

# Física atmosférica

## Capítulo 4. Química atmosférica

Alberto Carramiñana

INAOE, Tonantzintla, 2 de abril de 2024

# Química atmosférica - temas

## 1. El aire troposférico

Evolución de la atmósfera; composición, tiempo de residencia.

## 2. Gases traza

Fuentes; Transporte; Sumideros; Gases traza en la tropósfera: OH; compuesto de nitrógeno; compuestos orgánicos; CO; ozono troposférico; hidrógeno; sulfuros.

## 3. Aerosoles troposféricos

Fuentes; Composición; Transporte; Sumideros; Concentración y dimensiones; Tiempo de residencia.

## 4. Contaminantes

Fuentes; Smog; Regional, global...

## 5. Ciclos químicos en la tropósfera

Nitrógeno; Azufre.

## 6. Química estratosférica

Ozono base; Perturbación antropogénica; Aerosoles en la estratosfera; azufre.

# 1. Aire en la tropósfera - evolución de la atmósfera

- ▶ Durante la formación de la Tierra se perdieron la mayor parte de los elementos primordiales ligeros (H, He), dando lugar a una atmósfera rica en  $\text{CH}_4$  y  $\text{NH}_3$ .
- ▶ Hace unos 3,800 millones de años terminó la fase de bombardeo de meteoritos sobre la Tierra, con la atmósfera probablemente dominada por  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , y trazas de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , permitiendo el surgimiento de vida en el planeta.
- ▶ La tectónica de placas dio lugar al almacenamiento de carbono en rocas.
- ▶ Hace 2,000 millones de años, la fotosíntesis promovió la presencia de  $\text{O}_2$  en la atmósfera - más marcadamente en los últimos 1,000 millones de años, con el “gran evento de oxidación”.
- ▶ La actividad humana ha modificado significativamente las abundancias de gases traza en los últimos 250 años.

# 1. Aire en la tropósfera - evolución de la atmósfera

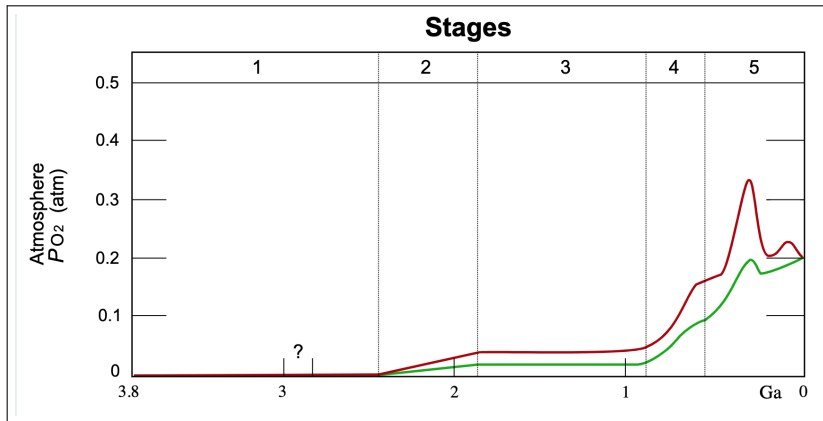


Figura 1: Great oxidation event. Estimación superior (rojo) e inferior(verde).

(Oxygenation-atm.svg: Heinrich D. Hollandderivative work: Loudubewe (talk) - Oxygenation-atm.svg, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=12776502>.)

# 1. Aire en la tropósfera - componentes principales

- ▶ Dos componentes constituyen el 99 % de la atmósfera (fracción por volumen):
  - nitrógeno molecular ( $N_2$ ): componente poco reactivo; 78.084 %,
  - oxígeno molecular ( $O_2$ ): componente reactivo; 20.946 %.
- ▶ Los dos siguientes constituyen el 99 % del restante:
  - argón atómico (Ar): gas noble, inerte; 0.934 %,
  - dióxido de carbono ( $CO_2$ ); 0.042 %.
- ▶ El vapor de agua representa el 0.25 % de la masa de la atmósfera.

# 1. Aire en la tropósfera - composición (I)

Gas	Fracción por volumen	Tiempo de residencia	Origen
N <sub>2</sub>	78.08 %	16 × 10 <sup>6</sup> años	Biológico
O <sub>2</sub>	20.95 %	~ 3500 años	Biológico
Ar	0.93 %	—	Radiogénico
CO <sub>2</sub>	420 ppm	3 a 4 años	Biológico, mar, combustión, antropogénico
Ne	18.2 ppm	—	Volcánico?
He	5.2 ppm	—	Radiogénico
CH <sub>4</sub>	1.7 ppm	9 años	Biológico, antropogénico
H <sub>2</sub>	0.56 ppm	2 años	Biológico, antropogénico
N <sub>2</sub> O	0.31 ppm	150 años	Biológico, antropogénico
CO	40 – 200 ppmm	60 días	Fotoquímico, combustión, antropogénico
O <sub>3</sub>	10 – 100 ppmm	días, semanas	Fotoquímico
NMHC	5 – 20 ppmm	variable	Biológico, antropogénico

Tabla 1: ppm=10<sup>-6</sup>; ppmm=10<sup>-9</sup>. NMHC = Non methane hydrocarbons. Tabla 5.1 W&H.

# 1. Aire en la tropósfera - composición (II)

Gas	Fracción por volumen ( $10^{-9}$ )	Tiempo de residencia	Origen
Halocarbonos	3.8	variable	Principalmente antropogénico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.1 – 10	1 día	Fotoquímico
HCHO	0.1 – 1	~ 1.5 horas	Fotoquímico
NO <sub>y</sub>	0.01 - 1000	variable	Suelo, rayos, antropogénico
NH <sub>3</sub>	0.01 - 1	2 a 10 días	Biológico
SO <sub>2</sub>	0.01 - 1	días	Fotoquímico, volcánico, antropogénico
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	0.01 – 0.1	0.7 días	Biológico, oceánico
H <sub>2</sub> S	0.005 – 0.500	1 a 5 días	Biogénico, volcánico
CS <sub>2</sub>	0.001 – 0.300	5 días	Biológico, antropogénico
OH	≈ 0.4 ppb	1 s	Fotoquímico
HO <sub>2</sub>	≈ 5 ppb	—	Fotoquímico

Tabla 2: ppb= $10^{-12}$ . NO<sub>y</sub> = {NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub>, PAN}. Tabla 5.1 W&H.

# 1. Aire en la tropósfera - tiempo de residencia

- ▶ El equilibrio entre la producción / liberación de un gas y su destrucción / absorción determina su abundancia y tiempo de residencia en la atmósfera,

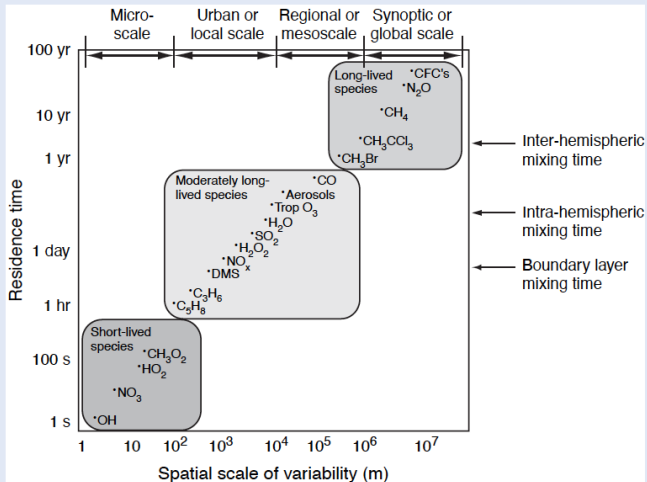
$$\tau = M/\dot{M},$$

con  $M$  masa en la atmósfera,  $\dot{M}$  tasa de remoción o inyección.

- ▶  $\tau$  pequeño  $\Rightarrow$  producción in-situ; alta variación en concentración.



# 1. Aire en la tropósfera - tiempo de residencia



**Fig. 5.1** Spatial and temporal scales of variability for some atmospheric constituents. The temporal scale is represented by residence time. [Adapted with permission from *The Atmospheric Sciences Entering the Twenty-First Century*, United States National Academy Press, 1998, p. 137.]

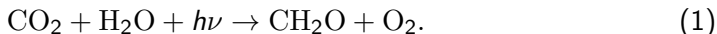
## 2. Gases traza

- ▶ Fuentes de gases traza:  
(a) biogénicas; (b) geológicas; (c) el océano; (d) in situ; (e) antropogénico.
- ▶ Transporte y sumideros.
- ▶ Gases traza en la tropósfera:  
OH; compuestos de nitrógeno; compuestos orgánicos; CO; ozono troposférico; hidrógeno; sulfuros, iones

## 2. Gases traza - fuentes (a) biogénicas

### Emisiones por actividad biológica

- ▶ Decaimiento de material orgánico → CH<sub>4</sub> (80 % del total).
- ▶ Reacciones de fotosíntesis. Por ejemplo,



- ▶ Procesos biológicos con compuestos de nitrógeno: animales y suelos convierten N<sub>2</sub> en NH<sub>3</sub>; respiración bacteriana produce N<sub>2</sub>O, NO.
- ▶ CS<sub>2</sub>, COS, H<sub>2</sub>S, halocarbonos (Cl, Br, ...) por organismos muertos en mares.
- ▶ Compuestos orgánicos volátiles por plantas y actividad humana.
- ▶ Uso humano de materiales orgánicos: CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, ...
- ▶ Incendios y quema de biomasa: O<sub>3</sub> troposférico (38 %), CO (32 %), H<sub>2</sub> (20 %), partículas de carbono (39 %), CO<sub>2</sub> (40 %, pero captación por vegetación joven).

## 2. Gases traza - fuentes (b) geológicas

### ▶ **Volcanes**

- emisión de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , metales pesados ( $\text{Hg}$ ), ...
- las emisiones volcánicas alcanzan la estratosfera  
⇒ tiempos largos de residencia, alta dispersión.

### ▶ **Rocas**

- Helio por decaimiento radioactivo de  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ .
- Argón por decaimiento de potasio  $^{40}\text{K}$ .
- El Radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) existe como componente gaseoso del aire debido a su producción continua por decaimiento de  $^{238}\text{U}$ . Es radioactivo, con vida media de 3.8 días.

### ▶ **Rocas carbonatadas**

- rocas con cales ( $\text{CaCO}_3$ ) y sedimentos marinos forman parte del ciclo del carbono, con escalas de tiempo de millones de años.

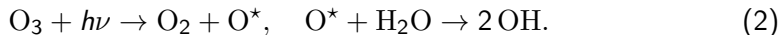
## 2. Gases traza - fuentes (c) océanos, (d) in situ, (e) antropogénico

### ▶ Océanos

- Los océanos contienen grandes cantidades de sustancias solubles en agua. En particular, son fuente y sumidero de compuestos de carbono y azufre.

### ▶ In situ

- se refiere a la producción de gases por reacciones químicas en la atmósfera. Notablemente, la producción de OH,



- El OH es altamente reactivo químicamente. Su tiempo de residencia en la atmósfera es de alrededor de un segundo.

### ▶ Antropogénico

- En las tablas 1 & 2: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NMHCs, halocarbonos, óxidos de nitrógeno NO<sub>y</sub> (NO<sub>x</sub> (= NO + NO<sub>2</sub>), NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ácido nítrico HNO<sub>3</sub>, nitrato de peroxiacilo (PAN), SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, ...

## 2. Gases traza - transporte y sumideros

### ▶ Transporte

- De la capa límite a la tropósfera libre por mezclado turbulento.
- En la tropósfera por circulación de vientos ( $W \rightarrow E$  en latitudes medias,  $30 \text{ m s}^{-1}$ ), con escalas de tiempo acorde a los tiempos de residencia.
- Poco transporte  $N \leftrightarrow S$ . Circulación entre tropósfera y estratosférica en zonas tropicales (ascenso) y regiones polares (descenso).

### ▶ Sumideros

- Reacciones químicas en la atmósfera.
- Interacciones gas-partícula en la superficie terrestre, vegetación y océanos.
- Deposición seca: lenta & persistente;
- Deposición húmeda, principalmente por precipitación: eficiente & episódica.
- Deposición por disolución en el océano depende del grado de saturación del mar.

## 2. Gases traza en la tropósfera - OH, compuestos de nitrógeno

### 1. Radical hidroxilo: OH

- Producción diurna:  $O_3 + h\nu(\leq 0.32 \mu\text{m}) \rightarrow O_2 + O^*$ ,  $O^* + H_2O \rightarrow 2OH$ .
- Altamente reactivo  $\rightarrow$  tiempo de residencia muy corto (1s).
- Principal oxidante de la tropósfera: elimina gases tóxicos (CO), gases activos ( $CH_4$ ), precursores de ozono troposférico (organicos volátiles,  $NO_x$ ), HCFCs, ...

### 2. Compuestos de nitrógeno

- Óxidos:  $NO_x = \text{óxido nitroso (NO)} + \text{dióxido de nitrógeno (NO}_2)$ .
- Radical nitrato  $NO_3$ : activo de noche (en ausencia de  $h\nu/OH$ ); desaparece de día,



- Especies reactivas (odd nitrogen -  $NO_y$ ), incluido  $HNO_3$ ,  $N_2O_5$ , nitrato peroxiacilo (PAN) - elemento contaminante del smog...
- Amoníaco ( $NH_3$ ): compuesto **base**  $\Rightarrow$  neutraliza ácidos. Producido en el suelo, por desechos animales, fertilizantes, actividad industrial.

## 2. Gases traza en la tropósfera - orgánicos, CO, O<sub>3</sub>

### 3. Compuestos orgánicos

Contienen C, que puede ligarse con H, O, N, S, halógenos...

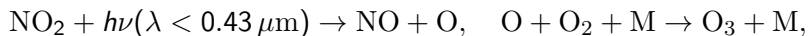
- CH<sub>4</sub> es el hidrocarburo predominante (1.7 ppm); nueve años de residencia. Fuentes biogénicas, humedales, animales domésticos, termitas, biomasa, quemados, fugas de gas, minería. Removido por OH.
- NMHC: non methane hydrocarbons... etano, propano, alquenos, aromáticos...

### 4. Monóxido de carbono (CO): producido principalmente en combustión.

- Removido por OH ⇒ sumidero de OH. Ciclos ligados y anticorrelacionados al OH.
- Tiempo de residencia ~ 1 año.

### 5. Ozono troposférico (O<sub>3</sub>):

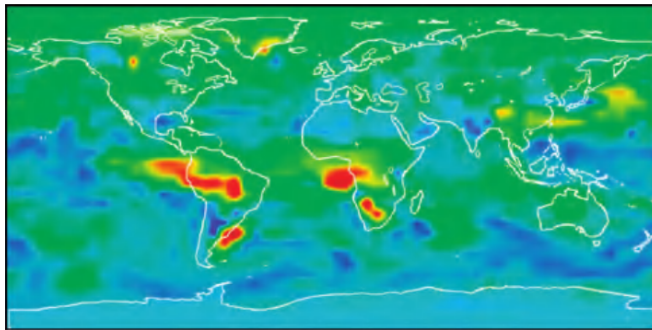
- Contaminante en entornos urbanos.
- producido en reacciones fotoquímicas antropogénicas in situ, via NO, CO, como



con M molécula inerte que absorbe energía. Producido en reacciones adicionales...



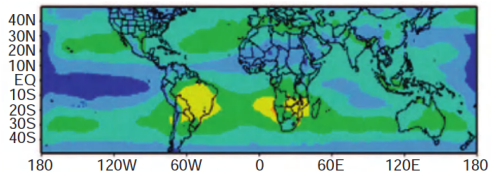
## 2. Gases traza en la tropósfera - monóxido de carbono



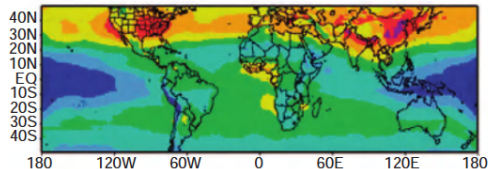
**Fig. 5.5** Concentrations of CO at an altitude of  $\sim 4.5$  km measured from a satellite. Concentrations range from background values  $\sim 50$  pptv in regions shaded blue to as high as 450 ppbv in the regions shaded red. The CO can be transported upward and also be carried over large horizontal distances. [Courtesy of NASA.]

## 2. Gases traza en la tropósfera - ozono troposférico

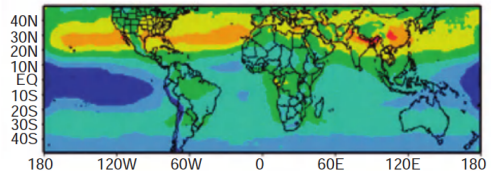
December–February



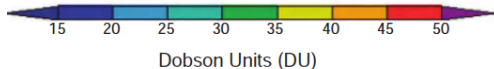
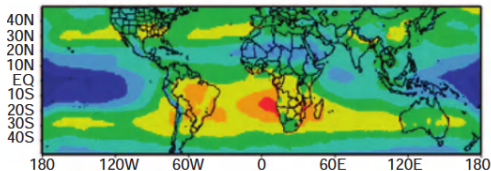
June–August



March–May



September–November



Dispersión de O<sub>3</sub> en la tropósfera.

## 2. Gases traza en la tropósfera - hidrógeno, azufre

### 6. Compuestos de hidrógeno

- Involucrados en procesos de oxidación. El hidrógeno atómico reacciona rápidamente con oxígeno para formar radicales peróxido.
- Hidrógeno molecular ( $H_2$ ): gas traza reactivo; segundo en abundancia, tras  $CH_4$ .
- Radicales hidróxilo ( $OH$ ) y peróxido ( $HO_2$ ), como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), oxidante del  $SO_2$  en proto-gotas.

### 7. Gases sulfurosos

- Asimilado por organismos y liberado como producto terminal del metabolismo.
- $SO_2$  de volcanes y quemado de biomasa; principalmente combustibles fósiles.
- $H_2S$  emitido por suelos, humedales, océanos, volcanes. Removido por  $SO_2$ .
- Actividad biológica, en particular el phytoplankton, libera sulfuro de dimetilo ( $CH_3SCH_3$ ) a la atmósfera; removido por  $OH$ .
- $H_2SO_4$ , estable en presencia de  $O_2$ .
- $COS$  estable, alcanza la estratosfera.

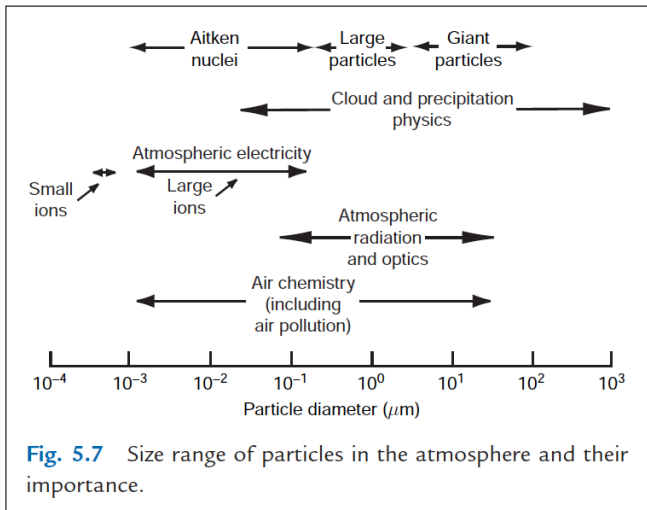
## 2. Gases traza - iones

- ▶ Los iones determinan la conductividad eléctrica del aire y el campo eléctrico bajo buen clima.
- ▶ La presencia de especies iónicas favorece los procesos químicos.
- ▶ Los rayos cósmicos, y en menor grado la radioactividad, son la causa de la ionización del aire.
- ▶ Los iones desaparecen en encuentros con iones de signo opuesto y por captura por aerosoles pequeños (0.02 a 0.2  $\mu\text{m}$ ).
  - densidad de iones pequeños: 40 a 1500  $\text{cm}^{-3}$  al nivel del mar.
  - densidad de iones grandes: 200 a un máximo de  $8 \times 10^5 \text{cm}^{-3}$  en entornos urbanos.

### 3. Aerosoles troposféricos

- Pequeñas partículas sólidas o líquidas en suspensión, con caída despreciable o lenta.
- Absorben y dispersan radiación. Activos en la química atmosférica.

1. Fuentes
2. Composición
3. Transporte
4. Sumideros
5. Concentración
6. Tiempos de residencia



### 3. Aerosoles troposféricos - fuentes (I)

#### (a) Biológicas

- Semillas, polen, esporas y fragmentos liberado por plantas y animales; 1-250  $\mu\text{m}$ .
- Bacterias, algas, protozoarios, hongos y viruses;  $< 1 \mu\text{m}$ .
- Microorganismos en piel de humanos y animales.
- Océanos (1000 a 5000 Tg/año, incluidas partículas 2-20  $\mu\text{m}$ ): sal marina (85 % NaCl; KCl, CaSO<sub>4</sub>, . . . ), lanzada por burbujas ("bubble bursting");  $\sim 0.3 \mu\text{m}$ .
- Humo por incendios: partículas pequeñas (0.1  $\mu\text{m}$ ), eficientes para la condensación de nubes. Quemado de biomasa  $\rightarrow$  54 Tg/año.

#### (b) Tierra

- Partículas grandes (50-200  $\mu\text{m}$ ) por viento con velocidad  $\gtrsim 0.2 \text{ m/s}$ ; se requieren velocidades mayores para partículas pequeñas, de mayor adherencia.
- Regiones semi-áridas y desiertos producen polvo que recorre grandes distancias (2000 Tg/año).
- Actividad volcánica: partículas grandes con tiempos de residencia cortos & partículas pequeñas, por acción de SO<sub>2</sub>, transportadas a escalas globales.

### 3. Aerosoles troposféricos - fuentes (II)

#### (c) **Antropogénico**

- 20 % en masa comparado con fuentes naturales (2008?). Proyectado a alcanzar 100 % en 2040.
- polvo de caminos, suelos erosionados, quemado de biomasa, combustibles, procesos industriales.

#### (d) **In situ**

- condensación de gases en procesos “gas-to-particle” (g-to-p), a escalas  $< 0.01 \mu\text{m}$ .
- se da en sulfuros, nitrógeno y compuestos orgánicos (C).

### 3. Aerosoles troposféricos - emisiones directas, composición

Aerosol	Norte	Sur	Aerosol	Norte	Sur
<b>Aerosoles carbonaceos</b>					
Materia orgánica ( $\leq 2 \mu\text{m}$ )			Carbón oscuro ( $\leq 2 \mu\text{m}$ )		
- Quemado biomasa	28	26	- Quemado biomasa	2.9	2.7
- Combustibles fósiles	28	0.4	- Combustibles fósiles	6.5	0.1
- Biogénico ( $> 1 \mu\text{m}$ )	-	-	- Aviones	0.005	0.0004
<b>Polvo industrial, etc (<math>&gt; 1 \mu\text{m}</math>)</b> .....					
Sal de mar:	1440	1900	Polvo mineral (suelos):	1800	349
< $1 \mu\text{m}$	23	31	< $1 \mu\text{m}$	90	17
1 – $16 \mu\text{m}$	1420	1870	1 – $2 \mu\text{m}$	240	50
			2 – $20 \mu\text{m}$	1470	282

Tabla 3: Emisiones directas de aerosoles, en Tg/año. Tabla 5.3a W&H.



### 3. Aerosoles troposféricos - formación in-situ, composición

Aerosol	Norte	Sur
Sulfatos (como $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ):	145	55
Antropogénico	106	15
Biogénico	25	32
Volcánico	14	7
Nitratos (como $\text{NO}_3^-$ )		
Antropogénico	12.4	1.8
Natural	2.2	1.7
Compuestos orgánicos		
Antropogénico	0.15	0.45
Natural	8.2	7.4

Tabla 4: Formación in-situ de aerosoles, en Tg/año. Tabla 5.3b W&H.

### 3. Aerosoles troposféricos - transporte, sumideros

#### ▶ Transporte

- Aerosoles transportados por flujos de aire en la atmósfera.
- Alcanzan escala continental o global: Sahara → América; Gobi → Norteamérica.
- La producción g2p favorece el transporte a gran escala.

#### ▶ Sumideros

- en equilibrio la tasa de remoción  $\simeq$  tasa de inyección.
- coagulación importante para  $\lesssim 0.2 \mu\text{m}$ , en proceso menor  $\rightarrow$  mayor  $\rightarrow$  remoción.
- 80 % a 90 % de la remoción por precipitación (en particular  $\gtrsim 2 \mu\text{m}$ ).
- los aerosoles ayudan a la formación de nubes y precipitación.
- 10 % a 20 % de la remoción ( $> 1 \mu\text{m}$ ) por caída:  
 $v_z(1 \mu\text{m}) \simeq 3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ ;  $v_z(10 \mu\text{m}) \simeq 3 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ .

### 3. Aerosoles troposféricos - concentración, dimensiones

► Concentración de núcleos de condensación:

- $D \sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$  océanos;
- $D \sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$  entornos rurales;
- $D \sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$  entornos urbanos.

► Distribución de dimensiones:

de  $D \lesssim 10^{-3}$  a  $10^2 \mu\text{m}$ , de acuerdo a,

$$\frac{dN}{d \log D} \propto D^{-\beta}, \quad \beta \simeq 3,$$

que implica misma masa por intervalo ( $\log D$ ) de tamaños.

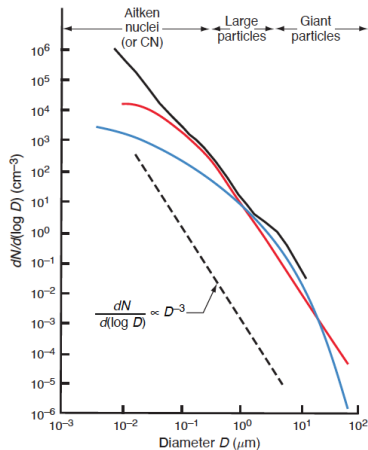
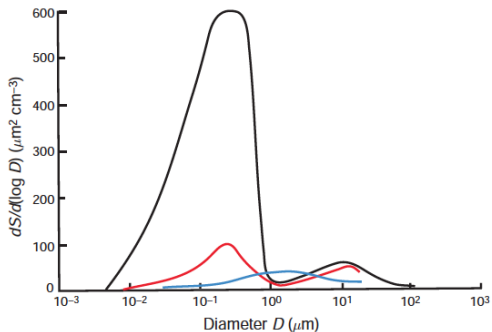


Fig. 5.9 Number distributions of tropospheric particles obtained from averaging many measurements in continental (red), marine (blue), and urban polluted (black) air. Also plotted is Eq. (5.31) with  $\beta = 3$ , with the line (dashed) dis-

### 3. Aerosoles troposféricos - residencia



*Arriba:* Curvas esquemáticas de distribuciones de diámetros de aerosoles en entornos urbanos (línea negra), aire continental (rojo) y aire marino (azul). *Abajo:* fuentes, sumideros, tipos de aerosoles y tiempos de residencia en la tropósfera.

Procesos de coagulación y remoción favorecen la residencia de partículas con dimensiones  $\sim 0.1 - 1 \mu\text{m}$ .

Figura 5.11 W&H.

Designation	Aitken nuclei	Large particles	Giant particles
Sources	← Combustion → ← Gas-to-particle conversions →		← Fly ash, sea-salt, pollens → ← Windblown dusts → ← Coagulation of Aitken nuclei → ← Cloud droplet evaporation → ← Giant particles from industries →
Sinks	← Coagulation → ← Capture by cloud particles →		← Precipitation scavenging → ← Dry fallout →
Residence time	Less than an hour in polluted air or in clouds	Days to weeks	Hours to days Minutes to hours

## 4. Contaminantes del aire, 5. Ciclos químicos en la tropósfera

### 4.5 Contaminantes del aire

- Fuentes
- Smog: clásico (Londres), fotoquímico (Los Ángeles)
- Contaminación regional y global...

### 4.6 Ciclos químicos en la tropósfera

- Ciclo del nitrógeno
- Ciclo del azufre

## 6. Química en la estratósfera

### La estratósfera

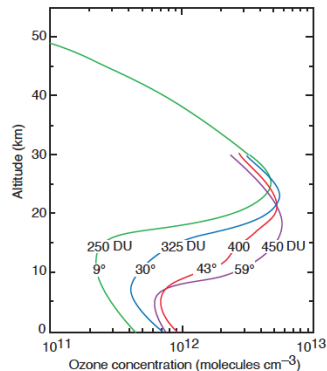
- ▶ Cambio abrupto de composición en relación a la tropopausa, marcado por el descenso en concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  y aumento de  $\text{O}_3$ .
- ▶ La estratósfera presenta estabilidad vertical, poco movimiento ascenso↔descenso.
- ▶ El material que accede a la estratósfera puede permanecer ahí prolongadamente.

### Química de la estratósfera

1. Ozono estratosférico no perturbado
2. Perturbación antropogénica
3. Aerosoles sulfurosos en la estratósfera

## 6. Química en la estratósfera - ozono no perturbado

- ▶ El O<sub>3</sub> reduce el flujo de radiación UV en la banda  $0.23 \mu\text{m} \lesssim \lambda \lesssim 0.32 \mu\text{m}$ .
- ▶ El calentamiento del O<sub>3</sub> determina la temperatura y estructura vertical de la estratósfera.
- ▶ Involucrado en reacciones químicas.
- ▶ Capa de ozono definida en niveles  $\sim 15\text{-}30$  km.
- ▶ Capa altamente variable: depende de latitud, época del año y condiciones meteorológicas.
- ▶ Las mayores concentraciones:
  - en latitudes polares Norte  $\rightarrow$  primavera Norte;
  - en latitudes Sur intermedias  $\rightarrow$  primavera Sur.

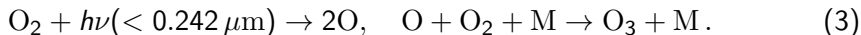


**Fig. 5.16** Mean vertical distributions of ozone concentrations based on measurements at different latitudes (given in degrees). Note the increase in the total ozone column abundance (given in DU) with increasing latitude. [Adapted from G. Brasseur and S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, D. Reidel Pub. Co., 1984, Fig. 5.7, p. 215. Copyright 1984 D. Reidel Pub. Co., with kind permission of Springer Science and Business Media.]

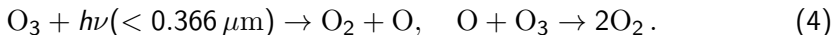
## 6. Química en la estratósfera - ozono, ciclo de Chapman

- ▶ Chapman (1930) propuso el ciclo básico del ozono en la estratósfera.

- Creación,



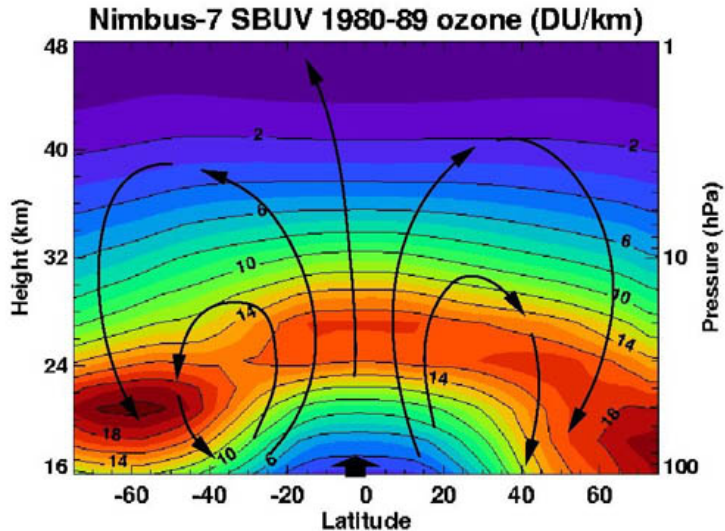
- Destrucción,



- ▶ La reacción (3) requiere una interacción triple con un catalizador,  $\text{M} \in \{\text{N}_2, \text{O}_2\}$ , absorbiendo el exceso de energía del fotón original.
- ▶ Las reacciones a la izquierda en (3,4) cesan de noche; la concentración varía poco, al ser la reacciones una de formación y la otra de destrucción.
- ▶ Las reacciones de Chapman, junto con la circulación Brewer-Dobson, predicen mayor abundancia y una distribución distinta a la observada  $\Rightarrow$  faltan sumideros.

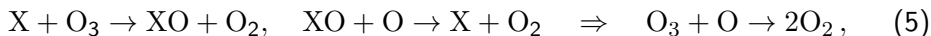


## 6. Química en la estratosfera - ozono, circulación Brewer-Dobson



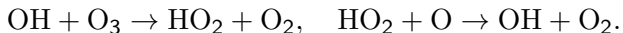
## 6. Química en la estratósfera - ozono, ciclos catalíticos

- ▶ Hay ciclos catalíticos para la remoción de ozono,



con producción intermediaria de XO.

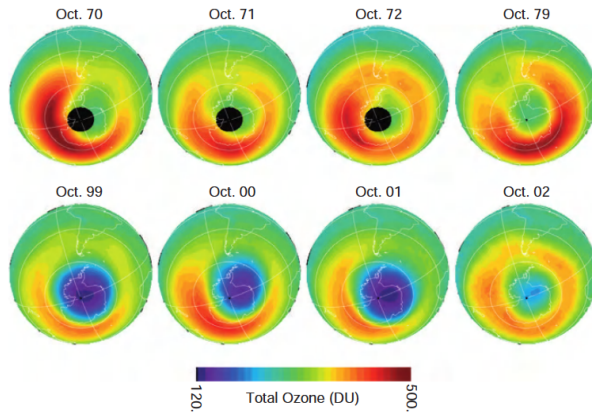
- ▶ Por debajo de 40 km, OH funciona como catalizador,



- ▶ En la estratósfera media,  $X = NO$ , con producción intermedia de  $NO_2$ .
  - La producción de NO por aviones comerciales fue una preocupación en los 1970s.
- ▶ También en los 1970s se sugirieron ciclos con cloro y bromo activos en la estratósfera baja, originados en  $CH_3Cl$ ,  $CH_3Br$ .
  - Reacciones cruzadas requieren modelado cuidadoso.

## 6. Química en la estratosfera - perturbaciones antropogénicas

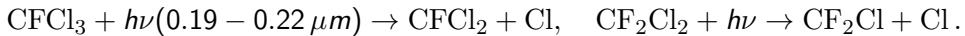
### 192 Atmospheric Chemistry



**Fig. 5.19** Satellite observations of the total ozone column in the southern hemisphere during October for 8 years from 1970 to 2002. The color scale is in Dobson units (DU). The small black circles over the pole in 1970, 1971, and 1972 are a reflection of missing data. [Courtesy P. Newman, NASA Goddard Space Flight Center.]

## 6. Química en la estratosfera - perturbaciones antropogénicas

- ▶ Los clorofluorocarbonos (CFCs) como CFC-11= $\text{CFCl}_3$  y CFC-12= $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (gas freón) son no inflamables, no tóxicos y fueron empleados para refrigeración, sprays, solventes, limpiadores. . .
- ▶ Los CFCs tienen un tiempo de residencia muy largo en la atmósfera y logran alcanzar la estratosfera.
- ▶ Liberan átomos de cloro mediante reacciones fotosintéticas con radiación UV,



- ▶ El cloro liberado es un removedor eficaz de ozono mediante reacciones catalíticas ( $\text{X}=\text{Cl}$  en 5). El proceso forma ClO y remueve oxígeno atómico, O.
- ▶ Los CFCs son, además, potentes gases de invernadero.

## 6. Química en la estratósfera - perturbaciones antropogénicas

- ▶ El agujero de la capa de ozono fue descubierto en los 1980s.
- ▶ Se produce en el Antártico, en primavera (octubre en el Sur), cubriendo extensiones  $\gtrsim 10$  millones de  $\text{km}^2$ .
- ▶ Tuvo una disminución en 2002.
- ▶ Cualquier interpretación debía explicar el porqué ahí, porqué en primavera y la recuperación momentánea en 2002.

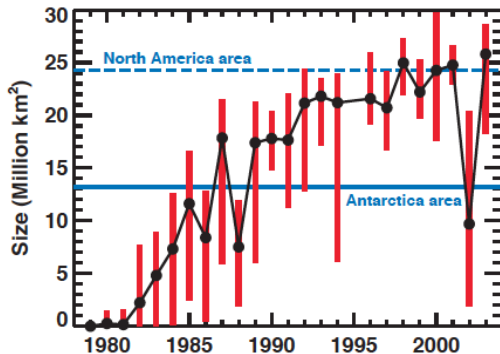


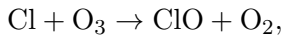
Fig. 5.20 Average areal extent of the ozone hole (def as less than 220 Dobson units) averaged from Septer

## 6. Química en la estratósfera - perturbaciones antropogénicas

- ▶ Elemento importante es la presencia del vórtice polar sobre la Antártida.
- ▶ Durante el invierno austral, el aire antártico no interactúa con aire de otras latitudes debido al vórtice polar, favoreciendo procesos químicos lentos a bajas temperaturas en nubes polares estratosféricas (PSCs), con la liberación de cloro en corrientes descendientes de la circulación Brewer-Dobson.
- ▶ El vórtice actúa como almacén gigante de especies inactivas con cloro, como HCl, ClONO<sub>2</sub>...
- ▶ Invierno: reacciones lentas de estas especies en PSCs liberan Cl<sub>2</sub>, HOCl, ClNO<sub>2</sub>.
- ▶ Al regresar la radiación solar estas especies liberan cloro atómico,

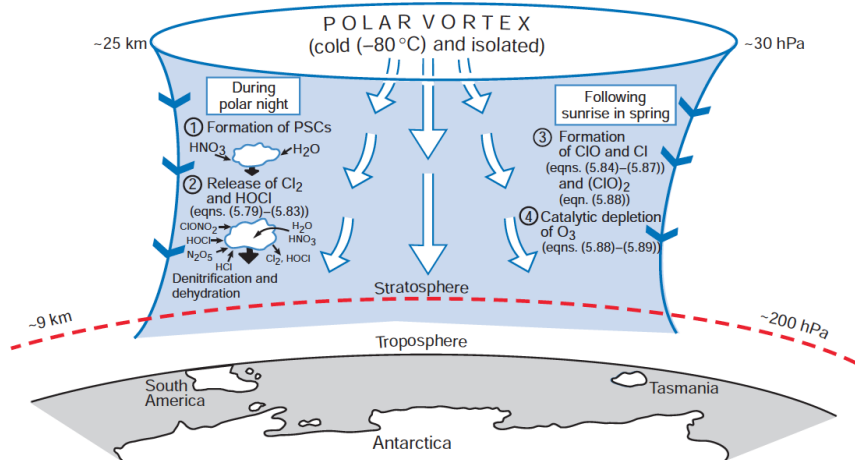


- El ozono es destruido por



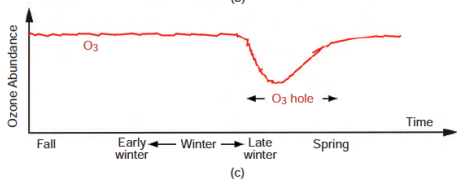
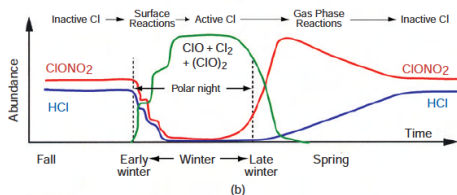
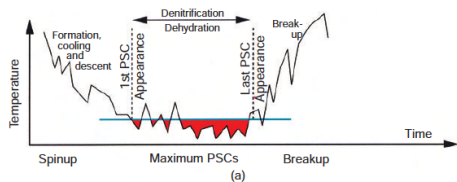
y reacciones catalíticas favorecidas por las bajas temperaturas (5.83, W&H).

## 6. Química en la estratosfera - perturbaciones antropogénicas



**Fig. 5.21** Schematic of the polar vortex (blue) over Antarctica. Large arrows indicate cold descending air. The sequence of events (1 through 4) leading to the Antarctic ozone hole is summarized. For clarity, bromine reactions are not shown. See text for details.

## 6. Química en la estratosfera - perturbaciones antropogénicas



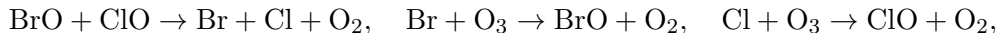
Proceso del agujero de la capa de ozono.

- ▶ **Arriba:** el descenso de temperatura promueve la remoción de agua y compuestos de nitrógeno (*denitrification, dehydration*), favoreciendo la mezcla de cloro con H, N, O. Se forman reservas de cloro que se libera con el regreso de la radiación solar.
- ▶ **En medio:** concentraciones crecientes de ClO, Cl<sub>2</sub>, activas en la destrucción de O<sub>3</sub>, al arribo de la radiación solar.
- ▶ **Abajo:** abundancia de ozono entre el otoño y la primavera austral.



## 6. Química en la estratosfera - perturbaciones antropogénicas

- ▶ El cloro en estos procesos es introducido por los CFCs.
- ▶ Hay reacciones similares con bromo<sup>1</sup>, con productos secundarios como el BrO, que puede combinarse con ClO eficientemente,



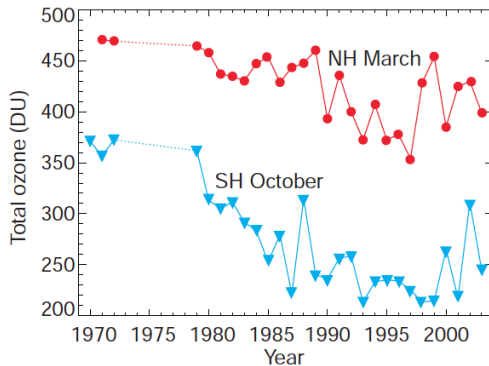
con balance neto  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ .

- ▶ El año 2002 experimentó un calentamiento anómalo que dio lugar a una circulación de vientos débil y un vórtice débil.
- ▶ Aunque las condiciones en el Polo Norte son distintas, con un vórtice polar más débil y errático, hay un debilitamiento de su capa de ozono. Este es un tema interesante a desarrollar...
- ▶ El protocolo de Montreal llevó a la eliminación del uso de CFCs. Su concentración ha disminuido lentamente, debido a su largo tiempo de residencia en la atmósfera.

---

<sup>1</sup>¿y el fluor?

## 6. Química en la estratosfera - perturbaciones antropogénicas



**Fig. 5.23** Average ozone columns between latitudes  $63^{\circ}$ - $90^{\circ}$  for the northern hemisphere in March (red line and symbols) and the southern hemisphere in October (blue line and symbols). [Adapted with courtesy of P. Newman, NASA Goddard Space Flight Center.]

## 6. Química en la estratosfera - perturbaciones antropogénicas

NEWS AND VIEWS | 08 March 2023

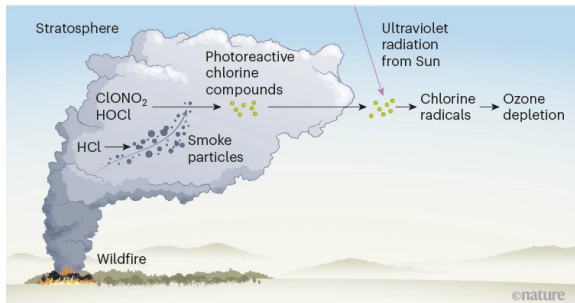
### How wildfires deplete ozone in the stratosphere

Unexpected smoke-particle chemistry is shown to be the link between intense wildfires and stratospheric ozone loss. As the climate changes, more-frequent and more-intense fires might delay the recovery of the stratospheric ozone layer.

V. Faye McNeill  & Joel A. Thornton 

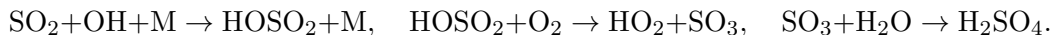


The devastating Australian bushfires of 2019–20 sent massive plumes of smoke high into the atmosphere, where it was transported around the world, affecting air quality as far away as South America<sup>1</sup>. Satellite data showed that this smoke also caused changes in the composition of the upper atmosphere, including a decline in stratospheric levels of ozone<sup>2,3</sup> – a gas that forms a protective layer around Earth, shielding terrestrial life from damaging short-wave ultraviolet radiation. But the mechanism by which wildfire smoke might enhance ozone depletion has remained uncertain. In [a paper in \*Nature\*](#), Solomon *et al.*<sup>4</sup> make the case that particulate matter from wildfire smoke contributes to the destruction of stratospheric ozone, and suggest how it does this.

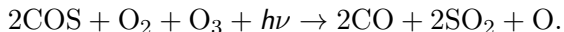


## 6. Química en la estratósfera - el azufre. . .

- ▶ Hay una capa de aerosoles ricos en sulfatos (75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 25 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) en la baja estratósfera, a 17-20 km  $\rightarrow$  *stratospheric sulfate layer*.
- ▶ El ácido sulfúrico se forma a partir de  $\text{SO}_2$  en la estratósfera, principalmente por exhalaciones de volcanes (Pinatubo 1991<sup>2</sup>),



- ▶ El ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) cambia de fase, vapor a líquido, al combinarse con agua y  $\text{HNO}_3$ , formando aerosoles que pueden transportarse a latitudes polares.
- ▶ En ausencia de erupciones volcánicas, COS es la principal fuente de  $\text{SO}_2$ , mediante reacciones fotosintéticas (ecs. 5.88 W&H), de balance neto,

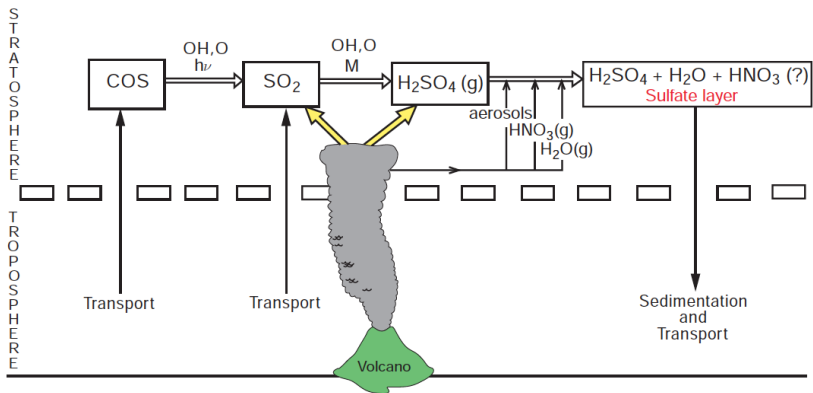



---

<sup>2</sup>¿el Popo?

## 6. Química en la estratosfera - azufre

### Atmospheric Chemistry



.26 Schematic of the processes responsible for the stratospheric sulfate layer. [Adapted from P. V. Hobbs, *Atmospheric Chemistry*, Camb. Univ. Press, 2000, p. 182. Reprinted with the permission of Cambridge University Press.]