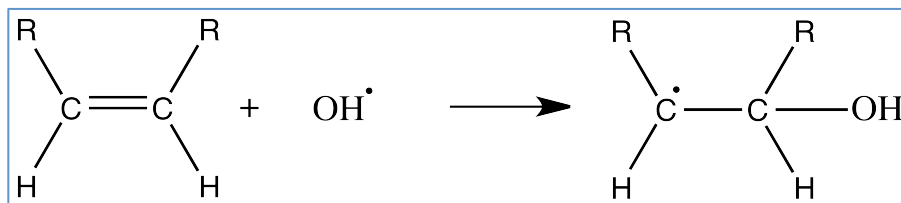
I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

Este proceso de inversión térmica se produce principalmente en los diferentes valles y se combina a su vez con otros factores locales como irregularidades del terreno (ej. colinas, edificios), vientos locales, etc., afectando a la dispersión de contaminantes y disparando los niveles de ozono (y de otros contaminantes), agravando los problemas de salud en morbilidad y mortalidad.

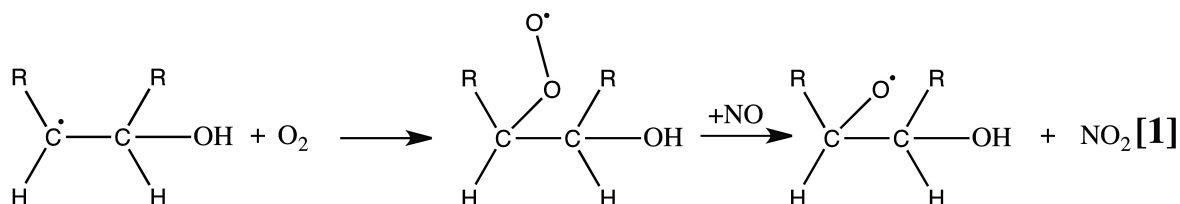
En Madrid capital, una situación prolongada de inversión térmica está relacionada con el aumento de ingresos en hospitales por problemas respiratorios, en especial neumonía y asma, como tuvimos ocasión de ver en un estudio epidemiológico que realizamos financiado por la Comunidad de Madrid.

Las reacciones químicas que se producen tanto en los procesos de inversión térmica como en condiciones meteorológicas normales son complejas, pero sobre todo están gobernadas por los NO_x, COV y aldehídos.

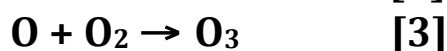
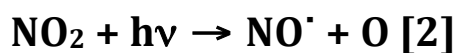
Las reacciones que implican la presencia de hidrocarburos volátiles (COV) con dobles enlaces C=C, son muy importantes en este tipo de nieblas, ya que son productores de NO₂, que como ya sabemos es un generador de ozono (45, 46, 47). Los hidrocarburos insaturados, reaccionan con un radical OH[•] formado en otros procesos, el cual se adiciona al enlace C=C, dando lugar a hidrocarburos saturados:



Esta reacción puede inicializarse también con hidrocarburos saturados, pero es mas lenta. Los radicales hidrocarburo así formados, reaccionan con la molécula de oxígeno del aire, para dar lugar a otro radical, que esta vez es peroxi ($O-O^{\cdot}$). Este último, reacciona con el NO para formar NO_2 y un radical de $O^{\cdot}$:



Y ahora, si ha suficiente insolación, se produce la reacción fotoquímica de descomposición del NO_2 que dará lugar a la producción de ozono, mediante las reacciones:



La reacción [2] da lugar también a la formación de NO, que reaccionará con el ozono, en este caso para descomponerlo:



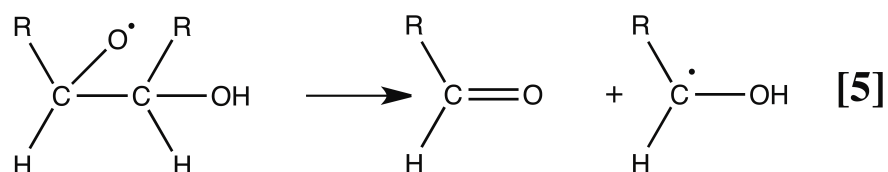
De esta manera y también por aporte antropogénico directo de NO, si la concentración de NO es lo suficientemente importante, se consigue equilibrar la concentración de ozono en el medio ambiente y que no se incremente demasiado, lo que también ocurre sin la formación de niebla fotoquímica como hemos visto anteriormente.

I. EL OZONO TROPOSFÉRICO

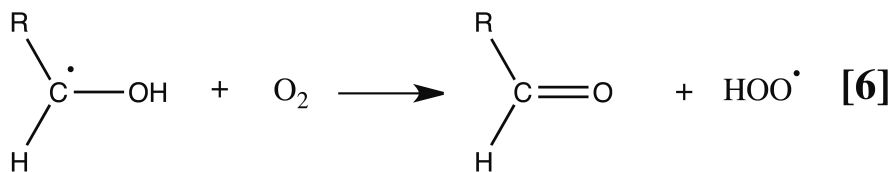
Sin embargo, en la constitución de las nieblas fotoquímicas se llega en el transcurso del día a una nula concentración de NO en el medioambiente, porque el NO va a reaccionar en su totalidad con los radicales peroxi ($O-O^{\cdot}$) producidos por los COV (reacción [1]), lo que ocasionará una considerable acumulación de ozono, que no ocurre sin la presencia del fenómeno de inversión térmica.

Por ello, la no dispersión de los COV en una atmósfera con inversión térmica resulta trascendental, porque dispara la concentración atmosférica de ozono.

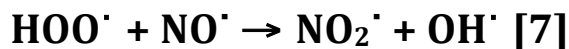
Además, el radical carbonado producido en la reacción [1], reacciona espontáneamente con el oxígeno del aire, para formar aldehído y un nuevo radical ($RC^{\cdot}HOH$):



EL $RCHOH^{\cdot}$ radical reacciona con el oxígeno atmosférico, para dar lugar a más aldehído y a un radical hidroperoxilo ($HOO^{\cdot}$):



Ahora, el radical hidroperoxilo reacciona con $\text{NO}^\bullet$ para dar $\text{NO}_2^\bullet$ y un radical $\text{OH}^\bullet$ y de esta forma regenerar el ciclo:

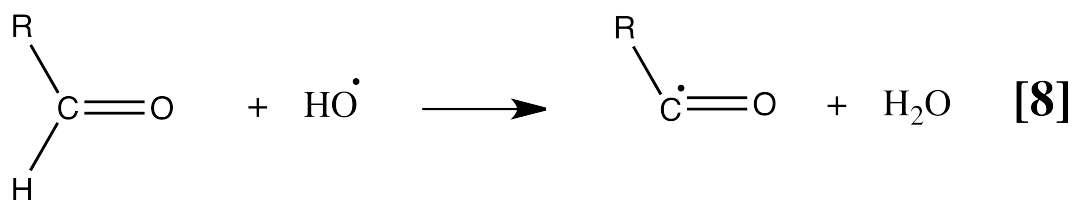


Por tanto, en el ciclo, COV y NO_2 y radicales libres interaccionan entre sí, desactivando al NO y generando ozono y aldehídos, los dos principales contaminantes secundarios de la niebla fotoquímica.

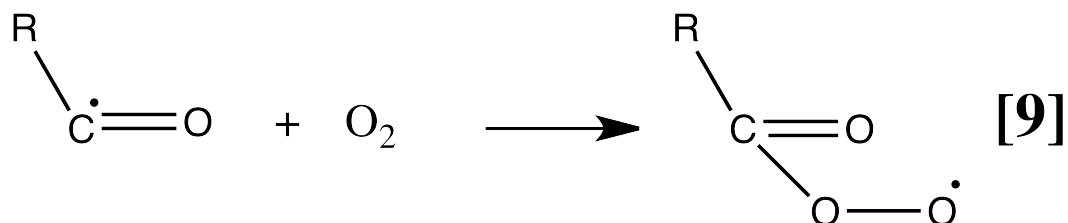
Puesto que el ciclo depende de la insolación, se comprende que existen diferencias de concentraciones en los contaminantes, entre la mañana, tarde y noche.

En cuanto a los NO_x , **por la mañana** aumentan las concentraciones de NO_2 por la reacción [1] con los COV y también la concentración de ozono y aldehídos. Tenemos que tener en cuenta, como venimos diciendo, que en los casos de inversión térmica, los contaminantes primarios COV y los radicales libres generadores de NO_2 no se dispersan, si no que se acumulan y hacen aumentar la concentración de NO_2 , y esto no puede ser compensado por el NO en la reacción [4] de destrucción de ozono, por lo que se acumula ozono.

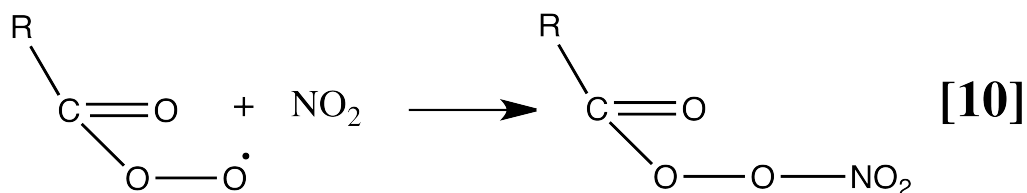
A **media tarde**, disminuye la concentración de NO, ya que al reducirse la insolación (en especial en invierno), también lo hace la reacción [2]. Pero también el NO_2 va a disminuir, al reaccionar con otros aldehídos que se forman por interacción del aldehído producido en la reacción [5] ó [6] con un radical libre de $\text{OH}^\bullet$:



Ahora, el radical $\text{RCO}^\bullet$ así formado, reacciona con el oxígeno, para dar un radical peroxo:



Este último radical, reacciona con el NO_2 desactivándolo para realizar la química de formación de ozono:



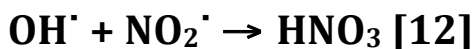
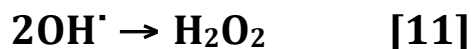
Pero, aunque esto hace que se reduzca la concentración de ozono a media tarde, esa desactivación no es buena, ya que el compuesto formado en la reacción [10] cuando $\text{R}=\text{CH}_3$, es el nitrato de peroxiacilo (48), conocido como PAN ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$), muy tóxico para el ser humano, pudiendo en altas concentraciones causar cáncer de piel, ya que es mutagénico.

Las reacciones [9] y [10] ocurren cuando la concentración de NO ha disminuido a media tarde.

Además, también los aldehídos se foto descomponen en radicales $\text{HCO}^\cdot$ y $\text{R}^\cdot$ (49).

Por tanto, los aldehídos van desapareciendo a media tarde debido a la reacción [8] y a su foto descomposición, pero a la vez se van formando radicales libres -productos de las reacciones [8] y [9]- y el PAN (reacción [10]).

Finalizando el día, se producen reacciones del radical hidroxilo $\text{OH}^\cdot$, que conducen a la formación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el cual es un oxidante muy intenso y a la formación del ácido nítrico por reacción con el NO_2 :



El ácido nítrico (HNO_3) generado en la reacción [12], da lugar a deposiciones ácidas.

Además, la reacción [12] es la principal responsable de la neutralización del $\text{OH}^\cdot$.

También al final del día, otro radical que se forma es el $\text{NO}_3^\cdot$, según la reacción:

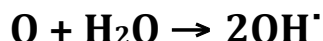


El $\text{NO}_3^\cdot$ es muy inestable durante el día (se fotodescompone), pero es estable por la noche y ayuda al $\text{OH}^\cdot$ a generar de nuevo el proceso de smog a primeras horas de la mañana (50), a partir de los COV, según la reacción:



Puesto que estas reacciones son fotoquímicas, no se producen las reacciones de formación de ozono por la noche.

La principal fuente de producción de radical $\text{OH}^\cdot$ es el propio ozono, según las reacciones:

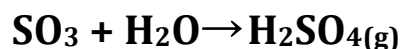


La vida media del radical $\text{OH}^\cdot$ es de un solo segundo, pero como es muy reactivo, resulta ser el iniciador de todas las reacciones que produce la niebla fotoquímica. También reacciona con el CO (produce radicales $\text{HOC}^\cdot\text{O}$) y con el SO_2 para dar ácido sulfúrico (componente de la lluvia ácida).

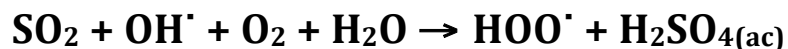
En resumen, en un día de niebla fotoquímica, por la mañana aumentan las concentraciones de NO_2 , COV y aldehídos y eso hace aumentar la concentración de ozono. A media tarde, disminuyen las concentraciones de NO_x y aldehídos, lo que hace disminuir la concentración de ozono, pero aumentan los radicales libres y se genera el PAN. Y al finalizar el día, se forman HNO_3 y $\text{NO}_3^\cdot$.

Debemos destacar, que el ozono no es el único integrante de las nieblas fotoquímicas, como hemos visto, por si caemos en la tentación de no preocuparnos por los posibles efectos en la salud de este tipo de contaminación, al escuchar que sus niveles son bajos en alguna de las grandes ciudades. Además del ozono, los radicales hidrocarburos, el PAN, los propios NO_x, partículas, SO₂ y otros contaminantes presentes en ellas, son tanto o mas tóxicos que el propio ozono, el cual también tiene efectos acumulativos en el organismo.

Especialmente interesante es el contaminante primario SO₂, ya que es capaz de generar lluvia ácida urbana, que aún siendo más típica en las nieblas reductoras tipo Londres, también se producen sin necesidad de nieblas contaminantes, si hay la suficiente humedad. El mecanismo de reacción es en fase homogénea gaseosa, e involucra a las siguientes reacciones (51, 52):



La reacción total es:



El HOO[•] retorna a OH[•] por reacción con NO[•] (reacción [7]), iniciando de nuevo el ciclo. Y el ácido sulfúrico así generado, por el ciclo del agua se deposita en forma de lluvia ácida.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

5. LOS CLOROFLUOROCARBONOS CFC

Los clorofluorocarbonos (CFC) o genéricamente llamados freones (marca registrada de DuPont) son una serie de compuestos de fórmula general CF_nCl_m ($m+n=4$). Sin embargo, hay que aclarar que no todos los CFC son freones. Por ejemplo, el CHF_3 es un freón que no contiene cloro. Además, existen una serie de nombres equivalentes a freón en función de diferentes fabricantes y de los usos a que se destinan los productos como: Frigen, Genetrón, Isotrón y Refrigerante.

Uno de los freones más utilizados hasta hace poco, ha sido el de fórmula CF_2Cl_2 :

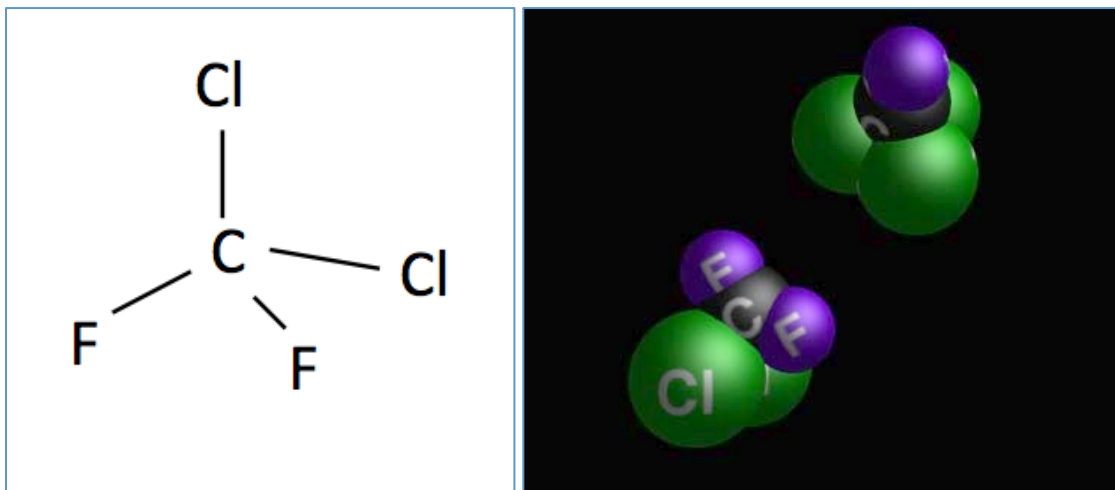


Figura de la derecha extraída de [commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorofluorocarbons_\(space-filling_representation\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorofluorocarbons_(space-filling_representation).jpg)

Estos compuestos son gases muy volátiles de estructura tetraédrica, solubles en disolventes orgánicos e insolubles en agua; se utilizan o se han utilizado en sprays, como gas propelente (un gas utilizado para impulsar las sustancias contenidas en los aerosoles), en frigoríficos, congeladores y en general en toda la cadena del frío, como gas refrigerante.

La nomenclatura básica de los freones consiste en un número de tres cifras que sigue a la palabra freón. Por tanto, se nombrará como Freón XYZ. El significado de XYZ es el siguiente:

- X: Número de átomos de carbono menos uno.
- Y: Número de átomos de hidrógeno más uno.
- Z: Número de átomos de flúor.

Si X es cero (1 átomo de carbono) el número se expresa sólo con Y Z.

El resto de los enlaces del carbono (o carbonos) no explicitados en el número, se hallan ocupados por átomos de cloro.

Ejemplos: 1) Freón 23=Trifluorometano: CHF_3 . 2) Freón 114=Diclorotetrafluoroetano: $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CF}_3$ ó $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$.

Asimismo existe el nombre registrado Halón, con codificación propia, que hace referencia a un grupo de estos compuestos que se destinan a instalaciones fijas de protección de incendios. La fórmula molecular es idéntica a los CFC, donde se

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

sustituye el Cl por Br (CF_nBr_m). En este caso, en la nomenclatura hay que indicar el n° de átomos de Br, de la siguiente manera:

Freón XYZBN.

XYZ, tiene la misma significación que para el caso anterior: la B significa bromo y la N el n° de átomos de bromo.

Ejemplos: 1) Freón 12B1=Bromoclorodifluorometano.

2) Freón 12B2=Dibromodifluorometano.

Es corriente que en la nomenclatura en lugar de Freón, aparezca su nombre genérico: CFC, HCFC para hidrofluorocarbono, HBFC para hidrobromofluorocarbonos (H, Br, F, C), HFC para hidrofluorocarbonos (H, F, C), HC para hidrocarburos (H, C), PFC, para perfluorocarbonos (completamente fluorados: F, C), etc. En el caso del bromo, también se sustituye Freón por su nombre comercial Halón.

La producción de los freones se inicia en Bélgica en el año 1892, pero no es hasta que la General Motors los produce en 1929 en Estados Unidos, cuando su uso se globaliza.

Estos gases son muy estables, no son tóxicos para ninguna forma de vida a las concentraciones comerciales, son baratos de producir, de fácil almacenaje y nos producen el bienestar de tener aire acondicionado y conservar los alimentos dentro de la cadena del frío. Por tanto, eran los compuestos ideales para los usos indicados. Sin embargo, las investigaciones de Molina, dieron como resultado su responsabilidad con la destrucción de la capa de ozono estratosférica, como después veremos.

La producción mundial de CFC, fue en aumento hasta su regulación en 1987 por el Protocolo de Montreal, resultando que un año antes de la congelación de su producción en el año 1986, la producción mundial de CFC era superior al millón de toneladas, siendo los principales países productores: Estados Unidos (38%), Europa (36%), Japón (12%) y Rusia (10%).

Por todo ello, hay que entender el enorme revuelo que produjeron los resultados de las investigaciones que señalaban a estos compuestos como únicos responsables de la destrucción de la capa de ozono.

Los que podemos denominar gases ozonolíticos, incluyen además de a los CFC: CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114s, CFC-115 y HCFC-22, a los halones 1211, 1301 y 2402, al tetracloruro de carbono y al metil-cloroformo.

Además, los CFC, son también gases de "efecto invernadero".

Por otra parte, hay que tener en cuenta que el potencial de "vida química activa" de los halocarbonos, es muy elevado: CFC-115 más de 400 años; CFC-114 unos 200 años; CFC-113 unos 90 años; Halón 1301 unos 110 años; CFC-11 unos 60 años; tetracloruro de carbono unos 40 años y CFC-12, halón 1211, halón 2402, metil-cloroformo y HCFC-22 menos de 25 años cada uno, con lo que sus efectos resultan muy prolongados (53).

De esta manera, la concentración total atmosférica de los CFC ha ido aumentando progresivamente.

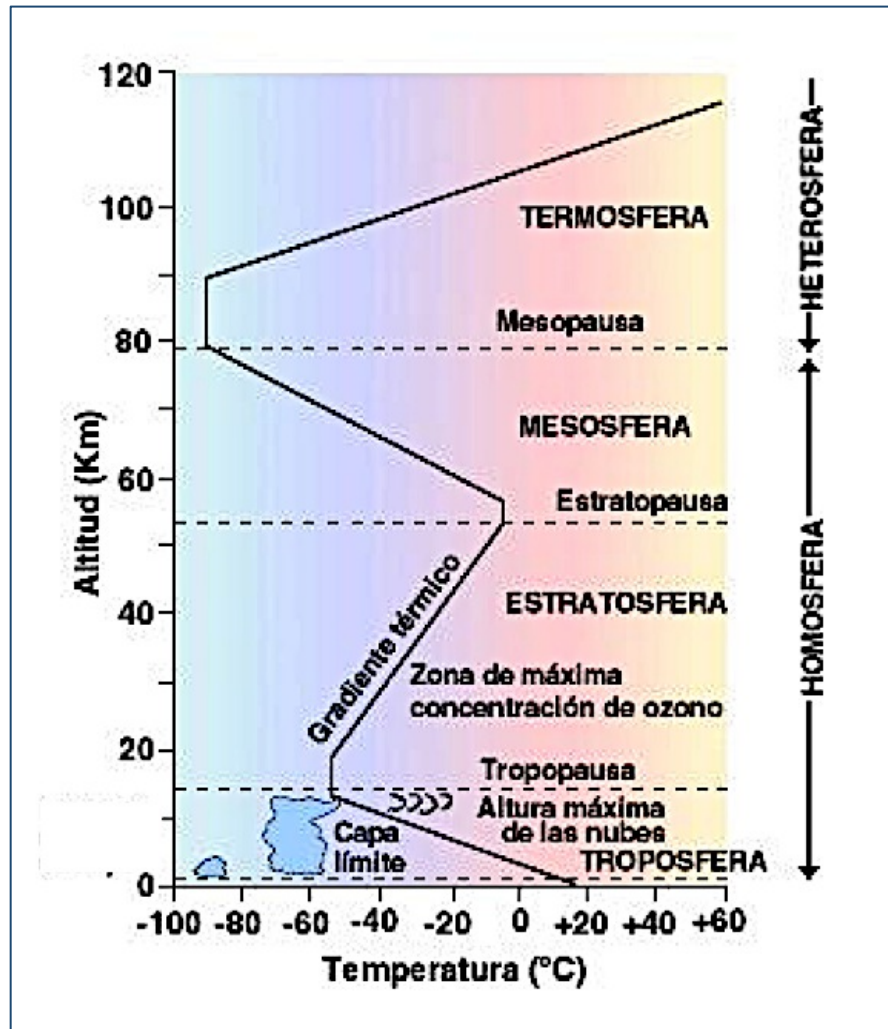
II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

En 1960, su concentración total era de aproximadamente 0,9 ppbv (partes por billón en volumen); en 1970, 1,5 ppbv; en 1980 aproximadamente 2,7 ppbv y en 1990 alcanzaron las 4,0 ppbv. Los valores desglosados en 1990 de concentraciones de cloruro de metilo, tetracloruro de carbono, metil-cloroformo, CFC 11, CFC-113 y otros compuestos variaba entre 0,1 y 0,7 ppbv, mientras que el CFC-12 tenía una concentración superior a 1,1 ppbv. Actualmente, la concentración atmosférica de los freones está en niveles de 0,1 a 10 ppbv.

En términos de potencial de agotamiento del ozono (PAO), donde se utiliza como referencia al freón CFC-11 (valor=1), el CFC-12 tiene el mismo potencial; los CFC-113, CFC-114, CFC-115, metil-cloroformo y HCFC-22 están por debajo de ese límite (siendo el HCFC-22 el menos activo); mientras que el PAO del tetracloruro de carbono es ligeramente superior al del CFC-11; el halón 1211 es unas 3 veces más activo; el halón 2402 es casi 6 veces más activo, y el halón 1301 es mas de 10 veces más activo que el CFC-11 (54).

6. LA CAPA DE OZONO ESTRATOSFÉRICA

La atmósfera se divide en las capas que se muestran en la figura:



Extraído de: <http://meteo.maicas.net/articulos/circula.html>

La estratosfera es una capa superior a la troposfera, y se sitúa entre los 10 y 50 km de altura, separadas ambas por la tropopausa.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

En la estratosfera, se produce una gran inversión de temperatura. Además, solo se producen movimientos horizontales del aire y la única presencia de nubes son las polares (compuestas de cristales de agua helada). El movimiento horizontal del aire o circulación convectiva es debido a un intercambio de lugar entre el aire caliente de las capas bajas y el aire frío de las superiores, mientras que el vertical está gobernado por el perfil de temperaturas de la troposfera.

A través de esta capa, solo pasan aviones estratosféricos como el ER2 de la NASA, que alcanza una altura de 23 km. Estos aviones son utilizados para medidas “*in situ*” de ozono.

Las temperaturas medias en la estratosfera no oscilan demasiado, siendo la mínima en el Ecuador, con $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y las máximas en los polos ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). En el resto del Planeta, la temperatura media es de $-56,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El ozono presente en la estratosfera, forma una fina capa de espesor variable, cuyo aspecto lo vemos en la foto siguiente (capa superior azul):

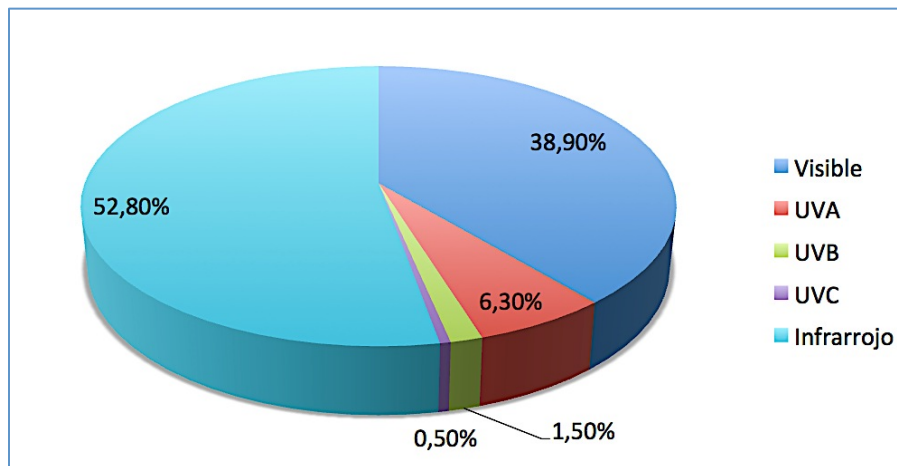


Pero, ¿para qué sirve esta capa de ozono?

La capa de ozono estratosférica, absorbe la radiación ultravioleta proveniente del Sol, el cual emite radiaciones en el espectro UV en tres frecuencias, denominadas UVA, UVB y UVC. El ozono, es capaz de absorber las dos últimas pero no la UVA.

En cualquier caso, la acción del ozono es fundamental, ya que la UVB es muy dañina para el ser humano y la UVC resulta letal para todas las formas de vida, no resultando tan peligrosa la UVA (la que se aplica en las lámparas de radiación ultravioleta para ponernos morenos).

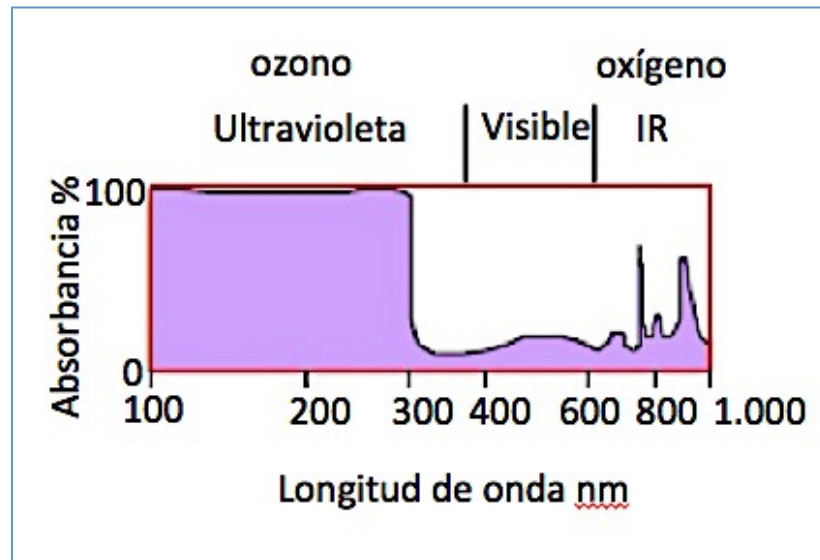
Por tanto, la capa de ozono estratosférica, tiene un efecto filtrante y selectivo de la radiación UV del Sol que llega a la Tierra (55), tal como se observa en la siguiente figura, donde vemos una distribución del espectro solar en forma de gráfico:



La radiación UVC se absorbe totalmente por el ozono, mientras que la UVB lo es parcialmente y no es absorbida la UVA.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

El porqué de las diferencias en la absorción de las diferentes radiaciones UV, lo podemos apreciar en la figura siguiente donde se muestra el espectro de absorción del ozono:



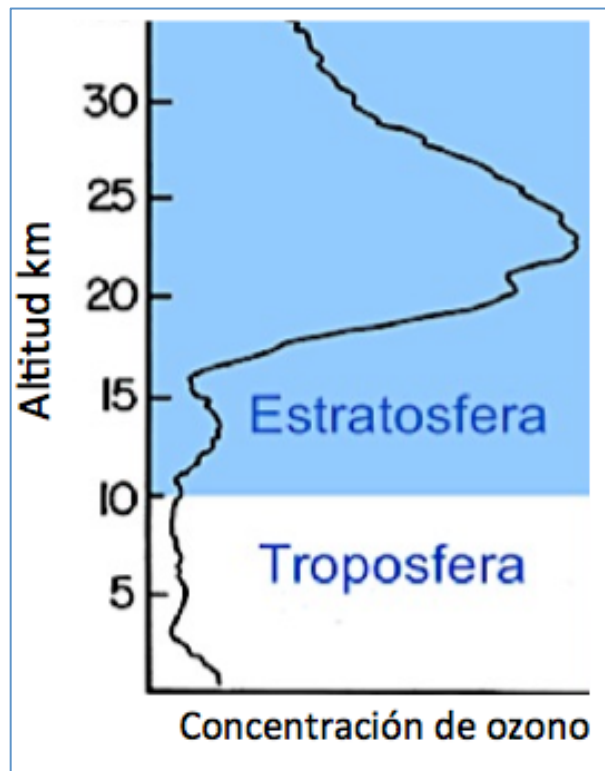
En el espectro de absorción del ozono, se observa que la radiación UVA de $\lambda=315-400$ nm, queda fuera de su espectro de absorción, mientras que la UVB de 280-315 nm y la UVC de 180-200 nm, están dentro de su espectro (56).

Los efectos de la potencial destrucción de la capa de ozono estratosférica, produciría por tanto, una mayor incidencia de la luz UV perjudicial para el hombre, con las consecuencias de la formación frecuente de eritemas solares, envejecimiento prematuro de la piel, aumento del cáncer de piel, daños en la visión, con formación de cataratas y querato (córnea) conjuntivitis. Además, se producirían efectos negativos en otras formas de vida como en la vegetación y el plancton.

La concentración de ozono, y consecuentemente el espesor de su capa estratosférica, sufren variaciones debidas a los siguientes factores: altitud, estacionales, latitud, diarias y temperatura, que vamos a pasar a analizar a continuación:

■ Factor altitud.

Los valores máximos de la densidad de la capa de ozono se alcanzan entre los 20 y 25 km de altitud, dependiendo de las zonas geográficas (57). El valor medio del máximo es de 22-23 km, como vemos en la figura:



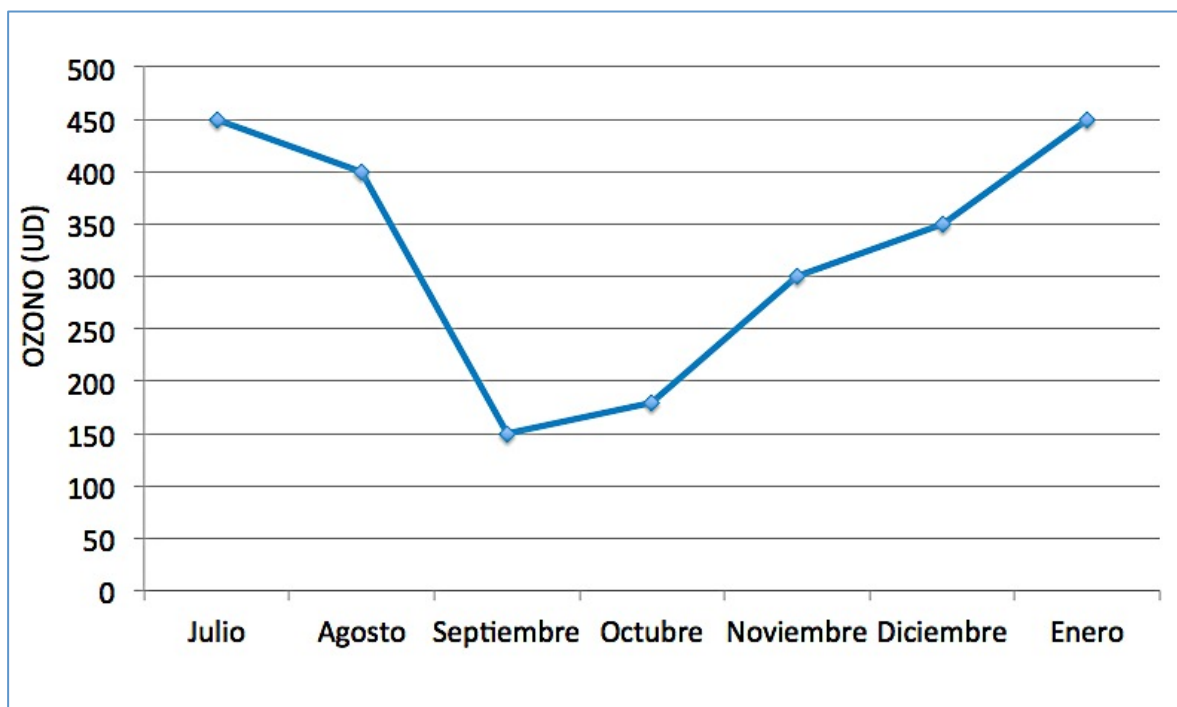
Modificado de: http://www.windows2universe.org/earth/Atmosphere/ozone_layer.html&lang=sp.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

■ Factores estacionales.

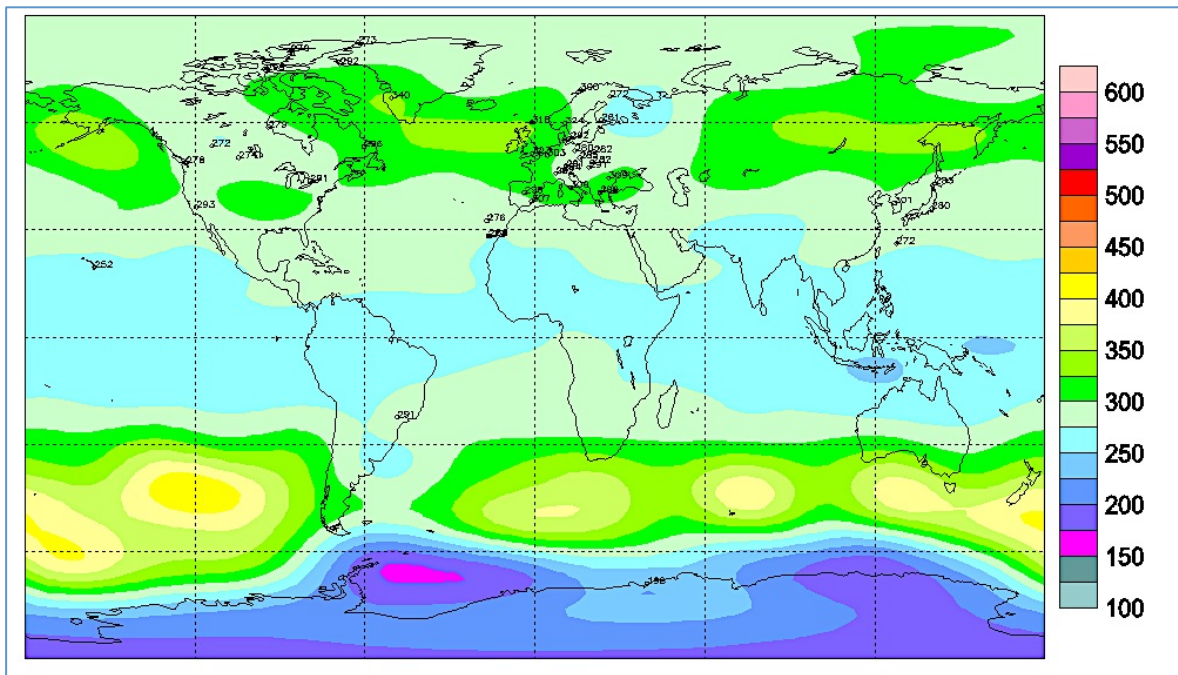
La concentración de ozono, sufre variaciones con las estaciones del año, con mínimos en el hemisferio sur, sobre todo a finales de septiembre y en octubre (58).

En la siguiente figura, vemos estas variaciones en el hemisferio sur:



■ Factor latitud.

La capa de ozono estratosférica es más gruesa en el Ecuador y menor en los Polos, debido a los vientos transportadores, tal como se muestra en la figura:



Extraído de: <http://www.exa.ec/bp36/Ozono%20sept-09.gif>. Tonos verdes oscuros a claros mayor concentración. Tonos azules a morados menor concentración.

■ Variaciones diarias.

También la concentración de ozono estratosférico está sometida a variaciones día a día en la misma zona geográfica. Pueden oscilar de un día a otro en un factor del 30%.

■ Variaciones con la temperatura.

En general, la concentración de ozono aumenta al disminuir la temperatura. Sin embargo, en los Polos, sucede lo contrario.

7. MEDIDAS DE LA CAPA DE OZONO ESTRATOSFÉRICA

La preocupación por la capa de ozono estratosférica no es nueva. Su estudio, fue iniciado por Dobson en el año 1924, con la construcción de un aparato de medida denominado espectrofotómetro Dobson en su honor.

La capa de ozono se mide en unidades Dobson. El equivalente de 1 unidad Dobson (UD) es de 0,01 mm de espesor a temperatura y presión ambiente. Por tanto 300 UD equivalen a 3 mm de espesor de la capa de ozono, que es el tamaño medio que alcanza. Es impresionante que una capa de tan poco espesor, nos proteja de la radiación UV del Sol.

La cantidad total de ozono, se deduce comparando las mediciones de la reducción de la intensidad de la radiación solar de pares de longitudes de onda entre 340 y 220 nm.

Las primeras observaciones, se realizaron por Dobson en Oxford, donde era profesor, obteniendo valores diarios muy oscilantes que le hacían recalibrar continuamente su equipo (59). Actualmente, hay alrededor de un centenar de estaciones Dobson de medida de ozono.

Sin embargo, el despegue definitivo de la investigación de la capa de ozono estratosférica, tuvo lugar con la celebración del Año Geofísico Internacional en el año 1957 y con la firma del Tratado Antártico de 1959, que iniciaron la investigación de la capa de ozono en la estratosfera de la Antártida.

Las mediciones de la capa de ozono estratosférica resultan difíciles, ya que se necesitan días de cielo despejado y realizar determinaciones “*in situ*” atravesando la capa de ozono.

Existen varias técnicas para medir la concentración de ozono, las cuales vamos a desarrollar a continuación:

■ Las Bases Antárticas

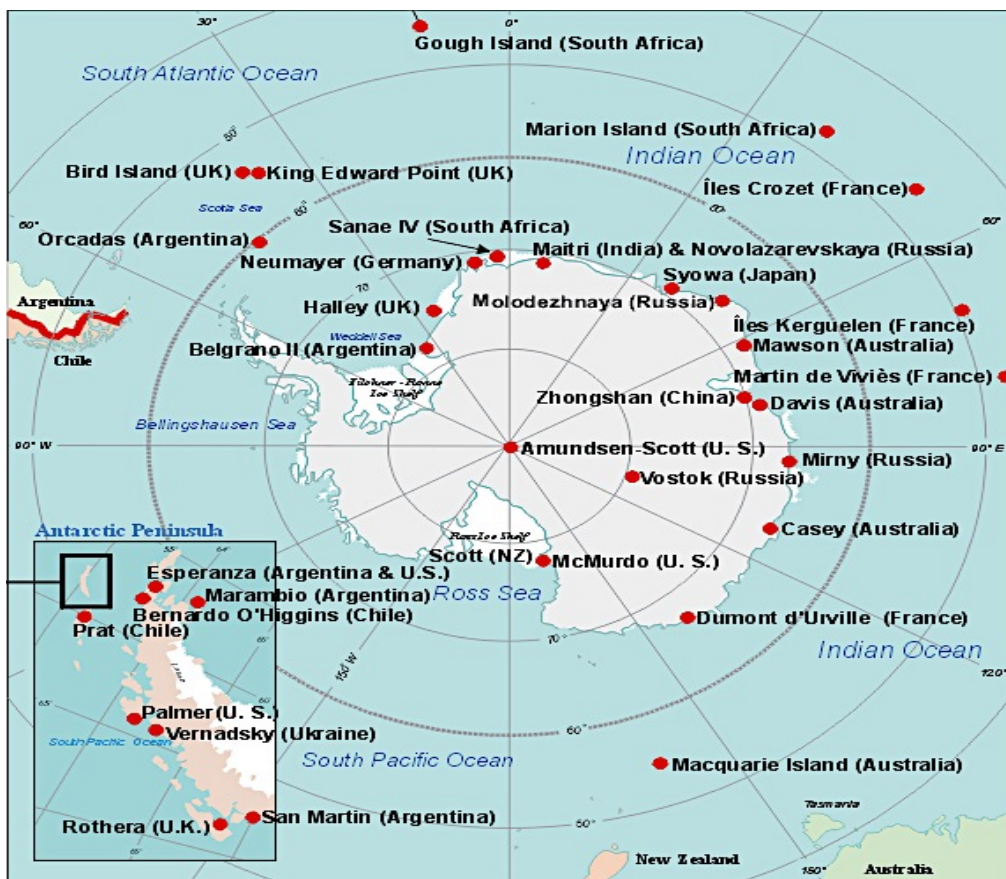
Estas bases, pueden ser de carácter permanente o pueden ser utilizadas solo para determinadas campañas.

Las bases antárticas, realizan medidas directas de la concentración de ozono sobre la vertical de una determinada zona del continente antártico, lo que proporciona una gran cantidad de datos sobre la destrucción de la capa de ozono, y aunque no pueden ser utilizadas a nivel planetario en su totalidad, ya que el modelo antártico es único, si que nos han dado y dan una gran información sobre el comportamiento de las reacciones químicas estratosféricas de destrucción del ozono, siendo de especial interés las suministradas por las bases de Halley Bay, Admunsen-Scott, Mc Murdo, y Syowa, a las que últimamente se ha sumado la base argentina de Belgrano.

España, posee tres bases antárticas, pero no están destinadas a la recogida de datos sobre el ozono. Además, Argentina y Chile, poseen también bases situadas en sus territorios, para medir directamente la capa de ozono.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Las bases desplegadas por las distintas naciones en la Antártida, se muestran en el siguiente mapa:



Extraído de: Geoscience Australia. SCAR (Scientific Committee on Antarctic Research). <http://www.geoscience.scar.org>.

Las clásicas y que más datos producen sobre el ozono son las de Halley Bay del Reino Unido, Amundsen Scott y Mc Murdo de USA, Scott de Nueva Zelanda, Syowa (Japón) y la de Belgrano de Argentina. Estas son bases permanentes. Hay otras de carácter estacional.

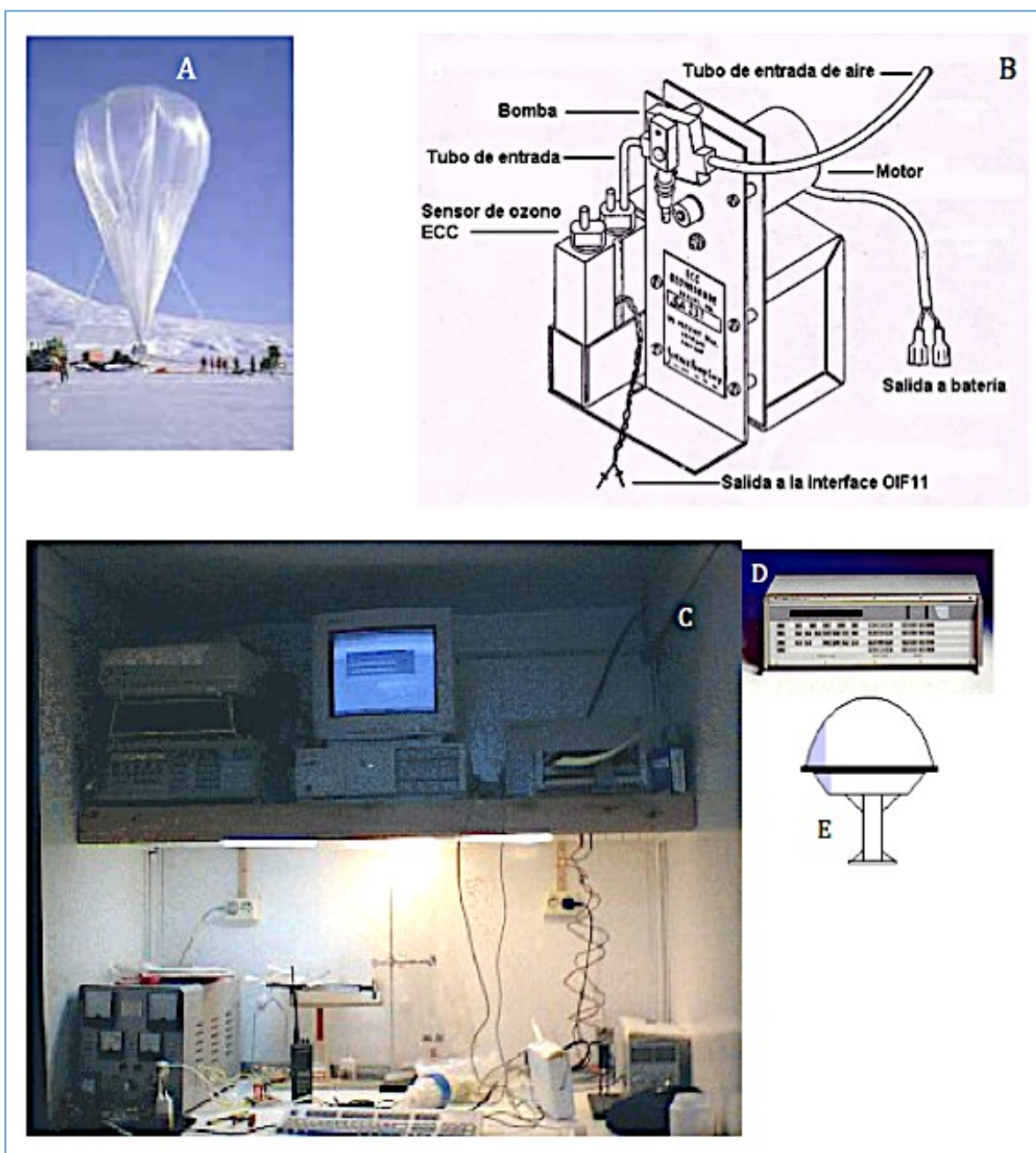
Las medidas analíticas de la concentración de ozono, se efectúan utilizando espectrofotómetros tipo Dobson o los de Brewer, los dos únicos reconocidos internacionalmente, conjuntamente con sondas de ozono (ozonosondas). El aspecto de un moderno espectrofotómetro tipo Brewer, es el siguiente:



Estos espectrofotómetros ubicados en globos sonda son lanzados a la atmósfera y atraviesan la estratosfera, produciendo medidas continuas que son enviadas a la estación en tierra. Los datos son analizados por el software apropiado, que consiste en un algoritmo matemático que transforma las concentraciones obtenidas en gráficos bi o tridimensionales.

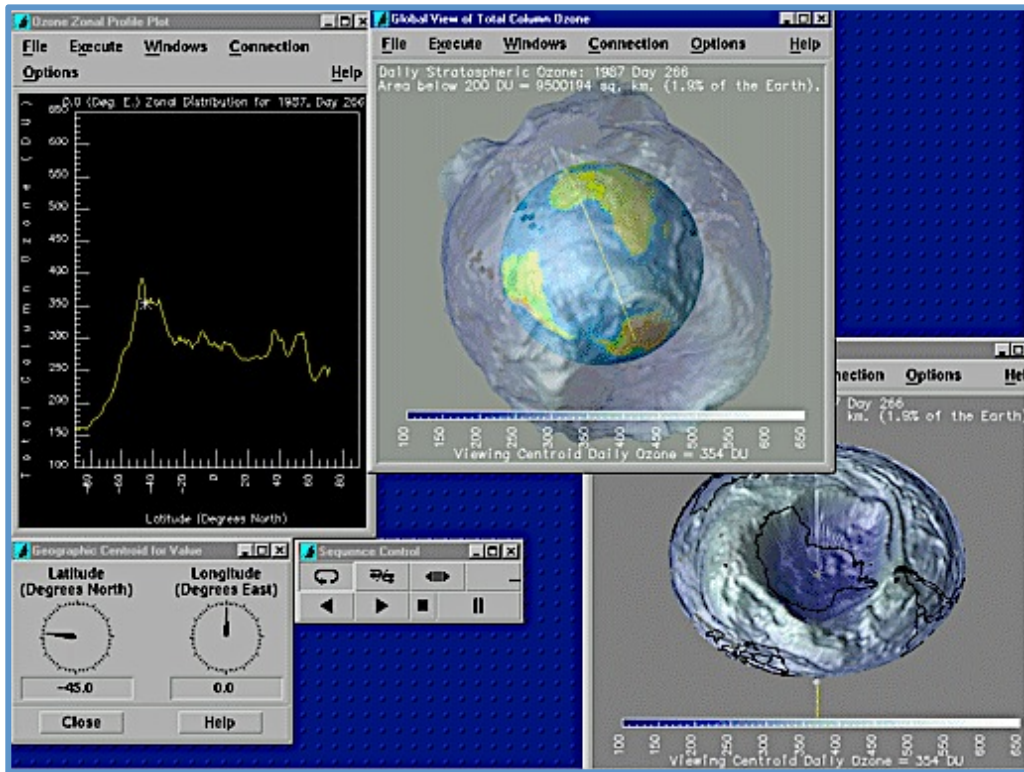
En la siguiente figura vemos un esquema del equipamiento necesario para medir el ozono en las bases antárticas:

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO



En la figura: (A) Globo sonda antes de ser lanzado. (B), esquema de una ozonosonda. Esta va acoplada a otro equipo que contiene la batería que suministra energía y la antena UHF emisora. (C), estación en tierra. (D), receptor en tierra y (E), antena receptora en tierra. Fuentes: (A), http://www.iespana.es/natureduca/ant_eco_ozonoestudiosos.htm. (B a E), Instituto Nacional de Meteorología de España. Base de Belgrano (Argentina). <http://www.inm.es>.

La aplicación utilizada (versión para Microsoft Windows) de uno de los algoritmos matemáticos por software, para visualizar los gráficos de la capa de ozono, se muestra a continuación (base de Belgrano):



De esa manera, podemos visualizar el globo terrestre y las zonas de concentración de la capa de ozono en 3D. Las zonas azules fuertes indican una mayor concentración de ozono y las azules débiles una menor (capa de ozono mas fina) (60).

■ Los aviones supersónicos

También realizan medidas directas, atravesando la capa de ozono estratosférica. Para ello, se utilizan aviones ER2 de la NASA, generalmente equipados

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

con espectrofotómetros Dobson, que pueden ascender hasta los 23 km de altitud, donde está la máxima concentración de ozono estratosférico (61):



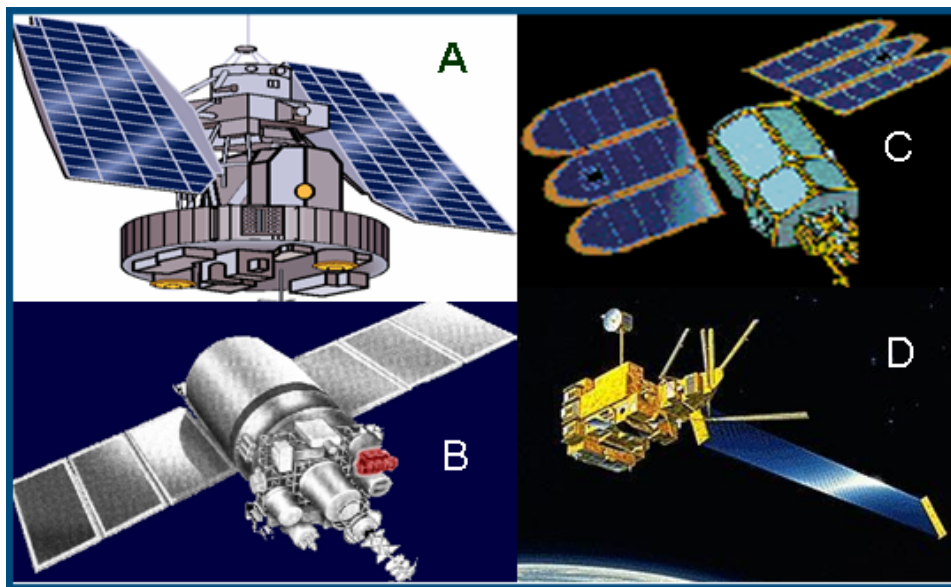
Extraído de: <http://www.muyinteresante.es/ciencia/articulo/un-avion-de-la-nasa-cosecha-polvo-de-estrellas>

La utilización de estos aviones en una expedición que partió de Punta Arenas (Chile), dio como resultado uno de los más importantes resultados analíticos, para establecer la relación del cloro con la destrucción del ozono.

Efectivamente, en esa expedición se logró determinar que la concentración de ClO asciende al triple, cuando se produce un descenso del 50% de la capa de ozono, lo que tiene una gran relación con la química antártica del ciclo catalítico del cloro, como después veremos.

■ Satélites espaciales

La utilización de satélites espaciales, y en especial las misiones de la NASA, para analizar el ozono estratosférico, dieron una nueva perspectiva a la investigación del ozono al obtener mapas de ozono a nivel global. El primer satélite en aportar datos fiables del adelgazamiento de la capa de ozono antártica fue el NIMBUS 7, siendo el que más tiempo ha estado operativo y por tanto el que aportó más datos en esta investigación. Otros satélites empleados han sido el METEOR 3 5, el ADEOS y el EARTH-PROBE, tal como vemos en la figura:



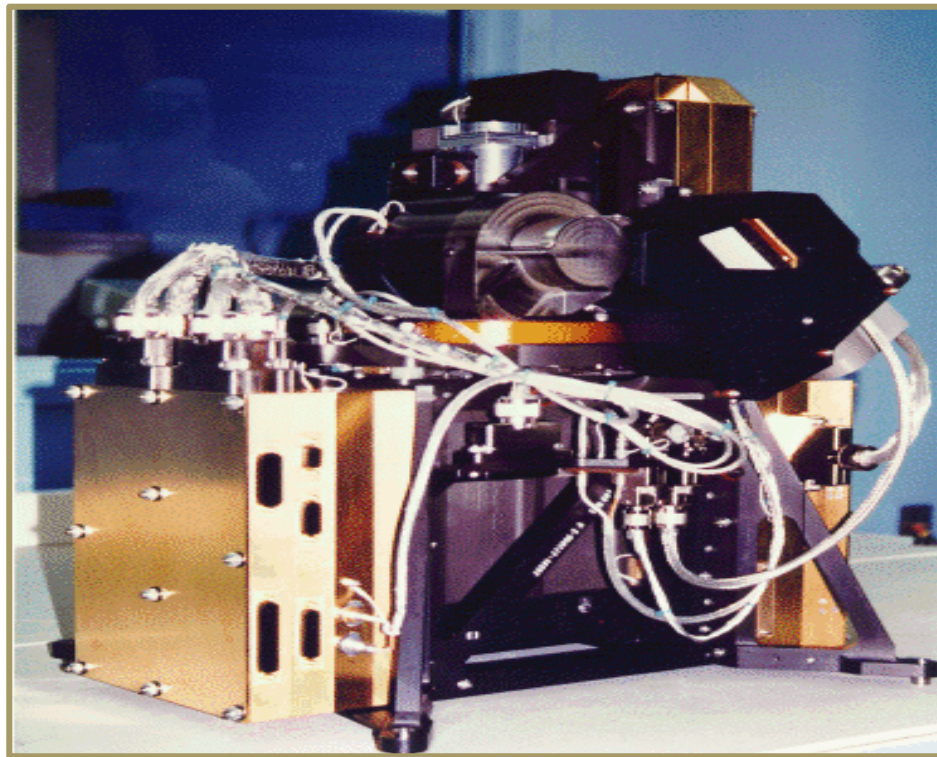
Imágenes de la NASA. www.nasa.gov/

En la figura anterior podemos ver el Satélite Nimbus 7 de la NASA (A), que estuvo operativo entre 1978-1993, a una altura orbital de 955 km. Sus datos técnicos

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

son: 965 kg de peso, 3 m de altura, y 1,52 de diámetro. El Meteor 3 5 (B), que fue un proyecto conjunto USA-antigua CEI. Permaneció operativo entre 1991-1994. El Earth-Probe (C), perteneciente a la NASA, que estuvo operativo desde 1996, complementario del ADEOS I (D), en orbita también desde 1996, que pertenece a Japón, pero que dejó de funcionar en junio de 1997. El programa Earth-Probe TOMS fue clausurado por la NASA el 30 de mayo de 2007.

El gran avance de estos satélites, fue la incorporación de una nueva tecnología, la SBUV (solar backscatter ultraviolet)-TOMS (total ozone mapping system), la cual permitió el análisis del ozono total y que se muestra en la foto:



Imágenes de la NASA. www.nasa.gov/

■ Los satélites NOAA TOVS

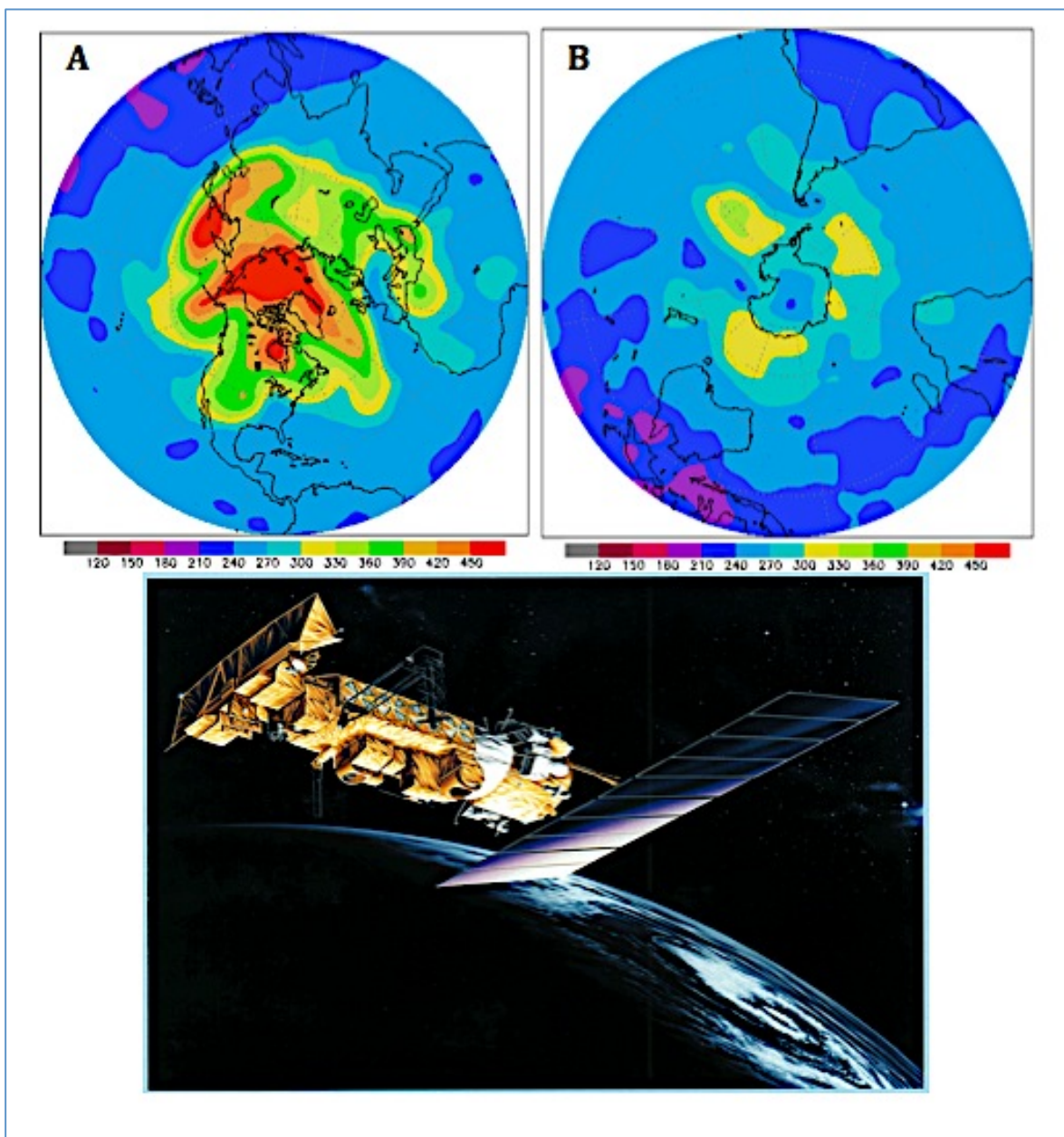
La NOAA (National Oceanographic and Atmospheric Administration) cuenta con una serie de satélites polares (que pasan sobre cada punto del planeta cuando éste gira sobre su eje), denominados Advanced Tiros-N (ATN) desde octubre de 1978.

Estos satélites están equipados con el TOVS (TIROS Operational Vertical Sounder), compuesto por tres instrumentos: HIRS (High Resolution Infrared Radiation Sounder), MSU (Microwave Sounding Unit) y el SSU (Stratospheric Sounding Unit), que fueron diseñados primordialmente para aplicaciones meteorológicas, pero que se han mostrado muy útiles en una serie de aplicaciones de observación de la Tierra relacionadas con el medio ambiente, y entre ellas las de la capa de ozono, para lo cual se utiliza el equipo HIRS, aplicando un algoritmo para estimar la columna total de ozono.

La mayoría de estos satélites ya no están operativos.

Un satélite de la NOAA y un ejemplo de la utilización de esta instrumentación para crear gráficos de la concentración de ozono, se muestra en la figura siguiente (los gráficos obtenidos por algoritmos con la instrumentación TOVS de la concentración de ozono (UD) son del 2 de mayo de 2004 en (A) Hemisferio Norte y (B) Hemisferio Sur):

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO



Imágenes de la NOAA. <http://www.noaa.gov>

Actualmente, las observaciones sobre la capa de ozono que se llevan a cabo en E.E.U.U. son realizadas mediante el nuevo programa de la NOAA, en colaboración con la NASA, denominado Ozone Mapper Profiler Suite (OMPS), a bordo del satélite de órbita Polar Suomi, que fue lanzado el 28 de octubre de 2011. El OMPS, es una suite

compuesta por tres instrumentos muy avanzados de sensores de imágenes hiperespectrales (que recopilan y procesan información a lo largo de todo el espectro electromagnético) (62).

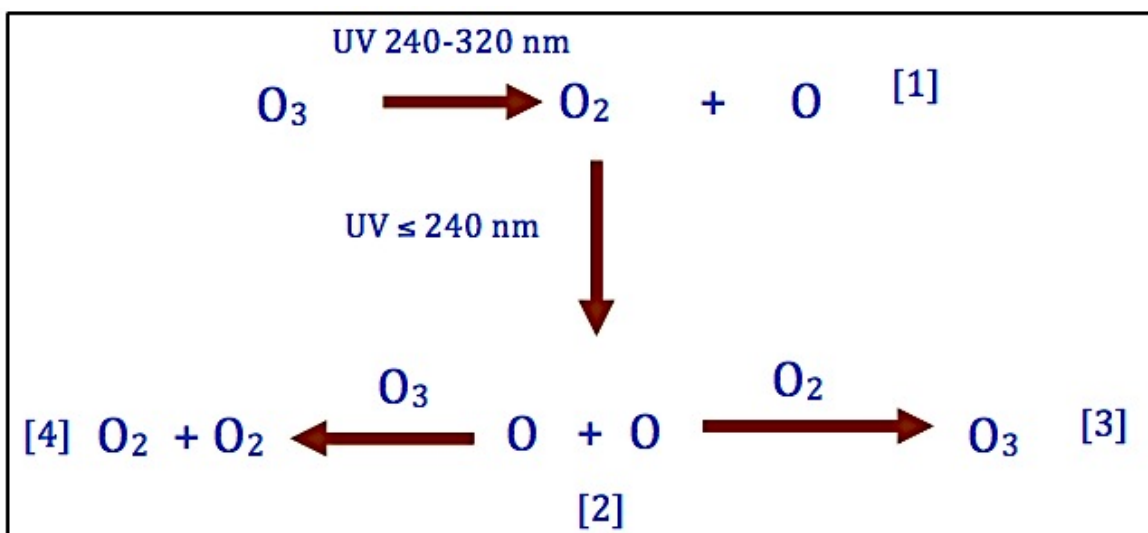
Este satélite, cuenta con otros cuatro instrumento mas, siendo el mas grande el denominado Visible Infrared Imager Radiometer Suite (VIIRS), que saltó a la fama por su impresionante imagen de la Tierra que emitió el 4 de enero de 2012 (la de mayor resolución recibida). Una foto del satélite la podemos ver a continuación:



Extraído de: http://1.bp.blogspot.com/-ECOy_PbjpAs/T-X3cg1WZZI/AAAAAAAAAM3U/Ulv3Ynt4hXs/s1600/npp.jpg

8. EL LLAMADO “CICLO NATURAL” DEL OZONO

Descubierto por Chapman en el año 1930, es un ciclo de formación y destrucción del ozono en la estratosfera, de una manera natural, producido por las radiaciones solares en el espectro UV. Este ciclo, se puede representar de la siguiente manera:



En la reacción [1] se produce la destrucción del ozono, por acción de la luz UV de longitud de onda mayor de 240 nm, dando lugar a una molécula de O_2 y a un átomo de oxígeno (O).

En la reacción [2] el O_2 formado en la reacción [1] sufre un proceso de descomposición por acción de la luz UV de menos de 240 nm, produciendo dos átomos de oxígeno.

Estos dos átomos de oxígeno formados, reaccionan, bien con una molécula de oxígeno para dar lugar a la reacción [3] de formación de ozono ($O + O_2 \rightarrow O_3$) o bien reaccionando con el ozono ($O + O_3 \rightarrow 2O_2$) dando lugar a la reacción [4] de destrucción del ozono, y aunque esta última es muy lenta, es catalizada por contaminantes atmosféricos como los NO_x , el ClO ó el Cl.

La destrucción de ozono en este ciclo, es dependiente de la temperatura, según la ecuación:

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 - k_2 c^2$$

Donde c es la concentración de O_3 en moles/L y k_1 y k_2 , son constantes que dependen de la T . k_2 es independiente de la presión parcial de O_2 , pero aumenta con la presencia de N_2 y sobre todo con la de CO_2 . k_1 es independiente de la presión parcial de cualquier gas atmosférico.

La concentración de ozono, también depende de variaciones estacionales, según la ecuación:

$$n_3^1 = (n_3^1)_0 + (n_3^1)_1 \cos \tau$$

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

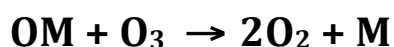
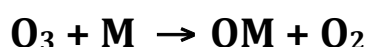
Donde $(n_3^1)_1$ es positivo; correspondiendo a n_3^1 un máximo en el equinoccio de primavera. La variación anual pronosticada de n_3 (nº de átomos de O por ml en el aire; para el O_3 $n=3$) es de cero en el ecuador, con máximos en el hemisferio norte en primavera y mínimos en otoño y con fluctuaciones diarias muy pequeñas.

De acuerdo con esta teoría, en el círculo ártico durante el periodo de oscuridad la concentración de ozono debe ser constante y aumentar de otoño a primavera, que son los periodos previos y siguientes –respectivamente- a los de oscuridad (63).

En realidad, en el hemisferio norte los valores mínimos son en primavera (marzo-abril), y en el sur también (septiembre-octubre).

Si es cierto que en la oscuridad permanece constante la concentración de ozono, ya que no hay fotolisis.

Por último, la concentración de ozono depende del choque con un tercer cuerpo (M), según las reacciones:



9. EL LLAMADO “AGUJERO DE OZONO” ANTÁRTICO

Realmente, el llamado ***agujero de ozono*** no existe (al menos de momento), ya que lo que recibe periódicamente este nombre, es en realidad un adelgazamiento de la capa de ozono de ~3 mm de media hasta 1 mm o incluso menos y que ocurre sobre todo en la primavera antártica y sobre la vertical de ella.

Actualmente se ha acuñado otro término, el denominado ***salud de la capa de ozono*** que se refiere mas a la extensión que abarca la disminución de la capa de ozono (medido en millones de km²) que al propio adelgazamiento, aunque hay que tener en cuenta esos dos factores: extensión y adelgazamiento.

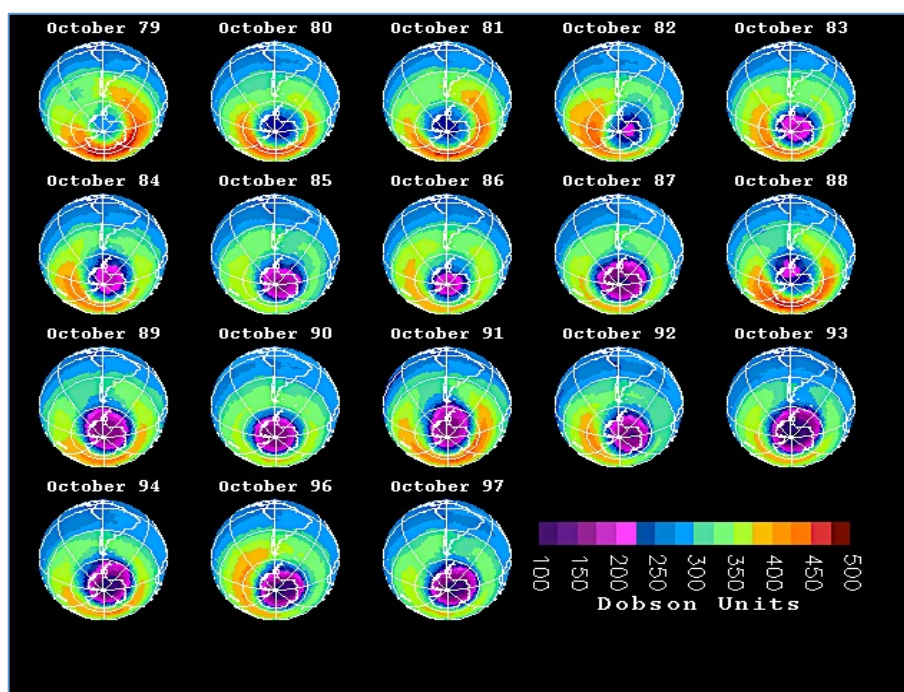
■ Las medidas antárticas del agujero de ozono

Las primeras medidas tomadas de la concentración de ozono en la Antártida, resultaron desconcertantes, ya que eran muy oscilantes, siendo muy bajas en septiembre y altas en noviembre, lo que se atribuyó a un mal funcionamiento de los aparatos de medida. Sin embargo en 1985, los bajos valores medidos por la estación de Halley Bay, son publicados en la revista científica Nature (de gran difusión) (64) y se empieza a hablar del *agujero de ozono*.

En trabajos posteriores, se consideran pérdidas normales en octubre de un 40-50%, con un pico en 1987 del 60% (máximo de la década) (65, 66).

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

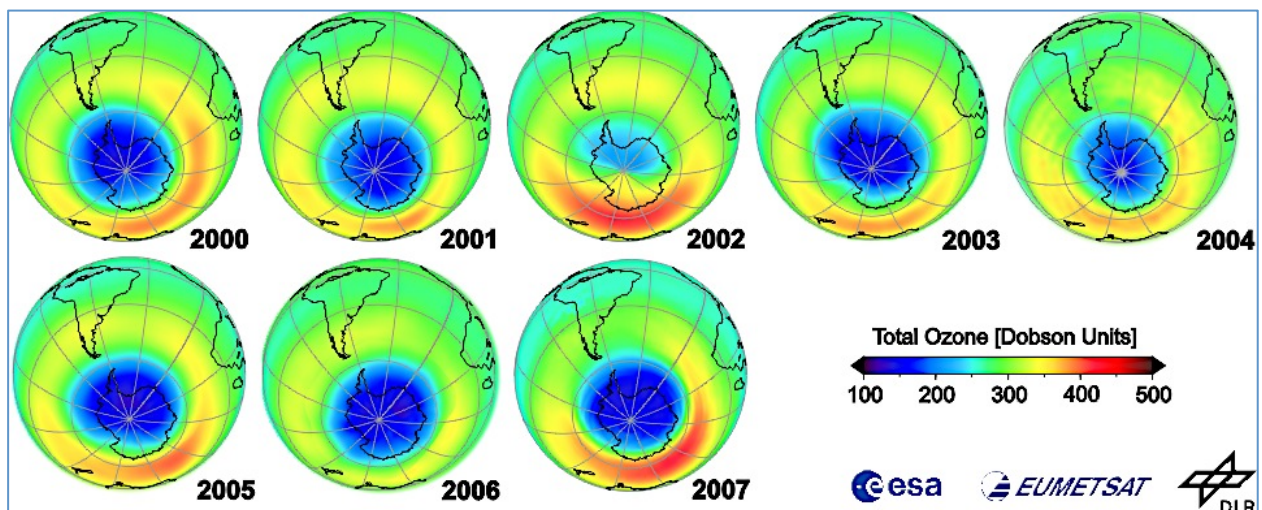
Los trabajos comentados de la estación antártica de Halley Bay, repercutieron en la investigación que llevaba a cabo el Nimbus 7 para el ozono, ya que desde el lanzamiento de este satélite (en el año 1978), sus instrumentos no habían detectado variaciones significativas en las concentraciones de ozono (debido a que el ordenador rechazaba los valores altos y los muy bajos). A partir del año 1984, debido a las observaciones de la estación de Halley Bay, se recalculan los datos (67,68) observando ya el *agujero de ozono*, tal como se muestra en la figura siguiente, donde se ven las medidas TOMS del satélite Nimbus 7 en el mes de octubre (en septiembre-octubre se producen los valores mínimos), desde 1979 a 1992 para el hemisferio sur (continente antártico). Los datos a partir del año 1993 son del Meteor3 y del Earth Probe (todos ellos dentro del programa TOMS de la NASA). Los valores en violeta son los más bajos y los azules y verdes los más altos (en UD):



En estas medidas, realizadas durante 18 años, podemos apreciar la gran variabilidad del *agujero de ozono*.

Esas fluctuaciones son desconcertantes, pero es que la variabilidad es debida a las muy cambiantes condiciones meteorológicas de la estratosfera antártica, donde la “gota fría” puede variar de -80 a -100 °C, y puede producir además, una división en dos del *agujero de ozono*.

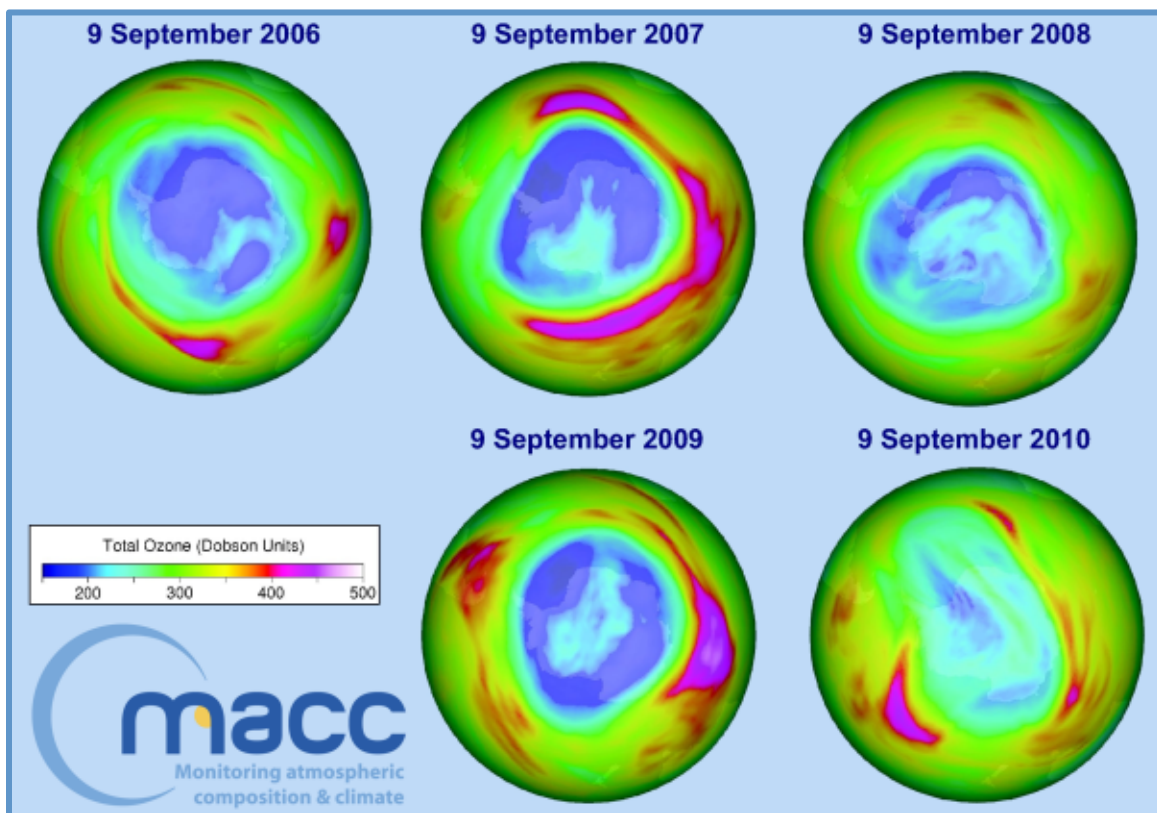
En la figura siguiente vemos la evolución del *agujero de ozono* entre 2000 y 2007 (observe en las gráficas no solo la concentración de ozono en UD, sino también la extensión del *agujero* por los colores azules a verdes) :



Datos de EUMETSAT. <http://www.eumetsat.int/website/home/index.html>. EUMETSAT es una organización intergubernamental fundada en 1986. Su objetivo es proporcionar el tiempo y los datos relacionados con el clima por satélite, imágenes y productos - 24 horas al día, 365 días al año - al Servicio Meteorológico Nacional de sus Estados miembros y asociados en Europa, y otros usuarios de todo el mundo.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Algunas de las últimas medidas, de septiembre de 2006 a 2010, las podemos apreciar en la siguiente imagen:



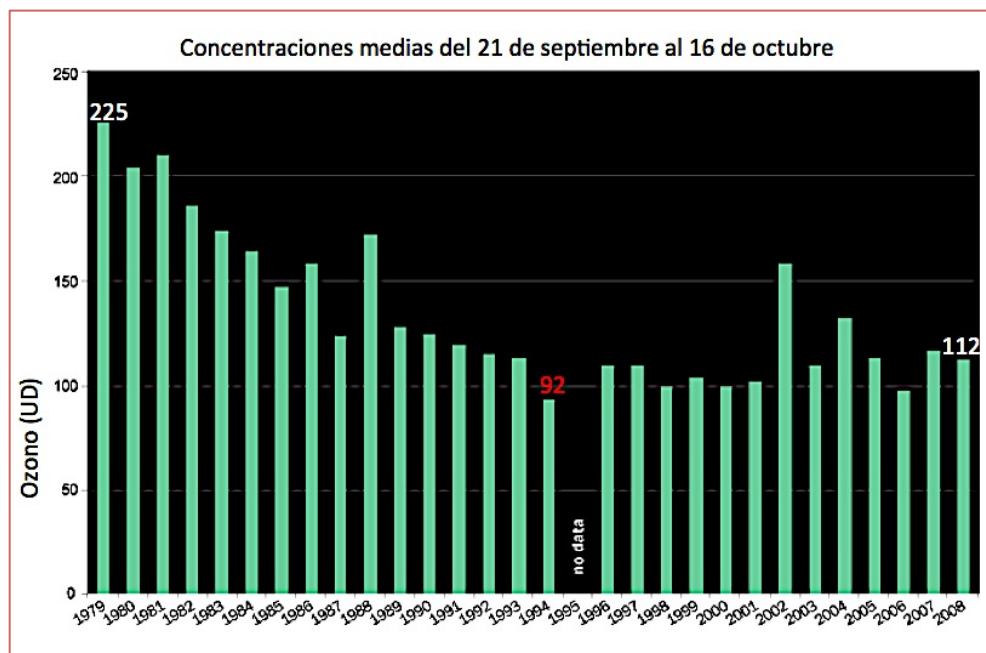
Datos de MACC. <http://www.gmes-atmosphere.eu>

En la figura anterior podemos ver que la destrucción de la capa de ozono sobre la Antártida en 2010 fue menor (de un 40 al 60 % menor), en comparación a los cuatro años anteriores (que no fueron malos). En 2011 creció (noveno mayor *agujero de ozono* de la historia) y en la campaña de 2012 volvió a decrecer, lo que incide una vez mas en la variabilidad del *agujero*.

Pero, hay que saber de lo que hablamos cuando decimos que el *agujero de ozono* es más grande o más pequeño, ya que hay que distinguir las medidas de profundidad del *agujero* (lo que disminuye en concentración de ozono) de las medidas de la extensión del *agujero* (en km²), aunque casi siempre coinciden los máximos anuales de extensión con los mínimos de profundidad o concentración de ozono.

En el siglo actual, se han producido menos oscilaciones del *agujero de ozono*, con tendencia a recuperarse en cuanto a concentración o profundidad (capa de ozono menos delgada), pero extendiéndose en cuanto al área que ocupa el *agujero de ozono*.

En el siguiente gráfico, mostramos la concentración medida de ozono en la Antártida de 1979 (primer año en el que se tienen medidas) a 2008:



Modificado de: <http://soer.justice.tas.gov.au/2009/image/1409/atm/id1409-g-MinimumOzoneLevelGraph-l.gif>

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

En el gráfico anterior, podemos apreciar un mínimo histórico en 1994 de 92 UD (como vemos nunca se ha llegado al cero, por lo que no hay realmente un *agujero*), que a partir de 1996 (en 1995 no se tienen datos por fallo del satélite) se va recuperando con altibajos, pero todavía lejos de las 225 UD de 1979.

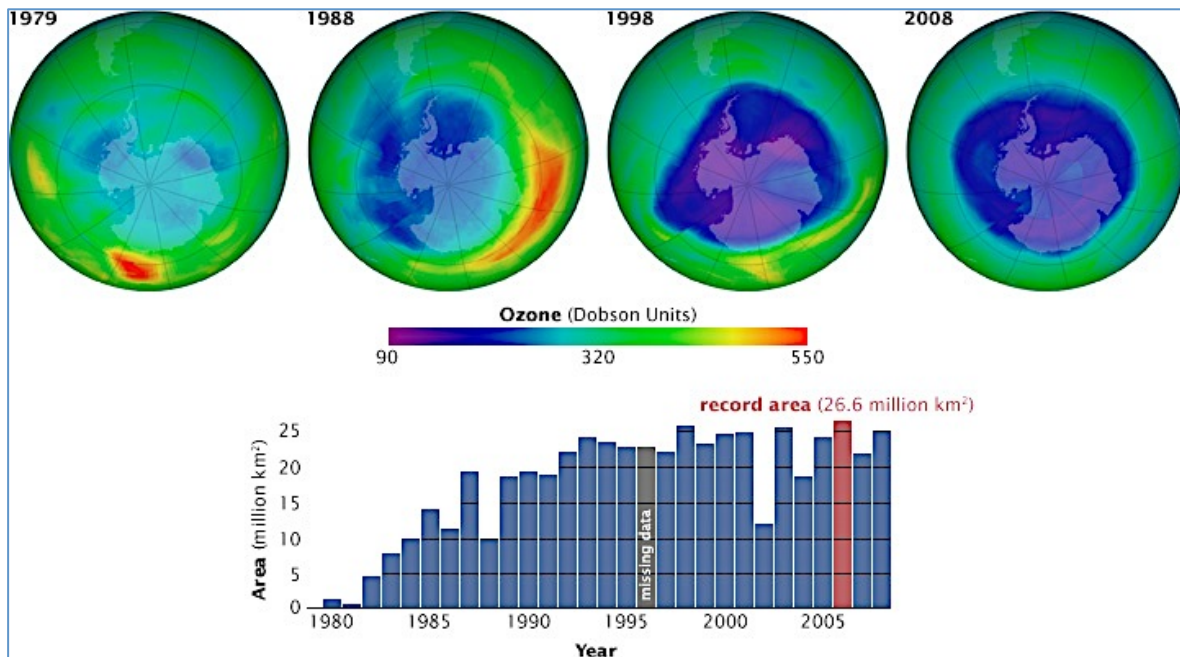
En la última campaña, la del año 2012, como hemos indicado, sigue la línea de tendencia de recuperación de la concentración de ozono, resultando que la concentración de ozono total en 2012, medido en unidades Dobson (UD) alcanzó 124 UD el 1 de octubre. Las mediciones terrestres NOAA en el polo sur registraron 136 UD el 5 de octubre (69).

Cuando no está presente el *agujero de ozono*, el ozono total normalmente oscila entre 240-500 UD.

Por tanto, buenas noticias en cuanto a las medidas de profundidad del *agujero de ozono*.

Pero ahora, vamos a tener en cuenta las medidas de la extensión del agujero de ozono, desde 1979 a 2008.

La extensión del *agujero* ha mostrado una tendencia a aumentar desde 1979 (primer año en que se toman medidas), tal como mostramos en el siguiente gráfico (millones km²) desde 1979 a 2008:



Datos de la NASA. <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/EarthPerspectives/page3.php>

Tomando como ejemplo el año 2006, los resultados de profundidad del *agujero* son los menores de la década (menos concentración de ozono) y los de extensión del agujero son correlativos (ocupa mayor área).

Y no solo eso, si no que la extensión del *agujero de ozono* de 2006 fue la mayor registrada en la historia con 26,6 millones de km², de mayor extensión que el área conjunta de los Estados Unidos, Canadá y México.

Sin embargo, en la última campaña de 2012, el *agujero de ozono* alcanzó su tamaño máximo el 22 de septiembre, cubriendo 21,2 millones de km², y el tamaño promedio del *agujero de ozono* en 2012 fue de 17,9 millones de km², lo que le sitúa en una de las menores extensiones de los últimos 20 años, coincidente también con una menor profundidad, como hemos visto anteriormente.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

En conclusión, la concentración de ozono en la Antártida ya no está disminuyendo, pero tampoco aumentando significativamente como para llegar a los niveles de 1979. Sin embargo, la tendencia es a un aumento de la extensión del *agujero de ozono*, aunque los datos de 2012 son esperanzadores.

Falta por ver todavía como se comporta el *agujero* con el calentamiento global, ya que las condiciones meteorológicas tiene una gran influencia.

Efectivamente, se cree que el *agujero* de la capa de ozono en la Antártida que aumentó en 2011 (25 millones de km²), con respecto al año 2010 (22 millones de km²), fue debido a un fenómeno puntual, debido a las inusuales bajas temperaturas registradas ese año en la primavera antártica, que provocaron un aumento en la catálisis en las reacciones destructoras del ozono.

Veremos mas adelante, que en el modelo antártico es fundamental la formación de una “gota fría” muy intensa en las nubes polares.

10. LA RESPONSABILIDAD DE LOS CFC EN EL AGUJERO DE OZONO: LA TEORÍA DE MOLINA

Hemos determinado, a la vista de las medidas anteriores, que se produce una disminución de la capa de ozono en la Antártida, que ocurre en la primavera antártica, con mínimos en septiembre-octubre, para luego recuperarse en el verano.

Pero, ¿es un proceso natural o el responsable es el hombre? Pues bien, el ciclo natural de formación y destrucción del ozono, que estudiamos anteriormente, no puede ser el causante de este proceso, ya que establece un equilibrio dinámico donde la concentración de ozono permanece constante. Por tanto, los investigadores buscaron otro camino en el laboratorio, lo que llevó históricamente a tres teorías de otros tres tipos de contaminantes, que podrían ser los responsables del llamado agujero de ozono: los óxidos de nitrógeno, el ciclo del OH y el grupo de los freones y halones.

La concesión de un Premio Nobel de Química en 1995 a Mario Molina, junto a Paul J. Crutzen y F. Sherwood Rowland, por su papel en la dilucidación de la amenaza a la capa de ozono de la Tierra por parte de los gases clorofluorocarbonos (CFC), zanjó este tema y quedaron como únicos responsables los CFC.

Pero para demostrar esa responsabilidad de los CFC, hubo que realizar muchas y precisas investigaciones.

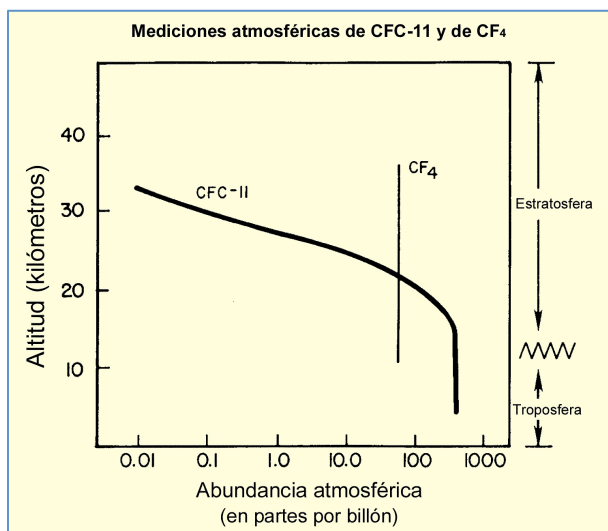
II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Ahora, vamos a analizar por partes esos hechos científicos:

■ 1° El dilema de la presencia de los CFC en la estratosfera.

Esta es una de las principales bazas que esgrimieron los que no estuvieron de acuerdo con la responsabilidad de los CFC.

La cuestión es que estos gases son más pesados que el aire, por lo que no deberían ascender a capas altas como la estratosfera. Además, no son solubles en agua, y por tanto no pueden ser arrastrados por las gotas de lluvia, y no entrarían en el ciclo del agua. Sin embargo, hay pruebas analíticas de la presencia de los CFC en la estratosfera (70,71,72). En las mediciones de dos CFC (CFC-11 y CF_4) en la atmósfera, se observa la presencia de ellos en la estratosfera. La concentración del CFC-11 es menor conforme la altitud es mayor, pero la del CF_4 es la misma, como apreciamos en la siguiente figura:



Fuente: UNEP. The Ozone Secretariat, Nairobi. 6 Febrero 2004.

Efectivamente, hay un consenso de la comunidad científica internacional en el hecho de que los freones ascienden a la estratosfera por movimientos del aire en la tropopausa ecuatorial, en un período de unos doce años. La vida media de estos compuestos es de cien años, por lo que llegan intactos a la estratosfera. En la siguiente figura, se muestra un esquema de este proceso:



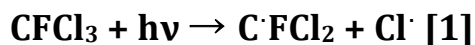
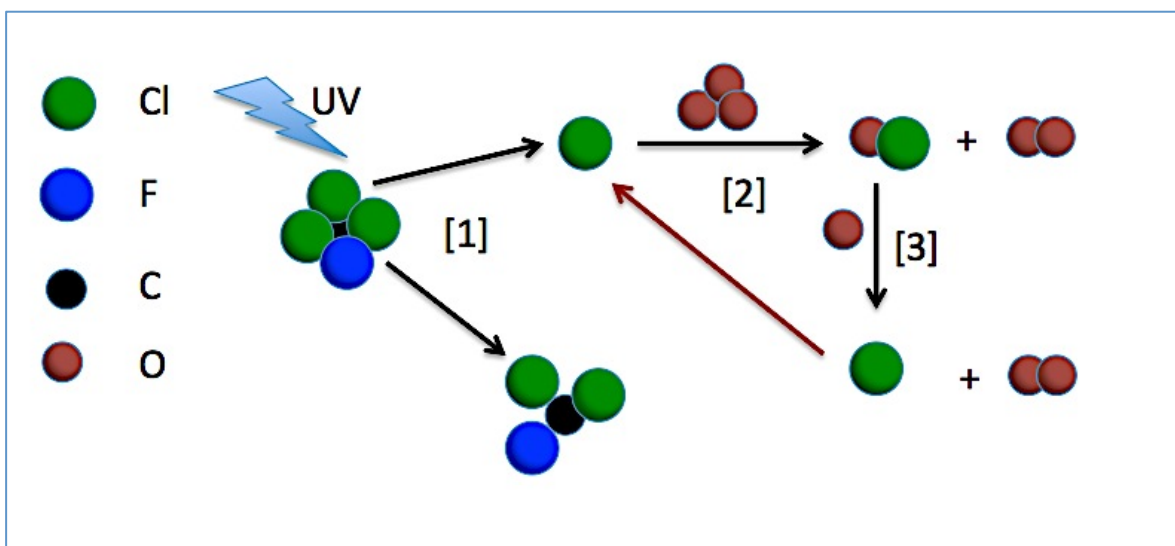
■ 2° La Teoría de dos Premios Nobel de Química.

En 1974, dos investigadores de la Universidad de California, Mario Molina y Sherwood Rowland, terminaron sus trabajos sobre la química atmosférica del ozono, junto a expertos en dinámica de la atmósfera, concluyendo que los CFC liberados en la Tierra, tenían que ser dispersados por los vientos a toda la atmósfera, independientemente del lugar desde el que partieran. En una elevación lenta pero segura, las corrientes ecuatoriales ascendentes deberían transportarlos hasta la

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

estratosfera, tal como hemos indicado anteriormente, donde chocarían con la radiación ultravioleta solar más energética (73,74,75).

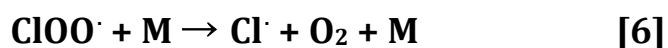
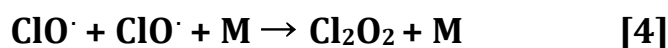
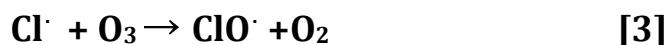
Los estudios de Molina y Rowland en su laboratorio, demostraron que los químicamente inalterables CFC son poco estables ante la radiación UVC, y que muestran su debilidad por encima de los 29 km de altitud, por lo que en una reacción fotoquímica dan lugar a la liberación de átomos de cloro, muy activos en la destrucción del ozono. Estos trabajos, fueron publicados en Nature (76) y supusieron un gran impacto a nivel mundial, por la trascendencia de la producción de los freones, y fue el primer paso para la eliminación de estos. La reacciones de Molina de destrucción del ozono por los CFC, se producen en tres pasos:



En la reacción [1] el CFC por acción de la luz UVC, da lugar a $\text{Cl}^\cdot$ (radical muy reactivo), el cual reacciona con la molécula de O_3 , produciendo $\text{ClO}^\cdot$ y O_2 (reacción [2]). El $\text{ClO}^\cdot$, cierra el ciclo, al reaccionar con O atómico y producir mas $\text{Cl}^\cdot$ activo (reacción [3]). Debido al cierre del ciclo, un solo radical de Cl puede destruir hasta 100.000 moléculas de O_3 (aunque lo habitual es de unas 1.000). Esta es la llamada **teoría clásica de Molina**.

Los trabajos de Molina y Rowland, no se limitaron a las investigaciones anteriores. El verdadero mérito de estas, fueron su trabajo exhaustivo en el laboratorio reproduciendo condiciones de la química atmosférica, lo que permitió tener un conocimiento físico-químico estratosférico bastante completo, aunque en ese momento, todavía no se conocía el *agujero de ozono* antártico.

En base a estas investigaciones, Molina predijo las siguientes reacciones, que llevarían a la destrucción de ozono en la estratosfera (77, 78):



II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Donde M es lo que llama un “*chaperón de colisión*” (una partícula acompañante de acción catalítica) y el Cl_2O_2 es el llamado *dímero de Molina*.

El resultado neto de esta compleja serie de reacciones químicas es que dos moléculas de ozono (O_3) serán convertidas en tres moléculas de oxígeno (O_2). Esta es la explicación para la destrucción del ozono por parte del cloro, que supuestamente provendría de los CFC (en esta serie de reacciones no se cita a los CFC).

Surge el así llamado “*ciclo cloro catalítico del ozono*”. En este ciclo, el cloro de la teoría de Molina proviene de dos “reservorios”: el ClONO_2 y el HCl (que necesita estar dentro de la superficie sólida del hielo para iniciar la reacción, lo que es factible fácilmente en las nubes estratosféricas como después veremos).

Posteriormente investigaciones realizadas en el laboratorio, en condiciones similares a la estratosfera en P y T, demostraron que la reacción del Cl con el O_3 es 1.500 veces más rápida que con el átomo de oxígeno (79).

■ 3° Los estudios con modelos antárticos.

Como hemos dicho, la teoría clásica de Molina que acabamos de ver, se formuló antes de que se detectara el *agujero de ozono*, pero está confirmada y ampliada por los estudios posteriores en numerosos modelos matemáticos e investigaciones antárticas (80), que demuestran entre otros parámetros, la relación que existe entre el aumento de la concentración de la molécula de ClO y la disminución de la de O_3 a nivel planetario, según la reacción [3] de Molina: $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$.

11. LAS CONDICIONES ANTÁRTICAS PARA FORMAR EL AGUJERO DE OZONO: EL MODELO ANTÁRTICO

Hemos visto hasta ahora, que se ha trabajado sobre el modelo antártico; por tanto la cuestión en la que incidimos en este momento, es si este modelo es transportable a todo el Planeta: ¿es un modelo global o solo válido en la Antártida?

La respuesta es inmediata; la climatología de la Antártida es única en el Planeta, como también lo son las bajas concentraciones de ozono que se registran en ese continente y, eso hace que el modelo no se pueda transportar a otros lugares.

La principal condición climatológica es la formación de un vórtice polar único en su género, que aísla al continente en el invierno polar, junto con la formación de nubes estratosféricas, que solo se generan en esa parte del planeta. Estos factores, además de la luz solar, son los tres ingredientes necesarios para la formación del agujero de ozono en la Antártida. Vamos a estudiar a continuación estos factores:

■ 1° El vórtice polar antártico.

En el invierno polar, la pared del vórtice (cyclón permanente) está formada por vientos huracanados de hasta 400 km/h, que sellan al continente, impidiendo la entrada o salida de los gases y partículas y creando un enorme contenedor de reacciones químicas, que va a producir algunas de las más complejas y menos comprendidas reacciones químicas atmosféricas que se efectúan durante las cuatro a

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

seis semanas de duración del vórtice (81).

Este vórtice se puede apreciar en la siguiente foto (izquierda), similar al de Venus (derecha):

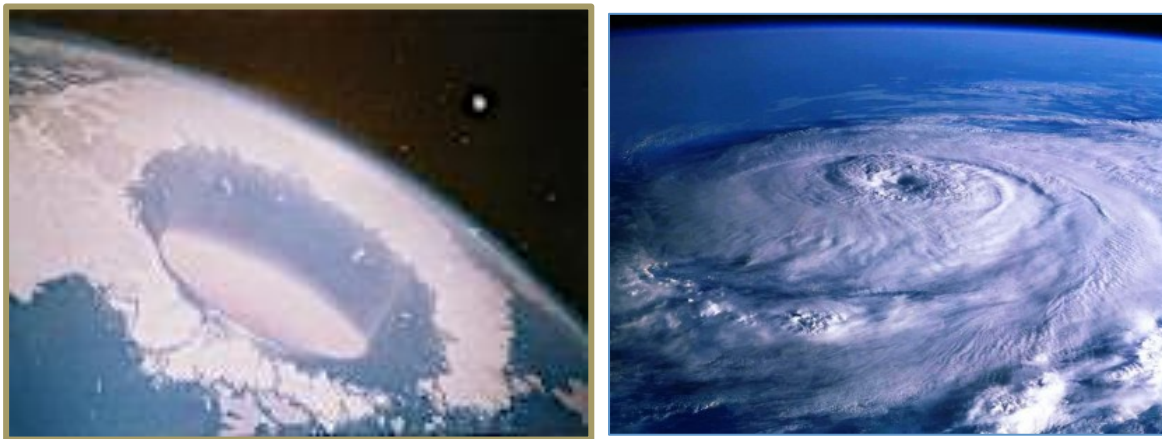


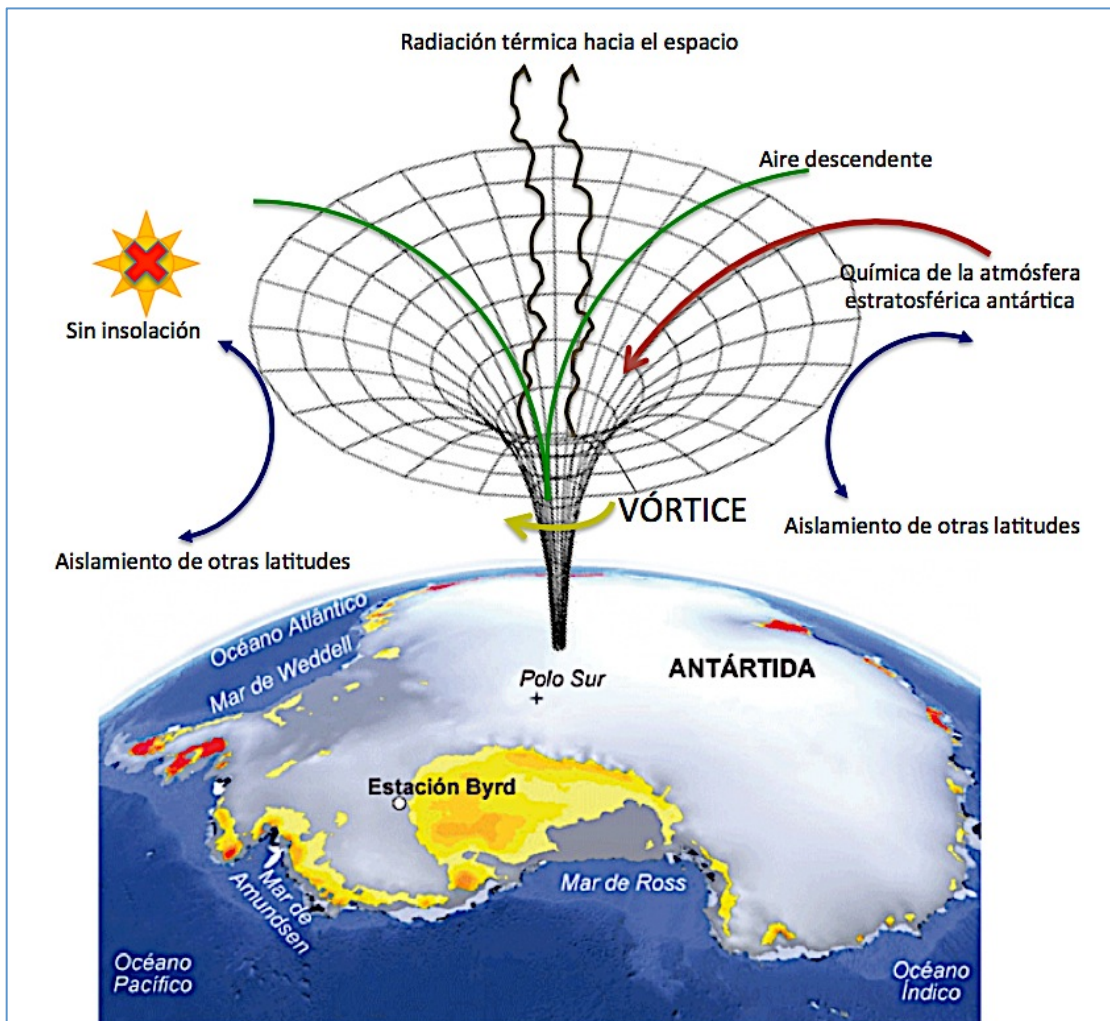
Foto izquierda: <http://www.taringa.net/posts/ciencia-educacion/11333442/Vortice-de-la-capa-de-ozono.html>. Foto derecha: <http://ctmalagunas.blogspot.com.es/2011/11/vortice-polar.html>

Ocurren cambios en la composición química de la estratosfera a medida que se pasa del exterior al interior del vórtice. Las concentraciones de muchos gases caen, incluyendo al vapor de agua, óxidos de nitrógeno y oxígeno. Al mismo tiempo, las concentraciones de otros como el ácido nítrico el ácido clorhídrico y otros derivados del cloro, aumentan considerablemente.

Esto hace, que la atmósfera antártica se comporte como un reactor químico sellado, que tiene en su interior un “agujero de vapor de agua”, otro de “óxidos de nitrógeno” y otro de “ozono” y todos manifestándose de manera simultánea (82).

Estas condiciones químicas de la atmósfera no ocurren en ninguna otra parte del mundo, excepto durante el vórtice polar Ártico de muy corta vida.

Una representación del vórtice polar antártico en esquema, lo podemos ver en la siguiente figura:



Los satélites espaciales confirman que antes de la formación del vórtice polar, las concentraciones en la atmósfera de vapor de agua y óxidos de nitrógeno son altas.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Sin embargo, con la formación del vórtice descienden las concentraciones de vapor de agua y óxidos de nitrógeno y aumenta espectacularmente las de compuestos de cloro y ácido nítrico, también según los datos satelitales.

■ 2° Las nubes estratosféricas antárticas.

El invierno antártico trae el segundo ingrediente de la formación posterior del *agujero de ozono*: las nubes estratosféricas polares (NEP). A pesar de su belleza, son las verdaderas responsables de la desaparición de ozono en la estratosfera antártica (83).

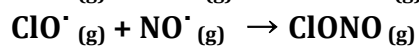
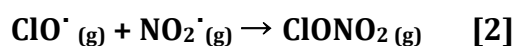


En la figura: Nubes estratosféricas antárticas, denominadas NEP (nubes estratosféricas polares) de un color rosa característico. Extraído de: <http://www.mimeteo.com/blog/medioambiente/ozono-artico/>

La teoría de Molina, no contemplaba la presencia de las NEP (o PSC en inglés) ni por tanto, los procesos químicos que se producen en el interior del vórtice, que como hemos indicado, son muy complejos e involucran procesos de catálisis.

En primer lugar, es necesario que haya hielo, como superficie sólida que es, para que la reacción pueda comenzar; por ello es que son necesarias las nubes estratosféricas polares, ya que este hielo, que es especial (probablemente hielo XI), se

forma únicamente cuando las temperaturas caen por debajo de los $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a una altura de entre 12 y 20 kilómetros de altura, solo posible en las NEP (84). Realmente, a temperaturas de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya se pueden formar las nubes, pero es a temperaturas inferiores a los $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando se aceleran los procesos químicos que se establecen en las NEP, dentro del vórtice y que son los siguientes:



Debido a ello, el “misterio” de la desaparición de óxidos de nitrógeno NO_x durante la formación del vórtice, lo tenemos resuelto en la pareja de reacciones [2], ya que el $\text{ClO}^{\cdot}$ reacciona con $\text{NO}_2^{\cdot}$, para formar ClONO_2 y con $\text{NO}^{\cdot}$ para dar ClONO . Además el $\text{Cl}^{\cdot}$ reacciona con CH_4 , para formar HCl , según la reacción [1]. Posteriormente, las moléculas formadas de HCl y ClONO_2 , reaccionan para producir Cl_2 , según la reacción [3].

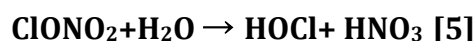
Por tanto, mediante estas reacciones se constituyen depósitos de cloro, en forma de HCl [1], ClONO [2] y Cl_2 [3]. Estos compuestos son estables y no reaccionan directamente con el O_3 , necesitarán de la luz solar para que realice la fotocatálisis y produzca $\text{Cl}^{\cdot}$ activo, lo que no sucederá hasta que se rompa el vórtice.

Es de destacar, que la reacción [3]: $\text{HCl} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$ es la reacción

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

[1] propuesta en la teoría de Molina y necesita como catalizador el hielo que se forma en las NEP. Sin embargo, en la teoría de Molina no se consideran las reacciones con los NO_x [2] ni con el metano (CH₄) [1], que solo se producen en las NEP.

Dentro de las NEP, se establecen también otras reacciones, que retiran óxidos de nitrógeno y agua de la atmósfera antártica:



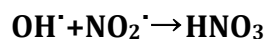
Estas dos reacciones provocan la deshidratación de las NEP, por lo que el vapor de agua decrece en su concentración y además, sigue aumentando la concentración de HNO₃. Así, también se resuelve el “misterio” de las bajas concentraciones de agua en la formación del vórtice.

A su vez, el N₂O₅, está en equilibrio con el NO₂, lo que provoca la eliminación de este último de la fase gaseosa: $2\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$.

También el N₂O₅ puede reaccionar con el HCl, para producir más HNO₃, según la reacción:



Por todo ello, no es de extrañar, que los satélites espaciales encontraran elevadas concentraciones de HNO₃ en la estratosfera antártica, ya que al menos cuatro reacciones lo justifican ([3] a [6]), a las que hay que añadir una pequeña contribución de las reacciones del ciclo del OH:



Por otra parte, parece que hay una relación directa entre la caída de la temperatura en la estratosfera antártica con la formación de nubes NEP, y la extensión del vórtice.

Así, si los valores de la “gota fría”, son muy bajos, del orden de -90 °C durante junio y de alrededor de los -100 °C en agosto; las NEP pueden cubrir entre el 80 y 90% del vórtice polar, lo que supone alrededor de 35 millones de km² (85), más del doble de la superficie de la Antártida (13.340.000 km²), y por lo tanto producir un mayor efecto devastador (en cuanto a la extensión del *agujero* en la primavera).

■ 3° La fotólisis.

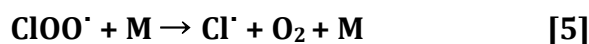
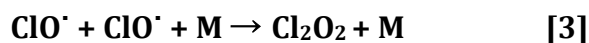
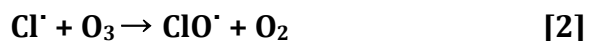
Hasta ahora, hemos visto que la formación del vórtice, sella el continente y provoca la aparición de nubes NEP, donde se producen la serie de reacciones químicas que hemos estudiado y que provocan la formación de depósitos de cloro, en forma de HCl, ClONO, y Cl₂.

El tercer y último ingrediente en la formación del agujero de ozono, es la luz solar.

En la primavera antártica, se rompe el vórtice y vuelve la luz, produciendo una serie de reacciones fotoquímicas, que conducen a la liberación de los depósitos de cloro, contenidos en las NEP.

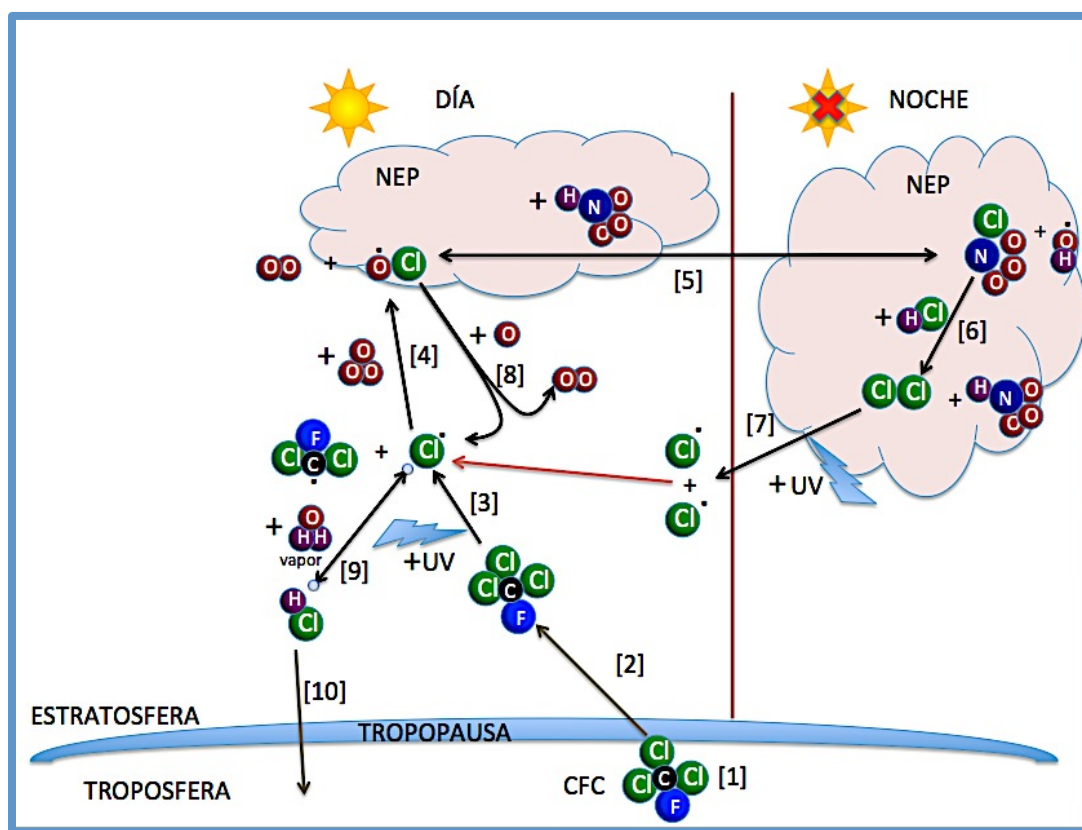
II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Estas reacciones, son básicamente las propuestas en la teoría de Molina:



El efecto neto de todas estas reacciones, es el siguiente: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

La luz, es un factor muy importante, y las reacciones que se producen en la estratosfera antártica, son también diferentes del día a la noche. Un esquema de ellas con las reacciones anteriores y otras adicionales, lo mostramos a continuación:



En la figura anterior, podemos ver las reacciones químicas que se establecen con la ruptura del vórtice antártico en los primeros días de la primavera, ya que después las NEP se disipan.

Los CFC, producidos en la troposfera [1], ascienden a través de la tropopausa ecuatorial [2] a la estratosfera. Allí, durante el día, se descomponen por la luz UV, dando lugar a un $\text{Cl}^\cdot$ [3] y $\text{C}^\cdot\text{FCl}_2$. El $\text{Cl}^\cdot$ reacciona con O_3 para dar O_2 y $\text{ClO}^\cdot$ [4]. El $\text{ClO}^\cdot$, reacciona con el HNO_3 en las NEP, para dar lugar al ClONO_2 y $\text{OH}^\cdot$, en una reacción de equilibrio químico [5].

Durante la noche, el ClONO_2 , formado en la reacción [5], reacciona con el HCl que existe en las NEP, para dar lugar a Cl_2 y HNO_3 [6]. Este último, se transporta a la troposfera o permanece en la NEP.

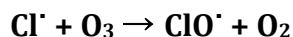
Durante el día, el Cl_2 formado en la reacción nocturna [6], es dividido en dos radicales de $\text{Cl}^\cdot$ por reacción de fotólisis [7], lo que hace que se libere de las NEP, y autoalimente y cierre el ciclo de destrucción, a partir de la reacción [4]. También durante el día, el Cl_2O_2 formado por choque entre 2 moléculas de $\text{ClO}^\cdot$ y un *chaperón*, aumenta la concentración de $\text{Cl}^\cdot$, ya que se descompone fotolíticamente.

Además, el $\text{ClO}^\cdot$ también reacciona con O durante el día, para dar lugar a O_2 y más $\text{Cl}^\cdot$ activo [8], para iniciar otra vez la reacción [4] de destrucción de O_3 .

El $\text{Cl}^\cdot$ por su parte, en la reacción de equilibrio [9], da lugar a HCl con el vapor de agua y pasa a la troposfera [10].

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Existe pues, una relación directa entre el aumento de la concentración de ClO y la disminución de ozono en la primavera antártica, lo que se produce por la reacción:

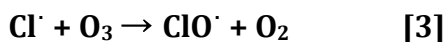


y que fue confirmado por las medidas enviadas por los satélites espaciales.

Estos ciclos de destrucción de ozono son autoalimentados, por lo que producen un fuerte efecto destructivo sobre el ozono.

A este mecanismo de destrucción de ozono en la Antártida se le denominó el “paradigma del cloro”, fue identificado gracias a las observaciones de los satélites y aviones ER2 de la NASA y se cree que es el responsable en un 70% de la formación del *agujero* (86).

También el bromo, procedente de los halones, aunque en menor medida, contribuye a este proceso destructivo, según las reacciones:



Con el mismo resultado neto, que en las reacciones anteriores: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$.

Dada la enorme complejidad de estas reacciones, hemos mostrado las mas significativas, incidiendo sobre todo, en las de formación del Cl[·] reactivo.

12. LOS CICLOS IMPLICADOS

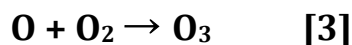
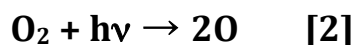
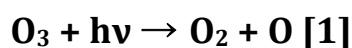
Hemos visto la complejidad de las reacciones de destrucción del ozono estratosférico, tanto de una manera natural, como por acción antropogénica.

Es momento pues, de hacer un resumen de estos ciclos, para tener una idea global de la problemática de la destrucción del ozono, para lo que consideramos sólo las reacciones más importantes de los mismos:

■ I. CICLOS NATURALES

El ciclo de del oxígeno o de Chapman.

Como hemos indicado anteriormente, regula de una forma natural la concentración estratosférica de ozono estratosférico, según las reacciones:



Las reacciones [1] y [4] son de destrucción de ozono, mientras que la [3] es de formación de ozono. El oxígeno atómico formado en las reacciones [1] y [2], puede destruir al ozono, mediante la reacción [4] o generarlo, mediante la reacción [3]. Solo la luz UV de $\lambda \leq 240$ nm, es capaz de destruir directamente a la molécula de O_3 .

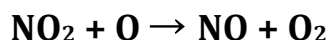
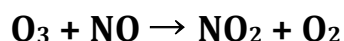
II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Reacciones de los óxidos de nitrógeno con el ozono estratosférico.

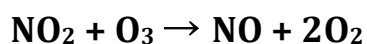
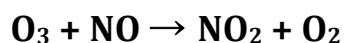
Los óxidos de nitrógeno presentes de forma natural en la estratosfera tienen un papel importante en este proceso, reaccionando con tantos átomos de oxígeno como con moléculas de ozono para reducir la cantidad presente de ozono a su nivel nativo de 6 ppm, en ciclos que mantienen la concentración de ozono constante.

Hay dos mecanismos implicados:

Mecanismo 1



Mecanismo 2



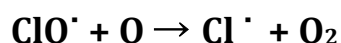
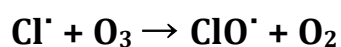
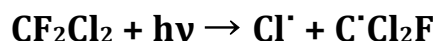
En ambos casos, el balance neto de la reacción es: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

Los dos ciclos anteriores (ciclo del oxígeno y ciclo de los NO_x), eran los únicos que gobernaban la concentración de equilibrio del ozono desde la evolución de la atmósfera oxidante hace millones de años.

■ II. CICLOS ANTROPOGÉNICOS

Ciclo catalítico estratosférico de los CFC en fase homogénea.

Cuantitativamente es el ciclo mas importante de destrucción de ozono estratosférico. Lo podemos resumir en las siguientes reacciones:



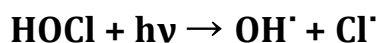
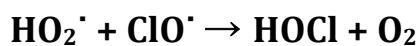
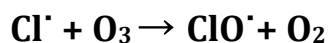
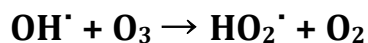
El resultado neto de las reacciones es el mismo: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

Este es un proceso catalítico en donde el átomo de cloro es regenerado para destruir otra molécula de ozono. Cada cloro generado por fotodescomposición de una molécula de CFC, destruye al menos 1.000 moléculas de ozono de promedio.

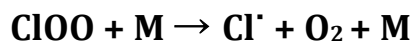
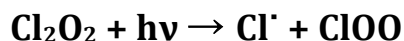
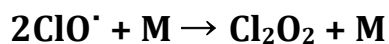
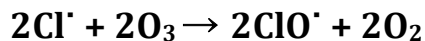
Ciclos adicionales que destruyen al ozono estratosférico.

Además, hay (al menos) otros tres ciclos adicionales, que vamos a estudiar a continuación.

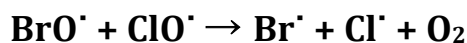
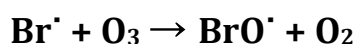
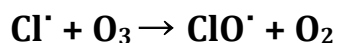
Ciclo catalítico 1



Ciclo catalítico 2



Ciclo catalítico 3



En todos ellos, de nuevo el resultado neto es: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

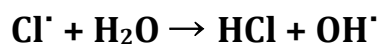
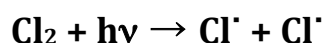
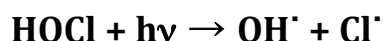
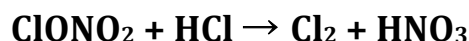
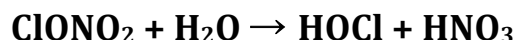
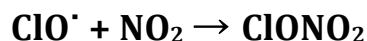
Reacciones heterogéneas en la superficie de hielo que causan la disminución de ozono estratosférico

Los tres ciclos anteriores y el de los CFC, son de catálisis en fase homogénea y no resultan suficientes para explicar el *agujero de ozono* antártico.

Las reacciones de catálisis en fase heterogénea, son las que realmente justifican el *agujero de ozono* que se produce en la primavera antártica y que explican el alto contenido de HNO_3 y HCl durante la formación del vórtice y de ClO con la ruptura del mismo, detectado por los satélites espaciales en la estratosfera antártica.

Como hemos dicho, estas reacciones solo son posibles en las nubes estratosféricas NEP, a temperaturas menores de -80°C , donde se forma el hielo que produce las reacciones atmosféricas en fase heterogénea.

Las reacciones del ciclo que resumimos a continuación, implica reacciones que se forman en el vórtice y en la primavera, con liberación del $\text{Cl}^\cdot$:



La constitución de depósitos de cloro y la acción destructora directa del radical de $\text{Cl}^\cdot$ sobre el ozono, es la parte vital como hemos visto, de la formación del *agujero de ozono* para la comunidad internacional que mayoritariamente respalda esta teoría.

Pero hay científicos, que ponen en duda que la fuente de inyección de cloro en la Antártida sea provocada por los CFC. De hecho, las fuentes de entrada de Cl en la atmósfera debidas a los CFC son insignificantes (0,0075 millones de T), comparadas con las del agua del mar (600 millones de T) o con los volcanes (36 millones de T) (87).

El volcán activo Erebus, ubicado a sólo 10 kilómetros de la estación McMurdo, en la Antártida, está en erupción constante y emite mas de 1.000 toneladas de cloro diarias a la atmósfera; unas 370.000 toneladas anuales de cloro.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

La erupción ocasional de otros volcanes, como El Chichón en 1982, que introdujo 40.000 T de HCl en la estratosfera o el Pinatubo (Filipinas) y Hudson (Chile) en 1991, son también fuentes de cloro en la estratosfera.

Sin embargo, estas realidades no son incompatibles con la responsabilidad de los CFC en la formación del agujero de ozono.

Además, no se ha demostrado que esas fuentes de cloro de las erupciones volcánicas, resulten formas activas (radicales de Cl'), mas bien al contrario son especies solubles y se vuelven a emitir a la tierra por el ciclo del agua.

Desgraciadamente, la experiencia nos dice que los efectos destructores de las fuentes antropogénicas son muy superiores a las naturales, aunque su proporción sea mucho menor.

13. MICROAGUJEROS EN LA CAPA DE OZONO

También se producen disminuciones en la capa de ozono a nivel local, sobre la vertical de algunas regiones, que tienen carácter transitorio. A esta situación se le denomina “microagujero” de ozono y no tienen nada que ver con el *agujero de ozono* antártico.

Estos microagujeros se producen mayoritariamente en invierno, no están causados por contaminación química de origen humano y duran poco, pero hacen que se disparen los índices de radiación ultravioleta y tienen por tanto efectos nocivos para la salud. En España, estos microagujeros, son causados por la existencia de anticiclones sobre las islas Azores, que envían masas de aire de largo recorrido procedentes del Caribe hacia nuestro territorio. Un ejemplo, lo vemos en la siguiente figura:

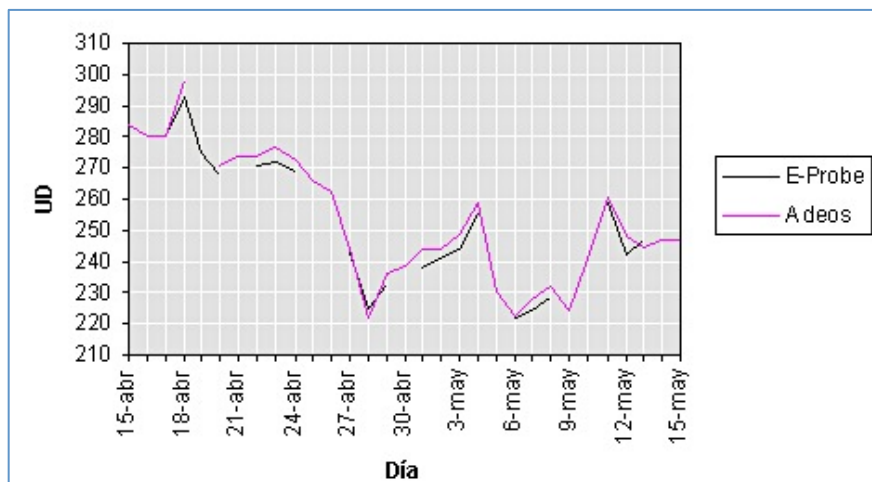
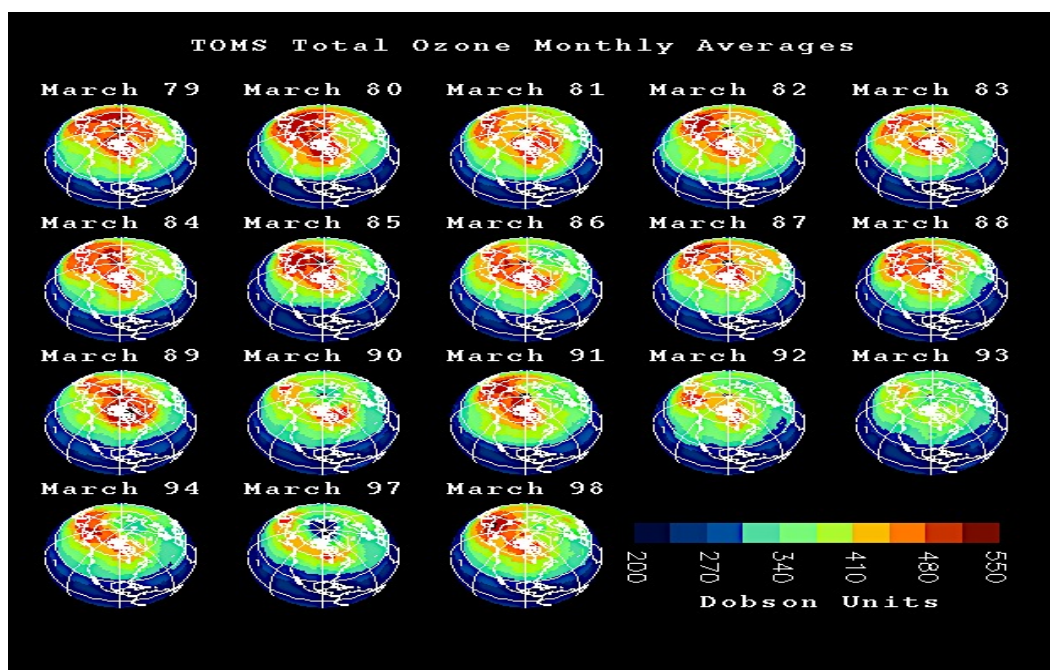


Gráfico de la columna total de ozono sobre Valparaíso (Chile). Extraído de: <http://www.ozono.utfsm.cl/not1.html>

14. EL AGUJERO DE OZONO ÁRTICO

Las características del *agujero de ozono* en el Polo Norte no han sido históricamente tan extremas como en el Polo Sur, lo que se atribuye a que el vórtice ártico es mas débil (temperaturas de 10 a 15 °C más altas) y es menos persistente que el antártico. Los resultados de las observaciones de los satélites espaciales TOMS para el Polo Norte (marzo 1979-1998), se muestran en la siguiente foto:



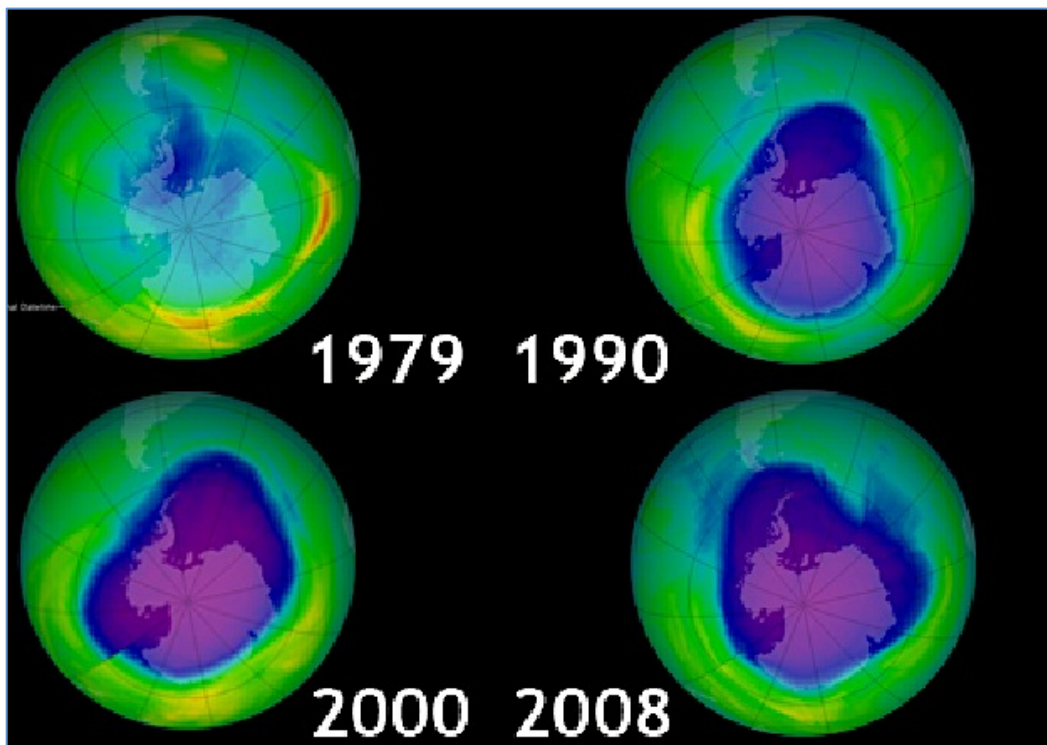
Datos del Nimbus 7 de la NASA.

La disminución de la capa de ozono en el Ártico, ocurre también en primavera como en el caso de la Antártida, pero que en este caso es en marzo-abril y no en septiembre-octubre (primavera antártica).

Sin embargo, la situación ha cambiado en los últimos años, y actualmente es tan preocupante como en el hemisferio sur.

De hecho, en 2011 el 80% de la capa de ozono estratosférica (a 20 km de altura) había desaparecido (la cantidad destruida es comparable a la de algunos *agujeros de ozono* antártico) y su tamaño fue equivalente a cinco veces la superficie de Alemania (la extensión es inferior a la de la Antártida debido a que el vórtice polar ártico es menor).

En la siguiente figura vemos la evolución del agujero de ozono ártico desde 1979 a 2008, donde apreciamos que cada vez es mas profundo y extenso:

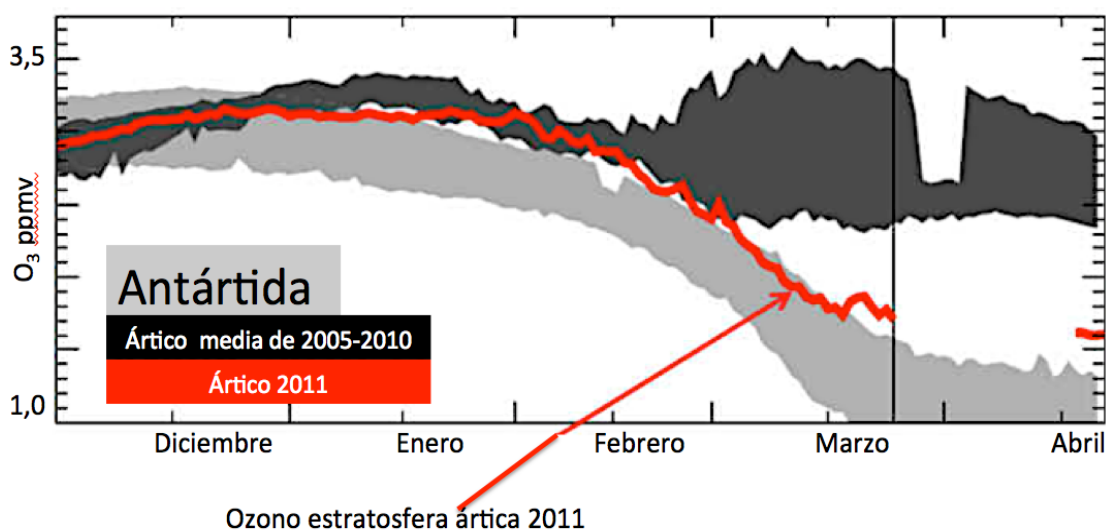
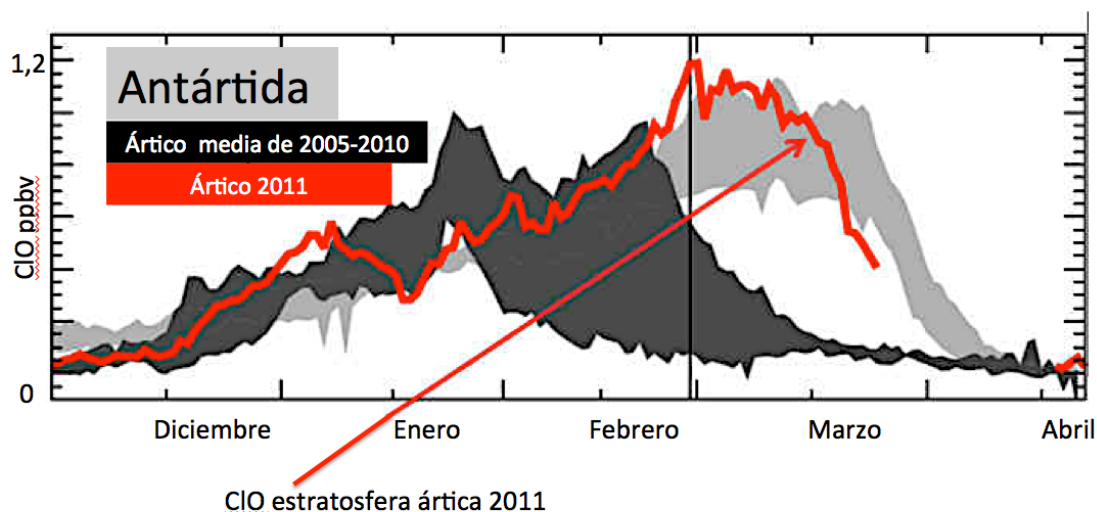


Extraído de: <http://sid.uncu.edu.ar/sid/2012/09/4584/>

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Parece, que esta disminución de la capa de ozono ártica, tiene que ver con inviernos estratosféricos excepcionalmente muy fríos y prolongados.

Lo que si es cierto, es que se han detectado niveles de ClO muy elevados en 2011 en el Ártico, coincidentes con la disminución en la concentración de ozono estratosférico, como vemos en las siguientes figuras (88):



Las figuras anteriores están realizada a partir de datos de varios sensores satelitales, como el SCIAMACHY a bordo del satélite Envisat, y el Ozone Monitoring Instrument OMI en el EOS-Aura.

En ellas, se puede apreciar que la cantidad mensual media de ozono en marzo de 2011 en comparación con el mes de marzo en el período 1979-2010, es mucho menor. La situación de ese año se asemeja mas a los años 1996, 1997 y 1990, donde se observaron similares bajos niveles de ozono en el Polo Norte.

El *agujero de ozono* sobre el Polo Norte (marzo-abril), tiene de media un espesor de alrededor de 250 unidades Dobson (UD). Este espesor de la capa de ozono es mucho mayor de lo que se ha observado en el *agujero de ozono* sobre el Polo Sur en los meses de septiembre-noviembre, como hemos visto anteriormente. Realmente, 250 UD es comparable con el espesor de la capa de ozono en los trópicos.

Es difícil predecir si este *agujero* irá en aumento; los científicos están preocupados por ello y han establecido redes de vigilancia para estudiar su evolución en los próximos años.

15. LOS LOGROS EN LA LUCHA CONTRA LA DESTRUCCIÓN DE LA CAPA DE OZONO

Son ejemplos de cómo la investigación básica, contribuye a inmensos beneficios sociales y de cómo con buena voluntad (si los países se ponen de acuerdo), se pueden solucionar graves problemas de contaminación.

En la tabla siguiente damos un breve relato de cada uno de ellos (89):

1840	Christian Friedrich Schönbein, identifica el ozono como un componente de la baja atmósfera y lo nombra.
1881	W.N. Hartley, identifica el ozono como la sustancia que absorbe la radiación UV del sol, en las longitudes de onda inferiores a 290 nm. Y demostró que también está presente primordialmente en altitudes altas.
1913 a 1932	C. Fabry y M Buisson demuestran que la concentración total de ozono en una columna vertical de la atmósfera puede ser medido y que es igual a 300 unidades dobson (UD).
1924	G.M.B. Dobson crea un programa de mediciones continuas de ozono en Oxford con su nuevo espectrofotómetro.
1930	Sydney Chapman, explica cómo la luz del sol ataca a la molécula de oxígeno en la atmósfera para generar ozono.
1957	Como parte del Año Geofísico Internacional cuatro de las cinco estaciones de investigación en la Antártida empiezan a hacer mediciones regulares de ozono.
1970	La serie de satélites Nimbus empiezan a hacer mediciones ozono.
1970	James Lovelock, usa su detector de captura electrónica para medir los CFC.
1973	Richard Stolarski y Ralph Cicerone descubren las reacciones del ciclo catalítico del cloro estratosférico.
1974	Mario Molina y Sherwood Rowland, descubren la implicación de los CFC en la destrucción del ozono estratosférico.

1976	La National Academy of Sciences, en su informe ratifica las conclusiones de Rowland y Molina.
1976	La FDA y la EPA anuncian una retirada progresiva de los CFC de los aerorosoles.
1976	Eliminación del uso de los CFC11 y CFC12 y prohibición de los CFC en los sprays en Canadá.
1978	Se prohíben en Estados Unidos los CFC en los aerosoles.
1984	Una investigación británica liderada por Joseph Farman detecta una pérdida de ozono sobre la Antártida de un 40% durante la primavera en el hemisferio del sur.
1985	Datos del satélite de la NASA confirman la existencia del <i>agujero</i> en la capa de ozono sobre el antártico.
1986	Creación del Comité de Tendencias del Ozono (12 países). Se calibran datos en todas las estaciones. Se envían al Centro Mundial de Datos del Ozono.
1987	Se firma el Protocolo de Montreal con una reducción mundial del 50% de los CFC.
1988	Un grupo de científicos presenta las conclusiones preliminares de un <i>agujero</i> en la capa de ozono sobre el Ártico.
1988	Los Estados Unidos ratifican el Protocolo de Montreal con un voto unánime.
1989	Convenio de Helsinki. Firmado por 80 países, se acuerda eliminar por fases la producción y consumo de los CFC controlados por el Protocolo de Montreal.
1995	A Sherwood Rowland, Mario Molina, y Paul Crutzen, se les otorga el Premio Nobel de química por su trabajo de la Química Atmosférica del ozono.
1996	Prohibición completa de la producción industrial de CFC.
2009	El 16 de septiembre, se celebra en todo el planeta el Día Internacional para la preservación de la capa de ozono, con el mensaje lanzado por Naciones Unidas: "Participación universal: la protección del ozono unifica al mundo".

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

El principal hito (que fue conseguido gracias al movimiento ecologista) fue la firma del Protocolo de Montreal por los principales países productores de CFC.

A fecha de hoy, podemos decir que el Protocolo de Montreal (tratado internacional diseñado para proteger la capa de ozono) ha cumplido sus objetivos en cuanto a la reducción en la atmósfera de la presencia de las sustancias causantes de la destrucción de ozono, pero desgraciadamente, debido a que el tiempo de permanencia de estos compuestos en la atmósfera es muy largo, sus efectos perdurarán por mucho tiempo, y la recuperación de los niveles de ozono será muy lenta, teniendo que esperar probablemente hasta 2050 para poder alcanzar los niveles anteriores a los años 80. Aunque estas perspectivas son aún más pesimistas para el área antártica, donde habría que esperar hasta 2060-2075 para poder alcanzar esos valores, previendo que durante los próximos veinte años continúen formándose *agujeros de ozono* de similar intensidad a la de los últimos años.



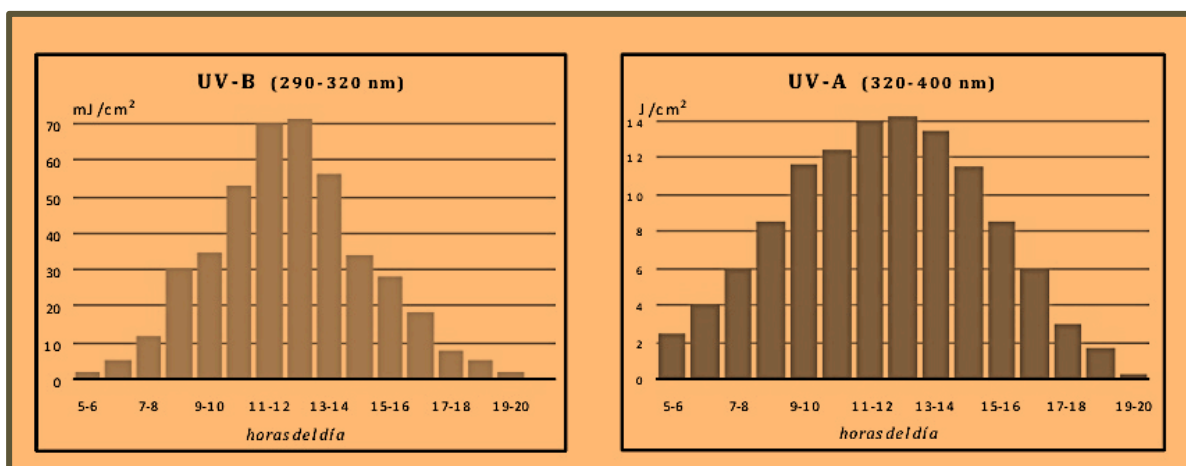
Conmemoración del 25 aniversario de la firma del Protocolo de Montreal en la República Dominicana

16. DAÑO ACTÍNICO

Se denomina daño actínico a las lesiones cutáneas producidas por las radiaciones ultravioletas que llegan a la superficie de la Tierra (UVA y UVB) y que no son absorbidas en su totalidad por la capa de ozono. Una disminución de la capa de ozono, provocaría una mayor incidencia de radiaciones UVA y UVB y posiblemente de UVC que actualmente, es totalmente absorbida por el ozono.

Existen diferencias fotobiológicas entre los tres tipos de radiaciones UV, que determinan el tipo, intensidad y trascendencia del daño actínico.

El daño actínico es directamente proporcional al caudal electromagnético emitido por el Sol y que depende de la hora del día, como vemos en las siguientes gráficas comparativas (90):



Las horas de mayor caudal son las del mediodía para las dos radiaciones UVA y UVB, siendo de menor caudal la UVB (valores en mjulios) frente a la UVA (julios).

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

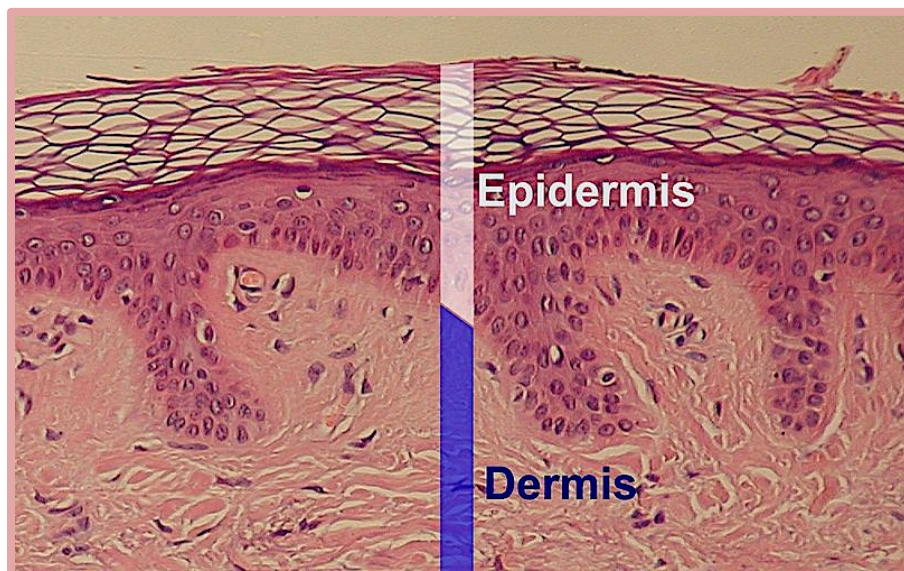
También influye la energía transportada por los fotones de cada radiación electromagnética, que es inversamente proporcional a la longitud de onda (λ), según la ecuación $E=h.c/\lambda$. De esta forma, resulta que:

$$E_{UVB} (290-320 \text{ nm}) > E_{UVAII} (320-340 \text{ nm}) > E_{UVAI} (340-400 \text{ nm})$$

Un tercer factor, es la capacidad de penetración de las radiaciones, que es dependiente de su longitud de onda (λ).

En la piel, la capacidad de penetración es mayor en la UVA con respecto a la UVB. La radiación UVA de mayor λ y menos energética (320-400 nm) penetra hasta la dermis, mientras que la UVB (290-320 nm) se queda en la epidermis.

En la siguiente figura vemos la situación de esas capas:



Extraído de: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Epidermis-delimited.JPG>

Es interesante también, conocer el poder de penetración en otros medios.

Por ejemplo:

	UVB 290-320 nm	UVA 320-400 nm
Ventana de 3 mm	3,5 %	85%
Parabrisas auto	9,8 %	70%

% de transmisión de radiación UV a través del vidrio.

La radiación UVB es de nuevo, menos penetrante en el vidrio y lo mismo sucede en el agua (91,92).

Estos factores, como hemos indicado, influyen en el tipo e intensidad del daño, de la siguiente manera (93):

La radiación UVB produce eritema (quemadura) solar, inmunosupresión, cánceres cutáneos (que se inician en la dermis), dermatosis actínicas en pieles fotosensibles y reacciones fototóxicas y fotoalérgicas.

La radiación UVA produce fotoenvejecimiento cutáneo (heliosis), inmunosupresión, cánceres cutáneos, cataratas, reacciones fototóxicas y fotoalérgicas, dermatosis actínicas en pieles fotosensibles y daño aditivo al producido por la UVB.

El efecto mas leve es el del eritema (quemadura solar), que corrientemente hemos sufrido en los primeros días de baños de sol.

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Los síntomas del eritema solar son variados; se pueden observar a simple vista por sus síntomas cutáneos y sistémicos y microscópicamente por los daños a nivel epidérmico y dérmico.

En la siguiente tabla, mostramos una relación de los síntomas a simple vista:

SÍNTOMAS CUTÁNEOS	SÍNTOMAS SISTÉMICOS
Enrojecimiento de la piel.	Fiebre.
Dolor.	Náuseas.
Edema.	Vómitos.
Vesiculación, formación de ampollas.	Severo dolor de cabeza.
Necrosis, costras.	Postración.
Pigmentación desigual.	Shock (en casos graves).

Y microscópicamente:

A nivel epidérmico	A nivel dérmico
Edema intracelular.	Edema intersticial.
Vacuolización e hinchamiento de los melanocitos.	Hinchamiento de las células endoteliales.
Queratinocitos disqueratósicos.	Edema perivascular.
	Degranulación y pérdida de mastocitos.
	Migración de células de Langerhans.
	Infiltración de neutrófilos.
	Extravasación de eritrocitos.

La respuesta inflamatoria es mucho más intensa en la UVB que en la UVA, debido a que la primera es mas energética que la segunda.

Existe además, un amplio consenso científico, que vincula las radiaciones UV con ciertos tipos de cáncer. Las radiaciones UVA y UVB, pueden desarrollar hasta tres

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

tipos de cáncer: queratosis solar, cáncer cutáneo no melanoma (NMSC) y cáncer melanoma maligno (MM) (94).

La queratosis solar, es un cáncer superficial, no invasivo y generalmente benigno, en forma de lesión indurada (mal delimitada con conductos prominentes y a la presión rezuma un material cremoso), ulcerada (lesión abierta de la piel con pérdida de sustancia) y sobreelevada.

Una lesión de este tipo la podemos ver en la siguiente imagen (95):



Los cánceres cutáneos no melanomas, pueden ser de dos tipos: basocelular (BCC) y espinocelular (SCC). Son intracutáneos y muy raramente producen metástasis.

En las siguientes fotos, mostramos un ejemplo de cada uno de ellos:



Cáncer basocelular



cáncer espinocelular (96)

El carcinoma basocelular es el tipo más común de cáncer de piel y también el más corriente entre todas las formas de cáncer.

Este cáncer surge de las células basales, que se encuentran en la capa más profunda de la epidermis (la capa superior de la piel). Aparece con mayor frecuencia en las partes expuestas del cuerpo: la cara, orejas, cuello, cuero cabelludo, hombros y espalda.

El carcinoma basocelular es de crecimiento lento. Los carcinomas basocelulares aparecen sobre todo en las personas de piel blanca y ojos claros que se

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

broncean con dificultad, o en aquellas que han permanecido expuestas largo tiempo al sol (97).

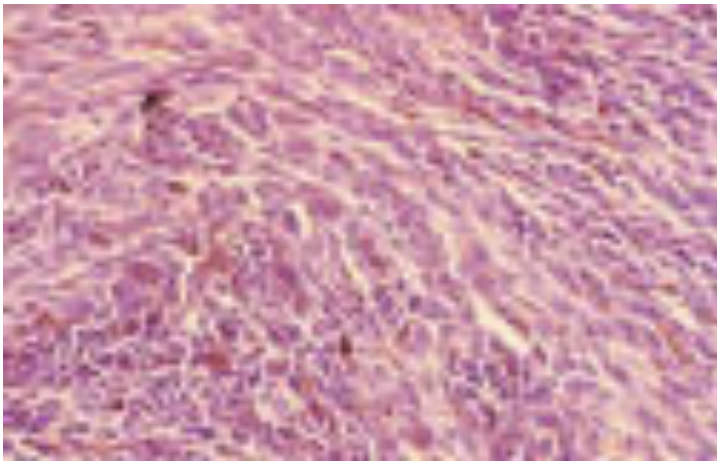
El carcinoma espinocelular es el cáncer de las células escamosas de la piel. Se produce en la capa superior de la epidermis y supone el 20% de todos los cánceres de piel. Es el segundo más frecuente después del carcinoma basocelular. De mejor pronóstico que el melanoma, su tratamiento es curativo si se diagnostica a tiempo y es extirpado. Dejado a su evolución puede acabar desarrollando metástasis, por lo que después de su extracción se deben hacer controles, inicialmente cada 3 meses y después cada 6 meses (98).

El melanoma maligno es un tumor maligno originado en los melanocitos, que son unas células que producen melanina (pigmento que absorbe los rayos ultravioleta). Los melanocitos se localizan en la piel, los pelos, los ojos (melanoma uveal), el sistema nervioso central, las mucosas y el oído. Aunque el tumor es generalmente cutáneo, es altamente invasivo por su capacidad de generar metástasis (99).

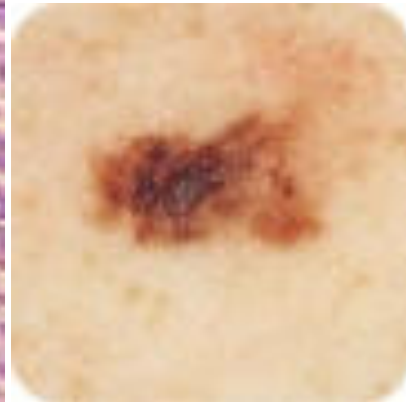
El único tratamiento efectivo es la resección quirúrgica del tumor primario antes de que logre un grosor mayor de 1 mm. El melanoma maligno es un cáncer muy peligroso. La supervivencia del paciente depende en muchos casos de la detección y tratamiento precoces, por lo que es fundamental detectar el melanoma cuanto antes.

En la figura siguiente, vemos un corte de un melanoma maligno cutáneo,

compuesto por células fusiformes (aquellas que tienen forma alargada, de huso, como las células musculares lisas) y su mancha característica en la piel (100):



Corte histológico (101)



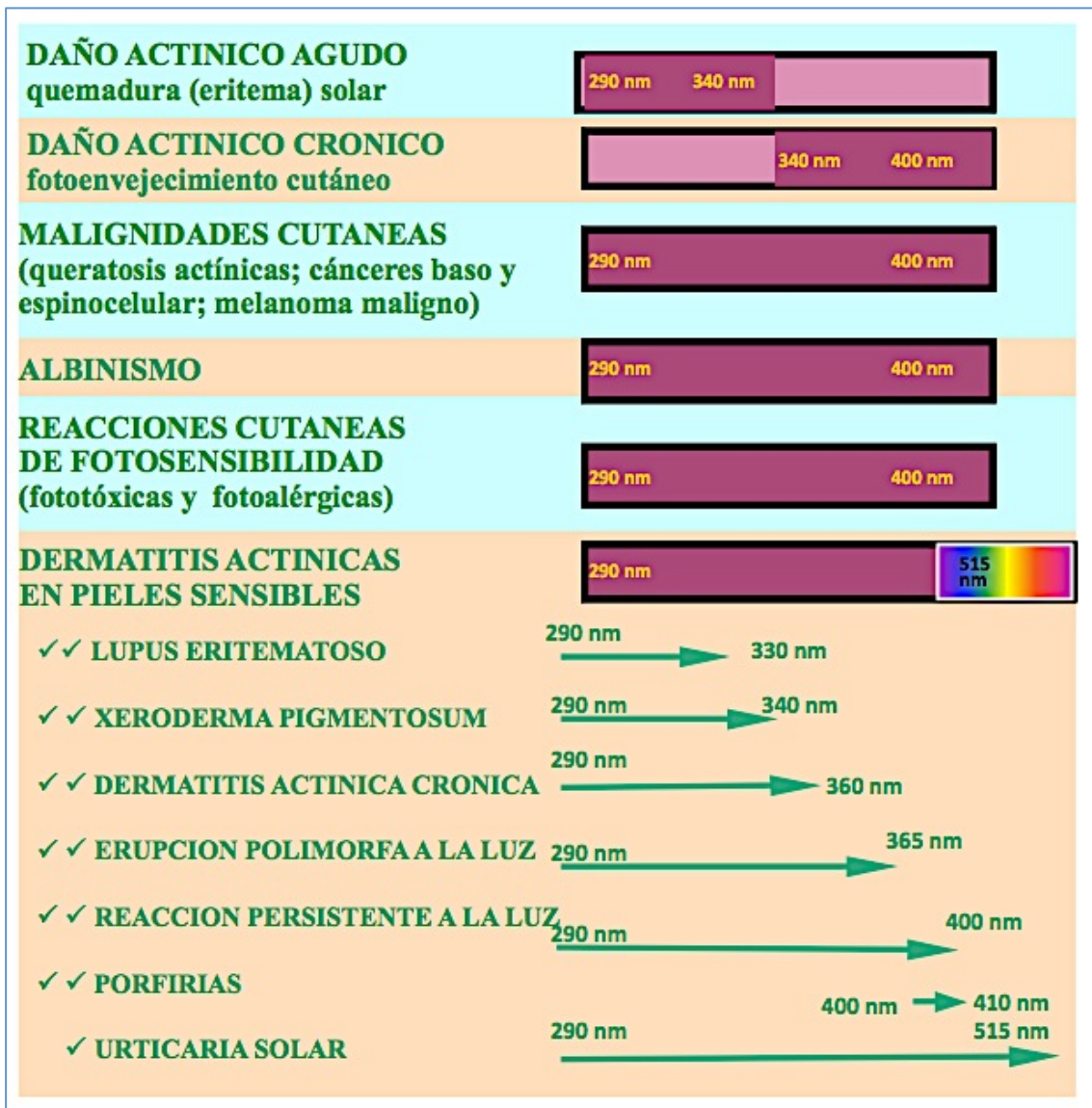
Mancha cutánea característica (102).

■ Protectores solares

Para evitar problemas, es importante utilizar la protección adecuada al tipo de piel y a la intensidad de la radiación UV. De acuerdo al tipo de daño actínico a evitar, la selección del nivel, amplitud y equilibrio de fotoprotección en todo el espectro ultravioleta, es de un gran interés farmacológico clínico.

Las protecciones que tenemos que utilizar, dependen pues de la longitud de onda de la radiación, lo que se puede relacionar en la siguiente figura (daño frente a longitud de onda) (103):

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO



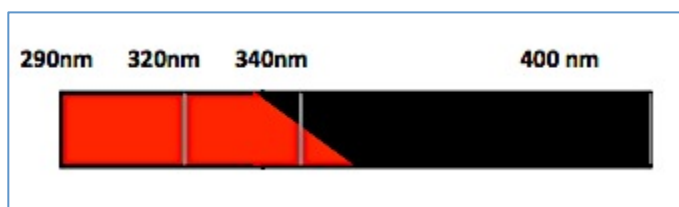
Debido a ello, se distinguen tres tipos de fotoprotectores (protectores solares):

1. Filtros solares de rango estrecho.
2. Filtros solares de amplio espectro.
3. Bloqueadores físicos o pantallas solares.

Los filtros solares de rango estrecho y los de amplio espectro son de naturaleza

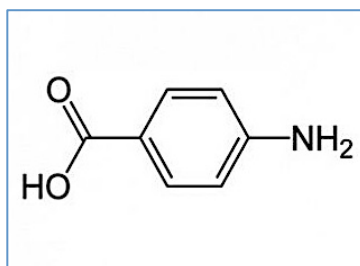
química.

Los **filtros solares de rango estrecho**, son de atenuación UV reducida y cubren el siguiente espectro:

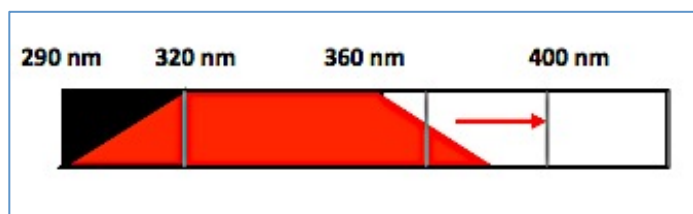


Rojo: son efectivos. Negro: no cubren ese espectro.

El prototipo de ellos es el PABA (ácido para-aminobenzóico) al 5%, cuya molécula es:



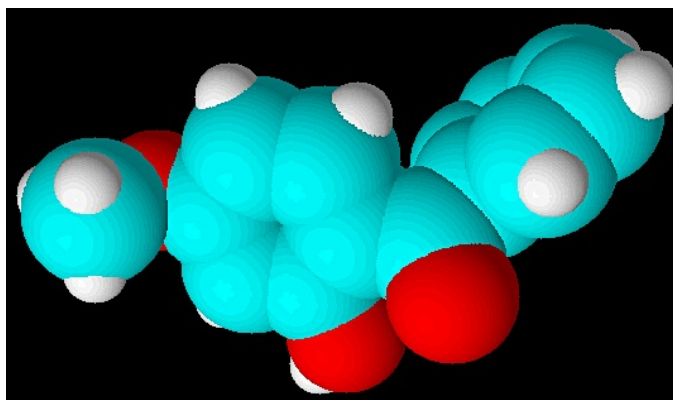
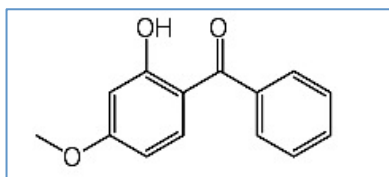
Los **filtros solares de amplio espectro** tienen una atenuación UV mas extendida, como vemos en la figura:



Rojo: son efectivos. Negro: no cubren ese espectro ($\lambda > 400\text{nm}$ es espectro visible).

II. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

El prototipo de estos filtros es la 3-oxibenzona, cuya estructura molecular es:



Los **bloqueadores físicos o pantallas solares** deben de proteger a la piel de toda radiación UVA y UVB (104). Son pigmentos químicos y el prototipo es el denominado petrolato rojo.

Todos ellos han ido evolucionando. Los filtros solares de rango estrecho han progresado mucho y hoy en día, protegen contra la quemadura solar (eritema), UVB (290-320 nm) y parte de la UVA (hasta 340 nm); previenen la inmunosupresión y los cánceres cutáneos por UVB.

Actualmente, se utilizan derivados del PABA (Octyl Dimethyl PABA), de los cinamatos (Octyl Methoxycinnamate), de los salicilatos (Octyl Salicylate) y del alcanfor (4-Methylbezylidene Camphor), además del octocrylene.

Todos ellos son eficaces entre 290 y 340 nm, con un máximo entre 300-320 nm, donde la protección es la mayor. Sin embargo, no todos tiene igual capacidad de absorción de la luz UV, siendo los derivados del PABA los más eficaces en este sentido.

Un paso muy importante en la fotoprotección, fue la introducción de la 3-benzofenona en los años 60, al lograr una mejor y mas amplia eficacia para una serie de fotodermatosis que no quedaban protegidas por los filtros de rango estrecho.

Su derivado, la 3-oxibenzofenona (ver su estructura molecular presentada anteriormente) se introdujo posteriormente para aumentar la eficacia de la 3-benzofenona como filtro de amplio espectro. La importancia de la 3-oxibenzofenona es que protege hasta los 370 nm (los de rango estrecho hasta 340 nm).

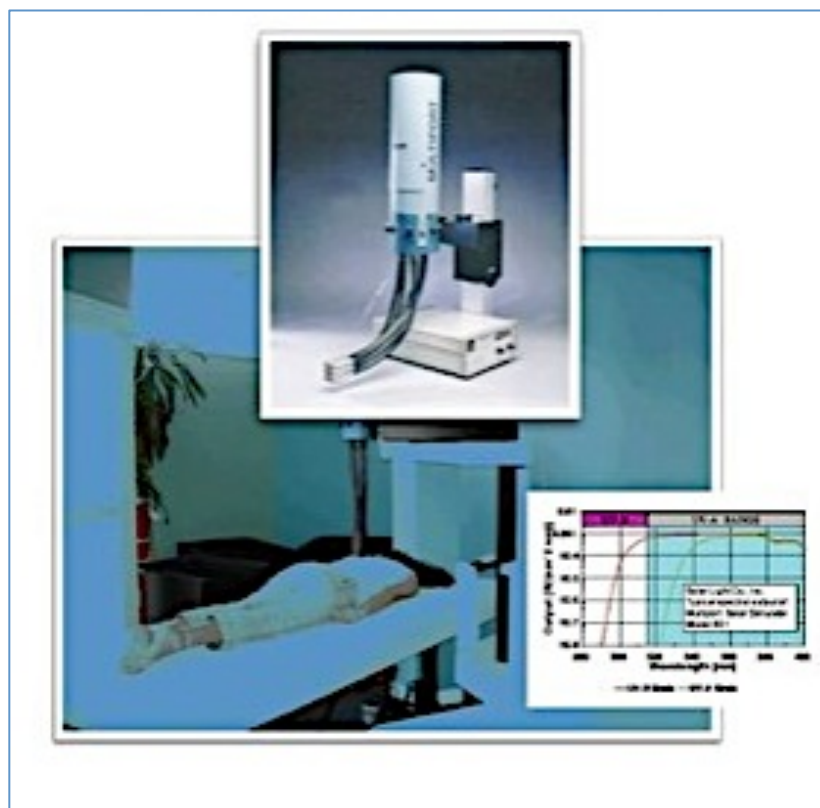
Como en los filtros de rango reducido, en los de amplio espectro también ha habido una evolución, que los hace mas eficaces.

La cuantificación de la fotoprotección para estas dos clases de filtros solares, se realiza mediante el denominado SPF (Sun Protection Factor o FPS; factor de protección solar), que es una relación matemática (cociente) entre la energía necesaria para producir 1 MED en piel protegida y la energía necesaria para producir 1 MED en piel no protegida. El MED (dosis mínima de eritema ó dosis mínima cuando la piel comienza a ponerse roja por radiación solar), es la respuesta inflamatoria cutánea producida por la radiación UV (A y B); es función del tipo de piel, es medible y está estandarizada por la FDA (Food & Drug Administration) y la COLIPA (The European Cosmetic, Toiletry and Perfumery Association).

Los ensayos son *in vivo*, y el factor SPF resulta una magnitud exacta y reproducible, aunque con valores altos (>30) hay una gran incertidumbre en los

resultados.

Se hacen los ensayos con simuladores solares, como el que vemos en la imagen (105):



Otra cosa que hay que tener en cuenta, es que generalmente, el SPF no cuantifica la atenuación de la radiación UVA entre 320-340 nm, es decir la fotoprotección contra el daño actínico crónico (fotoenvejecimiento cutáneo; inmunosupresión; cánceres cutáneos; fotodermatitis en pieles sensibles; reacciones fototóxicas y fotoalérgicas y daño aditivo al producido por UVB).

CONCLUSIONES

El principal contaminante primario para la formación de ozono troposférico es el NO_2 , mientras que para la destrucción del ozono estratosférico lo son los CFC.

Sin embargo, mientras que el NO_2 da lugar a reacciones que directamente producen ozono troposférico, los CFC tienen que destruir ozono a través de su contaminante secundario, el $\text{Cl}^\cdot$.

El NO actúa como moderador de la concentración de ozono troposférico, aunque su efecto es limitado.

Las nieblas fotoquímicas neutralizan químicamente al NO , a la vez que producen mayor concentración de NO_2 , lo que hace que se disparen los niveles de ozono troposférico a nivel local.

Los COV, debido a que producen radicales libres y aldehídos en reacciones fotoquímicas, tienen un papel relevante en el aumento de la concentración troposférica de ozono, ya que son productores de NO_2 .

La contaminación troposférica de ozono no solo es local, también es transfronteriza.

Tanto la formación de ozono troposférico como su destrucción estratosférica, se producen a través de ciclos autoalimentados, lo que significa que una sola molécula de contaminante (NO_2) o átomo activo ($\text{Cl}^\cdot$), son capaces de producir o destruir -según

el caso- centenares o miles de moléculas de ozono. Estos ciclos, necesitan de una catálisis fotoquímica. En el caso de la destrucción de ozono estratosférico, la catálisis tiene que ser en fase heterogénea.

La mayor destrucción de ozono estratosférico se produce en la Antártida, debido a las especiales condiciones meteorológicas de ese continente, sobre todo por la formación de las nubes estratosféricas polares y el vórtice antártico.

La tendencia actual respecto a la capa de ozono de la Antártida es de recuperación en cuanto a grosor, pero se está extendiendo el área del *agujero*.

El modelo antártico no se puede globalizar, debido a las especiales condiciones meteorológicas del continente.

La situación del *agujero de ozono* ártico está empeorando en los últimos años.

Tanto la formación de ozono troposférico, como la destrucción de ozono estratosférico, producen efectos nocivos para la salud.

BIBLIOGRAFÍA

1. www.efinde.com/introduccionalozono.htm.
2. Wells. Structural Inorganic Chemistry. 5ª ed. Oxford. 2012.
3. Cotton y Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. 4ª Ed. Limusa. México. 1986. pág. 593.
4. <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/oxigeno/ozono>.
5. Schriver y Atkins. Inorganic Chemistry. Ed. WH Freeman. 5ª ed. 2009.
6. Huheey. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. 2006.
7. http://www.sedecal.es/files/descargas/Sedecal_descargas_10.pdf.
8. <http://www.tecnozono.com/ozono.htm>.
9. EPA. United States Environmental Protection Agency, Lo que usted necesita saber acerca del ozono y su salud. 2000. <http://www.epa.gov/oar/oaqps>.
10. <http://www3.cec.org/islandora/en/item/986-north-american-mosaic-overview-key-environmental-issues-es.pdf>.
11. <https://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=1216>.
12. Gong H Jr, Wong R, Sarma RJ, Linn WS, Sullivan ED, Shamoo DA, Anderson KR y Prasad SB. Cardiovascular effects of ozone exposure in human volunteers. Am J Respir Crit Care Med. 158 (2), 538-46. 1998.
13. <http://airnow.gov/index.cfm?action=elozono.page1>.
14. <http://sierranortedigital.com/portada/2013/08/09/madrid-a-punto-de-batir-su-record-en-contaminacion-por-ozono>.
15. Ordenanza General de Protección del Medio Ambiente Urbano. Ayuntamiento de Madrid. 24/07/1985.
16. http://www.aragonaire.es/ozone.php?n_action=strategy.
17. <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/10539/capitulo2.pdf;jsessionid=410C4410A41C644B1E5B3907891B5386.tdx2?sequence=4>.
18. <http://www.ozonoterapiamadrid.com/?cat=66>.
19. http://www.cosemarozono.es/pdf/servicios_22.pdf.
20. http://www.ecured.cu/index.php/Monóxido_de_nitrógeno.
21. Housecroft y Sharpe. Química Inorgánica. Ed. Pearson. 2006.
22. Sharpe. Química Inorgánica. ISBN: 9788429175011.

23. Rochow. Química Inorgánica descriptiva. ISBN: 9788429174847.
24. <http://cimafermin.blogspot.com.es/2012/04/otra-moda-oxido-nitrico.html>.
25. <http://nadaruedacorre.wordpress.com/2012/09/18/el-oxido-nitrico>.
26. <http://www.monografias.com/trabajos16/oxido-nitrico/oxido-nitrico.shtml>.
27. <http://www.peaktestosterone.com/es/Arginina.aspx>.
28. <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/druginfo/meds/a699015-es.html>.
29. House. Inorganic Chemistry. 2ª ed. ISBN: 978-0123851109.
30. Miessler y Tarr. Inorganic Chemistry. 3ª ed. 2003.
31. http://www.nl.gob.mx/?P=med_amb_mej_amb_sima_cont.
32. <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd27/atmosfera-am.pdf>.
33. <http://www.troposfera.org/conceptos/contaminantes-quimicos-de-la-atmosfera/compuestos-organicos-volátiles/compuestos-organicos-volátiles-2>.
34. <http://toxtown.nlm.nih.gov/espanol/chemical.php?name=volatile+organic+compounds>.
35. <http://europa.eu.int/comm/environment/air/stationary.htm#3>.
36. <http://www.cienciaybiologia.com/medio-ambiente/atmosfera/compuestos-organicos-volátiles.htm>.
37. Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 33, 23-88. 1999.
38. Seinfeld JH y Pandis SN. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2ª ed. John Wiley&Sons. 2006.
39. Trainer M y col. Models and observations of the impact of natural hydrocarbons on rural ozone. *Nature* 329, 705-707. 1987.
40. <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/10CAtm1/330Smog.htm>.
41. Haagen-Smit AJ. Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. *Ind. Eng. Chem.* 44 (6), 1342-1346. 1952.
42. F. G. Rico Méndez, R. López Castañares y E. J. Figueroa. Daños a la salud por contaminación atmosférica. Universidad Autónoma de México. México. 2003.
43. <http://ctmalagunas.blogspot.com.es/2012/10/la-inversion-termica.html>.
44. http://www.mambiente.munimadrid.es/opencms/opencms/calair/ContaAtmosferica/inversion_termica.html.

45. WPL Carter, D Luo y IL Malkina. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment. 2000.
46. Chameides WL, Lindsay RW, Richardson J y Kiang CS. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science*. 241, 4872, 1473-1475. 1988.
47. Chameides WL y col. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 97, D5, 6037-6055. 1992.
48. Carter WPL, Winer AM y Pitts JN. Effect of peroxyacetyl nitrate on the initiation of photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.* 15 (7), 831-834. 1981.
49. Grosjean D. Aldehydes, carboxylic acids and inorganic nitrate during NSMCS. *Atmospheric Environment*. 22 (8), 1637-1648. 1988.
50. ww.uhu.es/juan.domingo/descargas/Contaminacion_Atm_tmaIQ_b.pdf.
51. Wilson WE y Levy A. A Study of Sulfur Dioxide in Photochemical Smog I. Effect of SO₂ and Water Vapor Concentration in the 1-Butene/NO_x/SO₂ System. *Journal of the Air Pollution Control Association*. 20 (6), 385-390. 1970.
52. Baird C. Química ambiental. Reverté. Barcelona. 2001.
53. <http://equipo5begpti.blogspot.com.es/2008/11/10-veces-ms-activo-que-el-cfc-11-de.html>.
54. www.pnuma.org/ozono/curso/pdf/m1.pdf.
55. Malicet J, Daumont D, Charbonnier J, Parisse C, Chakir A y Brion J. Ozone UV Spectroscopy. II. Absorption Cross-Sections and Temperature Dependence. *Journal of Atmospheric Chemistry* 21, 263-273. 1995.
56. Inn ECY y Tanaka Y. Ozone Absorption Coefficients in the Visible and Ultraviolet Regions. *Ozone Chemistry and Technology*. Cap. 37. 263-268. American Chemical Society. 1959.
57. <http://www.geo.fmi.fi/AERON/GOMOS-CALVAL/ozone.png>.
58. Natural Environment Research Council British Antarctic Survey.
59. Dobson GMB y Harrison DN. Measurements of the amount of Ozone in the geophysical conditions Earth's Atmosphere and its relation to other geophysical conditions. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 110. 1926.
60. <http://www.marambio.aq/basebelgranoii.html>.

61. Tai, H, Wilson JW, D y Maiden L. Atmospheric Ionizing Radiation (AIR) ER-2. Preflight Analysis National Aeronautics and Space Administration. Angley Research. Center. Hmpton, Virginia. 23681-2199. 1998.
62. <http://www.cpi.com/projects/omps.html>.
63. Chapman S. A Theory of Upper-Atmospheric Ozone, Memoirs of the Royal Meteorological Society. 3, 103-125. 1930.
64. Farman JC, Gardiner BG y Shanklin JD. Nature 315, 207-210. 1985.
65. Solomon S, Garcia RR, Rowland S y Wuebbles DJ. On the depletion of Antarctic ozone. Nature 321, 755-758. 1986.
66. Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion. Nature 347, 347-354. 1990.
67. Schoeberl MR, Krueger AJ y Newman PA. The morphology of Antarctic total ozone as seen by TOMS, Geophys. Res. Lett. 13, 12, 1217-1220. 1986.
68. Stolarsky RS, Krueger AJ, Schoeberl MR, McPeters RD, Newman PA y Alpert JC. Nimbus-7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease. Nature. 322, 808-810. 1986.
69. <http://rammb.cira.colostate.edu/projects/npp>.
70. Fabian P, Borders R y Gömer G. The Vertical Distribution of Halocarbons in the Stratosphere, Atmospheric Ozone. Publicación del Simposio Cuatrienal del Ozono. Sept. 1984.
71. Fabian P, Borders R y Penkett SA. Halocarbons in the Stratosphere. Nature, 24, 733-735. 1981.
72. Reiter ER. Stratospheric-Tropospheric Exchange Processes. Reviews of Geophysics and Space Physics. 13, 4, 459-474. 1975.
73. Molina MJ. Polar ozone depletion (Nobel Lecture). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 1778-1785. 1996.
74. <http://www.ambiental.net/noticias/CambioClimaticoRowlandEntrevista.htm>.
75. Orce LV. Ciencia Hoy. 2, 9, 41-49. 1990.
76. Molina MJ y Rowland FS. Stratospheric sink for chlorfluoromethanes-chlorine atomic catalysed destruction of ozone. Nature. 249, 810-812. 1974.
77. Molina LT y Molina MJ. J. Phys. Chem. 91, 433. 1987.

78. Rowland FS y Molina MJ. Clorofluoromethanes in the Environment, Reviews of Geophysics and Space Physics. 13, 1, 1-35. 1975.
79. Archivos curriculares de la naturaleza. 2004:
<http://www.nalejandria.com/archivoscurriculares/ciencias/nota-002.htm>.
80. Farman jC, Gardiner BG y Shankin DJ. Large losses of total ozone in Antarctica reveals seasonally ClOx/NOx interaction. Nature. 315, 207. 1985.
81. Hamill P, Toon OB y Turco RB. Characteristics of polar stratospheric clouds during the formation of the Antarctic ozone hole. Geophys. Res. Lett. 13, 12, 1288-1291. 1986.
82. Vömel E, Hofmann DJ, Oltmans SJ y Harries JM. Evidence of mid-winter chemical ozone destruction over Antarctica. Geophys. Res. Lett. 22, 17, 2381. 1995.
83. Talamoni GR. El "agujero de ozono" antártico. 2004:
<http://www.ambienteecologico.com/revist26/ozono26.htm>.
84. Revista del aficionado a la meteorología, 9, marzo 2003. <http://www.meteored.com>.
85. Fuerza Aérea Argentina. Comando de Regiones Aéreas. Servicio Meteorológico Nacional. Agujero de ozono antártico 2003. Boletín nº1.
86. <http://ceiba.cc.ntu.edu.tw>.
87. E. Ferreira. <http://mitosyfraudes.8k.com/Ozo/desinforNASA.html>.
88. <http://www.theozonehole.com/arcticozone.htm>.
89. <http://www7.nationalacademies.org/spanishbeyonddiscovery/El%20fenómeno%20de%20la%20reducción%20del%20ozono.html>.
90. Shercliff JA. The Theory of Electromagnetic Flow-Measurement. Cambridge Science Classics. 1962.
91. [http://enciclopedia_universal.esacademic.com/159333/radiación_ultravioleta_\(UV\)](http://enciclopedia_universal.esacademic.com/159333/radiación_ultravioleta_(UV)).
92. Treffel P y Gabard B. Skin penetration and sun protection factor of ultra-violet filters from two vehicles. Pharmaceutical research. 13 (5), 770. 1996.
93. <http://www.cancer.org/espanol/cancer/cancerdepiel-celulasbasalesycelulasescamosas/recursosadicionales/fragmentado/prevencion-y-deteccion-temprana-del-cancer-de-piel-what-is-u-v-radiation>.
94. <http://www.dmedicina.com/enfermedades/cancer/cancer-piel>.
95. Oramas DK y Cruzata L. Queratosis actínica. Presentación de un caso. Revista Cubana de Medicina General Integral. 24, 3. 2008.

96. <http://www.encyclopediasalud.com/categorias/oncologia-y-cancer/articulos/carcinoma-espinocelular>.
97. Kopke LFF y Schimidt SM. Carcinoma basocelular. An. bras. Dermatol. 77 (3), 249-285. 2002.
98. Corbalán-Vélez R, Ruiz-Maciá JA, Brufau C y Carapeto FJ. Carcinoma espinocelular cutáneo y papilomavirus (VPH). Actas Dermo-Sifiliográficas. 98 (9), 583-593. 2007.
99. <http://www.fmed.uba.ar/depto/patologia/melanoma.pdf>.
100. <http://www.dermatologia.cat/es/melanomamaligne.html>.
101. <http://www.oftalmo.com/sco/revista-10/f21-01.jpg>.
102. <http://www.iss.it/sitp/sole/imgs/melanoma2.jpg>.
103. Cosme de los Santos Carvallido. Farmacia clínica del daño actínico. Evolución conceptual en la prevención y tratamiento de las fotodermatosis. Presente y futuro. An. R. Acad. Farm. 69 (1), 75-102. 2003.
104. Naylor MF y col. High Sun Protection Factor Sunscreens in the Suppression of Actinic Neoplasia. Arch Dermatol. 1 31(2),170-175. 1995.
105. www.solar.com.





GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE EDUCACIÓN, CULTURA
Y DEPORTE

