

QUÍMICA ATMOSFÉRICA: LOGROS Y RETOS

Richard P. Wayne

Me gustaría aprovechar la ocasión que se me brinda para explicarles brevemente algunos aspectos significativos de mi investigación y de mi carrera profesional, que han conducido a la Universidad de Castilla-La Mancha a honrarme con tan alta distinción.

De profesión soy lo que se denomina un químico físico, y dentro de esta área he tratado de aprovechar y desarrollar todo conocimiento, técnica e idea a mi alcance en el avance de la química atmosférica. Pero, ¿Qué es un químico-físico? Un físico intenta interpretar el comportamiento físico del mundo en términos de las leyes fundamentales de la física, mientras que la mayoría de los químicos se interesan por la descripción de los cambios que tienen lugar cuando las sustancias reaccionan, y por la síntesis de compuestos, nuevos o ya conocidos. Un químico-físico se encuentra en un punto intermedio (de las dos definiciones anteriores) y, en consecuencia, trata de interpretar los cambios químicos, sus velocidades y las configuraciones más estables de un sistema químico en términos de las leyes fundamentales de la física, que el físico utiliza para describir el cambio físico. A menudo, se bromea sobre los químico-físicos diciendo que mientras que “un físico lleva a cabo experimentos muy precisos sobre sustancias impuras, un químico realiza experimentos poco precisos con sustancias puras; el pobre químico-físico, que está a medio camino entre ambos, lleva a cabo experimentos poco precisos sobre sustancias impuras”. Espero que esto no sea cierto. Soy un científico experimental y, en consecuencia, responsable de lo que pienso que son experimentos precisos y resultados fidedignos. Estos resultados son los que he tratado de utilizar, a lo largo de mi carrera profesional, al servicio de la química atmosférica.

Describiré en unos minutos lo que creo que constituye el estudio de la química atmosférica. En principio, me gustaría reflexionar sobre los aspectos en los que los químicos atmosféricos pueden contribuir. Obviamente, el medio ambiente en el que vivimos junto a otras criaturas es muy importante para nosotros. La atmósfera en la que los seres vivos han evolucionado, ha evolucionado a su vez a lo largo del tiempo geológico, en respuesta a las especies químicas producidas por dichos organismos. Así pues, ha habido y continúa habiendo una retroalimentación “biogeoquímica” entre el biota y la atmósfera. No sólo es fascinante entender cómo se comporta químicamente la atmósfera, sino que, sabiendo que el hombre puede influir de forma adversa en la composición y en el comportamiento de la atmósfera, el entendimiento

apropiado de la química es un requisito esencial para tomar decisiones sensatas sobre la legislación y el control de actividades no deseables.

Si me lo permiten, ahora, describiré cómo me introduje en la química atmosférica. Fui estudiante y becario de investigación en la Universidad de Cambridge, y decidí llevar a cabo mi investigación bajo la supervisión del Profesor R.G.W. Norrish, que era un reconocido investigador en los campos de la fotoquímica y en el estudio cinético de reacciones en fase gaseosa. Me sugirió el estudio de la fotólisis del ozono, donde había (y de hecho sigue habiendo) diversas cuestiones que intrigan al químico físico. A menudo bromeo sobre el hecho de que Norrish me sugiriera que trabajara sobre el ozono, y como nunca me revocó aquel consejo, aquí sigo trabajando sobre el mismo tema cuarenta años después. El ozono, que es un compuesto de tres átomos de oxígeno, con un fuerte olor y muy explosivo, resulta tener gran importancia en varios aspectos de la química atmosférica, como intentaré explicar más tarde. Norrish era consciente de lo que se conocía hasta entonces sobre el ozono en la atmósfera, pero esto no tuvo nada que ver con la atmósfera que estimuló nuestro estudio. Sino que éste se basaba en aspectos estrechamente relacionados con las reacciones en cadena, una de las especialidades de Norrish en la cinética de reacciones.

Después de aproximadamente un año de estudio, se hizo evidente que debíamos utilizar técnicas más avanzadas de las que estábamos empleando, si queríamos obtener el conocimiento que estábamos buscando. Afortunadamente, Cambridge era el lugar ideal para encontrar los últimos avances en tecnología. Norrish, conjuntamente con George (posteriormente Lord) Porter, fue el responsable de la invención de la técnica de "fotólisis de destello". Norrish y Porter desarrollaron esta técnica porque deseaban mostrar explícitamente que los átomos y radicales libres estaban implicados en diversas reacciones químicas y, especialmente, en muchas reacciones en cadena en fase gaseosa. Los químicos describen estas especies como aquéllas que poseen "spines" desapareados, pero ahora lo importante para nuestro objetivo es que son extremadamente reactivos y se alteran químicamente – bajo condiciones normales – en fracciones de segundo, de tal forma que no se pueden almacenar. La participación de átomos y radicales libres en procesos químicos se había intuido a través de evidencias circunstanciales, durante dos décadas o más pero sin ninguna prueba real de su existencia. La fotólisis de destello lo cambió todo, ya que permitía generar estas especies muy rápidamente y, así, detectarse e identificarse inequívocamente por métodos espectroscópicos. Norrish y Porter recibieron el premio Nobel en 1967 por la invención de los métodos de fotólisis de destello.

Otra "nueva" técnica de que se disponía en Cambridge estaba en manos de Brian Thrush, colaborador de Norrish en los trabajos en fotólisis de destello, colega mío desde hace mucho tiempo y recientemente jubilado. El método se describe como "descarga en flujo". Éste había sido

desarrollado a partir de ideas anteriores, fundamentalmente por Fred Kaufman, quien había pasado un período de permiso Sabático en Cambridge siendo yo estudiante y había introducido esta nueva técnica como una contribución americana. Thrush, y su eficiente estudiante Michael Clyne, usaron dicha técnica del modo más ingenioso posible para lograr contribuciones realmente significativas en el estudio de las reacciones en fase gaseosa. Michael llegó a ser uno de mis mejores amigos. Él era un científico excepcional, pero falleció trágicamente a la edad de 42 años.

Durante los años que he estado realizando experimentos con estos métodos, hemos estudiado diversos átomos y radicales tales como hidrógeno atómico, oxígeno, nitrógeno, cloro, y otros átomos de halógeno, los radicales de halógeno monoxigenados, tales como ClO y IO , los radicales hidroxilo e hidroperoxilo (OH y HO_2), y el radical nitrato, NO_3 . Es una satisfacción saber que estudios de cinética química, utilizando tanto la técnica de fotólisis de destello como la de descarga en flujo son dirigidos con gran acierto por mis anfitriones en el Departamento de Química Física en Ciudad Real, y que mis amigos aquí han logrado un reconocimiento internacional por la investigación que llevan a cabo utilizando estas técnicas. Éste puede ser un buen momento para expresar cuánto valoro mi colaboración con el profesor Ernesto Martínez y sus colaboradores en este Departamento. Estoy encantado de acoger intercambios internacionales y compartir programas de investigación; ha sido un gran placer para mí recibir a lo largo de los años en mi laboratorio de Oxford a algunos investigadores de Ciudad Real, que han realizado importantes contribuciones a nuestro trabajo. El próximo año, esperamos enviar un estudiante de doctorado a Ciudad Real para que aprenda de vuestros investigadores. Hemos disfrutado recibiendo a nuestros visitantes, y espero que en el futuro podamos continuar manteniendo colaboraciones fructíferas.

Aunque he hablado de los átomos y radicales como los intermedios más reactivos que participan en muchas secuencias de reacciones complejas, hay otra categoría de especies inestables, los “estados excitados” de átomos y moléculas, que son de gran importancia, especialmente en las reacciones fotoquímicas. Una de las razones que me obligó a investigar en la fotoquímica del ozono fue la de ver si tales especies excitadas eran capaces de propagar una reacción en cadena en la que el ozono se descomponía. Una vez más, la evidencia circunstancial estaba ahí, pero no la prueba directa. Esta fue la razón por la que me embarqué en algunos de estos experimentos bastante peligrosos con altas concentraciones de ozono en el aparato de descarga en flujo de Michael Clyne. Pronto obtuvimos resultados algunos de ellos sorprendentes que mostraban la presencia de estados excitados de oxígeno, y radicales hidroxilo, en sistemas que contenían átomos de oxígeno y ozono. Para probar esta evidencia, tuvimos que realizar una complicada espectroscopia fotográfica, en la que placas fotográficas sensibles al IR se hipersensibilizaban introduciéndolas en una disolución de amoníaco, y

después se secaban en total oscuridad lavándolas con metanol y exponiéndolas a aire frío. Aparecieron algunas líneas espectrales que no esperábamos ver, producidas por uno de estos estados "singlete" de oxígeno molecular.

Si esto no hubiera sido un afortunado accidente del destino, otra suerte habríamos tenido. Un día, sintiendo la necesidad de salir de nuestro laboratorio, me encaminé al instituto contiguo, el Instituto Scott de Investigación Polar. Con tranquilidad hojeé algunas revistas, incluyendo un número del Journal of Physical Research, una revista que yo nunca había visto antes y que realmente, no tenía ninguna razón para consultar. Imagínense mi asombro cuando descubrí que físicos atmosféricos estaban describiendo medidas de bandas de emisión de la atmósfera que eran exactamente las mismas que aquéllas que nosotros habíamos encontrado en los experimentos de laboratorio.

Estas emisiones atmosféricas son parte de lo que se denomina "airglow" (resplandor del cielo). La atmósfera emite tanto durante el día, como durante la noche, y una variedad de las bandas atómicas y moleculares de especies moleculares contribuye a este llamado brillo-diurno y brillo-nocturno. Algunas de estas bandas corresponden al oxígeno singlete que estuvimos estudiando en el laboratorio. Lo que encontré en la revista de geofísica es que los físicos estaban especulando sobre la cinética y constantes de velocidad para muchos de estos procesos, y yo sabía por nuestros estudios de laboratorio cuáles eran correctas y cuáles no (y muchas eran incorrectas). En ese momento, comprendí que había un nuevo campo potencialmente abierto para el estudio en los laboratorios químicos, y me llené de entusiasmo al saber que podríamos hacer una contribución muy útil a lo que estaba naciendo como una nueva ciencia: la química atmosférica cuantitativa.

Éste podría ser el punto de referencia para explicar la naturaleza de nuestro objetivo en la "química atmosférica". Habitualmente digo que hay tres aspectos que desarrollar. Primero, estudios de laboratorio, como he descrito anteriormente y a los que volveremos más tarde. Segundo, medidas de "campo" para las especies que están presentes en la atmósfera. Estas medidas de campo intentan encontrar qué hay en la atmósfera: algunos de estos componentes son sustancias químicas que se emiten desde la superficie terrestre y los océanos, mientras que otras son especies que se generan por transformaciones químicas que ocurren en la atmósfera. Los métodos para examinar la atmósfera van desde instrumentos colocados in situ para determinar la composición química en un lugar puntual, hasta los colocados en satélites que proporcionan una visión global. Los estudios de campo no sólo tienen como objetivo determinar la composición, sino que también buscan descubrir las fuentes de diversas especies emitidas a la atmósfera y las rutas por las que ellas o sus productos de reacción se eliminan o vuelven a la superficie o a los océanos. El tercer y último componente al que nos referimos de la química atmosférica es la "simulación" (modelling). Esta simulación puede ir desde

simples cálculos aritméticos mentales hasta modelos numéricos en tres dimensiones que requieren el más poderoso y sofisticado de los ordenadores. Los modelos numéricos a menudo se utilizan para describir sistemas de compleja interacción no lineal química, física y biológica, y éste es el caso de la química atmosférica. Cualquier desviación de los resultados del modelo con respecto a los resultados medidos experimentalmente debería estimular la investigación de los procesos aún sin entender. Un ejemplo que me viene a la mente es el descubrimiento de los agujeros de ozono en los polos, que no habían sido predichos por ninguno de los modelos existentes. Es el uso del modelo como diagnóstico y responde a la pregunta: ¿has entendido la ciencia adecuadamente? La alternativa es el uso como "pronóstico". Los modelos nos proporcionan la capacidad de explorar situaciones no posibles en la realidad, situaciones tales como cuál sería la respuesta de la atmósfera si cambian los productos químicos emitidos por el hombre. Aquí hay implicaciones obvias en la regulación de las leyes. Aunque la palabra pronóstico implica predicción de futuro, estos modelos pueden también utilizarse para investigar el pasado, así podemos especular de manera razonable, acerca de la evolución de nuestra atmósfera. Los modelos pronóstico nos ayudan entonces a responder a esta pregunta: "¿qué puedes hacer con la ciencia?"

Regresemos por un minuto al área con la que estoy más directamente vinculado: los estudios de laboratorio. Yo, naturalmente, considero éstos como el aspecto más importante de nuestro trabajo. Los estudios nos dicen qué especies químicas reaccionan y con quién, y qué productos de reacción resultan. Es decir, nos informan de los cambios químicos que pueden ocurrir. La fotoquímica –la química que implica la luz– es un tipo especial de química, en la que uno de sus reactivos es la luz. Es particularmente importante en la química atmosférica, puesto que el sol es la mayor fuente de energía que dirige casi todos los cambios químicos. Algunos de los aspectos que necesitamos determinar en los procesos fotoquímicos son si la naturaleza de los productos cambian al cambiar la longitud de onda –color– de la radiación, y cómo la energía solar se convierte eficientemente en productos químicos. Los hechos equivalentes que se buscan determinar en el estudio de las reacciones térmicas ordinarias son, por un lado, con qué rapidez se producen las reacciones y, por otro, la dependencia de la velocidad con la temperatura. Esta aparente obsesión por la rapidez con que se producen las reacciones, que es el objeto de la cinética de reacción, se debe a varias razones. En primer lugar necesitamos conocer el tiempo en el que ocurren las transformaciones en la atmósfera, por ejemplo, para determinar el tiempo que un compuesto existe en una forma concreta. En segundo lugar, y dado que puede haber decenas, o incluso cientos de reacciones que ocurren en paralelo o consecutivamente, necesitamos ser capaces de evaluar la competencia entre los diferentes procesos, y esto sólo se puede lograr si conocemos las velocidades de cada uno de ellos. La cinética de reacción ha estado tradicionalmente en manos de los químicos físicos, y esa es la razón por la que mis distinguidos colegas y yo mismo, estamos implicados.

Me escucharán mencionar diferentes regiones atmosféricas, y para los que no están familiarizados con su estructura o nomenclatura, quizás merezca la pena hacer un pequeño resumen. La temperatura de la atmósfera no disminuye a medida que se incrementa en altitud. Lo hace al principio pero después de 10 ó 15 km. la temperatura comienza a aumentar de nuevo. En la parte mas baja de la atmósfera, la más fría y más densa, el aire se va ubicando por encima del aire caliente. Ésta es la condición para que se creen corrientes de convección, y la situación que origina el tiempo meteorológico. La región turbulenta se denomina "troposfera". En ella se encuentra la mayor parte de la masa de la atmósfera y la mayor concentración de gases traza. Por encima de la troposfera, sin embargo, la temperatura comienza a aumentar por una razón que veremos enseguida. A partir de este punto, la atmósfera se vuelve muy estable y estratificada y se denomina "estratosfera". Uno de los hechos químicos más importantes en la estratosfera es la existencia de la capa de ozono, tanto en términos de química como, por supuesto, para la supervivencia de los seres vivos en la superficie de la tierra. Esta capa de ozono es el único filtro atmosférico para la radiación ultravioleta procedente del sol que destruiría, de otro modo, las proteínas y ácidos nucleicos, constituyentes importantes del biota. Por encima de la estratosfera, se encuentra la "mesosfera", donde la temperatura disminuye de nuevo, alcanzando los valores más bajos de la atmósfera. Es esta región desde donde se producen las emisiones de algunos resplandores celestes descritos anteriormente.

Verán que regreso al tema del ozono en la atmósfera, y es realmente uno de los más importantes y fascinantes gases que hay en ella. Alrededor del 10% del ozono atmosférico se encuentra en la troposfera y el resto en la estratosfera. En la troposfera, la absorción de radiación ultravioleta solar es la base de la química de esta región durante el día, y el ozono es también responsable de la química durante la noche. Dos de nuestros radicales libres favoritos están implicados en esta química, el hidróxilo durante el día y el nitrato durante la noche. Ya he explicado cómo el 90 por ciento del ozono que se encuentra en la estratosfera es vital para protegernos de la radiación ultravioleta de longitud de onda corta procedente del Sol. Pero el ozono también desempeña otro papel. Debido a que absorbe la radiación solar, el ozono calienta esta parte de la atmósfera. Éste es el proceso que conduce al inesperado aumento de temperatura con la altitud en la estratosfera; así pues, el comportamiento dinámico y físico de nuestra atmósfera está también íntimamente relacionado con el comportamiento químico del ozono. No es de extrañar que sea una de nuestras moléculas favoritas.

Explicué anteriormente que mi primer contacto con la ciencia de la química del aire se produce debido a la suerte de descubrir algunas publicaciones sobre el "airglow". Nuestros experimentos de laboratorio sobre la fotoquímica del ozono sugirieron claramente que en la fotólisis del ozono se generaba uno de los estados singlete excitados del oxígeno

molecular, y que a este proceso se debía la principal contribución de la banda infrarroja atmosférica del “dayglow”. Después de haber pasado dos años en Liverpool, una vez finalizados mis estudios de licenciatura, dedicado a la química de polímeros, en 1965, me trasladé a la Universidad de Oxford. Una vez allí, pensé que una tarea importante sería la de demostrar la formación de oxígeno molecular excitado en el sistema fotolítico. Para hacer esto, tuvimos que desarrollar nuevos detectores y manejar ozono puro, sustancia bastante explosiva, y que produjo algunas explosiones, pero sólo produjo daños menores. Volveré a los resultados en unos minutos.

Antes, me gustaría pronunciar unas palabras acerca de la Universidad de Oxford y sus “colleges”. Oxford es la universidad de habla inglesa más antigua del mundo, y reclama ocho siglos de continua existencia. No está clara la fecha de su fundación, pero la enseñanza en alguna forma existía ya en Oxford en 1096 y se desarrolló rápidamente desde 1167, cuando Enrique II prohibió que estudiantes ingleses se marchasen a la Universidad de París. Los “colleges” comenzaron como “Halls” de residencia medievales o casas de aprendizaje, bajo la supervisión de un Maestro. En la actualidad hay unos cuarenta “colleges”, aunque no todos imparten clases a universitarios. Los “colleges”, junto con varios departamentos, constituyen “La Universidad”, constituyendo una especie de asamblea federal. Mi propio “college”, Christ Church, es uno de los más grandes, y ha contribuido considerablemente al desarrollo de la docencia y de la investigación en ciencia. Un importante benefactor fue el físico londinense, el Dr. Matthew Lee. Su donación, en alrededor de 1750, permitió la construcción de un aula magna para anatomía y la creación de plazas de “Dr. Lee’s Readerships”. Con el tiempo, esta aula magna de anatomía llegó a ser uno de los primeros laboratorios de química en Oxford, y se mantiene su uso como tal hasta 1941, año en el que se construye el “Physical Chemistry Laboratory” (Laboratorio de Química Física), departamento del que soy miembro, para uso de toda la universidad. El antiguo laboratorio se utiliza ahora como parte de la “Senior Common Room”, donde comemos y nos reunimos. Hay tres puestos de “Dr. Lee’s Readers” –en medicina, física y química- y yo ostento en la actualidad el “Dr. Lee’s Reader” en química. Me gusta siempre recordar que uno de mis predecesores fue Augustus George Vernon Harcourt, que ocupó dicha posición desde 1858 hasta 1902. Trabajó en el laboratorio de Christ Church, y, desde 1865 se embarcó en un programa de investigación en cinética química. Vernon Harcourt, junto con su colega William Esson, que fue quien llevó a cabo el análisis matemático, fue uno de los que contribuyó a establecer las bases de la cinética química. De este modo, viniendo a Christ Church, en Oxford, fui siguiendo una larga tradición de cinética química experimental. Cuando llegué en 1965, la investigación en química había sido abandonada en Christ Church desde hacía veinte años (aunque el laboratorio, convertido en “Common Room”, aún era altamente radiactivo debido a los experimentos con isótopos radiactivos realizados por los sucesores de Vernon Harcourt). Sin embargo, la cinética era la rama principal de estudio en el “Physical

Chemistry Laboratory”, ya que el “Head of Department” (director del Departamento) nombrado justo antes de que yo llegara, era Sir Cyril Hinshelwood, que recibió el Premio Nobel en 1956 por su trabajo sobre la cinética de la combustión.

Por suerte, Oxford resultó ser un lugar donde se estudiaba el ozono atmosférico, no en el Departamento de Química, sino en el Departamento de Física. Cuando llegué a Oxford por primera vez, G.M.B. Dobson estaba todavía en activo en la investigación, aunque se había retirado de la universidad. Por aquel entonces, realizamos algunas colaboraciones en investigación que incluía que un alumno llevase balones de ozono puro en el autobús desde Oxford hasta el laboratorio privado de Dobson en Shotover Hill, a las afueras de Oxford. Pero esto fue justo antes de saber lo explosivo que era el ozono. Y aquí estaba el estudiante – uno de los más destructivos que jamás he tenido– cargando en público un balón de vidrio desprotegido que en realidad era una bomba muy inestable. Dobson es uno de los más importantes nombres en la ciencia del ozono atmosférico, e inventó un instrumento que, modificado posteriormente, se usa hoy día para realizar medidas de ozono atmosférico, y su nombre se usa para la unidad en la que se miden las concentraciones.

Prometí volver a la cuestión del “airglow” del oxígeno singlete y lo haré brevemente. Después de algunas veces peligrosos, y siempre interesantes, experimentos que llevé acabo con mi grupo durante los 8 años siguientes a mi llegada a Oxford, pensábamos que habíamos aprendido lo suficiente de los experimentos de laboratorio, como para predecir el perfil de altitud de la emisión del oxígeno singlete en el “dayglow” de la banda infrarroja atmosférica. Lo que yo personalmente no tenía era la capacidad para realizar los cálculos necesarios del modelo cinético. Afortunadamente, un invitado del Departamento de Física Atmosférica decidió que le gustaría incorporarse a mi laboratorio para hacer algunos experimentos químicos. Era Paul Crutzen, que recibió posteriormente el Premio Nobel –junto con Mario Molina y Sherry Rowland– por su trabajo en la destrucción catalítica de la capa de ozono. Paul es un experto en modelos cinéticos, así como un científico imaginativo, y afortunadamente desarrolló un modelo para la excitación y desactivación del sistema de emisión. Para nuestro asombro, el perfil de intensidad calculado se ajustó exactamente a los obtenidos experimentalmente por los vehículos espaciales, sin haberse utilizado parámetros de ajuste. Éste es uno de esos momentos de satisfacción donde la caracterización química parece tan completa que otros pueden perfectamente trabajar en sentido inverso, y utilizar las intensidades de emisión para obtener concentraciones y perfiles de ozono, como por ejemplo, los instrumentos que se utilizaron acoplados en el satélite Solar Mesosphere Explorer. Fue una satisfacción estar presente en Febrero, en una fiesta en Alemania celebrando el lanzamiento del satélite ENVISAT – 2. Éste lleva un instrumento, SCIAMACHY, que es capaz de examinar la banda infrarroja atmosférica y las concentraciones de ozono. Un antiguo colaborador en mi laboratorio de Oxford, y muy buen amigo, John

Burrows es el Investigador Principal en este proyecto, y ambos esperamos con interés los primeros datos científicos procedentes del satélite.

El ozono estratosférico ha sido noticia durante los últimos veinte o treinta años. La razón es nuestra certeza de que algunas actividades del hombre, como la emisión de CFCs –compuestos clorofluorocarbonados– podrían dañar la pantalla que nos protege del Sol. La química de muchos de los procesos importantes se había investigado y documentado en el laboratorio durante varios años, pero fueron necesarios algunos años más de profundos estudios para alcanzar a ver las consecuencias que podrían tener sobre la atmósfera. A ello se dedicaron científicos como los Nobeles Crutzen, Molina y Rowland, ya mencionado, y otros también, como Harold Johnston, David Bates, Marcel Nicolet, Ralph Cicerone, y muchos más. Las medidas de campo muestran que el nivel de ozono a media-latitud en la estratosfera ha ido disminuyendo en unos porcentajes por año, desde que se producen las emisiones de CFCs que conducen a un aumento sustancial en la producción del cloro.

En muchos aspectos, la respuesta de la atmósfera era lo que los modelos habían predicho. Pero una gran sorpresa nos estaba aguardando. Científicos del "British Antarctic Survey", utilizando modificaciones de los instrumentos originales de Dobson, ya sospechaban en 1978, y demostraron a mediados de los ochenta, que cada año durante la primavera Antártica se producían enormes disminuciones de ozono, con caídas de las concentraciones de las columnas totales en un factor de más de cuatro, llegando a una disminución del 97 por ciento en el máximo de la capa de ozono. Este fenómeno de pérdida de ozono en las regiones polares se conoce con el nombre de "agujeros de ozono". Hay dos razones por las que yo me refiero a ello en este momento. En un sentido global, la más importante es que, por fin, los gobiernos han tomado conciencia de la gran influencia antropogénica sobre el ozono, viendo la necesidad de legislar al respecto lo que culminó con el protocolo de Montreal y sus enmiendas consecutivas, que tienden ahora a eliminar la producción de CFCs. A pesar de esto, sabemos que no será hasta mediados del próximo siglo cuando los niveles del CFC volverán a los que se daban a principio de los años 70. La otra razón para describir los agujeros del ozono está más estrechamente relacionada con mi tema actual. Y es que ya se habían realizado experimentos de laboratorio de algunas de las reacciones químicas que están involucradas en el fenómeno del agujero de ozono, y fueron científicos que investigan en el laboratorio, los que fueron capaces de dar sentido a lo que en la atmósfera estaba ocurriendo, al enfrentarse al enigma que se observaba. Resultó que las reacciones en la superficie de las nubes formadas a temperaturas muy bajas en la estratosfera polar constituyen uno de los aspectos de la explicación, y tales reacciones no figuraban en los modelos atmosféricos utilizados, por lo que ni tan siquiera los mejores modelos pudieron predecir el fenómeno. El otro aspecto de la explicación está en algunos interesantes óxidos de cloro, que ya habían acaparado la atención de los químicos físicos por razones muy diferentes, y se habían observado en

algunos de los primeros experimentos de fotólisis de destello realizados en Cambridge en los años cincuenta.

Hasta aquí he intentado dar algunas indicaciones de los éxitos de la química atmosférica en el pasado, aunque con una clara tendencia, hacia temas en los que yo he estado involucrado. Para concluir esta presentación, me gustaría volver a los desafíos con los que nos enfrentamos, en este momento, en el laboratorio de química atmosférica. Mi objetivo aquí es el de buscar un camino en el futuro para ver qué desafíos nos quedan por afrontar para poder comprender la química de la estratosfera y la troposfera de la Tierra.

Ha habido, en general, durante los últimos años un gran progreso en el conocimiento de las claves de la cinética de reacciones homogéneas en fase gaseosa, aunque sigue habiendo preguntas sin resolver y huecos sin completar, como argumentaré en breve. Me parece, no obstante, que hay más cuestiones sin resolver en el caso de los procesos fotoquímicos. Es necesario encontrar los caminos para la obtención de productos, establecer, en muchos casos, mecanismos de reacción y determinar los rendimientos cuánticos absolutos. A menudo, se asumen los productos de reacción, en lugar de detectarse directamente, y todavía en muchas ocasiones, en ausencia de información más específica, se toman los rendimientos cuánticos igual a la unidad más allá de los límites termodinámicos. Estos comentarios se aplican a la influencia de la temperatura en los productos y rendimientos. Obviamente, estos déficits necesitan remediarse mediante la experimentación en el laboratorio.

Hay ciertamente nuevos desafíos en la química estratosférica. Todavía se necesita entender mejor el mecanismo de disminución de ozono a latitud-media. Aún tenemos cierto desconocimiento de la química homogénea a baja temperatura. Las reacciones en las nubes estratosféricas polares y otros aerosoles continúan proporcionando un interés real en la experimentación del laboratorio. El impacto de la aviación en el futuro levanta un interés considerable. Los aviones emiten gases, como los óxidos de nitrógeno, que pueden generar o destruir ozono, dependiendo en parte de la altitud de vuelo y en parte de otros factores medioambientales. Además, el avión produce sus propias partículas y, quizás más importante, puede llevar a la formación de estelas que podrían ser las responsables de muchos procesos químicos heterogéneos de manera análoga a los que se producen de forma natural en las nubes estratosféricas polares. Los químicos necesitan estar alerta con respecto a los ciclos catalíticos no identificados que podrían destruir ozono: es ciertamente posible que nuevos compuestos emitidos por el hombre puedan generar productos de degradación que alcancen, o se produzcan en la estratosfera, y que éstos puedan ser los propagadores en cadena. En este contexto, es también un desafío identificar nuevos posibles compuestos de reserva que pueden apartar temporalmente a las especies activas catalíticamente de los procesos de destrucción de ozono. La posible

implicación de especies que contienen yodo en la química estratosférica representa otro campo interesante e importante para la investigación.

Veamos ahora los nuevos desafíos en la química de la troposfera. Un requisito importante es determinar por completo el mecanismo de oxidación del isopreno y compuestos biogénicos similares, como terpenos. Todos los productos e intermedios deben identificarse. Las reacciones y caminos de reacción del radical nitrato, sobre todo con los compuestos biogénicos insaturados, continúan exigiendo estudio. El cloro activo en la troposfera ha sido recientemente un tema "candente", estimulado en parte por el hecho de que el cloro atómico puede jugar un papel en la troposfera, considerando que no hace tanto tiempo que se pensaba que sólo podría tener importancia en la estratosfera. El creciente conocimiento de los procesos heterogéneos ha demostrado ahora que ese cloro atómico puede formarse abundantemente en la troposfera, por ejemplo por reacciones heterogéneas relacionadas con gotas de agua del mar. Una consecuencia es la posible formación de compuestos clorados de especies biogénicas. Se necesita también conocer mejor el mecanismo de oxidación de sulfuro de dimetilo, que es un compuesto biogénico emitido en grandes cantidades por los océanos. En la oxidación de compuestos aromáticos continúa habiendo una incertidumbre sobre los mecanismos de ruptura del anillo y de los fragmentos que se forman. Una de las principales áreas que aún requieren un extenso trabajo de laboratorio -a pesar de los progresos realizados durante los últimos veinte años- es la química de los radicales alcoxy que constituyen otro intermedio radicalico en la oxidación de especies orgánicas en la atmósfera. Finalmente, es necesario explorar en profundidad la química de las gotas de lluvia para evaluar la contribución a la química atmosférica de las reacciones en las nubes.

Concluyendo, los químicos de laboratorio han desempeñado y desempeñarán, un papel muy importante en la interpretación del comportamiento de la atmósfera "natural", en el modo en que el hombre puede perturbarlo, y en los medios más sensatos y eficaces de combatir los problemas. En este sentido, los estudios de laboratorio constituyen la base sobre la que el legislador formule medidas activas. Yo he disfrutado cada uno de los momentos que he vivido comprobando los avances de la química atmosférica, y participando de alguna manera en el desarrollo del tema.

Por último, me gustaría expresar mi gratitud por haberme permitido compartir algunos de estos pensamientos con ustedes, en esta activa universidad en la que se lleva a cabo tan excelente investigación. Aprecio profundamente el honor que me ha otorgado esta Universidad honrándome con esta distinción. Conservaré con devoción los símbolos y atributos que se me han otorgado así como el recuerdo de esta celebración. Se lo agradezco de todo corazón.