



Química de la contaminación atmosférica

Equipo docente:
M. Carmen Gómez Navazo
Eduardo de la Torre Pascual

UNIDAD DIDÁCTICA 1: FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

TEMA 2. OZONO ATMOSFÉRICO

2.1.- Ozono troposférico

2.1.1.- Introducción

2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

2.2.- Ozono estratosférico

2.2.1.- Introducción

2.2.2.- Formación de ozono en la estratosfera

2.2.3.- Destrucción de ozono: ciclos catalíticos

2.2.4.- Clorofluorocarbonos y ozono estratosférico

2.2.5.- Reserva de cloro reactivo en la estratosfera

2.2.6.- El agujero de ozono

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.1.- Introducción

OZONO ATMOSFÉRICO

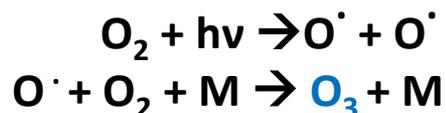
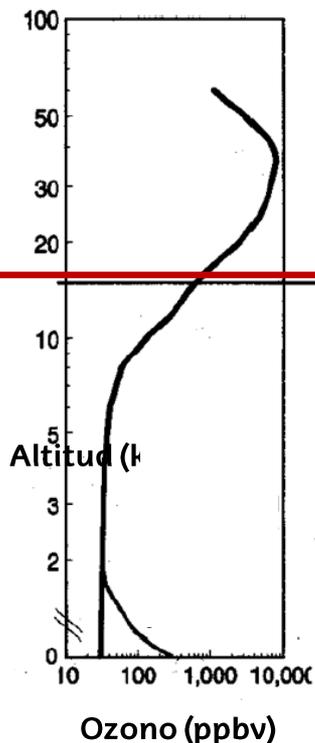
Ozono estratosférico "bueno"

➤ Filtro de radiación UV



Ozono troposférico "malo"

➤ Gas de efecto invernadero, GEI
 ➤ Fuente de radicales OH
 ➤ Oxidante fotoquímico



ESTRATOSFERA

TROPOSFERA

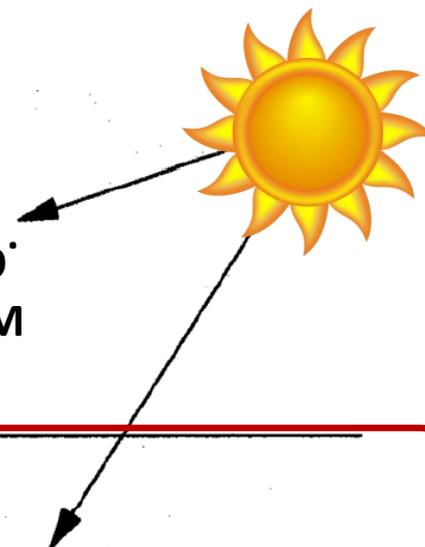
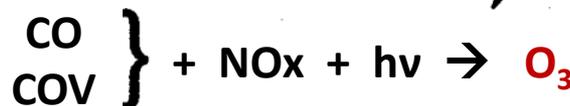


Imagen 1. Ozono atmosférico. Fuente: elaboración propia.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.1.- Introducción

El **ozono (O_3)** es un compuesto químico muy parecido al **oxígeno (O_2)** que respiramos. El **O_3** ozono está constituido por tres átomos de oxígeno, frente a los dos que forman las moléculas de **O_2** . Se trata de un componente natural de la atmósfera, que a temperatura y presión ambiente se encuentra en forma de gas, aunque su concentración es mucho menor que la del propio oxígeno.

El **ozono atmosférico** está presente en dos niveles de la atmósfera, en cada uno de ellos tiene distinto origen y actúa de forma diferente:

En la estratosfera (capa situada entre los 12 y los 50 km) el **O_3** se forma principalmente por acción de la **radiación solar** sobre el **O_2** , y actúa de forma beneficiosa **-ozono bueno-**, como filtro que nos protege de la nociva radiación ultravioleta.

En la troposfera (capa más próxima a la superficie, que puede alcanzar, en promedio, hasta 12 km de altura), el **O_3** se forma principalmente por **reacciones fotoquímicas** (iniciadas por la radiación solar) a partir de otros compuestos (precursores), principalmente **óxidos de nitrógeno (NO_x)** y **compuestos orgánicos volátiles (COV)**, tanto antropogénicos como biogénicos, y actúa como un contaminante con efectos adversos **-ozono malo-** sobre la **salud humana, la vegetación y los materiales**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.1.- Introducción

El **ozono troposférico** es un contaminante **secundario** de origen **fotoquímico**, que se forma a partir de sus **precursores**, en presencia de **luz solar** (*lo veremos en detalle*)



El ozono troposférico es un **potente oxidante** que en concentraciones elevadas tiene efectos adversos sobre la **salud humana, la vegetación y los materiales** → **concentraciones ambiente reguladas por la legislación**

Tabla 1. Valores objetivo y umbrales de ozono troposférico.

[D. Calidad del aire ambiente 2008/50/EC](#)

[RD mejora de la calidad del aire 102/2011](#)

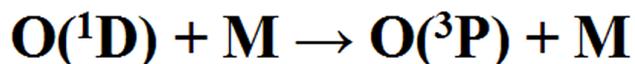
| Contaminante | Valor límite (VL)/ valor objetivo (VO)/ Umbral de alerta | Concentración | Número de superaciones máximas |
|----------------|--|-----------------------|--|
| O ₃ | Máximo diario de las medias móviles octohorarias (VO) | 120 µg/m ³ | >25 días/año (en un promedio de 3 años) |
| | Umbral de información (promedio horario) | 180 µg/m ³ | |
| | Umbral de alerta (promedio horario) | 240 µg/m ³ | |

y es uno de los contaminantes para los que **la Organización Mundial de la Salud (OMS)** ha establecido **valor guía: 100 µg·m⁻³ (máx diario 8h.)**

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.1.- Introducción

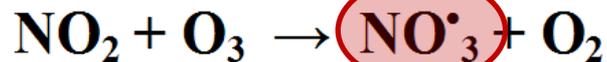
El **ozono troposférico** está involucrado en la formación de **radicales libres •OH**. De hecho, la **fotólisis del ozono es la principal fuente de radicales •OH** que son “el detergente de la atmósfera”, a través de diferentes reacciones que gobiernan la **química diurna** en la troposfera.



radical •OH

“el detergente de la atmósfera”

Además, el **ozono troposférico** está involucrado en la formación de **radical nitrato NO₃•** que gobierna la **química nocturna** en la troposfera.



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.1.- Introducción

El **ozono troposférico** es un **gas de efecto invernadero (GEI)**, el tercero en importancia por su forzamiento radiativo después del CO_2 y el CH_4 .

La formación de ozono está muy influenciada por las condiciones climáticas → se prevé que **el cambio climático** y el **aumento de la temperatura global** conlleve un **incremento de la producción de ozono** en las capas de la atmósfera más próximas a la superficie.

Por tanto, la **reducción de las concentraciones de ozono troposférico** supondría **beneficios directos para la salud de la población**, y además ayudaría también a **combatir el cambio climático a escala regional-global**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.1.- Introducción

El diseño de **medidas efectivas de reducción** de los niveles de ozono en la troposfera es bastante **complejo** debido a múltiples factores:

- 1.-** La gran variedad de **fuentes y tipos de precursores** (tanto antropogénicos como biogénicos). Las transformaciones fotoquímicas (activadas por la luz solar) de los precursores dan lugar a la formación de oxidantes fotoquímicos (entre ellos el ozono), que siguen ciclos diarios y estacionales característicos → mayores concentraciones los meses estivales, en las horas centrales del día.
- 2.-** La **acumulación** bajo condiciones atmosféricas favorables durante **varios días**. El predominio de condiciones anticiclónicas típicas de primavera y verano, junto a la mayor incidencia de radiación solar, favorecen la formación y acumulación de ozono.
- 3.-** La **no linealidad de las reacciones de sus precursores COV y NOx**: la reducción de uno de ellos no supone necesariamente una reducción proporcional del ozono troposférico generado (*Lo veremos en detalle más adelante*).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.1.- Introducción

4.- El tiempo de residencia del ozono en la atmósfera: El ozono (y sus precursores) pueden ser transportados a largas distancias, dando lugar potencialmente a problemas de contaminación en áreas muy alejadas de las fuentes de origen. De hecho, el **ozono troposférico se transporta** tanto en la dimensión horizontal (advección), como en la vertical (turbulencia mecánica y convectiva, forzamiento orográfico, subsidencia,...), ya que su tiempo de residencia es del orden de **horas a días** en la baja troposfera y **de semanas a meses** en la troposfera libre.

Esto favorece fenómenos de **transporte a larga distancia** (contaminación transfronteriza) → de la concentración de ozono que se mide en un punto solo una parte de ella, la que se puede asignar a fuentes identificables, es gestionable mediante **medidas de reducción a nivel local** (dentro y/o fuera de la zona en la que este punto se localiza). El resto solo será abordable mediante **medidas a escala nacional e internacional**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

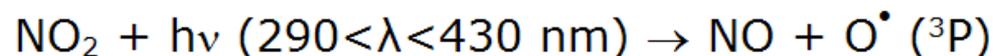
2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

Como iremos viendo, los óxidos de nitrógeno son muy importantes en química atmosférica.

La mayoría de los compuestos químicos que se oxidan y eliminan del aire, o se transforman en otras especies químicas, entran en contacto directa o indirectamente con NO o NO₂.

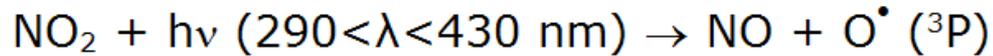
Cuando los NO_x (NO_x = NO + NO₂) se irradian en la troposfera con luz solar, se forma **ozono**.

El proceso comienza con la fotólisis del NO₂ a longitudes de onda < 430 nm, que produce monóxido de nitrógeno, **NO**, y átomos de oxígeno en estado base, **O**(³P) :



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera



$$k_p \text{ (s}^{-1}\text{)} = j \text{ (s}^{-1}\text{)} = \int_{\lambda=290\text{nm}}^{\lambda_i} \sigma(\lambda) \phi(\lambda) J(\lambda) d\lambda$$

El rendimiento cuántico primario es ≈ 1 a 290 nm , disminuye ligeramente hasta ≈ 398 nm, y a partir de ahí disminuye muy rápido.

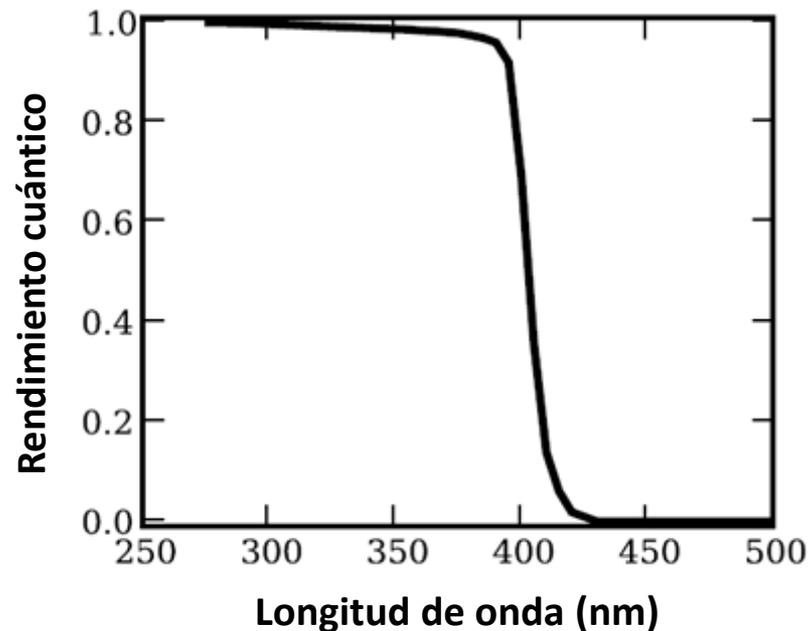
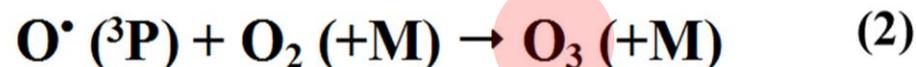


Gráfico 1. Rendimiento cuántico del dióxido de nitrógeno

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

La fotólisis del NO_2 a longitudes de onda < 430 nm, continúa fácilmente en el aire, a presión atmosférica:



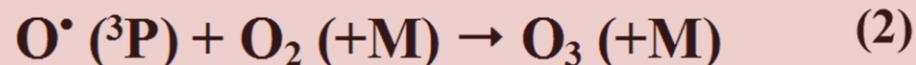
Esta secuencia de dos reacciones es la única fuente antropogénica significativa conocida de producción de O_3 en la troposfera.

Durante los últimos años han ido apareciendo diferentes estudios cuantitativos acerca de la **fotodisociación del dióxido de nitrógeno** con longitudes de onda de las regiones UV y VIS. El interés de estos estudios radica en la necesidad de **poder estimar las cantidades de O_3** generadas mediante la fotodisociación del NO_2 en la troposfera.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

ESTADO FOTOESTACIONARIO DE NO-NO₂-O₃



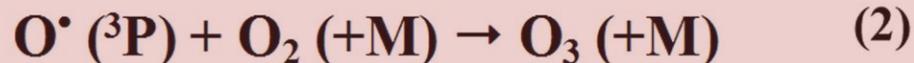
En la troposfera el NO reacciona rápidamente con O₃ para formar NO₂ **(3)**. Durante el día el NO₂ sufre una fotólisis que produce átomos de oxígeno, capaces de regenerar ozono y NO **(1)** y **(2)**

$$k_p (s^{-1}) = j (s^{-1}) = \int_{\lambda=290\text{nm}}^{\lambda_i} \sigma(\lambda) \phi(\lambda) J(\lambda) d\lambda$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

ESTADO FOTOESTACIONARIO DE NO-NO₂-O₃



Suponemos conocidas las **concentraciones iniciales** de NO y de NO₂ (**[NO]₀** y **[NO₂]₀**) y que las reacciones tienen lugar en un volumen constante, a temperatura constante y con radiación solar suficiente.

Condiciones iniciales:

[NO]₀ ; **[NO₂]₀** ; vol=cte, T=cte y J(λ) = máxima teórica

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

La **variación de la concentración de O_3** , a partir del momento en que comienza la irradiación viene dada por esta ecuación.

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O_2][O][M] - k_3 [O_3][NO]$$

Planteando las ecuaciones de velocidad **para especies como el O** de forma análoga a como se ha hecho para el O_3 :

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1 [NO_2] - k_2 [O][O_2][M]$$

$$k_1 [NO_2] = k_2 [O][O_2][M]$$

La concentración de átomos de O, en el sistema, **en estado pseudoestacionario**

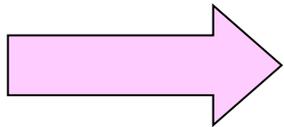
$$[O] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_2 [O_2][M]}$$

Esta aproximación significa realmente que la **[O]** se ajusta a la **[NO₂]** de forma muchísimo más rápida (varios órdenes de magnitud) de lo que la **[NO₂]** puede variar.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

Si suponemos que: $\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O_2][O][M] - k_3 [O_3][NO] = 0$



$$k_2 [O_2][O][M] = k_3 [O_3][NO]$$

$$[O_3] = \frac{k_2 [O_2] [M]}{k_3 [NO]} \frac{k_1 [NO_2]}{k_2 [O_2] [M]}$$

Relación de Leighton

Ciclo de formación y consumo de ozono. Aunque hay una **alta conversión de dióxido de nitrógeno (NO₂)** en ozono, no hay producción neta ni agotamiento de ozono en general.

$$[O_3] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO]}$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

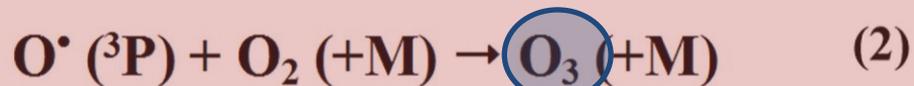
Relación de Leighton

$$[O_3] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO]}$$

La presencia de NOx y luz solar (hv) por sí sola no conduce necesariamente a la formación neta de ozono, ya que el ozono troposférico se mantiene en equilibrio dinámico con los NOx (“ciclo nulo”)

Las moléculas de O₃ formadas se consumen casi inmediatamente en la oxidación del NO. *Esto se debe a que el ozono que se forma simplemente reacciona nuevamente con NO y se destruye.*

Este “ciclo nulo” de reacción no explica las altas concentraciones de ozono que se detectan los meses estivales → Los COV tienen mucho que ver en eso, como veremos más adelante.



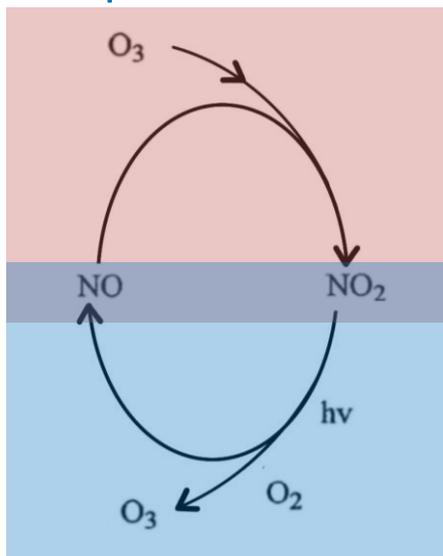
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.1.- Ozono troposférico. 2.1.2.- Formación de ozono en la troposfera

Tendencia general:

NO destruye ozono

NO₂ crea ozono



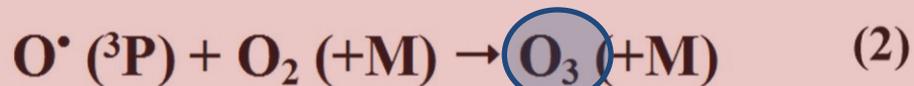
Relación de Leighton

$$[O_3] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO]}$$

Esta ecuación determina el ratio de concentración $[NO_2]/[NO]$ cuando el sistema está en estado fotoestacionario

La **disponibilidad de NO₂**, afecta a la tasa de **producción de ozono**, mientras que la **disponibilidad de NO** afecta a la tasa de **destrucción de ozono**.

Imagen 2. Ciclo de formación/destrucción de ozono troposférico. Fuente: elaboración propia. (Adaptado de ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment, 2000, vol.34, p. 2063-2101).



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.1.- Introducción

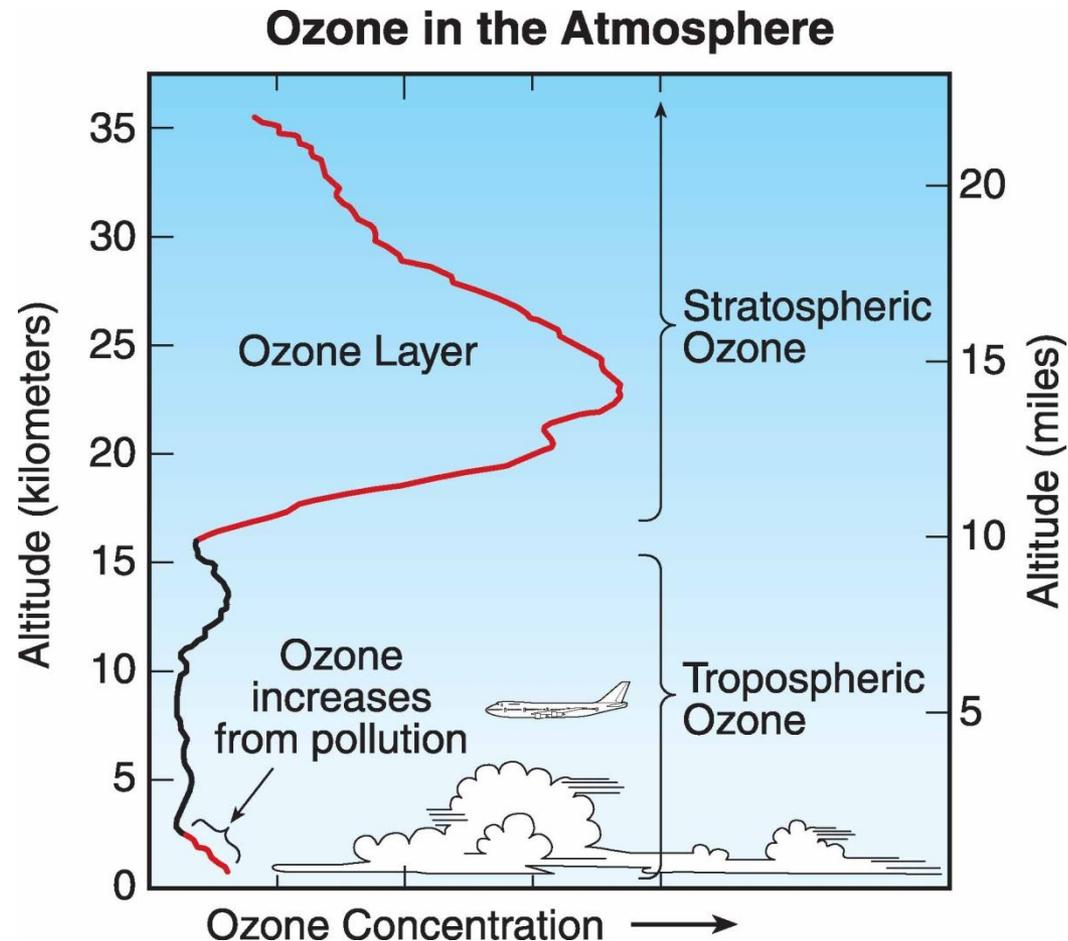


Imagen 3. Ozono atmosférico. Fuente: Figure Q1-2 en [NOAA](#) bajo [dominio público](#).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.1.- Introducción

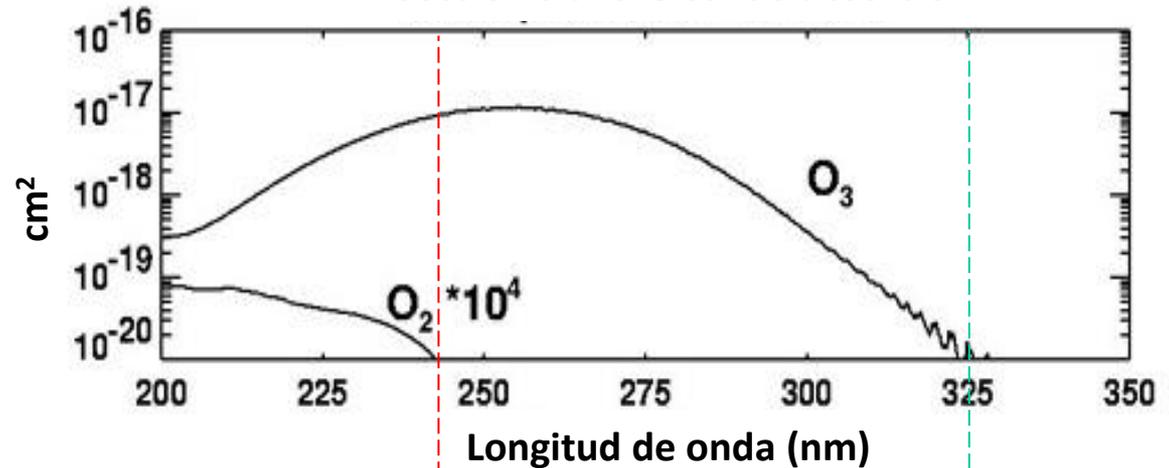
El O_2 absorbe radiación muy energética < 242 nm. Se **fotodisocia** por absorción de radiación onda corta en la estratosfera y por encima de la estratosfera



El O_3 absorbe muy efectivamente radiación entre **242-290 nm**. Esta **fuerte absorción de radiación por el O_3 en la estratosfera** limita la llegada a la troposfera de radiación solar menor de 290 nm



Sección transversal de absorción



Flujo solar

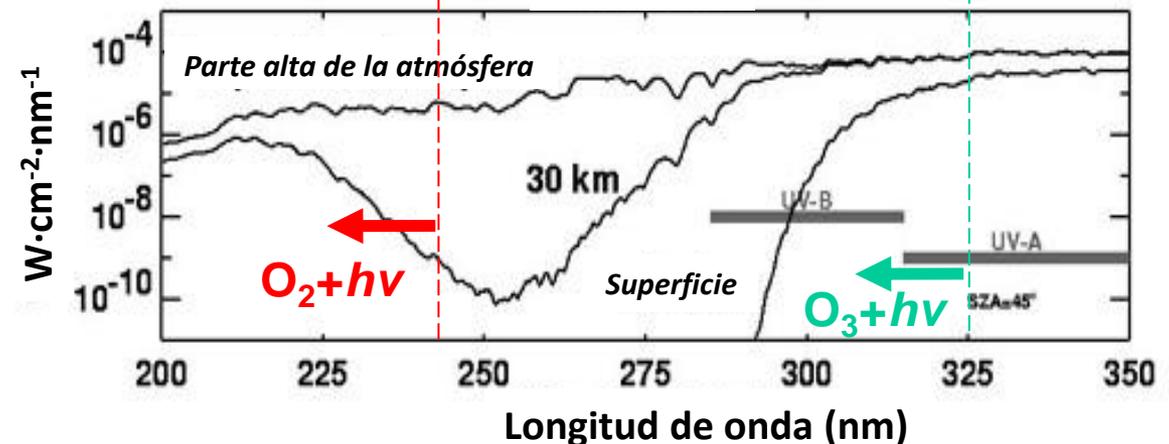


Gráfico 2. Sección transversal de absorción de O_2 y O_3 y su influencia en el Flujo solar a diferentes niveles de la atmósfera atmosférico. 19

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.1.- Introducción

El **ozono en la estratosfera** es de gran importancia:

- 1) Actúa como **escudo protector**, filtrando la radiación UV de **$\lambda < 290\text{nm}$**
- 2) Determina el **perfil vertical de temperatura** de la estratosfera: la **inversión térmica** genera una situación muy estable con respecto al movimiento vertical, **formando capas**, que prácticamente impide el transporte troposfera-estratosfera. Al atravesar la tropopausa, se produce un **cambio abrupto de las concentraciones de los constituyentes atmosféricos traza**.
- 3) Es **muy reactivo**, interviene en muchas **reacciones químicas estratosféricas**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.1.- Introducción

- La complejidad de la **química estratosférica** es muy inferior a la de la troposfera debido a que **el número de especies químicas presentes es mucho menor: gira en torno a la química del ozono.**
- Además, en la estratosfera, la **inversión térmica** genera una situación **muy estable con respecto al movimiento vertical**, con el aire caliente sobre el frío, formando capas, que prácticamente impiden el transporte troposfera-estratosfera.

Al atravesar la tropopausa, desde la troposfera hasta la estratosfera, se produce un **cambio abrupto** de las concentraciones de los constituyentes atmosféricos traza.

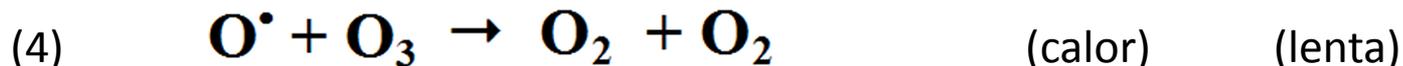
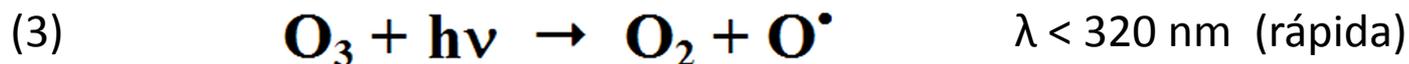
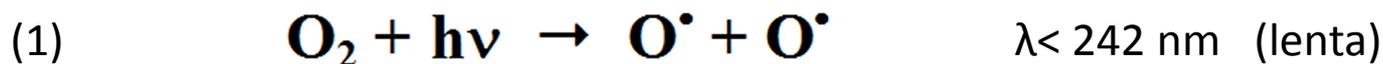
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

MECANISMO DE CHAPMAN

El primer intento de explicar la capa de ozono lo realizó Chapman y propuso un modelo fotoquímico en el que **sólo** intervienen **distintas especies de oxígeno**.

En la estratosfera existe la fracción adecuada de radiación solar UVC para disociar algunas moléculas de O_2 y producir átomos de oxígeno (1). La mayor parte de los átomos de oxígeno chocan con otras moléculas de O_2 y forman O_3 por la reacción (2), que libera calor, haciendo que la temperatura de la estratosfera sea mayor que la del aire situado por debajo o por encima de esta capa → inversión térmica.

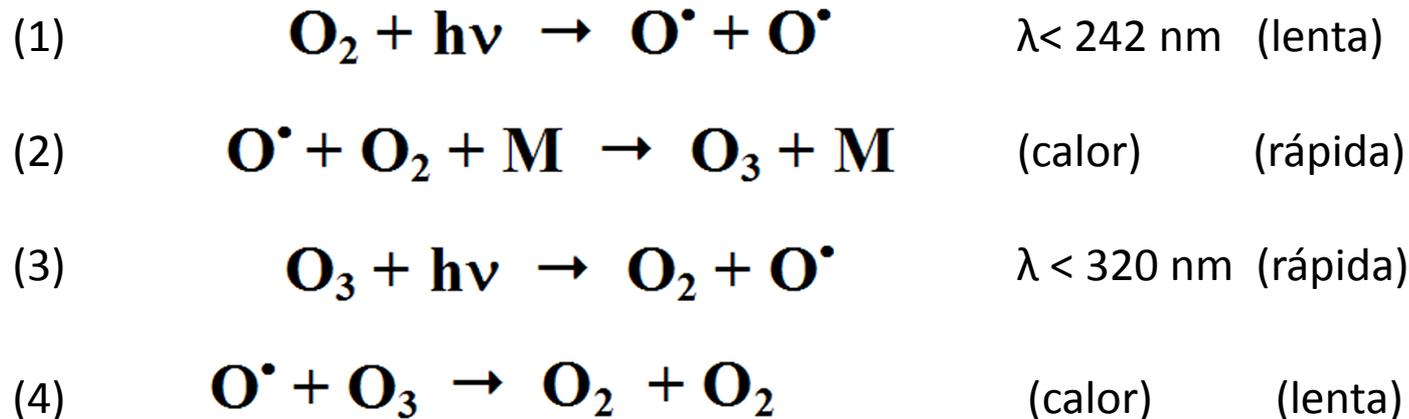


FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

MECANISMO DE CHAPMAN

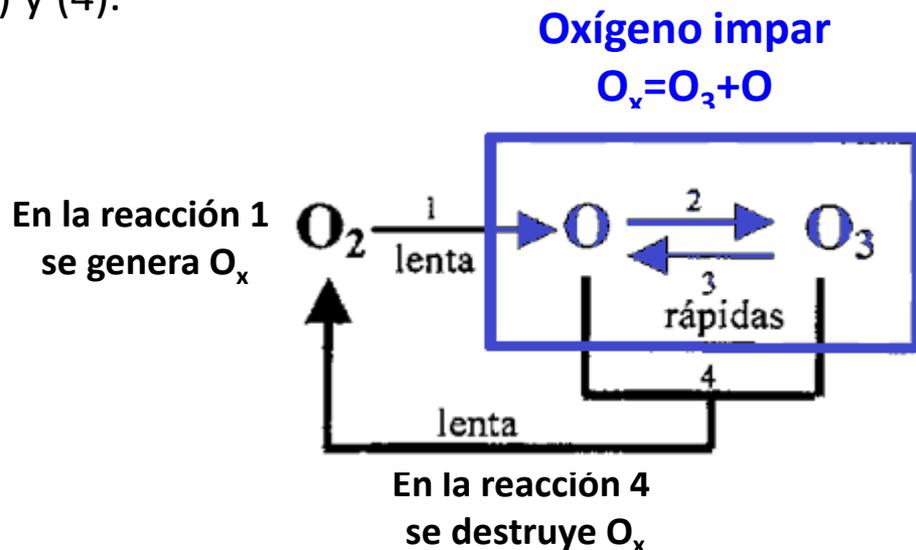
Por su parte el O₃ estratosférico filtra eficazmente las fracciones UVB y UVC de la radiación solar, y se destruye temporalmente por este proceso (3) o por reacción con los átomos de oxígeno (4)



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

Las reacciones (2) y (3) transcurren **muchas veces**, por **cada vez** que se dan las reacciones (1) y (4).



Como las **reacciones 2 y 3 son muy rápidas** interconvierten eficazmente el O y el O_3 y estos suelen denominarse como si fuesen una única especie O_x (oxígeno impar; $O_x = O + O_3$)

El O_3 es el componente principal de la familia O_x en toda la estratosfera. **Las concentraciones medias confirman razonablemente este estado estacionario.**

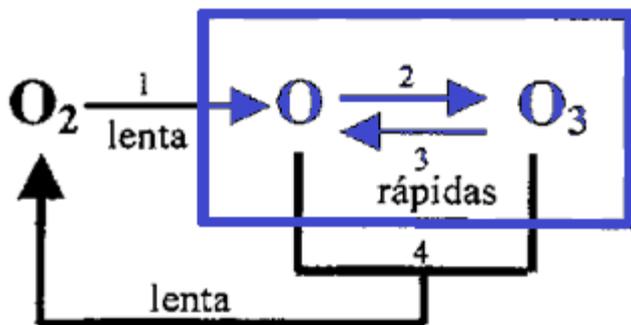
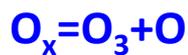
El aumento de la temperatura con la altura en la estratosfera, es debido a la presencia de ozono, a través de estas reacciones exotérmicas de formación y destrucción. La estratosfera se calienta por la energía solar absorbida en el ciclo de Chapman o “ciclo de sólo oxígeno”.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

Una vez formado el átomo de oxígeno, **los procesos (2) y (3) transcurren bastante rápido**. La **reacción (4) es lenta**, por lo que cuantitativamente una vez se forma un átomo de O, el **ciclo formado por las reacciones (2) y (3) transcurre muchas veces** antes de que intervenga el proceso (4) → oxígeno impar $O_x = O_3 + O$

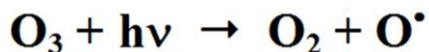
Oxígeno impar



Los procesos (2) y (3) no afectan a $[O_x]$, solo **determinan el reparto entre O_3 y O** , que vendrá dado por:



$$\text{Vel reacción 2} = k_2 [O] [O_2] [M]$$



$$\text{Vel reacción 3} = J_{O_3} [O_3]$$

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_{O_3}}{k_2 [O_2] [M]}$$

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

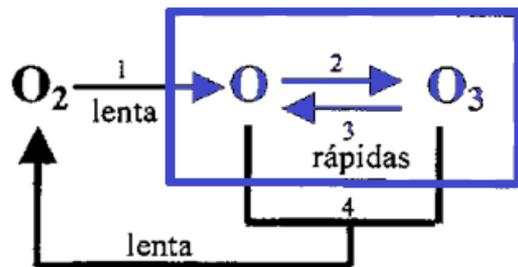
2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

La aplicación de estado estacionario al **oxígeno impar**, teniendo en cuenta que **se forma** en (1) y **se destruye** en (4)

$$d[O_x]/dt = J_{O_2} [O_2] - k_4 [O] [O_3]$$

Oxígeno impar

$$O_x = O_3 + O$$



$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_{O_3}}{k_2 [O_2] [M]}$$

Permite despejar la concentración estacionaria de ozono estratosférico:

$$[O_3] = \left[\frac{J_{O_2} k_2 [M]}{k_4 J_{O_3}} \right]^{1/2} [O_2]$$

Como la **$[O_2]$ disminuye con la altura** y la de $[O]$ aumenta, debido a que **aumenta la velocidad de fotólisis del O_2** , la concentración de ozono en función de la altura presenta un máximo a alturas intermedias coincidentes con la situación real de la capa de ozono.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

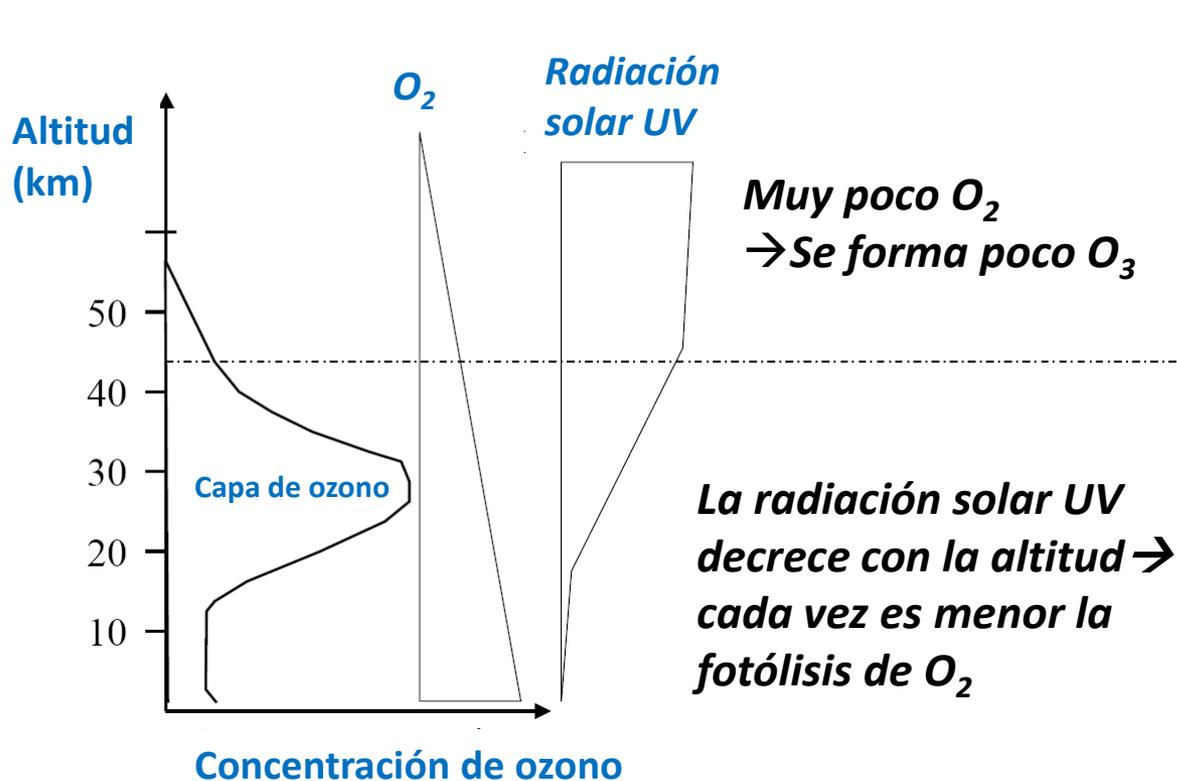


Gráfico 3. Localización de la capa de ozono en la atmósfera.

¿Dónde está la capa de ozono?

Ese mecanismo explica que **el máximo de ozono se presente a una altura intermedia**, ya que:

A alturas elevadas la intensidad de radiación UV es grande pero la $[O_2]$ es pequeña → se forma poco O_3

Por debajo de la estratosfera no se forma O_3 debido a que a baja altura, la $[O_2]$ es elevada, pero no llega radiación UV de $\lambda < 240$ nm, con energía suficiente como para fotolizar O_2

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

Calculando la $[O_3]$ estacionaria mediante el mecanismo de Chapman, se puede explicar **cualitativamente** el máximo de ozono observado en la estratosfera.....

La concentración absoluta de ozono (en **moléculas·cm⁻³**), depende tanto de la cantidad de ozono como de la densidad del aire → el máximo se sitúa a unos **25 km de altitud**.

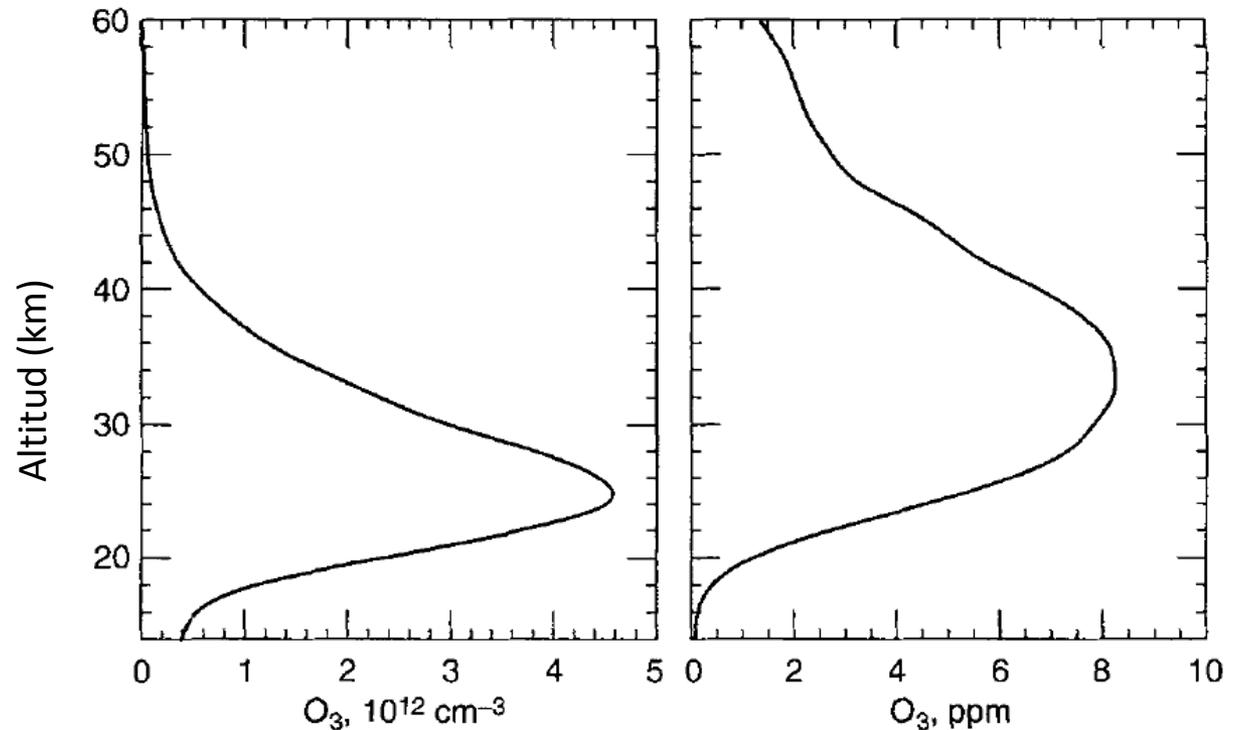


Gráfico 4. Perfil de ozono estratosférico. La concentración absoluta de ozono (en **moléculas·cm⁻³**) y la concentración ozono/aire (en **ppm**) alcanzan sus máximos a diferentes alturas

Puesto que la concentración total de moléculas de aire disminuye al aumentar la altitud, el máximo de la concentración ozono/aire (en **ppm**,) se sitúa **a mayor altitud**, a unos **35 km de altitud**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

Otra forma de expresar la abundancia del ozono son las unidades Dobson, que se pueden definir como *el espesor que una columna de ozono de 1cm^2 de superficie ocuparía a 1 atm y 273 K*

1UD= 0,01mm
=0,001cm = ¿?
molec cm^{-2}

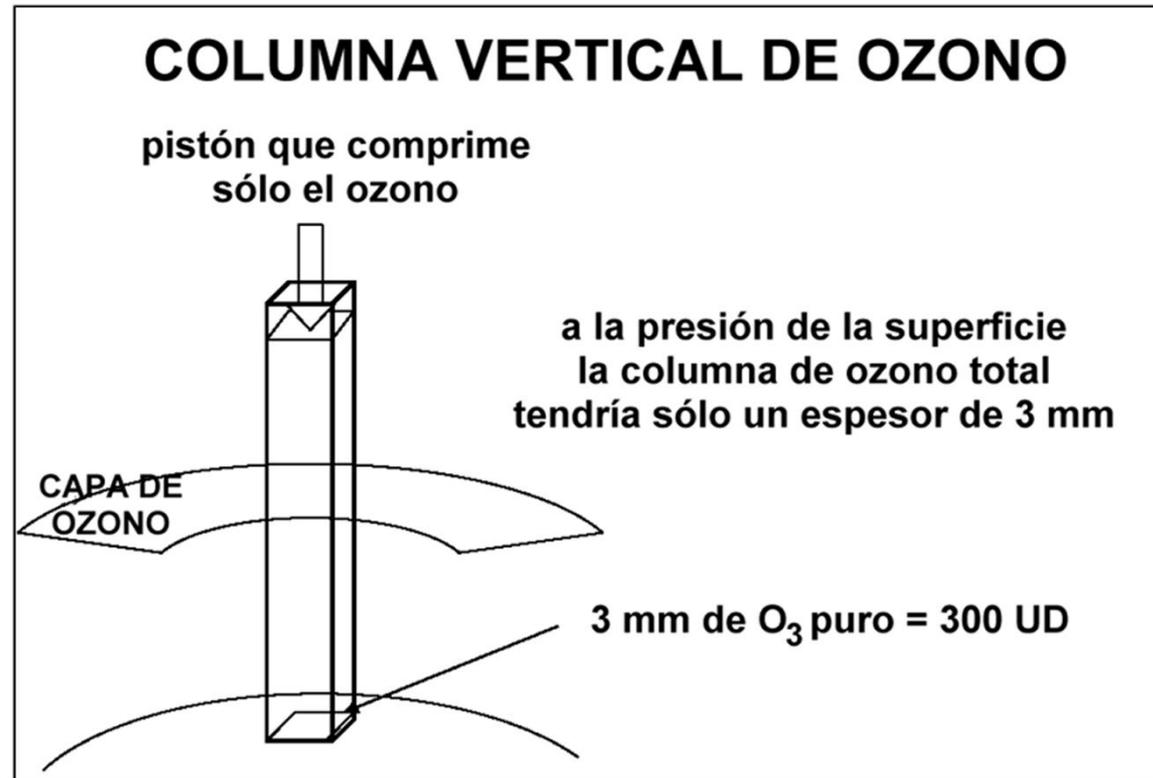


Imagen 4. Concepto de Unidad Dobson. Fuente: elaboración propia.

Valores típicos medios de la columna total de ozono en toda la tierra suelen ser entre 290 y 310 UD.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

Las medidas experimentales muestran que las regiones de **mayor concentración de ozono** no suelen coincidir con las de **mayor producción**:

Principalmente el transporte horizontal, redistribuye el ozono que se genera.

El ozono se genera **fundamentalmente en los trópicos**, donde la intensidad solar es más fuerte y **se transporta** por la circulación general de la atmósfera **hacia los polos** donde presenta sus máximos valores.

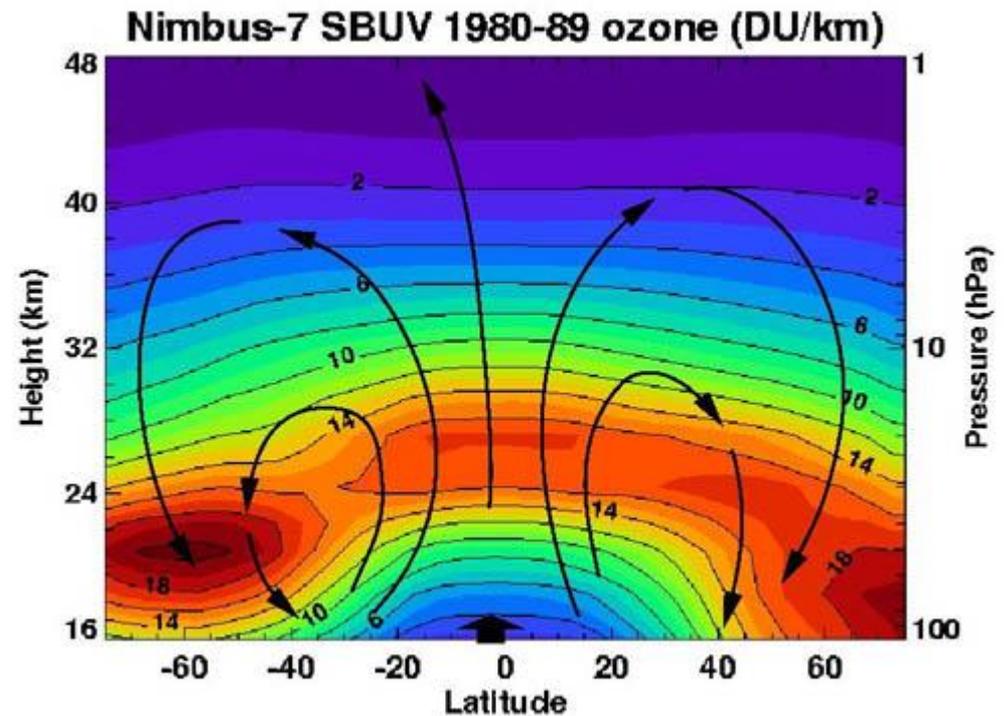


Imagen 5. Variación latitudinal del máximo primario de ozono atmosférico. Fuente: [NASA](#) bajo [dominio público](#).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.2.-Formación de ozono en la estratosfera

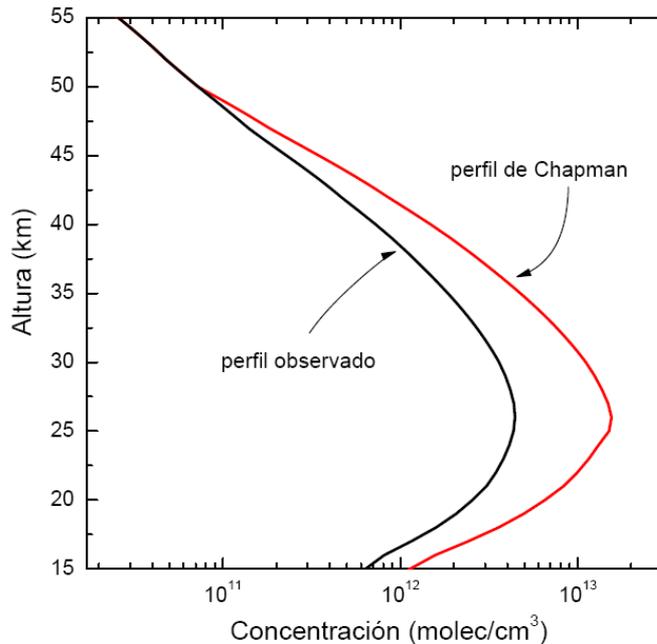


Gráfico 5. Distribución vertical de ozono usando las ecuaciones de Chapman (línea roja) y observada (línea negra)

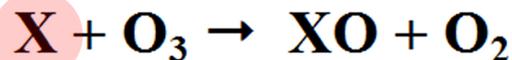
¡Pero! Cuantitativamente.....

Calculando la $[O_3]$ estacionaria mediante el mecanismo de Chapman, es más del doble de la que se mide en la atmósfera. Esto indica que **otras reacciones**, deben estar contribuyendo a la **destrucción de ozono**.

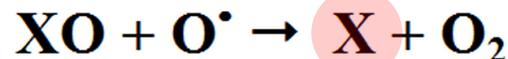
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.3.- Destrucción de ozono: ciclos catalíticos

a) En general:

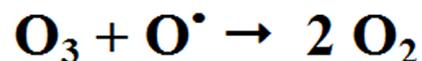


si $[\text{O}^\bullet]$ es apreciable:



X actúa como
catalizador de la
reacción en cadena

La reacción neta es:



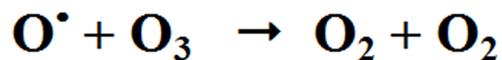
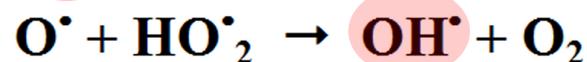
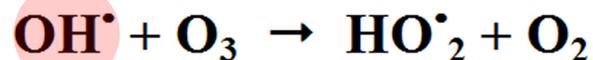
Cualquier otra especie traza presente en la estratosfera que participe en la destrucción de ozono, debe hacerlo de forma catalítica, para que pueda tener un efecto importante en su concentración.

Existen en la atmósfera especies atómicas y moleculares (X, en general) que reaccionan de forma eficiente con el ozono en procesos de **abstracción de oxígeno**.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.3.- Destrucción de ozono: ciclos catalíticos

**b) Ciclos catalíticos en los que intervienen especies hidrogenadas:
radicales H[•], OH[•], y HO[•]₂, (Bates y Nicolet, 1950)**



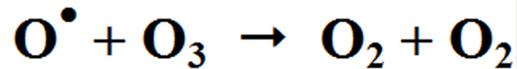
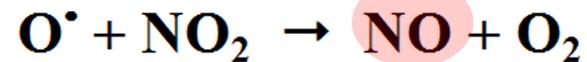
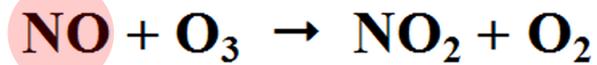
En torno a un 10% de los procesos de destrucción son debidos ciclos catalíticos en los que intervienen especies hidrogenadas, HO_x

Los cálculos realizados en los años 50 y 60 mostraron que la contribución de la familia HO_x era significativa pero **no suficiente para explicar** las [O₃].

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.3.- Destrucción de ozono: ciclos catalíticos

c) Ciclo catalítico (Crutzen y Jonson, 1970-1971) en el que intervienen NO y NO₂



Este ciclo catalítico puede constituir *uno de los mas importantes procesos de destrucción de O₃*. En realidad estos procesos no consumen NO_x y por tanto, *no son eliminados del ciclo de destrucción catalítico*.

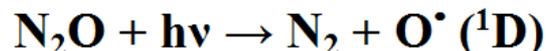
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.3.- Destrucción de ozono: ciclos catalíticos

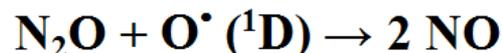
Principales fuentes de especies catalizadoras de la destrucción de ozono

NO,

(formado por fotólisis del N_2O en la estratosfera, donde más del 90% del N_2O es destruido mediante la reacción:



Y el resto:



$\cdot\text{OH}$, Formado mediante la reacción: $\text{O}^* (^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HO}^*$

Esta idea, según la cual **especies traza pueden iniciar reacciones en cadena de destrucción de ozono**, supuso un gran avance en la comprensión de la química de la estratosfera, y llevó a considerar *otras especies traza que podrían estar actuando de la misma forma*.

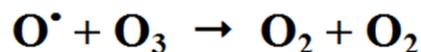
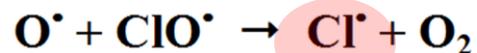
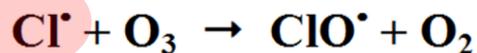
Cl^* , procedente de erupciones volcánicas (menor) o biogénico en forma de cloruro de metilo

Br^* , procedente de emisiones biogénicas en forma de bromuro de metilo.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

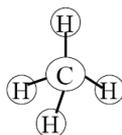
2.2.- Química estratosférica. 2.2.4.- Clorofluorocarbonos y ozono estratosférico

La importancia del Cl^\bullet y ClO^\bullet en la destrucción catalítica del O_3 fue descubierta por Molina y Rowland en 1975 y advirtieron que la pérdida de ozono catalizada por ClOx se convertiría en una amenaza significativa, a medida que las concentraciones de CFCs siguieran aumentando.

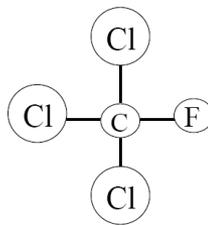


CFCs, clorofluorocarbonos o freones: no se encuentran en la naturaleza, son compuestos no tóxicos, ni inflamables, ni carcinogénicos que contienen átomos de C, Cl y F. Son **insolubles en agua** y **prácticamente no reactivos** en la baja atmósfera. Son potentes gases de efecto invernadero.

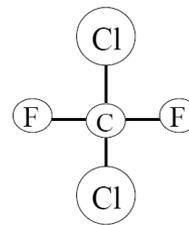
Methane



CFC11



CFC12



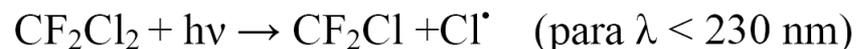
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.4.- Clorofluorocarbonos y ozono estratosférico

Después de ser emitidos a la atmósfera **permanecen en la troposfera durante varios años**, siendo sus concentraciones bastante uniformes ya que son **altamente inertes**.

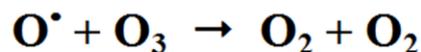
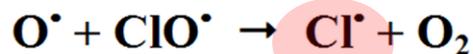
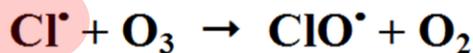
Posteriormente **se van elevando hasta la estratosfera**, y cuando alcanzan alturas de entre 25 y 50 km son **fotolizados por la radiación UV** produciendo átomos de **Cl[•]** y radicales **ClO[•]**.

Por ejemplo en el caso de los CFCs:



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.4.- Clorofluorocarbonos y ozono estratosférico



Los átomos de cloro desencadenan un mecanismo de pérdida catalítica para O_3

Otras sustancias responsables de la destrucción del ozono estratosférico, aunque en menor proporción que los CFCs:

Hidroclorofluorocarbonos (HCFCs): no ascienden apenas hasta la estratosfera.

Tetracloruro de carbono (CCl_4): Es tóxico. Responsable de ~ 8 % del deterioro del ozono estratosférico. (Contemplado en el protocolo de Montreal. Prohibido desde 1996)

Metil cloroformo (1,1,1 tricloroetano, ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$)): Responsable de ~ 5 % del deterioro del ozono estratosférico. (contemplado en el protocolo de Montreal. Prohibido desde 1996)

Halones: Similares a los CFCs pero conteniendo *Br* en vez de *Cl*. Responsables de ~ 5 % de destrucción del ozono estratosférico.

Bromuro de metilo CH_3Br : Pesticida. el CH_3Br antropogénico ha contribuido a un 5-10 % de destrucción del ozono.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.4.- Clorofluorocarbonos y ozono estratosférico

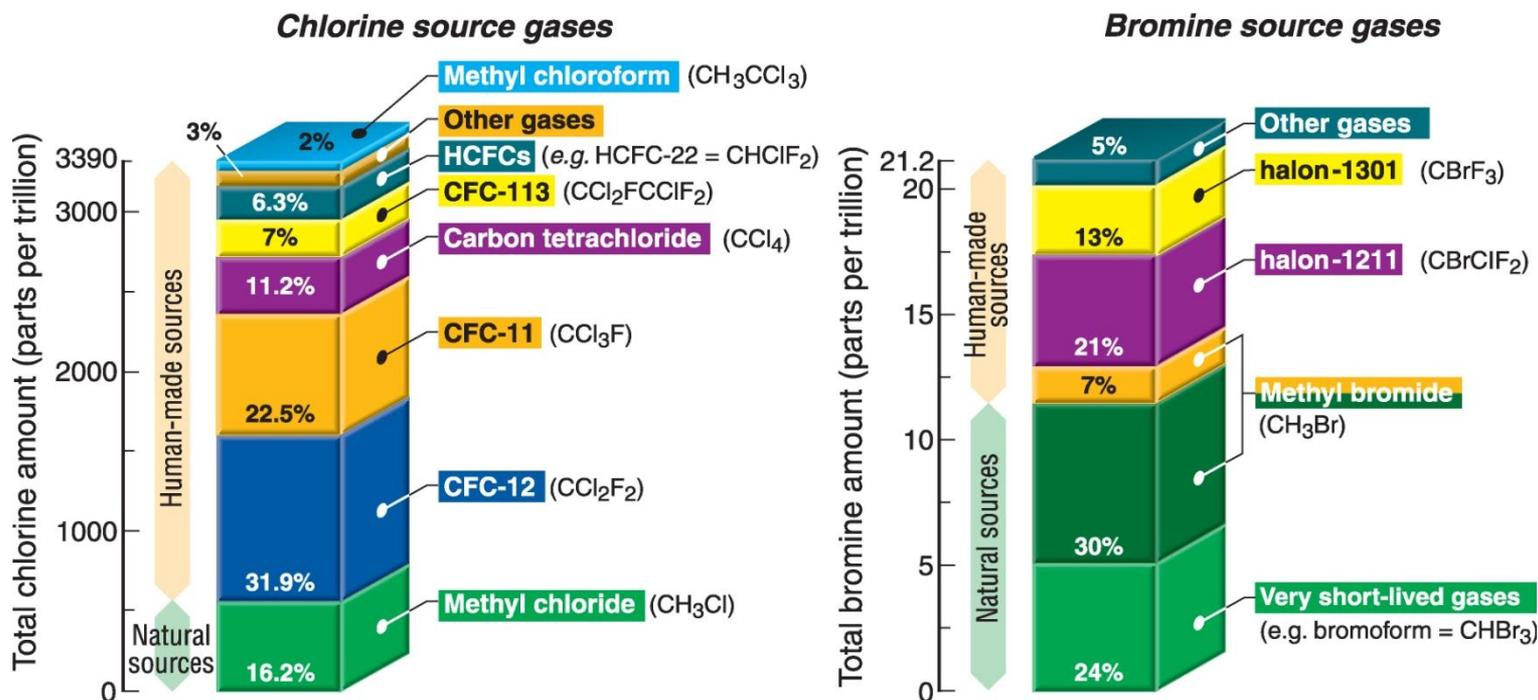
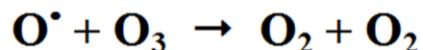
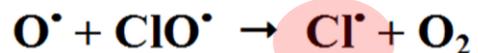
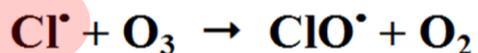


Imagen 6. Fuentes de sustancias cloradas y bromadas a la atmósfera. Fuente: Figure Q7-1 en [NOAA](#) bajo [dominio público](#)

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.5.- Reserva de cloro reactivo en la estratosfera



La destrucción y regeneración de las especies de Cl[•] activo pueden darse varias veces antes de su eliminación de la atmosfera:

El [•]Cl recorre el bucle decenas de miles de veces

Se han identificado varios procesos de eliminación, por ejemplo la reacción con metano para *convertirse en HCl*.

Procesos de eliminación del Cl estratosférico



El metano, ayuda a eliminar de la estratosfera la forma activa del cloro que destruye ozono. **El cloro que ha pasado a HCl es inactivo**; En principio, no participará más en la destrucción catalítica del ozono. Pero estas **moléculas inactivas** actúan como una **reserva de cloro reactivo en la estratosfera**, ya que puede regenerar Cl[•] por reacciones químicas.

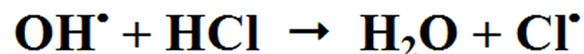
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.5.- Reserva de cloro reactivo en la estratosfera

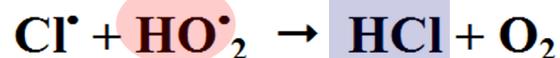
Procesos de eliminación del Cl estratosférico



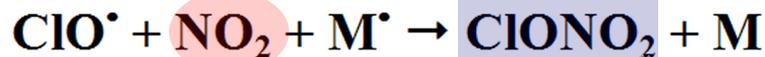
(El HCl es en realidad una reserva de cloro reactivo) ya que puede:



Otras reacciones que generan HCl son:



Otra forma en la que se elimina cloro de la cadena catalítica es por formación de nitrato de cloro, **ClONO₂**, otra **reserva de cloro reactivo**.



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.5.- Reserva de cloro reactivo en la estratosfera

Cloro activo ($\text{ClO}_x = \text{Cl}^\bullet + \text{ClO}^\bullet$) $\approx 1\%$

Reservas de cloro (HCl y ClONO_2) $\approx 99\%$ restante.

Las 2 principales moléculas catalíticamente inactivas (o reservas) que contienen cloro en la estratosfera son:

ClONO_2 y HCl

Ahora se sabe que el 99% del cloro estratosférico está **atrapado** en **formas inactivas**, principalmente **HCl** y **ClONO_2**

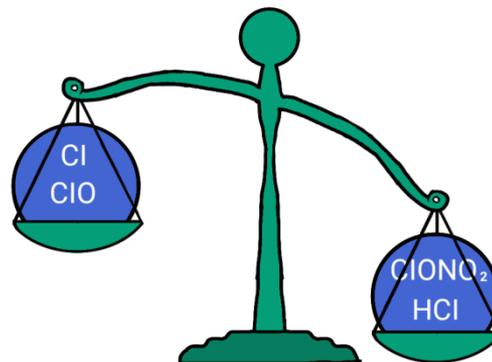
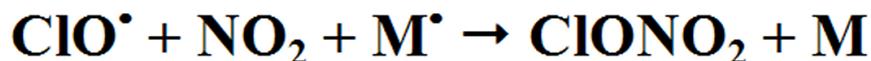


Imagen 7. Química normal del cloro: cloro estratosférico atrapado en formas inactivas. Fuente: elaboración propia.

La formación de **ClONO_2** es doblemente importante ya que controla las concentraciones estratosféricas de dos familias catalíticas: Las **NO_x** y **ClO_x** .



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.5.- Reserva de cloro reactivo en la estratosfera

Cuando se creían conocidos los factores que controlaban la química del ozono estratosférico, científicos británicos publicaron que desde los años 70, venían observando una **disminución drástica de la $[O_3]$ en la primavera** antártica (septiembre-octubre) que **recuperaba sus valores normales a partir de noviembre-diciembre**.

2020 Season

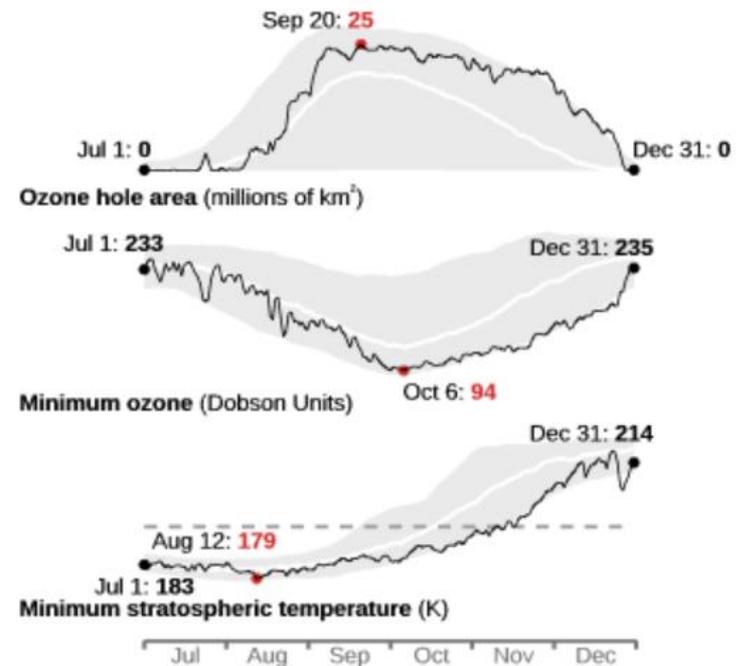


Imagen 8. Progreso del agujero de ozono en 2020. Imagen superior, área del agujero de ozono en millones de Kms². Imagen media, valores mínimos de la columna de ozono, en Unidades Dobson (UD). Imagen inferior, temperaturas estratosféricas polares mínimas en grados Kelvin (K). Fuente: [NASA](#) bajo [dominio público](#)

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

Fue una sorpresa observar esta disminución, que prácticamente se limitaba a la **primavera antártica** y a **latitudes del sur polar**.

El “agujero de ozono” no es realmente un agujero, **sigue existiendo una capa de ozono** con una concentración muy pequeña en esos meses primaverales

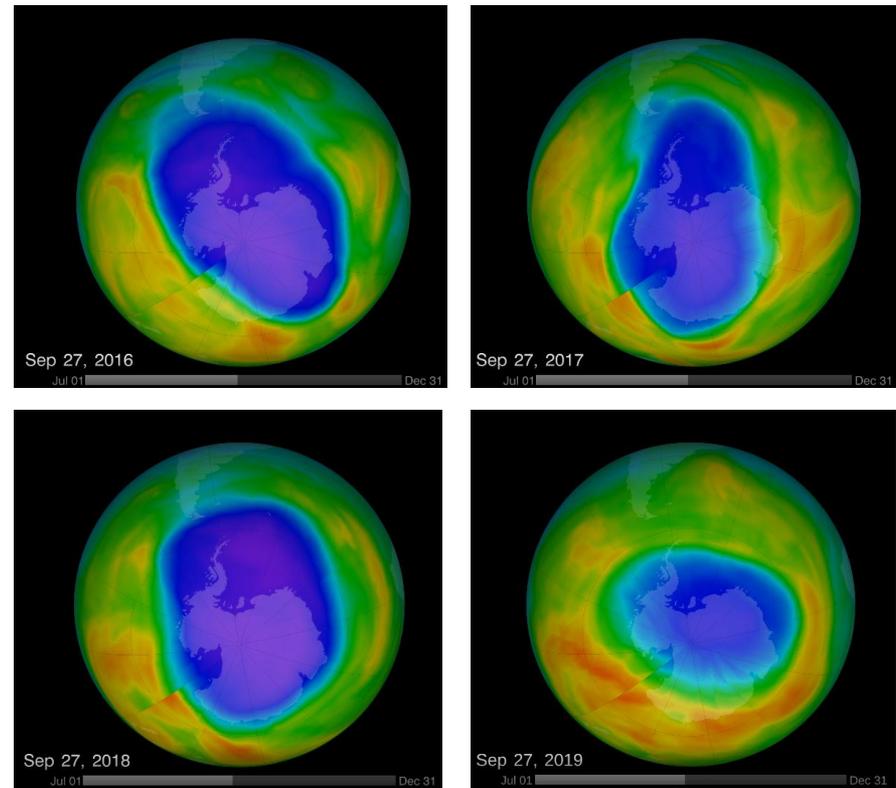


Imagen 9. Progresión del agujero de ozono de la Antártida entre 2016-2019. En todas las imágenes se representa el día 27 de septiembre.

Fuente: [NASA](#) bajo [dominio público](#)

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

Parece existir una clara relación entre el agujero de ozono y el movimiento del aire sobre la Antártida

En el **invierno antártico**, existe una situación única conocida como vórtice polar. El **vórtice polar** es un remolino de **aire extremadamente frío** que se forma sobre el polo sur durante el periodo de **total oscuridad** del invierno antártico.

Aísla esta masa de aire del resto de la atmósfera hasta que llega la primavera austral ¡¡en setiembre!!

En realidad en el H.N. en invierno se da un vórtice similar, pero mucho más débil. No obstante **la dinámica atmosférica no puede explicar por sí sola la disminución de la concentración de ozono**

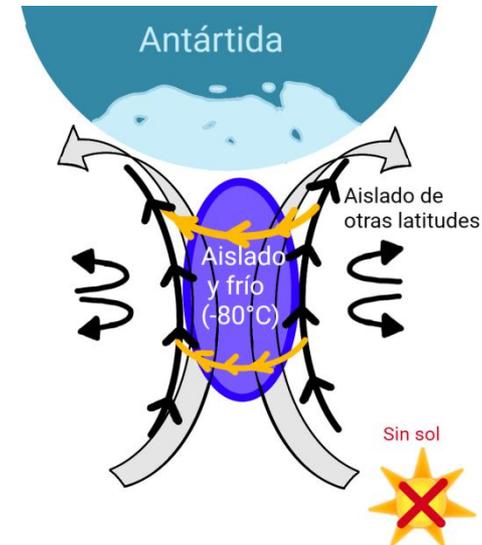


Imagen 10. Descenso del aire de las capas altas. Al enfriarse, combinado con la rotación de la Tierra, originan un vórtice.
Fuente: elaboración propia. (Adaptado de WALLACE, J.M., HOBBS, P.V. Atmospheric Science An Introductory Survey. 2^o ed. San Diego, California: Elsevier, 2006).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

La temperatura del vórtice a nivel de la estratosfera puede bajar de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que es **suficientemente frío como para formar nubes polares estratosféricas, PSC** incluso aunque el aire sea muy seco.

Los cristales de hielo juegan un *papel clave* en el fenómeno antártico: **proporcionan superficies de reacción** que permiten a los elementos químicos **permanecer juntos suficiente tiempo para reaccionar entre sí**: las especies **reserva de cloro HCl y ClONO_2** se transforman en **especies de cloro activas**



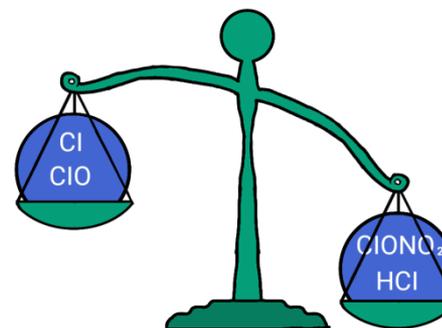
Imagen 11. Nubes estratosféricas polares. Fuente: [NASA/Lamont Poole](#) bajo [dominio público](#)

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

QUÍMICA NORMAL DEL CLORO

El 99% del cloro estratosférico está **atrapado** en **formas inactivas**, principalmente **HCl** y **ClONO₂**



OBSERVACIONES POLARES

Las formas inactivas HCl y ClONO₂ se transforman en **especies de cloro activas** Cl y ClO

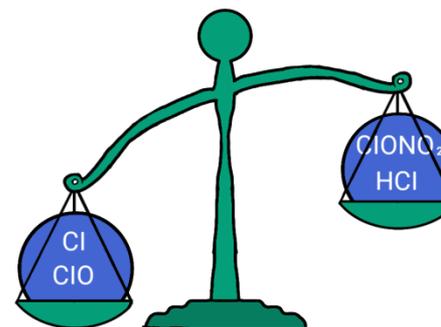


Imagen 12. Química normal del cloro: cloro estratosférico atrapado en formas inactivas, y observaciones polares. Fuente: elaboración propia.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

Especiales condiciones meteorológicas durante el **invierno polar**.

Condensan cristales de ácido nítrico hidratado, formando las **nubes estratosféricas polares**: proporcionan superficies de reacción que permiten a los elementos químicos permanecer juntos suficiente tiempo para reaccionar entre sí.

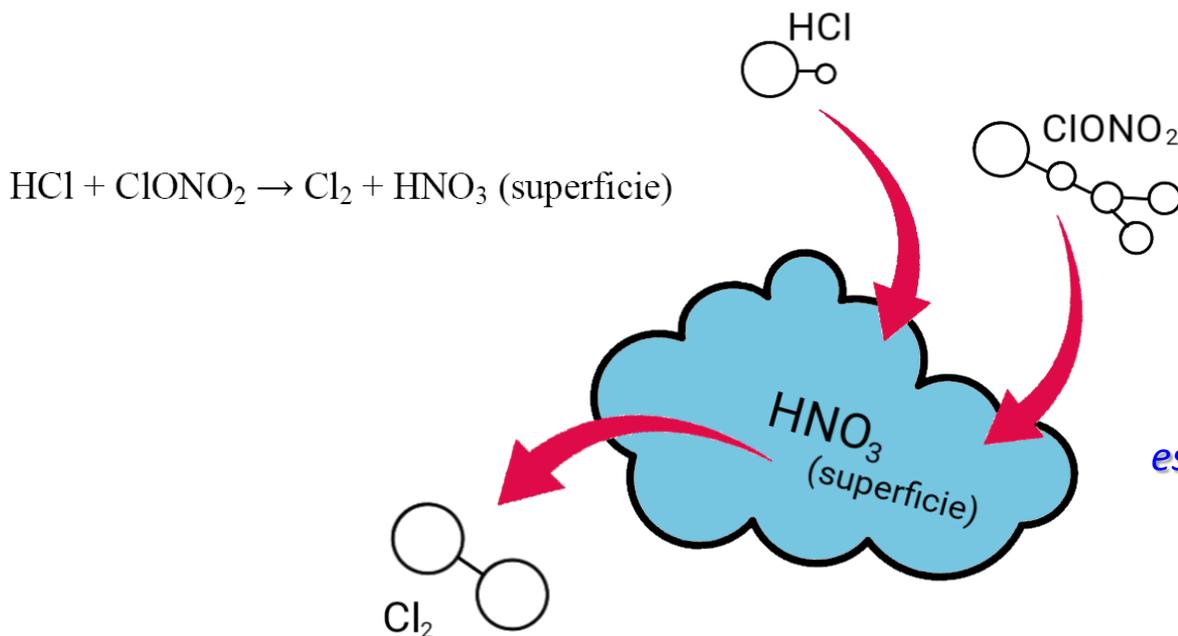
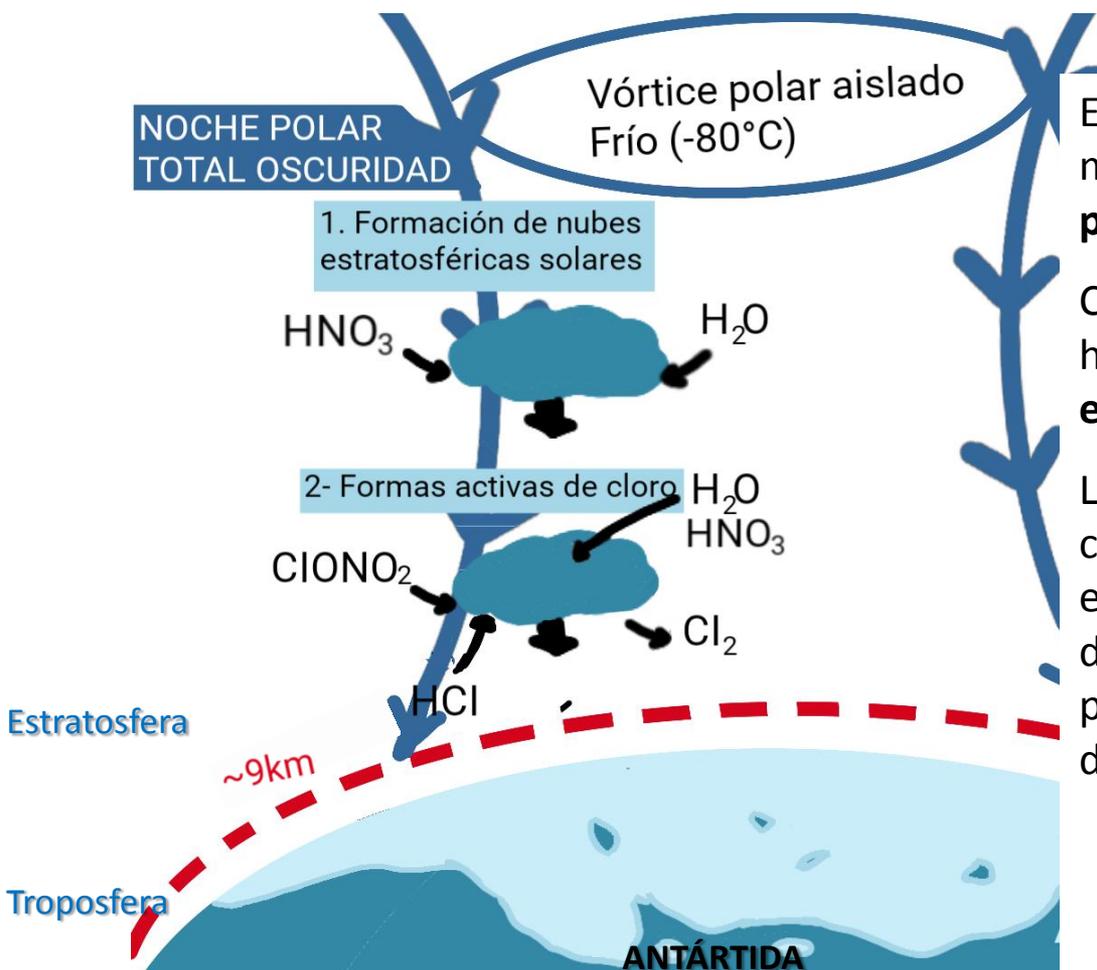


Imagen 13. Las formas inactivas HCl y ClONO₂ se transforman en especies de cloro.
Fuente: elaboración propia.

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono



Especiales condiciones meteorológicas durante el **invierno polar**.

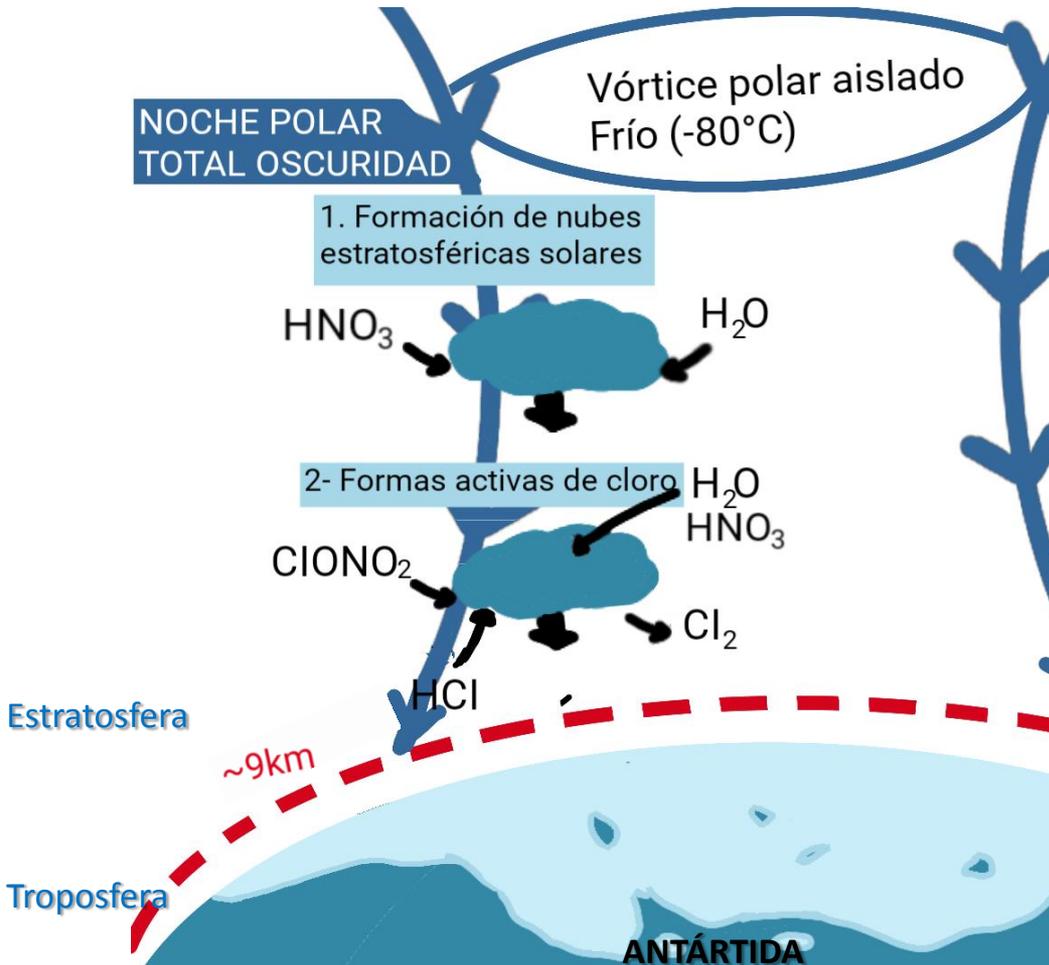
Condensan cristales de ácido nítrico hidratado, formando las **nubes estratosféricas polares**.

Los compuestos de **cloro inactivo**, se convierten en **Cl_2** que permanece en esta forma porque no hay luz UV para descomponerlo. Además, las nubes polares estratosféricas atrapan óxidos de nitrógeno, **HNO_3** .

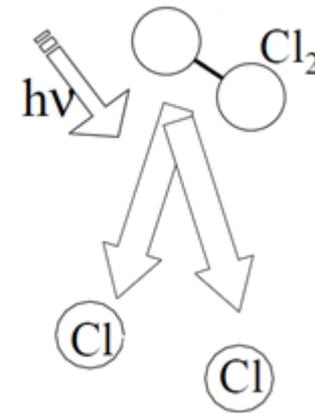
Imagen 14. Origen de la formación del agujero de ozono de la Antártida. Fuente: elaboración propia. (Adaptado de WALLACE, J.M., HOBBS, P.V. Atmospheric Science An Introductory Survey. 2º ed. San Diego, California: Elsevier, 2006).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

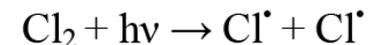
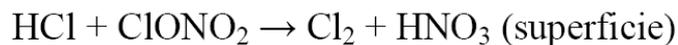
2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono



Cuando llega la primavera antártica, el Cl_2 se descompone formando átomos de cloro.



Los átomos de cloro comienzan ciclos catalíticos de destrucción de ozono.



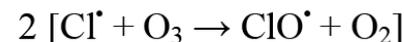
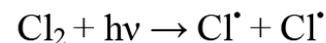
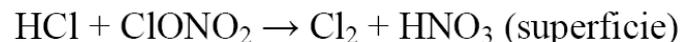
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

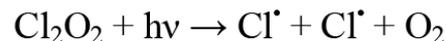
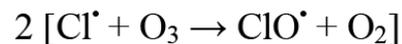
Las especies *reserva de cloro* HCl y ClONO₂ se transforman en **especies de cloro activas**

1) Vía fotólisis del Cl₂:

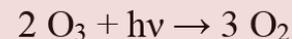
Las especiales condiciones meteorológicas que se dan durante el **frío invierno polar**, conllevan una participación importante de **procesos heterogéneos en la química del ozono**, no considerados en los modelos atmosféricos hasta entonces.



2. “Mecanismo dimer”



Reacción neta:



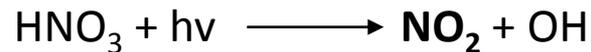
Las **nubes polares estratosféricas, PSC** juegan dos papeles importantes en el desarrollo del **agujero de ozono**:

- 1) En su superficie se convierte gran cantidad de **Cloro inactivo** en **cloro activo**
- 2) Sobre su superficie se **retira HNO₃** de la estratosfera, que impide la formación de la **especie inactiva ClONO₂** y **facilita la acumulación de ClO[•]**

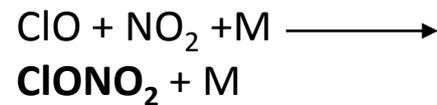
FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

Finalmente, cuando las nubes estratosféricas polares y el vórtice desaparecen a finales de la primavera, el cloro vuelve a predominar en las **formas inactivas**. El HNO_3 pasa a fase gas y es fotolizado por acción de la luz solar



Además una vez que desaparece el vórtice, **el aire de los alrededores**, que contiene NO_2 , se mezcla con el aire polar. El NO_2 se combina rápidamente con ClO para formar el **nitrato de cloro inactivo**



Los ciclos catalíticos anómalos dejan de operar y la $[\text{O}_3]$ vuelve a su nivel normal, cerrándose el agujero de ozono por otro año

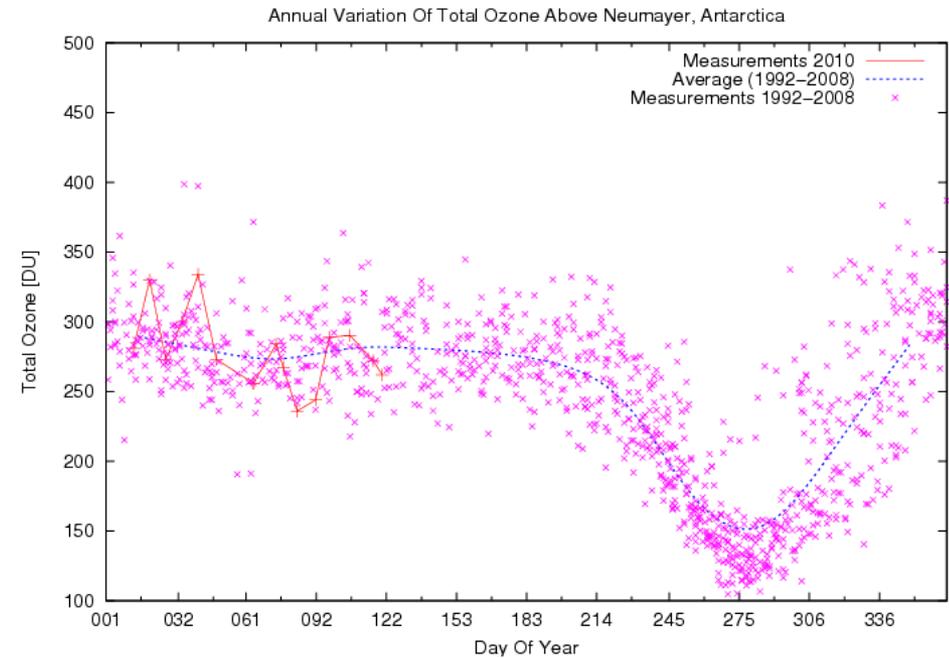


Gráfico 6. Variación anual de la columna total de ozono en la Antártida (en abscisas el día juliano).

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

Protocolo de Montreal.

Los países firmantes se comprometían a dejar de fabricar y utilizar los **CFCs, halones y otros halocarbonos**.

Dicho Protocolo fue ratificado en Londres, en 1990 y en Montreal en 1992, comprometiéndose a dejar de utilizar por completo dichos compuestos a finales de 1995.

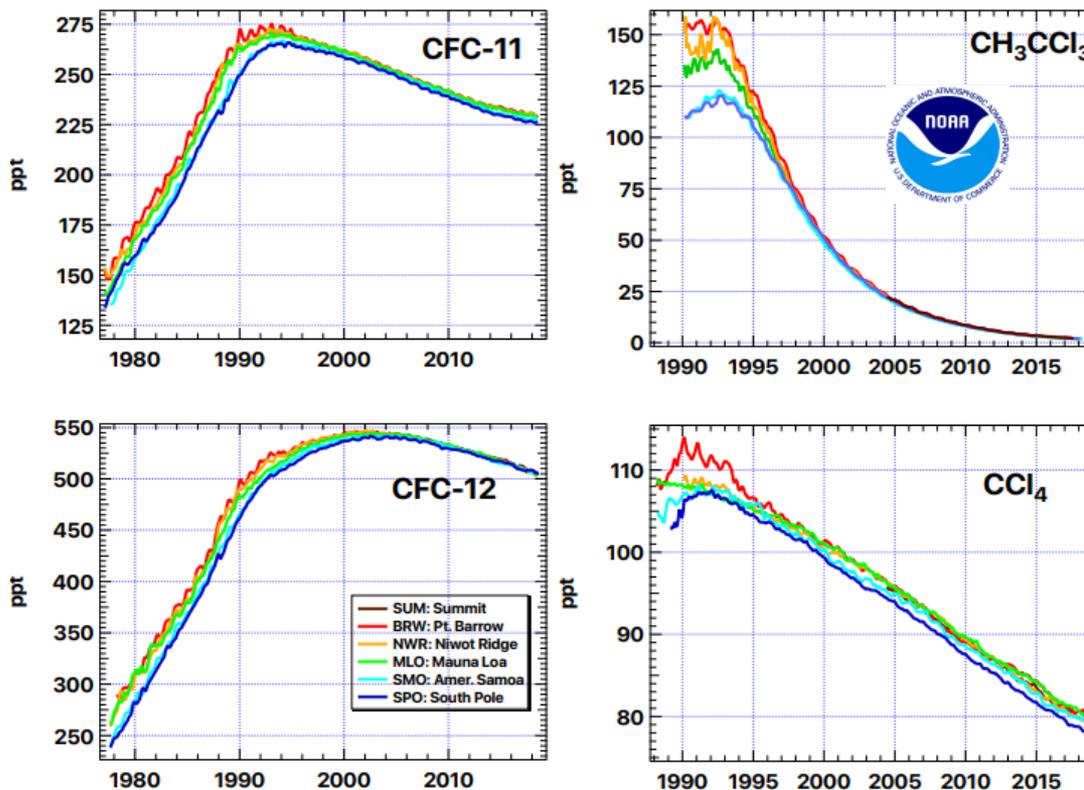


Imagen 15. Tendencias en las concentraciones atmosféricas de sustancias que deterioran la capa de ozono. Fuente: [NOAA](#) bajo [dominio público](#)

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LAS CIENCIAS ATMOSFÉRICAS

2.2.- Química estratosférica. 2.2.6.- El agujero de ozono

¿El agujero de ozono llegara a repararse?

La respuesta parece ser afirmativa, si las concentraciones de las sustancias que contribuyen a su destrucción disminuyen a los niveles naturales:

El balance entre creación y destrucción de ozono parece que volverá a equilibrarse

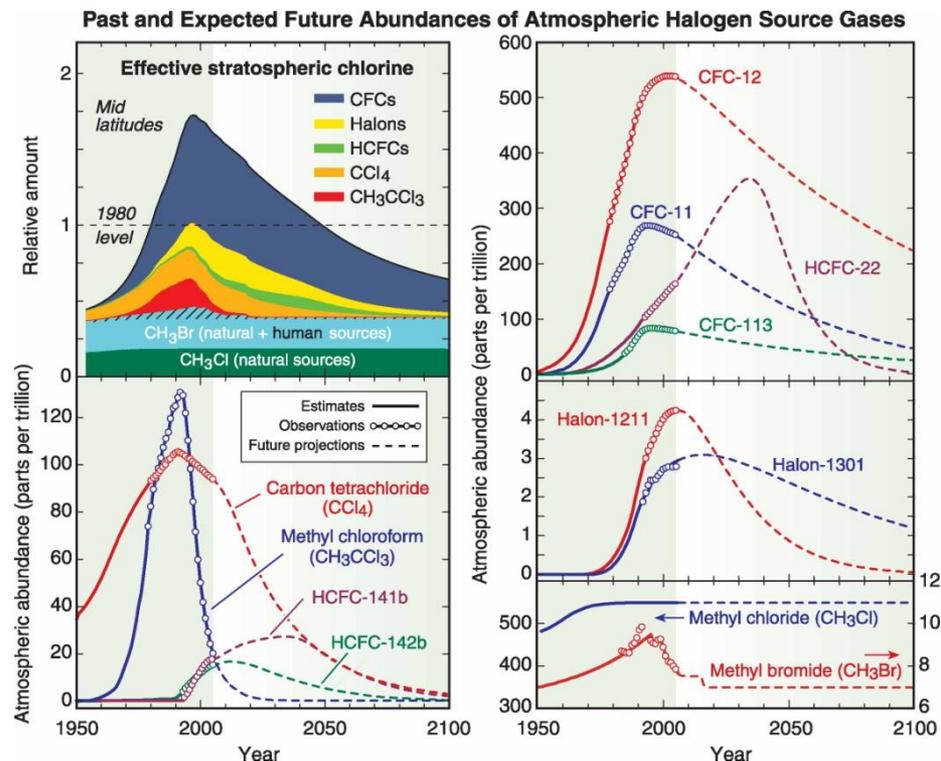


Imagen 16. Abundancia pasada y futura de gases que agotan el ozono en la atmósfera. Fuente: Figura Q16-1 en [NOAA](#) bajo [dominio público](#)