

Tema 8.-  
Química de la estratosfera:  
La capa de ozono

**F. G. Calvo-Flores**

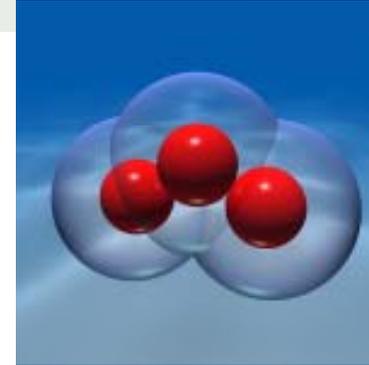




# Contenidos

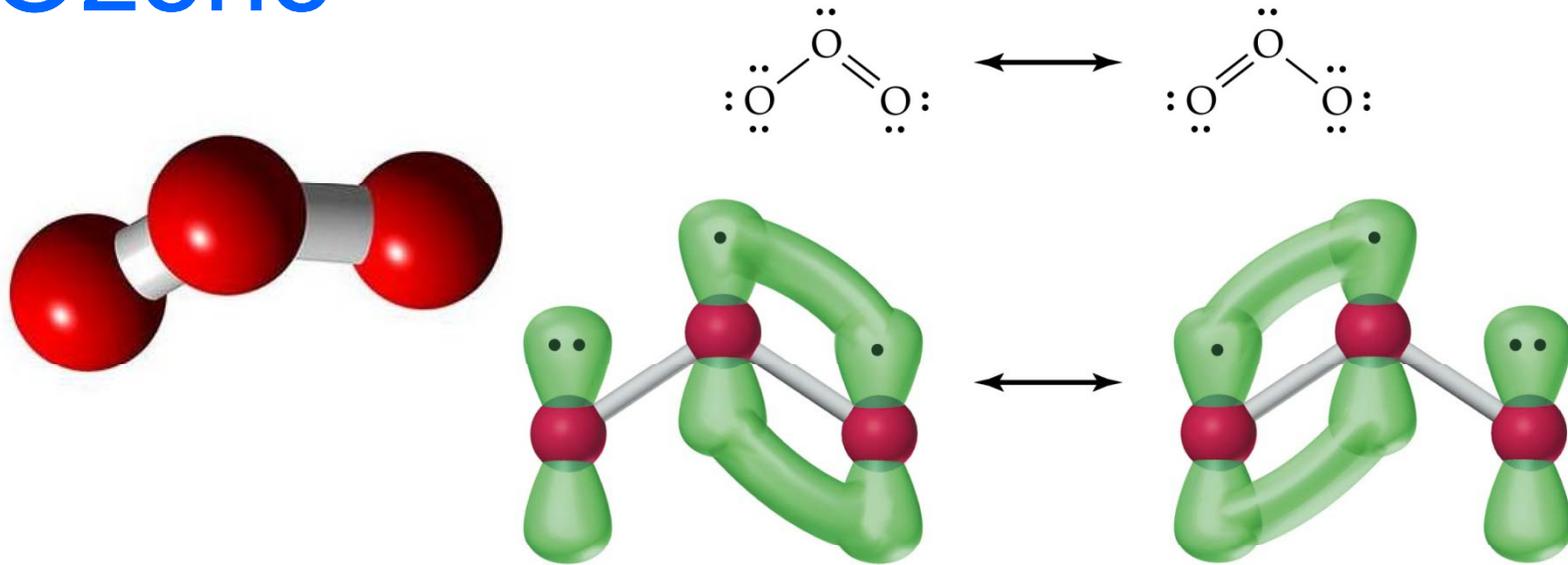
- Introducción
- Creación y destrucción no catalítica del ozono
- Procesos catalíticos de destrucción de ozono
- Agujeros de ozono del Antártico y Ártico
- Otros procesos químicos de la baja estratosfera
- Reactivos químicos que destruyen el ozono
- Sistemática de la química estratosférica

# Introducción



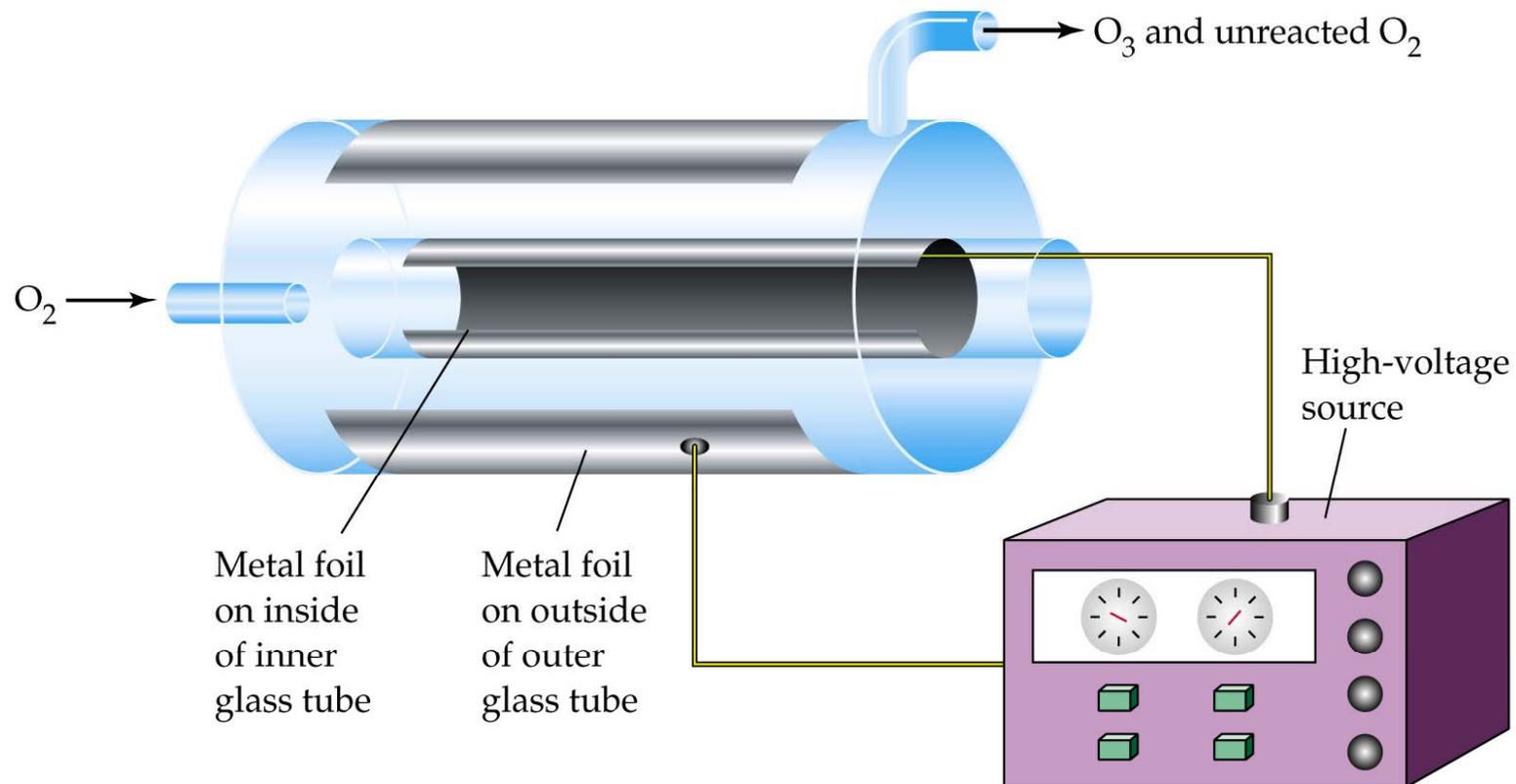
- El ozono fue descubierto por Christian Friederich Schonbein en 1840. Su nombre proviene del griego “ozein” (oler)
- Tiene una masa atómica de 48
- Es 1.5 veces más denso que el oxígeno
- Condensa a  $-112^{\circ}$  C formando un líquido azul fuertemente paramagnético
- Descompone rápidamente a temperaturas superiores a  $100^{\circ}$  C
- La mayor parte del ozono de la atmósfera se encuentra en la estratosfera realizando un papel crucial en la protección de animales y plantas de la radiación ultravioleta

# Ozono



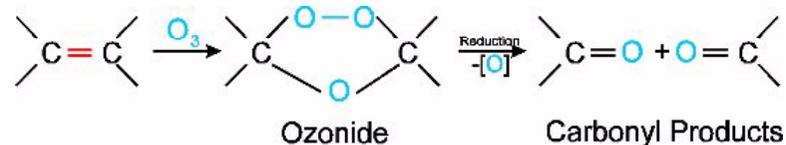
- El ozono es una molécula gaseosa formada por tres átomos de oxígeno
- El ozono fue descubierto por Christian Friederich Schonbein en 1840. Su nombre proviene del griego “ozein” (oler)

# Preparación de ozono



# Propiedades del ozono

- Mucho más reactivo que el oxígeno ordinario y mejor agente oxidante
- Carácter oxidante tanto con sustratos orgánicos como inorgánicos (ejemplos)



## Aplicaciones:

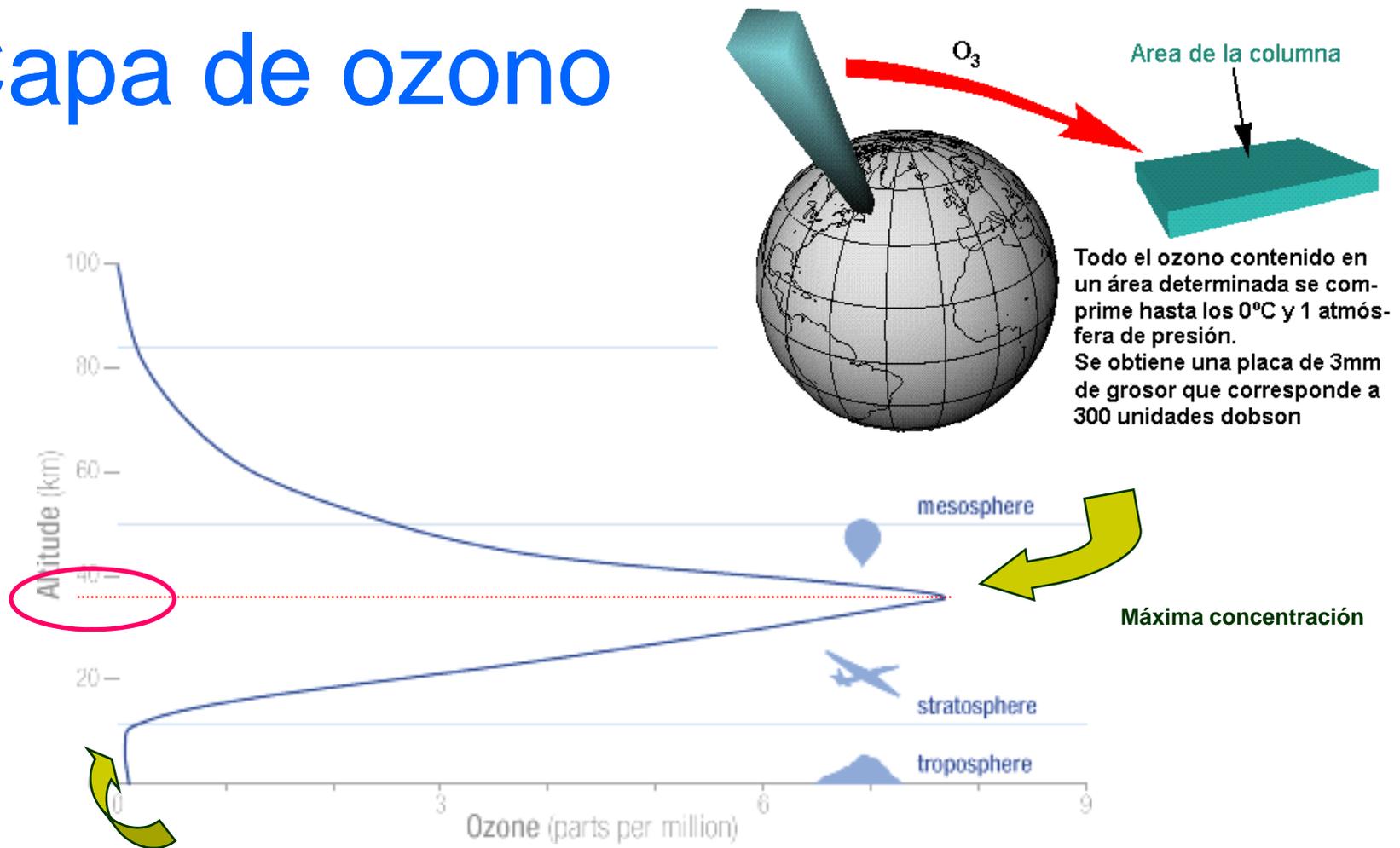
- Purificar agua
- Coagulante y microfloculante
- Esterilizar aire
- Blanquear alimentos
- Destruir olores en alimentos y agua potable



## Algunos hechos significativos

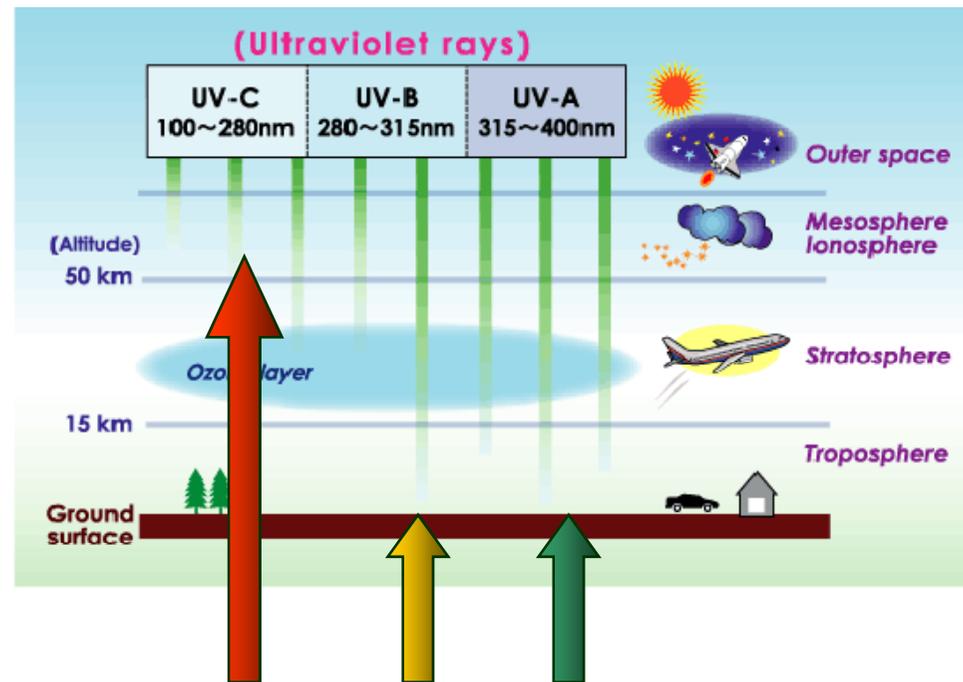
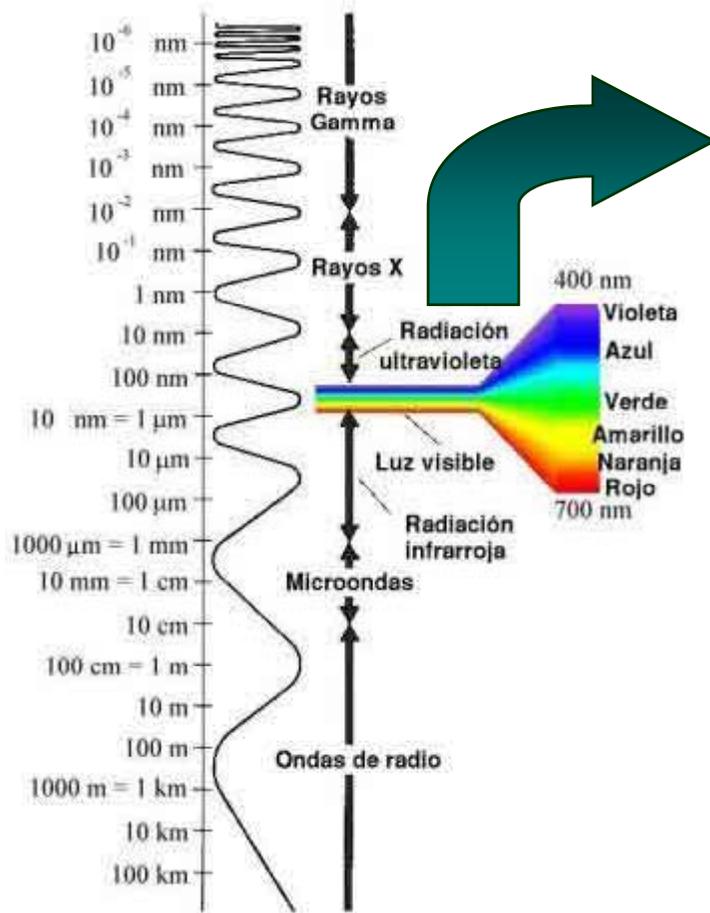
- Fabry y Buisson y posteriormente Dobson hicieron medidas espectrofotométricas del ozono atmosférico llegando a la conclusión que la capa de ozono sería de 3 mm de espesor medidos en c.n. (300 unidades Dobson\*)
- En 1930 se establece el mecanismo de Chapman
- Entre los años 70 y 80 Crutzen, Molina y Rowland determinan el papel de los óxidos de nitrógeno y del cloro en la destrucción del ozono y se dictan las primeras leyes en Europa y EEUU de regulación de CFC (clorofluorocarbonados)
- 1985 Farman y col. Descubren el agujero de ozono en el Antártico
- 1987 Protocolo de Montreal: Primer acuerdo internacional para eliminar los CFC

# Capa de ozono

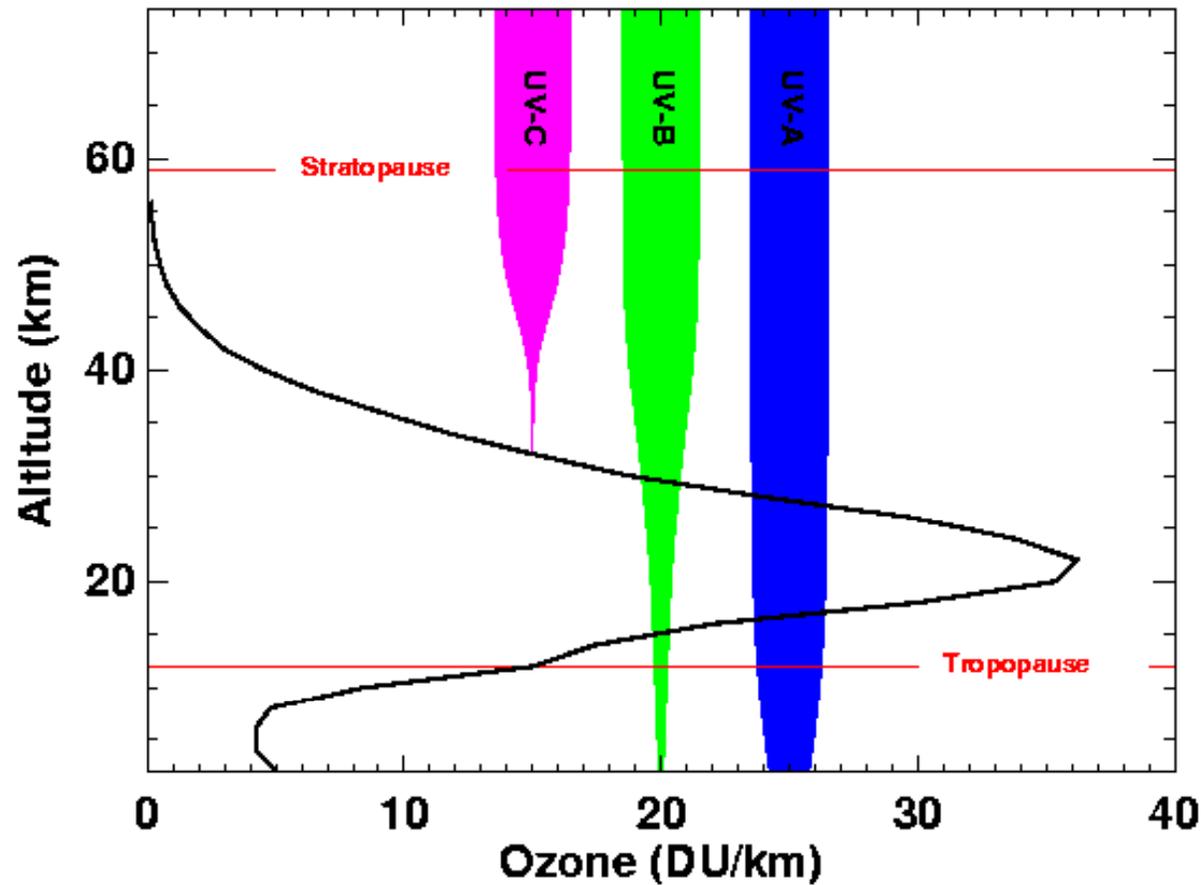


Ozono troposférico 10%

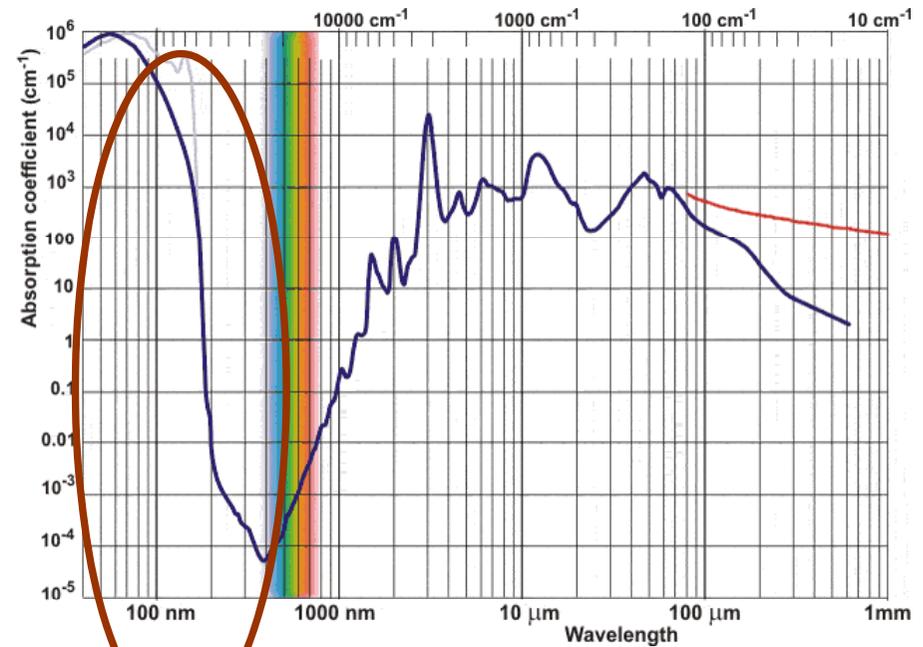
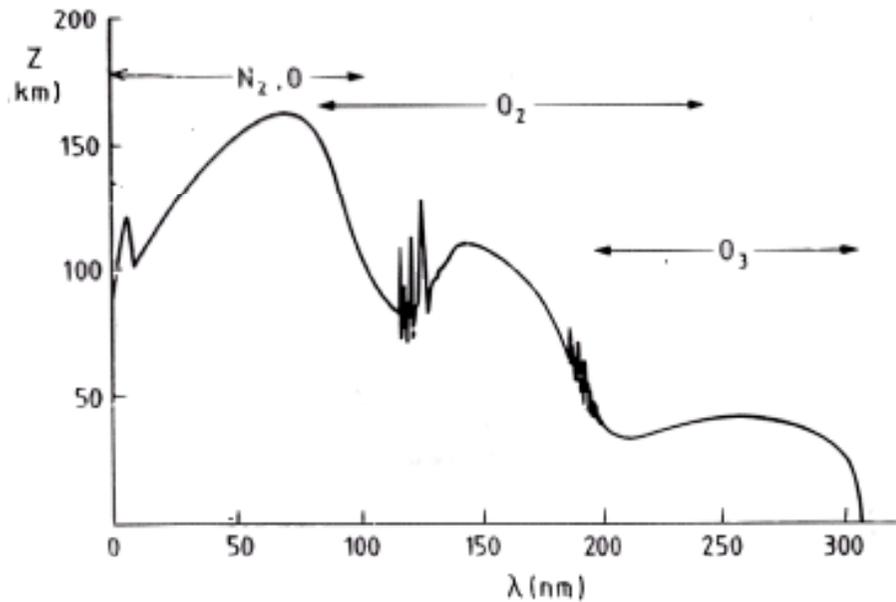
# Radiación electromagnética y atmósfera



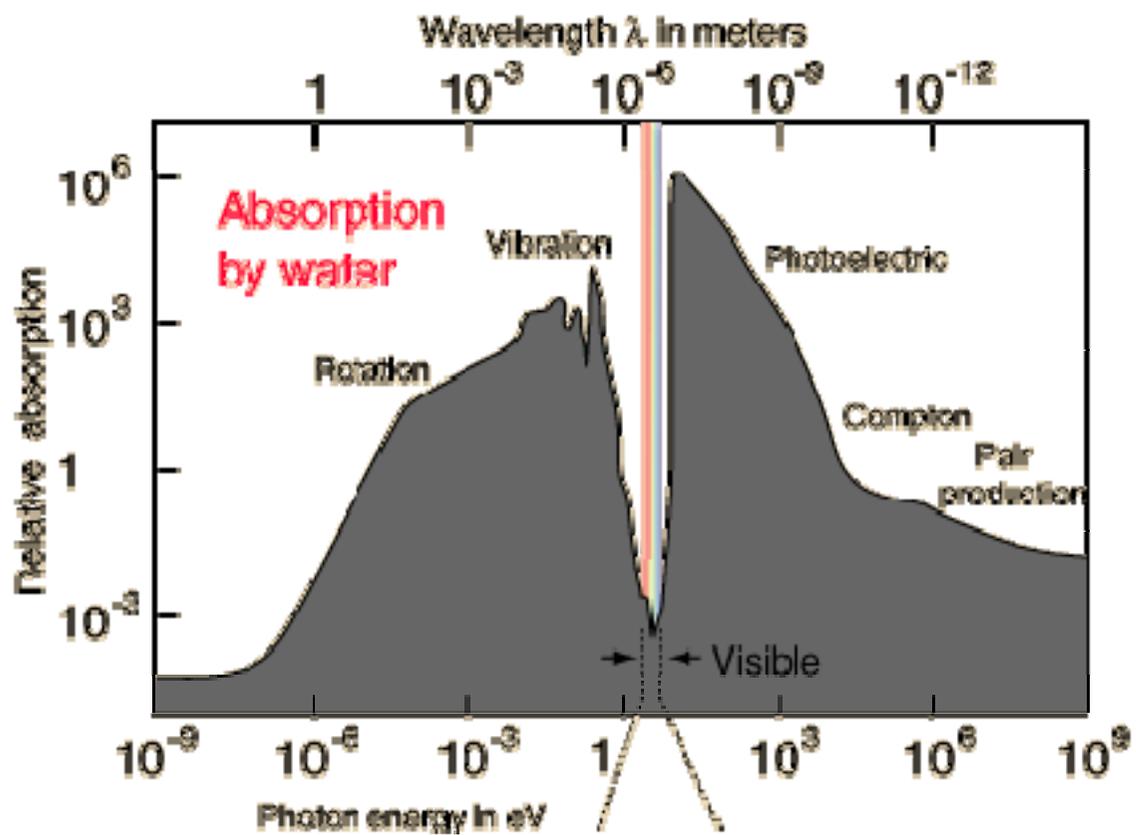
# Efecto de la capa de ozono



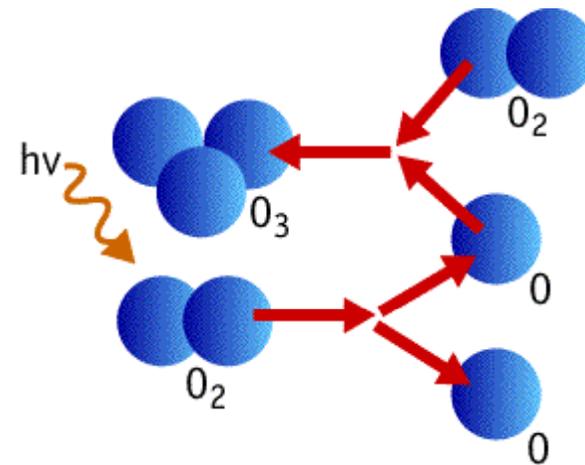
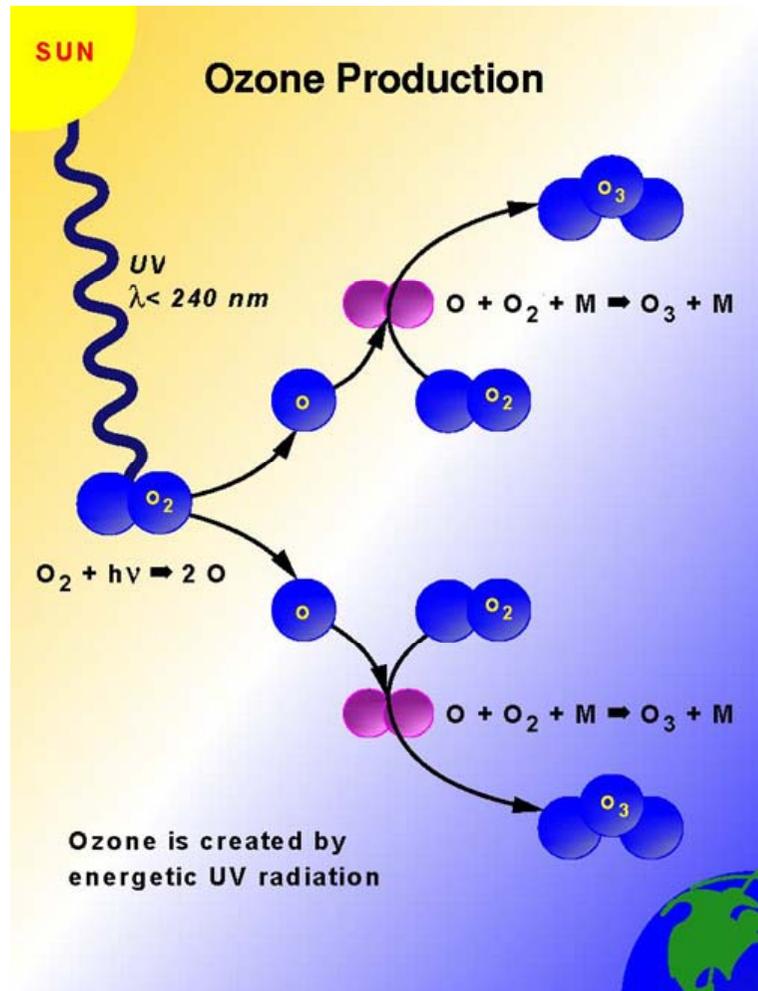
# Absorción UV de otros gases



Absorción de radiación del agua



# Producción de ozono

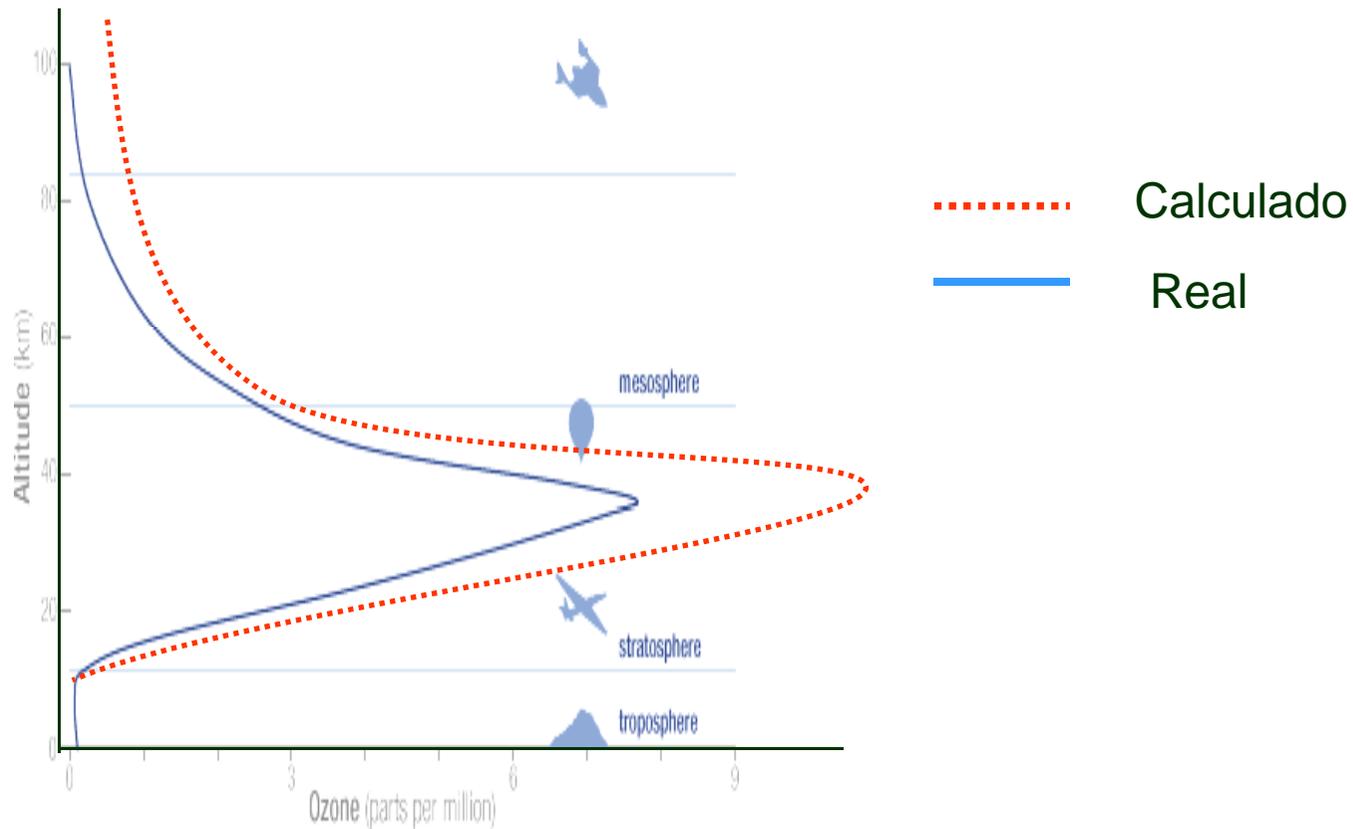




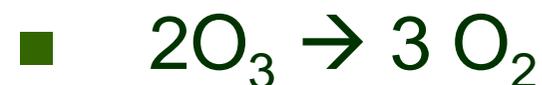
# Mecanismo de Chapman (1930)

- $O_2 + h\nu \rightarrow 2O\cdot$  (<242 nm)
- $O\cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$  (<320 nm)
  
- $O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$
- $O + O_3 \rightarrow 2O_2$

# Ozono calculado y real



# Destrucción catalítica de ozono



## ■ Radicales

- Hidroxilo  $OH\cdot$
- Óxido nítrico ( $NO\cdot$ )
- $Cl\cdot$  y  $Br\cdot$

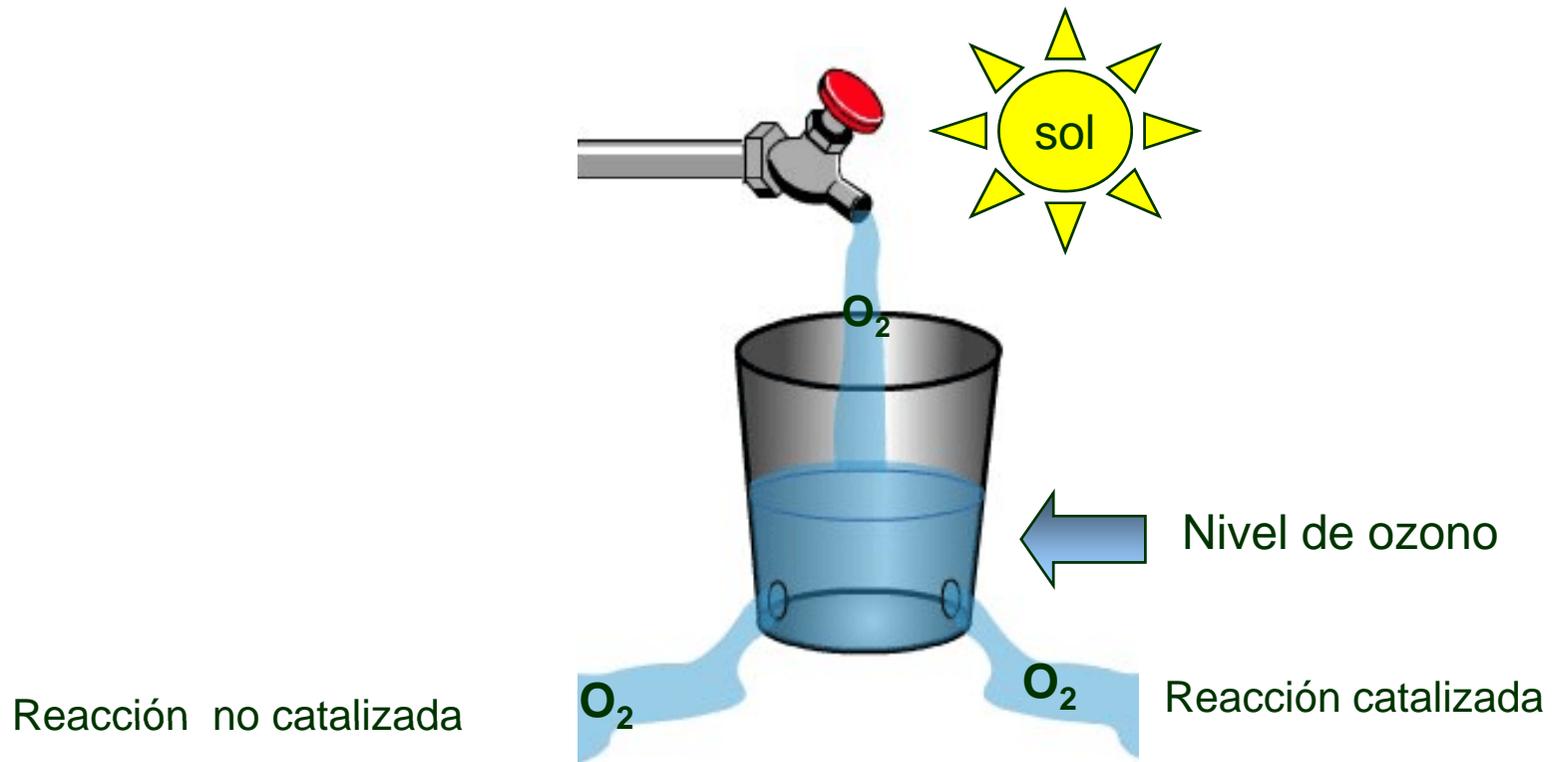




# Causa

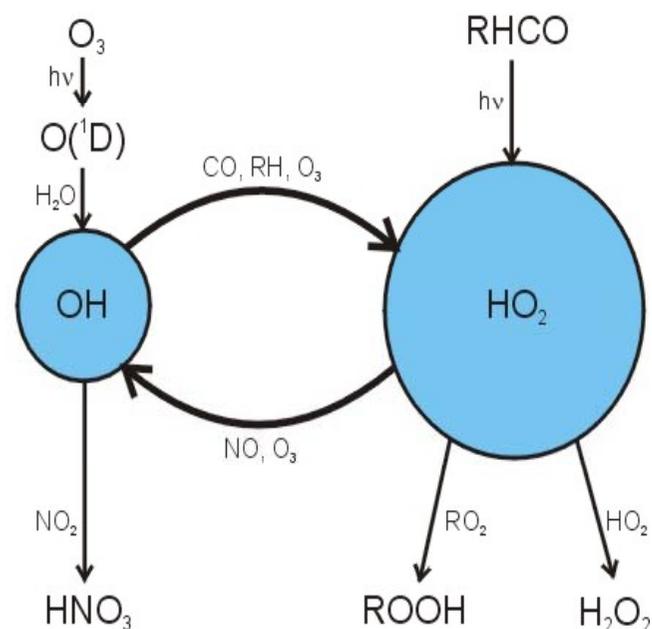
- En la década de los 70 se descubrió que los radicales libres presentes en la estratosfera en cantidades pequeñísimas (ppt) provocaban una destrucción del ozono al actuar como catalizadores
- Los ciclos pueden repetirse muchas veces antes de que  $\cdot X$  desaparezca, por lo que conduce a una destrucción de ozono efectiva, a pesar de las bajas concentraciones

# Modelo



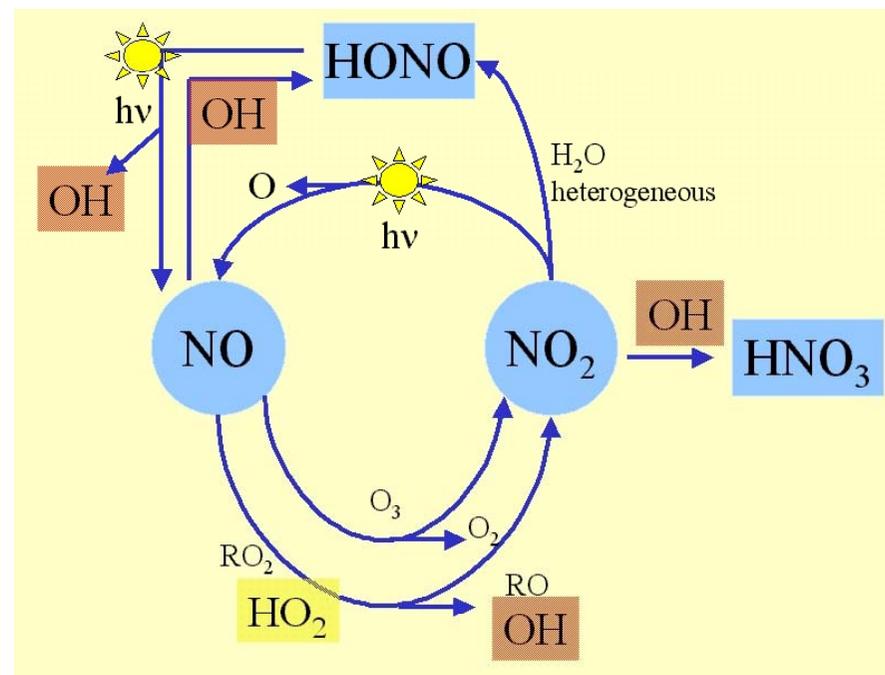
# Radical hidroxilo

- Tiene un fuerte carácter oxidante
- Muy reactivo
- Oxida a multitud de compuestos especialmente en la troposfera
- Es el “detergente de la atmósfera”
- Interviene en la formación del radical HOO.

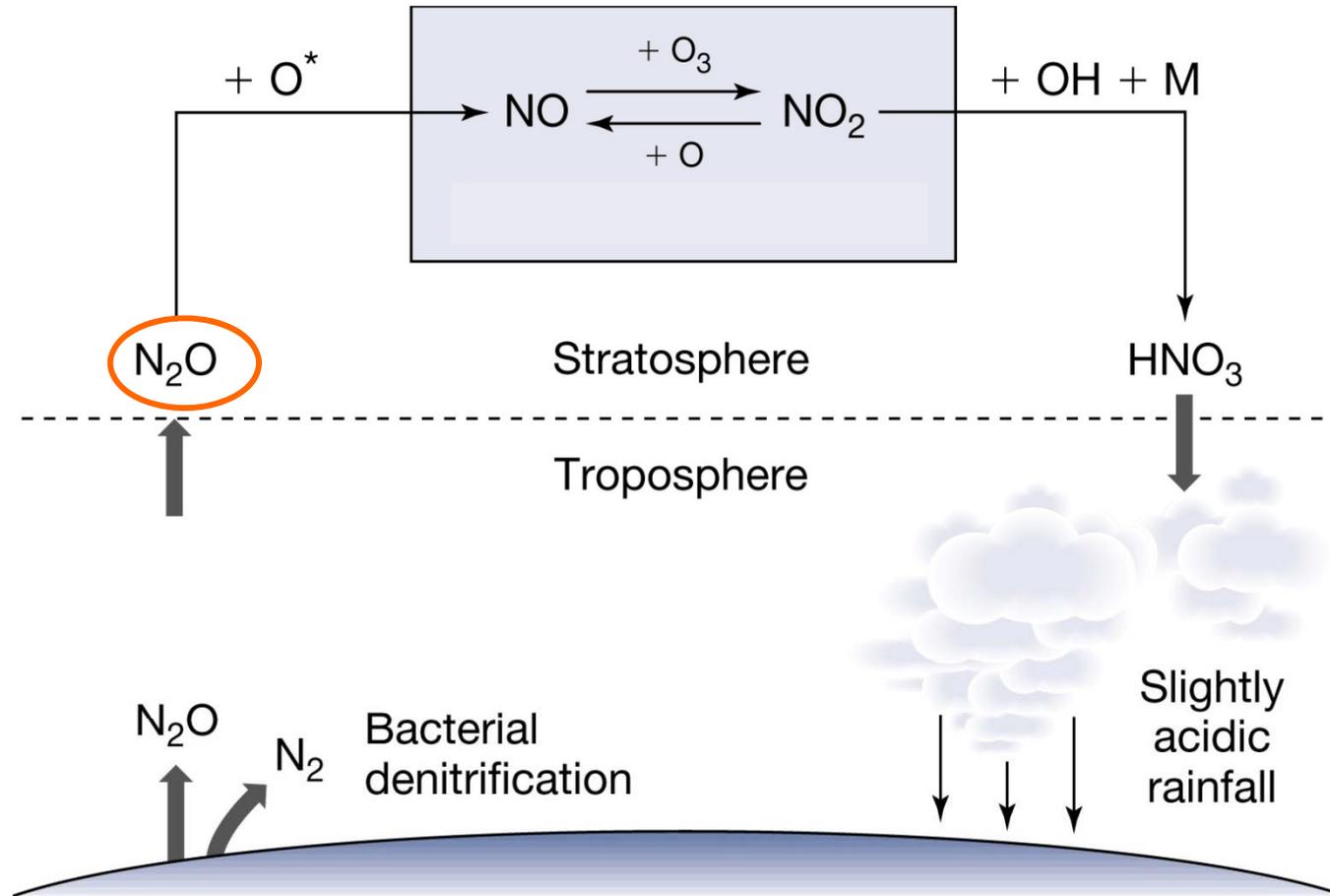


# Fuentes de radical OH.

- $O_2 + hv \rightarrow 2 O\cdot$  (<242 nm)
- $O_3 + hv \rightarrow O_2 + O\cdot$
- El 97% reacciona con  $O_2$  para dar ozono
- Sólo el 3% reacciona con moléculas de  $H_2O$  para dar  $OH\cdot$ .
- $O\cdot + H_2O \rightarrow 2 OH\cdot$
- Otras fuentes de  $OH\cdot$  es la fotólisis del ácido nitroso



# Radical NO.



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.



# Fuentes de Cl- y Br-

- CFC's
- Derivados clorados
- Derivados bromados
- Otros



# Compuestos halogenados

<b>Prefijo</b>	<b>Significado</b>	<b>Átomos en la molécula</b>
CFC	clorofluorocarbonado	Cl, F, C
HCFC	hidroclorofluorocarbonado	H, Cl, F, C
HBFC	hidrobromofluorocarbonado	H, Br, F, C
HFC	hidrofluorocarbonado	H, F, C
HC	hidrocarburo	H, C
PFC	perfluorocarbonado	F, C
Halon		Br, Cl (a veces), F, H (a veces), C

<http://www.epa.gov/ozone/geninfo/numbers.html>



# Nomenclatura CFC's y relacionados

- La nomenclatura básica de los freones consiste en un número de varias cifras, N
  - $N + 90 = XYZ$
- X: Número de átomos de carbono
- Y: Número de átomos de hidrógeno
- Z: Número de átomos de flúor
- Resto cloro
- CFC11:  $11+90 = 101$  (C=1, H=0, F=1, Cl=3)



# Isómeros de 2C

La distribución mas equilibrada no lleva letra  
la siguiente la letra a y la siguiente la b

- **HCFC-141**
  - **CHFCI - CH<sub>2</sub>Cl** (masa atómica en los 2 carbonos = 37.5 y 55.5)
- **HCFC-141a**
  - **CHCl<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>F** (masa atómica en los 2 carbonos = 21 y 72)
- **HCFC-141b**
  - **CFCl<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>** (masa atómica en los 2 carbonos = 3 y 90)

# Isómeros de 3C

HCFC-225ca



- Primera letra: átomos unidos al carbono central (código)
- Segunda letra: simetría decreciente en masas atómicas

Átomos en el carbono central	Código
Cl <sub>2</sub>	a
Cl, F	b
F <sub>2</sub>	c
Cl, H	d
H, F	e
H <sub>2</sub>	f

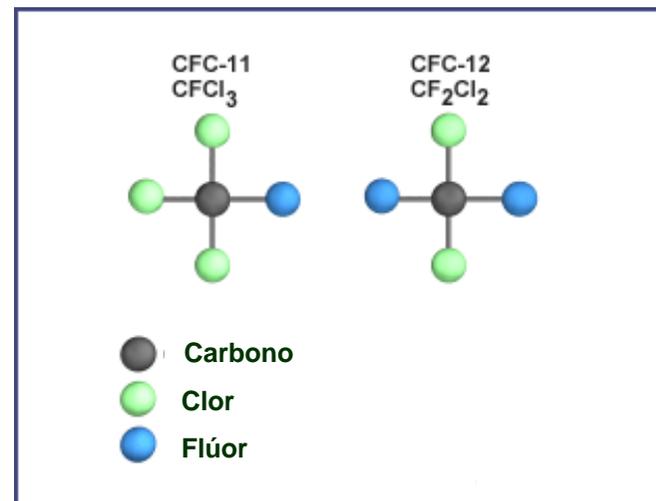


# Nomenclatura halones

- Cuatro cifras
  - XYZW
- X: n<sup>o</sup> átomos de carbonos
- Y: n<sup>o</sup> átomos de flúor
- Z: n<sup>o</sup> de átomos de cloro
- W: n<sup>o</sup> de átomos de bromo

# CFC's

- **Compuestos que contienen C, F y Cl**
- **No tóxicos, no inflamables, no reactivos**
- **Bajos puntos de ebullición**
- **Buenas propiedades térmicas**
- **Nombre comercial: FREONES (DUPONT)**
- **Refrigerantes**
- **Agentes volátiles: Espumas rígidas y flexibles**
- **Líquidos para limpieza**
- **Propelentes: Atomizadores en aerosoles**





# Ejemplos

- CFC-11 ( $\text{CFCl}_3$ )
  - P.e. = 20° C
- Aplicaciones:
  - Espumas flexibles
  - Espumas de poliuretanos
  - Propelentes de aerosoles
- CFC-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )
  - Empleado en sistemas de refrigeración
- CFC-113 ( $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ )
  - Limpiador de grasas, pegamentos y residuos de soldaduras en circuitos eléctricos.
- CFC-11 y CFC-12 supusieron el 20% de los freones utilizados en los años 80



# Derivados clorados

- $\text{CCl}_4$ : Disolvente y limpiador en tintorerías. Responsable de un 8% de la destrucción del Ozono
- $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ : Limpiador de metales. Parte es eliminado a la atmósfera



# Derivados bromados

- $\text{CF}_3\text{Br}$  y  $\text{CF}_2\text{BrCl}$ 
  - No tóxicos, No dejan residuos en su evaporación
  - Usos: Extinción de fuegos
  - No son eliminados en la troposfera.
  - Alcanzan la estratosfera y descomponen fotoquímicamente.
  - Liberan Br. Responsables de un 5% de la destrucción de  $\text{O}_3$
- $\text{CH}_3\text{Br}$ 
  - Fungicida altamente usado en agricultura
  - Su uso y síntesis están prohibidos en la actualidad

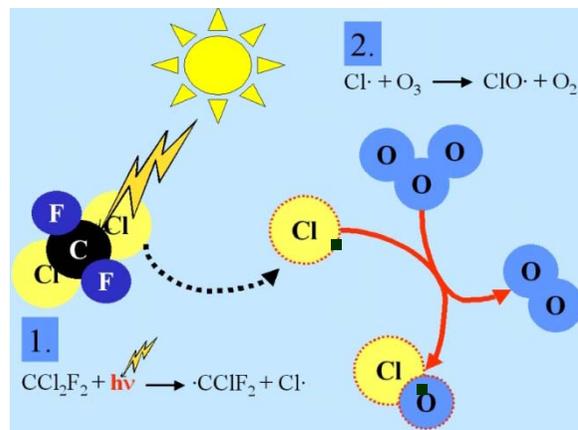


# Los CFCs y la capa de ozono

- Los CFCs no son eliminados en la troposfera por ningún proceso natural.
- Pueden alcanzar la estratosfera después de algunos años de haber sido emitidos
- En la estratosfera descomponen fotoquímicamente

# Acción de los CFC's

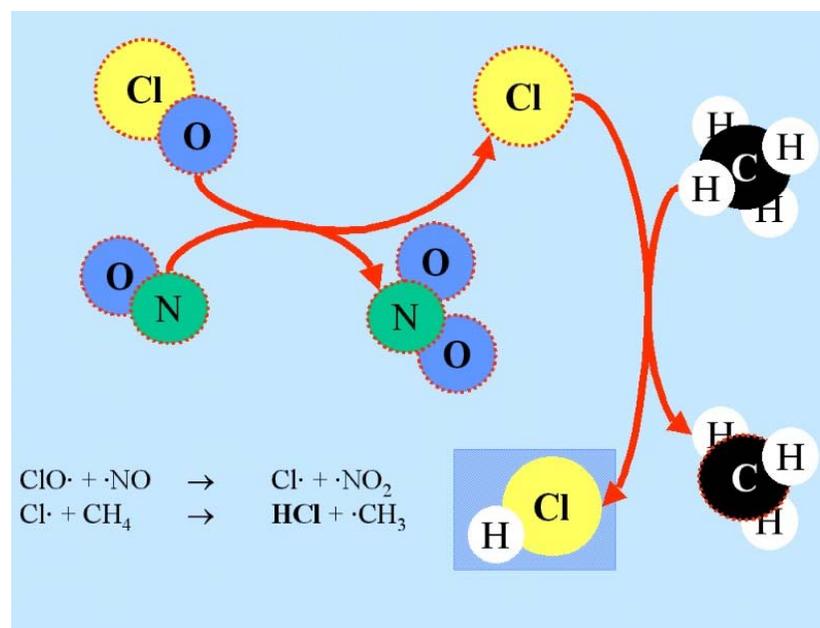
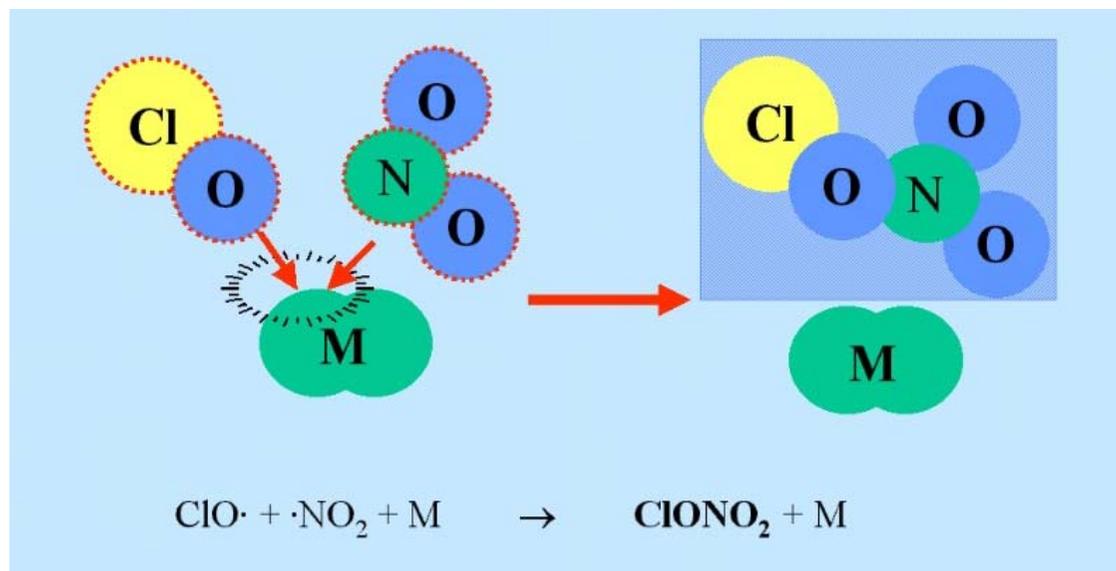
- $\text{CCl}_2\text{F}_2 + h\nu \rightarrow \cdot\text{CClF}_2 + \text{Cl}\cdot$
- $\text{Cl}\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{O}_2$
- $\lambda$  está en un rango que corresponde, justamente en una ventana entre donde se produce la absorción de ozono y oxígeno en la estratosfera



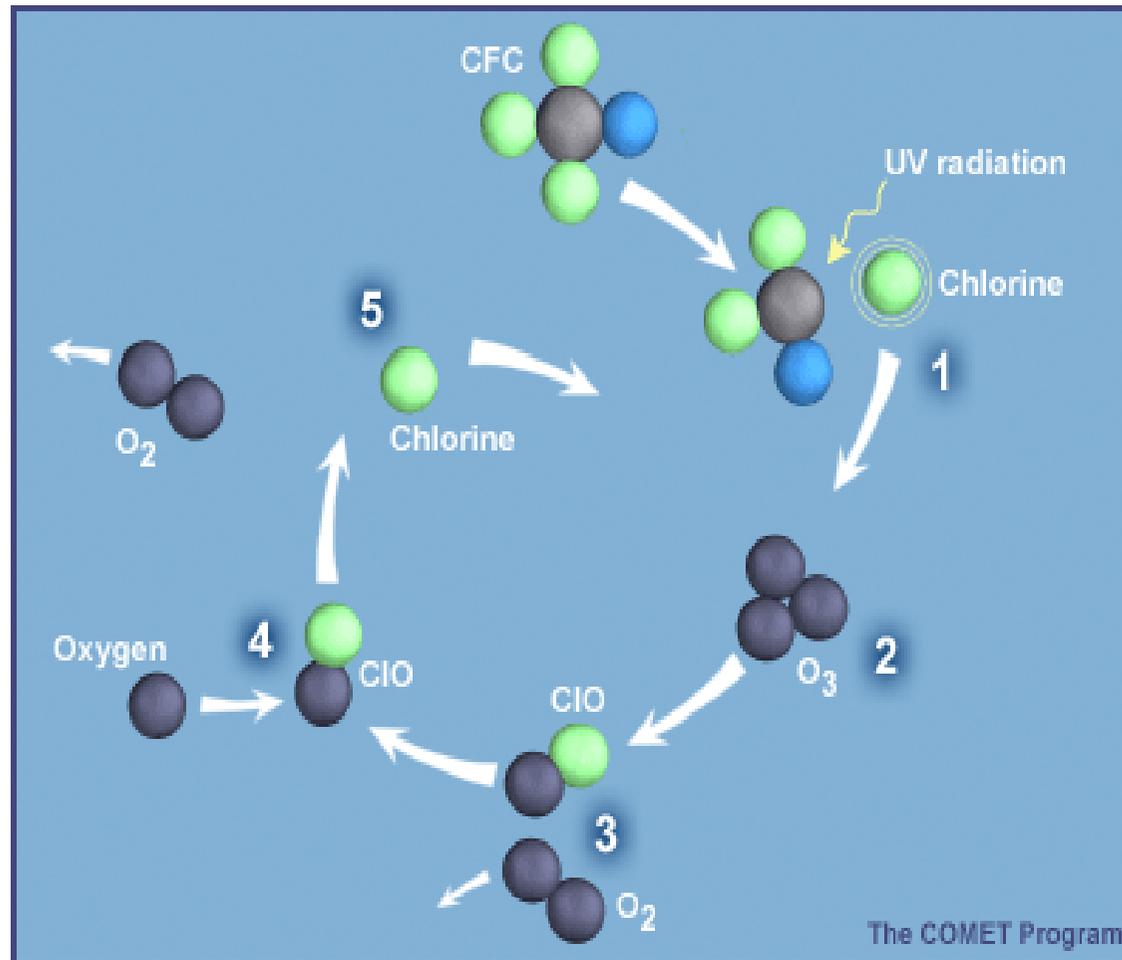


# Especies de reserva

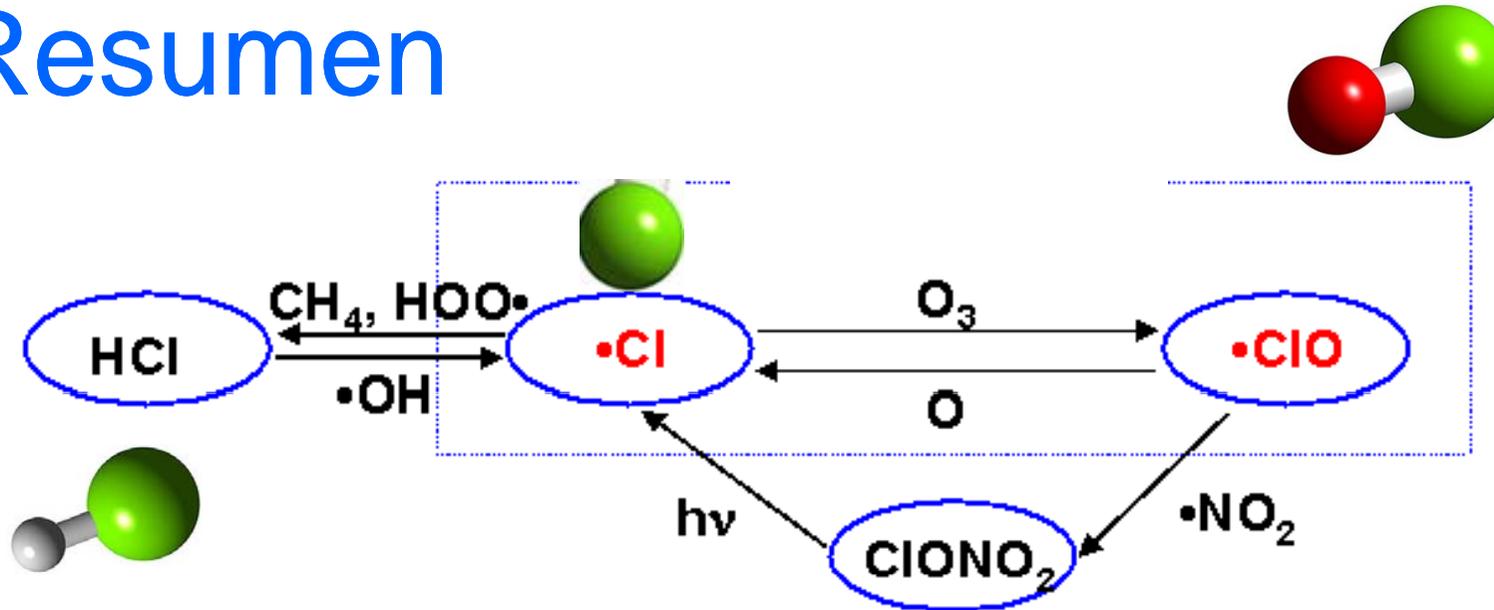
- Los radicales  $\text{Cl}\cdot$  y  $\text{ClO}\cdot$  se pueden combinar con otras moléculas dando las llamadas especies de reserva que no reaccionan con el ozono
- $\text{ClO}\cdot + \text{NO}_2 + \text{M}^* \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M}^*$
- $\text{ClO}\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$
- $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\cdot$
  
- permanecen en fase gaseosa y pueden ser eliminados lentamente de la estratosfera o transportados



Antes de la desaparición de  $\cdot\text{Cl}$  la reacción puede producirse de forma cíclica hasta  $10^5$  veces



# Resumen



- Aproximadamente el 99% del Cl en la estratosfera está en las llamadas moléculas reserva, sólo el 1% se encuentra en una forma propiamente activa (como  $\cdot\text{Cl}$  ó  $\cdot\text{ClO}$ )
- HCl y  $\text{ClONO}_2$  pueden ser eliminados por deposición
- El papel del  $\text{NO}_2$  es complejo: por un lado actúa por sí mismo como agente destructor de ozono, y por otro es capaz de secuestrar el  $\cdot\text{Cl}$  en las moléculas reserva

# Sustitutos de CFC's

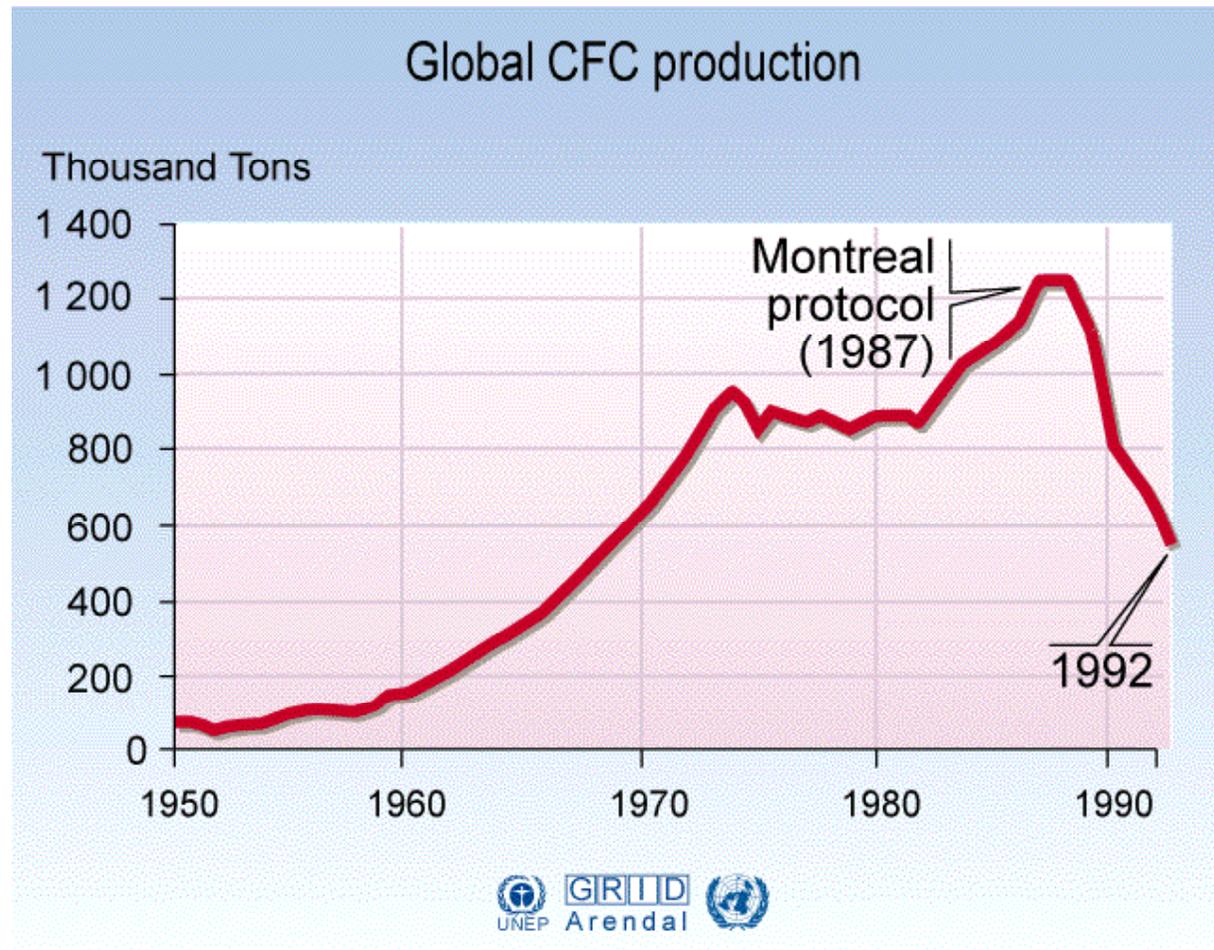
- ❑ Actualmente se usan como propelentes de aerosoles gas butano con supresores de llama
- CFC's blandos (HCFC's)
  - ❑ Compuestos que contienen enlaces C-H susceptibles de ser atacados por radicales OH·
- $\text{OH}\cdot + \text{H-C}(\text{F}, \text{Cl}, \dots) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{C}(\text{F}, \text{Cl}, \dots) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HCl}$
- Ejemplo: HCFC-22 ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ )
  - ❑ Poder Destructor de  $\text{O}_3$ 
    - Largos periodos: 5% de CFC-11
    - Cortos periodos 15% mas que CFC-11
  - ❑ Usos: A. a. coches, refrigeradores, congeladores
- HFCs (Compuestos hidrofluorocarbonados)
  - ❑ Alta inercia, debido a al estabilidad del enlace C-F
  - ❑ Vida media de Décadas
  - ❑ Destrucción: Ataque de radicales HO·
- $\text{OH}\cdot + \text{HFC's} \rightarrow \text{no } \text{H}_2\text{O} + \text{F}\cdot$

# Productos de sustitución

- El primer criterio es el costo, idoneidad para su aplicación y **potencial de destrucción de ozono** (ozone depletion potencial ODP) tomando como referencia CFC-11
- ODP depende
  - Tiempo de vida media en la atmósfera
  - Número de átomos de cloro presentes en la molécula
  - Masa molecular

	<b>Formula</b>	Vida media (años)	<b>ODP</b>
<b>CFC-11</b>	<b><math>\text{CFCl}_3</math></b>	<b>60</b>	<b>1.0</b>
<b>HCFC-22</b>	<b><math>\text{CHClF}_2</math></b>	<b>13</b>	<b>0.055</b>
<b>HCFC-123</b>	<b><math>\text{CF}_3\text{CHCl}_2</math></b>	<b>1.4</b>	<b>0.02</b>
<b>HFC-134a</b>	<b><math>\text{CH}_2\text{FCF}_3</math></b>	<b>18</b>	<b>0.0</b>

# Producción



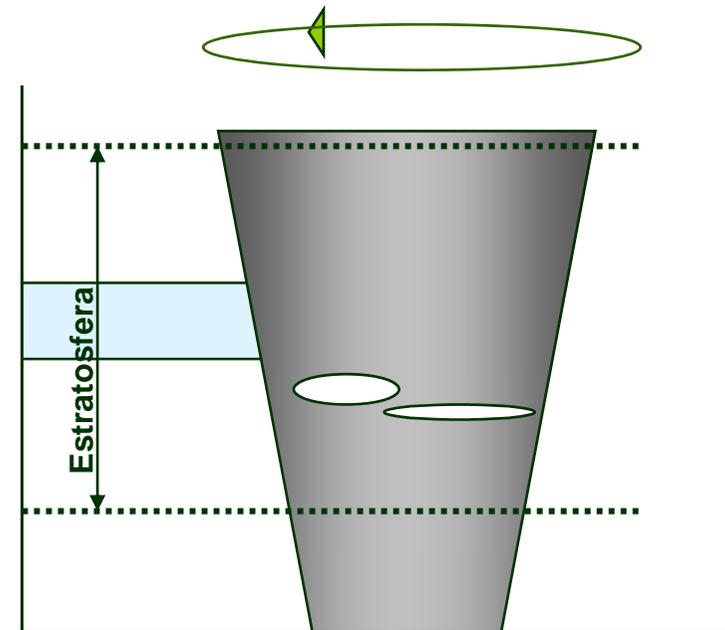


# Agujero de la capa de ozono

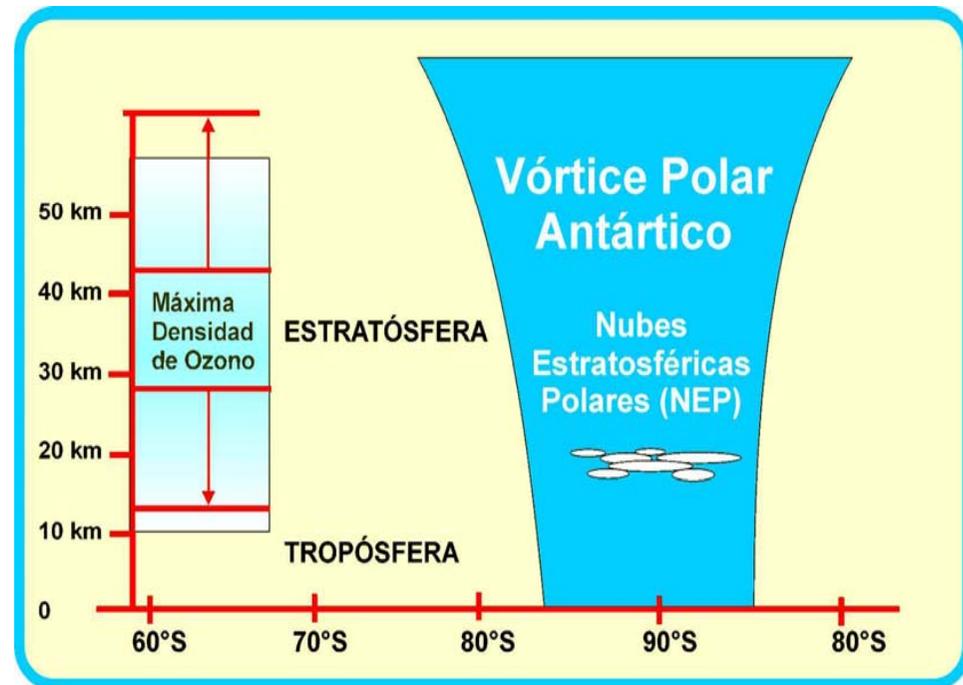
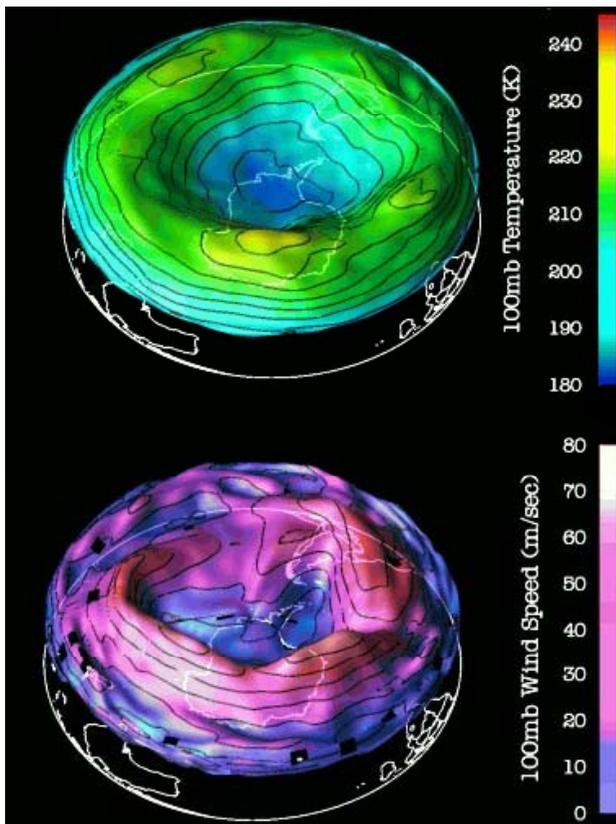
- Durante el invierno polar se observa una disminución de la concentración de  $O_3$  especialmente en el antártico debido a las especiales condiciones.
- Causas reonocidas
  - Vórtice polar
  - Reacciones en nubes estratosféricas polares

# Vórtice polar

- Región de la estratosfera de la Antártida en donde se forman, a fines del invierno austral, vientos huracanados de hasta 400 km/h, formando un círculo que abarca toda la Antártida.
- Estos vientos impiden que nada del interior del salga hacia afuera, y nada del exterior ingrese al Vórtice.
- Esto provoca que las condiciones meteorológicas, físicas y químicas que tienen lugar dentro del Vórtice Polar Sur sean únicas en el mundo



# Vórtice polar

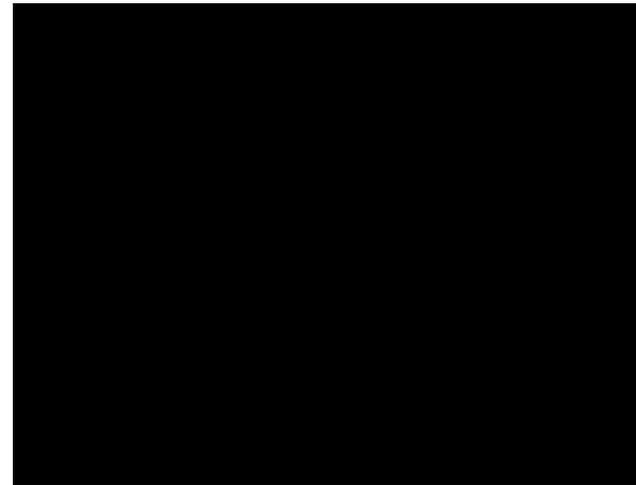




# Vórtice polar



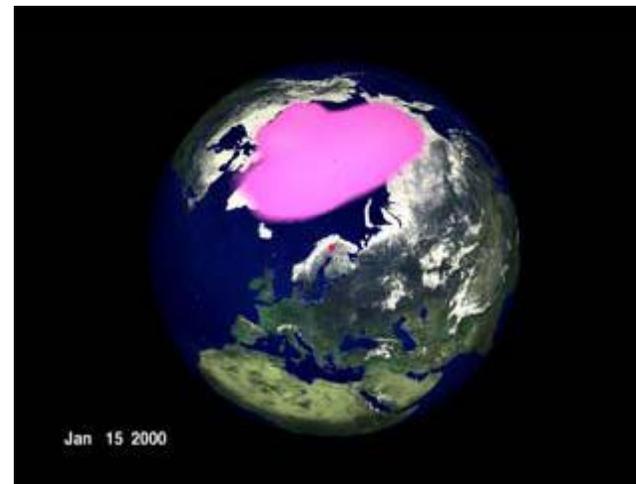
[www.nasa.gov/.../media/Titan\\_Atmosphere.html](http://www.nasa.gov/.../media/Titan_Atmosphere.html)



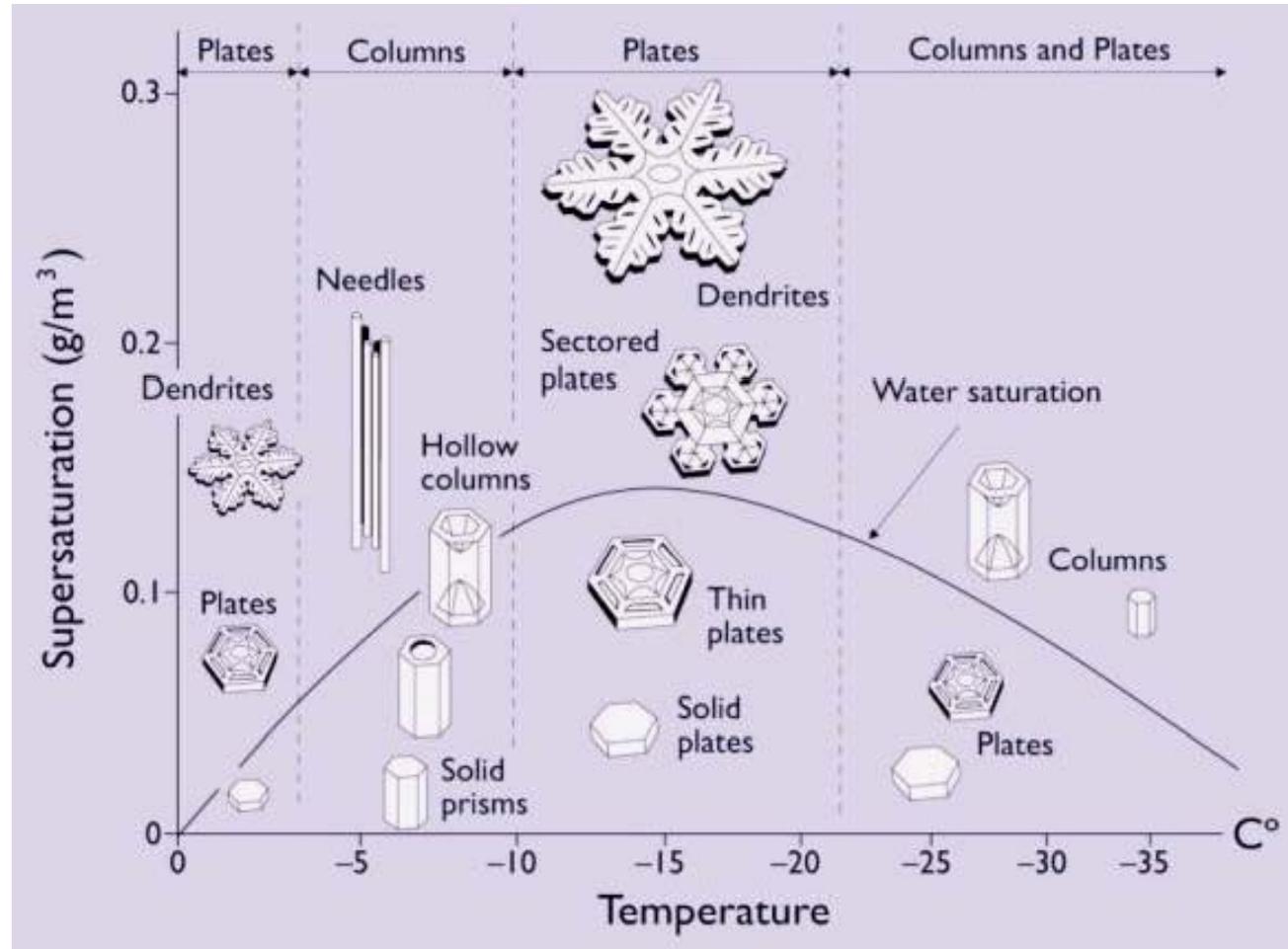
[www.vets.ucar.edu](http://www.vets.ucar.edu)

# Nubes estratosféricas polares

- Se forman de 15-25 km de altura
- Responsables de transformaciones químicas

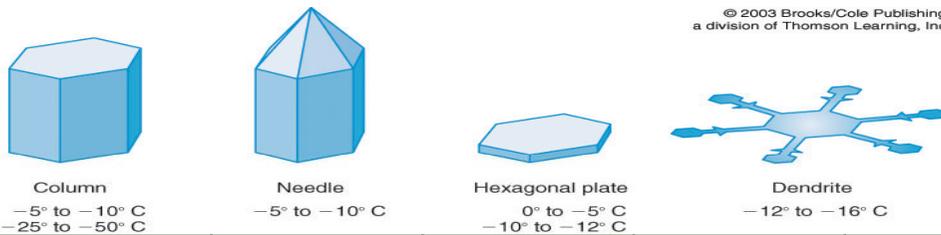
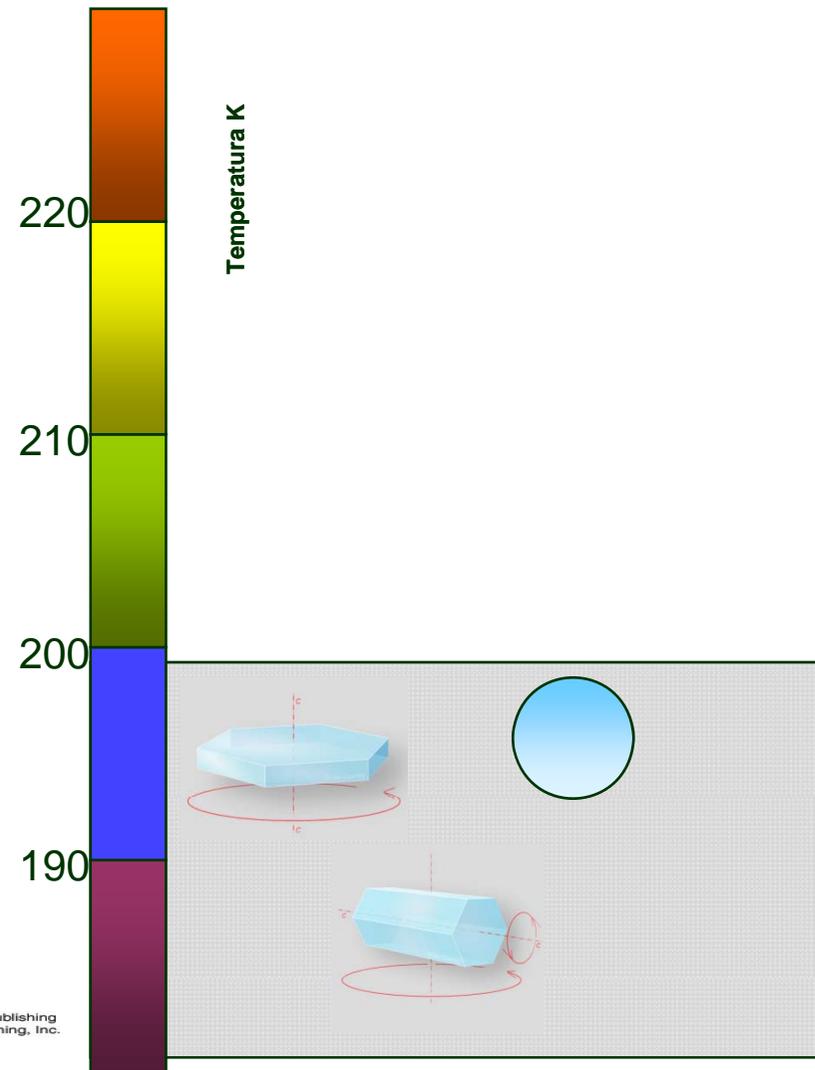


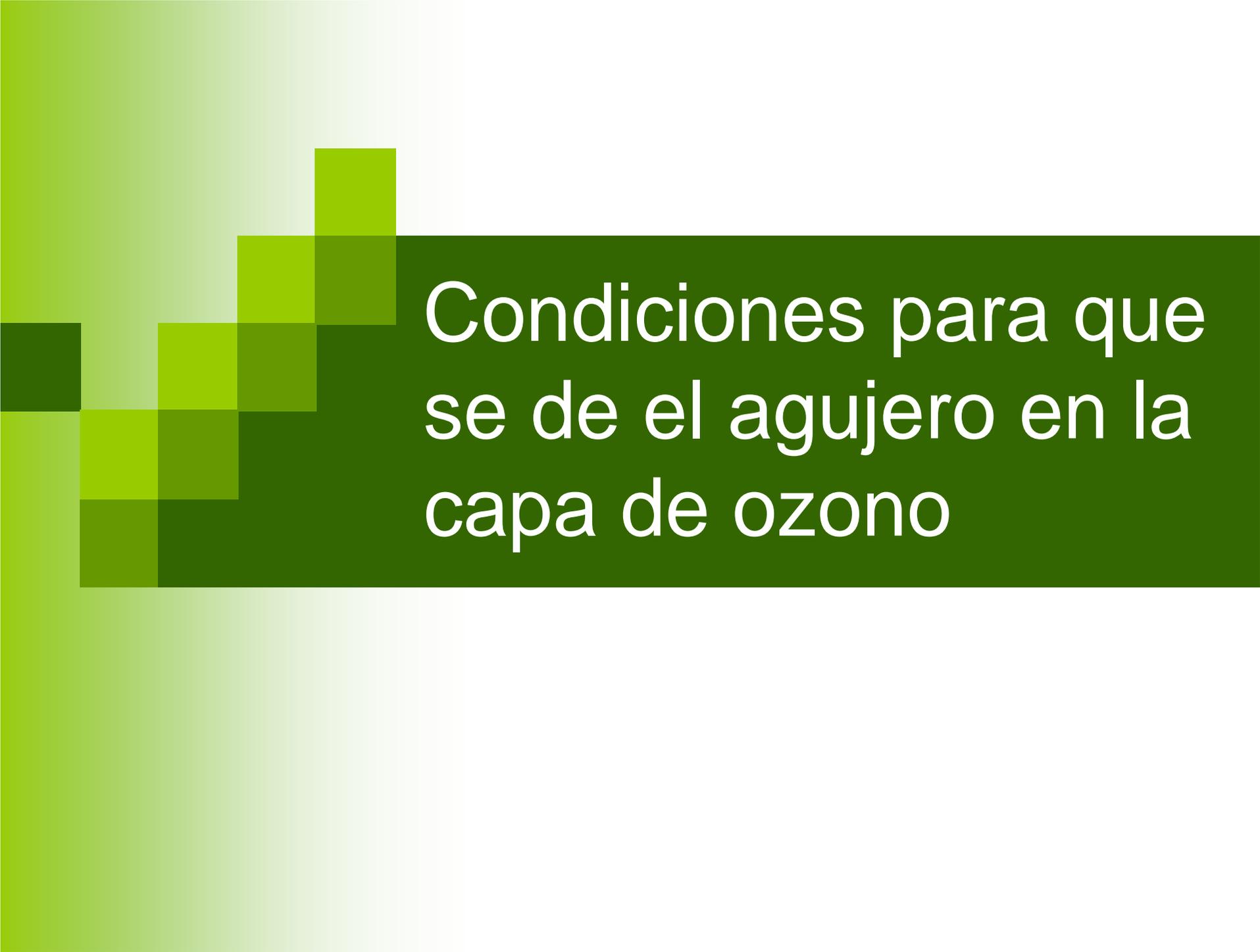
# Cristales de hielo



# Tipos

- Tipo Ia: partículas esféricas constituídas por  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (NAT)
- Tipo Ib: solución líquida ternaria  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (STS)
- Tipo II: microcristales de hielo

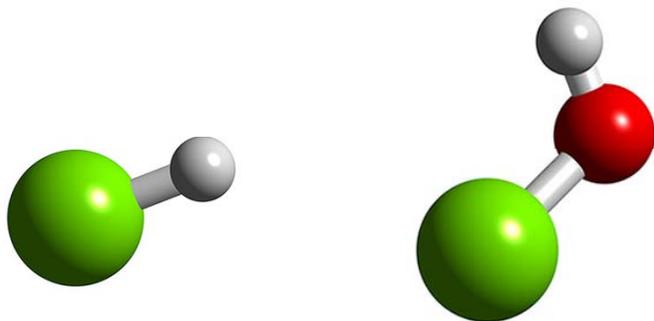




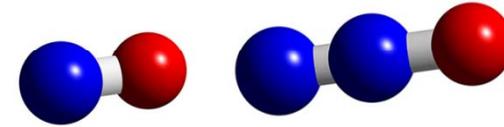
Condiciones para que  
se de el agujero en la  
capa de ozono

# Reacciones en oscuridad

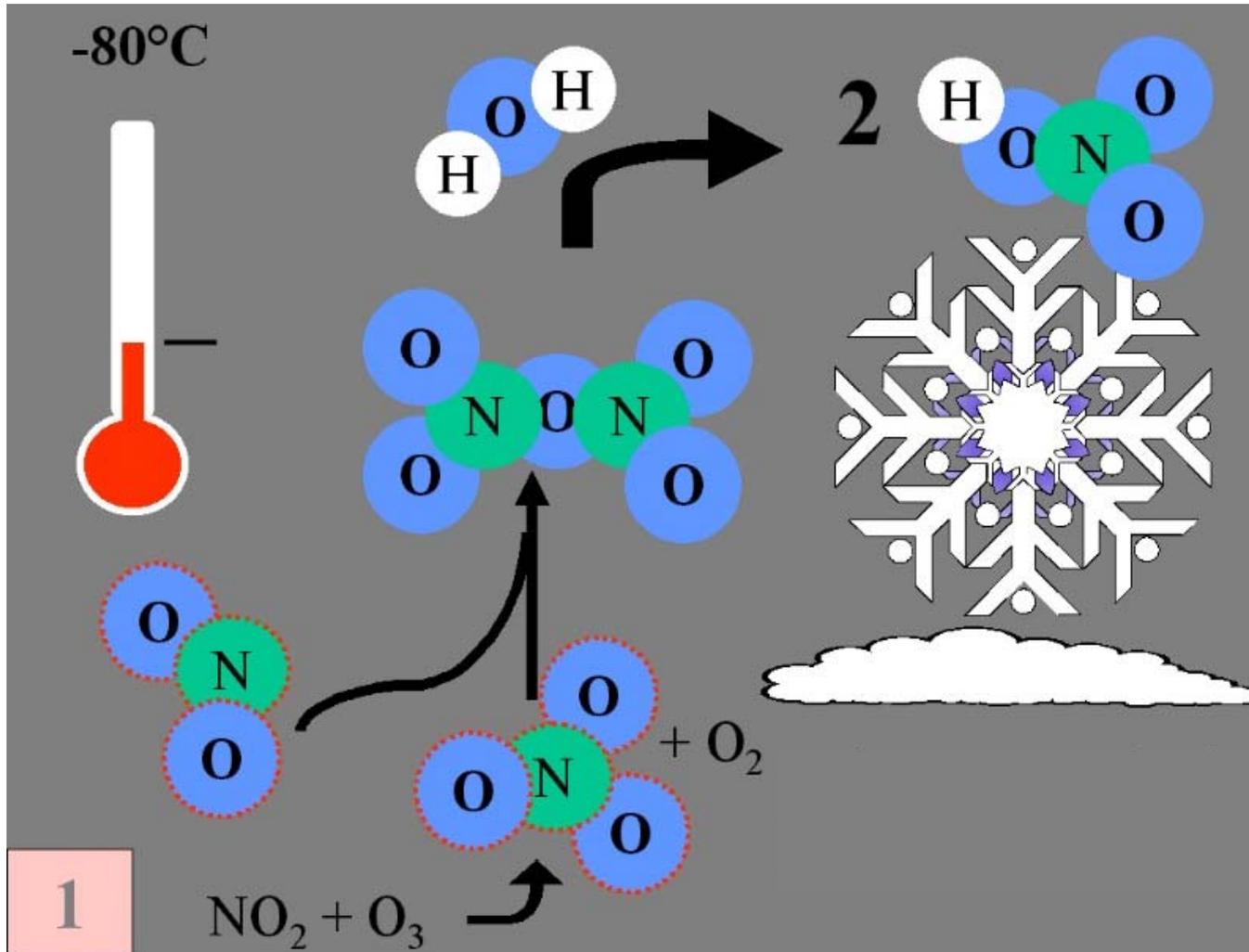
- Una serie de reacciones en fase heterogénea tienen lugar en las NEP's que llevan a la formación de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{HOCl}$  a partir de las especies de reserva  $\text{HCl}$  y  $\text{ClONO}_2$



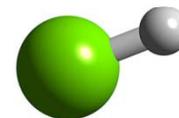
# Primera condición



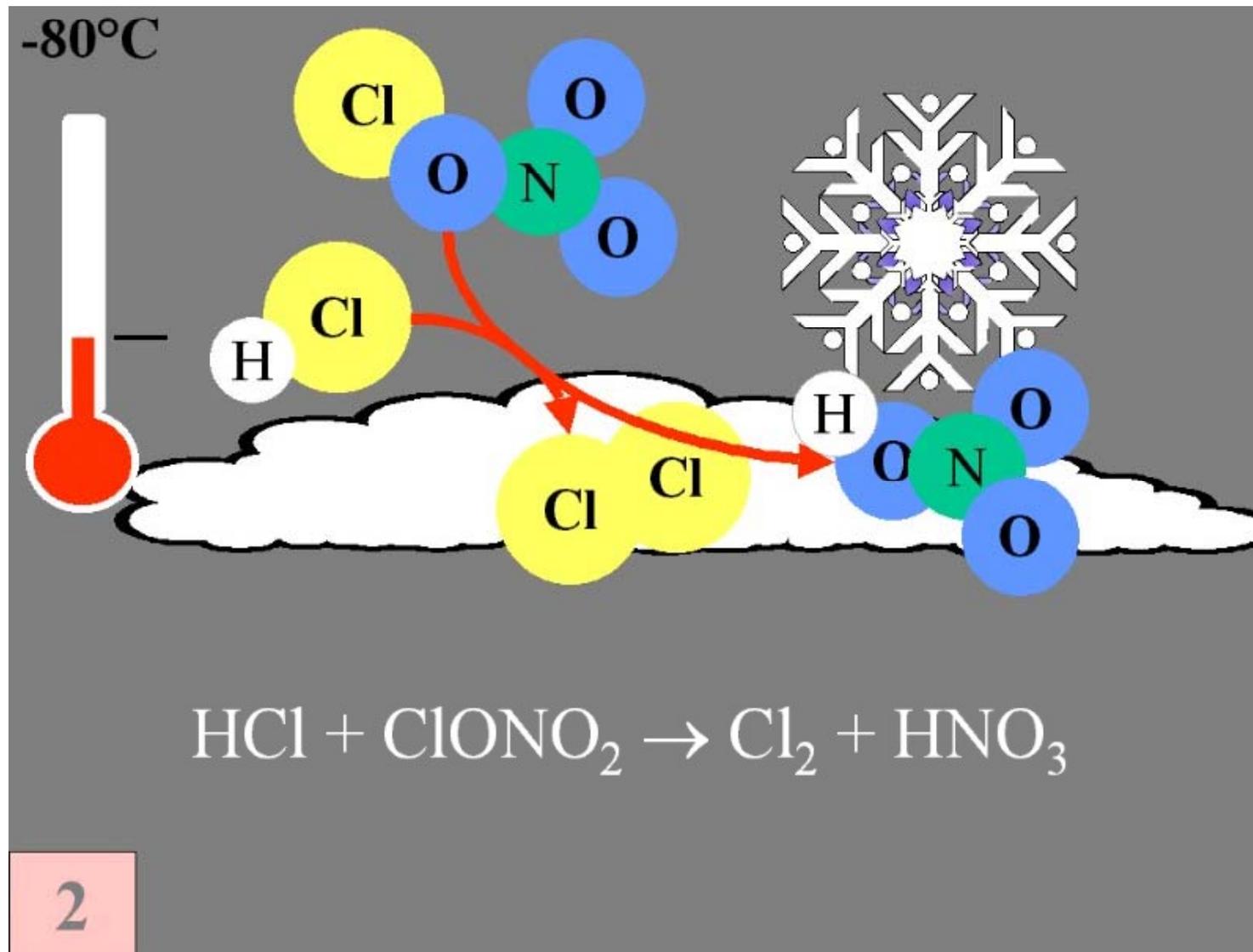
- Los óxidos de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>), que ayudan a convertir el ClO en HCl son eliminados de la fase gaseosa de la estratosfera a través de las reacciones
- $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$
- $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$
  
- El ácido nítrico se incorpora a las partículas de las nubes estratosféricas polares.



## Segunda condición



- En la superficie de las nubes estratosféricas polares las partículas de hielo de las "especies de reserva" de cloro no reactivo, HCl y ClONO<sub>2</sub>, reaccionan entre sí
- $\text{HCl} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$
- El ácido nítrico es inmediatamente incorporado a las partículas

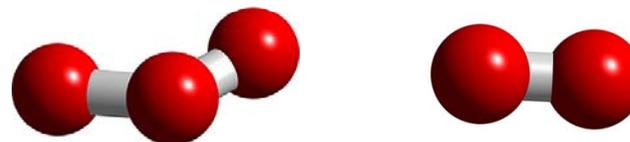


# Tercera condición

- Cuando vuelve a hacerse de día al final de la noche polar, la fotólisis del  $\text{Cl}_2$  produce dos radicales  $\text{Cl}\cdot$ .
- $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$

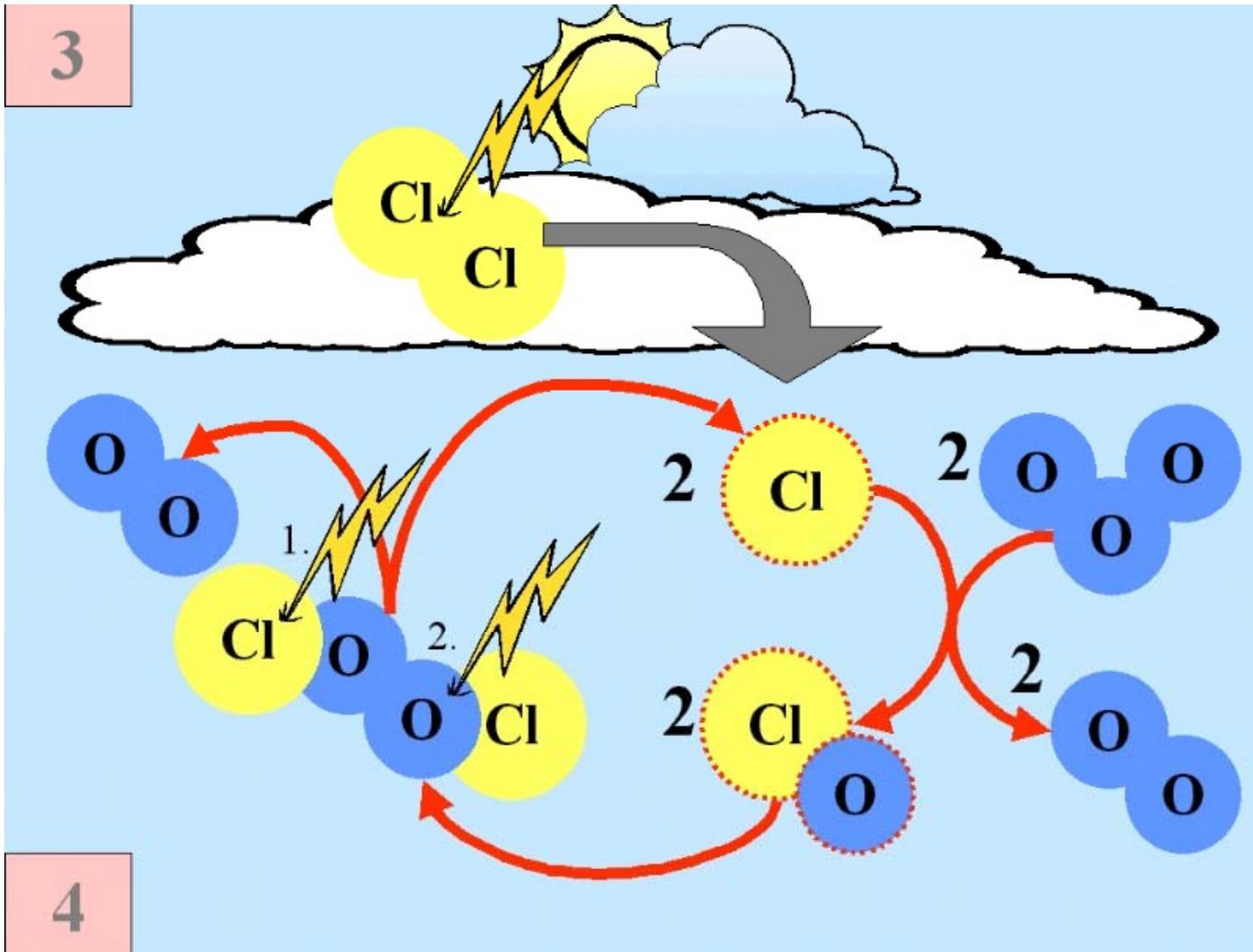


# Cuarta condición



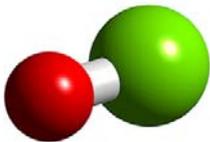
- Los átomos de cloro comienzan una cadena de reacciones catalíticas, conduciendo a la destrucción del ozono siempre y cuando no haya óxidos de nitrógeno disponibles que los eliminen.
- $2\text{Cl}\cdot + 2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{ClO}\cdot + 2\text{O}_2$
- $\text{ClO}\cdot + \text{ClO}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$
- $\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{ClO}_2$
- $\text{Cl}\cdot + \text{ClO}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot + \text{O}_2$

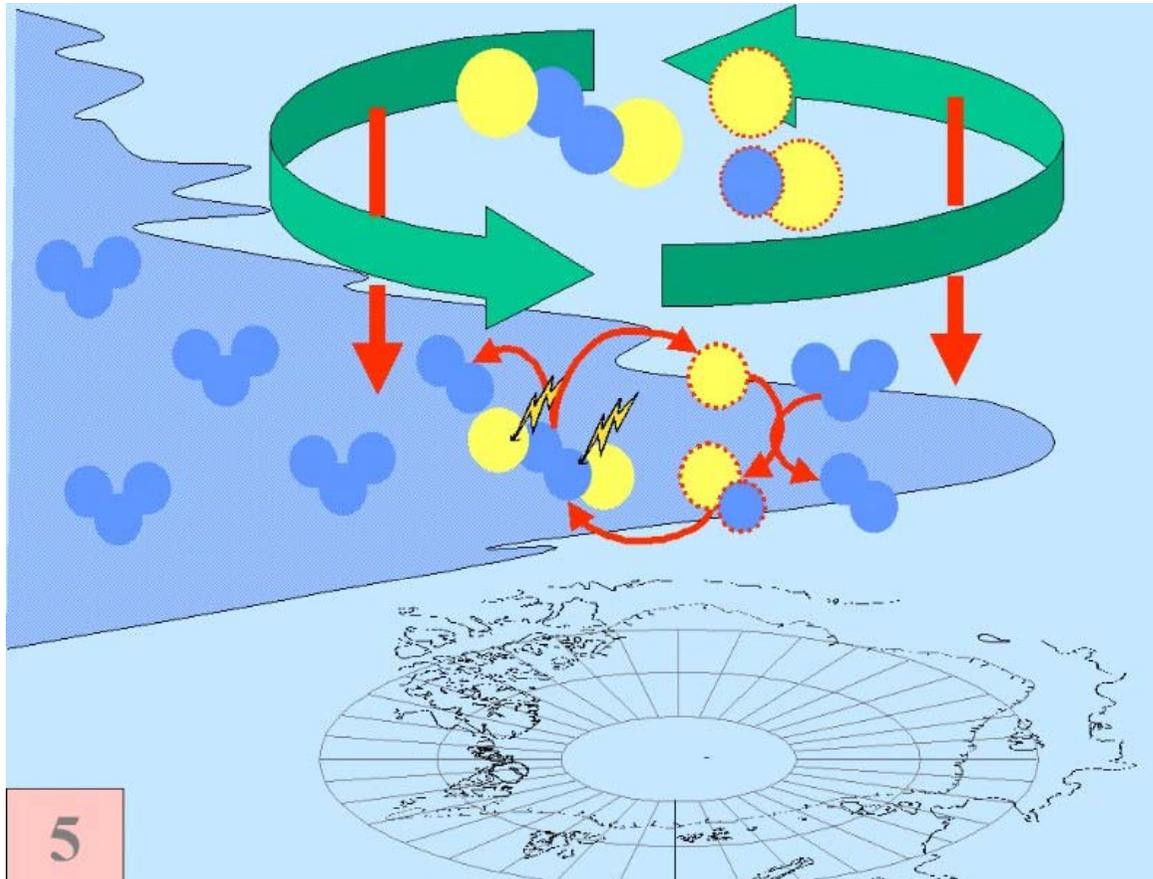




# Quinta condición

- Las especies de cloro más habituales como el  $\text{Cl}\cdot$  ,  $\text{ClO}\cdot$  y el  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  se forman y se concentran más en la alta estratosfera y el ozono en baja estratosfera.
- El vórtice polar pone en contacto las especies destructoras con el ozono







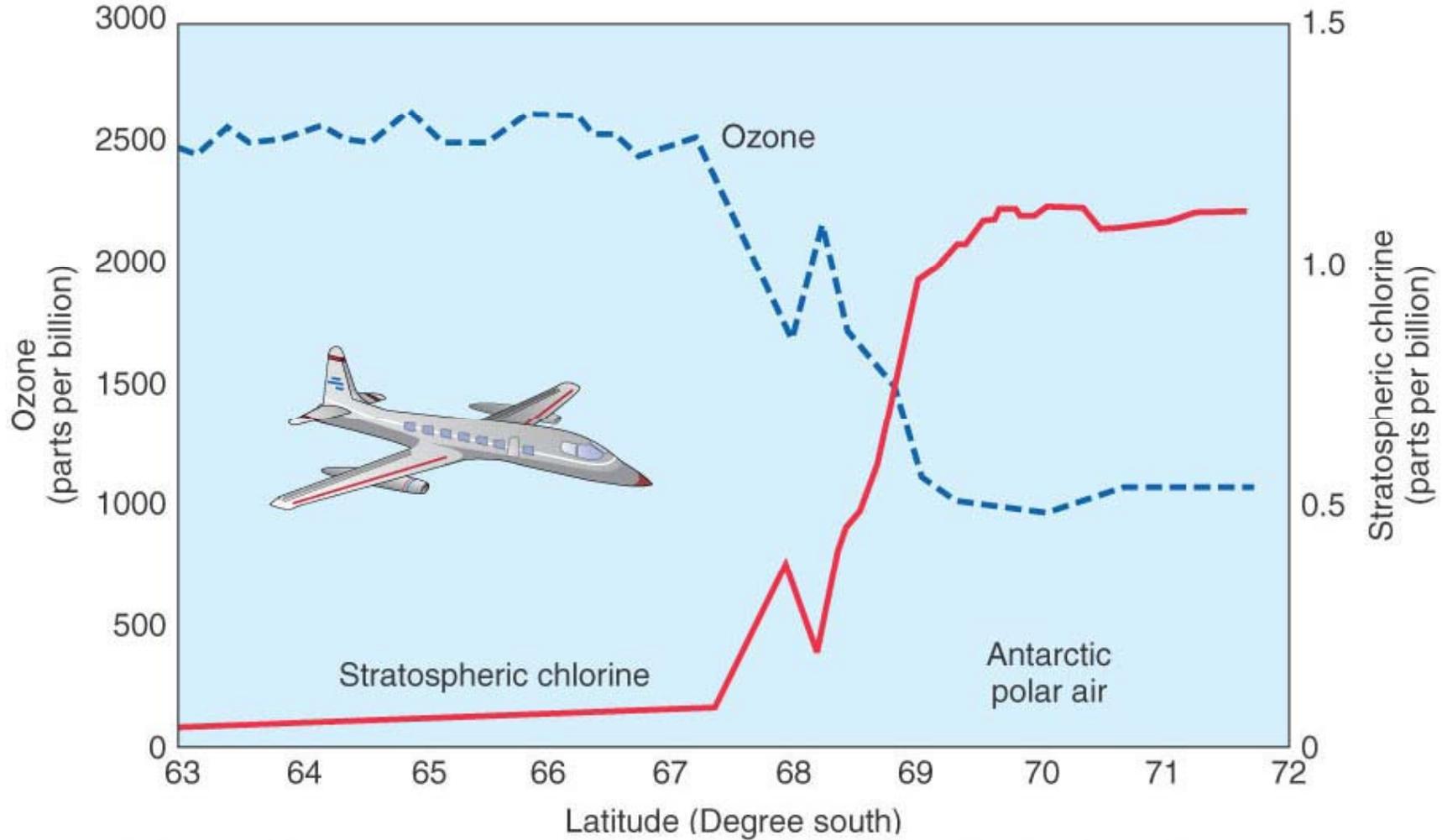
# Resumen

- $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$
- $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$
  
- $\text{HCl} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$

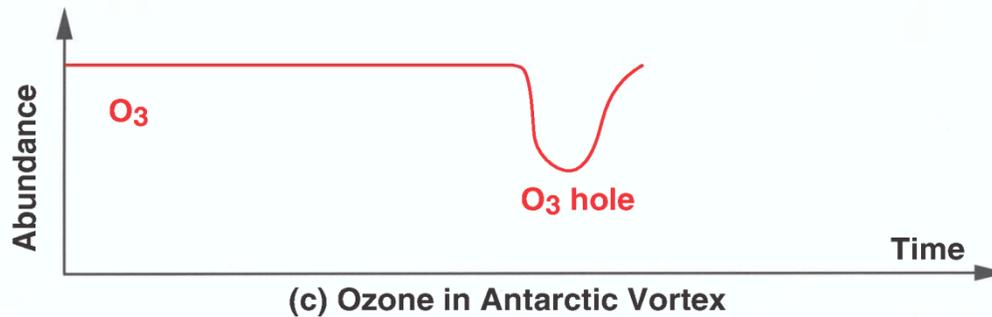
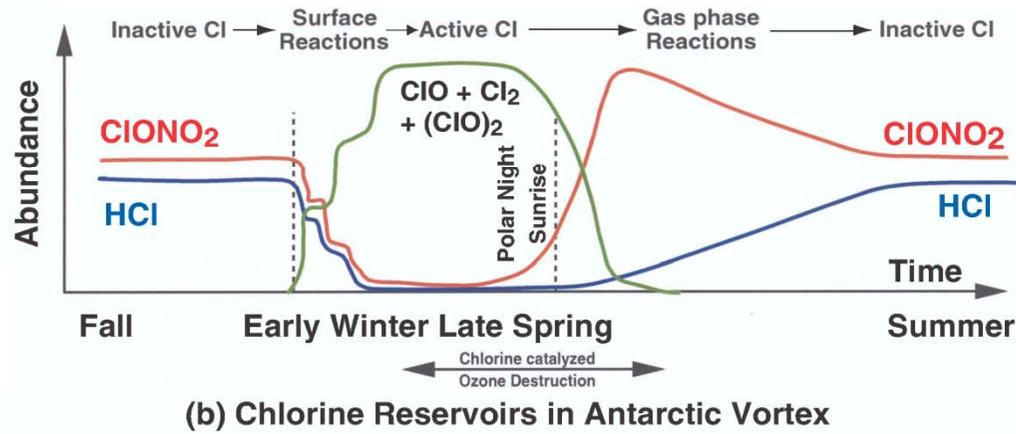
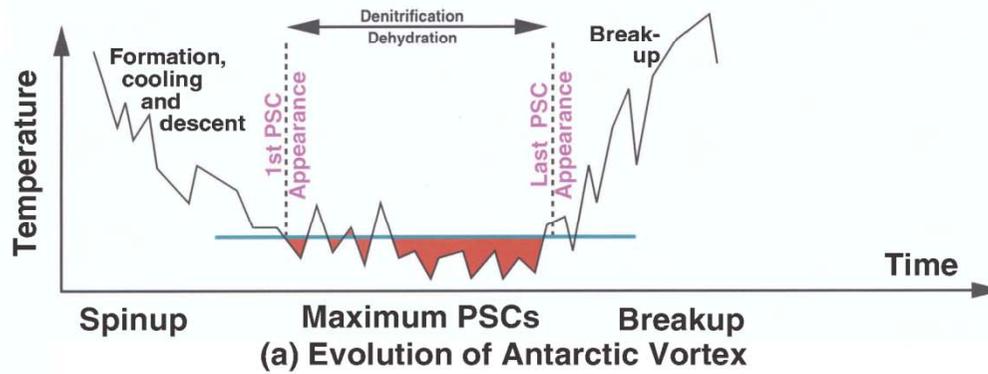
- $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$
  
- $2\text{Cl}\cdot + 2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{ClO}\cdot + 2\text{O}_2$
- $\text{ClO}\cdot + \text{ClO}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$
- $\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{ClO}_2$
- $\text{Cl}\cdot + \text{ClO}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot + \text{O}_2$
  
- $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$

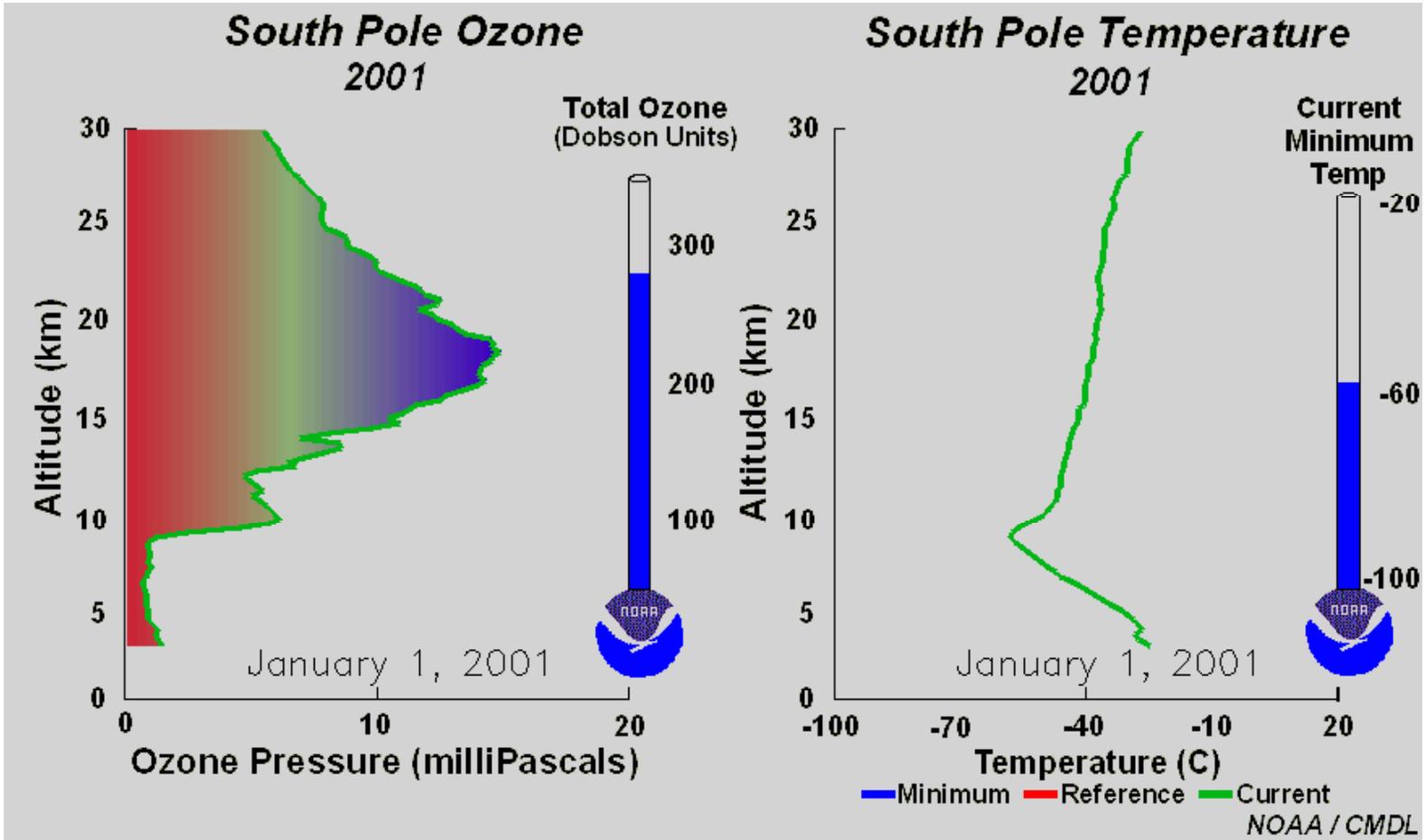


Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



(Source of data: United Nations Environment Program. Taken from [www.unep.ch/ozone/oz-story/sld008.shtml](http://www.unep.ch/ozone/oz-story/sld008.shtml).)





# Modelo

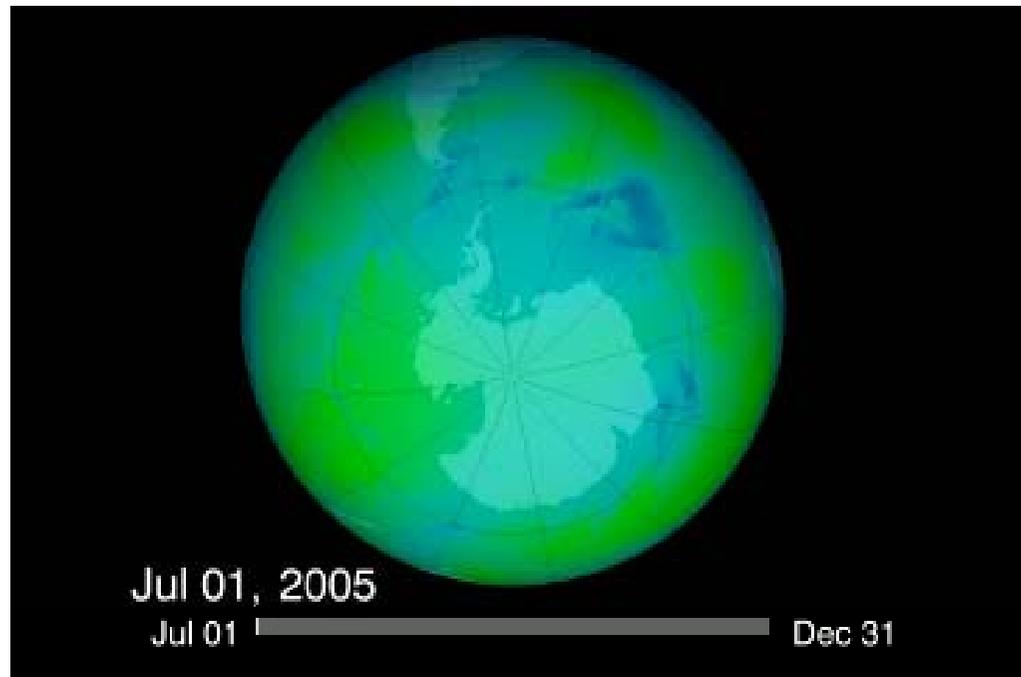
Global Average Ozone: 300 DU=3 mm



Ozone Hole Average: 100 DU=1 mm

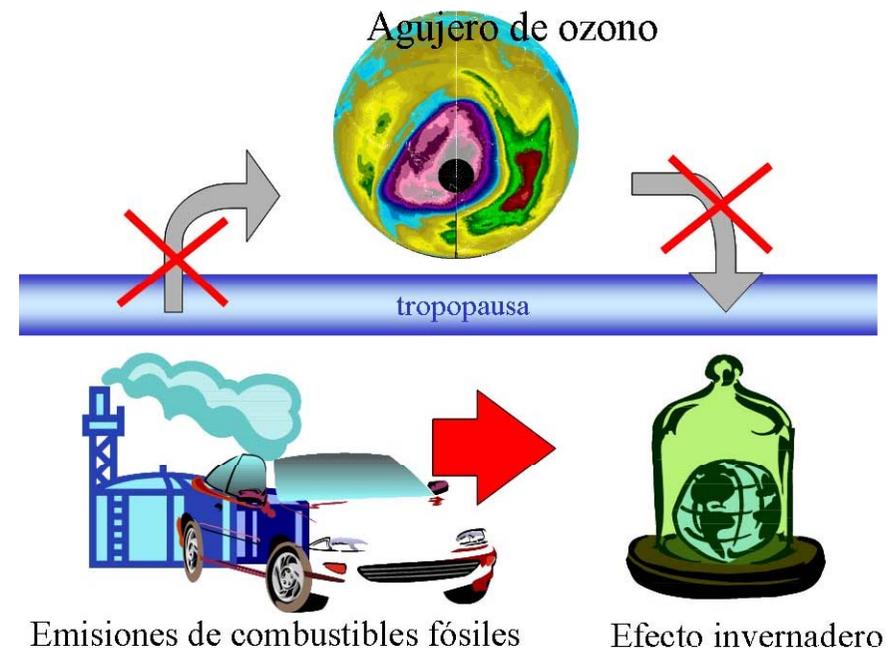


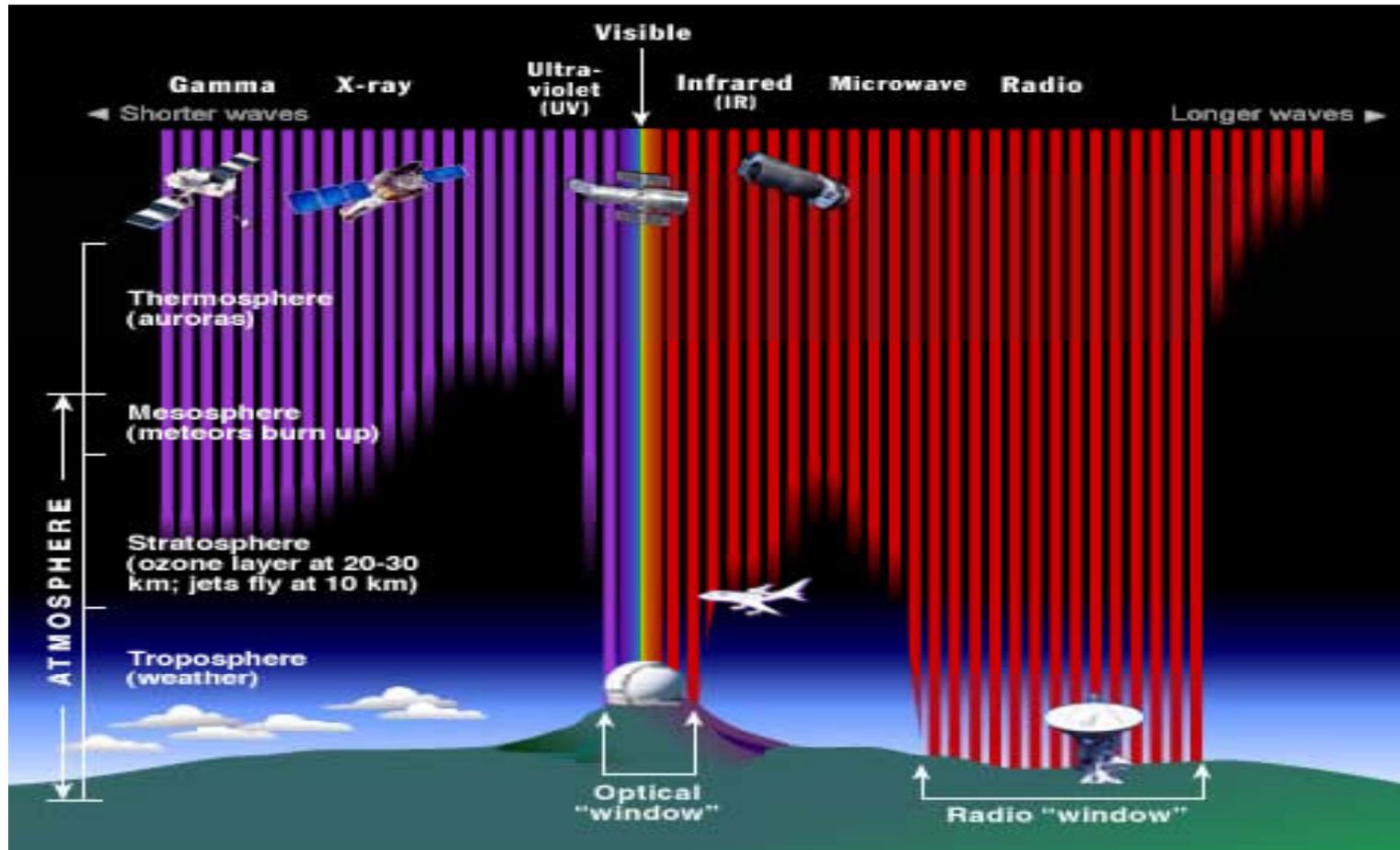
# Agujero de la capa de ozono



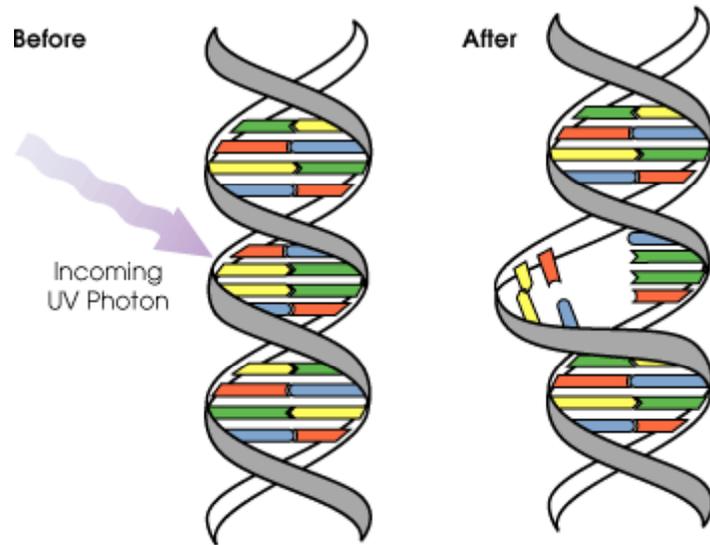
# Un malentendido

- No hay una relación directa entre el agujero de la capa de ozono y el efecto invernadero.
- Las emisiones de la combustión de combustibles fósiles ( $\text{CO}_2$ ) conducen al efecto invernadero, pero no a la formación del agujero de la capa de ozono.





# Efecto radiación UV

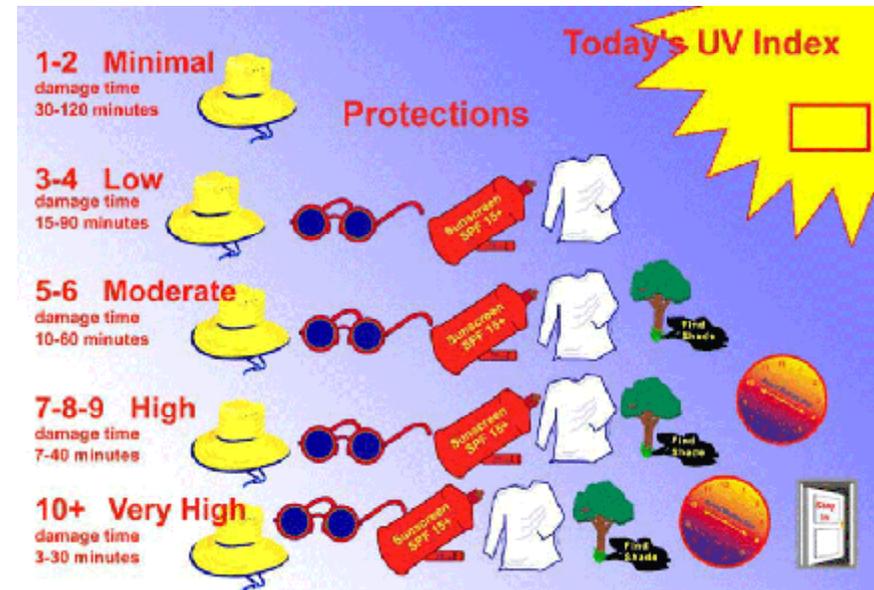


	Despejado	Poco nublado	Nublado	Cubierto
Altas	1.0	1.0	1.0	0.9
Medias	1.0	1.0	0.8	0.5
Bajas	1.0	0.8	0.5	0.2
Niebla	-	-	-	0.4
Lluvia	-	-	-	0.2

# Acción de la luz UV: índice UV

## Índice UV

Bajo	< 2
Moderado	De 3 a 5
Alto	De 6 a 7
Muy Alto	De 8 a 10
Extremo	11+





# Agujero de ozono: resumen

- **Formación de nubes polares estratosféricas posibilitado por la estabilidad de la masa de aire y las bajas temperaturas del invierno antártico**
- **Reacciones de las especies reserva  $\text{ClONO}_2$  y  $\text{HOCl}$  en la superficie de la nubes estratosféricas polares dando lugar a  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HOCl}$**
- **Cuando la luz del sol vuelve en la primavera antártica, la fotólisis de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HOCl}$  genera  $\cdot\text{Cl}$  y  $\cdot\text{OH}$ , lo que genera una destrucción dramática de ozono**
- **El incremento de las temperatura lleva a la rotura del torbellino polar y de las PSCs, recuperándose las concentraciones de ozono**