



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE**

CORSO di CHIMICA AMBIENTALE A.A. 2022-23

2-2b – Chimica della Stratosfera

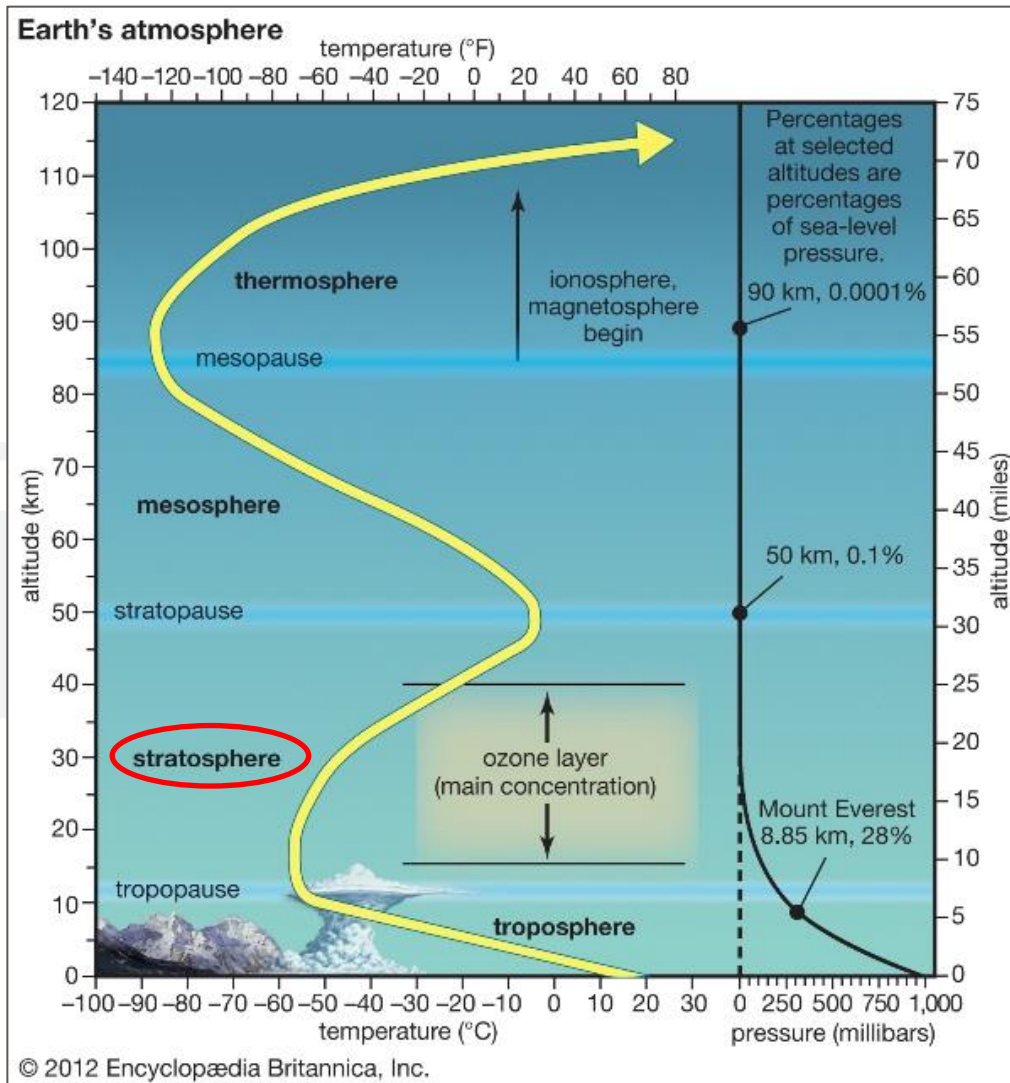
Docente:

Enrico Greco, PhD

(enrico.greco@units.it)

Assistant Professor, Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences

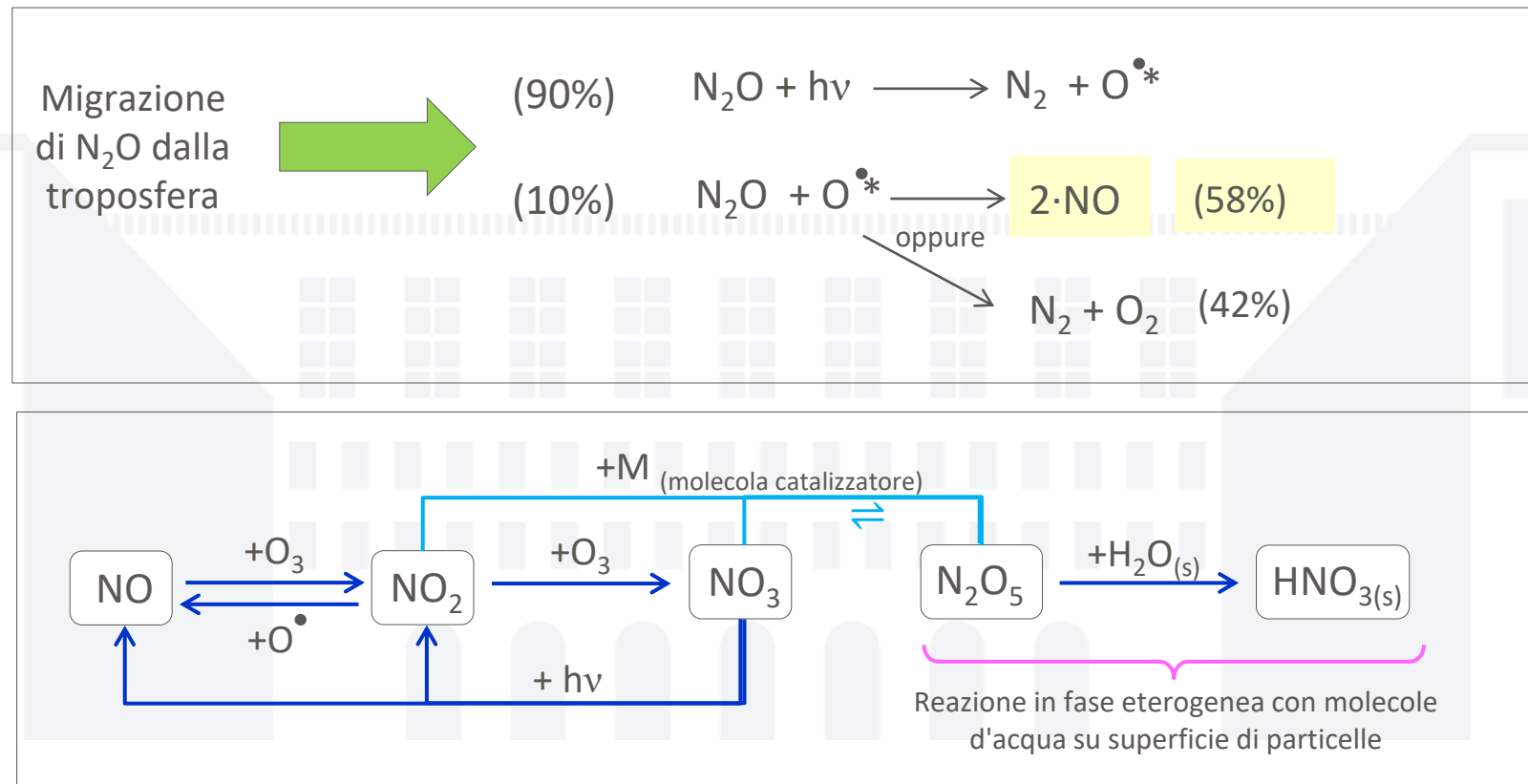
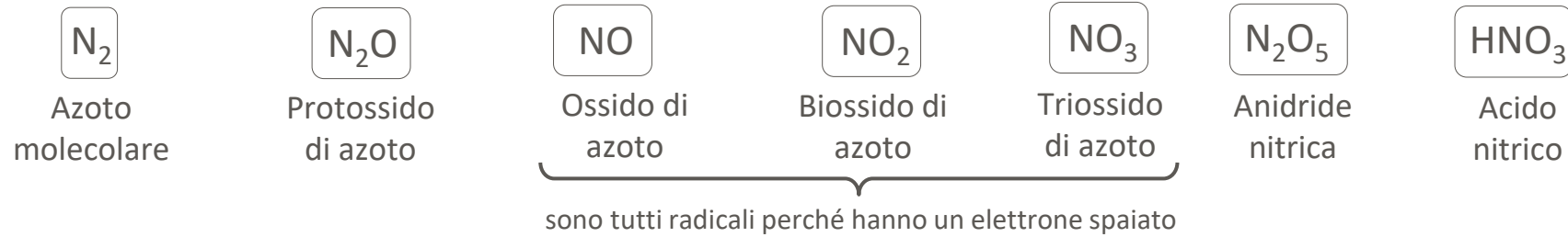
La stratosfera



Stratosfera:

- si estende dalla tropopausa a circa 50 Km di altezza;
- la temperatura aumenta sino a un massimo di $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ per l'assorbimento di radiazioni ultraviolette da parte di O_3 .

Specie azotate nella stratosfera e loro reattività



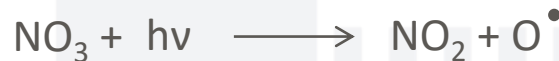
Reattività degli ossidi di azoto



Di giorno, quando O_2 viene fotodecomposto formando ossigeno radicale



Di giorno, in presenza di luce



Di giorno, in presenza di luce (ma meno veloce della decomposizione a NO)

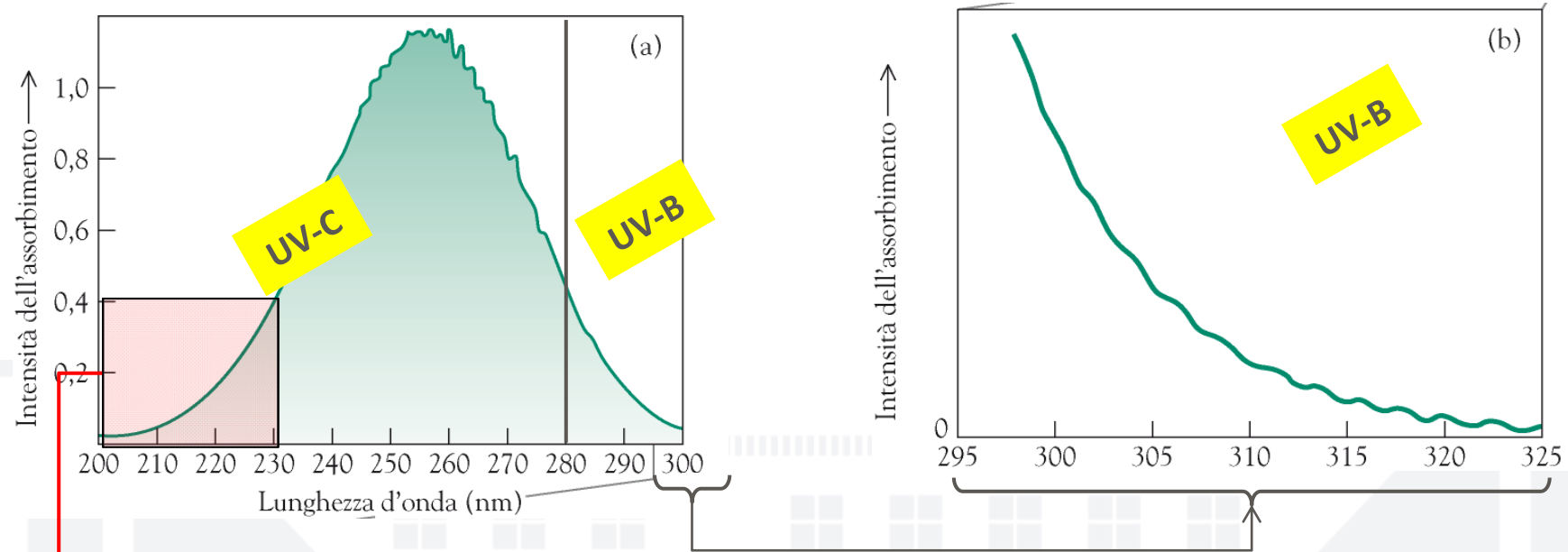


(M = molecola catalizzatore)



Migrazione nella troposfera

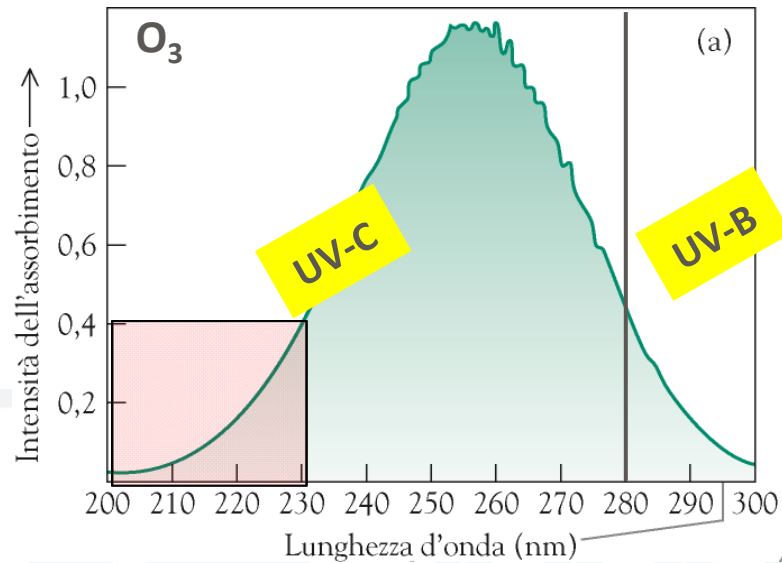
Capacità di assorbimento dei raggi UV da parte dell'ozono



La capacità dell'ozono di assorbire radiazione UV-B (280-320 nm) è limitata.

La **capacità** dell'ozono **di assorbire** la parte di radiazione UV-C nell'intervallo 200-230 nm è limitata.

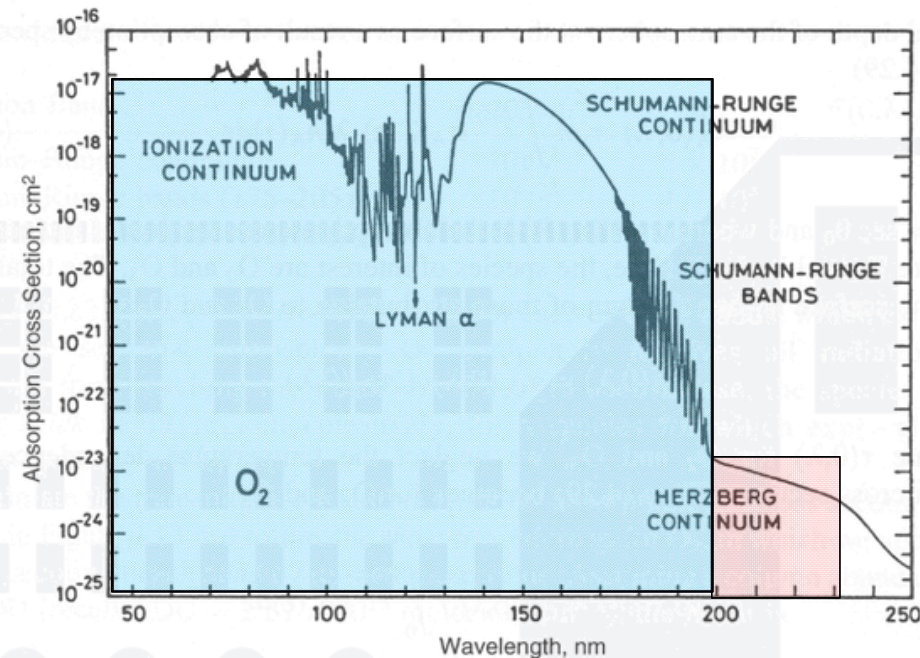
Capacità di assorbimento dei raggi UV da parte di O₂



- L'ossigeno si trova nella *mesosfera* e nella *parte alta della stratosfera*;
- L'ozono si trova nella *parte bassa della stratosfera*;
- L'ossigeno ha alta capacità di assorbimento dell'**UV-lontano /estremo**.

La parte di radiazione **UV-C** nell'intervallo 200-230 nm è assorbita dall'ossigeno.

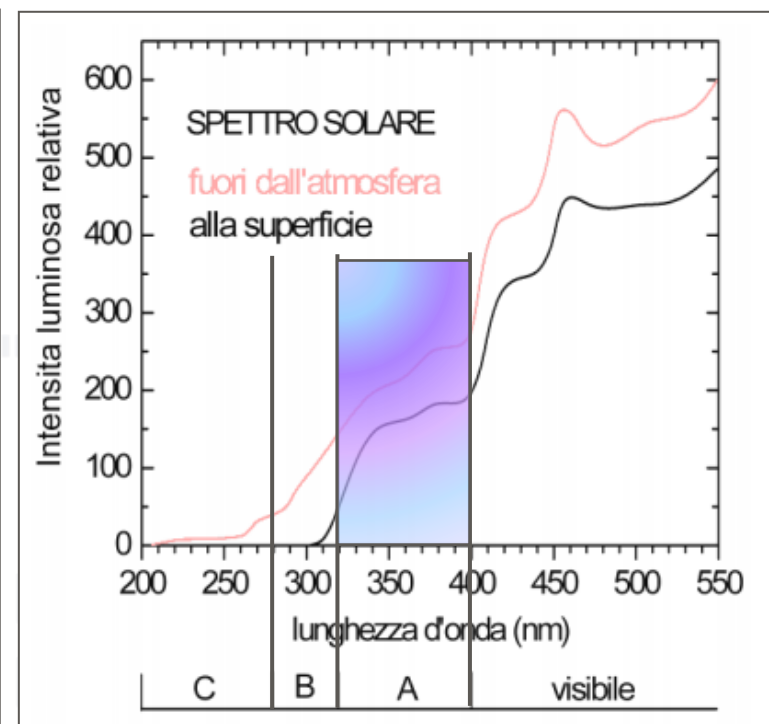
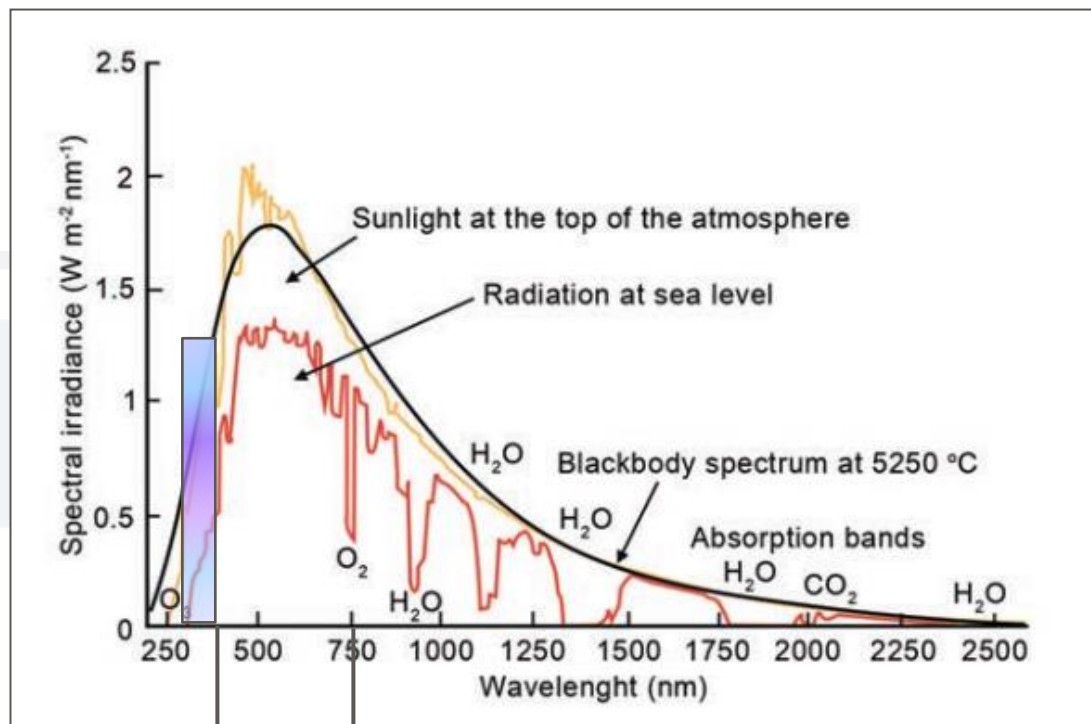
UV Absorption Spectra for Molecular Oxygen



From John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006.

Raggi UV-A

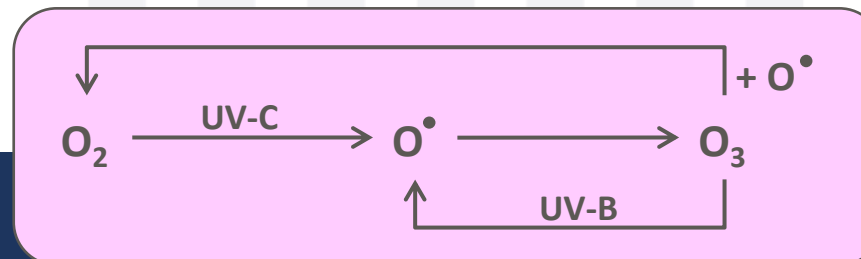
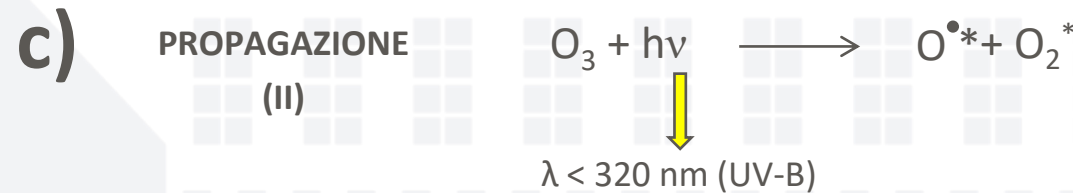
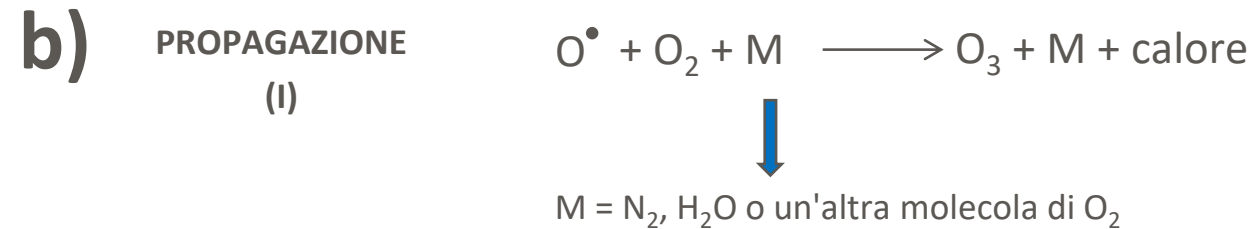
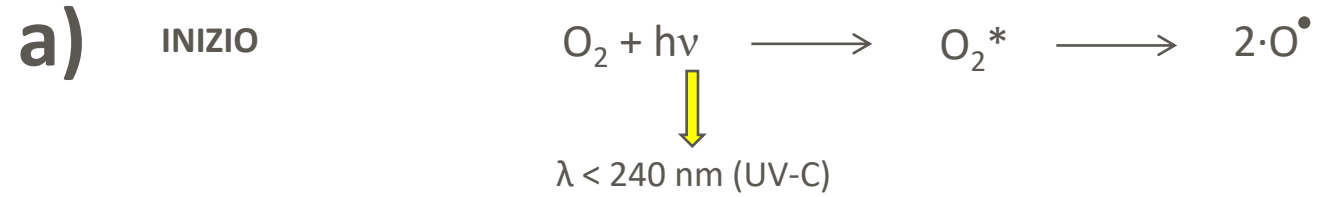
Ultra Violetto (UV)		50 - 200
	UV - C	200 - 280
	UV - B	280 - 320
	UV - A	320 - 400



UV Visibile

Non ci sono in atmosfera componenti che assorbono radiazioni a 320-400 nm, che quindi arrivano alla superficie.

Formazione dell'ozono: meccanismo di Chapman (riassunto)

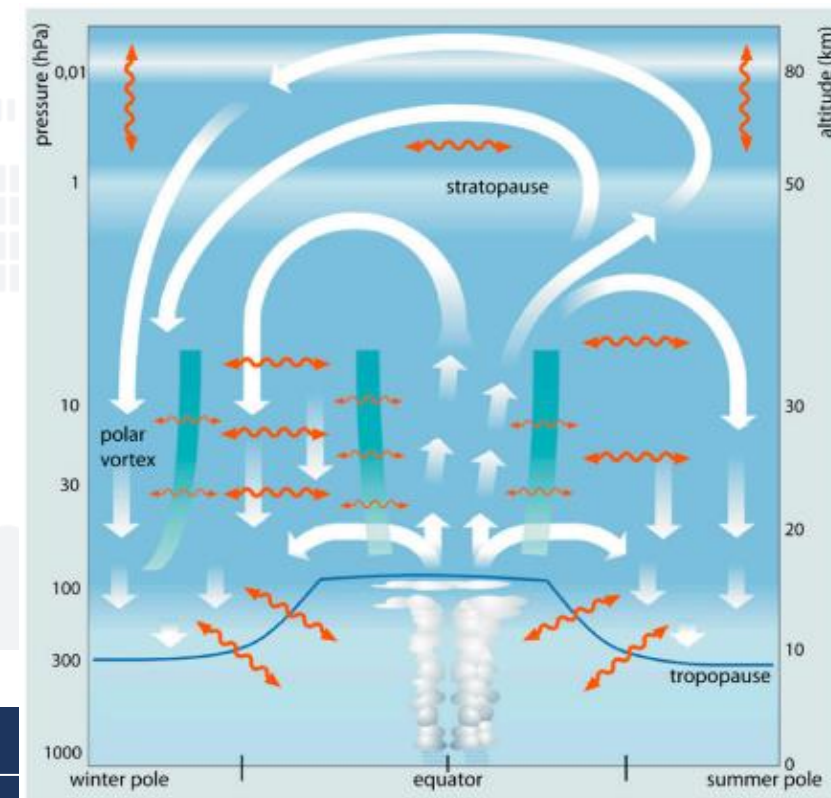


Concentrazione sperimentale dell'ozono

La teoria di Chapman mostra due incongruenze rispetto al riscontro sperimentale:

- la **concentrazione di ozono** misurata è **minore** rispetto a quanto ci si aspetterebbe;
- la **maggiore concentrazione di ozono** si riscontra sopra **le aree polari** (quindi a latitudini con minore intensità di radiazione solare).

E' vero che la produzione di ozono è maggiore sopra le aree tropicali, ma la lenta circolazione delle masse d'aria porta alla distribuzione dell'ozono sopra le aree polari, questa ultima si chiama **Circolazione di Brewer-Dobson**



Concentrazione sperimentale dell'ozono (2)

La teoria di Chapman mostra due incongruenze rispetto al riscontro sperimentale:

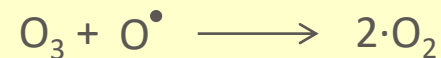
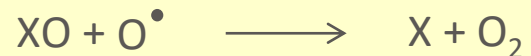
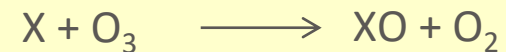
- la **concentrazione di ozono** misurata è **minore** rispetto a quanto ci si aspetterebbe;
- la **maggiore concentrazione di ozono** si riscontra sopra **le aree polari** (quindi a latitudini con minore intensità di radiazione solare).



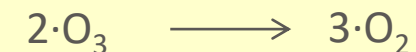
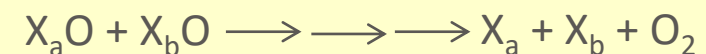
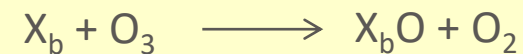
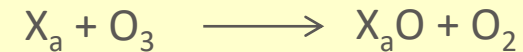
Questa non è l'unica reazione di decomposizione dell'ozono che può avvenire in atmosfera (ma è l'unica contemplata nel ciclo di Chapman)

Sono possibili reazioni di tipo catalitico di decomposizione dell' ozono con due diversi meccanismi:

Meccanismo I



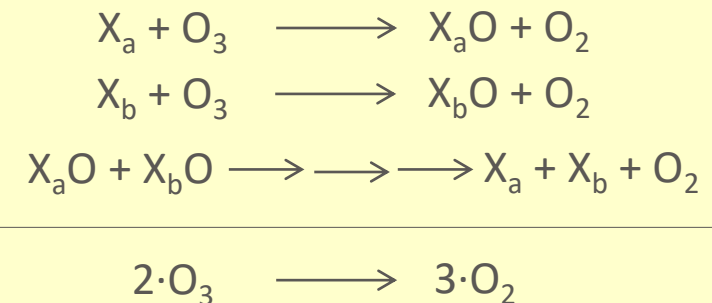
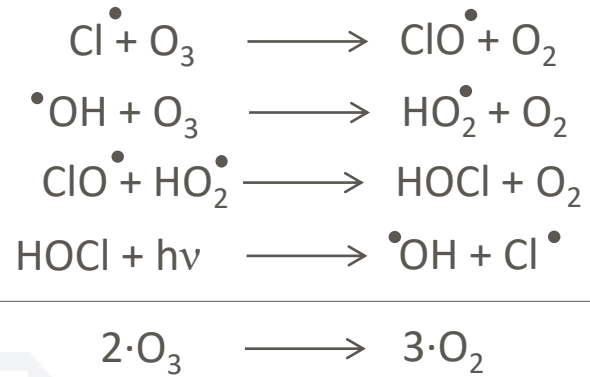
Meccanismo II



X_a e X_b possono essere anche uguali

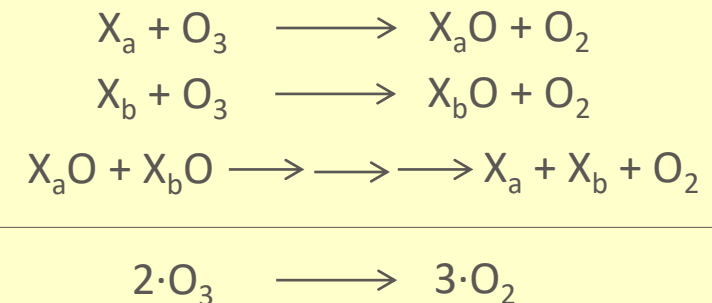
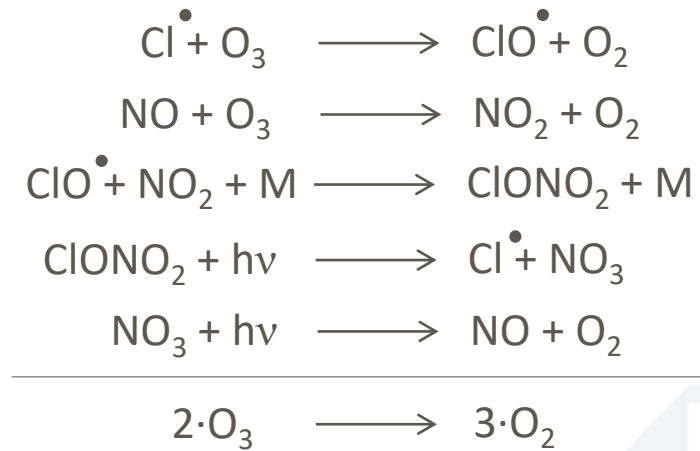
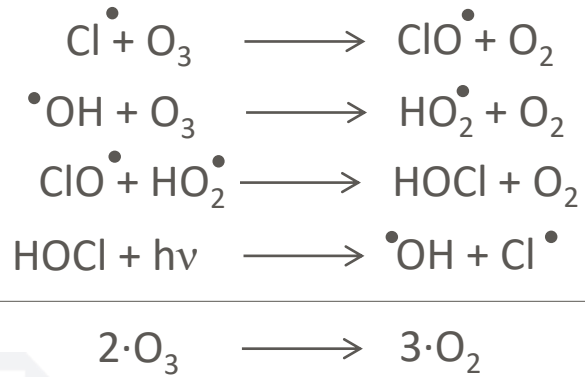
Decomposizione con Meccanismo II

Il meccanismo II può coinvolgere diverse specie radicaliche oltre a Cl, ad esempio OH e NO:



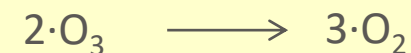
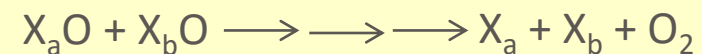
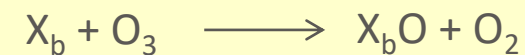
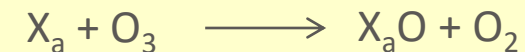
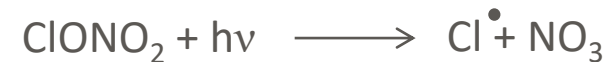
Decomposizione con Meccanismo II

Il meccanismo II può coinvolgere diverse specie radicaliche oltre a Cl, ad esempio OH e NO:



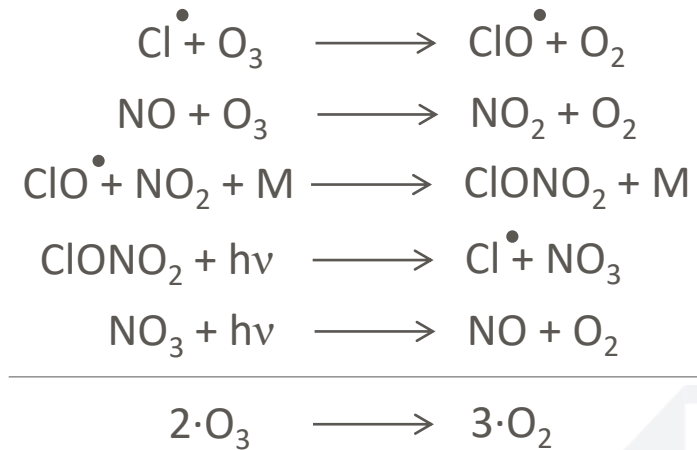
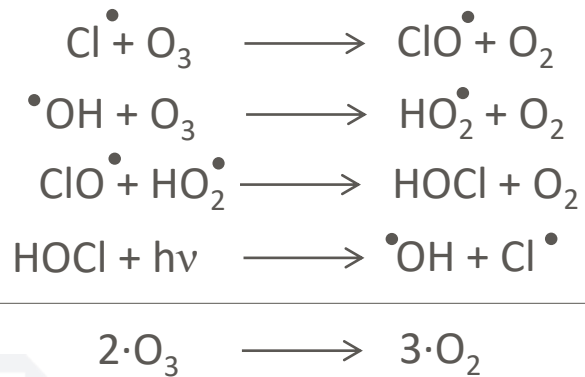
Decomposizione con Meccanismo II

Il meccanismo II può coinvolgere diverse specie radicaliche oltre a Cl, ad esempio OH e NO:

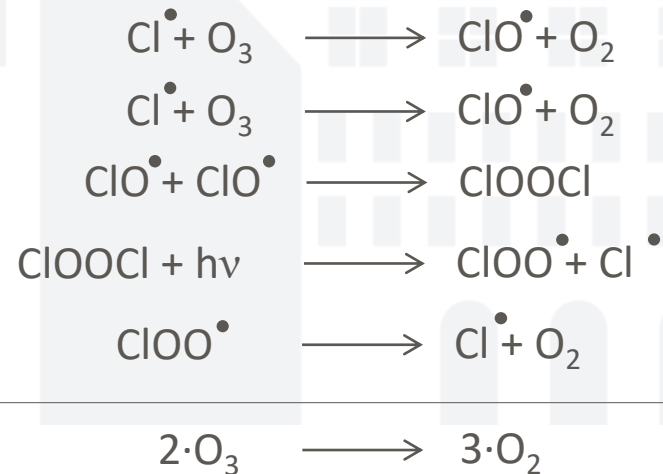


Decomposizione con Meccanismo II

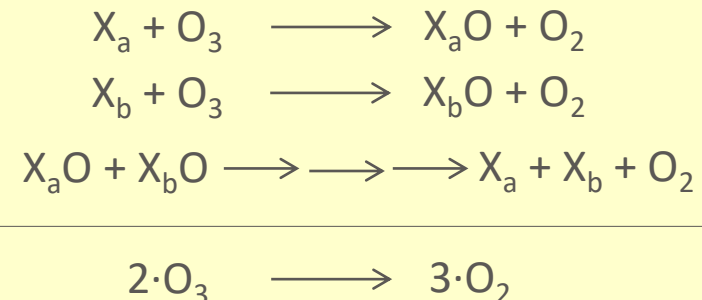
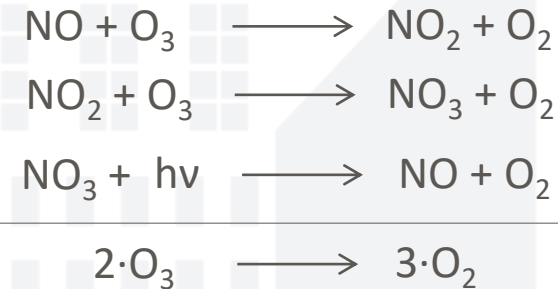
Il meccanismo II può coinvolgere diverse specie radicaliche oltre a Cl, ad esempio OH e NO:



Il meccanismo II può anche coinvolgere solo atomi della stessa specie:

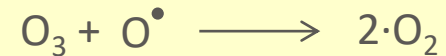
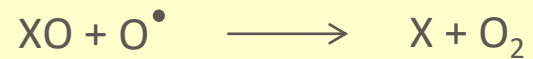
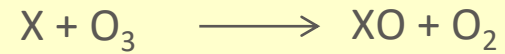


con $X_a = X_b = \text{Cl}^\bullet$



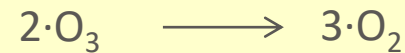
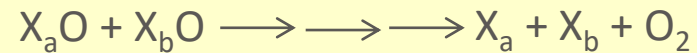
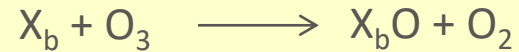
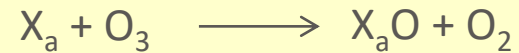
Decomposizione dell'ozono: riassunto

Meccanismo I



Avviene prevalentemente nella parte centrale e superiore della stratosfera dove la concentrazione di ozono è bassa.

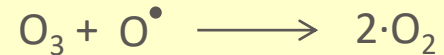
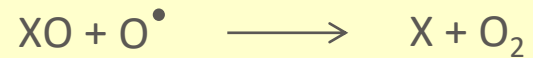
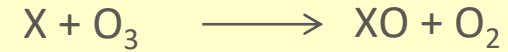
Meccanismo II



Avviene prevalentemente nella parte inferiore della stratosfera dove la concentrazione di ozono è alta.

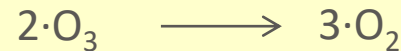
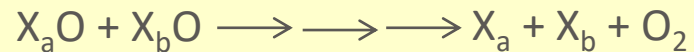
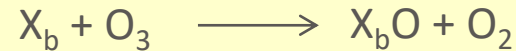
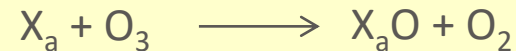
Decomposizione dell'ozono: riassunto

Meccanismo I



Avviene prevalentemente nella parte centrale e superiore della stratosfera dove la concentrazione di ozono è bassa.

Meccanismo II



Avviene prevalentemente nella parte inferiore della stratosfera dove la concentrazione di ozono è alta.

La concentrazione di ozono nella stratosfera è il risultato del bilancio fra reazioni di formazione e distruzione. Se non intervengono altri fattori, la **quantità di ozono** raggiunge quindi un così detto **stato stazionario** soggetto a **normali oscillazioni stagionali** poiché regolato dalla quantità di luce e ossigeno presenti.

Polar stratospheric clouds (PSC)



Le nuvole stratosferiche polari si formano ad elevate altitudini e la loro formazione avviene in particolari condizioni climatiche quando la temperatura della parte inferiore della stratosfera scende a valori di circa -80°C .

Queste particolari condizioni si verificano durante i mesi invernali al Polo Sud e anche, con entità minore, durante i mesi invernali al Polo Nord.

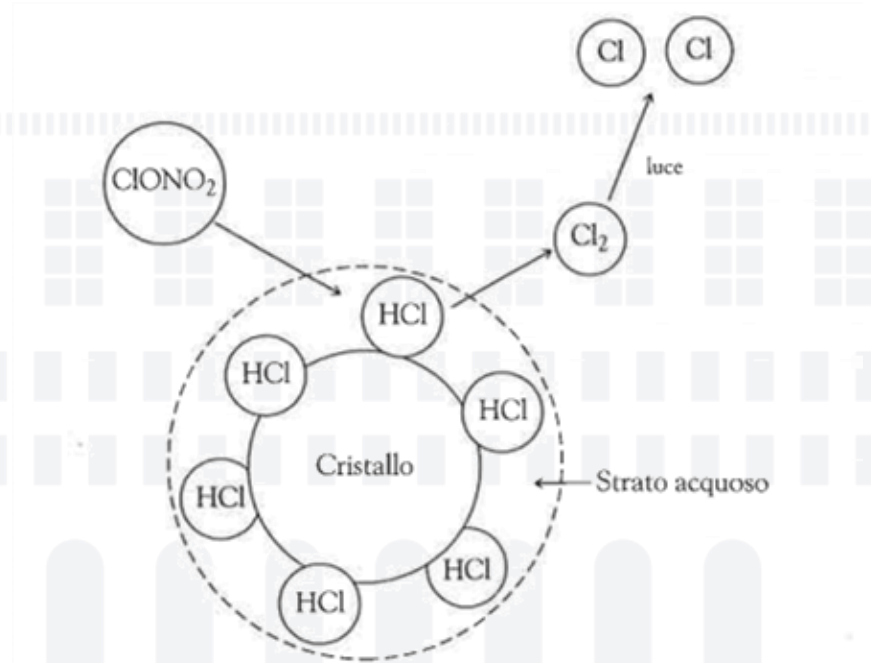
Polar stratospheric clouds (Kiruna, Sweden).

Polar stratospheric clouds (PSC) (2)

Le PSC sono formate da particelle prodotte dalla condensazione di acqua ed altri gas presenti nella stratosfera che reagiscono e condensano a formare principalmente H_2SO_4 e HNO_3 , questi acidi si trovano inglobati nel cristallo sotto forma di goccioline.

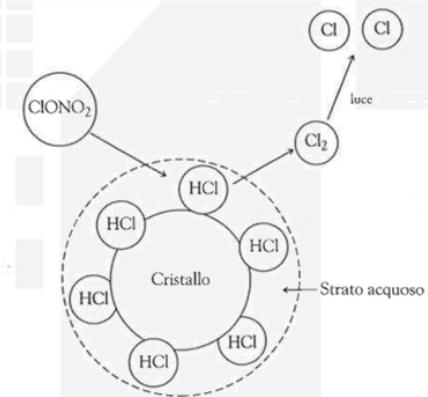
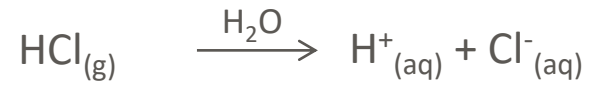
Nel sottile strato acquoso alla superficie di queste particelle avvengono reazioni in grado di liberare forme attive del cloro.

Le forme inattive del cloro (rispetto alla decomposizione dell'ozono) presenti nella stratosfera sono HCl e ClONO_2 .



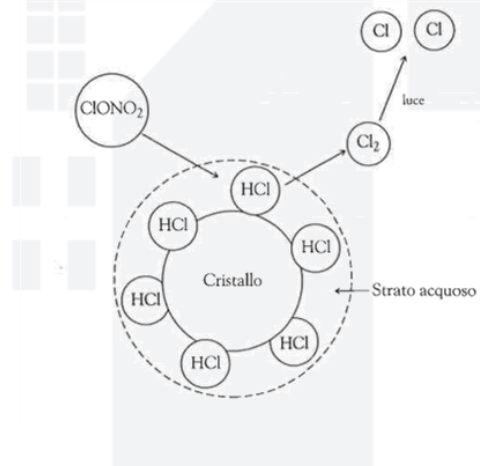
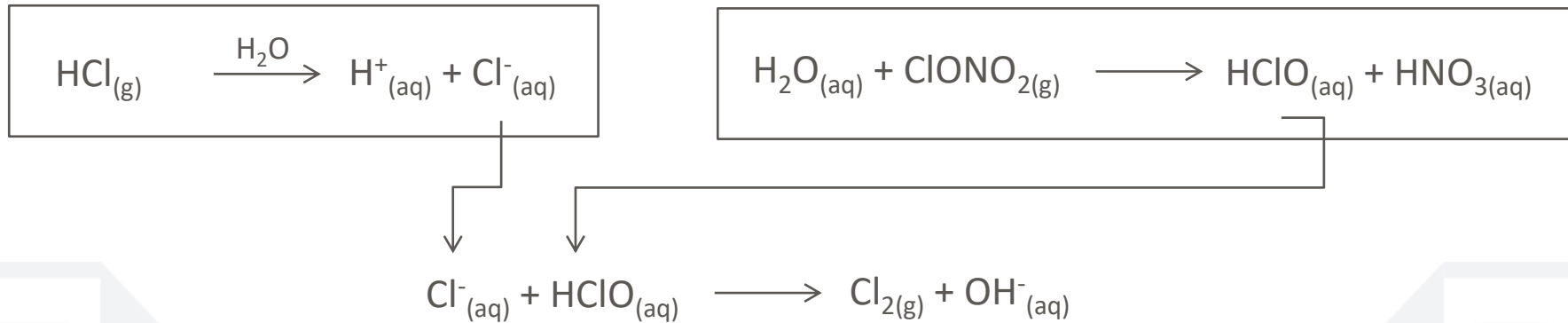
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC

Attivazione del cloro sulla superficie delle particelle:



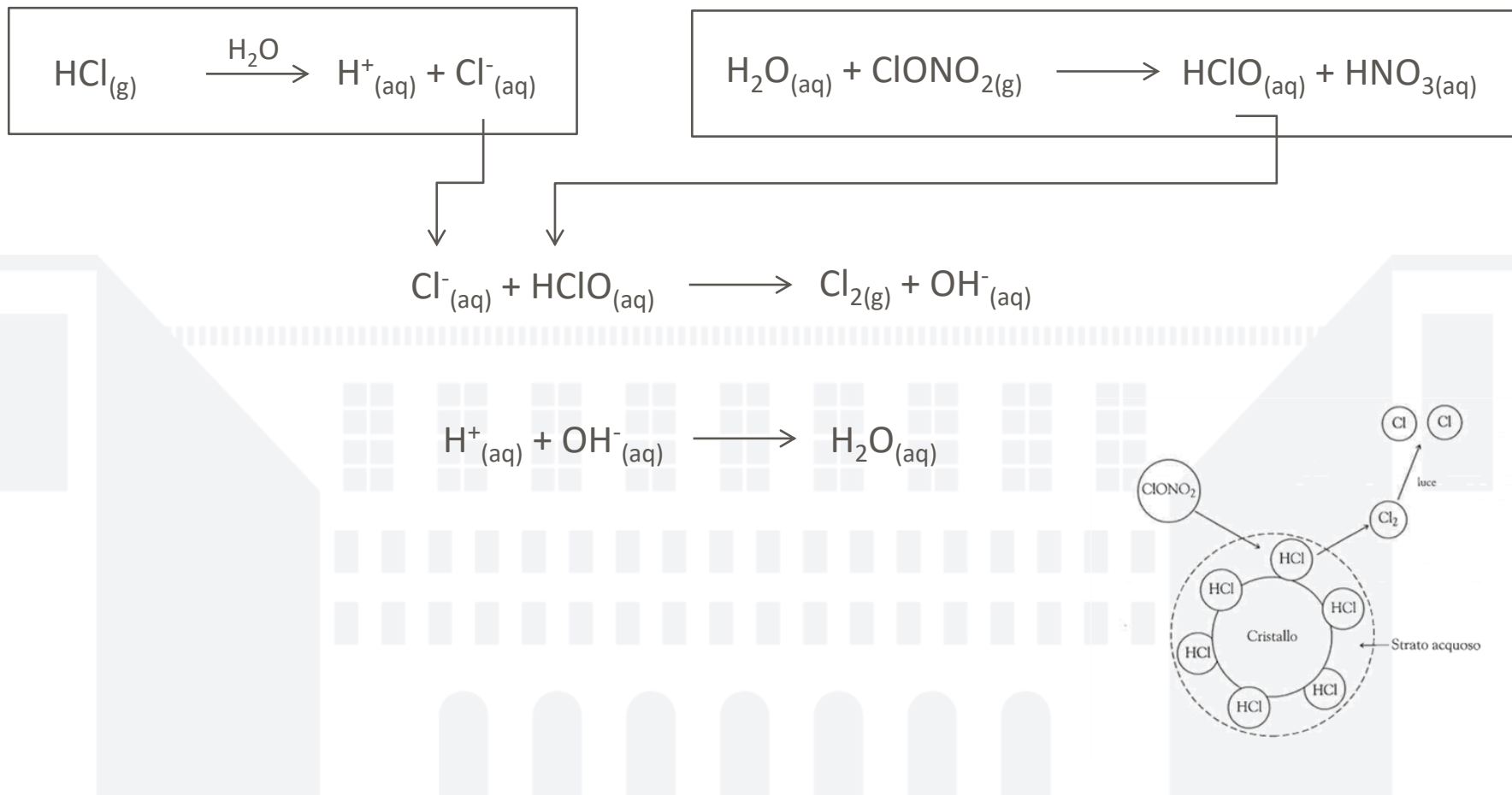
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC

Attivazione del cloro sulla superficie delle particelle:



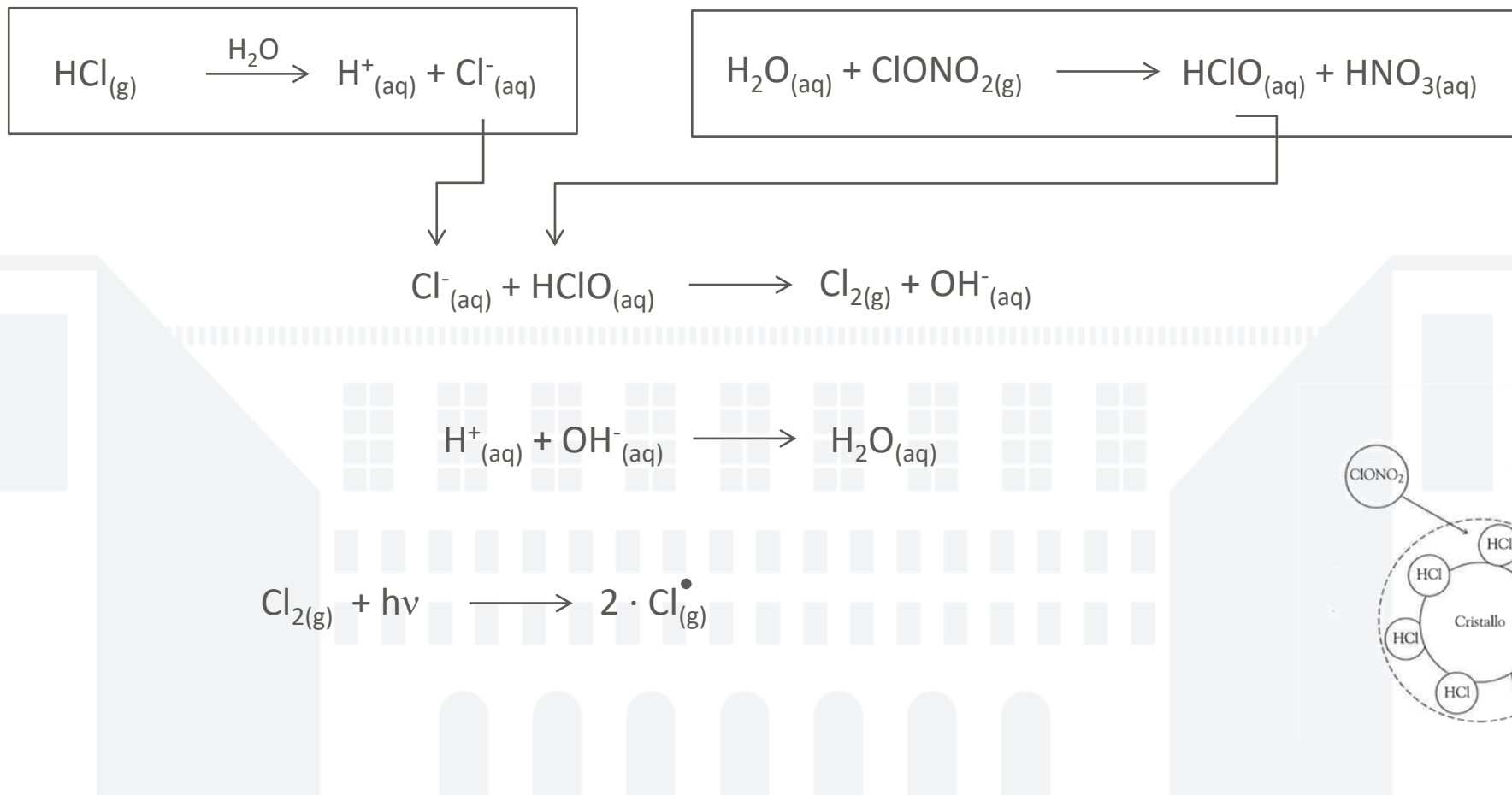
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC

Attivazione del cloro sulla superficie delle particelle:



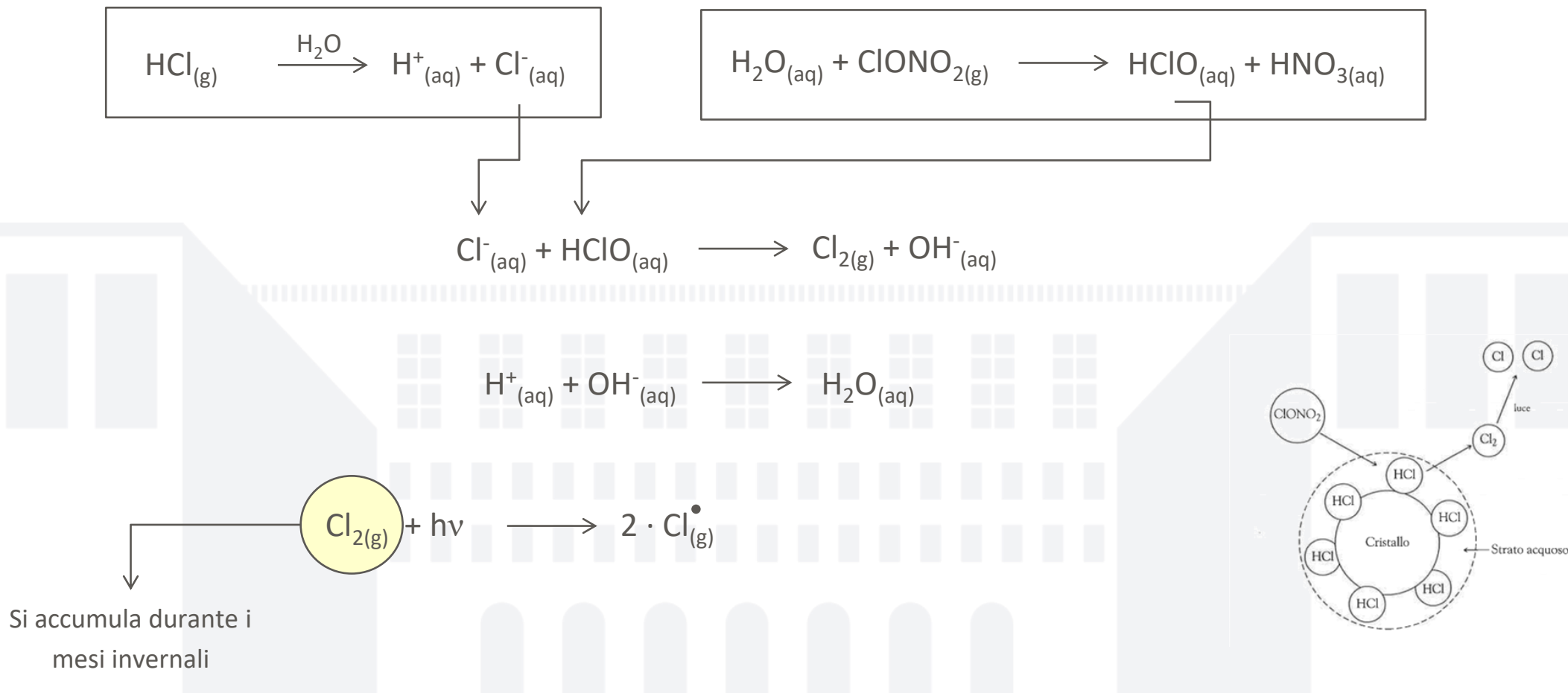
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC

Attivazione del cloro sulla superficie delle particelle:



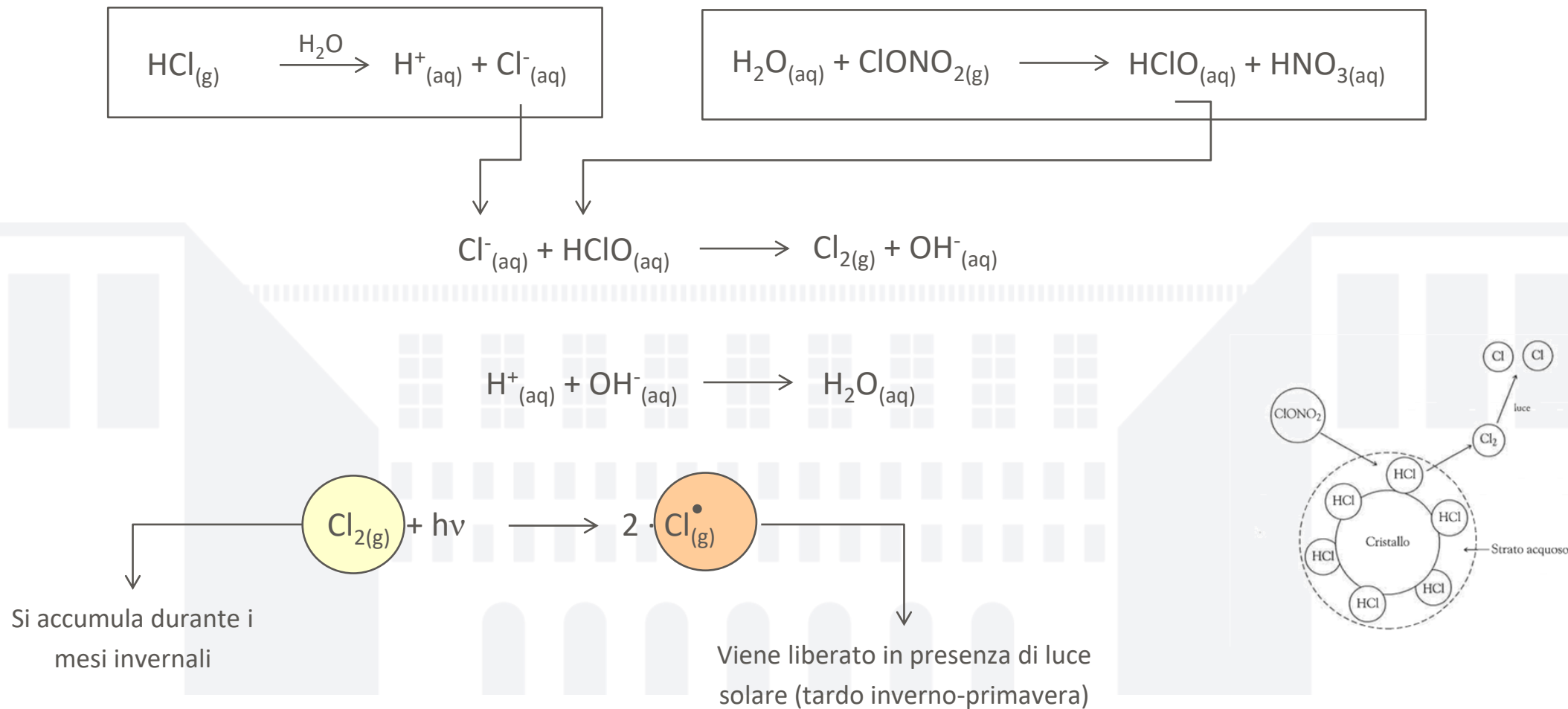
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC

Attivazione del cloro sulla superficie delle particelle:

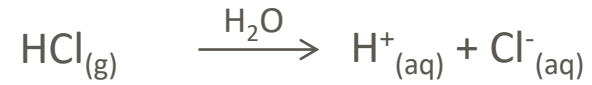


Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC

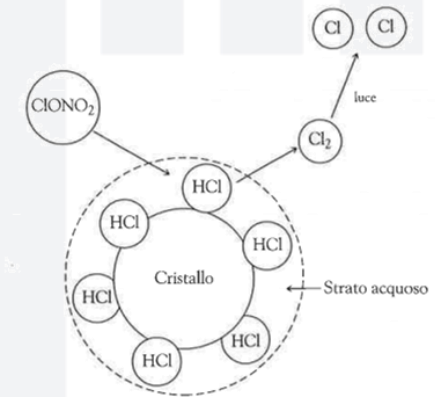
Attivazione del cloro sulla superficie delle particelle:



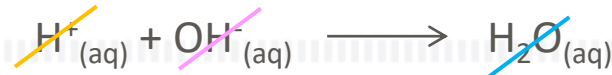
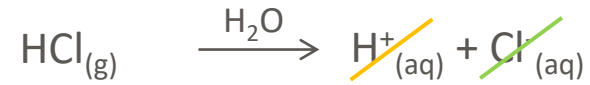
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC (2)



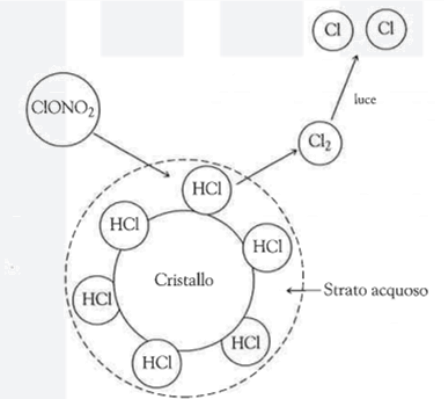
N.B.: HCl e ClONO₂ sono scarsamente reattivi allo stato gassoso, reagiscono quando sono concentrati in fase acquosa sulla superficie delle PSC



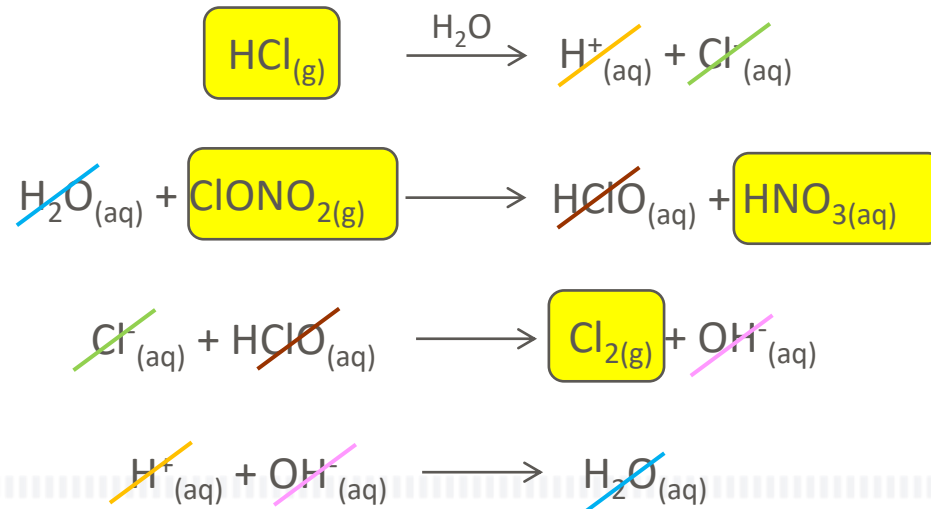
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC (2)



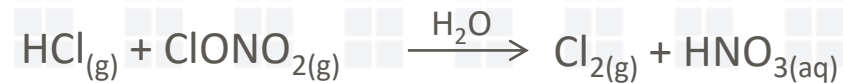
N.B.: HCl e ClONO₂ sono scarsamente reattivi allo stato gassoso, reagiscono quando sono concentrati in fase acquosa sulla superficie delle PSC



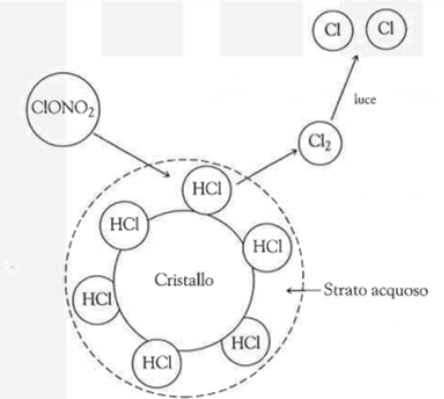
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC (2)



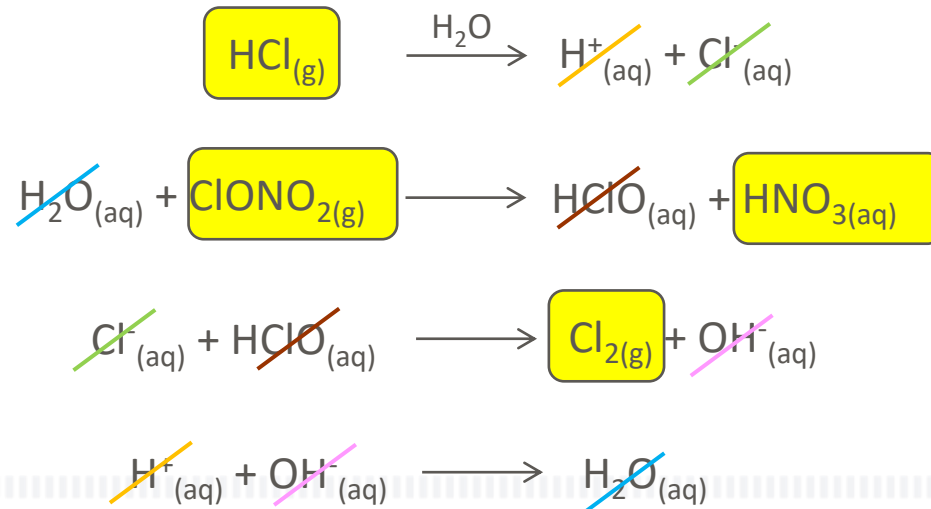
Reazione
netta:



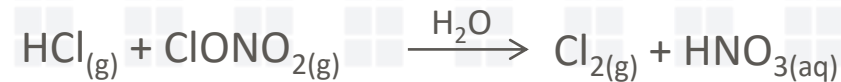
N.B.: HCl e ClONO₂ sono scarsamente reattivi allo stato gassoso, reagiscono quando sono concentrati in fase acquosa sulla superficie delle PSC



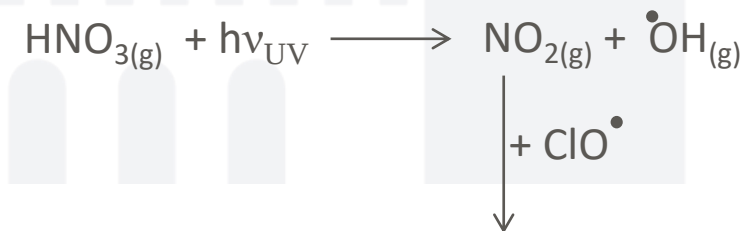
Reazioni di liberazione di Cl attivo dalle PSC (2)



Reazione
netta:



Quando le temperature si alzano le particelle ghiacciate delle PSC iniziano a sciogliersi liberando le goccioline di HNO_3 che era stato inglobato:

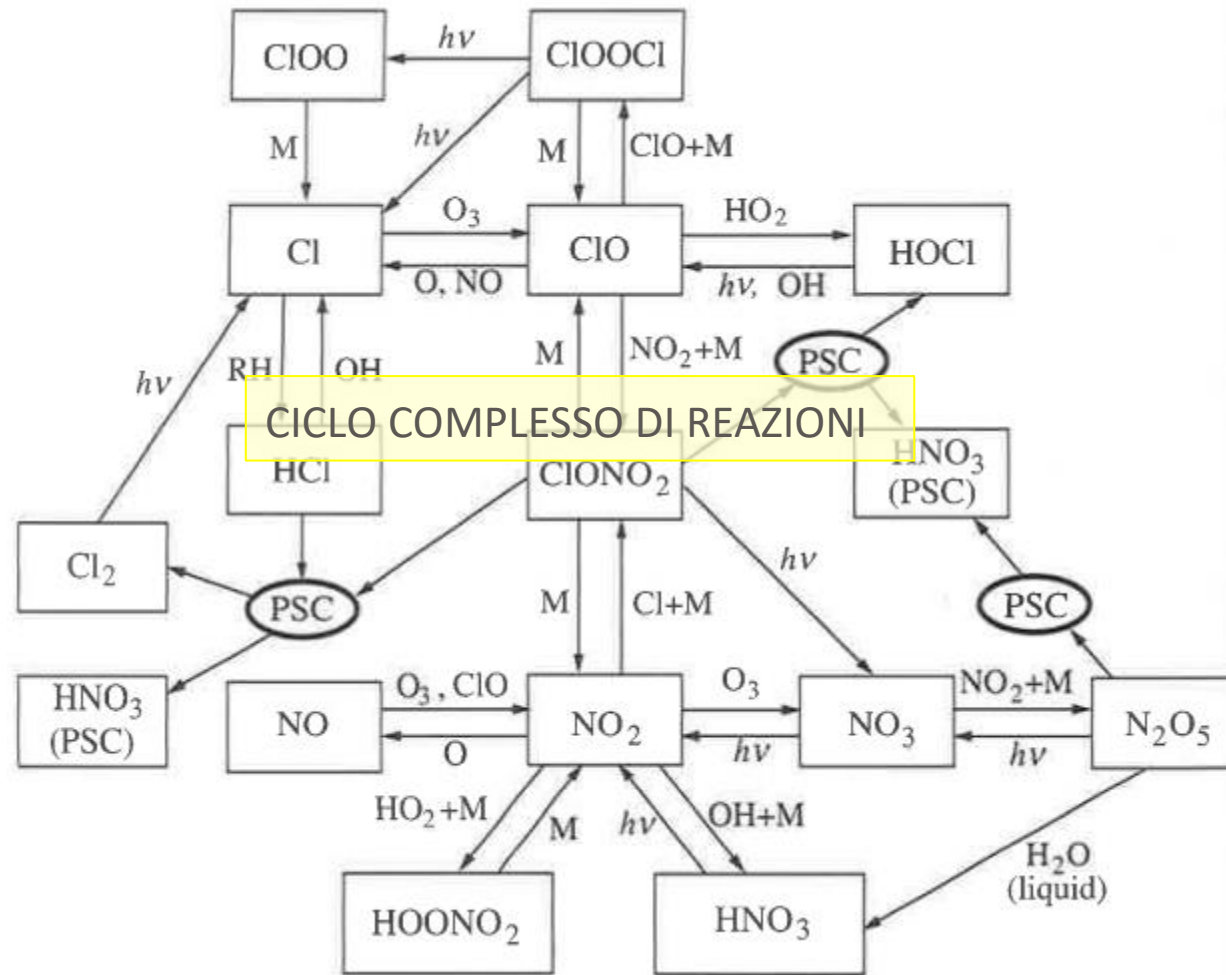


ClONO_2
(Forma inattiva di cloro)

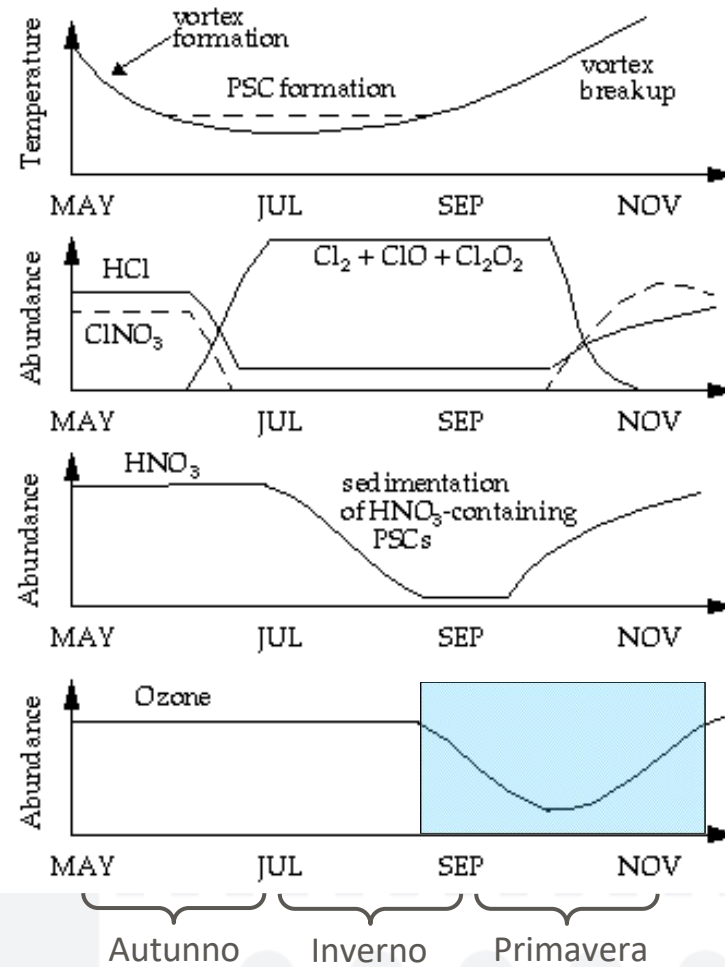


UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE

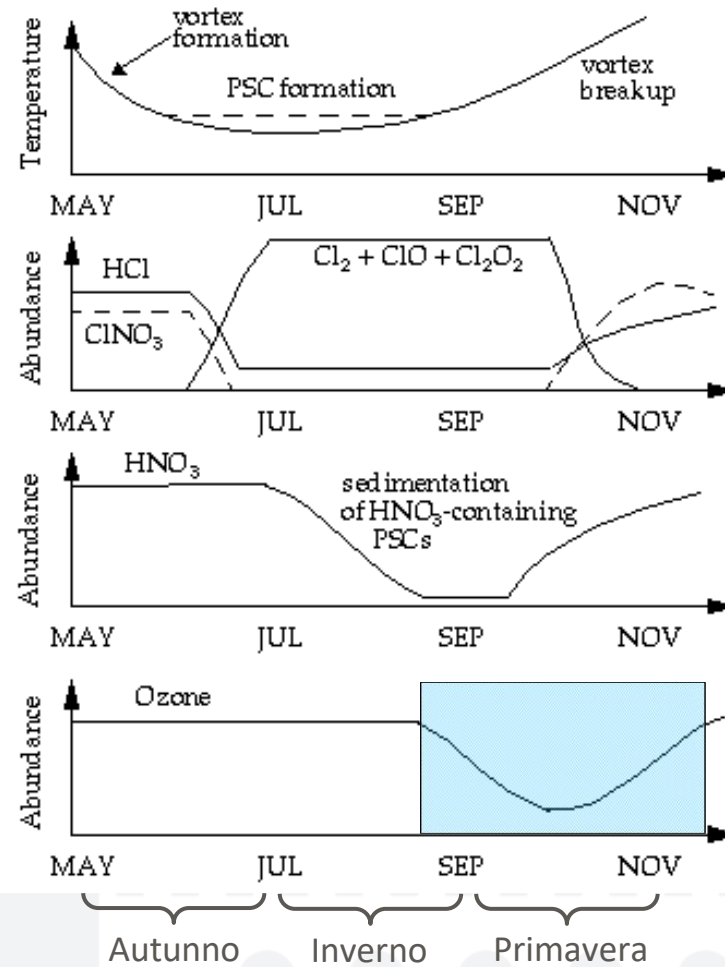
Schema dei cicli catalitici del Cl che portano alla distruzione dell'O₃



Oscillazione stagionale della quantità di ozono al polo Sud



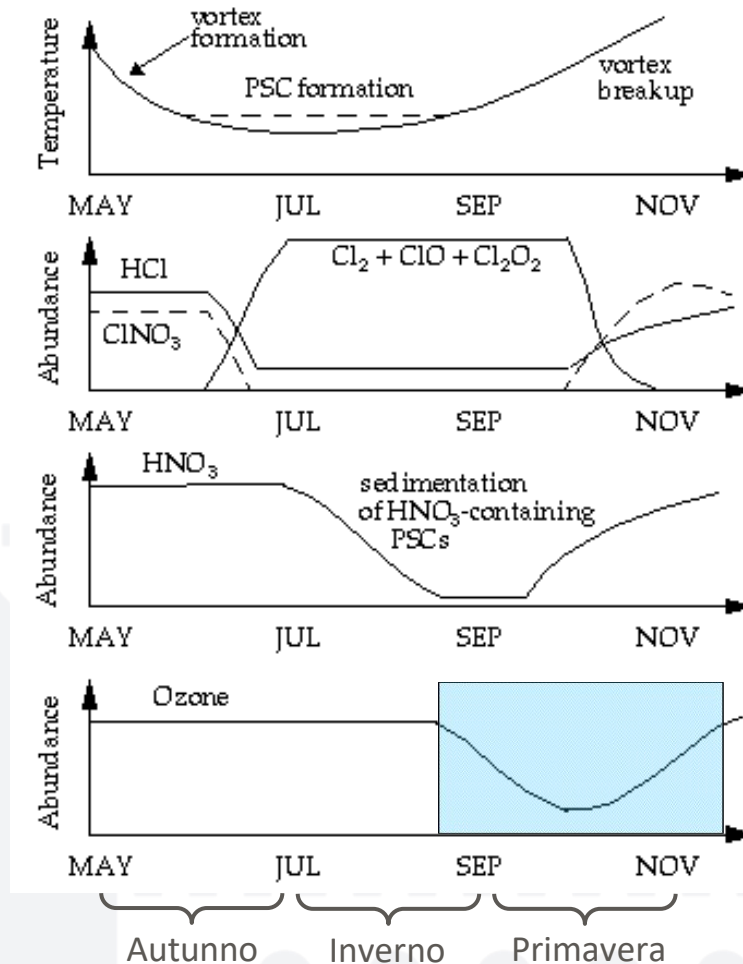
Oscillazione stagionale della quantità di ozono al polo Sud



Durante la primavera inoltrata riprende l'attività del Ciclo di Chapman che produce ozono.

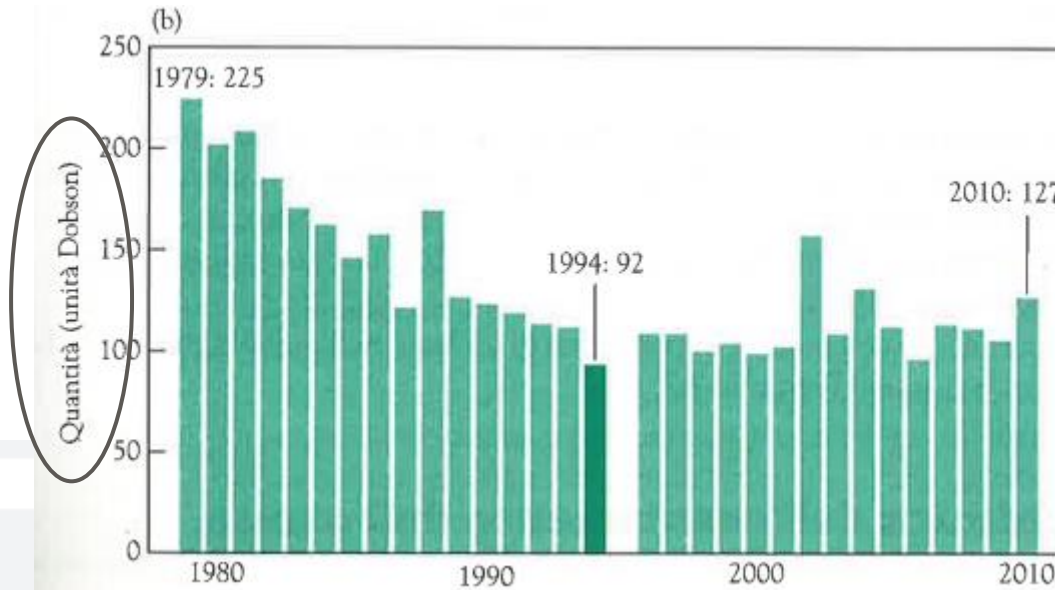
Oscillazione stagionale della quantità di ozono al polo Sud

L'oscillazione avviene anche sopra la polo Nord, ma è meno accentuata perché la temperatura di -80°C si mantiene per un tempo minore rispetto al polo Sud, quindi le PSC si formano ma hanno una durata minore nel tempo e ciò porta alla liberazione di una quantità minore di cloro attivo (anche se in anni recenti gli inverni artici sono stati più freddi della media con conseguente permanenza maggiore delle PSC).

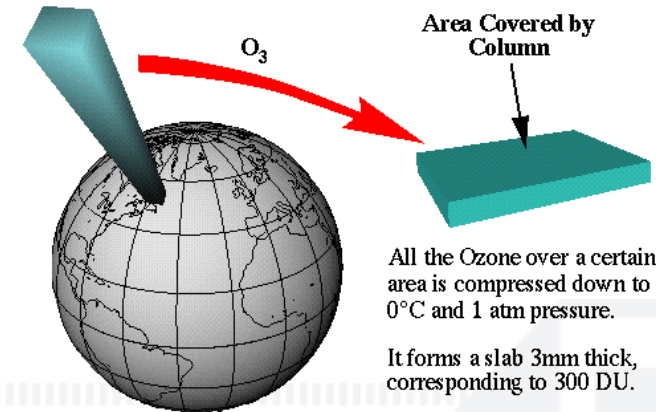


Durante la primavera inoltrata riprende l'attività del Ciclo di Chapman che produce ozono.

Il buco nell'ozono

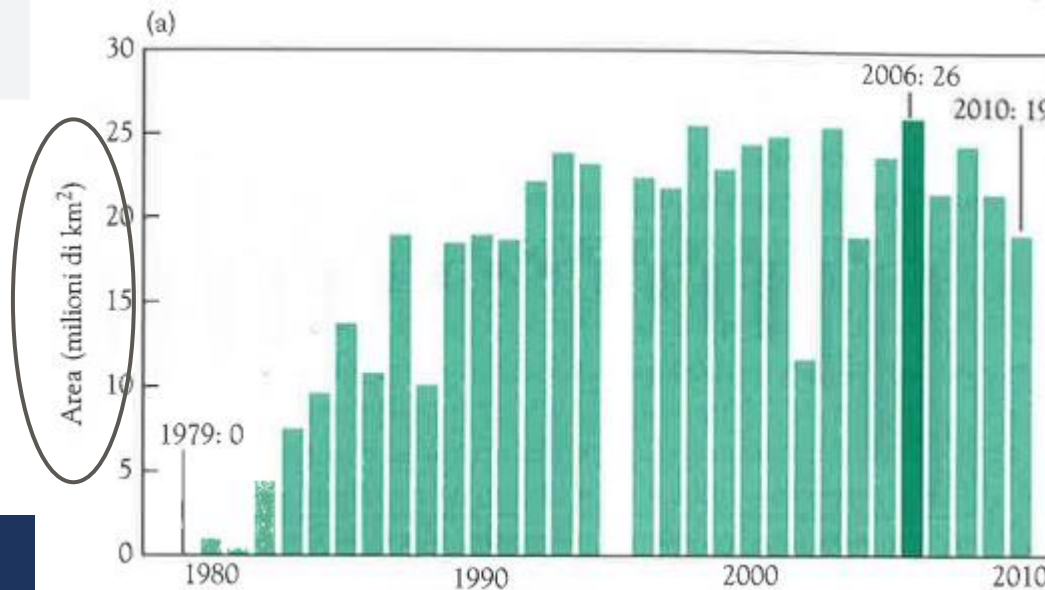
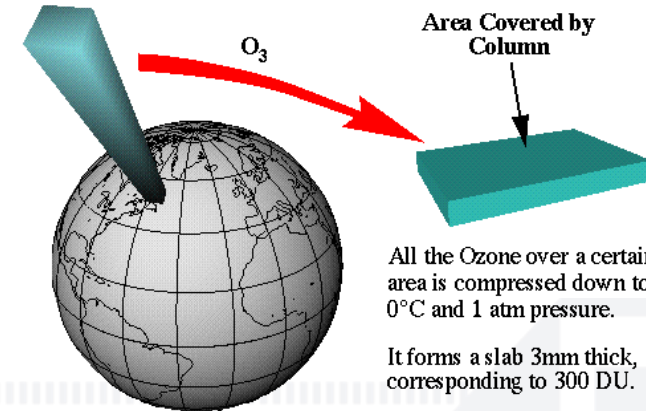
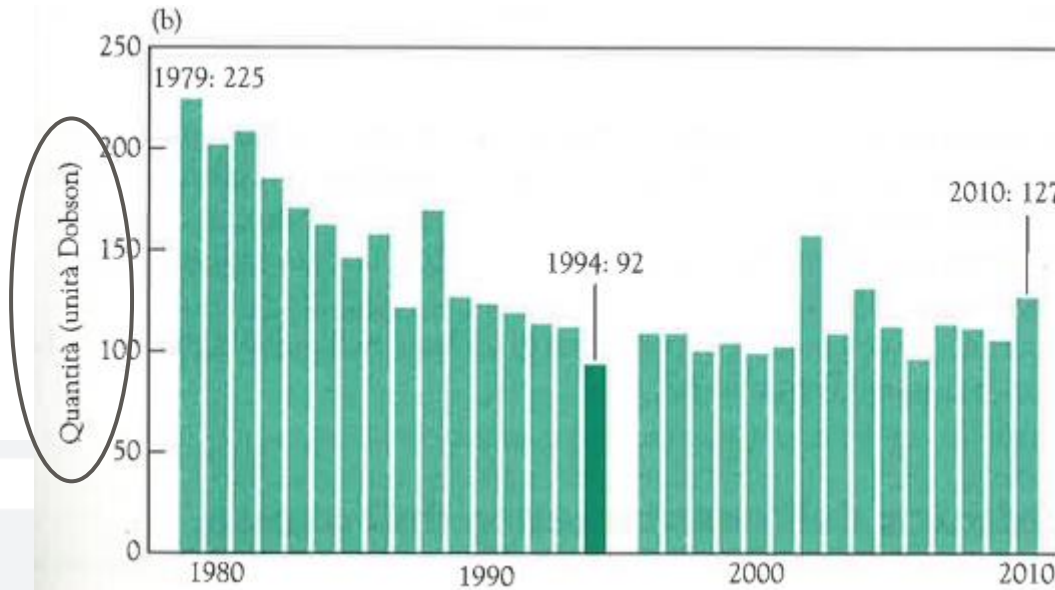


L'evoluzione storica del buco nell'ozono sopra l'Antartide (quantità minime di ozono in quota).



Il buco nell'ozono

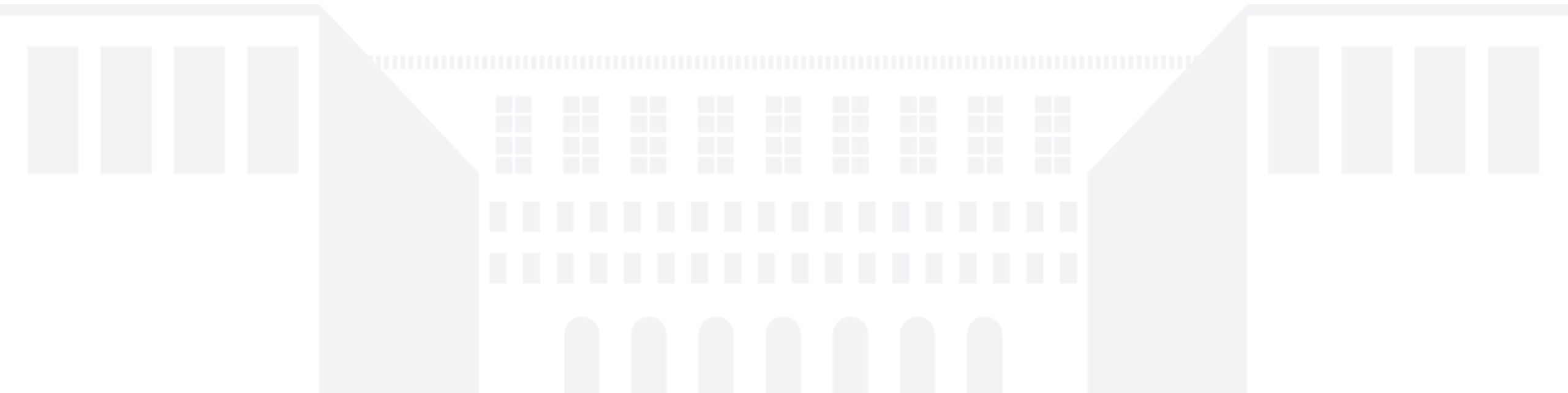
L'evoluzione storica del buco nell'ozono sopra l'Antartide (quantità minime di ozono in quota).



L'evoluzione storica del buco nell'ozono sopra l'Antartide (area).

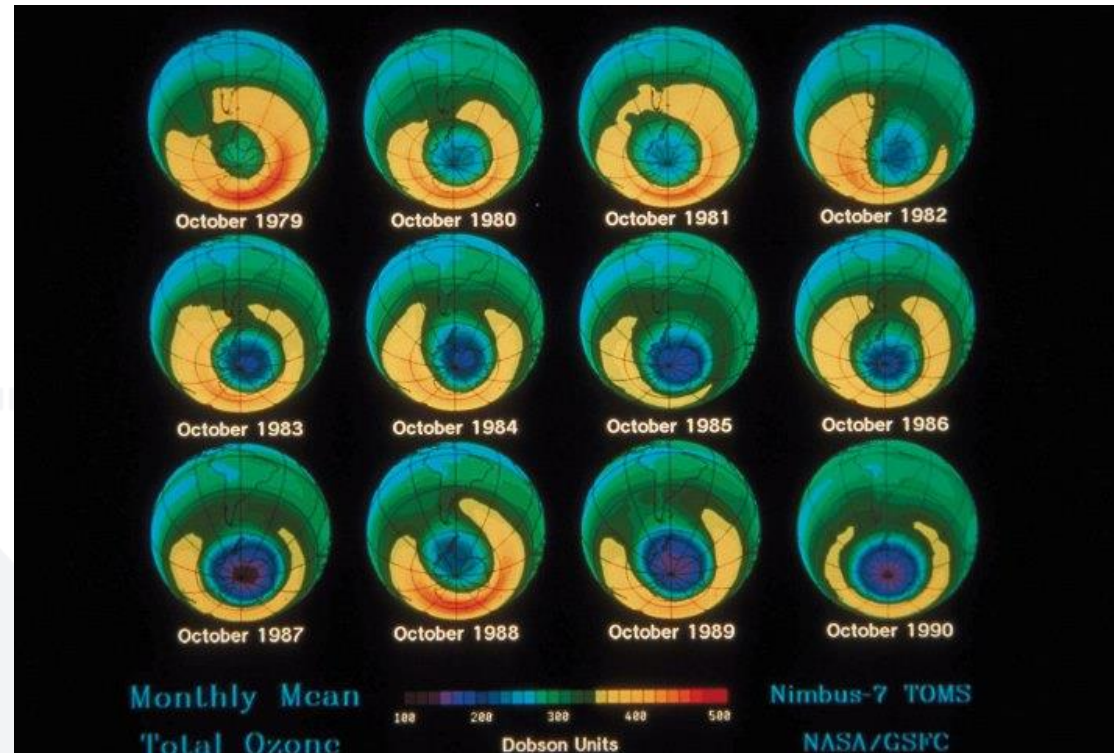
Il buco nell'ozono (2)

Mediamente la quantità di ozono sopra le latitudini temperate è circa di 350 DU (Dobson unit), sopra l'equatore è di circa 250 DU e sopra i poli di circa 350 DU, ad eccezione dei periodi in cui si forma il buco nell'ozono.



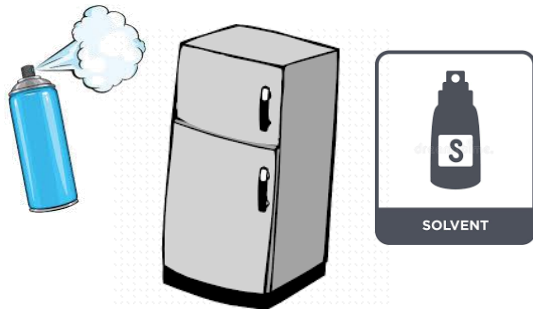
Il buco nell'ozono (2)

Mediamente la quantità di ozono sopra le latitudini temperate è circa di 350 DU (Dobson unit), sopra l'equatore è di circa 250 DU e sopra i poli di circa 350 DU, ad eccezione dei periodi in cui si forma il buco nell'ozono.



A partire dalla metà degli anni '70 è stata notata una progressiva e consistente diminuzione della quantità stratosferica di ozono misurata ogni mese di ottobre sopra l'Antartide. La causa della formazione del "buco" dell'ozono è stata individuata nell'immissione in atmosfera di massicce quantità di composti di origine antropogenica, i clorofluorocarburi (CFC).

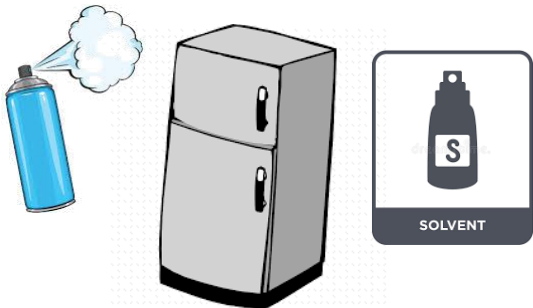
Chimica dei clorofluorocarburi (CFC) e buco nell'ozono



Proprietà dei CFC:

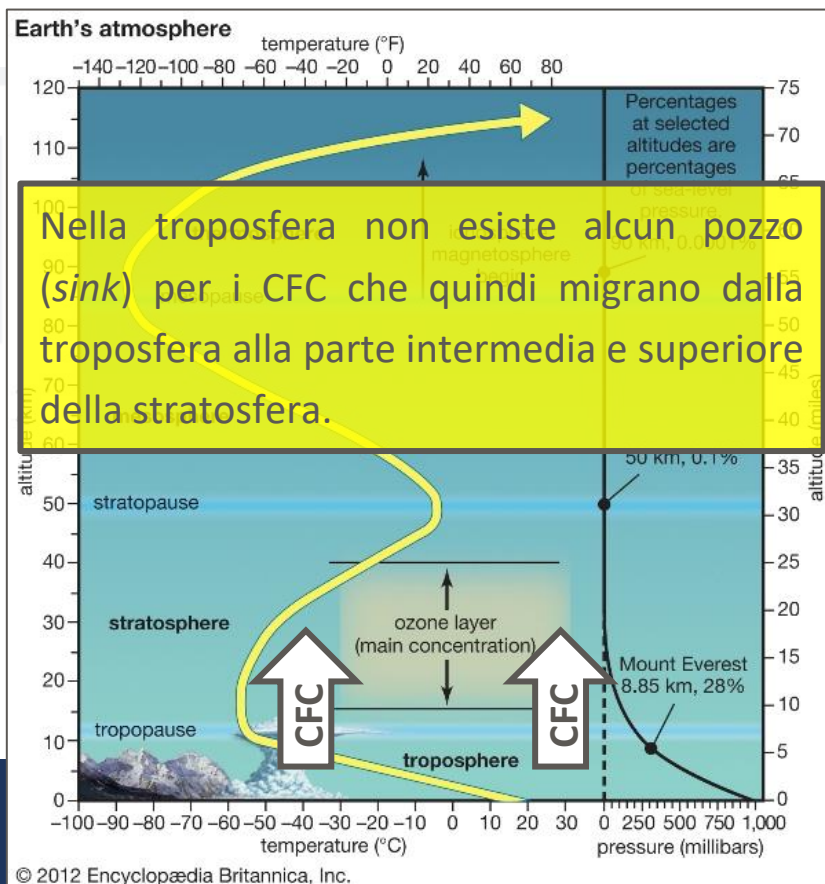
- non infiammabili;
- scarsamente tossici;
- chimicamente inerti (tranne che in particolari condizioni).

Chimica dei clorofluorocarburi (CFC) e buco nell'ozono



Proprietà dei CFC:

- non infiammabili;
- scarsamente tossici;
- chimicamente inerti (tranne che in particolari condizioni).



- non infiammabili;
- scarsamente tossici;
- chimicamente inerti (tranne che in particolari condizioni).

Earth's atmosphere

temperature (°F)

120
110
100
90
80
70
60

Percentages at selected altitudes are percentages

75
70
65
60
55
50
45
40

altitude (miles)

100
90
80
70
60
50
40
30
25
20
15
10
5
0

altitude (miles)

50 km, 0.1%
Mount Everest 8.85 km, 28%

stratopause
stratosphere
tropopause
troposphere

ozone layer (main concentration)

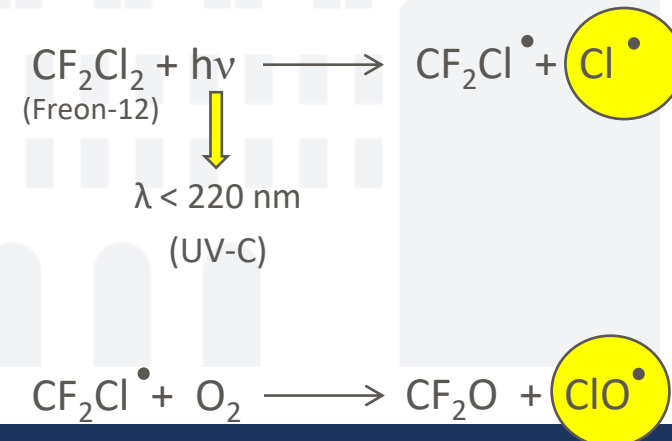
CFC

CFC

temperature (°C)

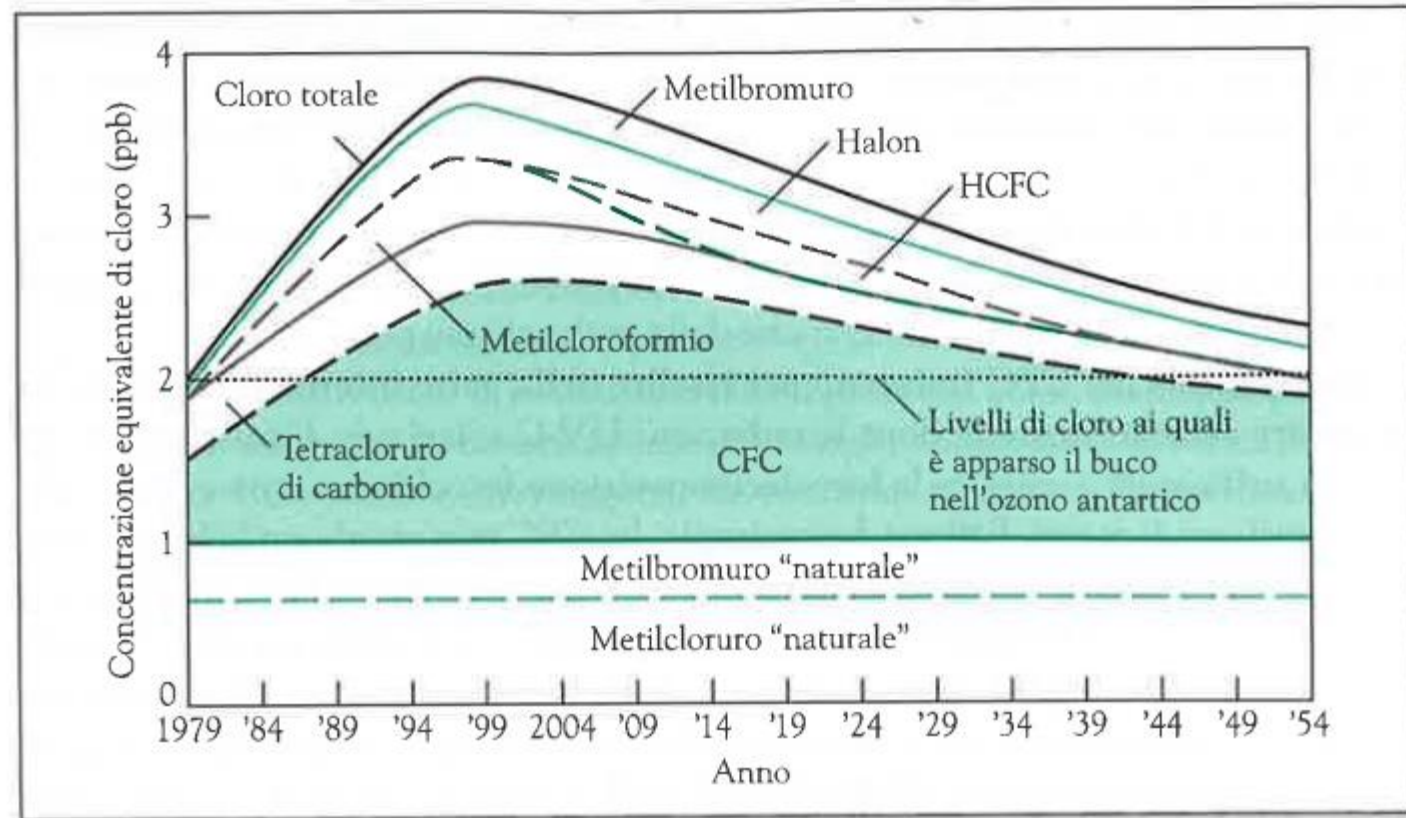
pressure (millibars)

© 2012 Encyclopædia Britannica, Inc.



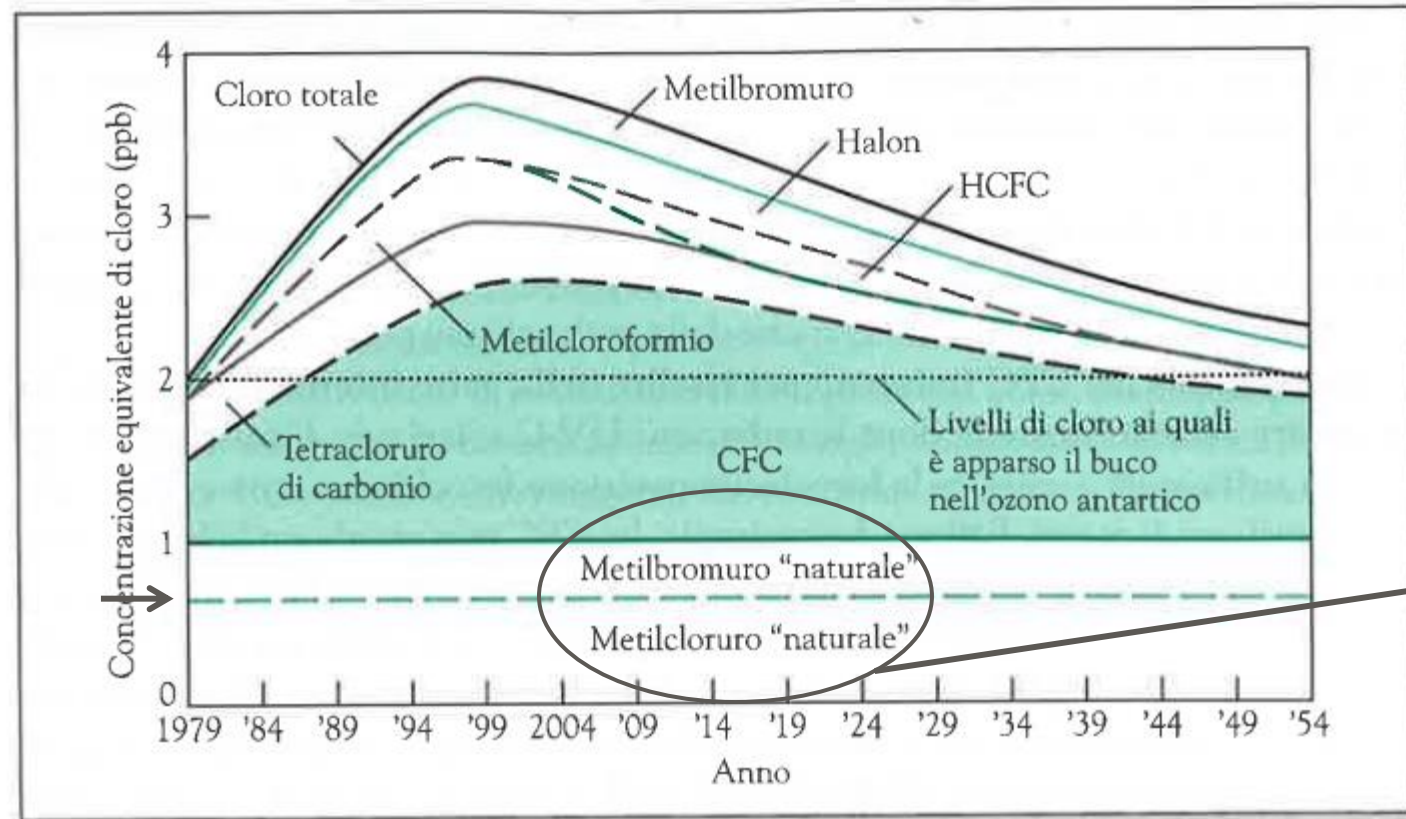
Chimica dei clorofluorocarburi (CFC) e buco nell'ozono (2)

Il tempo di vita dei CFC nella stratosfera è molto lungo (decine o centinaia di anni), durante il quale continuano la loro attività di decomposizione dell'ozono.



Chimica dei clorofluorocarburi (CFC) e buco nell'ozono (2)

Il tempo di vita dei CFC nella stratosfera è molto lungo (decine o centinaia di anni), durante il quale continuano la loro attività di decomposizione dell'ozono.

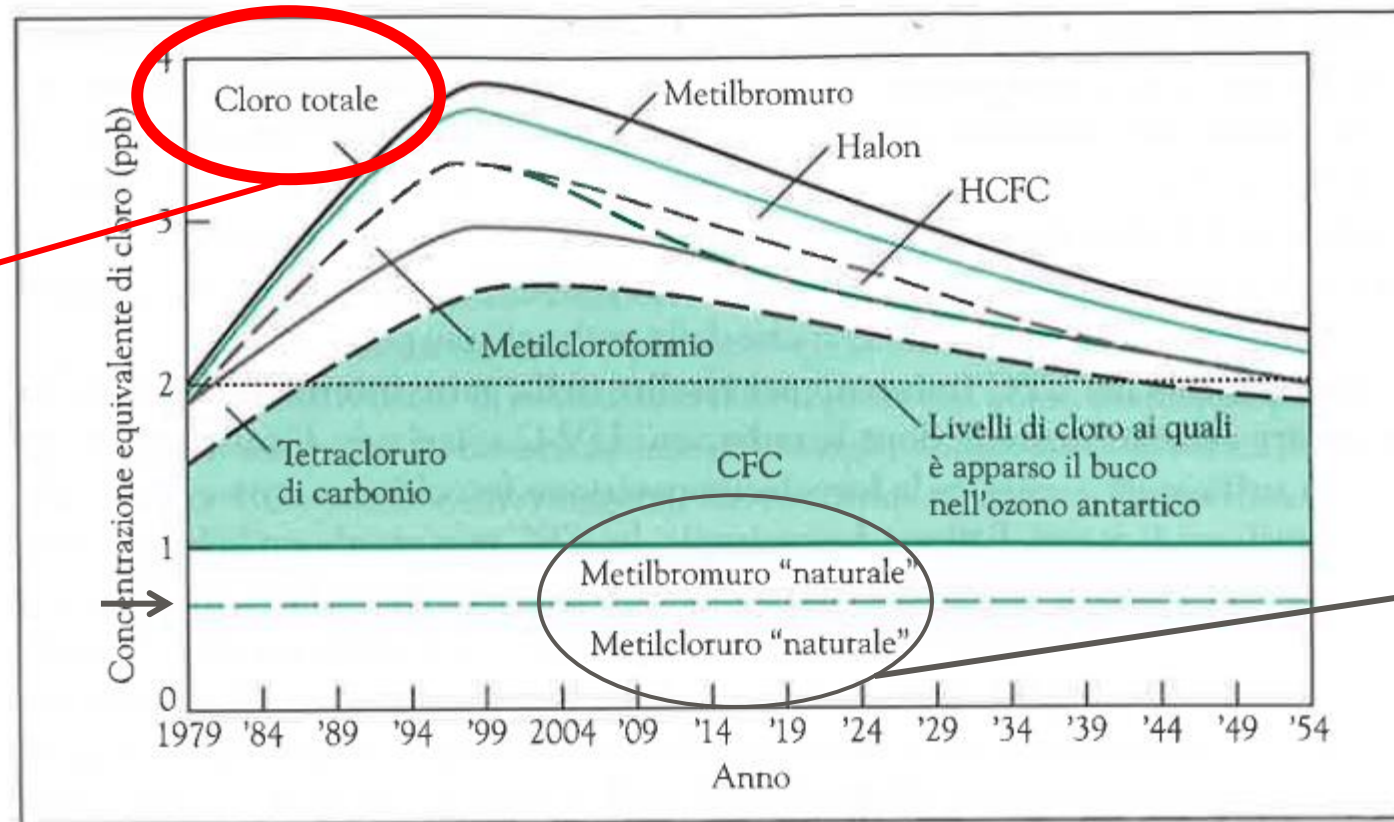


Contributo naturale (oceani) alle forme di cloro e bromo attive nella decomposizione dell'ozono

Chimica dei clorofluorocarburi (CFC) e buco nell'ozono (2)

Il tempo di vita dei CFC nella stratosfera è molto lungo (decine o centinaia di anni), durante il quale continuano la loro attività di decomposizione dell'ozono.

Il contributo antropico è circa 4-5 volte superiore al contributo naturale al cloro totale



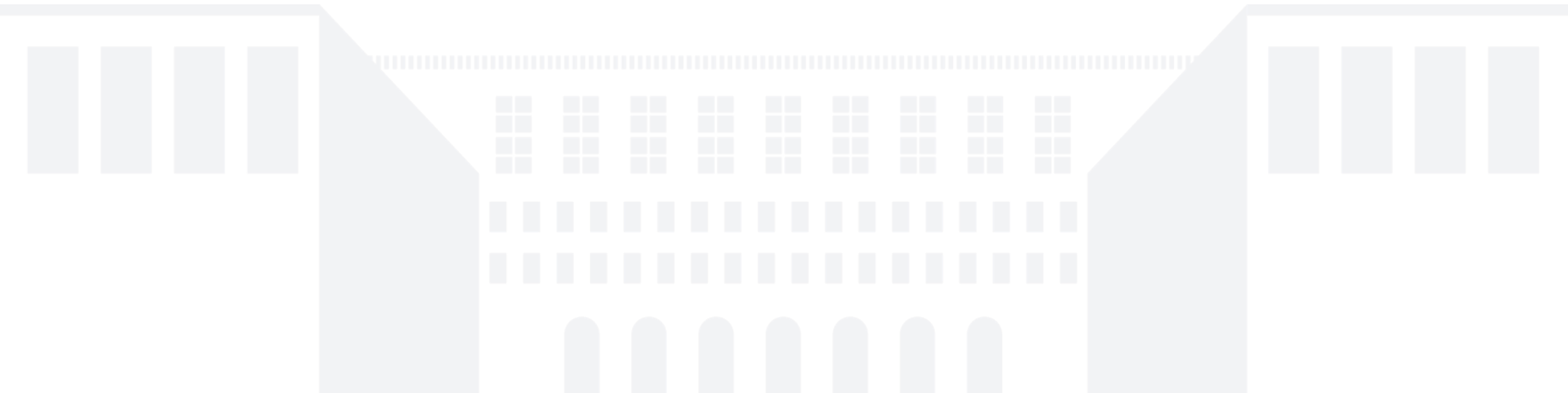
Contributo naturale (oceani) alle forme di cloro e bromo attive nella decomposizione dell'ozono

Il protocollo di Montreal (1987)

Il protocollo di Montreal è un accordo internazionale che prevede la cessazione progressiva della produzione di tutti i composti chimici che possono causare una riduzione dello strato di ozono.

E' il primo trattato universalmente ratificato nella storia delle Nazioni Unite.

In Europa (prima CEE ora UE):



Il protocollo di Montreal (1987)

Il protocollo di Montreal è un accordo internazionale che prevede la cessazione progressiva della produzione di tutti i composti chimici che possono causare una riduzione dello strato di ozono.

E' il primo trattato universalmente ratificato nella storia delle Nazioni Unite.

In Europa (prima CEE ora UE):

- Il protocollo originale di Montreal è entrato in vigore il 1^o gennaio 1989.
- La decisione 88/540/CEE si applica dal 25 ottobre 1988.
- Il primo emendamento al protocollo di Montreal, Londra, 1990 è entrato in vigore il 10 agosto 1992.
- La decisione 91/690/CEE si applica dal 23 dicembre 1991.
- Il secondo emendamento al protocollo di Montreal, Copenaghen 1992, è entrato in vigore il 14 giugno 1994.
- La decisione 94/68/CE del Consiglio si applica dal 14 febbraio 1994.
- Il terzo emendamento al protocollo di Montreal, Montreal, 1997 è entrato in vigore il 10 novembre 1999.
- La decisione 2000/646/UE si applica dal martedì 17 ottobre 2000.
- Il quarto emendamento al protocollo di Montreal, Pechino 1999, è entrato in vigore il 25 febbraio 2002.
- La decisione 2002/215/UE si applica dal lunedì 4 marzo 2002.
- Il quinto emendamento al protocollo di Montreal, Kigali 2016, è entrato in vigore il 1^o gennaio 2019.
- La decisione (UE) 2017/1541 è in vigore dal 18 luglio 2017.

Il protocollo di Montreal (1987)

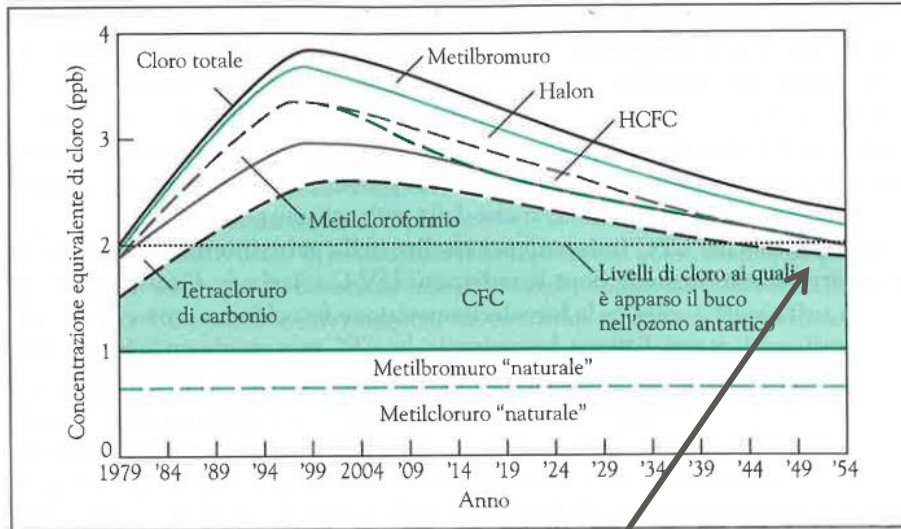
Il protocollo di Montreal è un accordo internazionale che prevede la cessazione progressiva della produzione di tutti i composti chimici che possono causare una riduzione dello strato di ozono.

E' il primo trattato universalmente ratificato nella storia delle Nazioni Unite.

In Europa (prima CEE ora UE):

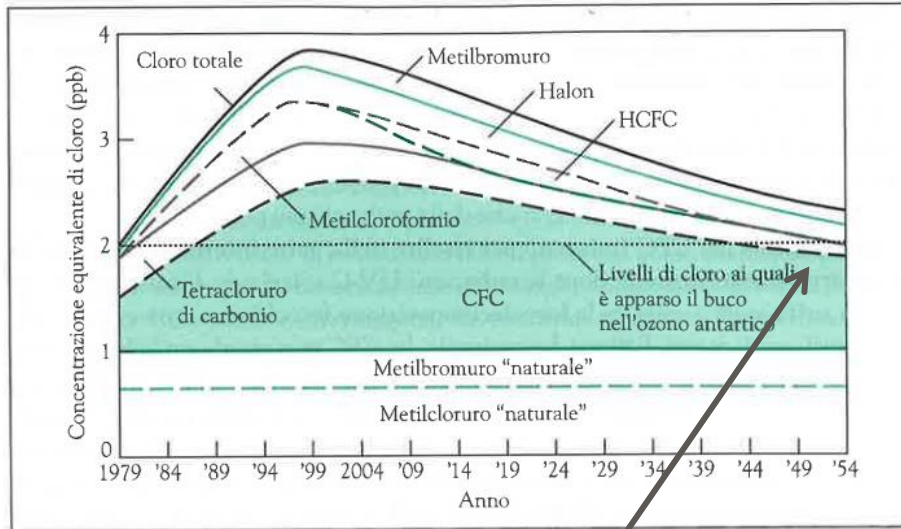
- Il protocollo originale di Montreal è entrato in vigore il 1^o gennaio 1989.
 - La decisione 88/540/CEE si applica dal 25 ottobre 1988.
 - Il primo emendamento al protocollo di Montreal, Londra, 1990 è entrato in vigore il 10 agosto 1992.
 - La decisione 91/690/CEE si applica dal 23 dicembre 1991.
 - Il secondo emendamento al protocollo di Montreal, Copenaghen 1992, è entrato in vigore il 14 giugno 1994.
 - La decisione 94/68/CE del Consiglio si applica dal 14 febbraio 1994.
 - Il terzo emendamento al protocollo di Montreal, Montreal, 1997 è entrato in vigore il 10 novembre 1999.
 - La decisione 2000/646/UE si applica dal martedì 17 ottobre 2000.
 - Il quarto emendamento al protocollo di Montreal, Pechino 1999, è entrato in vigore il 25 febbraio 2002.
 - La decisione 2002/215/UE si applica dal lunedì 4 marzo 2002.
 - Il quinto emendamento al protocollo di Montreal, Kigali 2016, è entrato in vigore il 1^o gennaio 2019.
 - La decisione (UE) 2017/1541 è in vigore dal 18 luglio 2017.
- I calendari prevedono:
- **CFC** entro il 1^o gennaio 1996 per le non-parti nell'articolo 5 ed entro il 1^o gennaio 2010 per le parti nell'articolo 5 (con possibili esenzioni);
 - **Halon** entro il 1^o gennaio 1994 per le non-parti nell'articolo 5 ed entro il 1^o gennaio 2010 per le parti nell'articolo 5 (con possibili esenzioni);
 - **HCFC** entro il 1^o gennaio 2020 per le non-parti nell'articolo 5 ed entro il 1^o gennaio 2030 per le parti nell'articolo 5 (con possibili esenzioni e una piccola percentuale possono essere utilizzate per la manutenzione di apparecchiature esistenti di refrigerazione e condizionamento dell'aria (cioè con una quota dello 0,5% del livello di base del consumo fino al 1 gennaio 2030 per la manutenzione di apparecchiature di refrigerazione e di condizionamento d'aria esistenti il 1^o gennaio 2020 per le non-parti nell'articolo 5 e una quota del 2,5% del livello di base del consumo se calcolata come media sui 10 anni 2030-2040 fino al 1^o gennaio 2040 per la manutenzione di apparecchiature di refrigerazione e condizionamento d'aria esistenti il 1^o gennaio 2030 per le parti nell'articolo 5);
 - Per gli **HFC** la prima fase di riduzione per le non-parti nell'articolo 5 avviene nel 2019, mentre la maggior parte delle parti nell'articolo 5 inizierà la riduzione graduale nel 2024.

Il protocollo di Montreal (1987) (2)



Previsione di ritorno alle condizioni dello strato di ozono a livelli pre-impatto antropico (grazie al protocollo di Montreal)

Il protocollo di Montreal (1987) (2)



Previsione di ritorno alle condizioni dello strato di ozono a livelli pre-impatto antropico (grazie al protocollo di Montreal)

The Nobel Prize in Chemistry 1995



Photo from the Nobel Foundation archive.

Paul J. Crutzen

Prize share: 1/3



Photo from the Nobel Foundation archive.

Mario J. Molina

Prize share: 1/3



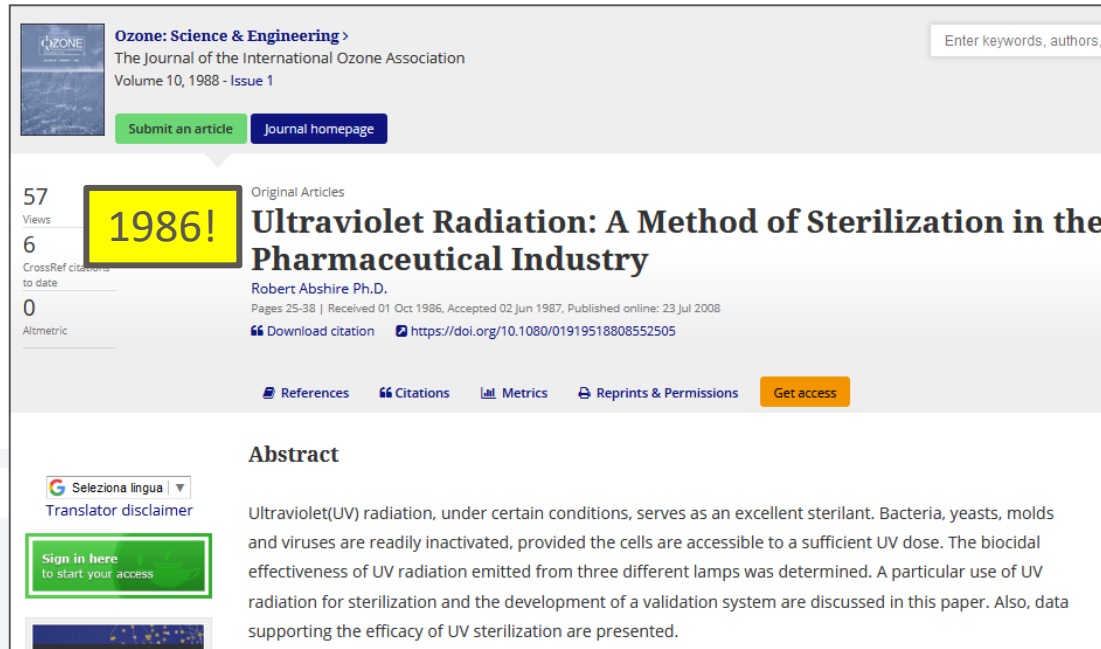
Photo from the Nobel Foundation archive.

F. Sherwood Rowland

Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 1995 was awarded jointly to Paul J. Crutzen, Mario J. Molina and F. Sherwood Rowland "for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone."

Raggi UV - importanza della barriera di ozono



Ozone: Science & Engineering
The Journal of the International Ozone Association
Volume 10, 1988 - Issue 1

Submit an article | Journal homepage

57 Views
6 CrossRef citations to date
0 Altmetric

1986!

Ultraviolet Radiation: A Method of Sterilization in the Pharmaceutical Industry
Robert Abshire Ph.D.
Pages 25-38 | Received 01 Oct 1986, Accepted 02 Jun 1987, Published online: 23 Jul 2008
Download citation | <https://doi.org/10.1080/01919518808552505>

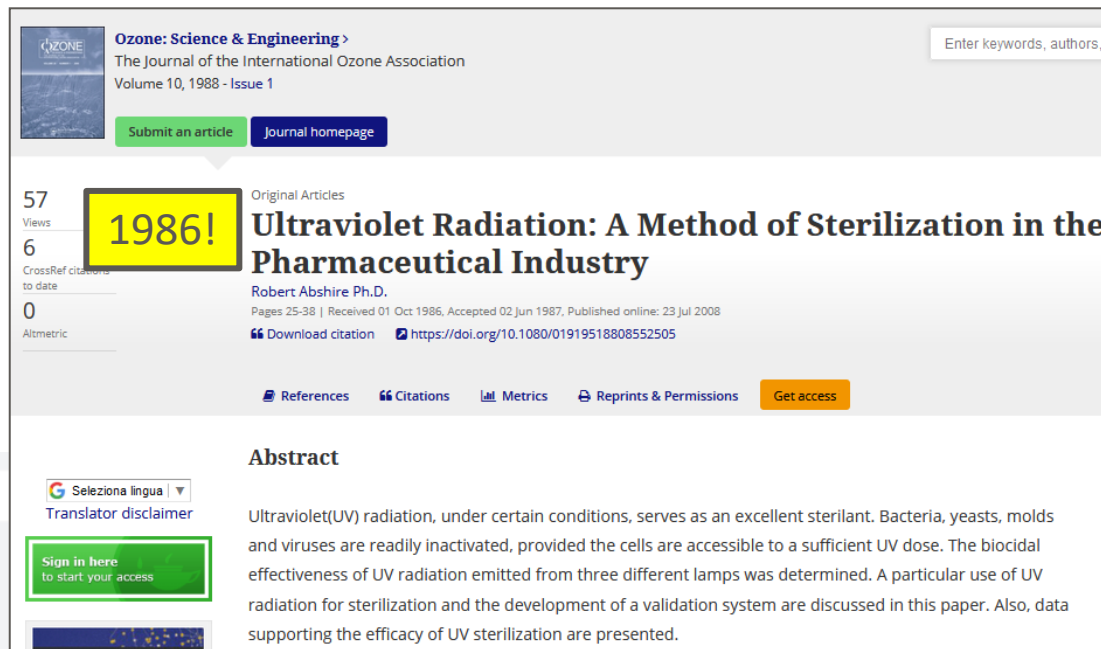
References | Citations | Metrics | Reprints & Permissions | Get access

Abstract
Ultraviolet(UV) radiation, under certain conditions, serves as an excellent sterilant. Bacteria, yeasts, molds and viruses are readily inactivated, provided the cells are accessible to a sufficient UV dose. The biocidal effectiveness of UV radiation emitted from three different lamps was determined. A particular use of UV radiation for sterilization and the development of a validation system are discussed in this paper. Also, data supporting the efficacy of UV sterilization are presented.

Seleziona lingua | Translator disclaimer
Sign in here to start your access

La radiazione **UV** (in particolare UV-C e UV-B) viene utilizzata come mezzo di disinfezione, quindi è **biocida**!

Raggi UV - importanza della barriera di ozono



La radiazione **UV** (in particolare UV-C e UV-B) viene utilizzata come mezzo di disinfezione, quindi è **biocida**!

UV-A e UV-B, causano mutazioni nel DNA della pelle e degli occhi che possono portare anche al cancro (parte degli UV-B viene bloccata dalla barriera di ozono)

UV radiation is part of the natural energy produced by the sun. On the electromagnetic spectrum, UV light has shorter wavelengths than visible light, so your eyes can't see UV, but your skin can feel it. Tanning beds also emit UV radiation.

Two types of UV light are proven to contribute to the risk for skin cancer:

- **Ultraviolet A** (UVA) has a longer wavelength, and is associated with skin **aging**.
- **Ultraviolet B** (UVB) has a shorter wavelength and is associated with skin **burning**.

While UVA and UVB rays differ in how they affect the skin, they both do harm. Unprotected exposure to UVA and UVB damages the DNA in skin cells, producing genetic defects, or mutations, that can lead to **skin cancer** (as well as premature aging.) These rays can also cause eye damage, including cataracts and eyelid cancers.