

Tema 2. Química estratosférica, la capa de ozono.

2.1 Propiedades químicas del ozono

2.2 Regiones de la atmósfera. Medida de gases.

2.3 Absorción de luz por capa de ozono y sus consecuencias biológicas

2.4 Creación y destrucción no catalítica de ozono

2.5 Procesos catalíticos de destrucción de ozono.

2.6 Comportamiento del cloro y bromo atómicos como catalizadores.

2.7 El agujero de ozono

2.8 Compuestos químicos que destruyen el ozono

- La capa de ozono es una región de la atmósfera que constituye la "pantalla solar natural de la Tierra" → filtra los nocivos rayos UV.
- Cualquier reducción substancial en la cantidad del ozono atmosférico podría amenazar la vida.
- El *ozono*, O_3 , es un gas (punto de ebullición: $-112\text{ }^\circ\text{C}$), que está presente en pequeñas concentraciones por toda la atmósfera.
- La cantidad *total* de ozono atmosférico en cualquier lugar se expresa en términos de *Unidades Dobson* (UD) → espesor de 0,01 mm de ozono puro a la densidad que tendría si se encontrase a la presión del nivel del suelo (1 atm) y a la temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$.
- Existen considerables variaciones naturales de la concentración de ozono en función de la estación del año.

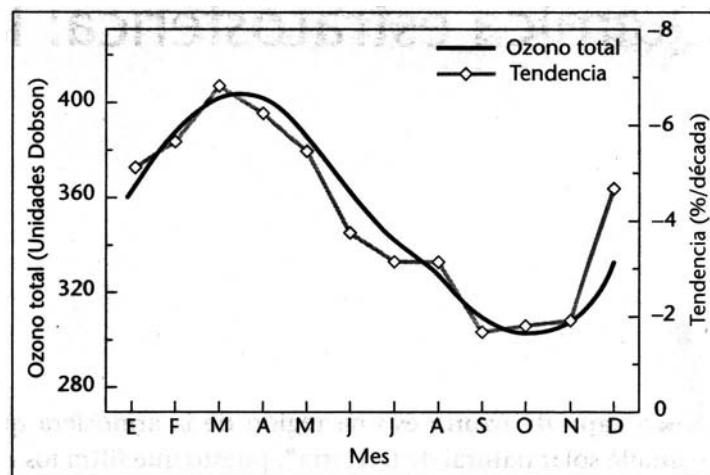


Figura 2.1: Dependencia estacional del ozono total atmosférico ($35^\circ - 60^\circ \text{N}$).

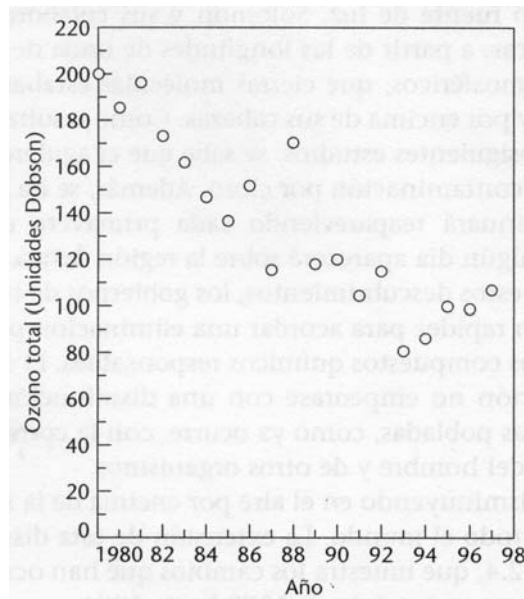


Figura 2.2: Concentración mínima de ozono sobre la bahía de Halley.

- El agujero de ozono ha aumentado de forma substancial desde que empezó a originarse.

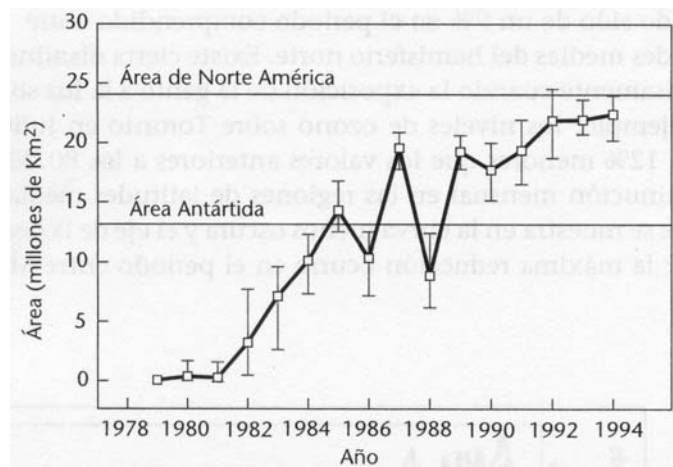
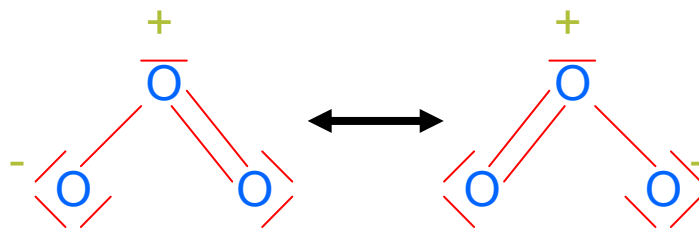
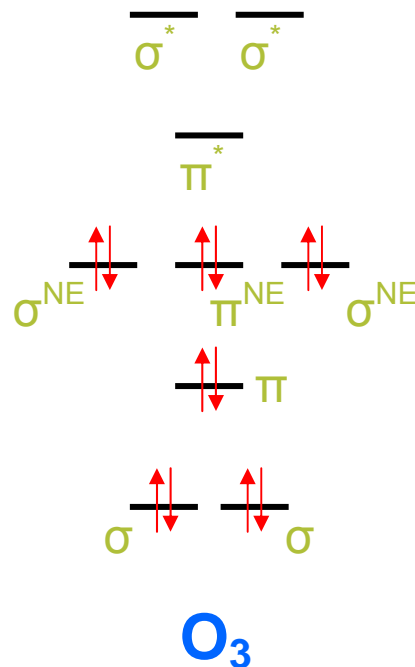
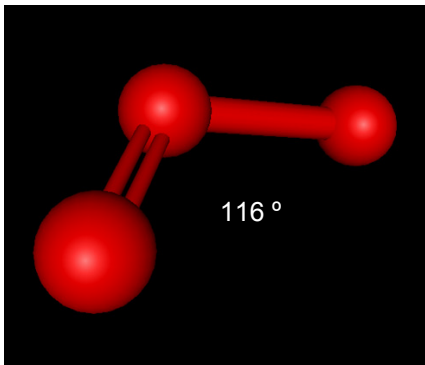


Figura 2.3: Variación anual del tamaño del agujero de ozono de la Antártica.

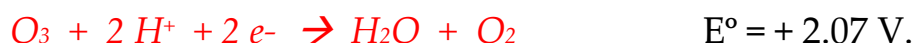
- Se sabe que el agujero ocurre como consecuencia de contaminación por cloro.
- Se predice que el agujero continuará reapareciendo cada primavera en las siguientes décadas, comienza a ocurrir sobre la región Ártica, y la cantidad de ozono disminuye su cantidad por todo el mundo.

2.1 Propiedades químicas del ozono

- El ozono se forma a partir de oxígeno molecular en una reacción fuertemente endotérmica → Se utiliza la energía eléctrica tanto en el laboratorio como en la industria (descargas de ~ 10000 V).
- La separación de ozono del oxígeno molecular se realiza por adsorción del mismo sobre gel de sílice a una temperatura de -78 °C (adsorbato azul oscuro) seguida de un calentamiento lento en una corriente de gas inerte



- La longitud de enlace de 127,8 pm entre dos átomos de oxígeno vecinos confirma una participación considerable de doble enlace equivalente a un orden de enlace de ~ 1,3 → momento dipolar de 0,58 Debye.
- El ozono es un gas de color azul claro en condiciones normales. El olor picante se nota incluso en concentraciones por debajo de 2 ppm. Es tóxico en concentraciones elevadas.
- El ozono es poco soluble en agua (1 g·L⁻¹ ; 25 °C), algo más soluble en CCl₄ y muy soluble en hidrocarburos fluorados.
- En el estado líquido (color azul) y sólido (negro-violeta) (P. F. = -192,7 °C; P. Eb. = -11,9 °C), el ozono descompone de forma explosiva formando O₂.
- El ozono es uno de los agentes oxidantes más fuertes:



Transfiere sólo uno de sus átomos: $O_3 + X \rightarrow XO + O_2$

- Casi todos los metales (excluyendo el Au, Pt e Ir) son oxidados por el ozono a los óxidos de más altos números de oxidación.
- Los halogenuros de hidrógeno y los iones halogenuro (excluyendo el HF y F⁻) son oxidados fácilmente por el ozono.
- Los ozónidos de los metales se obtienen en forma de sólidos de color rojo-naranja (poco estables y solubles en amoníaco líquido):



2.2 Regiones de la atmósfera. Medida de gases

- Los principales componentes de una atmósfera terrestre no contaminada son: N_2 , un 78% de las moléculas; O_2 alrededor de 21 %; argón Ar, un 1 %; y CO_2 , en la actualidad un 0,04%.
- Esta mezcla de compuestos químicos no parece ser reactiva en la baja atmósfera.
- En realidad, muchos procesos químicos ambientales importantes ocurren en el aire, tanto si éste es limpio como contaminado.
- Las regiones a considerar en la atmósfera son:
 - la *troposfera*; región de la atmósfera que se extiende desde el nivel del suelo hasta unos 15 kilómetros de altitud, y que contiene el 85% de la masa de la atmósfera
 - la *estratosfera*, parte de la atmósfera comprendida entre los 15 y los 50 km de altitud, y se encuentra justo encima de la troposfera. Se define como la región que se encuentra entre las altitudes donde se produce un cambio en el gradiente de temperatura.

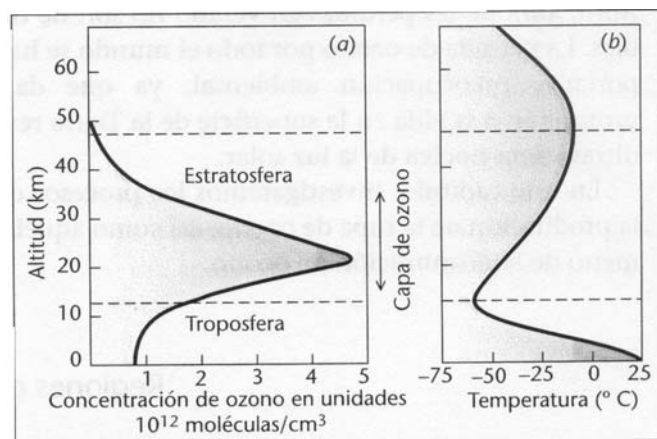


Figura 2.4: Variación de la concentración de ozono y la temperatura en la atmósfera.

● Unidades de concentración ambiental para gases.

- 📖 En concentraciones *absolutas*, la escala más común es la de *moléculas por centímetro cúbico* de aire.
- 📖 Las concentraciones *relativas* se basan, habitualmente, en la escala de *fracción molar*.
- 📖 Debido a que las concentraciones de muchos constituyentes son pequeñas, la fracción molar se expresa de nuevo "*partes por-*": "*partes por millón*" (*ppm*), "*partes por mil millones*" (*ppmm*) y "*partes por billón*" (*ppb*).
- 📖 Es importante recalcar que para los gases estas unidades de concentración relativa expresan el número de *moléculas* de un contaminante.
- 📖 Según la ley de los gases ideales ($PV = nRT$), el volumen de un gas es proporcional al número de moléculas que contiene, las escalas de "partes por" también representan el volumen de un gas contaminante que ocuparía comparado con el correspondiente volumen de aire, si el contaminante estuviese aislado y comprimido hasta que su presión se igualase a la del aire → *ppmv*.
- 📖 A veces, las concentraciones se expresan en términos de la *presión parcial*.

2.3 Absorción de luz por capa de ozono y sus consecuencias biológicas

- La química de la disminución del ozono, y de muchos otros procesos que ocurren en la estratosfera, es impelida por la energía asociada a la luz del Sol.
- La molécula de oxígeno diatómico, O_2 , no absorbe luz visible de forma significativa, pero sí que absorbe algunos tipos de luz *ultravioleta* (UV, 50 - 400 nm).

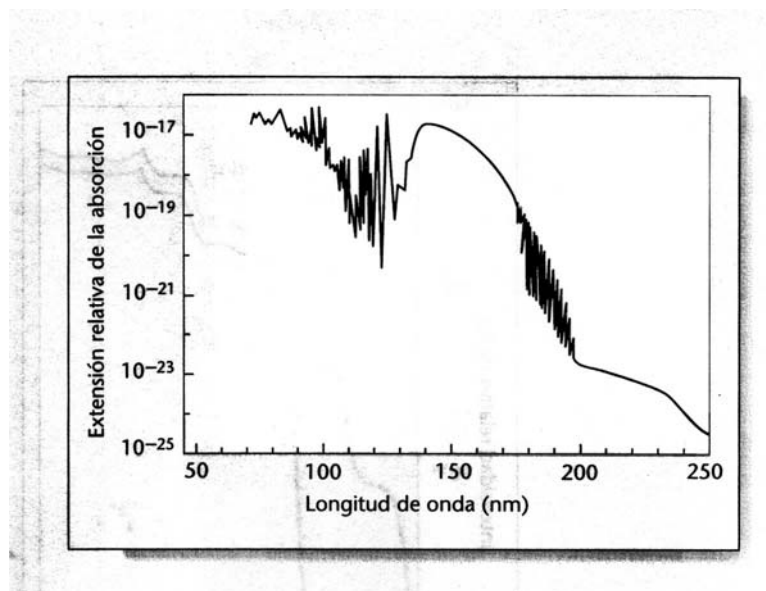


Figura 2.5: Espectro de absorción del O_2 .

- Adviértase que la fracción de luz absorbida por el O_2 varía drásticamente con la longitud de onda; la absorción máxima ocurre a unos 140 nm.
- La absorción selectiva especie se observa para todos los átomos y moléculas, si bien las regiones específicas de fuerte y nula absorción varían extensamente, dependiendo de la estructura de la especie y de los niveles energéticos de sus electrones.

- Como consecuencia de estas características de absorción, el O₂ gas que se encuentra por encima de la estratosfera filtra la mayor parte de la fracción UV de la luz solar.
- La luz ultravioleta de $\lambda < 140$ nm es filtrada en la estratosfera y por encima de ella por el O₂ y por otros constituyentes del aire, como el N₂ → no existe luz UV de longitudes de onda inferiores a 220 nm que alcance la superficie de la Tierra → protección para nuestra piel, nuestros ojos y, de hecho, para todas las formas de vida.
- El O₂ también filtra, parte de la luz UV en el rango 220-240 nm.
- La luz ultravioleta solar en el rango 220-320 nm es filtrada principalmente por moléculas de ozono, O₃.
- Su espectro absorción es diferente al del O₂, debido a su distinta constitución molecular y configuración de niveles energéticos.
- El ozono, asistido en parte por el O₂, filtra toda la luz ultravioleta del sol en el rango 220-290 nm, que solapa a la región 200-280 nm, conocida como **UV-C**. Además puede absorber una fracción de la luz UV solar en el rango 290-320 nm.
- El ozono no es completamente efectivo en protegernos de la luz en la región **UV-B**, (280 y 320 nm).

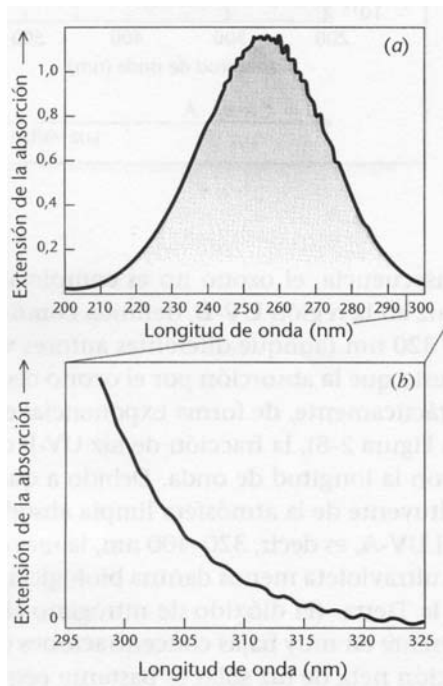


Figura 2.6: Espectro de absorción del O₃.

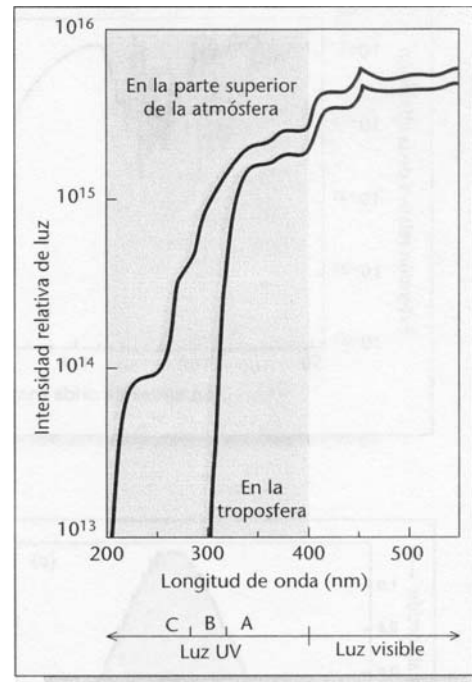


Figura 2.7: Intensidad de la luz solar en las regiones UV y parte del visible.

- La absorción por el ozono disminuye con la longitud de onda, prácticamente, de forma exponencial en esta región → la fracción de luz UV-B que alcanza la troposfera aumenta con la longitud de onda.
- Ningún constituyente de la atmósfera limpia absorbe significativamente en el rango del **UV-A** (320-400 nm) → la mayor parte de ésta radiación, luz ultravioleta menos dañina biológicamente, penetra hasta la superficie de la Tierra.

Consecuencias biológicas de la disminución de ozono.

- La reducción de la concentración de ozono estratosférico permite la penetración de más luz UV-B hacia la superficie de la Tierra → una disminución del 1% da lugar a un aumento de un 2% en la intensidad UV-B a nivel del suelo → principal preocupación ambiental.

- La exposición a la luz UV-B causa *bronceado de piel y quemaduras*; una exposición excesiva puede originar *cáncer de piel*. Aumentando la cantidad de UV-B puede *quedar afectado negativamente el sistema inmune del hombre y el crecimiento de algunas plantas y animales*.
- La luz UV-B puede ser absorbida por las moléculas de ADN → pueden dar lugar a reacciones perjudiciales.
- Los mayores efectos nocivos de la absorción de la luz ocurren alrededor de 300 nm. De hecho, en personas de piel blanca, la piel muestra una máxima absorción UV de la luz solar a unos 300 nm.

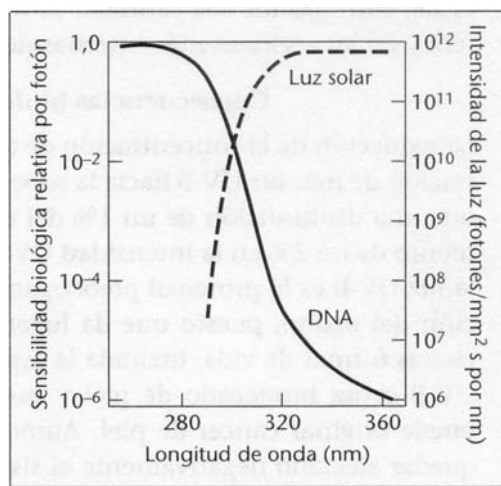


Figura 2.7: Espectro de absorción del ADN e intensidad de luz solar a nivel del suelo.

- La mayoría de los cánceres de piel son debidos al exceso de exposición a la fracción UV-B de la luz solar → una disminución de ozono origina un aumento en la incidencia de esta enfermedad.
- La incidencia de la *forma maligna de cáncer* de piel se piensa que está relacionado con períodos cortos de muy alta exposición UV y afecta, particularmente a edades tempranas y a personas de piel sensible.

- El uso de cremas solares que bloquean la radiación UV -B, pero no la UV-A, pueden dar lugar a un aumento de cáncer de piel debido a que estas cremas permiten a las personas que las usan exponer su piel durante periodos prolongados sin que se quemem.
- Es improbable que los efectos debidos a la destrucción del ozono sean observables ahora como manifestaciones de cánceres de piel no malignos.
- La córnea y el cristalino filtran cerca de un 99% de la fracción UV de la luz antes de alcanzar la retina. La fracción UV-B absorbida por la córnea y el cristalino produce compuestos reactivos que atacan las moléculas estructurales, pudiendo generar cataratas → Existen evidencias que indican que un aumento de los niveles de UV-B puede ocasionar un *incremento en la incidencia de cataratas*.
- Se ha especulado que el aumento de la cantidad de *rayos UV-B incidentes interfieren con la eficiencia de la fotosíntesis* → las plantas responderán con una menor producción de hojas, semillas y frutos → Se teme que la producción de fitoplancton marino pueda estar en un riesgo significativo.

2.4 Creación y destrucción no catalítica de ozono

- Las energías fotónicas de luz en el UV y en el visible son del mismo orden y magnitud que la entalpía (calor), ΔH° , de reacciones químicas, incluidas aquellas en las que los átomos se disocian de las moléculas.



$$E = hv; \quad E = hc/\lambda = (119627 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm})/(495 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 241 \text{ nm}$$

En consecuencia,



- La reacción iniciada por la energía procedente de luz se denomina *reacción fotoquímica*.
- Las moléculas que absorben luz sufren cambios en la organización de sus electrones → *estado excitado* electrónico (*).
- Las moléculas generalmente no permanecen en el estado excitado y deben utilizar la energía para reaccionar fotoquímicamente o retomar a su *estado fundamental* → emisión de un fotón o convirtiendo el exceso de energía en calor.
- La luz de longitudes de onda mayores a 241 nm no contienen suficiente energía para promover la reacción:



- Hay muchas regiones de longitudes de onda en las que las moléculas de O_2 y del O_3 no absorben cantidades significativas de luz → no da lugar a su descomposición.
- *Encima* de la estratosfera, el aire es muy ligero y la concentración de moléculas es muy baja → la mayor parte del oxígeno está en forma atómica.
- En la misma estratosfera, la intensidad de la luz UV-C es mucho menor, el aire es más denso → la concentración de O_2 es mucho mayor. Los pocos átomos de oxígeno estratosférico colisionan con moléculas intactas de O_2 dando lugar a la *formación ozono*: $O + O_2 \rightarrow O_3 + \text{calor}$

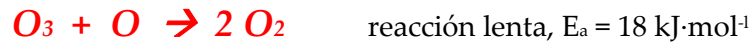
- Se forma constantemente durante el día.
- La velocidad depende de la cantidad de luz UV y de la concentración de átomos y moléculas de oxígeno a una determinada altitud.
- Al pie de la estratosfera, la abundancia de O₂ es mayor pero se disocia relativamente poco → se forma poco ozono. La capa de ozono no se extiende demasiado por debajo de la estratosfera.
- En la parte superior de la estratosfera, la intensidad UV-C es mayor pero el aire es más ligero y, por tanto, se produce relativamente poco ozono.
- La máxima densidad de ozono tiene lugar en la región entre 15 y 35 km, es decir entre la estratosfera baja y la media, la cual, de manera informal se conoce como la *capa de ozono*.
- Para disipar la energía calorífica generada en la colisión entre los átomos de oxígeno y el O₂ que produce ozono se precisa una tercera molécula (vgr. N₂)



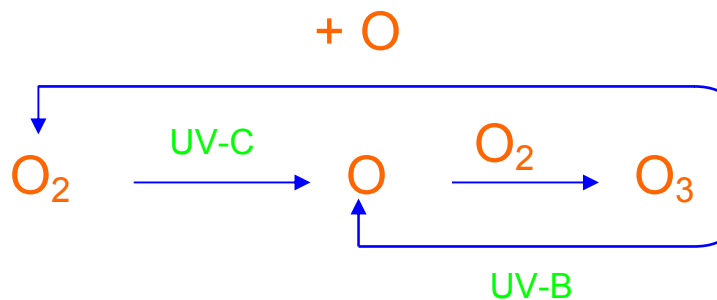
- La liberación de calor da lugar a que la temperatura de la estratosfera sea mayor que la del aire situado por debajo o por encima de esta capa → *inversión de temperatura*.
- El ozono absorbe de forma eficiente luz UV de $\lambda < 320$ nm (UV-C o UV-B), y el estado excitado generado evoluciona según la reacción:



- La mayor parte de los átomos de O producidos en la estratosfera reaccionan con moléculas de O₂ para volver a formar ozono. Algunos átomos reaccionan con moléculas de O₃ para destruirlas:



- La vida media de una molécula de ozono es de media hora. *Ciclo de Chapman:*



- Incluso en la capa de ozono de la estratosfera, la concentración relativa de O₃ nunca excede de 10 ppm → El nombre alternativo de "pantalla de ozono", es más apropiado que el de "capa de ozono".

2.5 Procesos catalíticos de destrucción de ozono

- A principios de los años 60 se descubrieron otros mecanismos de destrucción de ozono en la estratosfera. En concreto, existe un número de especies atómicas y moleculares que reaccionan de forma eficiente con el ozono mediante la reacción:



- En estas regiones de la estratosfera, donde la concentración de oxígeno atómico es apreciable, las moléculas de XO reaccionan en el modo::



la **reacción global** correspondiente a este mecanismo de reacción queda:



- Los catalizadores X aumentan mucho la eficiencia de esta reacción.
- Hemos aumentado las concentraciones estratosféricas de varios catalizadores X (productos clorados) → preocupaciones ambientales acerca de la disminución del ozono.
- El Mecanismo I curre en la media y alta estratosfera.
- Químicamente, todos los catalizadores X son radicales libres.

Una versión "natural" de X es el radical libre óxido nítrico, **NO·**, que se forma en la estratosfera:



- La mayoría de las colisiones forman $N_2 + O_2$.
- El **NO·** es el catalizador más importante en la media y alta estratosfera, destruye el ozono:



El radical libre **OH·** juega un papel dominante en la destrucción del ozono a altitudes estratosféricas muy altas (> 45 km):



- El radical libre $\text{OH}\cdot$ se origina a partir de la reacción entre los átomos de oxígeno excitados, O^* , con moléculas de agua o de metano.



- Un factor que minimiza la destrucción catalizada de ozono es la necesidad que tiene el oxígeno atómico de completar el ciclo:



- En la región donde se encuentra la mayor parte del ozono, la baja estratosfera, la concentración de átomos de oxígeno es muy baja.

- En cambio, la mayor parte de la pérdida de ozono en la baja estratosfera ocurre vía la reacción global



el mecanismo más importante de este proceso es el catalizado por los radicales $\text{OH}\cdot$ y $\text{HOO}\cdot$,



- Existe otro mecanismo catalítico, "Mecanismo II", que disminuye el ozono de la baja estratosfera, en particular cuando las concentraciones de catalizadores X son relativamente altas.



- Debido a las continuas reacciones de reconstitución, el ozono atmosférico no se destruye permanentemente ni totalmente sin importar cuan grande sea el nivel del catalizador.
- Una disminución en la concentración de ozono a altitudes elevadas permite una mayor penetración de luz UV hacia altitudes inferiores → se más ozono en estas zonas → efecto " autocurativo".

2.6 Comportamiento del cloro y bromo atómicos como catalizadores

- En las últimas décadas, la descomposición en la estratosfera de gases sintéticos que contienen cloro ha originado en esta región una cantidad substancial de cloro atómico, $Cl\cdot$ → potencia la destrucción del ozono.
- La interacción del ión Cl^- con la vegetación en descomposición (superficie de oceanos) genera *cloruro de metilo* gas, CH_3Cl . En la troposfera sólo se destruye una parte del cloruro de metilo gas → asciende a la estratosfera

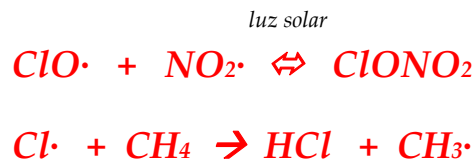


- Los átomos de cloro son eficientes catalizadores X para la destrucción de ozono por el Mecanismo I:



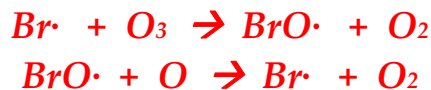
- Cada átomo de cloro puede destruir catalíticamente decenas de miles de moléculas de ozono.

- No obstante, la gran mayoría de cloro estratosférico existe como **HCl** y **ClONO₂**, moléculas *catalíticamente inactivas*.



- La molécula de HCl se reconvierte a la forma activa, es decir, átomos de cloro: $\text{OH}\cdot + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}\cdot$

- El **bromuro de metilo**, **CH₃Br**, de origen natural se descompone fotoquímicamente cuando llega a la estratosfera:



- La mayor parte de todo el bromo en la estratosfera permanece en las formas activas **Br·** y **BrO·**.

- Las formas inactivas, **HBr** y **BrONO₂**, se descomponen fotoquímicamente por la luz solar de forma eficiente. Además, la formación de HBr es una reacción más lenta que el proceso análogo que involucra el átomo de cloro, al ser aquélla más endotérmica:

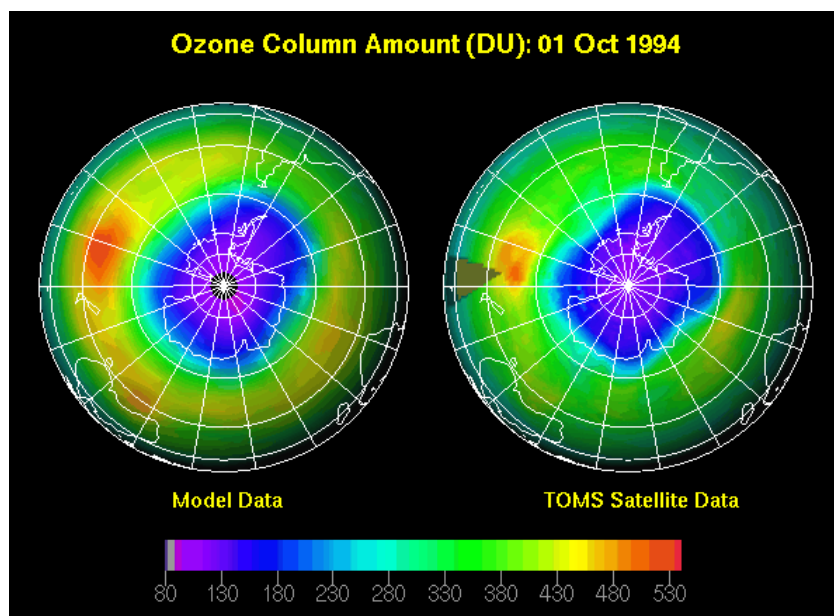


- Existe un porcentaje menor de bromo en forma inactiva → es más eficiente que el cloro en destruir ozono (por un factor de 40 a 50), si bien hay mucho menos en la estratosfera.

- La vida media del cloro y del bromo en la estratosfera es larga, pero no es infinita, Cuando las moléculas se difunden hacia la alta troposfera son transportadas a tierra por la lluvia.

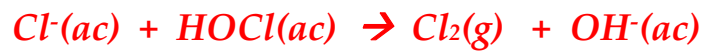
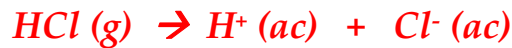
2.7 El agujero de ozono

- El agujero de ozono ocurre como resultado de las condiciones especiales del tiempo durante el invierno polar en la baja estratosfera, donde usualmente las concentraciones de ozono son las más elevadas.



- Estas condiciones hacen que, temporalmente, se convierta todo el cloro almacenado en las formas catalíticamente inactivas HCl y ClONO₂ a las formas activas Cl· y ClO· .
- La conversión de cloro inactivo a cloro activo tiene lugar en la superficie de las partículas formadas por una disolución de agua, ácido sulfúrico y ácido nítrico, HNO₃, formándose este último por combinación de OH· con NO₂· gas.

- La condensación de vapor de agua en gotas de agua o cristales sólidos suele ocurrir en la estratosfera, ya que la concentración de agua en esta región es extremadamente pequeña y la temperatura al pie de la estratosfera es muy baja (-80°C) sobre el Polo Sur en los oscuros meses de invierno.
- El mecanismo usual de calentamiento estratosférico no se produce, debido a la falta de producción de oxígeno atómico cuando hay plena oscuridad.
- La estratosfera polar se vuelve muy fría y la presión del aire disminuye.
- Este fenómeno de presión, en combinación con la rotación de la Tierra → *vórtex* = masa de aire rotante en la que las velocidades del viento pueden exceder los 300 km/h → el aire en su interior queda aislado y permanece muy frío durante varios meses.
- Las partículas producidas por condensación de los gases en el vórtex forman las **nubes estratosféricas polares** o **NEPs**.
- Al disminuir la temperatura, las primeras partículas en formarse son pequeñas y contienen agua y los ácidos sulfúrico y nítrico, partículas **Tipo I** ("cristales").
- Cuando la temperatura disminuye unos pocos grados por debajo de -80°C , se forma un tipo de cristal diferente y mayor, consistente en hielo y quizás también ácido nítrico; estas partículas se denominan cristales de **Tipo II**.
- La reacción de los cristales de hielo en las NEPs ocurre dentro de una estrecha capa acuosa presente en la superficie del cristal.



Globalmente, el proceso corresponde a la reacción

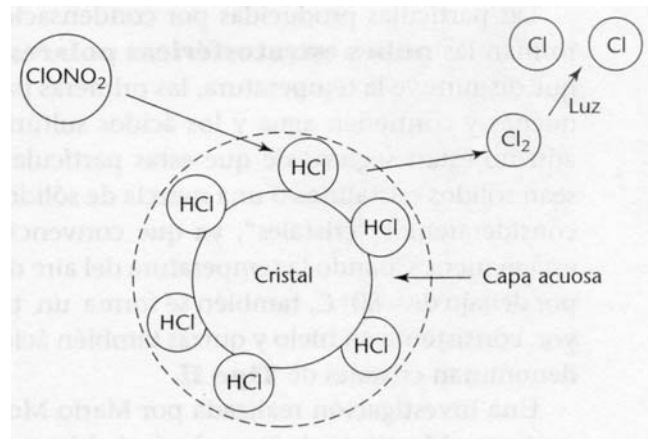


Figura 2.8: Ilustración del proceso de formación de cloro molecular en el invierno y primavera estratosférica en la región polar

- Durante los oscuros meses de invierno, el cloro molecular se acumula. Cuando aparece la luz a comienzos de la primavera Antártica, o las masas de aire se mueven hacia el eje del vórtex, el Cl_2 se descompone



Análogamente,



- La desactivación del monóxido de cloro por conversión a nitrato de cloro no tiene lugar, el $\text{NO}_2\cdot$ necesario para llevar a cabo esta reacción está temporalmente en los cristales secuestrado en forma de ácido nítrico.

- Los cristales de Tipo II y de Tipo I que han crecido para dar partículas grandes, descienden bajo la influencia de la gravedad hasta llegar a la alta troposfera, eliminando $\text{NO}_2\cdot$ de la baja estratosfera por encima del Polo Sur, impidiendo la desactivación del cloro.
- La **desnitrificación** de la baja estratosfera aumenta el tiempo de formación del agujero de ozono en dos semanas más, incrementando la disminución de ozono en un 20%.
- La liberación de ácido nítrico procedente de los restantes cristales de Tipo I a la fase gas, da lugar a su conversión a $\text{NO}_2\cdot$:



- Cuando se rompe el vórtex a finales de la primavera, el aire que contiene $\text{NO}_2\cdot$ se mezcla con aire polar, se combina rápidamente con monóxido de cloro para formar, catalíticamente, nitrato de cloro → Los ciclos de destrucción catalítica cesan de operar.
- La mayor parte de la destrucción de ozono en el agujero ocurre a través del Mecanismo II, siendo tanto X como X' cloro atómico, y siendo la reacción global $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$. Así, la secuencia empieza con la reacción de cloro con ozono



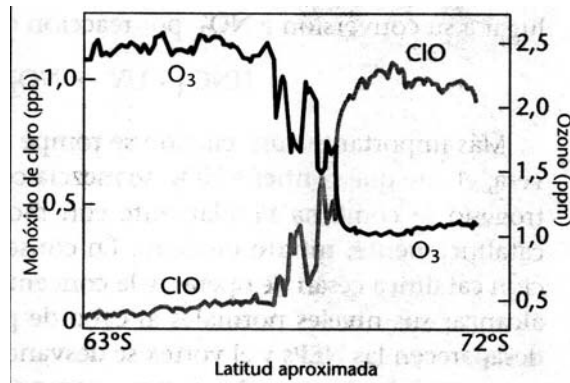
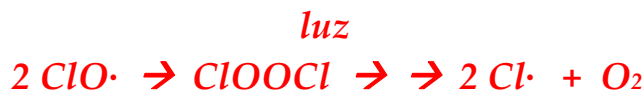


Figura 2.9: Concentración de ozono y monóxido de cloro estratosféricos en función de la latitud cerca del Polo Sur (primavera 1987).

- La siguiente reacción de la secuencia se combinan temporalmente dos moléculas de $\text{ClO}\cdot$,



el resultado neto es la segunda fase del Mecanismo II:



- Si a la reacción anterior se le añade dos veces la etapa 1, se obtiene la reacción global:



- El ciclo también necesita temperaturas muy bajas, pues en condiciones más templadas, el dímero $\text{ClOOC}l$ es inestable y revierte a dos moléculas de $\text{ClO}\cdot$.
- Antes de que esté disponible algo de luz a principios de la primavera, la mayor parte del cloro está como $\text{ClO}\cdot$ y $\text{Cl}_2\text{O}_2\cdot$ ya que la etapa 2b requiere niveles intensos de luz; una atmósfera como esta se dice que está "preparada" para la destrucción de ozono.

- La duración de la disminución del ozono también ha ido aumentando cada año, la reducción se percibe ahora en pleno invierno.

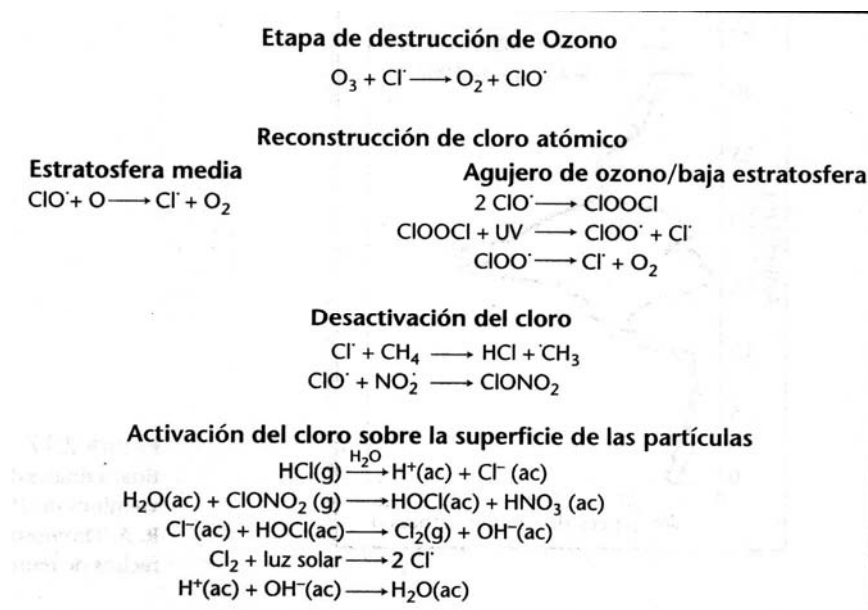


Figura 2.10: Principales ciclos de reacciones de destrucción de ozono que operan en el agujero de ozono Antártico.

- Recientemente, se han observado episodios de disminución de ozono durante la primavera en la baja estratosfera sobre regiones del Ártico. → fenómeno ha sido menos intenso que el observado en la Antártica.
- También, durante la década de los 80, se observó una disminución mundial de algunas unidades porcentuales en la concentración de ozono en el estado estacionario.
- 📖 Las reacciones que conducen a la destrucción de ozono pueden suceder, no solamente sobre los cristales de hielo, sino también sobre las superficies de otras partículas en la baja estratosfera.

- Las reacciones pueden tener lugar en gotas frías de líquido constituidas, principalmente, de ácido sulfúrico que está presente en la baja estratosfera, sobre todas las latitudes.
- Siempre existe una pequeña cantidad de fondo del ácido debido a la oxidación de sulfuro de carbonilo gas, COS, que es un compuesto natural, la mayor parte del cual sobrevive suficiente tiempo como para alcanzar la estratosfera.
- La fuente dominante y errática de H₂SO₄ a estas altitudes es la inyección directa a la estratosfera de SO₂, el gas emitido por los volcanes.
- Otra reacción relevante que tiene lugar en la superficie de las gotas de ácido sulfúrico conduce a cierta desnitrificación del aire estratosférico.



- Estos procesos en fase gas son normalmente reversibles y no eliminan mucho NO₂· del aire, aunque en presencia de niveles altos de gotas líquidas ocurre:



- Buena parte del NO₂· no está disponible para secuestrar monóxido de cloro (ClONO₂) → existe una mayor proporción de átomos de cloro. en forma catalíticamente activa para destruir ozono.
- Incluso en ausencia de partículas, algo de NO₂ se convierte a ácido nítrico debido a su reacción con el radical hidroxilo.

El ácido nítrico se descompone fotoquímicamente durante el día, con lo que invierte esta reacción y produce una especie que es catalíticamente activa para la destrucción de ozono.

A latitudes medias en la baja estratosfera, las reacciones catalíticas de destrucción de ozono más importantes que implican halógenos utilizan el Mecanismo II, siendo X cloro o bromo atómicos y X' radical hidroxilo,

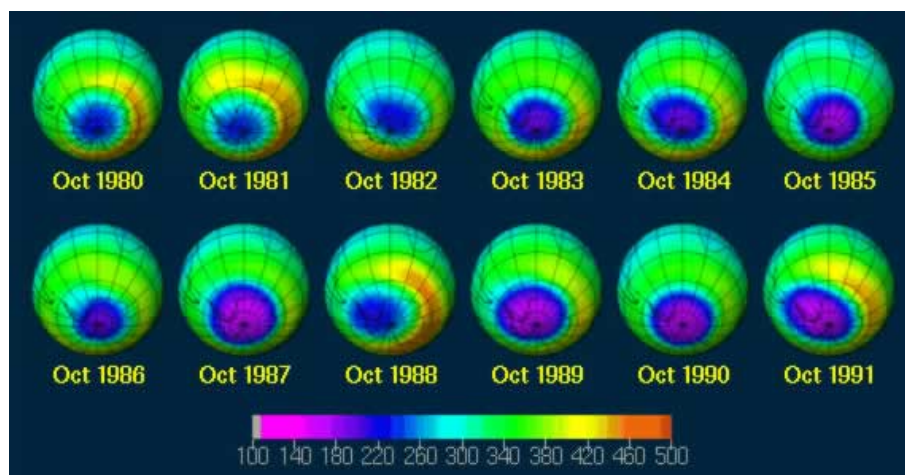


Se cree que buena parte de esta disminución gradual de ozono es debida a otros factores:

La dilución primaveral del aire polar con bajos contenidos de ozono y su transporte fuera de las regiones polares

Cambios en el ciclo solar

Cambios naturales y/o antropogénicos en el modelo de transporte atmosférico y en las temperaturas.



2.8 Compuestos químicos que destruyen el ozono

- El reciente aumento de los niveles de cloro y bromo estratosféricos es debido ante todo a la liberación a la atmósfera de compuestos orgánicos que contienen cloro y bromo, y que son **antropogénicos**.
- Los compuestos culpables son aquellos que no tienen un **sumidero** troposférico: como la disolución en agua de lluvia, la oxidación por gases atmosféricos, no son atacados por el radical hidroxilo u otros gases, ni se disocian fotoquímicamente por acción de la luz visible o UV.

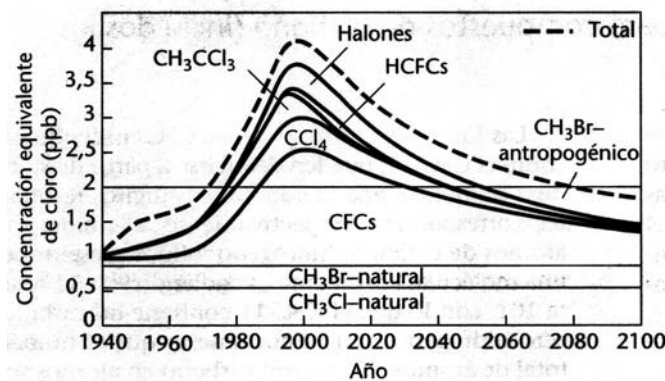


Figura 2.11: Concentraciones de cloro equivalente estratosférico..

Clorofluorcarbonos (CFCs)

- El reciente aumento del cloro estratosférico es debido al uso de estos compuestos.
- En los 80, se liberaron a la atmósfera cerca de 1 millón de toneladas.
- Estos compuestos no son tóxicos, ni inflamables, ni reactivos, y tienen propiedades de condensación útiles.

- El **CFC-12**, el cual es **CF₂Cl₂** puro, es un gas a temperatura ambiente, pero puede licuarse fácilmente bajo presión.
 - Desde 1930, se ha utilizado como fluido refrigerante en neveras, reemplazando a los gases tóxicos amoníaco y dióxido de azufre.
 - También podía utilizarse para crear burbujas en plásticos de espuma rígidos, que son buenos aislantes térmicos.
- El compuesto **CFCl₃**, llamado **CFC-11**, es un líquido que hierve a temperatura cercana a la ambiental.
 - El **CFC-11** se utilizó para formar agujeros en productos de espuma blanda, como almohadas, alfombras acolchadas, cojines y asientos y rellenos en coches.
 - también ha sido aplicado para hacer productos de espuma de uretano rígido.
- Los dos compuestos, **CFC-11** y **CFC-12** se emplearon extensamente como propelentes de aerosol en esprays, la mayor fuente de liberación de CFC a la atmósfera.
- El **CF₂Cl-CFCl₂**, llamado **CFC-113**, ha sido utilizado ampliamente para limpiar la grasa, el pegamento y los residuos de soldadura en paneles de circuitos electrónicos.
- Los CFCs no poseen ningún sumidero troposférico, migran a las partes medias y altas de la estratosfera:



- Los CFCs absorben luz de 220 nm o menos para fotolizarse (UV-C en estratosfera media). La vida atmosférica de dichas moléculas es elevada: 60 - 150 años.
- El **tetracloruro de carbono**, CCl_4 , que tampoco posee sumidero troposférico, y también se descompone fotoquímicamente en la estratosfera. Éste es una **sustancia disminuidora de ozono (SDO)**. Comercialmente, el tetracloruro de carbono se ha utilizado como disolvente y como intermedio en la fabricación de CFC-II y CFC-12.

Sustitutos de los CFCs

- Estos compuestos contienen todos ellos átomos de hidrógeno enlazados al carbono y, consecuentemente, sus moléculas serán eliminadas de la troposfera por medio



y, finalmente, CO_2 y HCl

- Los sustitutos temporales, empleados en la década de los 90 contienen H, Cl, F y C, se **hidrofluorclorocarbonos, HCFCs**.
- Estos compuestos contienen un átomo de hidrógeno y, por tanto, es eliminado del aire antes, no llega a la estratosfera → menor potencial de reducción de ozono a largo plazo es pequeño -sólo 5% del correspondiente CFC.
- Los HCFC se descomponen y liberan cloro más rápidamente que lo hace el CFC → mayor potencial de destrucción de ozono a corto plazo

- Algunos HCFCs, como el $\text{CH}_3\text{-CFCl}_2$ y el $\text{CH}_3\text{-CF}_2\text{Cl}$, poseen propiedades interesantes como sustitutos de los CFCs, pero su contenido en hidrógeno es tan grande que son inflamables.
- Los **hidrofluorcarbonos, HFCs**, son los principales sustitutos a largo plazo de los CFCs y los HCFCs.
 - El compuesto $\text{CH}_2\text{F-CF}_3$ se utiliza ahora en lugar del CFC-12 como fluido de trabajo en neveras y en algunos tipos de acondicionadores de aire, incluso en los automóviles.
 - Todos los HFCs, finalmente, reaccionan para formar HF; esta molécula no se rompe para dar átomos de flúor que podrían destruir el ozono.
 - Desgraciadamente, existe una vía de degradación atmosférica para varios HCFCs, que produce **ácido trifluoracético** (CF_3COOH) como intermedio.

Compuestos que contienen bromo y yodo

- Los **halones** son compuestos químicos con bromo y que no contienen hidrógeno, como el CF_3Br y el CF_2BrCl → Se descomponen fotoquímicamente liberando $\text{Br}\cdot$ y $\text{Cl}\cdot$.
- No son tóxicos y no dejan residuos una vez evaporados → muy útiles para combatir incendios.
- El *bromuro de metilo*, CH_3Br , también se fotodisocia y libera bromo atómico en la estratosfera. Se aplica como fumigante y por ello su emisión a la troposfera ha ido aumentando.

- Se considera que el **iodo** juega un papel algo significativo en la disminución del ozono estratosférico, fuera de las regiones polares.
- Los procesos biológicos en el océano emiten **CH₃I** que encuentra un sumidero en pocos días.
- Las nubes tropicales podrían transportar algo de este compuesto a la baja estratosfera → En combinación con **BrO·**, las especies **IO·** y **I·** podrían participar en ciclos del mecanismo de tipo II que destruyen ozono.