

# OZÔNIO

## AMEAÇA SOBRE A ANTÁRTIDA

O desequilíbrio químico da estratosfera constatado nas regiões polares aponta para os sérios riscos que o planeta poderá enfrentar com a destruição da camada de ozônio

Volker W. J. H. Kirchhoff

O buraco de ozônio da Antártida é talvez o fenômeno geofísico mais extraordinário dos últimos vinte anos. *A priori* pode ser interpretado como a materialização indesejável da destruição da camada de ozônio na atmosfera, hipótese prevista há mais de vinte anos por pesquisadores americanos preocupados com os constantes aumentos de injeções de gases poluentes na atmosfera.

Existem outras correntes de interpretação que preferem atribuir o buraco a fenômenos geofísicos naturais. Porém, a recente superexpedição científica que a Nasa organizou para a Antártida em setembro e outubro de 1987 encontrou elevadas concentrações de monóxido de cloro, pon-do fim à especulação: a causa é mesmo química. Mas, seja qual for sua origem, o buraco de ozônio na Antártida é um fato. E mais do que isto, há fortes indícios científicos de que toda a atmosfera está mudando. É provável que exista um buraco de ozônio global embora com intensidade bem menor, o que poderá causar inúmeros efeitos indesejáveis no futuro.

**A camada natural de ozônio** – O ozônio é um gás que existe em estado puro e livre na atmosfera terrestre. O prefixo *ozo* vem do grego, com o significado de aroma ou cheiro, que no ozônio é muito forte e característico (penetrante e desagradável, em algumas definições). O ozônio é um subproduto do oxigênio. A uma altura suficientemente elevada, na estratosfera, que é a camada da atmosfera entre 15 e 50km de altura, aproximadamente, os raios ultravioleta do Sol são suficiente-

mente intensos para dissociar 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:

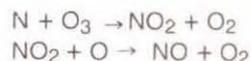


onde  $h\nu$  representa a energia correspondente à luz ultravioleta necessária para

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 O<sub>2</sub>, 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 O<sub>3</sub>. Normalmente, essas reações são aquelas com os compostos nitrogenados, e os processos de perda mais importantes na estratosfera podem ser mostrados conforme segue:



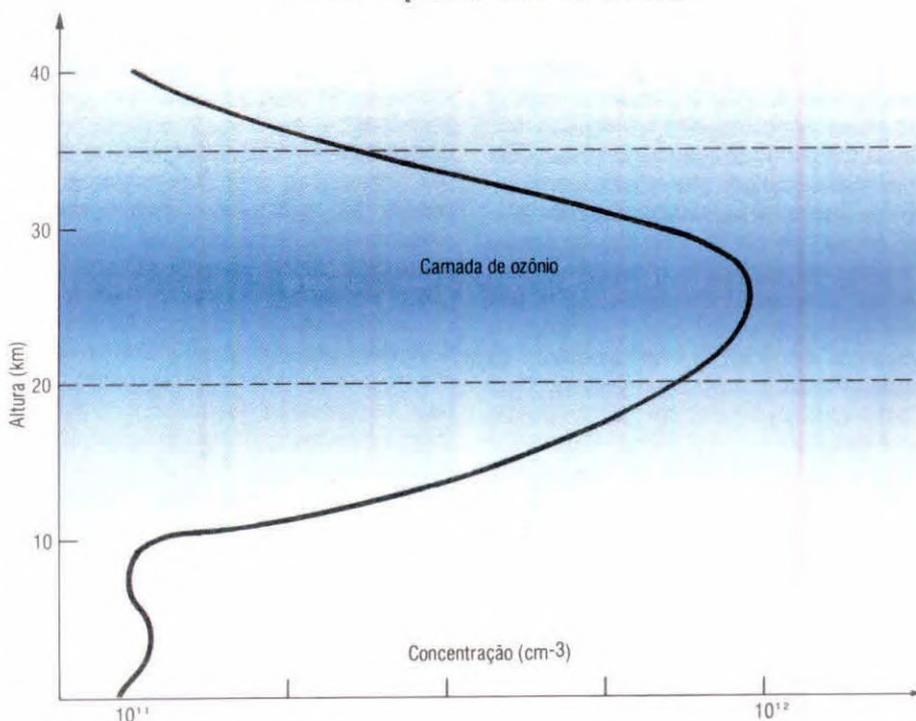
sendo o resultado final



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

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 de O<sub>3</sub> atenua a intensidade do ultravioleta de cima para baixo, e o que resulta é uma concen-

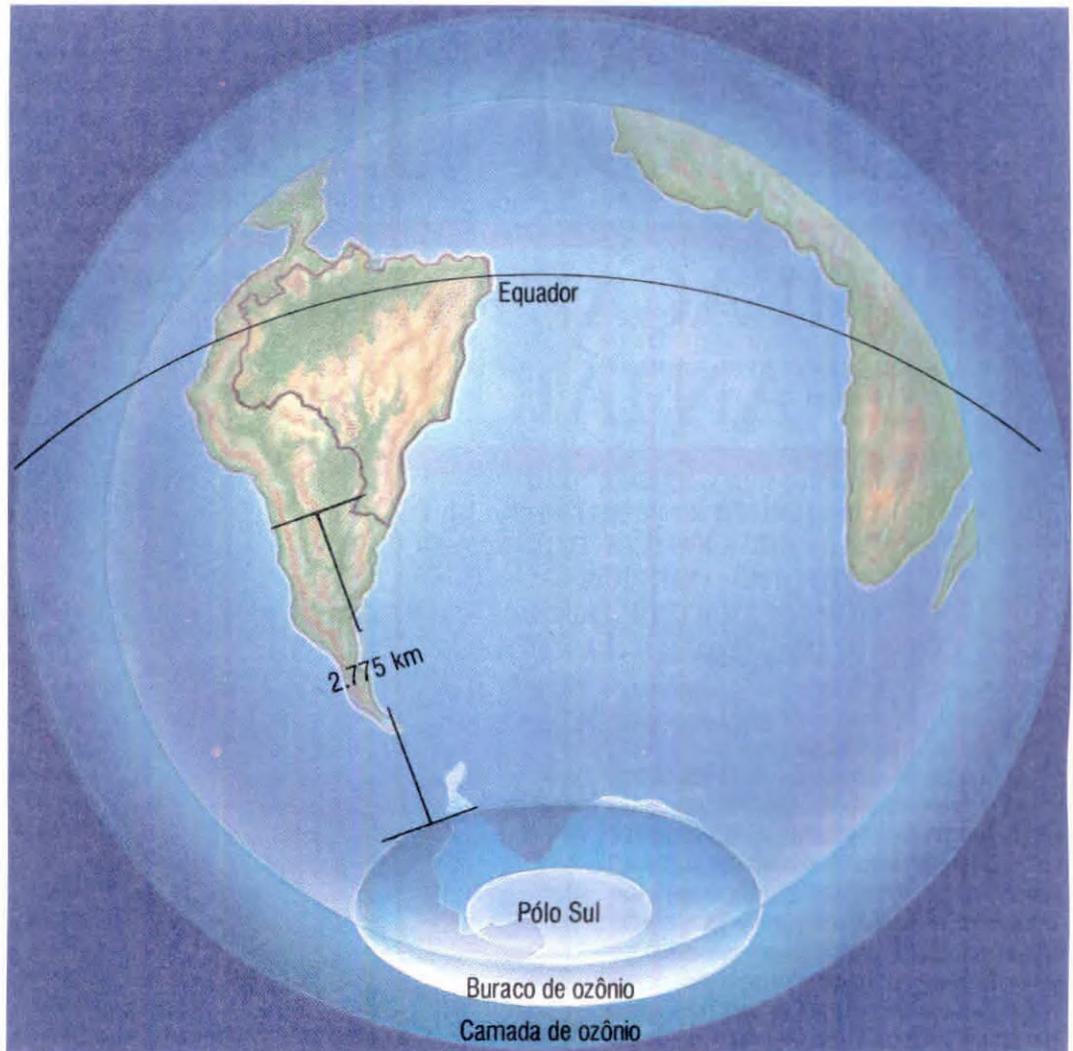
Perfil típico de ozônio



tração de ozônio que é máxima numa certa altura – em torno de trinta quilômetros –, diminuindo rapidamente para cima e para baixo. Surge assim o conceito de camada de ozônio, isto é, uma fatia da atmosfera onde a concentração de  $O_3$  é relativamente elevada em relação ao resto da atmosfera. É comum o uso deste termo, camada de ozônio, estando já consagrado na literatura mundial: refere-se a uma fatia da atmosfera em torno da concentração máxima de  $O_3$  na estratosfera.

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  $T$  é um crescimento de  $T$  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 consequências 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 e 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, senão todos. Também na atmosfera superior, na estratosfera, as consequências seriam imprevisíveis. Com a ausência da camada de ozônio não haveria estratosfera. Isto poderia provocar grandes mudanças na distribuição térmica e na circulação da atmosfera. Na troposfera, também, a ausência ou diminuição de 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 conse-



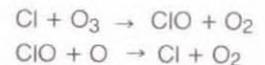
Os impactos ambientais causados pela radiação ainda não ameaçam o Brasil

quência disso seria um possível aumento nas concentrações de metano,  $CH_4$ , e monóxido de carbono,  $CO$ , o que seria indesejável.

**Ameaça à vida** – Substâncias químicas chamadas clorofluorcarbonos são usadas há muitos anos pela sociedade moderna para uma série de aplicações, principalmente em aparelhos de refrigeração e ar condicionado, quando a substância química usada é o diclorofluorometano. É também cada vez mais intensa a aplicação de propelentes de tipo aerossol, quando é usada uma mistura de di e triclorofluorometano, sendo esta última substância também usada como espumante na fabricação de plásticos. Estas substâncias químicas foram sintetizadas em 1928 na procura de um refrigerante que não fosse tóxico nem inflamável. Nos anos 70, no entanto, medidas de composição química da atmosfera registraram quantidades relativamente elevadas de carbonos clorofluorados. Em 1974, já a primeira publicação científica previa que, se o crescimento

do uso de clorofluorometanos continuasse em ritmo acelerado, quantidades deste poluente poderiam ser elevadas a alturas suficientes onde, com a decomposição da molécula através de radiação ultravioleta, contribuiria para liberar cloro em níveis de concentrações tais que poderiam atacar a camada de ozônio, eventualmente podendo até destruí-la.

O cloro, que faz parte da molécula dos clorofluorcarbonos, reage rapidamente com o ozônio, produzindo óxido de cloro e oxigênio molecular:



Resultado:  $O + O_3 \rightarrow 2O_2$

Representa, portanto, um mecanismo de perda do ozônio, causada pela ação direta do homem moderno. Esta perda adicional, obviamente, tenderia a reduzir a concentração do ozônio na estratosfera, o que seria altamente prejudicial à vida na

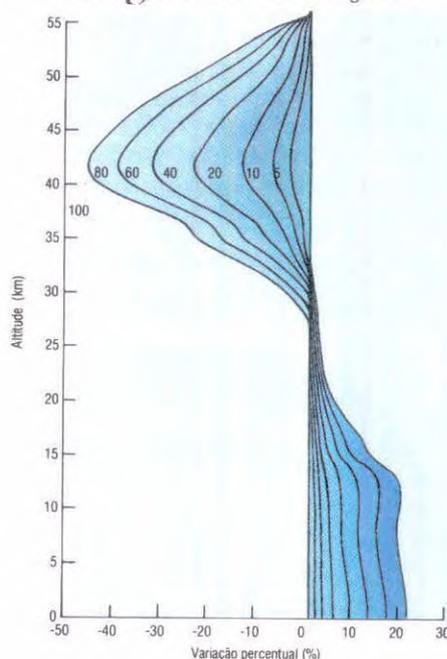
Terra. Cálculos iniciais indicavam uma diminuição na camada de ozônio entre 7% e 13%, num período de cem anos. O buraco de ozônio na Antártida surpreendeu a comunidade científica e mostrou que o problema é ainda mais grave do que se supunha.

**Perigo da radiação** – O gráfico mostra o resultado de cálculos teóricos sobre a provável evolução da camada de ozônio, caso os níveis de poluição mantenham-se estáveis nos níveis atuais. Os resultados estão mostrados em função de altura e mostram a redução percentual da concentração de ozônio. Vê-se, por exemplo, que a maior variação deverá ocorrer na altura de 40km. Nesta altura, após 100 anos, deve ocorrer um decréscimo de 40% na concentração do ozônio. Esta diminuição da concentração do ozônio deverá ocorrer em toda a estratosfera, inclusive na região do pico do ozônio, entre 25 e 30km, onde a variação prevista, no entanto, é a menor. Ao contrário, deve acontecer um aumento na concentração do ozônio na troposfera. A figura mostra claramente que após um período de 100 anos, pode-se esperar um aumento de 20% na concentração de ozônio abaixo de 25km (Watson *et alii*, 1986).

As variações previstas tanto na estratosfera quanto na troposfera seriam de conseqüências ruins para os seres vivos. A redução na estratosfera traria consigo uma transmissão maior da radiação ultravioleta (UV), e maiores intensidades de radiação chegariam à superfície terrestre. Ao mesmo tempo, maiores concentrações de O<sub>3</sub> na troposfera também são indesejáveis porque o ozônio é um gás tóxico.

**Substâncias perigosas** – A atmosfera terrestre está sofrendo grandes mudanças. Gases reativos estão sendo artificialmente introduzidos, e podem atacar diretamente a camada de ozônio. Mas também outros gases que não são muito reativos, como o CO<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub>, e o N<sub>2</sub>O, podem introduzir grandes modificações em toda a estrutura da atmosfera através do chama-

## Perigo da radiação



do "efeito estufa", que levaria, em última análise, a um aumento da temperatura do planeta, também um efeito indesejável.

Resultados de análises de tendência para duas estações que coletam dados há muitos anos, uma no Canadá (Resolute) e outra da Alemanha (Hohenpeissenberg), mostram claramente que na troposfera há uma tendência de aumento da concentração de ozônio (Logan, 1985), como previsto pelo modelo teórico. Outras estações do Hemisfério Norte também mostram esta tendência.

Acredita-se que as substâncias mais perigosas capazes de causar dano à camada de ozônio sejam os chamados carbonos clorados. Entre 1978 e 1984 estas substâncias aumentaram sua concentração na atmosfera a uma taxa de oito partes por trilhão por volume ao ano (pptv/ano) para o CFC-11; 13 pptv/ano para o CFC-12; 6 pptv/ano para o CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>; e 2,5

pptv/ano para CCl<sub>4</sub>. Estas substâncias são usadas em larga escala em inúmeros processos industriais, em refrigeração, na confecção de plásticos, em propelentes, em materiais de limpeza. É preocupante constatar que a vida média destas substâncias no ar é muito grande, várias dezenas de anos, o que significa que, mesmo havendo uma parada imediata da produção destes elementos químicos, eles tem o potencial de causar problemas ainda durante muitos anos.

É interessante notar que existem dois grandes grupos de substâncias da família dos CFC. Aqueles que têm flúor e cloro na molécula, e aqueles que também têm o bromo. Destas substâncias, as mais importantes estão assinaladas na tabela. Indicamos também, ao lado de cada substância, sua capacidade relativa de destruir a camada de ozônio, conforme valores adotados pela Convenção de Viena. Das substâncias mais modernas que contêm também o bromo, o halônio 1301 é dez vezes mais perigoso do que o CFC-11.

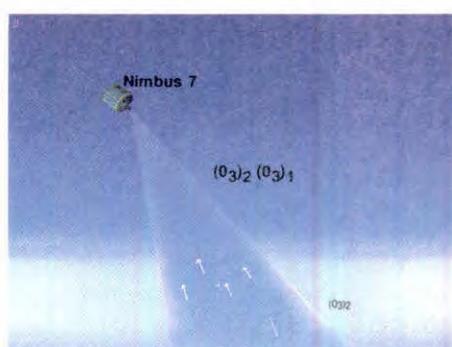
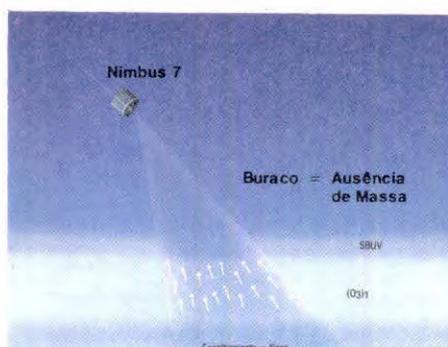
A tendência de crescimento é muito alta para metano e gás carbônico. O aumento da concentração de metano (CH<sub>4</sub>) é de 17 partes por bilhão ao ano (ppb/ano), e de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), de 15 ppb/ano. Juntamente com o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), representam os mais importantes gases do efeito estufa. Deve-se ressaltar ainda que, o metano é um precursor de ozônio na troposfera e, portanto, tem efeitos diretos também na fotoquímica.

**O "câncer" da atmosfera** – As regiões polares possuem características especiais que aumentam a eficiência de certos poluentes em sua ação de destruir a camada de ozônio. No Pólo Sul, principalmente, a taxa de destruição está tão alta que mais da metade da camada de ozônio já foi destruída na primavera de 1987. E todos os anos parece que o efeito é mais forte. Este fenômeno, embora detectado apenas há três ou quatro anos, já vem acontecendo há mais de dez anos. Em linguagem fi-

## Substâncias destrutivas

|          | Fórmula                                       | Nome           | Poder destrutivo |
|----------|---|----------------|------------------|
| Grupo I  | CFC1 <sub>3</sub>                             | CFC-11         | 1,0              |
|          | CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               | CFC-12         | 1,0              |
|          | C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> | CFC-113        | 0,8              |
|          | C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | CFC-114        | 1,0              |
|          | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Cl              | CFC-115        | 0,6              |
| Grupo II | CF <sub>2</sub> BrCl                          | halônio – 1211 | 3,0              |
|          | CF <sub>3</sub> Br                            | halônio – 1301 | 10,0             |
|          | C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> | halônio – 2402 | incerto          |

## Como o satélite registra o buraco de ozônio



gurada, podemos dizer que, se a atmosfera está "doente", o buraco de ozônio da Antártida é um "câncer" da atmosfera.

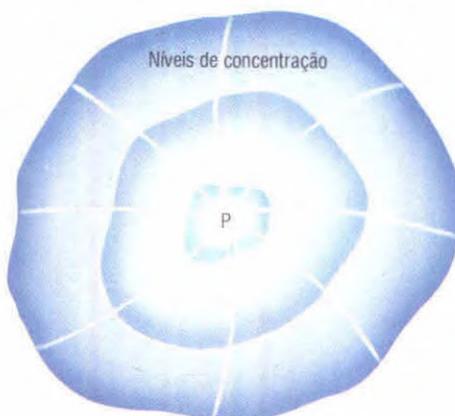
Uma das maneiras de estudar o buraco de ozônio da Antártida é pelo uso de sensores em satélites. O satélite americano Nimbus 7 possui um sensor de ozônio chamado SBUV. Seu princípio de funcionamento, que está ilustrado esquematicamente, mostra duas situações distintas: uma, onde muitas moléculas de ozônio espalham um grande número de fótons ultravioleta; já no caso *b*, quando existem poucas moléculas, o sinal recebido pelo sensor do satélite será bem menor. A grande vantagem de usar satélites é a obtenção de excelente cobertura espacial.

A representação normal de variação espacial é feita por "curvas de nível", onde cada curva representa uma certa concentração. Visto de cima, isto é, de um satélite por exemplo, o buraco de ozônio aparece como uma seqüência de curvas de nível. Na figura, o buraco está representado por níveis iguais de concentração, em torno de um ponto P mais ou menos central, e que na Antártida está situado próximo ao Pólo. A representação esquemática desta figura é conveniente quando se deseja representar o fenômeno em duas dimensões: em profundidade, representada pelo nível de concentração; e largura do buraco, representada por uma escala de longitude e latitude (não mostrada na figura).

A existência de um buraco na camada de ozônio causa um grande aumento na intensidade da radiação ultravioleta, que é biologicamente nociva, e produz uma série de impactos ambientais (Kirchhoff, 1987). Por sorte, o buraco da Antártida ainda está longe de atingir o Brasil. Por uma distância aproximada de 2.775km do extremo sul (ver ilustração da página 57; notar que o buraco não está representado em escala).

A taxa de variação de concentração no buraco de ozônio da Antártida, isto é, sua tendência de crescimento, está mostrada no esquema da ilustração. Para efeito comparativo são mostrados apenas três anos; 1970, com uma redução de 5%; 1983, que registrou uma diminuição de 30%; e 1987, com uma redução da ordem de 55%.

## O ponto P está próximo ao Pólo Sul



A taxa de variação anual, evidentemente, não é constante. Mas em média, nos últimos 15 anos, a concentração de outubro na latitude de 76° Sul caiu de 30 unidades Dobson (UD) a 170UD, portanto, um fator de 55%. Nesta mesma progressão, todo o ozônio estaria destruído em 1997, na Antártida, fazendo-se uma extrapolação simplista. É evidente que tudo deve ser feito para que isto não ocorra.

A média e a baixa atmosfera estão mostrando sinais de grandes mudanças. Mudanças aceleradas por ação antropogênica. A atmosfera em escala global está mostrando sinais de que está seriamente

"doente". O sinal mais evidente é o chamado buraco de ozônio da Antártida, fenômeno de ação fulminante nas regiões polares, principalmente na Antártida, onde todos os anos, na primavera, uma grande parte da camada de ozônio é destruída. Algo de muito grave está acontecendo na Antártida, onde o equilíbrio químico da estratosfera está seriamente modificado. Tem-se certeza, agora, de que o buraco de ozônio é uma realidade. Mas se por um lado esta certeza existe há apenas três anos, os registros de medidas de ozônio de anos passados mostram que o buraco já existe há mais de dez anos, e que a cada ano é mais intenso.

Foi previsto que a ação de certas substâncias químicas poderia causar uma redução na camada de ozônio. Mas não foi prevista uma ação tão violenta e rápida como se verifica na Antártida. Parece que, afinal de contas, a atmosfera não é uma fonte inesgotável de ar puro e que muito há para pesquisar e aprender. ■

### Bibliografia

- KIRCHHOFF, V.W.J.H. Geoquímica da média e baixa atmosfera: impactos ambientais por deterioração da camada de ozônio. *Anais do 1º Congresso Brasileiro de Geoquímica*. Porto Alegre. 30 de outubro a 2 de novembro de 1987.
- LOGAN, J.A. Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, 90, 10463-10482, 1985.
- WATSON, R.T., GELLER, M.A., STOLARSKI, R.S., e HAMPSON, R.F. *Present state of knowledge of the upper atmosphere: an assessment report*, Nasa, 1986.

## Evolução rápida e violenta

