

FOTO: CILOVA, PELOS AUTORES

Ozônio 'bom' versus ozônio 'ruim'

O caso das manchas na baixa atmosfera

O ozônio, considerado o protetor dos seres vivos contra os efeitos danosos da radiação ultravioleta solar, tem também seu lado 'vilão'. Para esse gás natural ser biologicamente favorável ou não só depende de sua altura na atmosfera. Na chamada camada de ozônio, a cerca de 30 km da superfície, já na estratosfera, ele é 'bom', porque filtra a radiação perigosa. Porém, na baixa atmosfera, a história muda. Concentrações elevadas desse oxigênio trimolecular (O_3), em especial se próximas à superfície, prejudicam o desenvolvimento das plantas. Aí, ele é o ozônio 'ruim'.

Nesse enredo, o homem é um justiceiro às avessas: suas atividades industriais e suas queimadas reduzem o ozônio 'bom' e aumentam o 'ruim', formador de grandes manchas na baixa atmosfera. Uma cooperação científica internacional vai estudar melhor esse fenômeno. Pesquisadores brasileiros estarão operando na região central e na costa brasileira, os norte-americanos sobrevoarão o Atlântico Sul, e os cientistas alemães, franceses e africanos farão um trabalho de campo na África.

As duas regiões atmosféricas mais importantes neste trabalho são a troposfera e a estratosfera. A primeira, inferior, está em contato com a superfície terrestre. A outra, superior, fica logo acima da troposfera. Como as dimensões horizontais destas regiões são muito maiores que suas extensões verticais, elas são denominadas camadas.

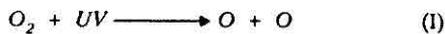
Nas regiões tropicais, a troposfera se estende até 16 km de altura. É nessa faixa que a atmosfera mantém contato com os seres vivos da superfície e os aviões voam.

A estratosfera chega a 50 km de altura. É aí que o ozônio é formado a partir da radiação ultravioleta (UV) solar e é também nessa região que está sua camada, que atua como escudo protetor contra a radiação UV danosa aos seres vivos. Na estratosfera, esse gás é dito 'bom', por sua função de proteção à vida. Sendo assim, não queremos que sua concentração diminua.

Na troposfera, essa função protetora desaparece. O ozônio é só mais um gás, tóxico e poluente, que atrapalha funções vitais de animais e plantas. Ele é 'ruim' e não queremos que sua concentração aumente.

O ozônio na atmosfera

O ozônio da atmosfera é um gás produzido e consumido naturalmente. As concentrações observadas pelas pesquisas resultam do equilíbrio desses processos antagônicos. O principal processo de produção ocorre na estratosfera, onde o UV decompõe, numa primeira etapa, a molécula de oxigênio (O_2) em dois átomos de oxigênio (O). Este processo é descrito pela equação:



À medida que a radiação UV penetra a atmosfera, ela perde energia. Isso explica por que na troposfera (camada mais baixa) o UV não é mais capaz de decompor a molécula de O_2 . Desse modo, o ozônio só é produzido na estratosfera.

O segundo passo da produção do O_3 (símbolo do ozônio) se dá pela união de um átomo de oxigênio (O) a uma molécula de oxigênio (O_2). Esse tipo de ligação, em que um átomo se une a outros dois, todos idênticos, formando uma molécula triatômica estável, é muito raro na natureza.

Na natureza, porém, há vários processos de perda. Isso ocorre principalmente em reações químicas gasosas envolvendo nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e cloro (Cl). Na estratosfera, as perdas de O_3 predominam, dado seu contato com compostos nitrogenados (processo natural) e clorados (processo imposto pelo homem).

A concentração do ozônio varia com a altura. Essa variação faz com que a intensidade de produção e perda de O_3 também mude conforme a altitude. O próprio processo de produção de O_3 atenua a intensidade do UV que penetra a atmosfera. Com isso, a concentração de O_3 se torna máxima em torno dos 28 km de altura, diminuindo rapidamente acima e abaixo dessa faixa. Surge assim o conceito de camada de ozônio. Esse termo, consagrado na literatura mundial, refere-se a uma fatia da atmosfera em torno da concentração máxima de O_3 na estratosfera. Essa camada fictícia é a responsável por cerca de 90% da atenuação de radiação UV pelo ozônio.

A camada de ozônio está diminuindo

Para reavaliar periodicamente o estado da camada de ozônio, criou-se, em 1987, o Painel de Tendências de Ozônio (em inglês, *Ozone Trends Panel*), comissão internacional de alto nível, composta de cientistas de

vários países. Além deste painel, há também avaliações independentes, periódicas, para as quais são convidados pesquisadores de diversas nacionalidades. Esses trabalhos são chamados Avaliação Científica de Ozônio Estratosférico. Os resultados publicados em 1989 e 1991 contaram com a participação do autor brasileiro deste trabalho como consultor e revisor.

A última avaliação analisou cuidadosamente os dados disponíveis obtidos a partir da superfície e de satélite. Cada estação de medição de ozônio, criteriosamente calibrada, teve seus dados comparados com os de um satélite dotado de um instrumento especial denominado *Toms* (sigla, em inglês, para Espectrômetro de Mapeamento do Ozônio Total).

Foram levados em conta os efeitos de modulação periódica como, por exemplo, o ciclo solar de 11 anos (a radiação solar tem uma variação periódica de intensidade com ciclo de 11 anos) e a oscilação quase-bianual (alguns parâmetros observados na baixa estratosfera têm variação periódica de quase dois anos). A análise das tendências desses efeitos ajuda a entender e reduzir suas influências sobre as medições. Isso pode ser feito pelo cálculo da média sobre um período de dois ciclos solares completos.

Latitude	Diminuição total (11/1978 a 10/1985)	Diminuição total (11/1978 a 11/1987)
Global, menos altas latitudes (53°-53°N)	-2.6 ± 0.5	-2.5 ± 0.6
Hemisfério		
0-53°S	-2.6 ± 0.9	-2.9 ± 0.9
0-53°N	-2.1 ± 1.5	-1.8 ± 1.4
Faixas		
53°S-65°S	-0.9 ± 1.8	-10.6 ± 1.6
39°S-53°S	-5.0 ± 1.8	-4.9 ± 1.8
20°S-39°S	-3.2 ± 2.4	-2.7 ± 2.1
19°S-29°S	-2.5 ± 1.9	-2.6 ± 1.5
0-19°S	-1.1 ± 0.8	-2.1 ± 0.8
0-19°N	-1.1 ± 1.5	-1.6 ± 1.3
19°S-29°N	-3.5 ± 2.2	-3.1 ± 1.9
29°S-39°N	-3.7 ± 2.0	-2.5 ± 1.7
39°S-53°N	-2.7 ± 1.7	-1.2 ± 1.5
53°S-65°N	-2.4 ± 1.6	-1.4 ± 1.4

FORNE: KIRCHHOFF, BROWELL E FISHMAN

Tabela 1. A porcentagem da diminuição da camada de ozônio em diversas faixas latitudinais, observada pelo satélite Toms.

Várias estações de superfície, usando espectrofotômetros Dobson (instrumento tradicional usado no mundo todo para medir o conteúdo total de ozônio da atmosfera), já reuniram uma grande quantidade de dados nestes últimos anos. Para a grande maioria das estações, a tendência estatística acusa uma redução de alguns pontos percentuais da camada de ozônio para um período de 22 anos. Esse decréscimo ocorre em latitudes polares e são maiores no inverno que no verão. Para uma das estações (na ex-Cecoslováquia), a redução observada nesse mesmo intervalo de tempo foi de 4,7%.

Outra técnica de avaliação aplicada às estações de superfície foi a de agrupar os dados em faixas latitudinais. Observou-se que as maiores variações ocorrem no inverno, em altas latitudes.

Os dados medidos pelo *Toms*, instalado no satélite Nimbus 7, coletados entre 1978 e 1985, também indicam uma diminuição do ozônio estratosférico. A tabela 1 mostra os resultados numéricos para diversos agrupamentos dos dados.

Portanto, o painel de especialistas considera que os dados coletados por instrumentos terrestres e satélites mostram uma significativa e consistente tendência de decréscimo do ozônio.

Ozônio na troposfera

A radiação UV que chega à troposfera é insuficiente para gerar átomos de oxigênio (processo já descrito pela equação 1). Essa é uma das diferenças — talvez a mais significativa — entre a química na troposfera e na estratosfera. Sendo assim, a produção de ozônio (O_3) na primeira depende totalmente de outros processos capazes de gerar oxigênio atômico (leia 'O ozônio passo a passo na troposfera').

Aspectos meteorológicos devem ser considerados em análises da química atmosférica na troposfera. Esse fator modifica sensivelmente a teoria que se aplica à estratosfera e mesmo à mesosfera (camada que se estende de 50 a 85 km de altura), onde o estudo da química e da física recebe o nome de Aeronomia. Avaliar o transporte da troposfera (conhecimento dos ventos e da circulação geral da atmosfera) é outro aspecto importante para complementar as análises da composição atmosférica.

A concentração dos gases naturais da atmosfera também pode ser alterada substan-

CENTRO DE PESQUISAS LANGLEY, DA NASA (EUA)

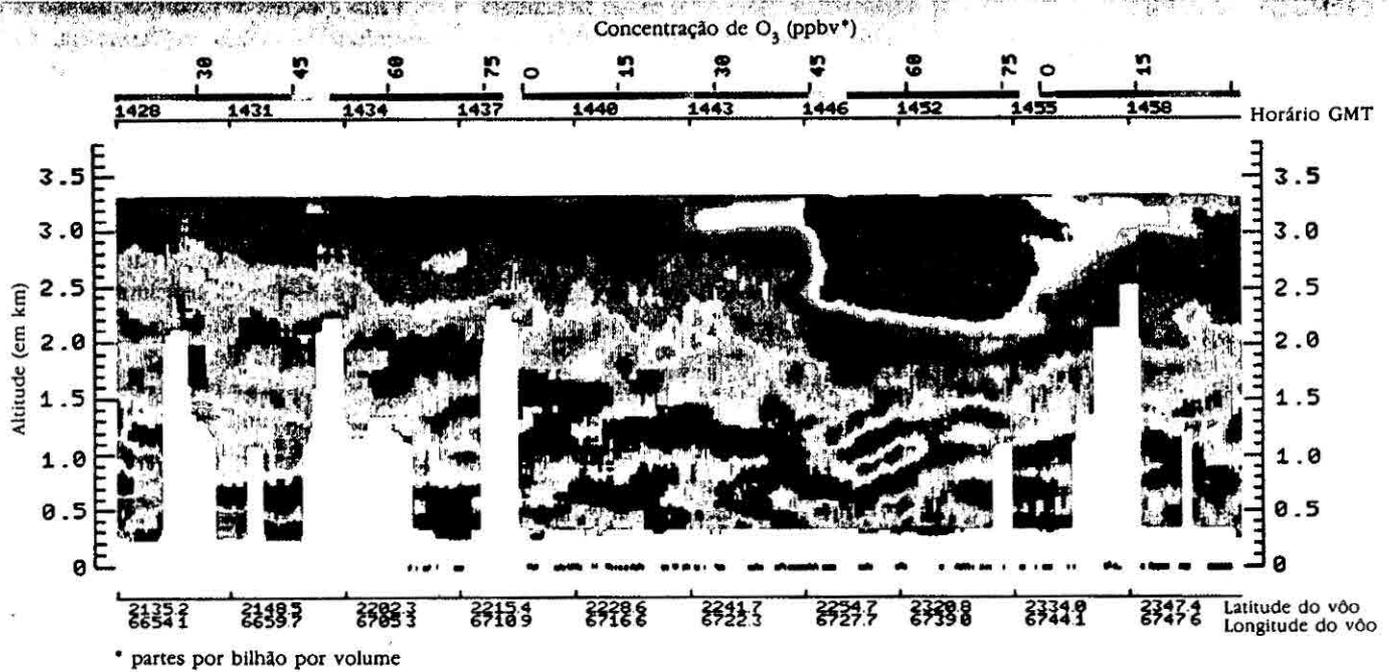


Figura 1. Mancha de ozônio bem desenvolvida e clara, entre 2,2 km e 3,4 km (altura do voo). O verde corresponde a concentrações de O₃ entre 35 e 40 ppbv, normais nessas altitudes; o marrom (da mancha), a concentrações entre 55 e 65 ppbv, quase o dobro da de fundo. A mancha vai da longitude 67°27,7' a 67°45', distância horizontal de aproximadamente 33 km.

CENTRO DE PESQUISAS LANGLEY, DA NASA (EUA)

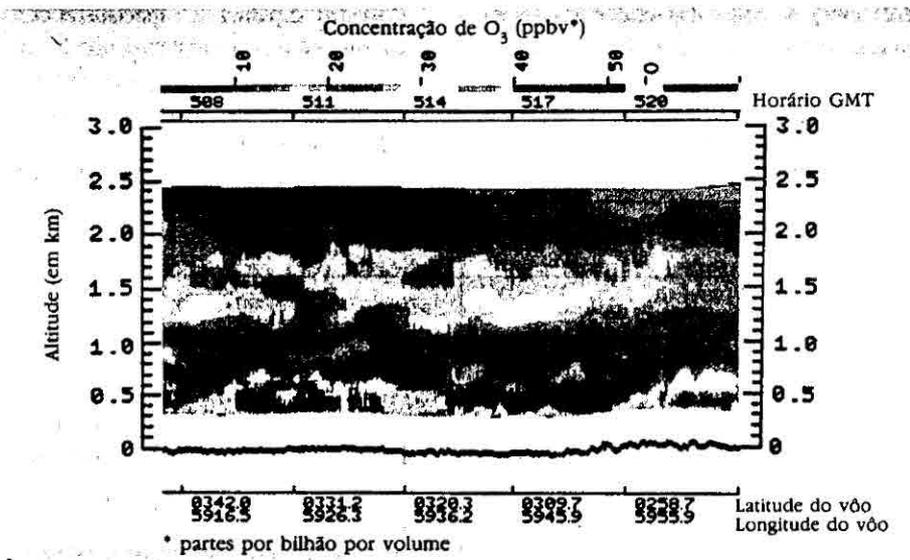


Figura 2. Outro tipo de mancha de ozônio, menos nítida e menos localizada. Aumento generalizado na concentração de O₃, a cerca de 1,5 km, parece uma camada. As cores falsas da figura lembram 'nuvens', que cobrem quase toda a extensão horizontal. A concentração de O₃ de fundo é de 25 ppbv; a mancha (em amarelo) representa 35 ppbv. Essas concentrações foram observadas na reserva florestal Ducke (perto de Manaus), onde em geral as concentrações de O₃ troposférico são muito baixas.

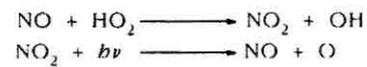
cialmente não só pela adição de gases criados artificialmente, mas também pela ação secundária de algumas reações químicas que podem modificar o equilíbrio natural dos gases da atmosfera inferior.

Gases como CO₂ (dióxido de carbono), CO (monóxido de carbono), N₂O (óxido

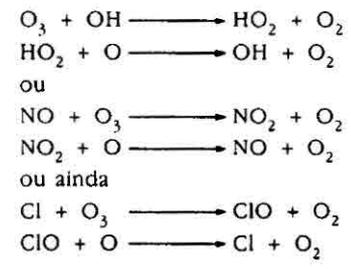
de nitrogênio), entre outros, gerados pela indústria e pela combustão, são os principais poluentes da troposfera. Processos de refrigeração e de fabricação de plásticos, que usam clorofluorcarbonetos (CFCs), entre os quais o CFC₃ e o CF₂Cl₂, também podem destruir o ozônio, quando o cloro é disso-

O ozônio passo a passo na troposfera

O caminho mais eficiente para gerar o ozônio na troposfera parece ser a interação dos óxidos de nitrogênio com os radicais hidrogenados OH e HO₂:



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



A ação é, portanto, sempre catalítica para os óxidos, havendo sempre a destruição de um oxigenado ímpar (O₃ e O) e a formação de oxigênio molecular, que é a forma mais estável de oxigênio.

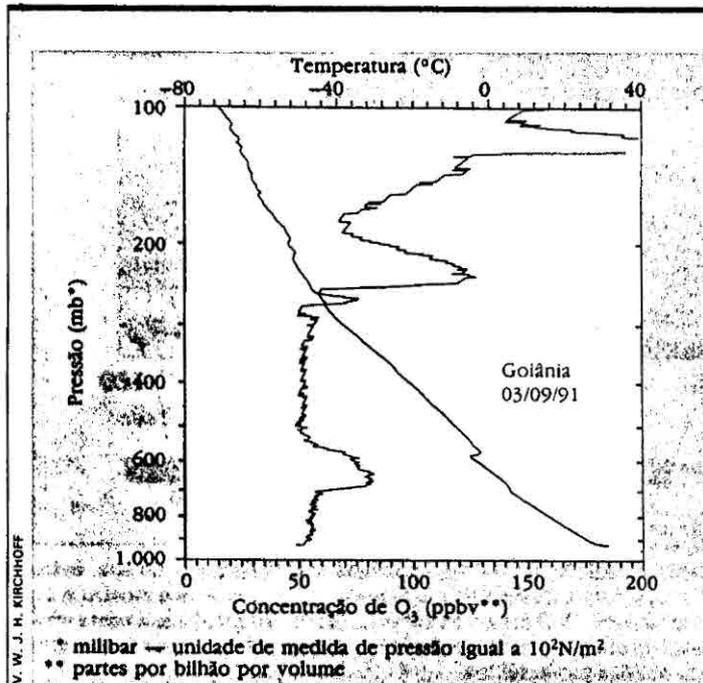


Figura 3. Caso muito interessante em que se observam duas camadas, uma em torno de 650 mb (cerca de 3,2 km de altura) e outra perto de 220 mb (cerca de 9 a 10 km de altura). Essas medidas, feitas no Cerrado, indicam concentrações de O_3 muito maiores que as da região da floresta. A mancha, com muitos quilômetros de área horizontal, foi detectada por sondas de ozônio, lançadas em balão, no trabalho de campo Tocantins-91. A outra curva é a da temperatura atmosférica.

Manchas de ozônio na troposfera

Como já foi mostrado, o ozônio na troposfera é o resultado de processos de combustão e reações secundárias na atmosfera. Nos grandes centros urbanos, o principal processo de combustão é a queima de combustível fóssil, principalmente pelos automóveis; nas regiões agrícolas, a queima de biomassa. No Brasil, a região Amazônica e o Cerrado contribuem bastante para esse último processo.

Em situações especiais, a concentração de ozônio aumenta de forma considerável em espaços relativamente pequenos das regiões da baixa atmosfera. São as chamadas manchas de ozônio. Acredita-se que elas sejam produzidas quando os processos químicos de produção de O_3 estão sob condições favoráveis, isto é, próximos a fontes de CO , radiação UV, NO e NO_2 .

Cada vez mais, os efeitos negativos do ozônio sobre plantações e florestas estão sendo avaliados. Altas concentrações de O_3 na troposfera podem estar relacionadas com a destruição de áreas florestais na Alemanha e nos EUA. Pesquisas recentes indicam que o ozônio ambiente reduz as taxas reais de fotossíntese em algumas plantas. Esses trabalhos revelam ainda os efeitos negativos que altas concentrações de ozônio têm sobre o ambiente da baixa troposfera.

A correlação que existe entre nível de poluição e concentração de ozônio na troposfera nos induz a pensar que a concentração desse gás no hemisfério Sul seja menor que a no hemisfério Norte. Alguns estudos, porém, mostram que isso nem sempre é verdade. Por exemplo, as queimadas podem contribuir bastante para a produção artificial de ozônio na troposfera.

As figuras 1, 2 e 3 mostram manchas de ozônio detectadas por um radar de laser capaz de medir os valores absolutos de concentração de ozônio. O instrumento, construído no centro de pesquisas de Langley da NASA, faz parte do laboratório voador instalado no avião Electra da NASA.

Ao longo da trilha de voo, esse radar obtém perfis contínuos de concentração de O_3 . Em geral, o avião voa entre 2,5 e 3,5 km do solo e o instrumento mede as concentrações de ozônio nessa altitude.

A figura 4 mostra mais um exemplo de mancha de ozônio bem localizada, desta vez próximo à superfície. A mancha de ozônio mais espetacular é a mostrada na figura 5

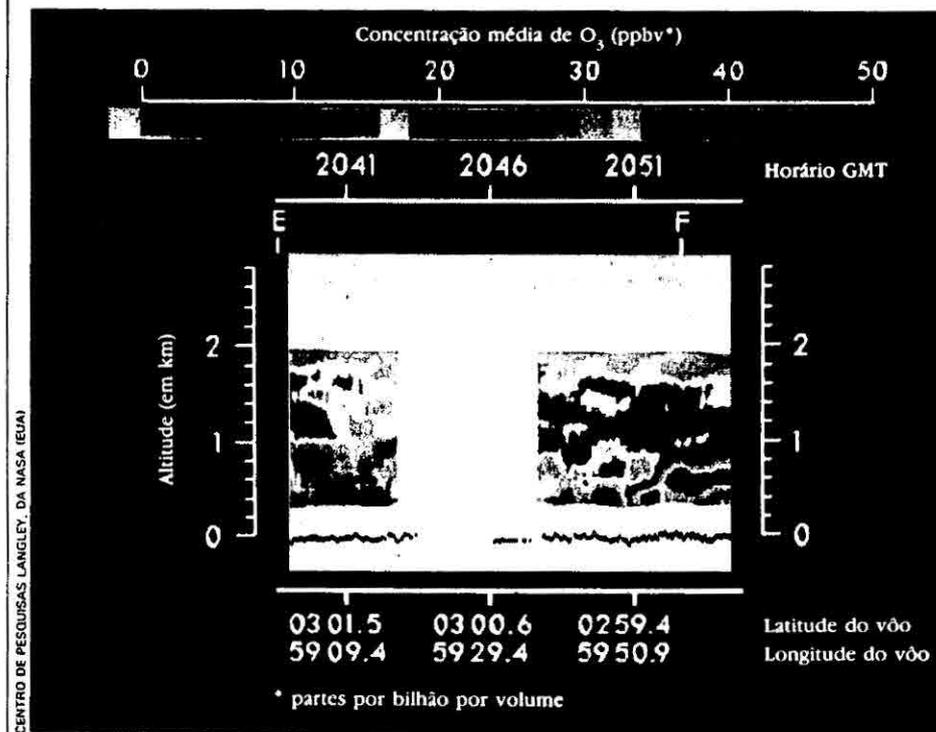


Figura 4. Mancha detectada na campanha ABLE-2B, voo de levantamento feito entre Manaus e Santarém. O máximo de concentração da mancha chega a 35 ppbv, numa concentração média de fundo de 15 a 20 ppbv.

ciado, isto é, 'arrancado' das moléculas de CFCs pela radiação UV na estratosfera.

A ação de poluentes na troposfera não só piora a qualidade do ar respirável, mas também aumenta as concentrações de CO e O_3 , cuja concentração elevada é prejudicial aos seres vivos. Segundo a legislação ambiental, não é recomendável a exposição por

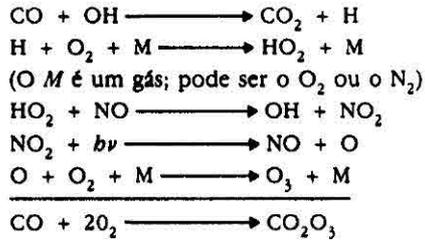
mais de um hora a concentrações de ozônio acima de 80 partes por bilhão por volume (ppbv). Altas concentrações de O_3 são também prejudiciais às plantações de legumes, por exemplo.

O ozônio pode ser produzido na troposfera numa cadeia de reações de catalisação (leia 'Alternativas para o ciclo').

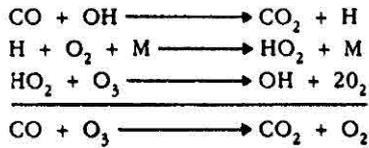
Alternativas para o ciclo

A reação de catalisação que produz o ozônio na troposfera tem início com a oxidação de metano (CH₄) ou monóxido de carbono (CO), além da oxidação de outros hidrocarbonetos, especialmente o isopreno (C₃H₈).

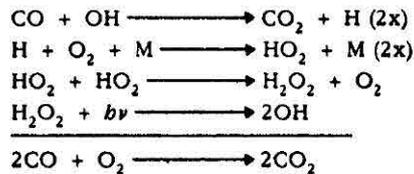
A cadeia de oxidação do CO é:



Nessa seqüência, pelo menos uma molécula de O₃ é produzida a partir de duas moléculas de O₂, juntamente com a transformação de CO em CO₂. Deve-se notar que essa seqüência de reações depende criticamente da concentração de NO, que deve existir entre certos limites para que o resultado seja efetivamente uma produção de O₃. Na ausência de suficiente 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, desta forma, novamente ocorre a transformação de CO em CO₂, mas agora com a perda de O₃.

para o período entre setembro e outubro, na região do Atlântico Sul.

O projeto Trace-A

O projeto Trace-A (sigla, em inglês, para Transporte e Química próximo ao Equador-Atlântico) é uma grande cooperação científica internacional que visa estudar *in loco*

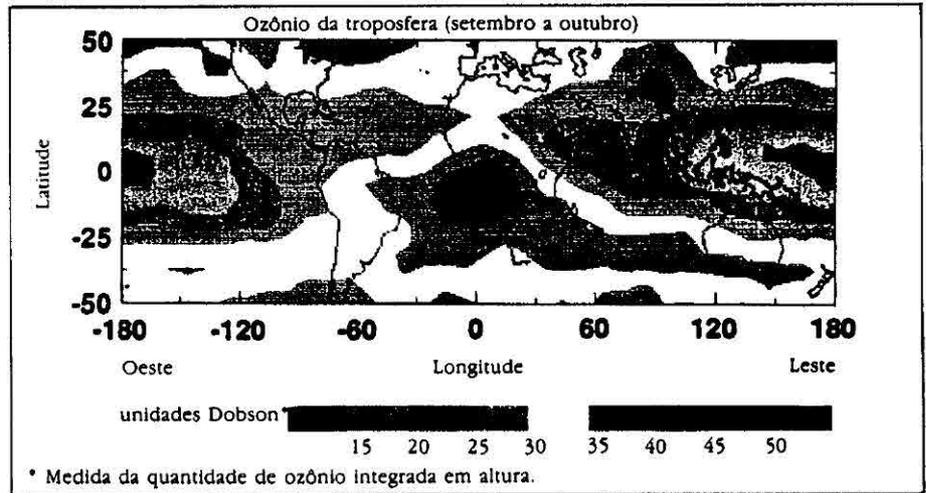


Figura 5. Gigantesca mancha de ozônio, que não aparece nos outros períodos do ano, entre a costa africana e a brasileira. A figura é uma média dos dados de vários anos e mostra o O₃ em excesso em unidades Dobson (UD^{*}). O código de cores indica 50 UD próximos à costa africana, mas a mancha se estende até a costa do Nordeste brasileiro, cobrindo uma área muito grande. Estes dados foram obtidos por satélites.

a grande mancha de ozônio no Atlântico Sul. Para isso, pesquisadores brasileiros estarão operando no Brasil Central a bordo de um avião Bandeirante, do Inpe, e outro da Fundação Cearense de Meteorologia. Pesquisadores norte-americanos voarão sobre o Atlântico Sul a bordo de um DC-8, da NASA, que chegou ao Brasil no último 22 de setembro. Na África, o trabalho será feito por alemães, franceses e africanos.

O avião do Inpe recolherá amostras de O₃, CO e, se possível, outros gases minoritários. O objetivo é estudar a fotoquímica, o transporte de emissões recentes (e mais antigas) e a atmosfera não-perturbada no Brasil. Pretende-se também realizar um experimento de campo na época chuvosa, bem antes da missão de campo principal, para avaliar os efeitos das queimadas por comparação. Deverão participar as Universidades Federais de Mato Grosso, de Mato Grosso do Sul, de Goiás, do Pará e a Universidade de Brasília.

Conclusões

Resaltamos o papel diferente que o ozônio desempenha na troposfera e na estratosfera. Nessa última camada, mais alta, o ozônio, caracterizado como 'bom', é biologicamente benéfico. Na outra, o chamamos 'ruim', lembrando que ele é tóxico em altas concentrações. Infelizmente, a ação do homem moderno diminui o ozônio 'bom' na estratosfera e aumenta o 'ruim' na troposfera.

Na troposfera, há um mecanismo que aumenta a concentração de ozônio nas regiões de queimadas, onde ele é produzido indiretamente na atmosfera por reações químicas sob a ação de radiação UV. Em alguns casos, a produção de ozônio forma acúmulos localizados de concentrações muito acima dos valores normais. Essas manchas podem se espalhar por grandes áreas ou permanecer em regiões menores, bem caracterizadas. Há exemplos desse fenômeno no Brasil.

O projeto Trace-A, trabalho de campo especial, está sendo preparado para estudar a grande mancha de ozônio, detectada por satélite no Atlântico Sul. Em excesso, esse gás tem efeitos negativos sobre animais e plantas, sendo às vezes mais um poluente da atmosfera. Há evidências de ser ele o principal responsável pela degradação de florestas na Europa e nos EUA. É também considerado prejudicial à fotossíntese, diminuindo o rendimento de safras agrícolas. Sendo assim, uma das medidas para corrigir essa situação seria limitar as queimadas àquelas absolutamente necessárias.

V.W.J.H. Kirchhoff

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

E.V. Browell

J. Fishman

Centro de Pesquisas Langley, da Nasa, Virgínia (EUA)

FOTO: CEPENIA PELOS AUTORES