

# Metodología de la investigación

## de los procesos químicos en la atmósfera

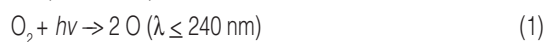
María Teresa  
Abad Camacho

Tal vez todo trabajo sobre metodología de la investigación debiera iniciar con el análisis de la vida de los autores de la investigación en cuestión, con su proceso de formación. Un análisis detallado de su entorno sería particularmente interesante. Sin embargo, en este trabajo me limitaré al estudio de un conjunto de descubrimientos acerca de la atmósfera, destacando la parte metodológica que me parece importante en cada caso. Por último, en el corolario, trataré de llegar a conclusiones acerca de la metodología y el proceso del conocimiento científico.

Esta historia la inician varios personajes:

- Sydney Chapman (1930): propuesta original.
- David Bates y Marcel Nicolet (1950): papel de la fotoquímica en el vapor de agua atmosférico.
- Benson y Axworthy (1965): reconsideraciones sobre la tasa constante de descomposición de ozono.
- R. Norrish y colaboradores (1960, 1965): estudio de átomos de oxígeno excitados y de moléculas producidas por la fotólisis de ozono con radiación ultravioleta y la mezcla de sustancias que contenían hidrógeno.
- J. Hampson (1965): observación de emisiones quimioluminiscentes observadas en la estratosfera y la mesosfera.
- Hunt (1966): fotoquímica de ozono en una atmósfera húmeda.

En 1930, Sydney Chapman propuso que el oxígeno libre era debido a la fotólisis de  $O_2$  por la radiación ( $h\nu$ ) de ondas menores de 240 nm (ecuación 1).



En 1950, David Bates, Marcel Nicolet y Sydney Chapman, los grandes pioneros de la investigación fotoquímica atmosférica, propusieron que la reacción catalítica involucra los radicales OH (hidroxilo) y HO<sub>2</sub> (hidroperóxido) y que éstos podrían equilibrar la producción de O libre en la mesosfera y termosfera.

Hasta 1960 se creyó que las reacciones (1) a (4) eran suficientes para explicar la distribución de la concentración de ozono estratosférico; sin embargo a mediados de los años sesenta, a Benson y Axworthy les pareció que la reacción (4) era demasiado lenta para balancear la producción de oxígeno libre generado por la reacción (1). Ellos reconsideraron los planteamientos de Bates y Nicolet de 1950; este trabajo sirvió de base para un nuevo planteamiento o, por lo menos, para su verificación en el laboratorio.

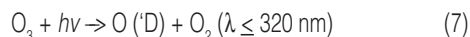
En 1967, R Norrish demostró en el laboratorio la destrucción de ozono (O<sub>3</sub>), según las dos reacciones siguientes:



que involucran a los radicales OH y HO<sub>2</sub> como catalizadores según lo postulaba Hampson en 1965, y este conocimiento fue incorporado a la química atmosférica por Hunt.

Como vemos, se requirió de ocho diferentes investigadores y sus colaboradores, y de 35 años para caer en la cuenta de que la reacción inicialmente propuesta era demasiado lenta. Entonces, se realizó una nueva propuesta o teoría de la incorporación de radicales OH pero no se pudo demostrar hasta que se involucró un Premio Nobel en química y su laboratorio en Cambridge. Después, se incorporó lo nuevo al conocimiento de la química atmosférica.

El origen primario del radical OH que propuso Hunt se resume a continuación: la aparente fotólisis del O<sub>3</sub> por las ondas cortas de radiación de 320 nm permiten a los átomos de O excitados ('D), que reaccionen con el vapor de agua (ecuaciones 7 y 8):



La mayoría de los O ('D) reaccionan rápidamente con los O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (oxígenos y nitrógenos moleculares) para regenerar O<sub>3</sub> (ecuaciones 9 y 2)



produciendo un ciclo nulo, sin efecto sobre las concentraciones de ozono u oxígeno.

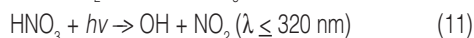
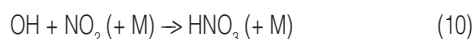


Como no se podía medir en el laboratorio la tasa constante de las reacciones 5 y 6, se adoptó una tasa constante para equilibrar la producción de oxígeno libre. (*Proposiciones sin verificación para la solución del problema.*)

En 1968, Crutzen analizó esas propuestas de Hampson y Hunt y calculó que la tasa constante para las reacciones que ellos trabajaron no podía explicar la distribución vertical de ozono en la estratosfera por arriba de los 25 km. (*Esta es una verificación teórica de la propuesta anterior.*) Con estos antecedentes, él creyó que realmente se perdería ozono en pocos días y de manera rápida en la troposfera. Mencionó la importancia de la reacción entre OH con CH<sub>4</sub> pensando que el CH<sub>4</sub> jugaría un importante papel en la química de la troposfera, por lo que descartó la teoría de Hampson y Hunt de 1966 y señaló que debería investigarse la influencia de los compuestos de nitrógeno. (*Hace correcciones a las teorías anteriores y sugiere la incorporación de nuevos elementos para la solución del problema: da un modelo.*)

Aún no se podía medir el NO<sub>x</sub> estratosférico para hacer confirmaciones, así que esas propuestas permanecieron así hasta 1969, cuando se midió la presencia de HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) estratosférico con un balón, incluyendo la idea de la distribución vertical propuesta por Crutzen.

Por lo tanto se sabe que el NO<sub>x</sub> puede estar presente en la estratosfera como resultado de las reacciones:

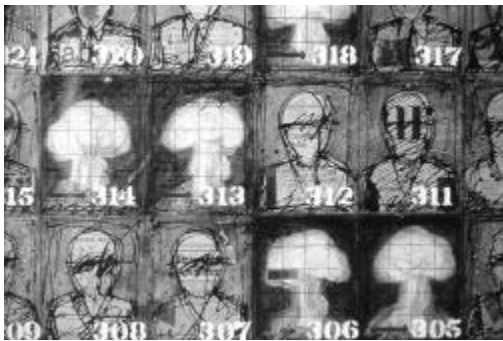


Esto le dio confianza a Crutzen para proponer la destrucción catalítica de ozono por NO y NO<sub>2</sub> y acepta la propuesta de Bates y Hays de 1967 sobre el origen de N y NO (por fotólisis del 20% de N<sub>2</sub>O).

Trabajos posteriores (de Davis y colaboradores en 1973) demostraron que esto era un error y que el NO podía formarse por oxidación de óxido nítrico y por oxígeno excitado:



y que las reacciones eran 3.5 veces más rápidas de lo que Crutzen había propuesto en 1970 ya que se había sobreestimado la producción de ozono por las primeras reacciones. Así que era suficiente la producción de NO por la reacción anterior, de tal manera que las reacciones



indicaban la pérdida más importante de ozono en la estratosfera en las altitudes de 25-45 km.

El descubrimiento del papel del  $\text{N}_2\text{O}$  de las actividades antropogénicas y de los procesos microbiológicos sobre las concentraciones atmosféricas, estimuló el interés para el trabajo conjunto de químicos y de los científicos de la atmósfera. (*Es una de las consecuencias de los nuevos descubrimientos: se suman investigadores que comparten el interés en algo o que creen en ese paradigma.*)

En 1970, Crutzen encontró un artículo en el que se consideró el impacto potencial de los aviones supersónicos sobre la atmósfera y recabó la primera información cuantitativa sobre el impacto de  $\text{NO}_x$  estratosférico que podría resultar de esos vuelos. Al comparar las reacciones aportadas por Davis, Crutzen se dio cuenta que podría causarse un daño ambiental a escala global, idea que llegó a publicar pero a la cual la comunidad científica no le dio la suficiente importancia. Así que estudió con más detalle la química de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) y del hidrógeno ( $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ) y  $\text{HNO}_3$ , basándose en los estudios previos de Nicolet.

Crutzen no mencionó su preocupación por la depleción de ozono porque no podía realizar los cálculos y sólo mencionó que se podían tener cambios observables en regiones de tráfico de alta densidad.

Johnston, experto en cinética y mecanismos de reacción de los compuestos  $\text{NO}_x$ , publicó que el papel de los  $\text{NO}_x$  había sido subestimado pues podría reducir la capa de ozono y permitiría el paso de mayor radiación a la atmósfera baja. Esa novedad generó controversias entre industriales y científicos, y entre químicos y meteorólogos. (*El conocimiento se profundiza cuando los investigadores de más de una disciplina convergen en la solución de un mismo problema.*)

En su disertación doctoral *La fotoquímica del ozono en la estratosfera y troposfera y la contaminación de la estratosfera por los vuelos altos de las aeronaves*, Crutzen propuso el papel catalítico del  $\text{NO}_x$  en la estratosfera. Su teoría se demostró en 1972, gracias a un evento solar de protones durante el cual se generaron en pocas horas grandes canti-

dades de  $\text{NO}$  en las altas latitudes geomagnéticas, ocasionando la depleción de ozono esperada. (*El investigador menciona que siempre quiso hacer investigación básica relacionada con los procesos naturales y piensa que las actividades humanas pueden interferir o causar daños a los procesos naturales; desde entonces se esfuerza por investigar los procesos ambientales.*)

En 1971, Levy propuso que los radicales  $\text{OH}$  podrían producirse en la troposfera por la acción de los rayos ultravioleta sobre el ozono (ecuaciones 7 y 8), y que ellos serían los responsables de la oxidación del  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ , idea que fue rápidamente adoptada por Jack Mc Conell, Michael Mc Elroy y Esteve Wofsy de la Universidad de Harvard.

El reconocimiento del papel del  $\text{OH}$  aun a pesar de sus bajas concentraciones fue el paso principal para entender la química atmosférica y no el  $\text{O}_2$  que es responsable de la oxidación de los componentes emitidos a la atmósfera por procesos naturales y actividades antropogénicas. Los tiempos de vida media de la mayoría de los gases atmosféricos están determinados por las concentraciones del  $\text{OH}$  y por sus coeficientes de reacciones correspondientes. Los gases que no reaccionan con el  $\text{OH}$  tienen una larga residencia en la atmósfera, son destruidos en la estratosfera y tienen una influencia notable en la química del ozono. Estos últimos son  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , y  $\text{N}_2\text{O}$ .

Partiendo de esos datos, Crutzen propuso que por arriba de los 25 km se produce la degradación de ozono por el bajo volumen de los  $\text{NO}_x$  pues el radical  $\text{HO}_2$  reacciona principalmente con ozono:



La participación de las reacciones



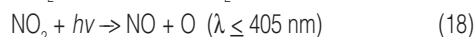
y las altas concentraciones de  $\text{O}$  que permiten la oxidación de  $\text{CO}$  dan como resultado la destrucción de ozono:



Es similar a lo que ocurre con:



En cambio, en la troposfera domina la producción de ozono por las reacciones  $17 + 18 + 2$ , y los episodios de smog en donde  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_3$  sirven como fuente de ozono:





Esta idea no fue muy bien aceptada por los miembros de la comunidad científica, pero al paso de los años logró que la aceptaran debido a que apoyó su hipótesis con evidencias observacionales. Posteriormente Howard y Evenson realizaron mediciones en el laboratorio que la confirmaron.

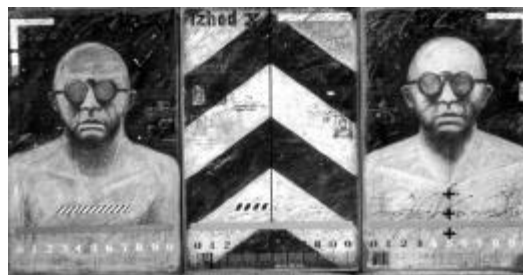
También se demostró que las concentraciones de OH en los trópicos son más altas debido a la intensidad de la radiación ultravioleta, como consecuencia de un mínimo en la vertical de la columna de ozono. Consecuentemente, la eficiencia de la oxidación atmosférica está fuertemente determinada por los procesos tropicales.

Con respecto a la metodología seguida en las investigaciones del ozono y los compuestos halogenados, a principios de los años setenta se pensaba que la principal fuente de producción de los compuestos de cloro eran los volcanes. J. Lovelock (1973) propuso que la cantidad de  $CCl_3F$  presente en la atmósfera era comparable a la producida hasta esa fecha por el hombre y que los compuestos clorofluorados en la atmósfera no eran peligrosos por ser estables. Se equivocó, porque el permanecer más tiempo en la atmósfera sin ser degradados, los hace más peligrosos. La importancia de sus trabajos estribó en que inventó un aparato extremadamente sensible basado en la captura de electrones en cromatografía de gas y separó mezclas de gases en sus componentes individuales. Con este descubrimiento se pudieron hacer mediciones atmosféricas de  $CFCl_3$  y  $CCL_4$ .

Molina y Rowland (*que no tenían experiencia en el estudio de la química de la atmósfera, se involucran en el estudio de los CFCs debido a que se preguntaron: ¿qué pasaba entonces con esas moléculas?*) en sus investigaciones mencionan que los átomos de cloro catalizan la destrucción de ozono. Crutzen generó un modelo en el que analizó la depleción potencial de ozono por el uso continuado de clorofluorocarbonos, indicando la posibilidad de depleción del 40% por arriba de los 40 km de altitud.

Crutzen se convirtió en el director de la División de la Calidad del Aire pero continuó su investigación en el desarrollo de modelos fotoquímicos al tiempo que apoyaba a sus estudiantes en el desarrollo de la química estratosférica y troposférica.

De 1958 a 1970, Farman y colaboradores hicieron mediciones de la composición de la estratosfera antártica encon-



trando una depleción de ozono de más del 3% por año, lo cual fue muy importante porque permitió un conocimiento más real del fenómeno. Aunque su explicación fue errónea, sospecharon la conexión de ese fenómeno con el incremento continuo de cloro estratosférico.

El descubrimiento del agujero de ozono se realizó cuando se estudiaba el impacto ambiental de una posible guerra nuclear. El descubrimiento fue sorprendente no sólo por la magnitud de la depleción de ozono, sino también por su localización. La atención de muchos investigadores se centró en este problema surgiendo muchas teorías para explicarlo, entre las cuales podemos mencionar:

- El fenómeno natural periódico nunca antes notificado, causa de la dinámica atmosférica por la temperatura fría extrema que al iniciar el calor sobre la estratosfera antártica, permitía levantar el aire pobre en ozono de la troposfera a la estratosfera baja. (*Así la destrucción de ozono era más bien una redistribución periódica.*)
- El ciclo solar de 11 años era responsable del efecto de la destrucción química del ozono, involucrando ciclos catalíticos de los  $NO_x$  que podrían ocurrir con participación de la catálisis generada en la estratosfera superior por partículas de alta energía y por radiación ultravioleta, seguida de un aumento de la actividad solar.
- Otra teoría sugirió que los radicales libres de cloro y bromo eran catalizadores de la destrucción química de ozono. Se propuso además que el origen de esos radicales era la industria, con los compuestos como clorofluorocarbonos (CFC's) y bromo. (*Esta teoría era la apoyada por Molina y colaboradores pero modificando las condiciones de la Antártida (estratosfera polar) que produce reacciones más importantes que modifican la teoría original de Salomón.*)

• La Teoría de Salomón y colaboradores sobre la activación de cloro en la superficie de las partículas congeladas de la estratosfera, mediante la reacción



seguida de la rápida fotólisis de  $Cl_2$  y la producción de átomos de Cl reactivo:



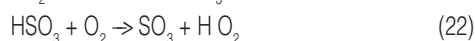
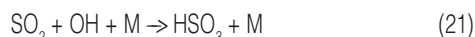
Para Crutzen el fenómeno era el siguiente:

Bajo las condiciones estratosféricas normales, hay una

\* En donde los R podrían ser H,  $CH_3$  u otros radicales órgano peróxidos.



fuerte interacción entre los NOx y radicales ClOx, los cuales permiten la protección contra la destrucción del ozono. Debido a esas reacciones, la mayoría del cloro inorgánico está presente como HCl y ClONO<sub>2</sub>. Las familias de ClO y NOx compiten por el ozono. Si los compuestos NX son removidos de la fase gaseosa puede ocurrir la mayor formación de cloro de sus formas inorgánicas a las formas activas. Christian Junge descubrió, en 1961, la existencia de aerosoles de sulfato en la estratosfera, hecho que para Crutzen fue importante porque explicó la formación de:



Atribuye el origen del SO<sub>2</sub> a las explosiones volcánicas.

Existió un error en las mediciones en el laboratorio que no permitió conocer sino hasta después de varios años la conversión de los NOx al HNO que es menos reactivo que el anterior, disminuyendo el papel de los NOx en la química del ozono en la estratosfera baja.

Con la ayuda del doctor Frank Arnold del Instituto de Física Nuclear, Crutzen desarrolló la teoría de que se forman nubes de ácido nítrico en la estratosfera de la Antártida lo cual, pensaba, es causa del agujero de ozono.

Molina y colaboradores propusieron una poderosa reacción catalítica involucrando la formación de dímeros de ClO, los cuales completan la cadena de eventos que causan la rápida depleción de ozono bajo frío en las condiciones de la estratosfera, lo cual es responsable de la acelerada pérdida de ozono bajo el agujero. Es decir, los experimentos de Molina y colaboradores corrigieron las apreciaciones anteriores al incorporar o completar los eventos químicos previamente propuestos.

En los experimentos de laboratorio se producen observaciones y el cálculo de los modelos atmosféricos de las reacciones que ocurren con las partículas de las nubes de estratosferas polares, las cuales están formadas de ácido nítrico trihidratado. Los estudios de laboratorio indicaron que las gotas de ácido sulfúrico podrían absorber cantidades significativas de ácido nítrico y vapor de agua bajo condiciones estratosféricas polares, lo que juega un papel central en la depleción polar de ozono. Esas reacciones tienen dos

efectos separados relacionados con la activación de cloro y desactivación de nitrógeno:

1. El cloro es transferido de su reservorio relativamente inerte de los compuestos HCl y ClONO<sub>2</sub> a las formas que eran rápidamente fotolisadas (principalmente Cl<sub>2</sub>).

2. Los óxidos de nitrógeno son removidos de la fase gaseosa por medio de la incorporación de ácido nítrico en las nubes polares estratosféricas; se previene así la formación de ClONO<sub>2</sub>, una especie que interfiere con los ciclos catalíticos del cloro que destruye el ozono.

Esta teoría es la que se comprobó mediante las mediciones hechas por James Anderson y colaboradores en la región polar. Encontraron que las concentraciones de ClO en el vórtice polar eran muy elevadas y más de la mitad del cloro estaba como radical libre: era el cloro que había sido liberado en la estratosfera a bajas latitudes por la descomposición de CFCs. Esas medidas se igualaron con las observaciones de la tasa de desaparición de ozono indicando que el ciclo del peróxido de cloro era el responsable de la pérdida de 2/3 del ozono; la mayoría del resto que se había perdido resultaba de la química del bromo.

Esto último corroboró los planteamientos de Crutzen y Rowland sobre los compuestos industriales CFCs y la luz ultravioleta que incide sobre ellos, generando la descomposición en cloro. Afortunadamente no fue peor, pues no se usó tanto el bromo; sin embargo, es importante mencionar el tiempo de vida media de los CCIF que señala este último autor: de 40 a 55 años, para otros compuestos semejantes, de 75 a 150 años.

Anderson coincidió con Molina en las importantes transformaciones que se dan entre las especies inorgánicas de cloro y en que la depleción de ozono ocurre con las formas de Cl y ClO. Realizó mediciones que hicieron ver las variaciones estacionales del agujero de ozono en la Antártida y ayudó a corroborar las teorías propuestas mediante mediciones químicas precisas.

Por otro lado, Rowland señaló la importancia de contrarrestar el hecho de que el agujero de ozono está permitiendo mayor exposición de radiación ultravioleta (UV) (50% de disminución en el contenido de ozono aumenta 150% la radiación UV) con el consiguiente posible daño biológico.

El protocolo de Montreal ocasionó que tres importantes CFCs, cuya concentración elevada linealmente durante los años ochenta disminuyó en los noventa. Con el tiempo de

vida media tan largo de estos compuestos, se piensa que este problema continuará aún por más de 50 años. Pero las restricciones en su uso hacen que sus concentraciones disminuyan de manera importante cada día.

*(El descubrimiento de que los compuestos inventados por el hombre estaban dañando de una manera global al planeta ha ocasionado medidas también globales de restricción de esos compuestos. Ha contribuido también a la generación de conocimientos integrados, a un cambio en la manera de pensar y a un cambio de paradigmas en varios aspectos: por un lado, el surgimiento de la química atmosférica o de meteorólogos químicos; por otro, es un problema que repercute en todo el mundo y adquiere dimensiones políticas, sociales y económicas muy importantes, cuyo abordaje tiene que hacerse también de manera multidisciplinaria y cambiando los paradigmas.)*

#### COROLARIO

Como podemos apreciar, el conocimiento científico resulta de una actividad de carácter social y colectiva de los investigadores, la cual realizan dentro de un marco de referencia bien definido, con una estructura interna determinada y con procedimientos estrictos. Estos procedimientos han sido descubiertos o creados como resultado de la propia actividad científica. Por lo tanto, constituyen un producto histórico de la misma, profundizados y ampliados continuamente.

El método es una abstracción de las actividades que los investigadores realizan, mediante el cual se concentra la atención en los procesos de adquisición del conocimiento y en la obtención de resultados válidos; tiene como fundamento las técnicas experimentales, las operaciones lógicas y la imaginación racional; se desarrolla mediante aproximaciones sucesivas, se comprueba reiteradamente en la práctica y se afina mediante la conjugación de la reflexión y el contacto con la realidad objetiva.

La formulación lógica del método se ha conseguido hacer y se sigue desarrollando mediante el esfuerzo conjunto de investigadores teóricos y de investigadores experimentadores en un proceso cíclico. En la fase investigadora del método científico se distinguen estas alternativas importantes:

1. La que desemboca en la anticipación de descubrimientos, en la invención o la creación, valiéndose de la imaginación racional que es el arte de imaginar, encontrar o inventar.



© Mihael Dalla Valle, de la serie *La pared*.

2. La que conduce a la formulación de conjeturas y lleva a resolver los problemas siguiendo caminos abreviados o atajos.

3. La que consiste estrictamente en la investigación.

4. La fase de sistematización del método científico, que incluye la comprobación, la validación, la verificación, la confirmación, la demostración, la justificación, la formalización, la fundamentación y la ubicación en el sistema de la ciencia en cuestión de los nuevos conocimientos.

5. La correspondiente al discurso científico, que permite exponer de manera clara, concisa, consecuente, convincente y ostensible la investigación realizada.

Como resultado de los trabajos de investigación realizados les fue otorgado el Premio Nobel de Química en 1996 a los doctores Paul J. Crutzen, F. Sherwood Rowland y Mario J. Molina.

#### A G R A D E C I M I E N T O S

Deseo agradecer al doctor C. Gunther Geissler, profesor de la Maestría y Doctorado en Ciencias Ambientales de la BUAP, la motivación para la publicación del presente manuscrito.

#### B I B L I O G R A F Í A

- Albert, L., *Toxicología ambiental*, Limusa, México, 1990.
- Crutzen, P. J., "My life with O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, and other YZO<sub>x</sub> compounds" (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1758-1777.
- Molina, M. J., "Polar ozone depletion" (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1778-1785.
- Rowland, F. S., "Stratospheric Ozone Depletion by chlorofluorocarbons" (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1786-1798.

*María Teresa Abad Camacho es profesora del Departamento de Genética de la Facultad de Medicina de la BUAP.*

