

## MEDIDAS DE OZÔNIO NA PENÍNSULA ANTÁRTICA

**VOLKER W.J.H. KIRCHHOFF e ISA M.O. DA SILVA**

Instituto de Pesquisas Espaciais  
C.P. 515, 12201 São José dos Campos, SP, Brasil  
Universidade Federal do Pará  
66000 Belém, Pará

---

### ABSTRACT

The recent discovery of the stratospheric ozone hole in Antarctica has increased scientific interest also in the troposphere, since the large increase in UV that one might expect, will also cause considerable changes in the Chemistry of the lower atmosphere. Ozone measurements were taken over a 4 month period at the Comandante Ferraz station, during two summer campaigns: February-March of 1984-85, and December-January of 1987-88. Ozone has been detected by UV absorption. During the observation period the concentration was quite stable at 1.5 m above ground level, in comparison to other Brazilian ecosystems, with an average of 15 ppbv (parts per billion by volume). No diurnal variation was noticed. During the second experiment CO and H<sub>2</sub> were also measured using gas chromatography. Among our CO samples, the Antarctic concentration values were the lowest, 40 ppbv. It appears that these parameters have not yet been affected by the O<sub>3</sub> destruction in the stratosphere.

### RESUMO

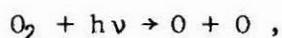
A detecção recente do buraco de ozônio na estratosfera Antártica aumentou consideravelmente o interesse também na troposfera, pois esta, dado o grande aumento de radiação ultravioleta (UV), deve acusar mudanças significativas em sua química. Medidas de ozônio foram realizadas num período de 4

meses na estação Comandante Ferraz, em duas campanhas de verão, de 1984-85, durante fevereiro e março, e 1987-88 durante dezembro e janeiro. O ozônio foi detectado através de sua capacidade de atenuar radiação UV em um aparelho especialmente projetado para trabalho de campo, em que o ar contendo ozônio é aspirado para dentro de uma célula de absorção em cujas extremidades é medida a intensidade de um feixe de UV. No período de observação a concentração foi muito estável, ao nível de 1,5 m da superfície, em comparação com outros ecossistemas brasileiros, indicando uma média de 15 partes por bilhão por volume (ppbv). Não existe variação diurna. No segundo experimento mediu-se também CO e H<sub>2</sub> usando a técnica de cromatografia gasosa. A concentração de CO, em torno de 40 ppbv, foi a mais baixa já registrada entre as medidas brasileiras. Parece que estes parâmetros ainda não foram afetados pela destruição do O<sub>3</sub> na estratosfera.

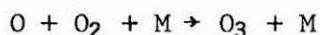
## INTRODUÇÃO

O ozônio é um gás derivado do oxigênio que existe em estado puro e livre na atmosfera terrestre. A uma altura suficientemente elevada, na estratosfera, que é a camada da atmosfera entre 15 e 50 km de altura, aproximadamente, os raios ultravioleta do sol são suficientemente intensos para dissociar (isto é, romper) a molécula de oxigênio produzindo dois átomos de oxigênio atômico, O, a partir de uma molécula de oxigênio, O<sub>2</sub>, que em

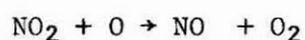
notação química pode ser expressa simbolicamente por (Kirchhoff, 1987a,b)



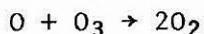
onde  $h\nu$  representa a energia correspondente à luz ultravioleta necessária para a ocorrência da dissociação. A produção do ozônio é realizada numa etapa seguinte, que ocorre imediatamente após a produção de O, através da associação de um átomo de O com uma molécula de  $\text{O}_2$ , na presença de um terceiro parceiro M,



Ao processo de produção do ozônio seguem-se vários processos de perda, isto é, processos que destroem a molécula de  $\text{O}_3$ . Normalmente estas reações são aquelas com os compostos nitrogenados, e os processos de perda mais importantes na estratosfera podem ser mostrados conforme segue:



sendo o resultado final



Do equilíbrio entre produção e perda resulta a concentração do ozônio em estado estacionário, isto é, aquela que deve ser observada através de medidas.

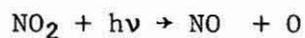
A concentração do ozônio não é a mesma em diferentes alturas, porque os processos de produção e perda têm intensidades diferentes a diferentes alturas. O próprio processo de produção do  $O_3$  atenua a intensidade do ultravioleta de cima para baixo e o que resulta é uma concentração de ozônio que é máxima a uma certa altura, em torno de 30 km, diminuindo rapidamente para cima e para baixo. Surge assim o conceito de camada de ozônio, isto é uma fatia da atmosfera onde a concentração do  $O_3$  é relativamente elevada em relação ao resto da atmosfera. O ozônio absorve diretamente a radiação ultravioleta do sol e passa assim a ser um irradiador secundário de energia no infravermelho. O resultado em termos de temperatura é um crescimento acima da troposfera e a formação da estratosfera. O aquecimento da estratosfera pelo ozônio tem implicações importantes na circulação da atmosfera.

A diminuição ou destruição da camada de ozônio teria conseqüências desastrosas para a humanidade.

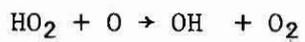
O aumento da radiação ultravioleta que, com a destruição da camada de ozônio, chegaria até a superfície, contribuiria catastroficamente para a incidência de casos de câncer da pele, teria influência direta sobre o suprimento de alimentos com a redução da produtividade das safras agrícolas. Nos oceanos, a incidência direta da radiação ultravioleta poderia extinguir as algas planctônicas que realizam a fotossíntese na superfície dos mares, levando à quebra do ciclo da cadeia alimentar dos mares, o que pode, então, resultar na extinção de muitos outros animais marinhos. Também na atmosfera superior, na estratosfera, as conseqüências seriam imprevisíveis. Com a ausência da camada de ozônio não haveria a estratosfera. Isto poderia provocar grandes mudanças na distribuição térmica e na circulação da atmosfera. Na troposfera, também, a ausência ou diminuição do ozônio provocaria impactos consideráveis sobre toda a química da atmosfera. É necessário considerar que o ozônio é uma das moléculas mais reativas, que também participa na produção do radical mais ativo da baixa atmosfera, o oxidante mais poderoso da troposfera, o radical OH. A conseqüência disto seria um possível aumento nas concentrações de metano,  $\text{CH}_4$ , e monóxido de carbono, CO, o que seria indesejável.

**TEORIA**

Uma grande diferença entre a química na estratosfera e na troposfera é que a radiação UV que chega na troposfera é insuficiente para gerar átomos de O. A produção de O<sub>3</sub> na troposfera é, portanto, dependente totalmente de outros processos capazes de gerar oxigênio atômico. O caminho mais eficiente neste sentido parece ser a interação dos óxidos de nitrogênio com os radicais hidrogenados de OH e HO<sub>2</sub>:



Os processos de perda são sempre do tipo catalítico com reação direta com os óxidos de H, N e Cl,



ou:



ou ainda:



A ação é, portanto, catalítica para os óxidos, havendo sempre a destruição de um oxigenado ímpar,  $\text{O}_3$  e  $\text{O}$ , e a formação de oxigênio molecular, que é a forma mais estável do oxigênio.

Aspectos meteorológicos devem ser considerados em análises de Química da Atmosfera, (Kirchhoff, 1986) na troposfera. Este detalhe modifica sensivelmente a teoria que se aplica à estratosfera e mesmo à mesosfera, onde o estudo da química e física recebe o nome de Aeronomia. Na troposfera o conhecimento dos ventos, da circulação geral da atmosfera, do estado convectivo, além de outros, são informações importantes para complementar análises da composição atmosférica.

A concentração dos gases naturais da atmosfera pode ser alterada sensivelmente não só pela ação de

adição de gases criados artificialmente, mas também pela ação secundária de reações químicas que podem modificar o equilíbrio natural dos gases da atmosfera inferior.

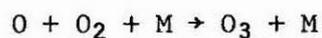
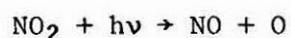
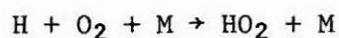
A troposfera é poluída principalmente por processos industriais de combustão que produzem os gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ , entre outros. Além disso, processos de refrigeração e fabricação de plásticos utilizam os clorofluorcarbonetos, entre os quais o  $\text{CFCl}_3$  e o  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , que podem destruir o ozônio quando o cloro é dissociado por radiação ultravioleta na estratosfera.

A ação de poluentes na troposfera é prejudicial não só por piorar a qualidade do ar respirável, mas também por tornar o ar tóxico, através de aumentos na concentração de  $\text{CO}$  e  $\text{O}_3$ . A concentração elevada de  $\text{O}_3$  é prejudicial aos seres vivos. Concentrações de ozônio acima de 80 partes por bilhão por volume (ppbv) por mais de uma hora são consideradas perigosas. Concentrações elevadas são prejudiciais às plantações de comestíveis.

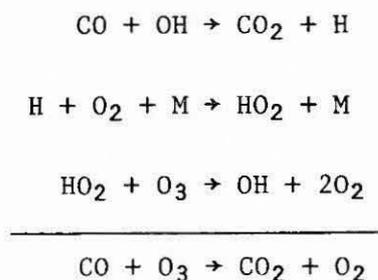
Os produtos artificiais injetados na baixa troposfera podem ser do tipo que, através de reações químicas, em geral com  $\text{OH}$ , transformam-se em substâncias solúveis na água sendo, portanto, removidos da atmosfera via água das chuvas. Há outra categoria de substâncias que não reage e pode con-

tinuar no estado original, insolúvel na água e de vida longa o que dá a esta categoria um tempo de resistência na atmosfera muito grande. Uma parte destas substâncias pode ser levada, a médio e longo prazo, para a estratosfera. Nesta região, ao contrário da troposfera, a incidência de UV é muito maior. Há portanto, mais energia disponível para dissociar certas moléculas. É o que ocorre com os clorofluorcarbonetos que podem, neste caso, liberar átomos de cloro.

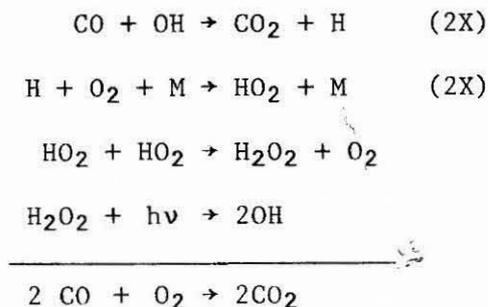
O ozônio pode ser produzido na troposfera numa cadeia de reações de catalização que tem início com a oxidação de metano ( $\text{CH}_4$ ) ou monóxido de carbono (CO), além da oxidação de outros hidrocarbonetos, especialmente o isopreno ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ). A cadeia de oxidação do CO é:



Nesta seqüência, pelo menos uma molécula de  $O_3$  é produzida a partir de duas moléculas de  $O_2$ , juntamente com a transformação de CO em  $CO_2$ . Deve-se notar que esta seqüência de reações depende criticamente da concentração de NO, que deve existir entre certos limites, para que o resultado seja efetivamente uma produção de  $O_3$ . Na ausência suficiente de NO, a alternativa para o ciclo acima é:



ou seja, na ausência de NO, tem-se perda de ozônio na troposfera. Ainda outra alternativa seria o ciclo:



e, portanto, novamente ocorre a transformação de CO em CO<sub>2</sub>, mas agora sem a perda de O<sub>3</sub>.

#### MEDIDAS NA ESTAÇÃO ANTÁRTICA COMANDANTE FERRAZ

A troposfera Antártica é bem diferente da troposfera tropical, tanto do ponto de vista químico quanto do dinâmico. Além disto, o recente agravamento do Buraco do Ozônio da Estratosfera Antártica (Kirchhoff, 1988) está iniciando também modificações na troposfera, pois agora muito mais UV penetra em todo o continente Antártico e, portanto, muito mais energia está disponível para iniciar reações químicas, antes semi-dormentes.

Com o objetivo de começar na Estação Comandante Ferraz um programa de Pesquisas em Química da Atmosfera (gases) e testar aspectos da teoria apresentada, foram feitas recentemente medidas de dois gases minoritários de grande importância: o ozônio, O<sub>3</sub>, e o monóxido de carbono, CO, além de hidrogênio molecular, H<sub>2</sub>.

A Fig. 1 mostra a variação diurna da concentração do ozônio de superfície, média do mês de dezembro de 1987 e de janeiro de 1988. Os pontos plotados representam as médias horárias do período. A média de dezembro é maior em valor absoluto e tem também maior variabilidade de hora em hora. Parece

que esta oscilação é real, isto é, não é o resultado do menor número de pontos da amostra (14 para dezembro, 28 para janeiro). O valor absoluto da variação é pequeno, apenas da ordem de 1 ppbv para dezembro e menos que 0,5 ppbv para janeiro.

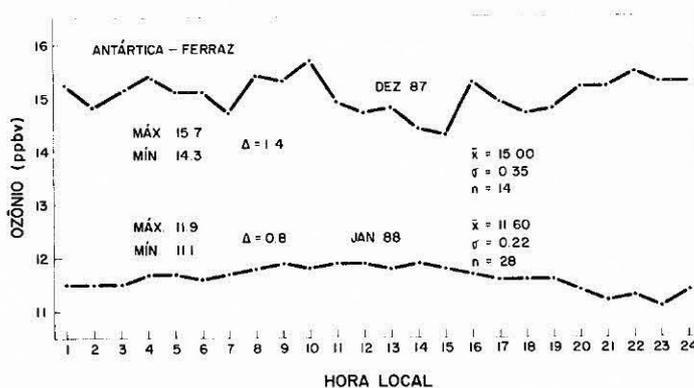


Fig. 1 Variação diurna da concentração de ozônio em termos das médias horárias para dezembro e janeiro, 1987-88.

Ao contrário do máximo diurno, típico de observações continentais, pode-se ver que não existe padrão definido para a variação diurna em Ferraz, como já foi verificado também na campanha anterior (Kirchhoff e Pereira, 1986). A média horária do conjunto total de dados, mostrado na Fig. 2, indica

um valor típico para o período em torno de  $12,7 \pm 0,19$  ppbv.

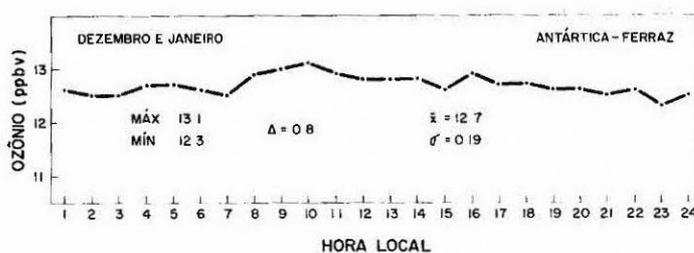


Fig. 2 Variação diurna média para o período todo, dezembro a janeiro, 1987-88.

A Fig. 3 mostra a evolução temporal das médias diárias. É evidente uma progressão dessas concentrações para valores menores no final de janeiro, o que parece ser uma parte da variação sazonal da concentração do ozônio, bastante acentuada na Antártica (Oltmans e Komhyr, 1976). Em parte, esta variação poderia ser acentuada pelo degelo da superfície que ocorre de fevereiro a meados de abril. Com a remoção do gelo e neve a tendência é que a remoção de ozônio via contato com a rocha exposta seja maior neste período. O aumento observado em 23 e 24 de dezembro é um evento real que deve ser analisado com mais detalhes, futuramente.

Medidas de monóxido de carbono, CO, foram também realizadas, no mesmo período, através de coletas sistemáticas de amostras de ar posterior-

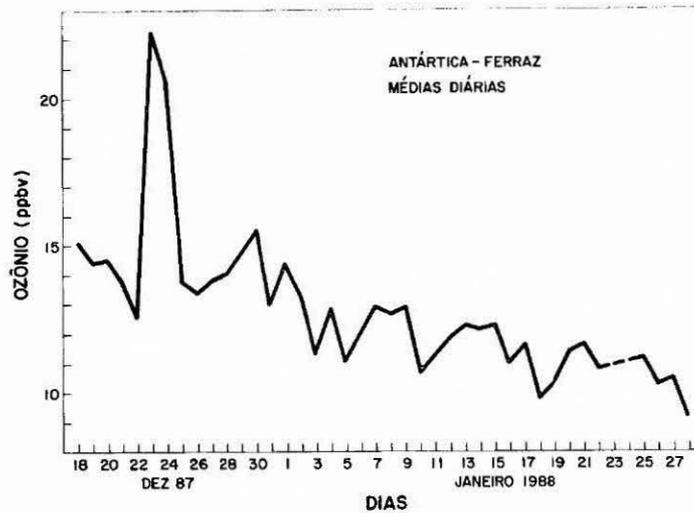


Fig. 3 Variação dia a dia através das médias diárias.

mente analisadas em laboratório de São José dos Campos. A técnica usada é a de separação de constituintes por cromatografia e detecção por vapor de mercúrio. Este processo permite medir concentrações muito baixas, como as que se observam na Antártica (Robinson et al., 1984).

A Fig. 4 mostra as concentrações de CO e H<sub>2</sub> obtidas em Ferraz, em amostras coletadas de 2 em 2 dias. A média de todas as amostras é de  $44,9 \pm 6,3$  ppbv para o CO. Estes valores são baixos se comparados a valores obtidos no Brasil, quase a metade. É possível que haja também uma pequena tendência de queda para os valores de CO,

de modo análogo à variação de ozônio da Fig. 3. É possível também que o pico de CO do dia 27/12 esteja relacionado com o pico de ozônio dos dias 23 e 24. Análises mais profundas serão realizadas, futuramente, para este evento especial.

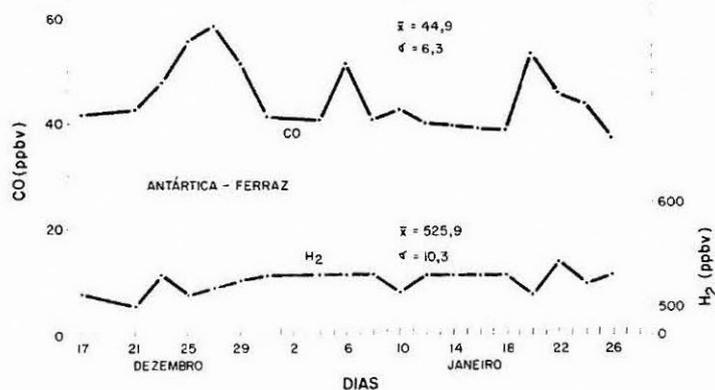


Fig. 4 Variação da concentração do monóxido de carbono e hidrogênio molecular.

Foi feita uma tentativa de observar o ciclo diurno da variação do CO. Amostras foram colhidas em cinco horários do dia 20 de janeiro de 1988, às 6, 9, 12, 15 e 18 horas hora local. Como mostra a Fig. 5 a maior concentração observada foi às 12 horas.

Os resultados para o H<sub>2</sub> também são mostrados nas Figs. 4 e 5. Parece que há uma tendência de anti-correlação entre H<sub>2</sub> e CO.

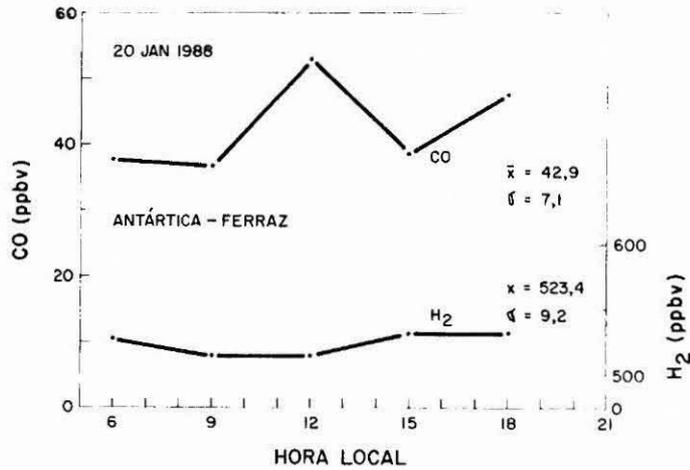


Fig. 5 Variação diurna média para CO e H<sub>2</sub>.

### CONCLUSÕES

A concentração de ozônio de superfície na Antártica, na estação brasileira Comandante Ferraz, está entre 11 e 16 ppbv, conforme medidas realizadas em dezembro e janeiro. A variabilidade da concentração de ozônio é relativamente pequena. Para intervalos de minutos, a variabilidade é da ordem de  $\pm 2$  ppbv, e para intervalos maiores, de apenas  $\pm 1$  ppbv. A maior variação esperada é a sazonal, com máximo provável em julho-agosto e mínimo provável no período em que foram feitas as medidas, janeiro. Os resultados de dezembro a

janeiro, mostrados na Fig. 3, parecem indicar um mínimo em janeiro e, além disso, a média do período de medidas de campanha de 1984-85 foi de 14.1 ppbv, o que está de acordo com a expectativa de aumentos em  $O_3$  após janeiro.

As concentrações de CO observadas em Ferraz estão do lado mais baixo, o que é esperado para um continente onde não existe atividade industrial. Parece também haver uma pequena tendência de mínimo em janeiro. A variação diurna, ainda não conclusiva, indicou uma concentração maior ao meio dia local. O comportamento do  $O_3$  e do CO na Antártica é bem diferente daquele observado no Brasil (Kirchhoff et al., 1981, 1983; Kirchhoff, 1984; Logan e Kirchhoff, 1986) e será objeto de estudo num próximo trabalho.

#### AGRADECIMENTOS

A operação no Laboratório de Ozônio do INPE contou com a ajuda de Maria Angélica de Jesus. Muito incentivo foi recebido de Enio B. Pereira e Liliana R. Piazza. Este projeto foi desenvolvido com auxílio da CIRM/PROANTAR, subprojeto no. 9623.

## REFERÊNCIAS

- Kirchhoff, V.W.J.H., Y. Sahai, and A.G. Motta, First ozone profiles measured with ECC sondes at Natal (5.9°S, 35.2°W), *Geophys. Res. Lett.*, 8, 1171-1172, 1981.
- Kirchhoff, V.W.J.H., E. Hilsenrath, A.G. Motta, Y. Sahai, and R.A. Medrano-B., Equatorial ozone characteristics as measured at Natal (5.9°S, 35.2°W), *J. Geophys. Res.*, 88, 6812-6818, 1983.
- Kirchhoff, V.W.J.H., Are northern hemisphere tropospheric ozone densities larger? *EOS*, 65, 449, 1984.
- Kirchhoff, V.W.J.H., e E.B. Pereira, Medidas de O<sub>3</sub> na Antártica, *Rev. Bras. Geof.*, 4, 143-148, 1986.
- Kirchhoff, V.W.J.H., Química da Atmosfera: descrição da área de atuação e plano de trabalho, relatório INPE-4040-RPE/523, 24 pp. 1986.
- Kirchhoff, V.W.J.H., A.G. Motta, e S.O. Azambuja, Camada de Ozônio: um filtro ameaçado, *Ciência Hoje*, 5, 28-33, 1987a.
- Kirchhoff, V.W.J.H., Diminuição de ozônio pode gerar catástrofes, *Pau Brasil*, 16, 57-62, 1987b.
- Kirchhoff, V.W.J.H., O Buraco de Ozônio na Antártica: Resultados recentes, 1º Seminário sobre Ciências Atmosféricas e Espaciais do Programa Antártico Brasileiro, INPE, 27 a 29 de abril, 1988.
- Logan, J.A., V.W.J.H. Kirchhoff, Seasonal variations of tropospheric ozone at Natal, Brazil, *J. Geophys. Res.*, 91, 7875-7881, 1986.
- Oltmans, S.J., and W.D. Komhyr, Surface ozone in Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 20, 5359-5364, 1976.
- Robinson, E., W.L. Bamesberger, F.A. Menzia, A.S., Waylett, and S.F. Waylett, Atmospheric trace gas measurements at Palmer Station Antarctica: 1982-83, *J. Atmos. Chem.*, 2, 65-81, 1984.