

# OZONO ATMOSFÉRICO

[Lorenzo Chicón](#)

El ozono (del griego ὄζειν, tener olor) es la forma alotrópica del oxígeno constituida por moléculas triatómicas del elemento del mismo nombre (O<sub>3</sub>). El ozono gaseoso es incoloro con un tono ligeramente azulado y tiene un característico olor acre que puede resultar irritante. Si se le enfría a -112 °C se convierte en un líquido azulado, capaz de solidificar a -193 °C en una sustancia de color azul-violáceo oscuro, casi negro. En la Naturaleza se le suele encontrar como resultado de las descargas eléctricas producidas en las tormentas y en las capas altas de la atmósfera, particularmente en la troposfera, como consecuencia de la acción de los rayos ultravioleta sobre las moléculas de dióxigeno. El ozono es una sustancia bastante inestable y altamente oxidante, usada como blanqueador y desinfectante, utilizándose cada vez con mayor frecuencia en los procesos de esterilización y potabilización del agua y como bactericida en la industria alimentaria. En la atmósfera terrestre suele concentrarse en la estratosfera formando una capa protectora denominada ozonosfera (ozono estratosférico) y nos protege de las radiaciones ionizantes de corta longitud de onda. Pero también se puede concentrar en las capas bajas de la atmósfera (ozono troposférico) donde se ha convertido en uno de los contaminantes más habituales de las zonas urbanas, con efectos claramente perjudiciales para la salud.

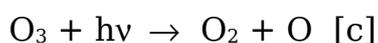
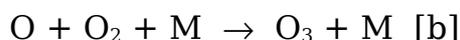
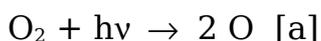
El ozono se descompone fácilmente para formar dióxigeno, en un proceso claramente exoenergético, de acuerdo con la siguiente reacción:

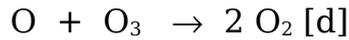


Como además en dicho proceso se produce un aumento de entropía, se comprenderá ahora, por qué en la superficie terrestre, al abrigo de radiaciones de corta longitud de onda, el ozono es altamente inestable.

## Ozono estratosférico: un filtro protector

En las capas altas de la atmósfera (por encima de los 80 km), los fotones de alta energía, disocian a las moléculas de dióxigeno (O<sub>2</sub>), por lo que sólo es posible encontrar oxígeno monoatómico (O), como queda expresado en la reacción [a]. A alturas menores, comprendidas entre 15 y 40 km (ozonosfera), se observa, además, las reacciones [b], [c] y [d].





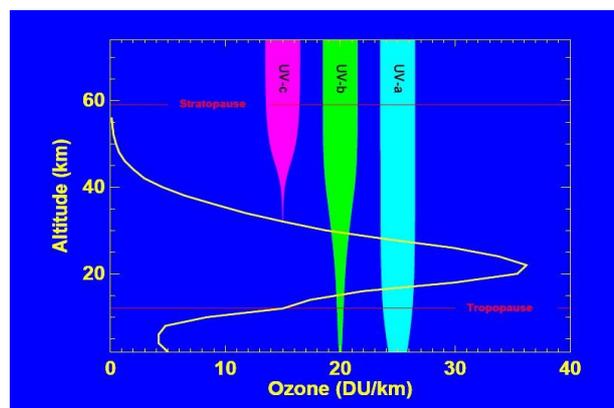
(M es un sustrato aceptor de energía, normalmente moléculas de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ )

La radiación de longitud de onda inferior a 240 nm propicia la disociación de las moléculas de dióxigeno ( $\text{O}_2$ ) como se indica en la reacción [a] y, consecuentemente, favorece la formación de ozono ( $\text{O}_3$ ). En cambio las radiaciones de longitud de onda superior a 290 nm favorecen la destrucción del ozono ( $\text{O}_3$ ) para formar dióxigeno  $\text{O}_2$  y oxígeno atómico (O), como se puede apreciar en la reacción [c]. Finalmente, el ciclo se completa con la destrucción de ozono como se indica en la reacción [d]. A ese conjunto de procesos se les denomina reacciones de Chapman.

Parece claro que se establece un equilibrio entre la formación y la destrucción de ozono, en el que la concentración de éste oscila entre 0,03 y 0,08 ppm (partes por millón), alcanzando el máximo valor a unos 25 km de la superficie terrestre.

Para expresar la cantidad de ozono en la atmósfera se suele recurrir a las Unidades Dobson, UD (DU según la nomenclatura anglosajona). Se define la Unidad Dobson como la cantidad equivalente a  $2.7 \times 10^{20}$  moléculas de ozono por cada metro cuadrado. El valor medio para la superficie terrestre se corresponde con 300 DU y para comprender su magnitud, baste decir que todo el ozono de la atmósfera, en condiciones normales de presión y temperatura, tendría un espesor de tan sólo 3 mm si se pudiese concentrar sobre la superficie de la Tierra. Queda claro que las cifras en DU que se facilitan habitualmente, se refieren a la cantidad de ozono que se encuentra en la columna de aire sobre la que se realiza la medición y que dichos valores cambian en función de la latitud, la climatología o la estación del año.

La ozonósfera constituye un eficaz filtro que nos protege de la peligrosa radiación ultravioleta, cuyos efectos se traducen en alteraciones del ADN de los organismos vivos, además de afectar negativamente a la fotosíntesis de las plantas y del fitoplancton y de provocar enfermedades



**Fig 1.** Absorción de radiación ultravioleta por la atmósfera  
[NASA. Studying Earth's Environment From Space. June 2000]

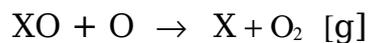
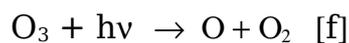
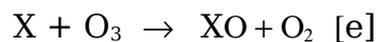
de la piel en las personas. Para comprender los beneficios producidos por la ozonósfera, obsérvese detenidamente la figura 1. En ella se representa

la concentración de ozono, expresada en Unidades Dobson por cada km de columna de aire, frente a la altura en km. Nótese cómo la máxima concentración corresponde a una altura comprendida entre los 20 y 25 km. Llama especialmente la atención la capacidad de la atmósfera para retener gran parte de la radiación ultravioleta. En concreto, retiene completamente a las radiaciones denominadas UV-c (200-280 nm), responsables, en gran parte, de la fotodisociación del dióxigeno expresada en la reacción [a]. Sin embargo, se puede comprobar como la ozonósfera no absorbe por completo la radiación UV-b (280-320 nm), alcanzando la superficie terrestre una pequeña parte de ella; de ahí la importancia que tiene protegerse de esa dañina radiación mediante el uso de cremas solares, especialmente en las horas en que los rayos inciden cenitalmente, situación que depende de la hora del día, la estación y la latitud. Finalmente, la radiación UV-a (320-400 nm) apenas si es absorbida por la atmósfera terrestre, pero, afortunadamente, es la menos dañina de las tres y sus efectos son fácilmente asumibles por los seres vivos expuestos a ella.

## **Destrucción de la capa de ozono**

Se comprenderá ahora por qué es tan importante que los procesos de formación y destrucción de ozono estratosférico no se vean alterados por la acción humana, ya que, de lo contrario, el efecto protector de la ozonósfera quedaría seriamente mermado ante una peligrosa radiación ultravioleta capaz de infligir serios daños a todas las formas de vida.

La actividad humana genera una ruptura del equilibrio en las reacciones de Chapman, con una clara tendencia a la destrucción de ozono. Dichos procesos pueden resumirse en las siguientes reacciones:

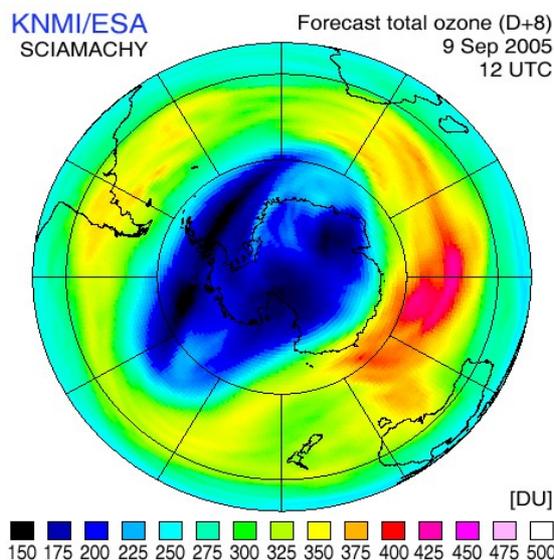


en las que el símbolo X representa a especies químicas (fundamentalmente radicales libres) capaces de catalizar la destrucción del ozono. Entre esas especies podemos encontrar algunas que proceden de fenómenos naturales como el óxido nítrico (NO) o los radicales hidroxilo (HO·), pero otras tienen un origen claramente antropogénico como el bromuro de metilo (BrCH<sub>3</sub>), el tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>), los halones o los CFCs.

Para comprender la magnitud del problema, hay que tener en cuenta que en este último grupo de sustancias encontramos compuestos altamente estables en la troposfera, que tras un largo viaje que puede durar varios años, alcanzan la estratosfera. Ahora, bajo la acción de la radiación ultravioleta más energética, sus moléculas sufren procesos

fotolíticos de ruptura radicalaria, liberándose átomos de cloro altamente reactivos que inician el ciclo de destrucción de ozono de acuerdo con las reacciones [e], [f] y [g]. Un solo átomo de cloro puede llegar a destruir más de 100.000 moléculas de ozono.

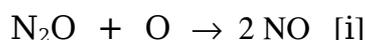
Como consecuencia de los estudios realizados por la comunidad científica, se tomó conciencia del problema tras las investigaciones



**Fig 2:** Agujero en la capa de ozono antártico.  
[Agencia Espacial Europea – ESA. 2005]

derivadas de la disminución progresiva de la capa de ozono antártico (comúnmente conocido como *agujero de la capa de ozono*). El Protocolo de Montreal de 1987, relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono, así como las enmiendas de 1990, 1992, 1995, 1997 y 1999, ha tratado de solucionar este grave problema, que no es exclusivo de la Antártida y que se ha reproducido en el Ártico, aunque con menor intensidad. La acción coordinada de los países firmantes del tratado ha permitido reducir las emisiones de gases contaminantes, lo que parece estar dando resultados que prometen ser esperanzadores.

Autores como A. D. Mathias alertan sobre una nueva amenaza: el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Este gas, se forma de manera natural en los procesos de desnitrificación bacteriana de los nitratos. Sin embargo, el exceso de abonado en suelos agrícolas está contribuyendo a un acelerado crecimiento de las emisiones a la atmósfera de NO<sub>2</sub>, que debido a su estabilidad química puede alcanzar la estratosfera y, por acción de la luz ultravioleta, presentar la siguiente reactividad:



Finalmente, el NO inicia el proceso de destrucción del ozono de acuerdo con las reacciones, [e], [f] y [g]. Según este mismo autor, la concentración de N<sub>2</sub>O en la atmósfera se incrementa un 0,25% anual, de

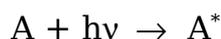
tal modo que cuando el incremento neto alcance el 25% sobre el valor actual, ello podría suponer una reducción del ozono estratosférico en torno al 3-4%, lo que produciría un desequilibrio especialmente perjudicial para todos los seres vivos.

### **Ozono troposférico: un nuevo enemigo**

El ozono, esa extraña sustancia que desde las capas altas de la atmósfera nos protege de la radiación ultravioleta se ha convertido en la troposfera en un contaminante de primer orden. Es el principal protagonista de la contaminación por “smog” fotoquímico y participa con un porcentaje considerable en el calentamiento global del planeta, como consecuencia de su contribución al denominado “efecto invernadero”.

El ozono troposférico es un típico contaminante secundario, ya que se forma por la reacción de otros contaminantes (contaminantes primarios), con los componentes naturales de la atmósfera y a expensas de la radiación solar. Junto al ozono, se ha identificado una gran familia de sustancias que participan en complejos procesos de naturaleza fotoquímica, entre las que cabe citar a aldehídos, cetonas, ácidos, peróxido de hidrógeno, nitrato de peroxiacetilo, radicales libres y otras de diverso origen como sulfatos (del SO<sub>x</sub>) y nitratos (del NO<sub>x</sub>).

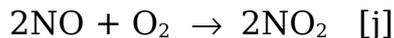
Esta nueva forma de contaminación en las grandes áreas urbanas es el denominado smog fotoquímico, el cual se caracteriza por un nivel relativamente alto de oxidantes que irritan ojos y garganta, ataca a las plantas, produce olores y disminuye la visibilidad. Su origen está en la interacción de la luz solar ultravioleta (UV) de 400 a 200 nm (energías de 290 a 580 kJ/mol) con algunos componentes de la atmósfera. La disociación fotoquímica se puede considerar como un proceso de dos etapas, cuyo mecanismo se resume en las siguientes ecuaciones:



Frecuentemente, el estado excitado A\* es muy inestable por lo que la segunda reacción ocurre rápidamente. Por otro lado, B o C (o ambos) pueden ser altamente reactivos, por lo que originarían una cadena de reacciones químicas responsables del smog fotoquímico.

Sustancias emitidas por la industria pesada y por las fuentes móviles (vehículos a motor), como el óxido nítrico, NO, y los compuestos orgánicos volátiles, COVs/VOCs, bajo la acción de la luz solar, constituyen gran parte de la contaminación fotoquímica en la troposfera. Este fenómeno se acrecienta en épocas de gran insolación con bajo régimen de vientos.

El NO tiene su origen en las combustiones a elevadas temperaturas (como consecuencia de la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno presentes en el comburente) y es emitido a la atmósfera, donde se oxida para formar NO<sub>2</sub>, el cual se considera como el principal precursor del ozono, según se observa en las siguientes ecuaciones:



Como se puede apreciar, la presencia de O monoatómico puede dar lugar a la formación de ozono según la ecuación [b] y por tanto se puede concluir que en la troposfera la presencia de NO, y su lenta conversión en NO<sub>2</sub>, actúa como precursor del O<sub>3</sub>, aquí ya como contaminante. el cual a su vez puede reaccionar con el NO,



Se observa cómo la presencia de óxidos de nitrógeno, NO<sub>x</sub>, por sí sola, no garantiza la formación de ozono, ya que, a la vez que se está formando a expensas del O liberado en la reacción [k] (paso previo a la síntesis referida en la reacción [b]), también se está destruyendo como se indica en la reacción [l]. Se han sugerido otras reacciones, como es lógico, donde se forman productos intermedios de diversos óxidos de nitrógeno, que a su vez pueden reaccionar con otras sustancias presentes en la atmósfera, como el vapor de agua,



abatiéndose gran parte del NO<sub>2</sub> por formación de gotas de HNO<sub>3</sub>, que pueden quedar en suspensión (aumenta el poder corrosivo de la atmósfera), o bien volver a la corteza terrestre como lluvia ácida. De acuerdo con esta secuencia de reacciones no se justificaría la contaminación por ozono en la troposfera.

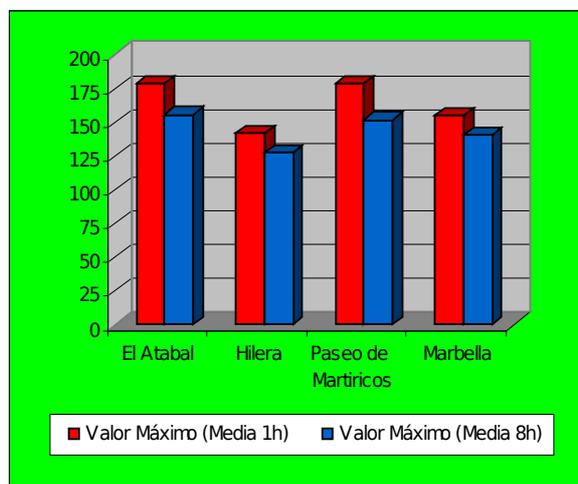
Ahora bien, la presencia de hidrocarburos en las capas bajas de la atmósfera propicia la formación de radicales peróxido, ROO·, capaces de oxidar al NO hasta NO<sub>2</sub> (lo que inhibiría la destrucción de ozono detallada en la reacción [l]), dando por resultado un incremento en la producción de O<sub>3</sub>. Igualmente, la presencia de aldehídos, cetonas, peróxidos y nitratos de acilo promueven, en presencia de la luz solar, la formación de radicales altamente reactivos capaces de combinarse con el O<sub>2</sub> para formar radicales de gran actividad química que convierten al NO en NO<sub>2</sub>, favoreciendo por tanto la formación de ozono (recordar que el NO<sub>2</sub> es precursor del O<sub>3</sub> como se detalla en la ecuación [k]) e inhibiendo la descomposición del mismo según la ecuación [l].

## Gestión y control del ozono troposférico

Para controlar los niveles de contaminación por O<sub>3</sub>, la Unión Europea adoptó la Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente. Esta normativa de obligado cumplimiento ha sido transpuesta a la jurisdicción española y desarrollada con legislación específica de ámbito estatal y autonómico, en particular mediante el Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente. La legislación vigente fija los siguientes niveles para el ozono troposférico, considerando la medida del volumen a una temperatura de 293 Kelvin y presión de 101,3 Kpa:

	Nivel (µg/m <sup>3</sup> )	Período de promedio/tiempo de acumulación
<b>Umbral de información</b>	180	1 hora
<b>Umbral de alerta</b>	240	1 hora
<b>Protección de la salud humana</b>	120	8 horas

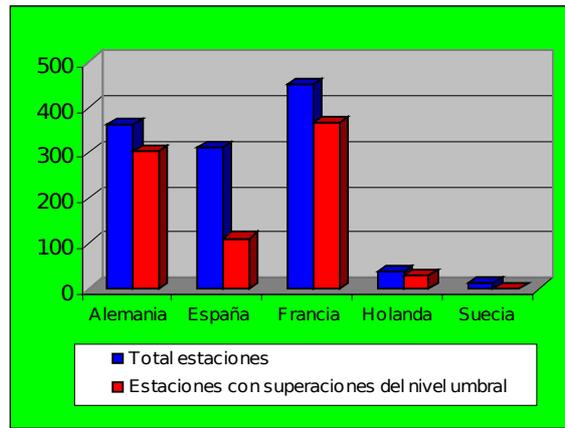
Estudiando los datos de las inmisiones habidas en las estaciones de muestreo y análisis de la provincia de Málaga se han obtenido los resultados que reflejan la figura 3, donde se observa que los valores



**Fig 3:** Concentración máxima de ozono ( g/m<sup>3</sup>) en las estaciones de Málaga. Año 2004.  
[Consejería de Medio Ambiente. 2005]

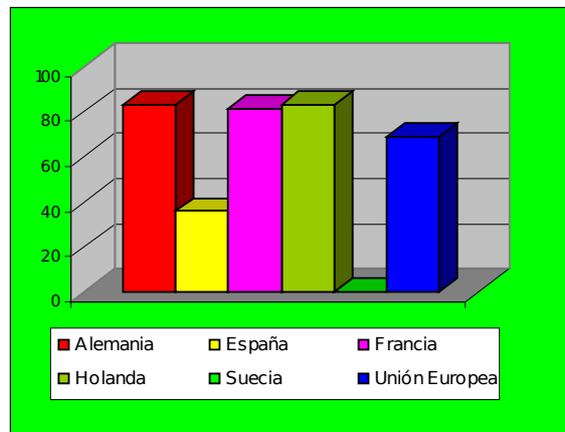
máximos para 1 hora están próximos al límite umbral de información, aunque lejos del umbral de alerta. Se ha rebasado el nivel de protección a la salud un buen número de veces (13 en El Atabal, 2 en Hilera, 10 en Paseo de Martiricos y 28 en Marbella), aunque este dato no es vinculante hasta el 1 de enero de 2010.

El control de este contaminante se realiza mediante estaciones de muestreo y análisis, cuyo número varía considerablemente de unos países



**Fig 4:** Estaciones europeas con superación del nivel umbral de ozono. Verano 2003.  
[Agencia Europea de Medio Ambiente. 2004]

Europeos a otros. Según datos de la Agencia Europea de Medio Ambiente, se ha observado un porcentaje considerable de superaciones del nivel umbral en la mayoría de los estados miembros de la Unión, exceptuando



**Fig 5:** Porcentaje de estaciones europeas con superaciones del nivel umbral. Verano 2003.  
[Agencia Europea de Medio Ambiente. 2004]

a los países nórdicos. España muestra un número aceptable de estaciones y los datos de las mediciones revelan un problema en alza, pero que todavía no es preocupante salvo en determinadas zonas urbanas con elevados niveles de tráfico.

Este problema plantea una acción concertada que persiga la disminución de las emisiones de óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$  y compuestos orgánicos volátiles, COVs. Los  $\text{NO}_x$  se originan en las combustiones a elevadas temperaturas, por lo que las fuentes de emisión más comunes son los motores de combustión de los vehículos, las centrales térmicas y las calderas industriales.

Puesto que la lucha contra las emisiones de COVs se ha mostrado insuficiente por la complejidad que entraña, dada la variada naturaleza de los contaminantes (barnices, pinturas, disolventes, carburantes, etc.) y la diversidad de las fuentes de emisión (industrial, doméstica, automoción), los esfuerzos para reducir la contaminación del ozono troposférico pasan por un control más efectivo de las emisiones de los óxidos de nitrógeno, NO<sub>x</sub>. Entre las medidas propuestas conviene citar las siguientes:

- En las centrales térmicas y calderas industriales, la recirculación de los gases de combustión enfriados, rebaja la temperatura de la llama y reduce las emisiones de NO<sub>x</sub>. Tiene el inconveniente de que puede suponer pérdida de eficiencia energética.
- Uso de catalizadores, tanto en calderas como en vehículos a motor. El objetivo es separar los átomos de N y O, presentes en los óxidos de nitrógeno, para formar N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. En los vehículos se usa el catalizador de tres vías, con una alta efectividad en los motores de gasolina, aunque con resultados más pobres en los motores diésel. En las centrales térmicas se usan técnicas de reducción catalítica selectiva (SCR) en presencia de catalizadores de óxidos metálicos.
- Diseño de vehículos con motores más eficientes, que usen tecnologías menos contaminantes y que reduzcan su nivel de emisiones.
- Mejoras en los hábitos de los ciudadanos, entre las que se debe contemplar la mayor utilización del transporte público o una conducción del vehículo privado más eficiente.
- Medidas políticas más restrictivas en cuanto a la circulación de vehículos por las ciudades y claramente favorecedoras de la peatonalización de los centros urbanos.
- Política fiscal sobre los automóviles, en función del nivel de emisiones generadas, así como del tipo de combustible y del consumo observado.

## **BIBLIOGRAFÍA/WEBGRAFÍA**

CENTER FOR COASTAL PHYSICAL OCEANOGRAPHY  
[http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz\\_class.htm](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz_class.htm)

ESPERE-ENC  
[http://www.atmosphere.mpg.de/enid/8ec1890b1da07aa41cc2260ff3a594b1,0/M\\_s/2\\_\\_Ozono\\_34w.html](http://www.atmosphere.mpg.de/enid/8ec1890b1da07aa41cc2260ff3a594b1,0/M_s/2__Ozono_34w.html)

KIRKWOOD, R.C.; LONGLEY, A.J. (1995). *Clean Technology and the Environment*. Blackie Academic & Professional (Chapman & Hall). Glasgow

O'NEILL, P. (1995). *Environmental Chemistry*. Chapman & Hall. London.

PEPPER, I.L.; GERBA, C.P.; BRUSSEAU, M.L.; MATHIAS, A.D.; y otros. (1996). *Pollution Science*. Academic Press. San Diego.

WARK, K; WARNER, C.F. (1997). *Contaminación del aire. Origen y control*. Limusa. México.

WIKIPEDIA <http://wikipedia.org/>