

Química Atmosférica

3. Química de la estratósfera.

- a) Principales reacciones.
- b) El agujero de ozono.
- c) Interacciones entre la química troposférica y la estratosférica.

Aproximadamente el 90% del O_3 atmosférico se encuentra en la estratósfera, en la región conocida como “capa de ozono”. La cantidad total de O_3 en la atmósfera terrestre no es muy grande. Si todas las moléculas de O_3 de la tropósfera se trajeran a la superficie terrestre y se distribuyeran de forma homogénea sobre el planeta, la capa resultante de O_3 puro tendría un espesor menor a 5 mm.

El O_3 en la estratósfera es de gran importancia ya que:

- Forma un escudo protector que reduce la intensidad de la radiación UV (entre 230 y 320nm) del sol que llega a la superficie terrestre.
- Determina el perfil vertical de temperatura de la estratósfera (debido al calentamiento que provoca la absorción de radiación UV).
- Participa de muchas de las reacciones químicas que ocurren en la tropósfera.

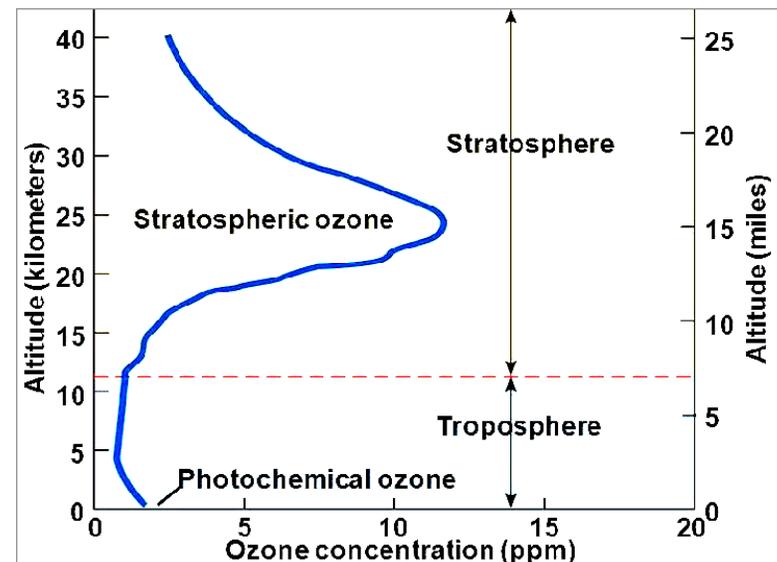
Química de la estratósfera

Ozono

El O_3 estratosférico se produce como resultado de la descomposición fotolítica del O_2 . Los 2 átomos resultantes reaccionan con otra molécula de O_2 y producen O_3 . El proceso global convierte 3 moléculas de O_2 en 2 moléculas de O_3 .

El ozono a su vez reacciona con otras moléculas de la estratósfera (naturales o antropogénicas). El balance entre el O_3 producido y removido lleva al estado estacionario de abundancia de O_3 .

La concentración de O_3 en la estratósfera varía con la altitud, la latitud, las estaciones, las y las condiciones meteorológicas ya que de estos factores dependen la intensidad solar, la temperatura y el movimiento del aire estratosférico.

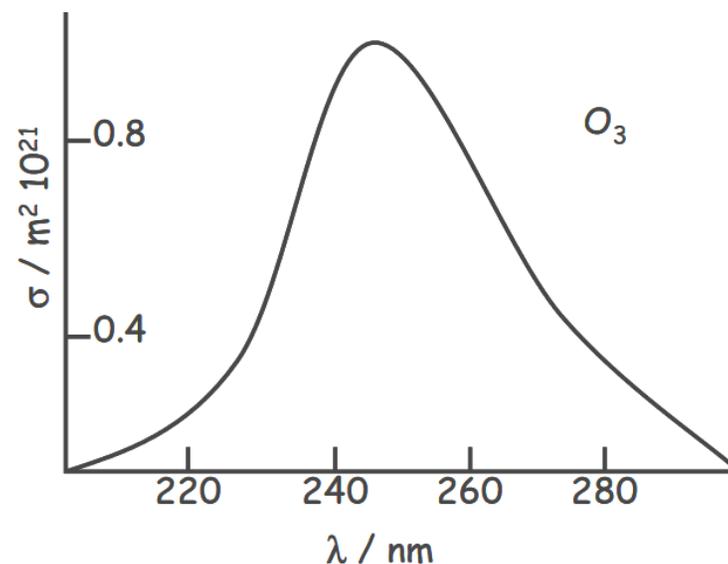


Química de la estratósfera

Ozono

La mayor producción de O_3 ocurre en la estratósfera tropical, debido a la mayor intensidad solar. Sin embargo, las mayores cantidades de O_3 se encuentran a altitudes medias y altas. Esto es debido a los vientos que circulan aire en la estratósfera, llevando el aire tropical rico en O_3 desde regiones tropicales hacia los polos. Es por esto que el O_3 en la estratósfera tropical la cantidad de O_3 es relativamente baja. La capa de ozono es más delgada en los trópicos que en los polos.

El O_3 estratosférico absorbe la radiación UV-B (230-315nm), de modo que si este disminuye, aumenta la cantidad de radiación UV-B que llega a la tierra. Esta radiación es dañina para los humanos (provoca cáncer de piel y suprime el sistema inmune). La exposición excesiva a la radiación UV-B también daña a plantas y ecosistemas acuáticos.



Para hacer estimaciones necesitamos T y concentraciones estratosféricas en función de la altitud (tabla). Concentración del aire = $[M]$. La T media global suele tomarse como 288K, $[M]=2.55 \times 10^{19}$ moléculas cm^{-3} . Sin embargo, la mayoría de las k estimadas se reportan a 298K, en ese caso $[M]=2.46 \times 10^{19}$ moléculas cm^{-3} , o de manera aproximada $[M]=2.5 \times 10^{19}$ moléculas cm^{-3} .

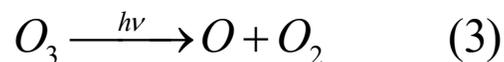
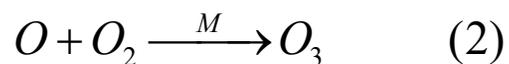
TABLE 5.1 Stratospheric Temperature, Pressure, and Atmospheric Number Density

z , km	T , K	p , hPa	p/p_0	$[M]$, molecules cm^{-3}
20	217	55	0.054	1.4×10^{18}
25	222	25	0.025	6.4×10^{17}
30	227	12	0.012	3.1×10^{17}
35	237	5.6	0.0055	1.4×10^{17}
40	251	2.8	0.0028	7.1×10^{16}
45	265	1.4	0.0014	3.6×10^{16}

p/p_0 presión de vapor relativa
 (p =presión de vapor a la altura z ,
 p_0 =presión de vapor en la
 superficie terrestre)

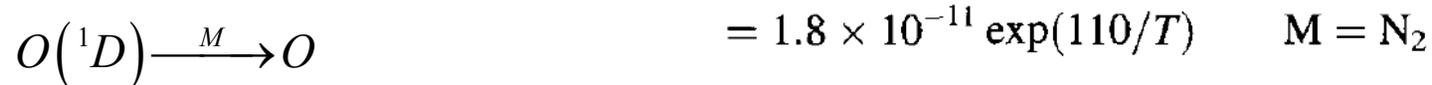
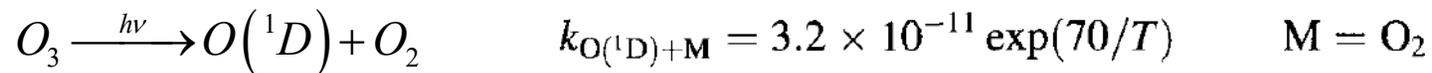
^a $[M_0] = 2.55 \times 10^{19}$ molecules cm^{-3} (288K).

Mecanismo o ciclo de Chapman



Aunque en la reacción 3 también se forma $O(^1D)$, este se estabiliza por colisiones rápidamente, con tiempo de vida medio es de $\sim 10^{-7}s$, por lo que puede ignorarse este proceso en el ciclo.

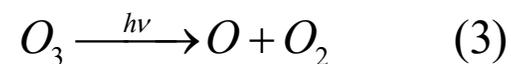
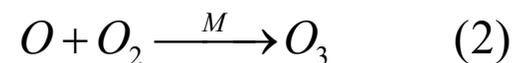
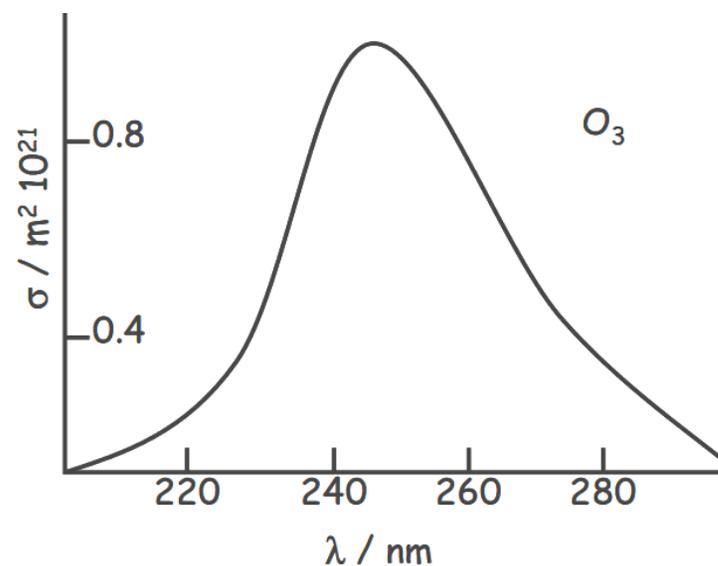
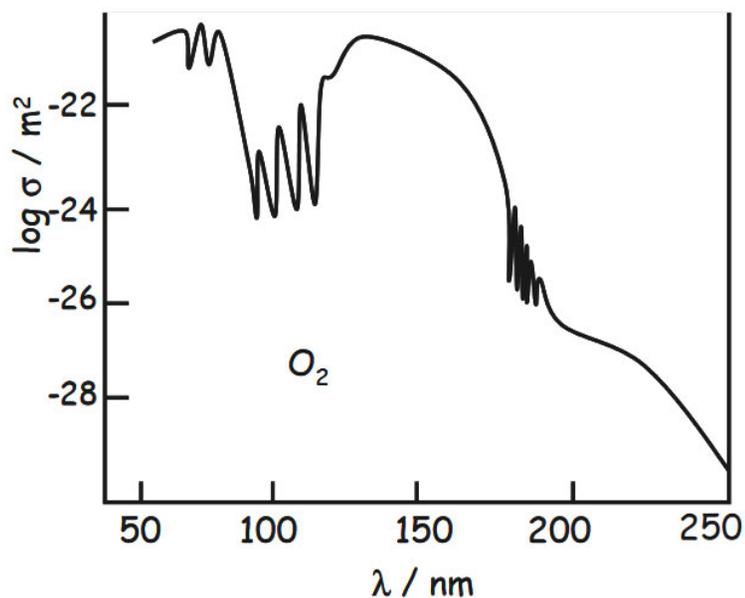
Ejercicio: Calcule el tiempo de vida medio del $O(^1D)$ a 30 km de altitud ($T=227K$). Considere $M = 0.21 O_2 + 0.79 N_2$ y $[M] = 3.1 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} .



$$\tau_{O(^1D)} = \frac{1}{k_{O(^1D)+M}[M]}$$

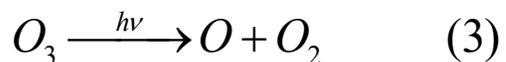
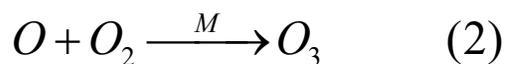
Química de la estratósfera

La fotodisociación del O_2 se produce por incidencia de radiación de longitud de onda menor de 240 nm (Ultravioleta tipo C o UV-C). Debido a este proceso, la luz solar de menos de 175 nm es absorbida completamente por encima de la estratosfera. La del O_3 por debajo de 295 nm (Ultravioleta tipo B o UV-B)



Ozono

Mecanismo o ciclo de Chapman



$$\frac{dO}{dt} = 2j_1[O_2] - k_2[O][O_2] + j_3[O_3] - k_4[O][O_3]$$

$$\frac{dO_3}{dt} = k_2[O][O_2] - j_3[O_3] - k_4[O][O_3]$$

$$\tau_2 = \frac{1}{k_2[O_2][M]} \quad k_2 = 6 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.4} \text{ cm}^6 \text{ molécula}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Evaluando τ a $z=30$ y 40 km, considerando que $[O_2] = 0.21[M]$ a cualquier altitud:

$\tau_2 = \frac{1}{0.21k_2[M]^2}$	z , km	T , K	$[M]$, molecules cm^{-3}	k_2 ($\text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	τ_2 (s)
	30	227	3.1×10^{17}	1.15×10^{-33}	0.04
	40	251	7.1×10^{16}	9.1×10^{-34}	1.04

TABLE B.2 Association Reactions

Reaction	Low Pressure Limit ^a		High Pressure Limit ^a	
	$k_0(T) = k_0^{300}(T/300)^{-n}$, cm ⁶ molecule ⁻² s ⁻¹		$k_\infty(T) = k_\infty^{300}(T/300)^{-m}$, cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹	
	k_0^{300}	n	k_∞^{300}	m
O + O ₂ + M → O ₃ + M	6.0 × 10 ⁻³⁴	2.3	—	—
O + NO + M → NO ₂ + M	9.0 × 10 ⁻³¹	1.5	3.0 × 10 ⁻¹¹	0
O + NO ₂ + M → NO ₃ + M	2.5 × 10 ⁻³¹	1.8	2.2 × 10 ⁻¹¹	0.7
OH + NO + M → HONO + M	7.0 × 10 ⁻³¹	2.6	3.6 × 10 ⁻¹¹	0.1
OH + NO ₂ + M → HNO ₃ + M	2.0 × 10 ⁻³⁰	3.0	2.5 × 10 ⁻¹¹	0
NO ₂ + NO ₃ + M → N ₂ O ₅ + M	2.0 × 10 ⁻³⁰	4.4	1.4 × 10 ⁻¹²	0.7
CH ₃ + O ₂ + M → CH ₃ O ₂ + M	4.5 × 10 ⁻³¹	3.0	1.8 × 10 ⁻¹²	1.7
CH ₃ O + NO + M → CH ₃ ONO + M	1.4 × 10 ⁻²⁹	3.8	3.6 × 10 ⁻¹¹	0.6
CH ₃ O + NO ₂ + M → CH ₃ ONO ₂ + M	5.3 × 10 ⁻²⁹	4.4	1.9 × 10 ⁻¹¹	1.8
CH ₃ O ₂ + NO ₂ + M → CH ₃ O ₂ NO ₂ + M	1.5 × 10 ⁻³⁰	4.0	6.5 × 10 ⁻¹²	2.0
CH ₃ C(O)O ₂ + NO ₂ + M → CH ₃ C(O)O ₂ NO ₂ + M	9.7 × 10 ⁻²⁹	5.6	9.3 × 10 ⁻¹²	1.5
ClO + NO ₂ + M → ClONO ₂ + M	1.8 × 10 ⁻³¹	3.4	1.5 × 10 ⁻¹¹	1.9
ClO + ClO + M → Cl ₂ O ₂ + M	1.6 × 10 ⁻³²	4.5	2.0 × 10 ⁻¹²	2.4
BrO + NO ₂ + M → BrONO ₂ + M	5.2 × 10 ⁻³¹	3.2	6.9 × 10 ⁻¹²	2.9
OH + SO ₂ + M → HOSO ₂ + M	3.0 × 10 ⁻³¹	3.3	1.5 × 10 ⁻¹²	0

Para la fotólisis del ozono (considerando las reacciones 3 y 3’):

$\tau_3 = \frac{1}{j_3 + j_{3'}}$	$z, \text{ km}$	$j_{O_3 \rightarrow O}, \text{ s}^{-1}$	$j_{O_3 \rightarrow O(^1D)}, \text{ s}^{-1}$	$\tau_3, \text{ s}$
	30	$\sim 7 \times 10^{-4}$	$\sim 5 \times 10^{-4}$	~ 800
	40	$\sim 9 \times 10^{-4}$	$\sim 1 \times 10^{-3}$	~ 500

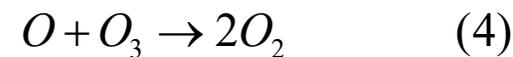
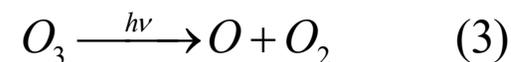
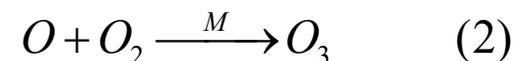
(a un ángulo solar zenital = 0°)

El tiempo de vida fotolítico del ozono a estas altitudes es de ~10 minutos.

Sin embargo, el O₃ también se remueve a través de la reacción 4:

$$\tau_4 = \frac{1}{k_4 [O]}$$

$$k_4 = 8 \times 10^{-12} \exp(-2600/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

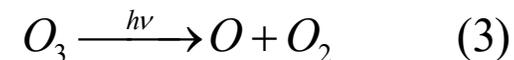
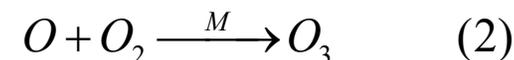
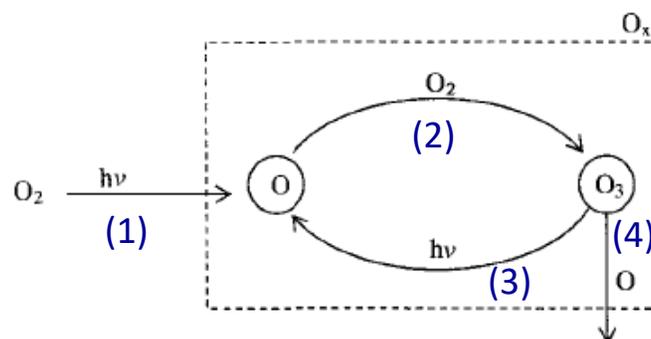


$$\tau_4 = \frac{1}{k_4 [O]}$$

$$k_4 = 8 \times 10^{-12} \exp(-2600/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

También necesitamos [O].

La interconversión entre O y O₃ ocurre rápidamente a través de las reacciones 2 y 3.



Consideremos la familia química de especies impares de oxígeno: Ox (Ox = O + O₃). En el estado estacionario para la interconversión:

$$\frac{dO}{dt} = -k_2 [O][O_2][M] + j_3 [O_3] \approx 0 \quad \frac{[O]}{[O_3]} = \frac{j_3}{k_2 [O_2][M]} \Rightarrow \frac{[O]}{[O_3]} = \frac{j_3}{0.21 k_2 [M]^2}$$

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{j_3}{0.21k_2[M]^2} \quad \Longrightarrow \quad \begin{array}{c|c} z, \text{ km} & [O]/[O_3] \\ \hline 30 & 3.0 \times 10^{-5} \\ 40 & 9.4 \times 10^{-4} \end{array}$$

A mayores altitudes [M] disminuye y aumenta el valor de [O]/[O₃].

El tiempo de vida de Ox puede estimarse como el cociente de su abundancia entre su desaparición (reacción 4): $\tau_{Ox} = \frac{[O] + [O_3]}{k_4 [O][O_3]}$

Y como [O₃] >> [O]: $\tau_{Ox} \approx \frac{1}{k_4 [O]} = \frac{0.21k_2 [M]^2}{j_3 k_4 [O_3]}$

[O₃] a 30 y 40 km de altitud = 3×10¹² y 0.5×10¹² moléculas cm⁻³, respectivamente.

z, km	T, K	k ₄ , cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹	τ _{Ox} (= τ ₄), s
30	227	9.2 × 10 ⁻¹⁶	1.2 × 10 ⁷ (~ 140 days)
40	251	2.2 × 10 ⁻¹⁵	10 ⁶ (~ 12 days)

z , km	T , K	k_4 , $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{\text{O}_x} (= \tau_4)$, s
30	227	9.2×10^{-16}	1.2×10^7 (~ 140 days)
40	251	2.2×10^{-15}	10^6 (~ 12 days)

Y justo como $[\text{O}_3] \gg [\text{O}]$, el $\tau_{\text{ox}} \cong \tau_{\text{O}_3}$.

Estos resultados muestran que el tiempo de vida global del ozono es mucho mayor que su tiempo de vida fotolítico (días vs minutos) debido a que se repone en el ciclo. La disminución del tiempo de vida con la altitud se debe a la dependencia con $[\text{M}]^2$.

A altitudes bajas el tiempo de vida del O_3 es suficientemente largo para ser transportado. A altitudes altas la mayor parte del O_3 se produce localmente en vez de ser transportado.

Química de la estratósfera

Ozono

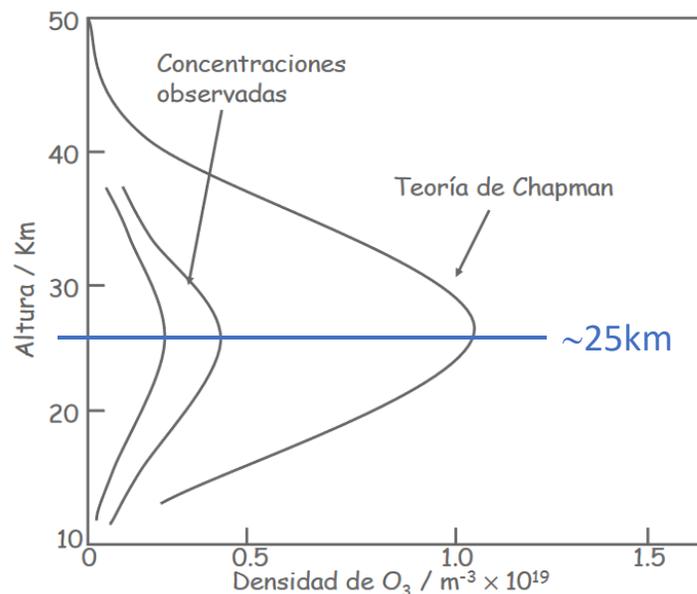
Según la expresión obtenida anteriormente (lámina 16):

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{j_3}{k_2 [O_2][M]}$$

La concentración de ozono troposférico, de acuerdo con el ciclo de Chapman sería:

$$[O_3] = \frac{k_2}{j_3} [O_2][O][M]$$

La $[O_2]$ disminuye con la altura y la $[O]$ aumenta (debido a que aumenta la velocidad de fotólisis del O_2). Por lo que la $[O_3]$ en función de la altura presenta un máximo a alturas intermedias. Esto coincide con la situación real de la capa de ozono.

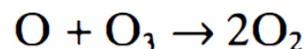
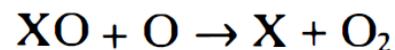
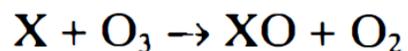


Química de la estratósfera

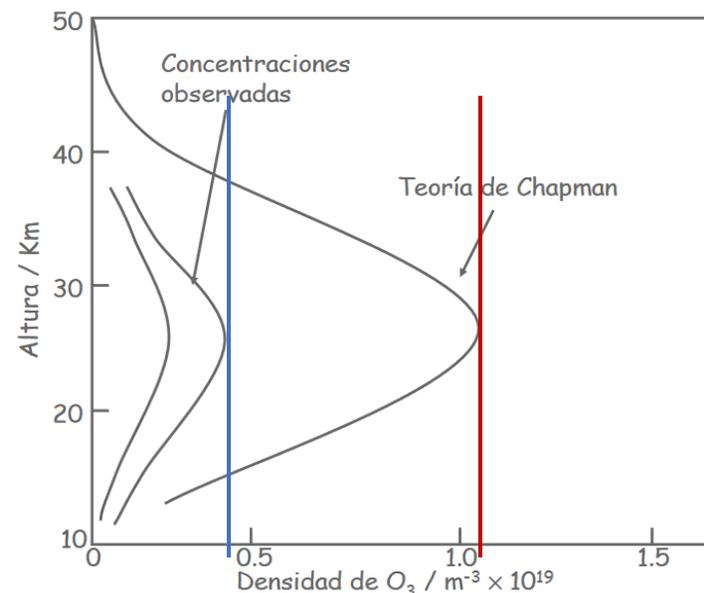
Ozono

Sin embargo, aunque la teoría de Chapman predice con éxito la altura de la capa de ozono, las concentraciones que se deducen a partir de ella son aproximadamente el doble de las observadas. Esto se debe a que no tiene en cuenta muchas reacciones que catalizan la destrucción del ozono.

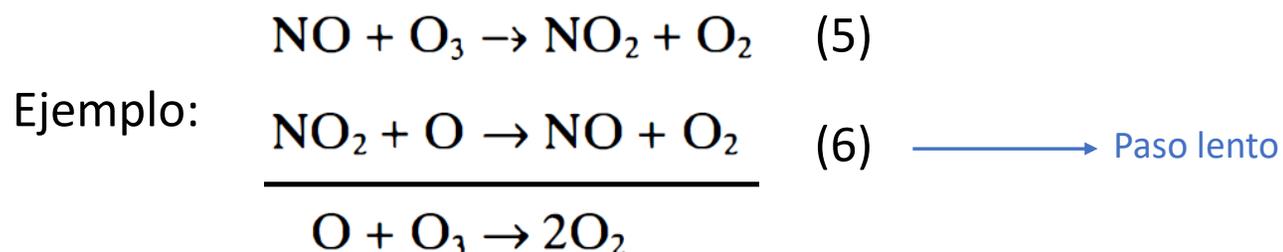
Estos ciclos catalíticos pueden representarse de forma general como:



donde X= $\cdot OH$, $HO_2\cdot$, $\cdot NO$ y halógenos ($\cdot Cl$, $\cdot Br$, $ClO\cdot$, $BrO\cdot$).



En la estratósfera no contaminada antropogénicamente, $X = \bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{NO}$ y $\bullet\text{Cl}$.



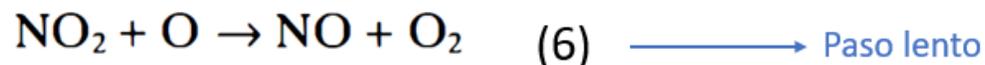
A -53°C (T típica de la estratósfera):

$k_5 = 3 \times 10^{-12} \exp(-1500/T)$ y $k_6 = 5.6 \times 10^{-12} \exp(180/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Sin embargo, que estas reacciones destruyan al ozono más rápido que la reacción (4) dependerá de las concentraciones de NO_2 y O_3 .



Ejercicio: ¿Qué $[NO_2]$ será necesaria para que el ciclo anterior destruya al O_3 más rápidamente que la reacción 4 a $-53^\circ C$?



$$-\frac{d[O]}{dt} = k_6 [NO_2][O]$$

$$k_4 = 8 \times 10^{-12} \exp(-2600/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ = 7.98 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (a } -53^\circ C).$$

$$-\frac{d[O]}{dt} = k_4 [O_3][O]$$

$$k_6 = 5.6 \times 10^{-12} \exp(180/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ = 7.98 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (a } -53^\circ C).$$

$$k_6 [NO_2][O] > k_4 [O_3][O]$$

$$[NO_2] > \frac{k_4}{k_6} [O_3]$$

$$[NO_2] > 2.4 \times 10^{-5} [O_3]$$

$$[NO_2] > 2.4 \times 10^{-5} [O_3]$$

Concentración típica promedio de ozono
= 2×10^{12} molécula cm^{-3}

$$[NO_2] > 4.8 \times 10^7$$

Concentración típica promedio de NO_2
= 1×10^9 molécula cm^{-3}



El ciclo catalítico contribuye en mayor medida a la remoción de ozono que la reacción (4). Al no estar considerado en el ciclo de Chapman, este sobreestima las concentraciones de ozono.

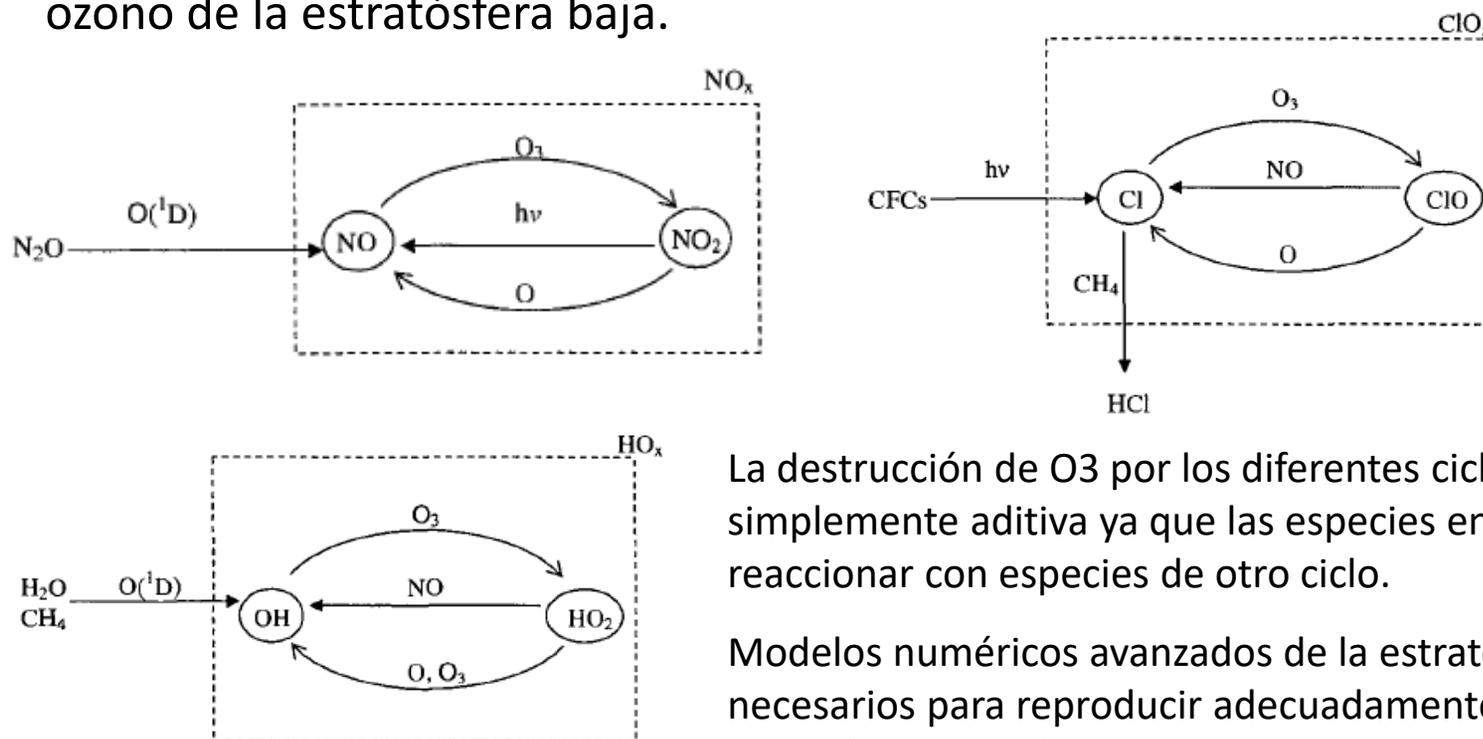
Los ciclos catalíticos con $X = \bullet NO$ dominan la estratósfera baja, los de $X = \bullet H$ y $\bullet OH$ dominan la estratósfera alta y los de $X = \bullet Cl$, la estratósfera media. Otros compuestos halogenados también son importantes en la remoción de ozono de la estratósfera baja.

Química de la estratósfera

Ozono

Los ciclos catalíticos con $X=\bullet\text{NO}$ dominan la estratósfera baja, los de $X=\bullet\text{H}$ y $\bullet\text{OH}$ dominan la estratósfera alta y los de $X=\bullet\text{Cl}$, la estratósfera media.

Otros compuestos halogenados también son importantes en la remoción de ozono de la estratósfera baja.



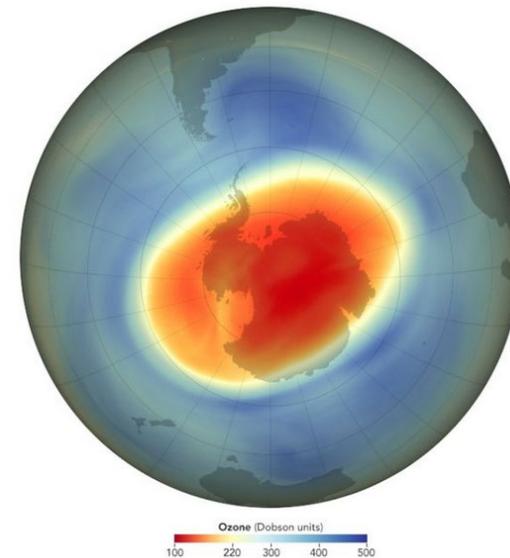
La destrucción de O_3 por los diferentes ciclos catalíticos no es simplemente aditiva ya que las especies en un ciclo pueden reaccionar con especies de otro ciclo.

Modelos numéricos avanzados de la estratósfera son necesarios para reproducir adecuadamente las $[\text{O}_3]$ en la tropósfera natural.

Perturbaciones antropogénicas

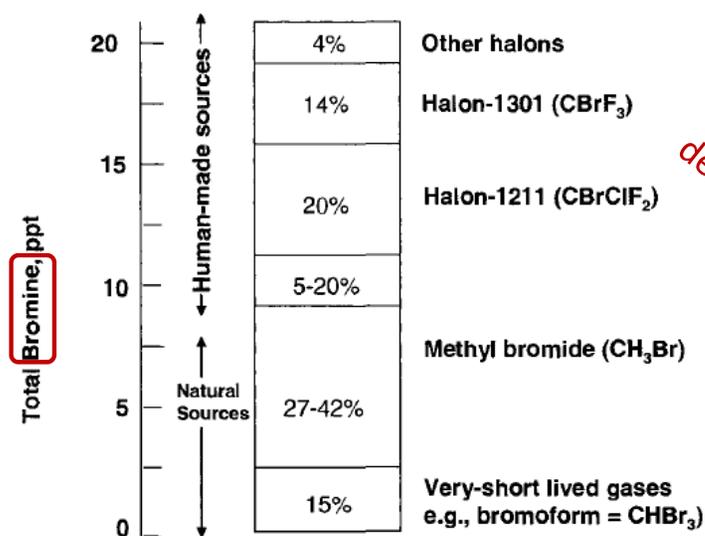
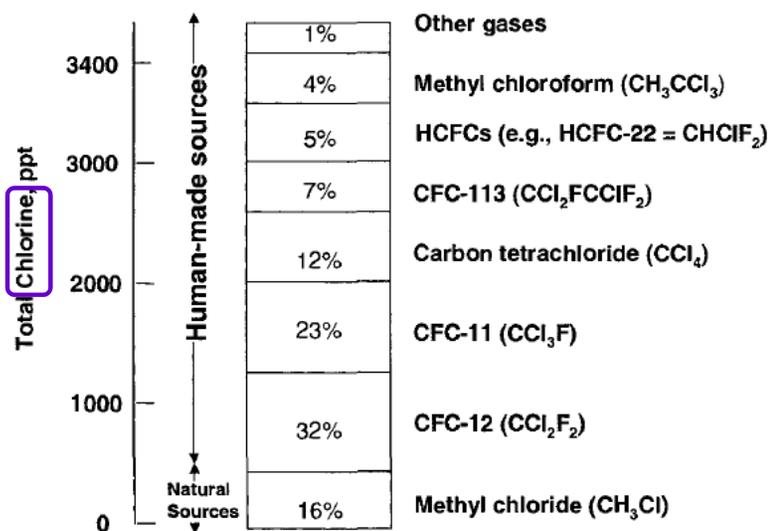
Si las concentraciones de los catalizadores X aumentan por actividades antropogénicas, se rompe el equilibrio entre la producción y la destrucción de O_3 y disminuyen las $[O_3]$ en la estratósfera.

En los años 70 se descubrió que los gases clorinados y brominados, resistentes a la remoción en la tropósfera (por precipitaciones o destrucción química), eventualmente llegan a la estratósfera donde los átomos de Cl y Br son liberados por fotólisis. Estos átomos atacan al O_3 iniciando ciclos catalíticos de remoción de ozono.



Ejemplos de estos gases son los compuestos clorofluorocarbonados (CFC) e hidroclofluorocarbonados (HCFC), que solían usarse en la mayor parte de los sistemas de refrigeración y aires acondicionados.

Más abundante



Más eficiente destruyendo al O₃

Química de la estratósfera

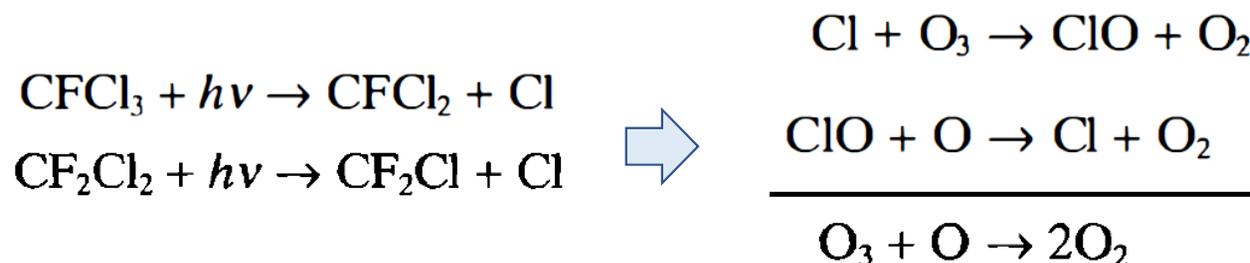
Ozono

Como la mayoría de estos compuestos halogenados no tienen procesos de remoción significativos en la tropósfera, sus tiempos de vidas son largos.

CFCl_3	(CFC-11)	45 years
CF_2Cl_2	(CFC-12)	100 years
CCl_4	(Carbon tetrachloride)	35 years
CH_3Cl	(Methyl chloride)	1.5 years
CBrClF_2	(Halon-1211)	11 years
CF_3Br	(Halon-1301)	65 years
CH_3Br	(Methyl bromide)	0.8 years

Los gases halogenados entran a la estratósfera principalmente a través de la tropopausa tropical con el aire bombeado a la estratósfera por convección. Luego los vientos de la estratósfera los transportan hacia arriba y hacia los polos de ambos hemisferios. La carga atmosférica de cada gas depende de su tiempo de vida y de la cantidad emitida.

La remoción ocurre como resultado de ciclos químicos en los cuales la entidad reactiva se regenera una y otra vez. Uno de estos ciclos resulta de la producción de átomos de Cl a partir de la fotólisis de moléculas que lo contienen:



Este ciclo puede comenzar con Cl o con ClO. El O se produce por descomposición fotolítica de O₃ y O₂. Como el Cl (o el ClO) se regenera en cada ciclo, este es realmente un catalizador de la destrucción de O₃. Un mismo átomo de Cl puede participar en muchos ciclos, hasta que eventualmente se une a una molécula estable, conocida como *especie reservorio*.

A principios de los 80s se descubrió que la capa de ozono antártica se estaba adelgazando. Lo que se conoce como *agujero de ozono*.

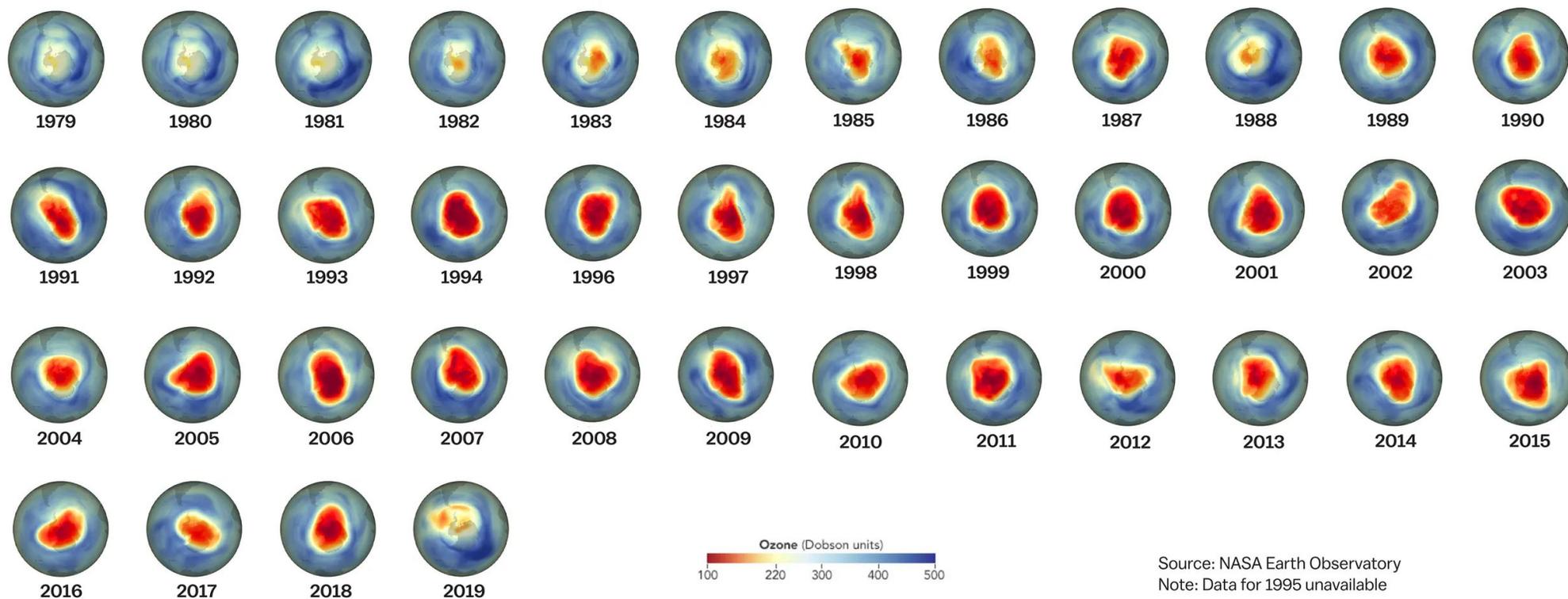
En la estratósfera casi no hay nubes, debido al escaso vapor de agua, pero a las bajas temperaturas invernales se forman las llamadas nubes de hielo conocidas como *nubes polares estratosféricas* (NPE). Las partículas en estas nubes sirven como sitios para de remoción química de O_3 . Las reacciones que ocurren en su superficie producen ClO a partir de especies reservorio.

El Protocolo de Montreal se firmó en 1987, entró en vigor en 1989 y ha sido ratificado por 180 países.

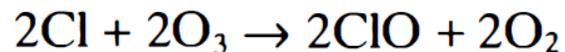
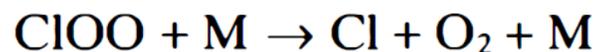
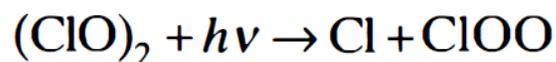
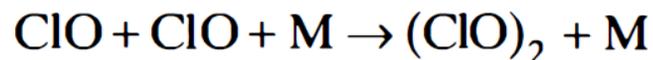
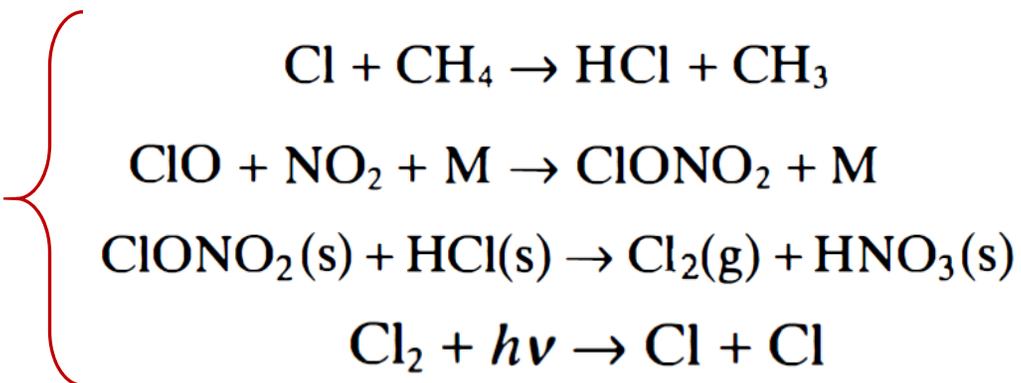
Este protocolo establece controles legales para la producción y consumo de gases destructores de ozono. Como resultado la cantidad emitida de estos gases ha disminuido y se han sustituido compuestos CFC por HCFC o HFC.



The Antarctic ozone hole 1979–2019



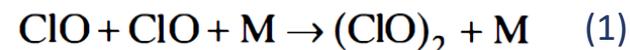
Liberación de halógenos de sus especies reservorio:



Este ciclo contribuye a $\frac{3}{4}$ de la pérdida de ozono total sobre la Antártida

Notas sobre este ciclo:

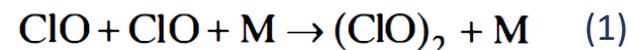
- En él se regenera el ClO (de hecho por cada molécula de ClO consumida se producen 2).
- El ciclo no depende de que haya átomos de O.
- El Cl en el ClO se forma por descomposición fotolítica de CFCs y del Cl₂ liberado por las nubes polares estratosféricas.
- El dímero de ClO se forma a través de la reacción 1 solo a bajas temperaturas, como es el caso de la estratósfera sobre la Antártida. Por eso en esta región hay altas [ClO] y se destruyen grandes cantidades de ozono, debido a las fuentes antropogénicas de halógenos.



Química de la estratósfera

Ozono

Ejercicio: Sabiendo que la reacción 1 es el paso lento de este ciclo catalítico, y que la constante de pseudo primer orden (en M) es k , obtenga una expresión para la cantidad de O_3 destruido en un periodo de tiempo Δt .



$$\frac{d[O_3]}{dt} = -2k[ClO]^2 \quad (\text{pseudo 1er orden en M})$$

$$\int_0^{\Delta[O_3]} d[O_3] = -2k \int_0^{\Delta t} [ClO]^2 dt$$

Y si $[ClO]$ es constante en el tiempo: $\Delta[O_3] = -2k[ClO]^2 \Delta t$

Potencial de remoción de ozono (PRO)

El PRO (**ODP**, por sus siglas en inglés: *ozone depletion potential*) de un compuesto emitido desde la superficie terrestre depende de cuanto de dicho compuesto se destruye en la tropósfera (antes de llegar a la estratósfera), de la altitud a la cual se destruye y de la química que sigue a su disociación.

Los compuestos halogenados que contienen H, reemplazando halógenos, y los que tienen dobles enlaces son susceptibles de reaccionar con $\bullet\text{OH}$ en la tropósfera.

Mientras más efectivo es el proceso de remoción, menor cantidad de estos compuestos llega a la estratósfera.

Para los que llegan, su importancia relativa en la destrucción de O_3 depende de la altitud a la que se fotolizan y de la producción de átomos de halógenos (que contienen en su estructura).

Química de la estratósfera

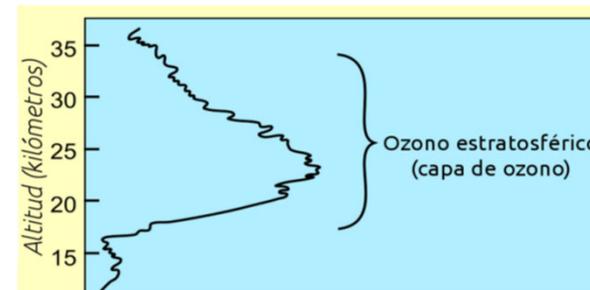
ODP

Los hidrocarburos halogenados fotolizan a diferentes longitudes de onda.

Los que lo hacen a λ más cortas, alcanzan mayores altitudes en la estratósfera antes de disociarse. En general, en la medida en que aumenta la proporción de F en estos compuestos, con respecto a la de Cl, fotolizan a menores λ (mayores altitudes).

Por ejemplo: CFCl_3 a 25 km, CF_2Cl_2 a 32 km y CClF_2CF_3 a 40 km.

Los compuestos más clorados son los más efectivos en la destrucción de O_3 ya que se fotolizan a altitudes ricas en ozono y los átomos de Cl son más reactivos hacia ozono que los de F.



Br es aún más eficiente químicamente en la destrucción de O_3 y su fotólisis ocurre en altitudes bajas de la estratósfera, donde su impacto es mayor. El tiempo de vida fotolítico de los compuestos bromados es más corto para las moléculas que contienen mayor proporción de Br que de Cl y F. La tendencia sigue este mismo orden.

Química de la estratósfera

ODP

El PRO es una medición relativa. Se define usualmente como el estado estacionario de remoción de ozono, que resulta por unidad de masa de la especie *i* con respecto a una unidad de masa de CFC-11 (CCl₃F):

$$ODP_i = \frac{\Delta O_{3,i}}{\Delta O_{3,CFC-11}}$$

Los valores de los compuestos hidrogenados son menores que los de los CFC, debido a su remoción en la tropósfera por el •OH.

Para los compuestos de Br, también se puede usar como referencia el H-1301 (CF₃Br) para calcular el PRO.

TABLE 5.3 Steady-State Ozone Depletion Potentials (ODPs) Derived from Two-Dimensional Models^a

Trace Gas	ODP
CFC-11 (CFCl ₃)	1.0
CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	0.82
CFC-113 (CFCl ₂ CF ₂ Cl)	0.90
CFC-114 (CF ₂ ClCF ₂ Cl)	0.85
CFC-115 (CF ₂ ClCF ₃)	0.40
CCl ₄	1.20
CH ₃ CCl ₃	0.12
HCFC-22 (CF ₂ HCl)	0.034
HCFC-123 (CF ₃ CHCl ₂)	0.012
HCFC-124 (CF ₃ CHFCl)	0.026
HCFC-141b (CH ₃ CFCl ₂)	0.086
HCFC-142b (CH ₃ CF ₂ Cl)	0.043
HCFC-225ca (CF ₃ CF ₂ CHCl ₂)	0.017
HCFC-225cb (CF ₂ ClCF ₂ CHFCl)	0.017
CH ₃ Br	0.37
H-1301 (CF ₃ Br)	12
H-1211 (CF ₂ ClBr)	5.1
H-1202 (CF ₂ Br ₂)	1.3
H-2402 (CF ₂ BrCF ₂ Br)	< 8.6
CH ₃ Cl	0.02

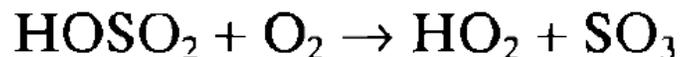
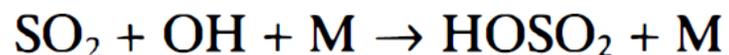
^aWorld Meteorological Organization (2002).

Aerosoles en la estratósfera

Las concentraciones de núcleos Aitken ($0.01 < D < 0.08 \mu\text{m}$) varían considerablemente en la estratósfera baja, aunque en general disminuyen ligeramente con la altura.

Por el contrario, partículas con radio $0.1\text{-}2 \mu\text{m}$ alcanzan su máxima concentración ($\sim 0.1 \text{ cm}^{-3}$) a altitudes de $\sim 17\text{-}20 \text{ km}$.

Estos aerosoles están compuestos por $\sim 75\%$ H_2SO_4 y $\sim 25\%$ H_2O y se forman a partir de la oxidación del SO_2 :



La conversión de H_2SO_4 gaseoso a líquido puede ocurrir por 3 vías:

- Por combinación de H_2SO_4 con agua (*nucleación bimolecular homogénea*).
- Por combinación de H_2SO_4 , H_2O y HNO_3 para formar gotas compuestas principalmente por H_2SO_4 (*nucleación heteromolecular homogénea*).
- Por condensación de H_2SO_4 , H_2O y HNO_3 sobre la superficie de partículas ya existentes con radio $>0.15 \mu\text{m}$ (*nucleación heteromolecular heterogénea*).

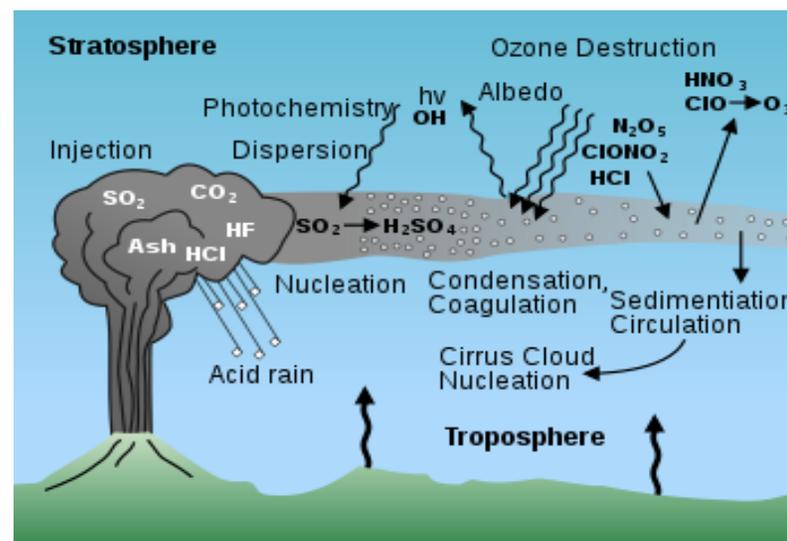
En base a cálculos modelo se ha sugerido que la última ruta es la más probable.

Química de la estratósfera

Aerosoles

Se asume que es en la estratósfera tropical donde ocurre la mayor parte de la nucleación. Luego los aerosoles son transportados a otras latitudes por movimientos de aire atmosférico.

La mayor fuente de SO_2 son las erupciones volcánicas y en aproximadamente 1 mes este se convierte en H_2SO_4 .

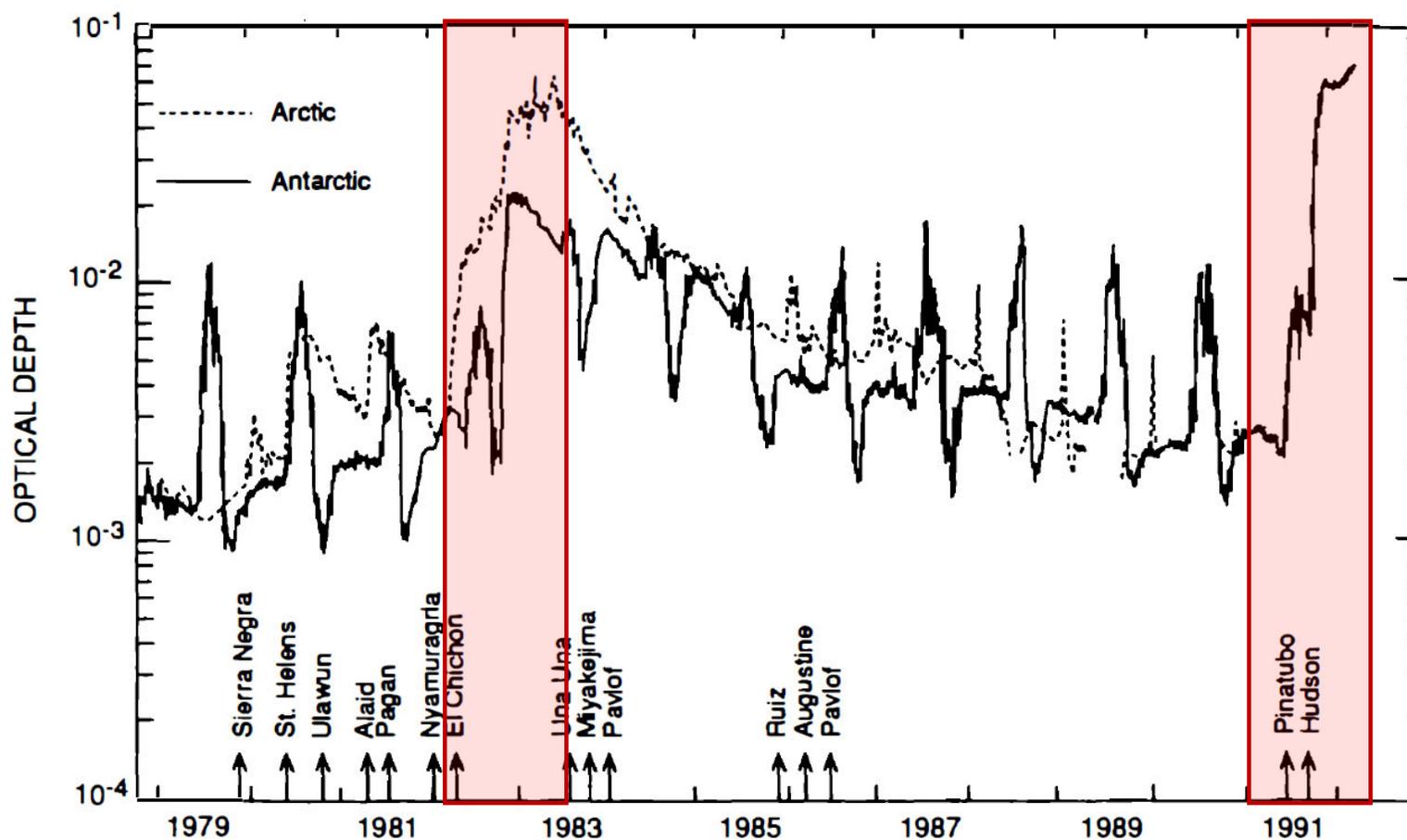


Las mayores perturbaciones de la capa de sulfatos estratosféricos ha sido causada por las erupciones de El Chichon o Chichonal (1982, Chiapas, México) y del Monte Pinatubo (1991, isla Luzón, Filipinas).

La atenuación de la radiación solar debido a la presencia de partículas puede obtenerse mediante mediciones satelitales y permite monitorear los aerosoles estratosféricos (y gases trazas).

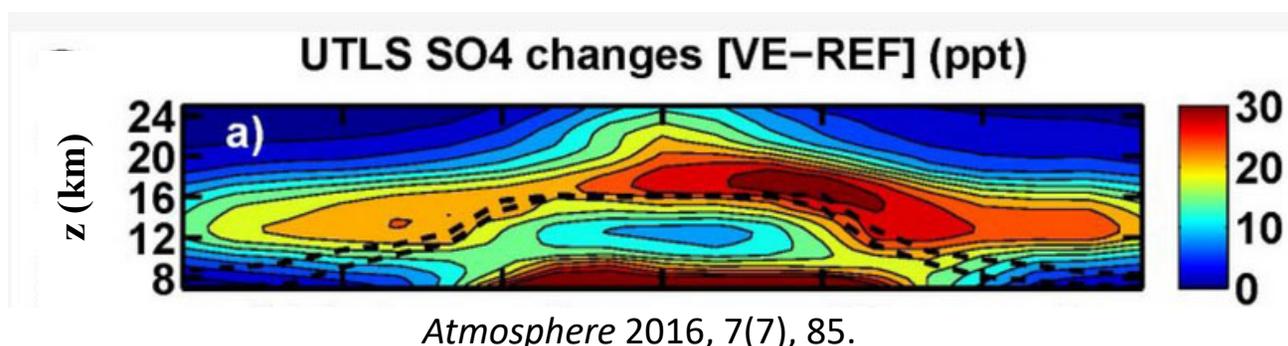
Química de la estratósfera

Aerosoles

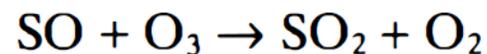
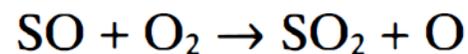
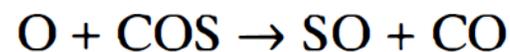
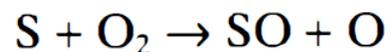
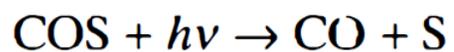


Optical depth (profundidad óptica) es el coeficiente de atenuación de la radiación solar (por tanto directamente relacionado con la concentración de partículas).

Cuando la actividad volcánica es baja, la principal fuente de compuestos sulfurados que mantiene la capa de sulfatos de la estratósfera es el transporte de sulfuro de carbonilo (COS, C=O=S) y SO₂ a través de la topopausa.



El COS se convierte en SO₂ según:



La [COS] disminuye con la altura en la estratósfera baja (de ~ 0.4 ppbv en la tropopausa a 0.02 ppbv a 30 km).

La [SO₂] permanece prácticamente constante (0.05 ppbv) y la [H₂SO₄] líquido presenta su máximo a ~ 20 km.

Modelos numéricos indican que la transferencia directa de SO₂ desde la tropósfera a la estratósfera también es importante.

Estos modelos también muestran que a bajas latitudes de la estratósfera se produce H₂SO₄ (y O₃), con transporte máximo hacia los polos en invierno y primavera.