



Reseña

Los refrigerantes y los aportes de los científicos Rowland y Molina

Refrigerants and the contributions of scientists Rowland and Molina

Máylari Vilexis Galíndez Jiménez^{ab}, Carlos Mogollón Mujica^c

^aUniversidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Barquisimeto, Venezuela.

^bProductos Alimex C.A, Barquisimeto, Venezuela.

^cAMC Comunicaciones C.A, Barquisimeto, Venezuela.

DOI: <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.10650.98241>

Recibido: 14-10-2020

Aceptado: 25-02-2021

Resumen

El presente trabajo consiste en una investigación de tipo documental, enfocada en el desarrollo histórico de los refrigerantes, haciendo énfasis en los freones comerciales elaborados a base de cloro-flúor-carbonos (CFC), los cuales generaron el primer cuestionamiento como agotadores de la capa de ozono, fundamentado en el valioso aporte a la humanidad de Mario Molina y Sherwood Rowland, galardonados en 1995 con el Premio Nobel de Química, al demostrar al mundo los daños ocasionados en la capa de ozono y ser precursores en la solución, iniciada a partir del protocolo de Montreal. Adicionalmente, se expone el destino de los refrigerantes según estudios actuales. Gracias al trabajo realizado por Molina y Rowland al conjugar la relación entre la ciencia, la industria y la actividad diplomática, se alcanza a ver resultados que se traducen en beneficios transcendentales al planeta. El uso de la refrigeración continuará, pero deben seguir las investigaciones que aumenten el conocimiento en técnicas que no deterioren el ambiente, considerando así el ozono para la vida, para la preservación y vida futura.

Palabras clave: capa de ozono, freones, refrigerantes, atmosfera, Mario Molina, Sherwood Rowland.

Código UNESCO: 330801 - Control de la contaminación atmosférica.

Abstract

The present paper consists of a documentary type investigation, focused on the historical development of refrigerants, emphasizing commercial freons made from chlorine-fluorine-carbons (CFCs), which generated the first questioning as ozone exhausting, based on the valuable contribution to humanity of Mario Molina and Sherwood Rowland, awarded the 1995 Nobel Prize in Chemistry, by demonstrating to the world the damage caused to the ozone layer and being pioneers in the solution, starting with the Montreal protocol. Additionally, it describes the fate of the refrigerants, exposing current studies. Thanks to the work done by Molina and Rowland in combining the relationship between science, industry and diplomatic activity, it is possible to see results that translate into transcendental benefits to the planet. The use of refrigeration will continue, but research should continue to increase knowledge in techniques that do not deteriorate the environment, thus considering ozone for life, for preservation and future life.

Keywords: ozone layer, freons, refrigerants, Mario Molina, Sherwood Rowland.

UNESCO Code: 330801 - Control of atmospheric contamination.

1. Introducción

Las investigaciones realizadas conjuntamente por Mario Molina y Sherwood Rowland respecto al adelgazamiento de la capa de ozono de la estratosfera, contribuyó con la aprobación del Protocolo de Montreal como acuerdo de carácter internacional, el cual representó un valioso logro al considerar como un gran número de países llegaron a un consenso para enfrentar el problema atmosférico y dejar de producir compuestos industriales que estaban afectando a la capa de ozono. Esto es un ejemplo formidable pues las industrias lograron producir sustancias alternas que no dañen el ambiente, y así no perder recursos. Se ha comprobado que el Protocolo ha tenido una utilidad enorme, se está recuperando la capa de ozono, asimismo, es un ejemplo de cómo la sociedad, los gobiernos, la academia, la industria, y las organizaciones civiles pueden llegar a acuerdos y trabajar juntos a favor de nuestro planeta [1].

Los freones son derivados del metano o el etano, cuyos hidrógenos han sido sustituidos por átomos de cloro (Cl) y flúor (F), es decir, son Cloro-Flúor-Carbonos (CFC). Sí además de estos halógenos contienen átomos de bromo, se denominan halones. Éstos son gases o líquidos de propiedades óptimas para su uso como refrigerantes, fáciles de sintetizar, casi insolubles en agua, no son tóxicos, corrosivos ni inflamables. Adicionalmente, no los afecta la luz solar, son muy resistentes a la oxidación y por su baja reactividad, permanecen estables por mucho tiempo [2].

En este trabajo se aborda, como una investigación de tipo documental, los inicios previos a la existencia de los Freones, en particular los primeros productos comerciales devenidos del uso industrial de los refrigerantes. Seguidamente se desarrolla el recorrido histórico del conocimiento sobre la atmósfera, hasta la aparición de los elementos derivados de los Freones en la misma.

En las siguientes secciones se aborda la evolución, experimentación y conclusión del trabajo de Mario Molina y Sherwood Rowland quienes alertaron sobre el impacto de los CFC en la capa de ozono y, posteriormente, su efecto en el mundo. Las investigaciones de Rowland y Molina constituyen el punto de partida para la toma de medidas por partes de países industrializados para el control de los productos agotadores de la capa de ozono. Se presentan además algunos resultados de las medidas tomadas y las posibles futuras tendencias en el uso de refrigerantes. Finalmente, en las conclusiones se resume la experiencia alrededor de los CFC y las tendencias o perspectivas observadas.

2. Desarrollo

2.1 Los refrigerantes, sus inicios

El uso de refrigerantes data del siglo XIX, desde el mismo inicio del invento de la primera refrigeradora. Para entonces, los primeros refrigeradores usaban éter para lograr el enfriamiento. Hasta 1929 los primeros componentes utilizados como refrigerante fueron amoníaco. Al ser estos gases tóxicos, sus pérdidas accidentales originaron mortales intoxicaciones a los seres humanos, por lo que fue permanente la búsqueda de nuevas tecnologías más amigables a la manipulación del hombre [3].

En 1928 Thomas Midgley Jr. sintetiza un “refrigerante ideal” registrado por la DuPont como Freón a base de clorofluorocarbonos (CFC). Estos gases resultaron ser útiles en los equipos de refrigeración y de aire acondicionado, para fabricar espuma de poliuretano y para utilizarse como aerosoles; comparados con los refrigerantes usados y disponibles en ese tiempo (amoníaco, el dióxido de sulfuro, el cloruro de metilo, el propano, el isobutano o dióxido de carbono), estos resultaban menos peligrosos [4]. Su uso revoluciona la industria respecto de la seguridad en el uso de los gases refrigerantes, lo cual provocó la masificación del producto y su implementación en más

electrodomésticos. De esa manera los CFC fueron desplazando prácticamente a todos los refrigerantes que se usaban en ese momento.

Los freones pasaron a convertirse en el refrigerante más utilizado en el mundo para aires acondicionados de autos, neveras e industrias y, a partir de 1950, en otras aplicaciones como agentes impulsores para atomizadores, en la fabricación de plásticos y para limpiar componentes electrónicos, todo esto sin que hasta ese momento se hubiese detectado ninguna contraindicación importante [2].

2.2 Primeros estudios atmosféricos

Desde el uso de los primeros refrigerantes a finales del siglo XIX, ya científicos atmosféricos avanzaban en el descubrimiento de la composición de la atmósfera. Para ese período fueron capaces de encontrar la forma y el material necesario para estudiar la atmósfera a grandes alturas y realizar las mediciones oportunas, hasta los 12-16 km. En 1920 se desarrolló el primer espectrómetro lo cual permitió a los científicos encontrar otros gases que se encontraban en la atmósfera a concentraciones mucho menores como el dióxido de carbono y el ozono [5]. En los años 50 ya la contaminación atmosférica era conocida. Las emanaciones de gases ácidos, tales como los óxidos de azufre y de nitrógeno, estaban constatadas. La lluvia ácida generada por las emanaciones de estos gases se manifestaba con sus efectos sobre estructuras y sobre la agricultura [6].

Para los años 60 era clara la existencia del ozono y de la presencia de una capa de este gas en la alta atmósfera, así como también del rol vital que cumple como filtro de la radiación ultravioleta (UV) de alta energía [6]. Sin embargo, no es sino hasta los años 70 cuando el científico británico James Lovelock, detecta por primera vez la presencia de CFC en el aire. Lovelock informa que uno de estos compuestos, el CFC-11, tenía una concentración atmosférica de 60 partes por billón, detectó las mismas en todas las muestras que había tomado del aire que pasaba sobre Irlanda proveniente de Londres, lo cual no era sorprendente en vista que la mayoría de las grandes ciudades, Londres incluida, utilizaban grandes cantidades de CFC. Adicionalmente, Lovelock también detectó CFC-11 en las muestras de aire tomadas directamente en zonas próximas al Atlántico Norte, donde no existía la polución típica de las grandes ciudades [7].

Para el año 1972, en un nuevo proyecto científico Lovelock logró la detección de CFC-11, pero ahora en cada una de las más de 50 muestras tomadas en el Atlántico Sur y Norte, deduciendo que el gas había sido transportado por movimientos de vientos a gran escala. Para entonces, los investigadores no pretendían determinar si la actividad humana afectaba al entorno, ni siquiera tenían un profundo conocimiento acerca de los agentes químicos contaminantes. En estos primeros días, se consideraba absurda la idea de que los compuestos orgánicos no reactivos, como los CFC liberados en la troposfera en la superficie de la tierra, pudieran impactar la estratosfera y, en última instancia, tener impactos globales [8].

Diversas inquietudes sobre el comportamiento de las moléculas presentes en la atmósfera, mostraron a los científicos esta nueva ventana del conocimiento que se abría a un campo nuevo e inexplorado hasta ese entonces. La presencia de una de esas partículas, específicamente de los átomos de cloro en la atmósfera interesó al científico norteamericano Sherwood Rowland, quien junto con el científico de nacionalidad mexicana Mario Molina, se dedicaron a la investigación del comportamiento de estas partículas.

2.3 Mario Molina

Mario Molina (Figura 1) nació en Ciudad de México, México, el 19 de marzo de 1943, sus padres fueron Roberto Molina Pasquel, diplomático y especialista en derecho, y Leonor Henríquez Verdugo. Molina realizó sus primeros estudios en su país natal y desde muy niño demostró interés por las

ciencias; de niño observó un protozoo a través de un microscopio de juguete, lo cual le cautivó de una gran forma, incluso convirtió un cuarto de baño de su casa en un pequeño laboratorio [9].

En 1960 ingresó a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) para estudiar Ingeniería Química, culminando sus estudios en 1965, luego continuó su formación en Alemania, donde cursa estudios de postgrado en la Universidad de Friburgo. Después de su formación en Alemania regresó a México para trabajar como profesor asistente en la UNAM y crea el primer postgrado en Ingeniería Química en todo el país. En 1968 viajó a Estados Unidos y cursó estudios en la Universidad de California, Berkeley, donde obtuvo un doctorado en Física y Química en el año 1972 [10].



Fig 1. Dr. Mario Molina.

Fuente: Centromariomolina.org [11].

En 1973 Molina, asesorado por su maestro Sherwood Rowland, decidió aceptar una plaza en Irvine, un campus nuevo que la Universidad de California deseaba desarrollar en una región del estado que muchos consideraban poco agradable, un verdadero desierto cultural. No se trataba de un nombramiento de gran prestigio y los recursos de Irvine de ninguna manera se comparan con los de la UNAM; a cambio, contaba con libertad para desarrollar un programa propio de investigación. En 1974 en el laboratorio del Dr. Sherwood Rowland desarrolló su estancia postdoctoral, estudiando el destino de unas partículas químicas llamadas CFC, unas moléculas creadas en 1928 que no existían previamente en la naturaleza [12].

Este proyecto le ofreció la oportunidad de aprender un nuevo campo, la química atmosférica, sobre el que sabía muy poco, y tratar de resolver un problema desafiante, parecía ser una excelente manera de sumergirse en una nueva área de investigación [13]. En 1995 recibe el premio Nobel de Química, por sus importantes hallazgos sobre la amenaza de los CFC sobre la capa de ozono de la Tierra. Muere el 7 de octubre de 2020, a los 77 años de edad, fecha en la cual el Centro de investigación para los estudios estratégicos sobre energía y medio ambiente, que lleva su nombre, publicó: “El Dr. Mario Molina parte siendo un mexicano ejemplar que dedicó su vida a investigar y a trabajar en favor de proteger nuestro medio ambiente. Será siempre recordado con orgullo y agradecimiento”[11].

2.4 Sherwood Rowland

Frank Sherwood Rowland (Figura 2) nació en Delaware, Ohio en 1927, realizó sus estudios primarios y secundarios en las escuelas públicas de su ciudad natal, y ya desde entonces fue animado por sus profesores a dedicarse al estudio de las ciencias. Se graduó en su High School en 1943 y, al contrario que sus otros compañeros de promoción, no tomó parte en la guerra y prefirió incorporarse a la Universidad, en la que se graduó en 1945 a la edad de dieciocho años [14].

Su educación superior la hizo en Ohio Wesleyan a partir de 1943 y durante los siguientes dos (2) años, su acelerado programa académico lo hizo elegible para el servicio militar en su último año de universidad en junio de 1945. Sin embargo, con los combates en el Pacífico y el continuo reclutamiento militar, se alistó en un programa de la Marina para capacitar a los operadores de radar. La guerra en el Pacífico terminó cuando todavía estaba en entrenamiento básico cerca de Chicago y prestó servicio el año siguiente en varios Centros de Separación Naval del medio oeste [15].



Fig 2. Dr. Sherwood Rowland.

Fuente: The Nobel Foundation archive [16].

Presentó su solicitud al Departamento de Química de la Universidad de Chicago para el otoño de 1948 y fue debidamente admitido. El 7 de junio de 1952 se casa con Joan Lundberg, también graduada de la Universidad. Terminó su tesis de doctorado en agosto de 1952 y fue a la Universidad de Princeton en septiembre como instructor en el Departamento de Química [17].

El campus de Irvine de la Universidad de California estaba programado para abrirse a los estudiantes en septiembre de 1965, allí Rowland ingresó en agosto de 1964 como profesor de química convirtiéndose en el primer presidente del Departamento de Química. En 1970 se retira de la presidencia del departamento de química y continúa buscando una nueva vía para sus investigaciones [17].

El estado del medio ambiente se había convertido en un tema importante de debate entre el público en general y Rowland, por lo cual viajó a Salzburgo, Austria, para una reunión del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) sobre las aplicaciones ambientales de la radioactividad. En el tren hacia Viena tuvo oportunidad de compartir con un oficial del programa de la Asociación de Estados del Caribe (AEC) quien también asistiría a la reunión del OIEA. Durante esta conversación descubrió que estaba personalmente interesado en la ciencia atmosférica, debido a su temprana asociación y admiración por los trabajos de Bill Libby y además que su investigación había sido apoyada por la AEC durante los últimos 14 años. Aprendió que una de las responsabilidades de AEC era la organización de una serie de Talleres de Química-Meteorología con la intención de fomentar una mayor fertilización cruzada entre estos dos campos científicos [17].

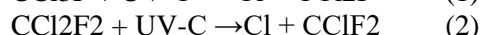
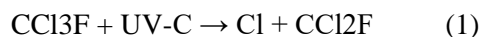
En enero de 1972 fue invitado a un segundo taller en Fort Lauderdale, Florida, donde se presentaron las mediciones recientes realizada por el científico inglés James Lovelock, sobre las concentraciones atmosféricas del CFC artificial, en el crucero del Shackleton en la Antártida. Sus observaciones abordo demostraron su presencia en los hemisferios norte y sur, aunque en una concentración bastante baja. Una de las ventajas especiales referencias para esta molécula fue que sería un excelente trazador para los movimientos de masa de aire, porque su inercia química evitaría su eliminación temprana de la atmósfera. El hecho que grandes cantidades de este compuesto, hasta entonces desconocido, se presentase en la atmósfera, le hizo preguntarse cuál era el destino final de este compuesto [17].

Como químico cinético y fotoquímico Rowland sabía que una molécula CFC artificial de no podía permanecer inerte en la atmósfera para siempre, porque la fotoquímica solar a grandes alturas la

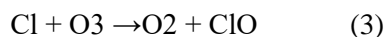
descompondría, comenzó a imaginar otros posibles destinos químicos y se preguntó si alguno de estos podría ocurrir. A principios de 1973 presentó su propuesta anual regular a la AEC, la cual fue debidamente aprobada y financiada, a efecto de dar continuidad a varios experimentos de radioquímica, incluyendo además en la propuesta una nueva dirección de la pregunta: ¿qué pasaría con los compuestos de CFC en la atmósfera? [18].

En 1973 Mario Molina se une al grupo de investigación de Rowland como investigador asociado postdoctoral. Al elegir el espacio de colaboración entre varias áreas Mario eligió la más alejada de su experiencia previa, estudiar el destino atmosférico de las moléculas de CFC [19]. Para la investigación, en vez de diseñar un experimento de laboratorio para explorar sus hipótesis, Molina y Rowland utilizaron su conocimiento de química para construir un modelo para predecir lo que podía suceder; este método de investigación es conocido como modelación prescriptiva [20]. Rowland y Molina no tuvieron que realizar ni un sólo experimento de laboratorio para conocer la velocidad de reacción de los átomos de cloro, sólo fue necesario consultar las velocidades registradas por otros científicos [20].

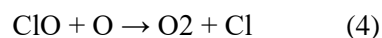
En la primera etapa estudiaron las posibles reacciones de los CFC en la atmósfera, Molina eliminó con firmeza y progresivamente los más obvios: eran invulnerables a la luz del día, casi insolubles en el agua y resistentes a la oxidación. Cuando llegaron al tema del fotólisis ultravioleta en la atmósfera alta (o sea la descomposición de los CFC por acción de la luz) y apareció la reacción en cadena, descubrieron que estaban frente a un problema serio y se dedicaron la mayoría del tiempo a descifrar la reacción de descomposición de los CFC. De esta manera pudieron descifrar su comportamiento y la interacción con la capa de ozono, la conclusión fue la siguiente: Rowland pensó que, si no había nada en la tropósfera que destruyera los CFC, éstos deberían finalmente llegar a la estratósfera, aquí se encontrarían con altos niveles de radiación UV que indudablemente los destruiría. Rowland sugirió a Molina que podría ser interesante estudiar lo que ocurría con los CFC en la atmósfera. Molina llegó a la conclusión que los CFC no serían afectados en la tropósfera, pero que se descompondrían en la estratósfera bajo el violento ataque de la radiación UV-C, liberándose átomos de cloro libres que son muy reactivos [21], de acuerdo a los balances (1) y (2).



Los cloros libres atacarían al ozono, que también es muy reactivo. En este marco, Molina determinó que cada átomo de cloro libre podría combinarse con un átomo de oxígeno de una molécula de ozono, formándose monóxido de cloro (ClO) y una molécula de oxígeno (O₂). Decidió que nunca se liberarían cantidades suficientemente grandes de CFC como para que tuviesen un efecto notable en la capa de ozono, balance (3) [7]:



Sin embargo, Molina siguió estudiando y encontró que tanto los CFC como las moléculas de oxígeno se disociaban en presencia de radiación UV, estos átomos de oxígeno libres reaccionaban con el ClO formando una nueva molécula de oxígeno (O₂) y un átomo de cloro libre, balance (4):



La conclusión final fue que el O₃ se transforma en O₂ y el cloro, que catalizó la reacción, permanece intacto y listo para reaccionar con más ozono [7].

En tres meses, Mario y Rowland se dan cuenta que no se trataba sólo de un tema científico, que les resulta desafiante e interesante, sino que además se trataba de un problema ambiental potencialmente grave, el cual implicaba el agotamiento sustancial de la capa de ozono estratosférico. Tras analizar las reacciones pertinentes, los dos (2) investigadores determinaron que la mayoría de los átomos de cloro se combinaban con ozono que protege a la Tierra de las radiaciones ultravioletas. Al reaccionar el

cloro con el ozono, se forma el radical libre óxido de cloro que, a su vez, pasa a formar parte de una reacción en cadena. Como resultado de dicha reacción, un (1) solo átomo de cloro puede eliminar hasta 100.000 moléculas de ozono [22].

Los científicos demostraron que los CFC permanecían inalterados en las capas inferiores de la atmósfera durante décadas, invulnerables a la luz solar visible y, prácticamente, insolubles en el agua y resistentes a la oxidación, presentan una sorprendente resistencia en las capas inferiores de la atmósfera. Sin embargo, por encima de las 18 millas (29 km) de altitud, con el 99% de todas las moléculas de aire por debajo de ellos, los CFC muestran sus debilidades. A esta altitud, las perjudiciales radiaciones ultravioletas de alta energía emitidas por el Sol inciden directamente en las moléculas de CFC, descomponiéndolas en átomos de cloro y fragmentos residuales. Otro efecto potencial de la reducción de la capa de ozono sería una perturbación en el clima global debido a que el ozono calienta la estratósfera al absorber radiación solar, creando una inversión de temperatura en la tropósfera, impidiendo la circulación vertical del aire, alterando los patrones de circulación y el clima del planeta en formas todavía desconocidas [7].

Molina y Rowland publicaron sus hallazgos en un artículo de tres (3) páginas llamado “Fregadero estratosférico para chlorofluoromethanes: Destrucción del ozono catalizada por átomo de cloro” en la edición de junio del año 1974 de la revista Nature, pero hasta septiembre la información pudo ser conocida por el público en la Conferencia de la Asociación Química Americana (ACS, por sus siglas en inglés). Rowland estimaba que, si continuaba creciendo hasta 1990 la producción de CFC a razón de 10% anual y luego se estabilizaba, el efecto en la capa de ozono sería de una reducción para 1995 de entre el 5 y el 7% y para el 2050 de entre el 30 y el 50% [23].

En 1974 Rowland y Molina hicieron una predicción inquietante: si la industria continuaba expulsando un (1) millón de toneladas de CFC a la atmósfera cada año, el ozono atmosférico descendería con el tiempo entre un siete (7) y un 13%. Tres (3) meses después, otros científicos corroboraron en forma impresa lo que encontraron Molina y Rowland. En un artículo de septiembre del año 1974 en Science investigadores de la Universidad de Michigan afirmaron que el ozono sería desplazado hacia abajo tan pronto, como en 1985. Esa misma semana el New York Times publicó una historia de portada acerca de una investigación por científicos de Harvard Michael B. McElroy y Steven C. Wofsy, que también habían llegado a cálculos que apoyaban las afirmaciones de Molina y Rowland y, igualmente, decían que la reducción de la capa de ozono podría ser hasta 3 %, para el año 1980, y 16 % para el año 2000 [24].

Para los autores el éxito académico no era suficiente, pues si bien contribuía a entender mejor el problema, lo necesario era dejar el mensaje claro: el mundo no debe enviar a la atmósfera más CFC [25]. Según Alcántara [26] las consecuencias para la humanidad de continuar con la emisión de CFC eran contundentes, menos ozono significa menos protección contra los UV, el paso de rayos UV a la tierra traería las siguientes consecuencias:

- En el ser humano: aumenta las probabilidades de tener cáncer en la piel, formación de cataratas, y daños genéticos en el sistema inmune.
- En las plantas: alteran sus procesos fisiológicos y de desarrollo e indirectamente modifican su forma, la distribución de los nutrientes y las etapas de crecimiento lo cual es perjudicial para su supervivencia.
- En el mar: causa la muerte del fitoplancton que es el alimento básico de muchos peces. Además, produce daños en peces, camarones, anfibios y otros animales marinos.
- En el ambiente: alteración de los ciclos biogeoquímicos, como el del carbono, lo cual puede tener influencias sobre el efecto invernadero.

Molina y Rowland, convencidos que el problema de los gases CFC era real y que afectaba a la humanidad, hicieron algo que muy pocos científicos harían: llevar este conocimiento a la población

no científica a través de los medios de comunicación, lo cual lograron con éxito. Se presentaron más de 300 historias acerca de la capa de ozono en los medios de comunicación, generando alarma pública; el gobierno de Estados Unidos citó a Molina y Rowland al Congreso para entregar información y responder dudas legítimas de los congresistas [25]. A fines de 1974 dieron la primera conferencia de prensa, el mensaje era claro: el mundo no debería enviar a la atmósfera CFCs. A la prensa le interesó el concepto: sin darnos cuenta, cada vez que accionamos un aerosol, estamos destruyendo parte de la atmósfera. Como resultado, el Congreso de Estados Unidos convocó audiencias sobre el tema -en las que participaron Molina y Rowland - y tomó dos acciones concretas: creó el comité Modificación Inadvertida de la Estratosfera (IMOS) para darle seguimiento a estos problemas potenciales y solicitó a la Academia Nacional de Ciencias (NAS, por sus siglas en inglés) que estudiara el problema. Ambos concluyeron que el argumento parecía ser válido y era necesario hacer más estudios y eventualmente regular el uso de estos compuestos [27].

El primer paso estaba dado, la prensa fue vital para que el problema entrara en la agenda pública. Es así como en la década de los setenta se publicaron 324 historias acerca de la capa de ozono, la mayoría de ellas en medios de comunicación masiva. Muchas funcionaron como medio educativo, enfatizando que al usar productos ordinarios como los aerosoles, entonces muy populares, cada uno de nosotros destruía una parte de la atmósfera, y precisamente por eso podíamos contribuir a detener esta catástrofe: bastaba usar productos sin CFCs [25]. El primer triunfo visible del activismo para proteger la capa de ozono fue la regulación de aerosoles en 1976, la cual exigía que cada aerosol portara una etiqueta alertando que el uso de ese producto podría dañar al medio ambiente. En 1978 se prohíbe el uso de CFC en aerosoles en Canadá, Estados Unidos, Noruega y Suecia. Junto con esta regulación, se inició la creación de instancias institucionales dedicadas al estudio y monitoreo de la capa de ozono para alertar sus posibles cambios, la UNEP sería una institución crucial, la cual instituyó en 1977 un comité para estudiar la capa de ozono [25].

La evidencia fuerte de comprobación del estudio y consecuencias de investigación de Molina y Rowland llegó tiempo después, cuando científicos ingleses se encontraban monitoreando los niveles de ozono en la región del Polo Sur, descubriendo que eran sistemáticamente alrededor de un 35% más alto a finales de la primavera que en invierno [20]. La monitorización anual mostró el mismo patrón estacional durante los últimos años de la década de 1970. Pero en 1978 y 1979, los científicos británicos descubrieron algo diferente, en octubre, mes en el que empieza la primavera en el hemisferio sur, los investigadores detectaron una menor cantidad de ozono de la que se habían detectado durante los últimos 20 años. Durante los años siguientes, los niveles de ozono registrados en octubre siguieron disminuyendo [20].

En 1984, cuando los británicos informaron por primera vez acerca de sus alarmantes descubrimientos, los niveles de ozono registrados en octubre eran alrededor de un 35% más bajos con respecto a la media de los niveles de los años 60. El satélite norteamericano Nimbus-7 confirmó rápidamente estos resultados y el término agujero de ozono antártico pasó a formar parte del idioma común [7]. A mediados de la década de 1980 los científicos se habían convertido en expertos en la medición de concentraciones de compuestos de cloro en la estratosfera. Algunos de éstos realizaban las mediciones desde tierra, mientras que otros se valían de globos o aviones. En 1986 y 1987, estos científicos, entre los que se incluyen Susan Solomon y James Anderson, establecieron que la pérdida sin precedentes de ozono registrada sobre la Antártida se debía a radicales atómicos de cloro y óxido de cloro [28].

Cualquier posible duda acerca del papel desempeñado por los CFC quedó disipada tras conocer los datos obtenidos por uno de los satélites de la NASA. Los datos recopilados durante los tres (3) últimos años por el satélite UARS revelaron la existencia de estos compuestos en la estratosfera. Además, este satélite realizó un seguimiento de la acumulación a nivel mundial de gases de flúor en la estratosfera, un producto derivado de los CFC. El equilibrio cuantitativo de CFC y sus productos derivados elimina cualquier posibilidad de que el cloro procedente de erupciones volcánicas o cualquier otra fuente natural sea el responsable del agujero de ozono [29].

2.5 El protocolo de Montreal

El protocolo de Montreal es un tratado relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono. Se adopta el 16 de septiembre de 1987 en la sede de la Organización de Aviación Civil Internacional de Montreal (ICAO, por sus siglas en inglés), Canadá. Entró en vigor el 1 de enero de 1989, cuando fue ratificado por 29 países, gracias a la fuerza impulsora detrás de la firma del acuerdo que buscaba la protección de la salud humana [30].

En 1990, en la reunión de Londres, los Estados Unidos y otras 55 naciones firmaron el acuerdo que actualizó y reforzó las condiciones iniciales del protocolo. El programa para la eliminación de los CFC se expandió y se agregó también la cláusula donde los HCFC quedaron incluidos. En 1992, en la reunión de Copenhague, se hicieron otras revisiones y actualizaciones del protocolo. En esta ocasión más 90 países asistieron, quedando de manifiesto el interés de la comunidad internacional por solucionar el problema del agujero de ozono en la atmósfera [31].

Entre los objetivos del Protocolo de Montreal se encuentran eliminar las emisiones de sustancias agotadoras del ozono (SAO) emitidas por los sectores industriales de la refrigeración comercial, doméstica, transporte, aires acondicionados para vehículos, unidades individuales de aire acondicionado, espumas de construcción, aerosoles de uso general. Desde su adopción en 1987 y a partir de finales de 2014, se ha eliminado con éxito más del 98% de las SAO controladas, lo que ha ayudado a revertir los daños a la capa de ozono. Un beneficio colateral muy importante es que, durante el período 1989-2013 se han reducido las emisiones acumuladas de CO₂ en 135.000 millones de toneladas [32].

La actualización más reciente fue en Kigali, en donde las partes llegaron al acuerdo de reducir el uso de los hidrofluorocarbonos gradualmente durante un periodo de 30 años. Esto ocurrió el 15 de octubre de 2016 en Kigali, Ruanda, donde se estableció el compromiso de reducir la producción, el consumo, las importaciones y sus exportaciones. La Enmienda de Kigali al Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono entró en vigor el 1 de enero de 2019, un paso importante en los esfuerzos para reducir drásticamente los gases de efecto invernadero y limitar el calentamiento global. Con su plena implementación, la Enmienda Kigali puede evitar hasta 0,4 °C de calentamiento global a fines de este siglo mientras se continúa protegiendo la capa de ozono. En ese sentido, la enmienda contribuirá sustancialmente a los objetivos del Acuerdo de París. El acuerdo contempla que durante los próximos 30 años se reducirá en más de 80% la producción y el consumo proyectados de hidrofluorocarbonos (HFC), compuestos orgánicos utilizados frecuentemente en acondicionadores de aire y otros dispositivos como refrigerantes alternativos a las sustancias que agotan la capa de ozono, reguladas por el Protocolo de Montreal [33].

El 16 de septiembre de 2009, la Convención de Viena y el Protocolo de Montreal se convirtieron en los primeros tratados de la historia de las Naciones Unidas en lograr la ratificación universal. En 2007, las partes en el Protocolo decidieron acelerar el calendario de eliminación de los HCFC para los países tanto desarrollados como en desarrollo. Las partes en el Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono llegaron a un acuerdo en su 28ª Reunión de las partes el 15 de octubre de 2016 en Kigali, Ruanda, para eliminar gradualmente los hidrofluorocarbonos (HFC) [32].

2.6 Recuperación de la capa de ozono

Tras tres (3) décadas de observaciones los científicos han hallado finalmente las primeras pruebas de que el agujero de la capa de ozono en el hemisferio sur está «reparándose». Entre el 2000 y 2013, los niveles de ozono aumentaron un 4% en las latitudes medias del hemisferio norte a unos 30 km de altura, así lo dio a conocer la NASA como resultado de un estudio que se hace a la capa de ozono cada cuatro (4) años y es realizado por 300 científicos. También un equipo de investigadores de química atmosférica y ciencia del clima, de la universidad del Massachusetts Institute of Technology

(MIT) descubrió que en los últimos años el agujero no eclipsa el límite de 12 millones de km² hasta más adelante, en la primavera del sur, lo que indica que el agujero de septiembre se está reduciendo. Los investigadores señalan que el agujero de ozono se ha reducido en más de 4 millones de km², así mismo, su profundidad también ha disminuido [35].

Tanto Solomon como Blake, científicos que encabezaron la investigación, observaron una tendencia continua de reparación lenta, concluyendo que no se espera una recuperación total hasta mediados de siglo. La producción de CFC cesó en la década de 1990, pero estos gases tienen una vida de 50 a 100 años, por ello las moléculas de cloro producidas en las décadas de 1970 y 1980 se encuentran todavía flotando en la atmósfera. Esto representa una culminación feliz para décadas de trabajo por parte de científicos, ingenieros y diplomáticos de todo el mundo [35].

2.7 El destino de los refrigerantes

A medida que avanza la implementación del Protocolo de Montreal a nivel mundial, se ha sustituido parcialmente el uso de los refrigerantes clorados (CFC y HCFC) por otros que no afectan la capa de ozono, principalmente los hidrofluorocarbonos (HFC), puros o mezclas. Sin embargo, el refrigerante perfecto no existe, la mayoría HFC son sustancias con un alto Potencial de Calentamiento Global (PCG) y varios de los refrigerantes de bajo PCG disponibles son inflamables [36].

Los HFC en inicio surgieron como la opción a los CFC y HCFC, pero su uso contribuye al efecto invernadero, las sucesivas enmiendas al protocolo de Montreal, como la aprobada en Kigali el 15 de octubre de 2016, compromete a evitar el incremento de medio grado centígrado en la temperatura global del planeta para ello, precisa controlar y reducir el consumo y producción de los HFC [37].

En el mercado se encuentran disponibles refrigerantes naturales como el dióxido de carbono (CO₂), el amoníaco (NH₃) y los refrigerantes a base de hidrocarburos (HC). Estas opciones con el desarrollo tecnológico, avance en las legislaciones, y la apertura de organismos conscientes de los cambios y mejoras por avances tecnológicos, al igual que en el conocimiento de la eficiencia de sustancias que puedan ser utilizadas, sin degradar la capa de ozono, irán encontrando su espacio. Por ejemplo, el IIAR (International Institute of Ammonia Refrigeration) es la entidad internacional líder en la defensa del uso seguro, confiable y eficiente del amoníaco y otros refrigerantes naturales, creada en 1971, desarrolla conocimientos colectivos y experiencias para producir documentos de consenso sobre los diversos aspectos de la refrigeración industrial con gases naturales [38].

El gobierno de Costa Rica en su programa, País Carbono Neutralidad, y en su portafolio de acciones de mitigación de emisiones de gases de efecto invernadero, da a conocer el CO₂ como refrigerante se está expandiendo en aplicaciones comerciales; actualmente es muy utilizado en el sector de los supermercados en Brasil y Europa, debido a que sus niveles de presión y la potencia frigorífica son similares a los del R-502 y del R-22. El propano (R-290) se utiliza ampliamente como sustituto del R-502 y del R-22, este último prohibido actualmente en Europa en las instalaciones nuevas. El CO₂ perdió importancia con el nacimiento de los CFC y otros refrigerantes sintéticos, debido a la estabilidad y baja toxicidad de estos nuevos compuestos [39].

El CO₂ fue usado en los inicios de la refrigeración, pero abandonado con la aparición de tecnologías mejores, sin embargo, hoy en día existe en el mercado mundial en presentación para refrigeración comercial donde se trabaja con altas presiones y por su uso recomendado a bajas temperaturas esta disponibles para países de clima frío. Su PCG se encuentra en la unidad –de esta manera se ubica como la principal referencia para determinar el PCG de otros gases– y su valor de Potencial de Agotamiento de la Capa de Ozono (PAO) es de cero (0), favoreciéndolo en el aspecto ambiental [40].

El amoníaco utilizado también en los inicios de los sistemas de refrigeración hoy en día existe para procesos industriales, ideal por su eficiencia, pero no es producto tan extendido debido a las mismas razones que lo hicieron desaparecer como refrigerantes hace un siglo, sus características tóxicas e

inflamables, de manera que su uso requiere un cuidado especial. El amoníaco es uno de los refrigerantes más eficientes, apto para aplicaciones de alta y baja temperatura. Su eficiencia es mayor que la del R-134a o el propano. Además, los sistemas de amoníaco rinden todavía mejor en la práctica. Dada la importancia cada vez mayor del consumo energético, los sistemas de amoníaco son una opción segura y sostenible con vistas al futuro. Un sistema de amoníaco inundado sería, por lo general, entre un 15 y un 20 % más eficiente que su homólogo de expansión directa (DX) con R-404A. Los recientes avances con combinaciones de NH₃ y CO₂ contribuyen a aumentar aún más su eficiencia. Los sistemas de NH₃ /CO₂. El amoníaco es uno de los denominados refrigerantes “naturales”, siendo el más respetuoso con el medioambiente en términos de potencial de calentamiento global (GWP) y potencial de agotamiento del ozono (ODP), con un valor cero en ambos índices [41].

El uso de refrigerantes naturales como el amoníaco y los hidrocarburos se presentan como posibles sustitutos en la mayoría de las aplicaciones, ya que son amigables con el medio ambiente y se ha demostrado que poseen mejores cualidades operacionales en sistemas de refrigeración, como un mayor calor latente de vaporización, mejor coeficiente de desempeño en el compresor, mejor relación de eficiencia energética y, por lo tanto, menos consumo de energía [40].

3. Conclusiones

El uso de refrigerantes para procesos tanto domésticos o industriales no se detendrá por su importancia y masificación en su uso, lo que sí se espera es la eliminación del uso de sustancias agotadoras de la capa de ozono que se utilizan actualmente en su elaboración.

La investigación de Molina y Rowland permitió a la humanidad conocer que un camino tomado en el desarrollo tecnológico estaba trayendo graves consecuencias para la vida en el planeta, corregir ese rumbo, tomar las previsiones necesarias son las medidas correctas en el desarrollo de un nuevo paradigma productivo: producción con conciencia.

Iniciativas como el protocolo de Montreal demuestran un cambio en la forma de percibir el desarrollo en el mundo, además lo beneficioso de la relación entre la ciencia, la industria y la actividad diplomática, muestran resultados que comienzan a saltar a la vista respecto a la recuperación de la capa de ozono, lo cual hasta ahora es una realidad.

La solución del problema no consiste en dejar de usar refrigeración o aire acondicionado, sino, en encontrar otras técnicas que no deterioren el ambiente, la utilización de refrigerantes alternativos, ya es una realidad comercial como se explicó, sin embargo, su masificación comercial no se desarrolla a plenitud por obstáculos como, falta de adecuación tecnológica, falta de normativa y tecnología de seguridad para uso y manipulación, poca existencia de fabricantes en el mercado, poco conocimiento de los productos, falta de personal calificado para su manipulación, alto costos comparación con los productos actuales del mercado. La superación de este obstáculo por la necesidad existente de proteger la capa de ozono, es cuestión de voluntad y de decisiones de gobierno de adoptar políticas para enderezar el camino. Esperemos seguir contando con científicos como Rowland y Molina.

Este año de la pandemia de COVID-19, ha traído consigo tantas dificultades sociales y económicas, sin embargo el mensaje de los tratados para salvar la capa de ozono de trabajar conjuntamente y en armonía por el bien común resuena más que nunca y se convierte en un mensaje fundamental en estos días. El lema del día "Ozono para la vida" nos recuerda que el ozono no solo es crucial para la vida en la Tierra, sino que debemos continuar protegiendo la capa de ozono para las generaciones futuras [42].

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a la Empresa Productos Alimex C.A., siempre preocupada por el medio ambiente, por ser parte del crecimiento y de la investigación en el estudio de refrigerantes.

Referencias

- [1] Centro Mario Molina, Día Internacional de la Preservación de la Capa de Ozono, 2020. <https://centromariomolina.org/dia-internacional-de-la-preservacion-de-la-capa-de-ozono/>
- [2] J. J. León. Los freones y la capa de ozono, *Agenda Química Virtual*, 2013.
- [3] J. P. Plazas Monroy. Los refrigerantes y el medio ambiente, Barcelona, 2012.
- [4] G. Yañez. Buenas Prácticas en el uso de Sustancias Alternativas a los Hidroclorofluorocarbonos, México D.F.: Semarnat, 2014.
- [5] CEUPE. CEUPE Magazine, 2020. <https://www.ceupe.com/blog/atmosfera-estructura-composicion.html>
- [6] W. Quiroz. Mario Molina. El héroe de las ciencias ambientales y el estado actual del agujero de la capa de ozono. *Revista de Innovación en Enseñanza de las Ciencias*, 1(2):77-88, 2017.
- [7] R. E. Gomez Torres. La capa de ozono: causa y efectos de su destrucción. *Meteorología Colombiana*, 1:39-44, 2000.
- [8] B. Finlayson-Pitts. F. Sherwood Rowland: A man of science, vision, integrity, and kindness, *National Academy of Sciences*, 109(35):13881-13882, 2012.
- [9] EFEverde. Sitio web EFEverde.com, 2020. <https://www.efeverde.com/noticias/mario-molina-nobel-mexicano-quimica-capa-ozono/>
- [10] Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Distinciones Honoris Causa Mario Molina Henríquez Pasquel, 2002. https://www.uaeh.edu.mx/docencia/honoris_causa/molina.html
- [11] Centro Mario Molina para estudios estratégicos sobre energía y medio ambiente. Dr. José Mario Molina Pasquel y Henríquez, 2020. <https://centromariomolina.org>
- [12] C. Petre, Mario Molina vigie <<écolo>>, *Le Figaro*, 2013.
- [13] M. J. Molina – Facts. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/molina/facts/>
- [14] M. Ruiza, T. Fernandez, E. Tamaro, Biografía de Frank Sherwood Rowland, *Biografías y Vidas*, 2004.
- [15] F. Sherwood Rowland – Facts. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/rowland/facts/>
- [16] The Nobel Prize. Nobel Media AB, 2020.
- [17] The Nobel Prize. The Nobel Prize in Chemistry 1995 - F. Sherwood Rowland Nobel Lecture, The Nobel Foundation, 1995, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/rowland/biographical/>
- [18] B.G Malmstrom, Nobel Lecture in Chemistry, Nobel Lectures, Chemistry 1991-1995, *World Scientific*, 288-370, 1996.
- [19] Universidad Nacional Autónoma de México. Mario Molina Premio Nobel de Química, 1995. <http://www.nobel.unam.mx/molina/autobio.html>
- [20] B. Denmark, Recipiente del Premio Nobel Mario Molina: Química atmosférica para el cambio de política global, *Visionlearning*, 1(9), 2015.
- [21] F. S. Rowland, Chlorofluorocarbons and Ozone Depletion, *Sinaran Bros*, 1991.
- [22] N. Sabogal, El Protocolo de Montreal, un modelo de concertación para la protección de la capa de ozono, *Revista de Relaciones Internacionales*, nº 14, 1998.
- [23] M. Fisher, La capa de ozono: La tierra en peligro, *Edigrafos*, 1992.
- [24] B. Denmark, *Visionlearning your insight into science*, 2014.

- <https://www.visionlearning.com/es/library/Adentro-de-la-Ciencia/58/Recipiente-del-Premio-Nobel-Mario-Molina/211>
- [25] J. G. Contreras Nuño, D. Jiménez Álvarez, J. A. Pichardo-Corpus, Mario Molina y la saga del ozono: ejemplo de vinculación ciencia-sociedad, *Andamios*, 12(29):15-32, 2015.
- [26] M. Alcántara, *La capa de ozono: Un escudo Natural*, 2017.
- [27] Academia Nacional de Science. Halocarbonos: Efectos sobre el ozono estratosférico, The National Academies Press, 1976.
- [28] A. Schaffer, MIT Technology Review, 2019. <https://www.technologyreview.com/2019/02/27/137093/the-climate-optimist/>
- [29] N. R. Council, *The Global Positioning System: The Path From Research to Human Benefit*, The National Academies Press, 1996.
- [30] G. Yañez, *El futuro de los refrigerantes*, CERO grados celcius, 2018.
- [31] J. C. Maldonado García. Propuesta para la debida utilización de nuevos gases ecológicos que no dañen la capa de ozono aplicados en la refrigeración, México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- [32] Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, «undp.org,» 2014. <https://www.undp.org/content/undp/es/home/sustainable-development/environment-and-natural-capital/montreal-protocol.html>
- [33] ONU, Programa para el medio ambiente, 2019. <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/comunicado-de-prensa/entra-en-vigor-la-enmienda-kigali-un-poderoso-aliado-en>
- [34] Naciones Unidas, Naciones Unidas, 2020. <https://www.un.org/es/observances/ozone-day>
- [35] A. Sidder. Nuevas pruebas sugieren que el agujero de la capa de ozono se está reparando. 2017.
- [36] A. Antolínez, Refrigerantes naturales, una tendencia mundial, *OZONO*, p. 10, 2015.
- [37] G. Yañez, *El futuro de los refrigerantes*, CERO grados celcius, 2018.
- [38] Publítec SA Argentina, Publítec.com, 2019. <https://publítec.com/2019/08/xix-seminario-iiar-de-refrigeracion-natural-para-latinoamerica/>
- [39] Gobierno de Costa Rica, Gestión y uso seguro de los refrigerantes, 2018. <https://cambioclimatico.go.cr/wp-content/uploads/2019/08/Gestion-y-uso-seguro-de-refrigerantes.pdf>
- [40] IPCC, Glosario . Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al quinto cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, Ginebra. Suiza, 2014.
- [41] Danfoss. De los HFC/HCFC al amoníaco en la refrigeración Industrial, *Engineering Tomorrow*, 2015. <https://assets.danfoss.com/documents/57197/BE144786420724es-000101.pdf>
- [42] Naciones Unidas, un.org, 2020. <https://www.un.org/es/observances/ozone-day>

Sobre los autores

Máylari Vilexis Galíndez Jiménez

Ingeniero Industrial. Candidata a Doctora en Ciencias de la Ingeniería, mención Productividad en la Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre (UNEXPO), Venezuela.
Jefe de Mantenimiento Industrial y General. Productos Alimex CA.
Correo electrónico: maylariv@gmail.com. ORCID <https://orcid.org/0000-0001-5748-266X>

Carlos Mogollón Mujica

Ingeniero Electrónico. Director General Empresa AMC Comunicaciones CA. Barquisimeto. Venezuela.
Correo electrónico: mogollonelectronica@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4846-0829>

Forma de citar:

M. Galíndez, C. Mogollón. Los refrigerantes y el trabajo de los científicos Rowland y Molina. *Publicaciones en Ciencias y Tecnología*. 14(1), 51-63, 2020.
<https://revistas.uclave.org/index.php/pcyt>