

L'ozó estratosfèric

Miquel Esteban

Departament de Química Analítica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, miquel@zeus.qui.ub.es

El tema de l'ozó estratosfèric i la disminució de la seva concentració ha transcendit l'àmbit purament acadèmic per a convertir-se en notícia d'interès general. Això és especialment notori en les èpoques en que es desenvolupa el denominat forat de la capa d'ozó. Aquest problema posa clarament en evidència el concepte de globalitat i el caràcter transfronterer de la contaminació atmosfèrica: un desequilibri del medi natural global pot produir-se com a conseqüència d'activitats antropogèniques molt allunyades de la zona on es manifesta el problema, i molts anys després de les primeres emissions d'origen antropogènic. En aquest treball s'exposen els principals processos de formació i destrucció de l'ozó a l'estratosfera, amb especial atenció a la influència dels compostos generats per l'acció de l'home.

Discussion of the depletion of stratospheric ozone has reached beyond academic circles, and has become a subject of general interest, in particular the seasonal depletion over Antarctica. The ozone problem underlines the meaning of the term global, and demonstrates that there are no borders for atmospheric contamination; the effects of human activity are felt at great temporal and spatial distances from the focus.

The main reactions leading to the formation and the destruction of ozone are reviewed, and special attention is paid to the influence of the compounds generated by human activity.

En una de les frases inicials de llibre més sorprenents de la literatura científica, R. P. Wayne afirma que el planeta Terra posseeix una atmosfera que durant milions d'anys no sembla haver estat sotmesa a les lleis de la química i de la física¹. Aquesta *desobediència* l'ha portat a tenir una atmosfera amb una composició molt diferent a les dels altres planetes del sistema solar (taula 1).

TAULA 1. Composició de l'atmosfera dels planetes (en tants per u). (S'inclou el Sol i Tità, satèl·lit de Saturn) Taula adaptada de: R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2^a ed., Oxford Univ. Press, Oxford, 1996. (Taula 1.1 p. 2)

Planeta	H ₂	He	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O	CH ₄	Ar
Sol	0,89	0,11				1 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻⁴	7 · 10 ⁻⁵
Venus	1 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵	0,965	0,035	2 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁷	7 · 10 ⁻⁵
La Terra	5,3 · 10 ⁻⁷	5,2 · 10 ⁻⁶	3,35 · 10 ⁻⁴	0,781	0,209	0-0,4	1,7 · 10 ⁻⁶	9,3 · 10 ⁻¹
Mart			0,953	0,027	1,3 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻⁴		1,6 · 10 ⁻²
Júpiter	0,89	0,11				5 · 10 ⁻⁶	2,4 · 10 ⁻³	
Saturn	0,94	0,06				5 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻³	
Tità	2 · 10 ⁻³			0,82			3 · 10 ⁻²	0,12
Urà	0,89	0,11					2 · 10 ⁻³	
Neptú	0,89	0,11					9 · 10 ⁻⁴	

Una anàlisi ràpida de la composició de les atmosferes dels diferents planetes permet destacar clarament en l'atmosfera terrestre: a) l'elevada concentració d'una espècie oxidant

com l'oxigen molecular, O₂; b) la molt baixa concentració d'una espècie reductora com l'hidrogen. Aquesta composició actual de la fase gasosa que envolta el nostre planeta és molt diferent de la seva composició inicial, molt més propera a la composició de la resta de planetes. El canvi de composició, des d'una atmosfera inicialment reductora fins a

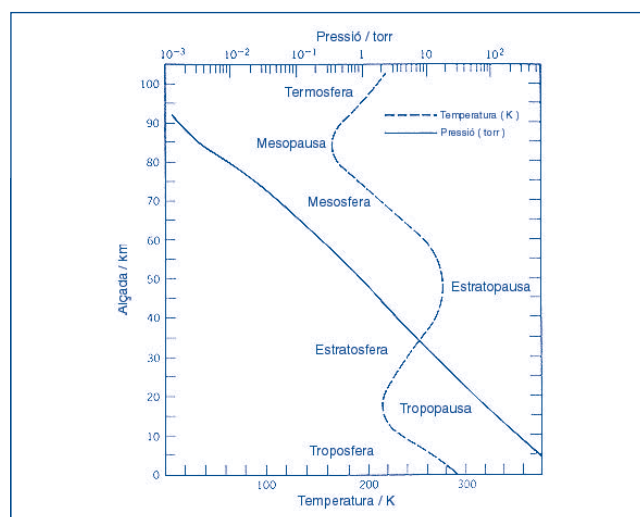


FIGURA 1. Estructura de l'atmosfera. Variació de la temperatura i de la pressió amb l'altitud. (Adaptat de: B.J. FINLAYSON-PITTS i J.N. PITTS JR., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley and Sons, New York, 1986.)

una atmosfera oxidant, ha estat el resultat de les interaccions dels gasos primigenis amb la biosfera, encara que també hi ha hagut interaccions de natura exclusivament inorgànica amb la litosfera i la hidrosfera. Aquestes interaccions, si són mantingudes al llarg de l'escala de temps

geològica, arriben a produir efectes dràstics, com els indicats a la taula 1.

Si atenem al signe del gradient de la temperatura respecte a l'altitud, l'atmosfera terrestre té una estructura en capes molt ben definida, com mostra la fig. 1. La *troposfera*, la part de l'atmosfera que està en contacte amb la superfície terrestre, té un contingut molt elevat en O₂ (ca. 21%).

L'*estratosfera*, la part de l'atmosfera que va des dels 15 als

50 km d'altitud, es caracteritza, des del punt de vista químic, per tenir una concentració d'ozó (O₃) relativament elevada, comparada amb la que s'observa a la troposfera. La presència d'ozó a l'estratosfera és una conseqüència de l'elevat contingut en oxigen de tota l'atmosfera terrestre, i la seva formació ha estat fruit de les interaccions abans esmentades, que han convertit una atmosfera inicialment reductora en una atmosfera oxidant. La concentració d'ozó estratosfèric no és uniforme, i presenta variacions en l'espai (latitud i altitud) i en el temps (dia/nit, estacions, cicle solar) molt importants. De forma general, la concentració varia amb l'altitud, de manera que primer augmenta, fins als 20-30 km, i després disminueix. La seva concentració màxima és de l'ordre de 8-10 ppm (parts per milió en volum), que correspon a unes 8 · 10⁸ molècules/m³. A causa d'aquesta distribució, que fa que la major part de l'ozó quedi confinat en una zona ben definida d'uns pocs km, hi ha la tendència a parlar de la capa d'ozó. Cal imaginar-la, però, com una capa molt tènue i delicada, ja que si es comprimeix la totalitat de les molècules d'ozó estratosfèric a una pressió de 1 atm i a 0 °C, el seu gruix seria d'uns 3 mm.

Doncs bé, aquesta prima mantellina, més que capa, té un paper fonamental en la química de l'atmosfera i en les vides de tots els éssers vius.

Com veurem amb més detall posteriorment, les interaccions de l'ozó amb la radiació solar fan que a la superfície terrestre no hi arribi pràcticament radiació solar de longitud d'ona (λ) inferior a 300 nm (fig. 2), i això té un paper cabdal per a la vida dels organismes vius.

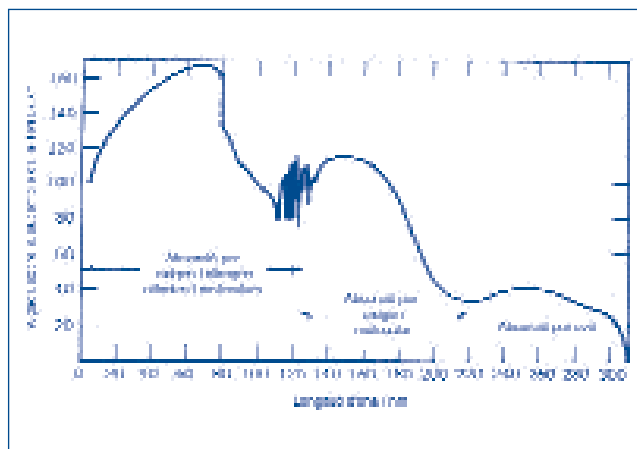


FIGURA 2. Regions d'absorció de la radiació solar a l'atmosfera.

L'estudi del dany causat sobre el DNA per radiacions de diferents longituds d'ona mostra que la radiació de 280 nm provoca 10⁵ vegades més dany que la de 320 nm. Per tant, els fotons altament energètics corresponents a la radiació ultraviolada (UV) poden excitar electrons i trencar enllaços de molècules crucials en processos bioquímics, modificar-ne estructures i alterar-ne propietats.

Qualsevol reducció en la concentració de l'ozó a l'estratosfera augmentarà l'exposició a la radiació UV, amb el risc que això comporta. En aquest sentit, i entrant ja en el domini de les previsions i expectatives de futur, es veu amb preocupació l'augment possible de la incidència de càncers de pell com a conseqüència de la disminució de la concentració d'ozó estratosfèric. Si fugim d'una visió antropocèntrica de la natura, el creixement de les plantes i del fitoplàncton també ve molt limitat per l'excés de radiació UV. Com aquests organismes tenen un paper clau en el balanç del diòxid de carboni a l'atmosfera, qualsevol alteració de la concentració de la capa d'ozó pot afectar també al balanç tèrmic global i incidir sobre un dels problemes més greus que té plantejada la humanitat, el del canvi climàtic.

L'ozó estratosfèric en el seu estat estacionari natural

Són diverses les reaccions responsables que la concentració d'ozó assoleixi l'estat estacionari a l'estratosfera. La capa d'ozó es desenvolupà així que l'atmosfera terrestre es feu rica en oxigen pel desenvolupament progressiu de les plantes verdes. L'ozó es forma quan les molècules d'oxigen absorbeixen radiació solar corresponent a la regió ultraviolada, seguint l'esquema²:



2. S. Chapman, *Mem. Roy Meteorol. Soc.*, 3, 1930, p.103.

És evident que la conversió d'oxigen a ozó requereix un aportament energètic, i que l'ozó no és una espècie tan estable com l'oxigen. A causa d'això, l'ozó també és destruït per la radiació solar (fotòlisi), i dona lloc de nou a l'oxigen molecular:



Aquest conjunt de reaccions ja va ser proposat als anys 1929 i 1930, i constitueix el denominat cicle de Chapman, en homenatge a Sydney Chapman, el científic que les proposà.

Les equacions (1) i (3) tenen un paper cabdal en la preservació de la vida a la Terra. Conjuntament amb l'absorció de radiació per part del nitrogen atòmic i molecular, i per part de l'oxigen atòmic, les reaccions (1) i (3) són responsables que a la superfície de la Terra no hi arribi pràcticament radiació solar de $\lambda < 300 \text{ nm}$ (fig. 2).

En fer els càlculs de la concentració d'ozó a l'estat estacionari, a través de les equacions cinètiques de formació (equacions 1 i 2) i de destrucció (equacions 3 i 4) de l'ozó, es pot demostrar que, àdhuc en la capa d'ozó, el nombre de molècules d' O_3 és molt inferior al nombre de molècules d' O_2 , però molt superior al que correspondria a l'equilibri, de forma que la raó $[\text{O}_2]/[\text{O}_3]$ a l'estat estacionari excedeix al valor de l'equilibri en molts ordres de magnitud.

En qualsevol punt de l'atmosfera, la concentració d'ozó és subjecta a les variacions del flux de radiació solar, les quals segueixen una periodicitat, força regular, diària i estacional. Per altra banda, el valor mitjà en el temps del flux solar depèn només de l'altitud, essent menor a altures més baixes com a conseqüència de l'absorció dels raigs solars. Càlculs extensius dels perfils de concentració de O_3 a diferents altures mostren que, encara que les formes de les corbes calculades són molt similars a les dels valors reals (experimentals), els valors calculats i els reals són molt diferents. De fet, s'ha vist que les reaccions incloses en el cicle de Chapman només expliquen la destrucció d'un 20% de l'ozó. Ja que la producció d'ozó només depèn del flux de radiació UV, aquesta discrepància indica l'existència d'algun altre mecanisme de destrucció, a més de l'indicat a les equacions (3) i (4).

Destrucció catalitzada de l'ozó estratosfèric

Encara que l'ozó és inherentment inestable, la seva descomposició és lenta, com lentes són moltes altres reaccions moleculars en fase gasosa a l'estratosfera. No obstant, es poden plantejar altres reaccions de destrucció catalitzada per compostos o àtoms que tenen una gran tendència per l'oxigen. En aquestes reaccions catalitzades, l'ozó es converteix en oxigen molecular per reacció amb una espècie X que es transforma en un compost XO que després reacciona amb un àtom d'oxigen per tornar a donar X:



que considerades conjuntament donen:



En els anys cinquanta, Bates i Nicolet proposaren com a parelles X/XO les constituïdes per H/HO i HO/HO₂, éssent HO i HO₂ els radicals hidroxil i hidroperoxil, respectivament³. La importància d'aquests cicles és motiu d'una certa discussió. Durant molt temps es cregué que aquests cicles expliquen, en general, la destrucció d'un 15 % de l'ozó produït. No obstant, investigacions més recents han demostrat que el radical OH té un paper molt important. Es creu que a l'estratosfera baixa (16 a 20 km) aquest radical és el responsable de la destrucció d'un 50 % de l'ozó.

A la troposfera, la formació del radical hidroxil és ben coneguda, i segueix la seqüència:



A la reacció 8, només un 2 % dels oxígens molecular i atòmic estan en un estat excitat, però aquesta petita quantitat d'oxigen atòmic excitat és suficient, mitjançant la reacció amb aigua, per a formar el radical OH.

A l'estratosfera, el radical hidroxil es forma de manera similar: els àtoms d'oxigen excitats reaccionen amb una font d'hidrogen com són l'aigua i el metà (CH₄). Ja que ambdós són components de l'atmosfera natural, el cicle basat en el radical OH constitueix un mecanisme natural d'eliminació d'ozó.

3. D.R. Bates i M. Nicolet, *J. Geophys. Res.*, 55 (1950), p.301.

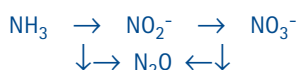
L'augment dels òxids de nitrogen i la destrucció catalitzada de l'ozó estratosfèric

A les regions tropicals, durant les tempestes que es produeixen a altituds elevades (10 km), els llampecs fan reaccionar el nitrogen amb l'oxigen per a donar l'òxid nítric (monòxid de nitrogen, NO). A més, la meteorologia en aquestes zones provoca forts corrents ascendants que transporten el NO cap a les capes altes de l'atmosfera.

Per altra banda, en els sòls hi ha bacteris que redueixen els nitrats (desnitrificació) o oxiden l'amoniac (nitrificació). En ambdós casos (fig. 3), l'òxid nítric (monòxid de nitrogen, N₂O) té un paper clau. Aquest gas no tòxic és molt estable i no reacciona amb cap dels reactius típics de la troposfera. A més, no pateix fotòlisi per part dels fotons disponibles en aquesta regió, els de $\lambda > 290$ nm. Com a conseqüència de tot això, el N₂O té una vida mitjana molt llarga (anys) que li permet escampar-se per tota la troposfera i arribar, fins i tot, a l'estratosfera.

FIGURA 3. Esquemes de nitrificació i desnitrificació.

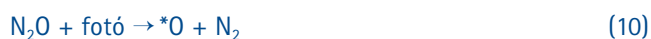
Esquema de la nitrificació:



Esquema de la desnitrificació



A l'estratosfera els fotons que hi arriben són molt més energètics que els que arriben a la troposfera, i poden fotodissociar la molècula d'N₂O:



Un petit percentatge, 10 % o menys, de N₂O reacciona amb els àtoms d'oxigen excitats (*O) formats (reacció 10), i poden produir el NO:

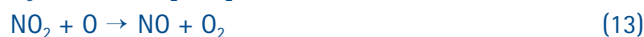


que és molt més reactiu que el N₂O.

L'augment progressiu del N₂O a l'atmosfera i la seva capacitat absorbent de radiació a l'estratosfera ha provocat un

gran interès en el coneixement dels seus fluxos en els principals ecosistemes, entre els que destaca la hidrosfera. Desgraciadament, el coneixement actual del cicle oceànic del N₂O és molt pobre, i el del NO pràcticament nul⁴.

Com a conseqüència de tots els fenòmens abans esmentats, a l'estratosfera es troba, per causes naturals i sense intervenció humana, l'òxid de nitrogen (NO) altament reactiu. Als anys setanta, Paul Crutzen (que juntament amb Mario Molina i F. Sherwood Rowland rebé al 1995 el Premi Nobel de Química pels seus estudis sobre l'ozó estratosfèric) proposà un altre cicle catalitzat de destrucció de l'ozó basat en la parella X/XO constituïda per NO/NO₂:⁵



que juntes donen:



Aquest cicle, denominat cicle de Crutzen, és cabdal en la interpretació del cicle global de l'ozó estratosfèric ja que, en termes generals, se li atribueix un pes del 60 % en l'eliminació de l'ozó estratosfèric.

Hem vist que ambdós tipus d'òxid, NO₂ i NO, es formen per processos naturals. Però, l'home pot contribuir-hi, i de fet hi contribueix, de forma molt important a la producció d'aquests gasos, de manera que l'extensió d'aquests processos s'allunya del que en podríem dir procés natural.

El NO₂ té dues fonts principals: les combustions i els sòls agrícoles. Totes les combustions, a causa de les temperatures elevades que assoleixen, generen en major o menor extensió NO₂ i NO, així com una mica de N₂O. En el cas dels motors de combustió interna dels vehicles, el desenvolupament tècnic ha permès millorar els processos de combustió per a fer-los més nets i eficients i, amb l'ajut de catalitzadors, reduir les emissions de gasos potencialment nocius per a la troposfera. Ara bé, com sol succeir en processos d'elevada complexitat, les accions que milloren un aspecte del procés n'empitjoren d'altres. Així, alguns investigadors han demostrat que les reduccions d'emissions de NO₂ i NO han estat fetes al preu d'augmentar les de N₂O.

4. J. E. Rogers i W.B. Whitman, "Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases. Methane, Nitrogen oxides and Halomethanes" *American Society for Microbiology* Washington, 1991.

5. P. J. Crutzen, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.* 96 (1970), p.320.

L'altra font de N_2O és la nitrificació i desnitrificació dels sòls agrícoles. Com a conseqüència de l'agricultura intensiva, l'ús d'adobs nitrogenats ha augmentat extraordinàriament, així com també ho han fet les emissions de N_2O . El 1994 la concentració mitjana de N_2O era de 300 ppb (parts per mil milions en volum), i s'estima que augmenta anualment un 0,25 %, de manera que podria arribar a 400–450 ppb l'any 2040.

Una tercera font d'origen clarament antropogènic és la introducció directa d'òxids de nitrogen (NO_2 i NO , indicats de forma global com NO_x) a l'estratosfera com a conseqüència de l'aviació. Aquest problema fou motiu de grans discussions a principis dels anys setanta quan es posaren en marxa programes de desenvolupament de l'aviació civil supersònica a grans altituds. S'arribà a parlar d'una flota de 200 avions volant una mitjana de 10 hores diàries. Aquesta activitat comportaria la injecció directa a l'estratosfera de grans quantitats de NO_x . L'increment dels preus dels combustibles fòssils a partir dels anys setanta, conjuntament amb la previsió de futurs problemes mediambientals, posats de manifest pels intensos estudis en química atmosfèrica realitzats en aquella època, s'encarregaren de desactivar aquests projectes. Així, el 1990 les emissions totals de NO_x de l'aviació s'estimaren en $2,81 \cdot 10^9$ tones, de les quals només $0,123 \cdot 10^9$ tones foren degudes a naus supersòniques. Aquests NO_x foren injectats fonamentalment entre els 15 i 18 km d'altitud ($0,063 \cdot 10^9$ tones), mentre que les naus subsòniques emeteren les seves $2,689 \cdot 10^9$ tones pràcticament a altituds menors de 12 km.¹

L'aparició dels clorofluorocarburs i la destrucció catalitzada de l'ozó estratosfèric

Altres productes que influeixen sobre l'ozó estratosfèric són els clorofluorocarburs (CFC), que són derivats clorats i fluorats del metà o altres hidrocarburs senzills. Els CFC es van desenvolupar al 1930 en els laboratoris de recerca de la General Motors com a refrigerants no tòxics i ininflamables, substituïts del SO_2 i del NH_3 emprats en aquell temps. També se'ls sol denominar pel nom de freons, encara que aquest és el nom comercial registrat per DuPont Company.

Els CFC són uns compostos realment extraordinaris per a moltes aplicacions industrials i domèstiques. Són química-

ment inerts i molt estables, bons dissolvents i amb notables propietats termodinàmiques. S'han emprat com a propel·lents d'aerosols (en perfumeria, en articles de neteja, en pintures, en productes d'horticultura...), com a agents inflables d'escumes flexibles i rígides (en la indústria de l'automòbil, embalatge, aïllament...), així com en la refrigeració i el condicionament d'aire.

Els CFC es denominen mitjançant un codi força particular. En el nombre emprat, les centenes indiquen el nombre de carbonis menys 1, les desenes el nombre d'hidrogenos més 1, i les unitats el nombre de fluors. El que resta es dedueix que són àtoms de clor. Si el primer dígit és zero, s'elimina de la notació. Segons aquestes regles, el CFC-11 és el $CFCl_3$, el CFC-12 és el CF_2Cl_2 i el CFC-115 és el CF_3CF_2Cl . Per a fer-se una idea de l'extensió de l'ús dels CFC, el 1974, any rècord, la producció total de CFC fou d'un milió de tones, mentre que el 1985 s'estimà que la producció de CFC-11 i de CFC-12 fou de $2,8 \cdot 10^8$ kg i $3,7 \cdot 10^8$ kg, respectivament.

Un altre tipus de compostos que tenen un paper destacat són els halons. La composició química dels halons és similar a la dels CFC, però contenen un àtom de brom (p. ex., bromotrifluorometà, CF_3Br). Els halons són productes molt importants per a l'extinció d'incendis.

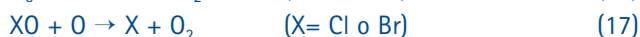
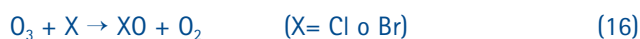
El 1973, J. Lovelock (molt conegut per la seva teoria Gaia) i col·laboradors detectaren la presència de CFC a la troposfera. Aviat es feu evident que les quantitats de CFC a l'atmosfera eren, dins de l'error experimental, iguals a les quantitats produïdes. Un gran nombre d'investigacions confirmaren que els CFC són inerts a la troposfera⁶, on no sofreixen ni fotòlisi ni atac per compostos altament reactius (com els radicals hidroxil). Aquest fet té dues conseqüències directes: a) la vida mitjana dels CFC és molt elevada, i oscil·la entre 60 i 200 anys; i b) la concentració de CFC a la troposfera no ha deixat de créixer, fins a arribar a dècimes de ppb, a un ritme força accelerat de fins a un 4 % anual.

De la mateixa manera que vàrem indicar per a l' N_2O , l'única ruta d'escapament i eliminació dels CFC i halons passa pel seu transport a l'estratosfera i posterior fotòlisi, que provocarà la ruptura dels enllaços més febles, el C-Cl o el C-Br:

$$RX + \text{fotó} \rightarrow R + X \quad (X = \text{Cl o Br}) \quad (15)$$

6. J. E. Lovelock, R. J. Maggs i R. J. Wade, *Nature*, 241 (1973), p. 320.

El 1974, M. Molina i F.S. Rowland⁷ demostraren que l'àtom de clor alliberat en la fotòlisi dels CFC catalitza la destrucció d'ozó a través d'un cicle similar als abans esmentats, amb la parella X/XO constituïda per Cl/CIO. De forma similar s'ha observat per als halons, amb X/XO igual a Br/BrO:



que sumades donen la ben coneguda reacció 4

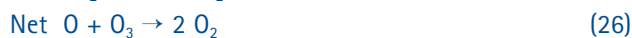


La presència d'un àtom de clor (o de brom) introdueix una complexitat addicional i un major nombre de cicles possibles en l'eliminació catalitzada de l'ozó. Almenys hi ha tres altres cicles possibles, amb la participació de HO_x i NO_x:

Cicle 1:



Cicle 2:



Cicle 3:



Per damunt dels 20 km d'altitud, el cicle catalític clàssic (reaccions 16 i 17) és el predominant, encara que els altres tres nous cicles descrits són també operatius. A altituds menors, els nous cicles són els predominants.¹

A partir dels anys setanta, davant de l'evidència dels perills d'utilització dels CFC i dels halons, es començaren a emprar altres tipus de molècules substituïdes dels CFC i halons.

TAULA 2. Clorofluorocarburs (CFC) més emprats i possibles substituïts (Adaptat de: L.E. MANZER, Science, 249 (1990), p.31 – 35):

Camp d'aplicació	CFC emprats	Alternatives
Refrigeració	CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	HFC-134a (CF ₃ CFH ₂)
		HCFC-22 (CHF ₂ Cl)
		Mescles o azeòtrops
Plàstics i escumes	CFC-11 (CFCl ₃)	HCFC-141b (CH ₃ CFCl ₂)
		HCFC-123 (CF ₃ CFCl ₂)
		HCFC-22 (CHF ₂ Cl)
		Mescles o azeòtrops
Agents de neteja	CFC-113 (CF ₂ ClCFCl ₂)	Mescles o azeòtrops
		Nous compostos

La estratègia per a trobar substituïts dels CFC ha estat explorar les possibilitats dels hidrofluorocarburs (HFC) o, especialment, els hidroclorofluorocarburs (HCFC) que difereixen dels CFC perquè també contenen hidrogen. La presència d'enllaços C-H permet que els HCFC siguin atacats per radicals hidroxil i destruïts a la troposfera. La taula 2 mostra alguns dels substituïts de CFC desenvolupats.

Malgrat que els HCFC tenen un temps de vida mitjana a l'atmosfera notablement inferiors als CFC, algunes molècules encara sobreviuen a la troposfera i arriben a l'estratosfera, on contribueixen a la destrucció de l'ozó. Així, per exemple, el potencial destructor d'ozó del HCFC-141b (vegeu taula 2) és encara la desena part del potencial del CFC-11. Per tant, la producció i ús del HCFC-141b encara pot reduir significativament la capa d'ozó. Per aquest motiu, cal considerar els HCFC com a uns productes de transició des dels CFC fins a uns productes definitius sense àtoms de Cl.

Els hidrofluorocarburs (HCF) com el HFC-134a (CF₃CFH₂, vegeu taula 2) satisfan el criteri d'absència de Cl, però són gasos amb un efecte hivernacle molt notable (de fins a un 30% de l'efecte del CO₂ en el cas del HFC-134a). Per aquest motiu, no contribueixen especialment a solucionar un altre dels greus problemes que té plantejat l'home, com és el de l'escalfament de la Terra i el canvi climàtic.

7. M. J. Molina i F. S. Rowland, *Nature*, 249 (1974), p. 810.

Els CFC han estat substituïts en l'ús com a propel·lents d'aerosols per isobutà o dimetilèter (barrejat amb aigua per a suprimir la seva inflamabilitat), i per hidrocarburs en la producció d'escumes.

On es fa difícil la substitució dels CFC per altres productes que actuïn adientment és en el camp de la refrigeració i condicionament d'aire. Una de les possibilitats explorades ha estat tornar als compostos clàssics com el NH_3 i els hidrocarburs. El NH_3 té l'inconvenient de la seva toxicitat i poder corrosiu, i els hidrocarburs el de la seva inflamabilitat. Com aquest darrer problema és comú a d'altres tipus d'enginys, ja s'han començat a comercialitzar frigorífics domèstics que utilitzen una mescla propà-butà.

De moment no hi ha substituïts adients per als halons, emprats en tasques d'extinció d'incendis. Des del cessament de la seva producció el 1994, l'ús dels halons és administrat acuradament a l'espera del desenvolupament de substituïts prou adients. De moment, el candidat més prometedor és el CF_3I , que substituiria al CF_3Br (halon-1301). L'enllaç C-I pateix fotòlisi ràpidament, àdhuc a nivell de terra, de manera que la seva vida mitjana és curta. No obstant la seva toxicitat i poder corrosiu encara no ha estat totalment avaluat.⁸

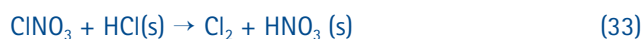
El forat d'ozó a l'estratosfera antàrtica

Des de fa uns quants anys, cada any quan, s'arriba a mitjan setembre, apareixen a la premsa i als noticiaris les primeres dades sobre la disminució del gruix de la capa d'ozó estratosfèric sobre l'Antàrtida i la grandària de l'anomenat forat de la capa d'ozó. Aquest fet es repeteix anualment des de 1979, i ha esdevingut tan crònic que el dia 16 de setembre es commemora el Dia Internacional de la Capa d'Ozó. Aquest forat de la capa d'ozó és en realitat una disminució molt important de la concentració d'ozó en la capa existent en l'estratosfera, que es localitza en una àrea aproximadament centrada en el pol Sud, i que pot ocupar més de 20 milions de quilòmetres quadrats. Aquest fenomen té lloc a la primavera austral (setembre-octubre), i les disminucions de la concentració d'ozó han arribat a ésser d'un 40-50 % dels valors mitjans enregistrats entre 1957 i 1978.

Aquest ha esdevingut un dels problemes mediambientals cabdals, i és motiu d'un seguiment continu mitjançant l'ús de satèl·lits. En concret, les dades de 1999 mostren una disminució important respecte a les de 1998. Segons les estimacions dels experts, la magnitud del forat de la capa d'ozó està arribant al seu valor màxim, començarà a disminuir durant els primers anys del segle XXI, i desapareixerà cap al 2050.

Mentre això no arribi, cal trobar una explicació a aquest fet. Al llarg del temps s'han proposat diferents hipòtesis per a explicar el forat de l'ozó, però actualment hi ha unanimitat sobre quina és l'explicació més plausible a aquest fenomen.

Durant l'hivern austral, per les característiques geogràfiques del pol Sud (un gran continent gelat, en comparació amb el pol Nord) i pel seu patró de circulació dels vents, es forma en la totalitat del continent antàrtic un gran vòrtex, amb vents en les capes altes de l'atmosfera de fins a 300 km/h que donen una volta completa al continent en alguns dies. Això succeeix al voltant del paral·lel 60° S. Aquest vòrtex aïlla l'atmosfera antàrtica (l'aire damunt de l'Antàrtic) de la resta de l'hemisferi Sud, i impedeix la circulació d'aire nord-sud. Per les condicions físiques tan particulars de l'Antàrtida, en el període juny-agost, fora de l'abast de la influència del Sol, un fred intensíssim i sec domina tot el continent (una mitjana de -85° C a 16 km d'altitud sobre el pol Sud). Sota aquestes condicions, el vapor d'aigua es condensa formant els anomenats *núvols estratosfèrics polars*. En els núvols estratosfèrics polars es condensen compostos nitrogenats i clorats, àcid nítric (HNO_3) i àcid clorhídric (HCl) en particular, a més d'òxid de clor (Cl_2O_2) format a partir de dues molècules de ClO . Es creu que damunt de la superfície de les partícules que formen aquests núvols tenen lloc reaccions del tipus:



i altres similars.

Durant l'hivern, hi ha un increment de la concentració d'espècies molt actives (anomenades espècies de reserva o de dipòsit) en la destrucció catalitzada de l'ozó, que es van emmagatzemant en el pol Sud.

En començar a arribar llum solar, al principi de la primavera austral, una mica de radiació UV penetra en l'estratosfera. Aquesta primera radiació no té energia suficient per a la fotòlisi del HNO_3 , però en canvi pot produir la fotòlisi de les espècies Cl_2 , Cl_2O_2 , HCl i ClNO_2 , i donar lloc a la parella Cl/ClO . Com no hi ha NO_2 per a neutralitzar una part dels àtoms de Cl , la parella Cl/ClO , molt activa, destrueix l'ozó.

Les mesures d'ozó estratosfèric mostren que la disminució de la concentració està localitzada entre 12 i 20 km d'altitud, i apareix quan l'estratosfera comença a il·luminar-se (setembre–octubre). En aquesta època es produeix l'acció conjugada de la radiació solar i les altes concentracions dels radicals catalítics.

Epíleg

En una època en la que es parla insistentment de la globalitat, en especial de la vessant econòmica del terme, no està de més recordar que els conceptes globalitat i transfronterer són fonamentals des de fa molt de temps en ciències ambientals. El problema de l'ozó posa clarament de manifest que un desequilibri del medi natural global pot produir-se com a conseqüència d'activitats antropogèniques molt allunyades de la zona on es manifesta el problema, i molts anys després de les primeres emissions d'origen antropogènic.

Posats a ser optimistes, el problema de l'ozó té també algun aspecte positiu.

En primer lloc, es demostrà clarament per primera vegada el caràcter global i transfronterer de la contaminació atmosfèrica, com ja s'ha comentat abans.

En segon lloc, cal destacar que el protocol de Montreal fou el primer acord internacional sobre el medi ambient global del nostre planeta, i que, amés, considera una escala de temps — el segle— molt poc freqüent en els acords internacionals.

L'acord de Montreal, signat el 1987 després de nombroses concertacions i negociacions, recomanà, entre altres punts, una disminució per a l'any 2000 del 50 % del consum de CFC respecte al de 1986. Un coneixement científic més detallat dels processos implicats permeté reforçar els acords internacionals, que es concretaren en la conferència de Londres de 1990, on es recomanà la supressió total dels

CFC, i la seva substitució per agents menys nocius per a la capa d'ozó, abans de final de segle.

Bibliografia

a) Nivell avançat

R. P. WAYNE, *Chemistry of Atmospheres*, 2a edició, Oxford University Press, Oxford, 1996.

B. J. FINLAYSON-PITTS i J.N. PITTS JR., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley and Sons, New York, 1986.

J. H. SEINFELD, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley and Sons, New York, 1986.

b) Nivell més general

J. E. ANDREWS, P. BRIMBLECOMBE, T.D. JICKELLS i P.S. LISS, *An introduction to Environmental Chemistry*, Blackwell Science, Oxford, 1996.

T. G. SPIRO i W.M. STIGLIANI, *Chemistry of the Environment*, Prentice Hall, 1996.

S. E. MANAHAM, *Environmental Chemistry*, Sixth edition, Lewis, Boca Ratón, 1994.

T. SCHWARTZ, D. M. BUNCE, R. G. SILBERMAN, C. L. STANITSKI, W. J. STRATTON i A. ZIPP, *Chemistry in context*, American Chemical Society, 1994.

E. CASASSAS i S. ALEGRET (Eds.), *Gasos i Atmosferes*, Universitat Catalana d'Estiu / Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 1992.

X. DOMÈNECH, *Química Atmosférica. Origen y efectos de la contaminación*, Miraguano, Madrid, 1995.

X. DOMÈNECH, *Química de la contaminación*, Miraguano, Madrid, 1999.

Autor

Miquel Esteban és doctor en química (1984) per la Universitat de Barcelona, on és catedràtic de química analítica des de 1993. Ha realitzat estades, en motiu de recerca, a la Kernforschungsanlage (KFA), Jülich (Alemanya), i a la Universitat Agrícola de Wageningen (Holanda). Ha estat científic visitant de la UE a l'Institut de Materials de Referència i Mesures (IRMM) de la Unió Europea, a Geel (Bèlgica).