

# O OZÔNIO

## Tópicos:

- Histórico
- Distribuição e conteúdo do ozônio na atmosfera
- O que são Unidades Dobson ?
- O Buraco de Ozônio
- Formação e destruição do ozônio na estratosfera
- Bibliografia

## Histórico

Em meados do século XIX, o químico suíço Christian Friedrich Schönbein observou que o odor notado quando se produziam descargas elétricas na atmosfera era similar àquele notado quando a água era decomposta por uma corrente voltaica. Schönbein acreditou que esse odor poderia ser atribuído à existência de um gás atmosférico de odor peculiar. A esse gás atribuiu o nome ozônio, da palavra grega para cheiro – “ozein”. O ozônio é um gás produzido naturalmente na atmosfera terrestre, reativo e capaz de oxidar metais como ferro, chumbo e arsênico. A descoberta de que o ozônio pode despolarizar eletrodos de platina foi a principal motivação para que o mesmo começasse a ser estudado e medido com maior atenção. Em seguida, Schönbein concluiu que o ozônio tinha um papel ainda mais importante, utilizando-o como um eficaz desinfetante durante epidemias infecciosas.

O primeiro método de detecção de ozônio era muito simples, consistindo de um papel embebido de uma solução de iodeto de potássio e amido que, ao ser exposto ao ar, podia adquirir uma escala arbitrária de tons de azul. Até 1916, mais de um milhão de medidas foram realizadas por esse método. Porém, desde o fim do século XIX, estudos de espectroscopia já constatavam que a presença desse gás é muito maior na alta atmosfera do que nas proximidades do solo. A partir de então, duas linhas distintas de medições foram utilizadas em campanhas experimentais. A primeira, denominada troposférica, baseou-se inicialmente em medições de ozônio superficial. Com o avanço tecnológico, a partir dos anos 30 levou-se em consideração a troposfera como um todo. A segunda, denominada estratosférica, teve início a partir de investigações ópticas orientadas à determinação do espectro solar, sobretudo em sua parte ultravioleta. Porém, somente no início do século XX os esforços para explicar as bases químicas da existência do ozônio na alta atmosfera começaram a ser realizados, de onde se destacam nomes famosos como Hartley, Chappuis e Huggins. Nos últimos 40 anos, devido à maior compreensão do papel de outras espécies atmosféricas na existência do ozônio estratosférico, constatou-se que a emissão excessiva de substâncias antropogênicas poderia ter um papel fundamental na redução da concentração do ozônio em altitude e, ironicamente, exercer um papel relevante no aumento da concentração do ozônio próximo à superfície. Tal fato está intimamente ligado à saúde dos seres vivos na Terra, já que o ozônio, além de ser responsável pela absorção da radiação solar ultravioleta, em concentrações elevadas também pode causar problemas respiratórios em seres humanos.

## Distribuição e conteúdo do ozônio na atmosfera

A distribuição vertical de ozônio é praticamente constante na troposfera e aumenta com a altura na estratosfera, até uma região de concentração máxima que depende da latitude

e estação do ano. Na troposfera essa concentração de ozônio decresce a décimos de parte por bilhão (ppb) em termos de razão de mistura (moléculas de O<sub>3</sub>/moléculas de ar) contra uma concentração de 10 ppm (10000 ppb) na estratosfera (1ppb = 2,5.10<sup>10</sup> moléculas cm<sup>-3</sup>, ao nível do mar e temperatura de 298K). Acima dessa região, a concentração decresce de maneira (quase) exponencial com a altura, até atingir níveis muito pequenos na baixa mesosfera. Em termos gerais, entre 85 a 90% do conteúdo total de ozônio encontra-se acima da tropopausa. Nos trópicos, o máximo de ozônio é geralmente observado durante a primavera, entre 25 a 27km de altitude, com valores de pressão parcial de 140nb. Nas regiões polares esse máximo atinge cerca de 220nb e localiza-se em torno de 18km de altitude.

Quanto às distribuições sazonais, as variações podem ser negligenciadas nas regiões tropicais, onde a intensidade de radiação solar pode ser considerada constante durante todo o ano. Em latitudes mais elevadas o máximo de concentração é estabelecido no fim do inverno, ou no começo da primavera, e o mínimo se verifica durante o outono. Durante a primavera a quantidade de ozônio encontrada em altas latitudes é maior, e em baixas latitudes menor, do que aquela que poderia ser prevista utilizando a teoria fotoquímica. Neste caso, a distribuição da intensidade de radiação solar sugeriria a formação de um máximo durante o verão sobre a região equatorial. Portanto, as causas desse fenômeno podem ser relacionadas aos padrões de circulação atmosférica. No início da primavera, a estratosfera próxima às regiões polares é caracterizada por fortes correntes de ar descendentes. Deste modo, o ozônio gerado em camadas acima de 20km de altitude é transportado por estas correntes de ar em direção às camadas mais baixas, e uma circulação é formada com o ar fluindo em direção aos pólos na alta estratosfera e, em direção ao equador na baixa estratosfera. O ozônio acumulado nesta região é transferido para a troposfera durante o verão.

### **O que são Unidades Dobson ?**

O conteúdo total de ozônio integrado numa coluna atmosférica é comumente expresso em Unidades Dobson (DU). Um DU é a espessura, medida em unidades de centésimos de milímetro, que a coluna de ozônio poderia ocupar, a temperatura e pressão padrão (273K e 1 atm). Assim 1 DU = 10<sup>-3</sup> atm cm @ 2,69 · 10<sup>16</sup> moléculas cm<sup>-2</sup>. Sobre a Terra, a coluna média de ozônio varia entre 290 e 310 DU. Para se ter uma idéia da quantidade irrisória de ozônio na atmosfera terrestre, se todo o ozônio presente fosse compactado próximo à superfície terrestre, à pressão e temperatura padrões, seria possível obter somente uma camada de cerca de 3mm de espessura. Mesmo assim, essa pequena quantidade é suficiente para absorver a radiação ultravioleta e possibilitar a existência da vida no Planeta.

### **O Buraco de ozônio**

A descoberta do buraco de [ozônio](#) na Antártida, em meados dos anos 80, causou surpresa à comunidade científica que, até então, pensava compreender os processos físicos e fotoquímicos que controlam a produção e extinção de ozônio na atmosfera (Farman et al., 1985). Os primeiros estudos sobre a depleção do ozônio na Antártica mostraram duas características principais. A primeira indicava grandes perdas no ozônio estratosférico observadas, durante a primavera, entre os anos 1974 e 1985; a segunda, mostrou comparações com medidas realizadas entre os anos 1950 e 1960, que indicavam uma atenuação média de 300 para 200 unidades Dobson (DU) de ozônio.

Várias teorias foram propostas para explicar as causas desse fenômeno. Entre as principais estão: 1.) a Teoria Dinâmica (Stolarski, 1988), propondo que a circulação atmosférica sobre a Antártida mudou de tal modo que o ar da troposfera, onde há baixa concentração de ozônio, é levado para a baixa estratosfera e, conseqüentemente, reduções dos níveis de ozônio são observadas; 2.) a Teoria do Óxido de Nitrogênio (Callis e Natarajan, 1986) que se refere ao aumento de NO<sub>x</sub> produzido pelos efeitos fotoquímicos após um período crítico de aparecimento de manchas solares (1979). A presença excessiva de NO<sub>x</sub> seria o responsável pela destruição excessiva de ozônio. E, 3.) a Teoria da Química Heterogênea (Tung et al., 1986) propondo que reações fotoquímicas que ocorrem na superfície de partículas minúsculas, presentes em nuvens formadas nas condições extremamente frias do inverno polar e conhecidas como Nuvens Polares Estratosféricas (PSC – do inglês “Polar Stratospheric Clouds”), são responsáveis por uma cadeia de reações que culminam na destruição do ozônio. As superfícies dessas partículas agiriam alterando a química da estratosfera na região polar, uma vez que os elementos produzidos em reações nestas nuvens permitem que componentes não-reativos, contendo cloro ou bromo, tornem-se reativos. Tais reagentes funcionariam como catalisadores em reações que destroem a molécula de ozônio de forma extremamente rápida. Grosso modo, o processo se daria pelo aumento do conteúdo de Cl<sub>2</sub> por causa das reações heterogêneas do HCl e do ClONO<sub>2</sub> dentro das PSCs. O HNO<sub>3</sub> é seqüestrado por estas nuvens e o Cl<sub>2</sub> sofre fotólise, formando o composto ClO. As reações de ClO com outras moléculas de ClO, ou mesmo de BrO, são relevantes no processo de destruição do ozônio.

Não demorou muito para que medições realizadas na Antártida mostrassem que esta última teoria é a correta. Ou seja, o problema está ligado a uma combinação das temperaturas extremamente baixas na estratosfera da região, presença de luz solar e o aumento dos níveis de cloro na atmosfera. Estes compostos de cloro são, principalmente, de origem antropogênica – os clorofluorcarbonetos (CFCs) – desenvolvidos a partir dos anos 1920 como componentes inertes para refrigeradores e propelentes aerossóis. Uma vez que o cloro é liberado por reações heterogêneas, a luz solar (mesmo que fraca) inicia, e mantém essa perda fotoquímica de ozônio por catálise. Medições realizadas sobre o continente antártico detectaram altos níveis de ClO (óxido de cloro), distribuídos como se fossem uma nuvem de fumaça, evidenciando que os CFCs são os principais responsáveis pela destruição acelerada do ozônio. Quanto ao quadro sinótico, deve-se destacar que essas temperaturas baixíssimas formam um padrão de circulação visto somente na estratosfera desta região, permitindo a formação de nuvens muito frias como as PSCs. A ocorrência de baixas temperaturas tem algumas explicações. Em primeiro lugar, é necessária luz solar para aquecer a atmosfera. A Antártida permanece na escuridão durante a noite polar (inverno), de forma que sua estratosfera não é aquecida durante esse período. Além de não haver um mecanismo de aquecimento, a estratosfera perde energia e, portanto se esfria, ao emitir radiação infravermelha para o espaço. O segundo motivo se deve aos sistemas sinóticos também responsáveis pelo aquecimento da estratosfera. No hemisfério Sul, durante o inverno, esses sistemas sinóticos da estratosfera são muito fracos e, portanto, não são suficientes para aquecer a região de maneira conveniente. O terceiro contribuinte é o “jato polar noturno” (JPN). O JPN é uma corrente de altos níveis (~20km de altitude) com ventos fortíssimos (~160km/h), que se desenvolve a partir do equinócio de outono, devido às baixas temperaturas na noite polar (Brasseur et al., 1999). Este jato é, portanto, conseqüência dos outros dois processos que causam o frio extremo nesta região e, devido à rotação da Terra, possui sentido de oeste para leste em torno do pólo Sul. Essa

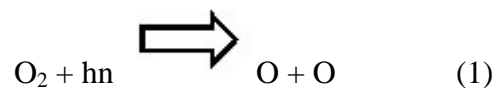
banda de ventos que se estende até a mesosfera é conhecida como vórtice polar, agindo como uma barreira para o transporte de ar entre o pólo e regiões de latitudes médias. O vórtice polar é mais intenso e estável no hemisfério sul do que no hemisfério norte, devido à topografia da região sul, uma vez que a Antártica é uma grande região de “terra”, circundada por uma extensa área oceânica; enquanto o círculo ártico é uma região basicamente oceânica. <

Assim, a formação do “buraco de ozônio” é um fenômeno sazonal cujas condições somente, no hemisfério sul, são possíveis em algumas semanas do ano entre Setembro e o início de Outubro (início da primavera). Em Dezembro, com a chegada do verão, as temperaturas sobem, impedem a formação de PSCs, e enfraquecem o vórtice polar devido aos baixos gradientes de temperatura. Com o aumento da temperatura na região, o processo de destruição acelerada do ozônio é bloqueado e os níveis retornam às condições normais.

### **Formação e Destruição do Ozônio Estratosférico (Ciclo de Chapman)**

(Chapman, S. A theory of upper atmospheric ozone, Q. J. Roy. Meteorol. Soc., Mem. 3, 103-125, 1930)

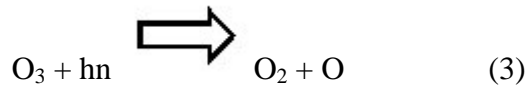
A formação do ozônio na estratosfera ocorre em níveis superiores a 30km de altitude onde a radiação solar ultravioleta de comprimento de onda menor que 242,5 nm vagarosamente dissocia o oxigênio.



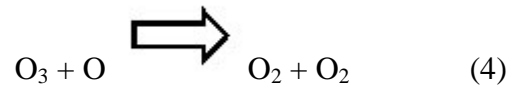
A taxa de formação de [O] é  $2f_1[\text{O}_2]$ , onde  $f_1$  é constante e  $[\text{O}_2]$  é a concentração de moléculas de  $\text{O}_2$  por volume de ar ( $\text{cm}^{-3}$ ). O oxigênio atômico (O) reage rapidamente com o  $\text{O}_2$  na presença de uma terceira molécula M (pode ser outro  $\text{O}_2$  ou mesmo  $\text{N}_2$ ), para formar o ozônio,



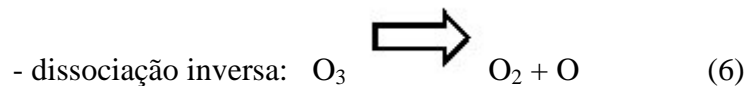
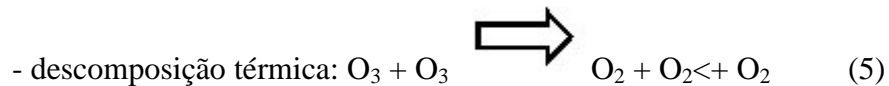
A reação (2) é a única reação de formação do ozônio, seja na estratosfera ou na troposfera. Neste caso a taxa de formação de  $\text{O}_3$  é de  $k_1[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}]$ . O  $\text{O}_3$  formado absorve intensamente radiação entre os comprimentos de onda de 240 e 320nm, voltando a decompor-se em  $\text{O}_2$  e O:



Adicionalmente, o ozônio também reage com o oxigênio atômico regenerando duas moléculas de O<sub>2</sub>,



Este processo da formação de ozônio é conhecido por *Mecanismo de Chapman* e foi desenvolvido na década de 30 pelo autor que dá o nome ao processo. Além desse, outros processos também podem destruir o ozônio:



Uma vez que um oxigênio atômico é gerado a partir da reação (1), as reações (2) e (3) se processam rapidamente. No topo da estratosfera, onde a pressão e a concentração de [M] são menores, o tempo de reação é de aproximadamente 100 segundos. Em níveis inferiores a concentração de [M] tende a crescer e, conseqüentemente, esse tempo tende a diminuir. Na reação (3) o tempo característico é igualmente pequeno como na reação (2). Como resultado dessa rapidez, estas duas reações interconvertem O e O<sub>3</sub> de maneira ágil. Assim é conveniente admitir a soma de O e O<sub>3</sub> como espécies únicas. Esta espécie é designada como “*odd oxygen*” e simbolizado como O<sub>x</sub>. Assim, O<sub>x</sub> é produzido somente na reação (1) e perdido somente na reação (4).

### **Bibliografia:**

Khrgian, A. K., G.I. Kuznetsov e A.V. Kondratiev. Atmospheric Ozone, Ed. by D.I. Nasilov, Izdatel'stvo Nauka, Moscou, 30-35, 1975.

London, J. The observed distribution of atmospheric ozone and its variation, Ozone in the free atmosphere. R.Whitten and S. Prasad editors, 11-80, Van Nostrand Reinhold Co. Inc., New York, 1985.

Farman, J.C., B.G. Gardiner e J.D. Shanklin. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction. *Nature*, 315, 207-210, 1985.

Stolarski, R.S. The Antarctic ozone hole. *Sci. Am.*, 258(1), 30-36, 1988.

Callis, L.B. e M. Natarajan. The Antarctic ozone minimum: relationship to odd nitrogen, odd chlorine, the final warming, and the 11-year solar cycle. *J. Geophys. Res.*, 91, 10771-10796, 1986.

Tung, K.K., M. Ko, J.M. Rodriguez e N.D. Sze. Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry?. *Nature*, 322, 811-814, 1986.