

**GEOQUÍMICA DA MÉDIA E BAIXA ATMOSFERA:  
IMPACTOS AMBIENTAIS POR DETERIORAÇÃO DA CAMADA  
DE OZÔNIO**

V.W.J.H. Kirchhoff

## ABSTRACT

Atmospheric ozone is discussed in view of recent concerns about the ozone layer. We emphasize the atmosphere, its chemical aspects, the definition of the ozone layer, and its possible destruction. Even the parcial destruction of the ozone layer would have disastrous consequences. Among these we present characteristics of skin cancer, action on microorganisms, the greenhouse effect, and possible impacts on forests. The objective of this presentation is to share these concerns with the community and stimulate more studies and research in this area of Geochemistry.

## RESUMO

Desenvolve-se o tema da camada de ozônio, que é um gás extremamente útil para os seres vivos e que não deve ser eliminado da atmosfera sob pena de haver uma transformação drástica na nossa maneira atual de viver. A ênfase é dada à apresentação da atmosfera, a aspectos de sua química, à definição da camada de ozônio, e sua possível destruição. Parece não haver nenhum benefício resultante de uma destruição, ainda que parcial, da camada de ozônio. Algumas das conseqüências maléficas são apresentadas, como o câncer de pele, a ação sobre micro-organismos, o efeito estufa, e impactos sobre a floresta. O objetivo é compartilhar estes estudos e resultados com a comunidade e estimular um maior incentivo de estudo nesta área da Geoquímica.

## INTRODUÇÃO

Nos anos 70 algumas técnicas analíticas para detecção de gases atingiam um estado de excelência para a medida de concentrações extremamente baixas. Começaram então experimentos que acusaram a presença na atmosfera de substâncias artificiais, isto é, compostos químicos que não participam naturalmente do ciclo de produção e perda dos gases atmosféricos, mas que são injetados na atmosfera inferior por ação antropogênica. A partir desta constatação vários centros de pesquisa foram criados com a finalidade de monitorar estes gases (Rasmussen & Khalil, 1986). Cada vez mais há indícios de que substâncias artificiais estão interferindo na química natural da atmosfera. O caso da camada de ozônio está sendo investigado intensamente. Em 1977 foi passada uma lei no Congresso dos Estados Unidos da América do Norte que refletiu, na época, a preocupação dos legisladores sobre uma possível deterioração, a níveis insuportáveis, da qualidade do ar. A NASA foi indicada por lei como a executora de um plano de trabalho para estudar a qualidade do ar, sua constituição, e sua química.

Um dos gases mais representativos em Química da Atmosfera é o ozônio, que é um gás muito reativo, e pode interagir com muitas substâncias químicas. A interação mais imediata ocorre na troposfera, isto é, na região mais baixa da atmosfera, diretamente sujeita à ação antropogênica. Durante os últimos 10 anos os registros comprovam o aumento da concentração de várias substâncias do tipo "poluente". A indicação é que cada vez mais poluentes, substâncias artificiais são acrescentadas à atmosfera, e esta, portanto, deve adaptar-se a um novo equilíbrio.

É importante notar que a nossa atmosfera não foi sempre como é hoje. Ocorreram adaptações sucessivas a diferentes períodos geológicos, mas modificação mais dramática teve lugar há 600 milhões de anos, quando surgiu o primeiro organismo capaz de usar diretamente a luz solar como mecanismo energético, no processo da fotossín-

tese. Foi este o processo que modificou drasticamente a atmosfera de um estado redutor, sem oxigênio livre na atmosfera, para um estado em que, como ainda é hoje, existe oxigênio livre. Foi somente após esta transição, com o surgimento da camada de ozônio, um subproduto do oxigênio, que a vida animal e vegetal pôde desenvolver-se na superfície terrestre, porque antes, a grande incidência de radiação ultravioleta só permitia o desenvolvimento celular nas profundezas do oceano. A vida primordial criou o ozônio. Há indícios de que a vida moderna pode destruí-lo.

Muito pouco tem sido feito no Brasil nesta área e o começo da implantação de um programa na área de Química da Atmosfera no Brasil (Kirchhoff, 1986) tem sido muito difícil. Mas, como os problemas da área têm em muitos aspectos caráter global, é muito importante que o Brasil se torne auto-suficiente nesta área. O Brasil, pela sua localização geográfica, pela sua extensão territorial e pelo contraste de seus ecossistemas é um laboratório natural extremamente interessante para o estudo da Química da Atmosfera.

## O conceito de Geofísica Espacial

A palavra Geofísica tem sido usada tradicionalmente para designar aspectos de Física da parte sólida da Terra, principalmente pela maior abundância de pesquisas ocorrendo na área de prospecção de jazidas e depósitos de lençóis de petróleo, que tem atrás de si considerável pressão econômica. A aplicação deste termo para designar também aspectos da Física do gás que envolve a Terra, a atmosfera, é mais recente e está ligada ao programa de exploração do espaço pelas naves espaciais.

O termo Geofísica Espacial foi justamente criado para enfatizar a ação geofísica no espaço, isto é, além da superfície. Seu domínio em termos de região é portanto toda a atmosfera, incluindo as regiões ionizadas (ionosfera) e a região onde dominam as forças magnéticas (mag-

netosfera). A porção relativa ao espaço mais distante já é domínio da Astrofísica. De uma maneira bem abrangente, portanto, pode-se dizer que a Geofísica Espacial é o estudo da Física e Química da atmosfera terrestre.

### Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é divulgar possíveis aspectos adversos que podem decorrer de uma destruição parcial da camada de ozônio. Há indícios cada vez mais numerosos de que a Química da Atmosfera está mudando. Não é fácil isolar completamente uma causa única para explicar esta mudança. No entanto, é certo também que a injeção de compostos químicos artificiais na atmosfera inferior tem aumentado muito nos últimos anos havendo, portanto, uma correlação evidente entre o aumento de poluentes e a destruição parcial da camada de ozônio. Para melhor compreender a dimensão do problema discute-se primeiro a atmosfera, a definição da camada de ozônio e sua importância, para então apresentar alguns dos possíveis efeitos ambientais que podem resultar de uma destruição parcial da camada de ozônio.

### A QUÍMICA DA ATMOSFERA

A química da atmosfera difere de modo fundamental da química convencional de laboratório porque as reações químicas se processam entre compostos no estado gasoso ou de vapor e que não estão confinados em recintos de pequenas dimensões. Movimentos dinâmicos nos meios gasosos são, portanto, importantes no sentido de favorecerem ou não o encontro entre moléculas ou átomos para que possam ocorrer as reações químicas.

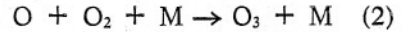
As características de existência de determinado elemento químico na atmosfera são função de sua reatividade, isto é, de sua química que pode produzir ou destruir certo constituinte, e da dinâmica, isto é, da inclusão de fluxos de partículas transportadas de um ponto a outro. Em termos quantitativos, pode-se exprimir a variação com o tempo  $t$  da densidade  $n$  de certo elemento químico através da equação da continuidade:

$$\frac{\delta n}{\delta t} = P - L - d\phi/dh \quad (1)$$

uma das equações fundamentais da Física que devem ser resolvidas quando se quer estudar a variabilidade temporal de certo elemento. Os termos  $P$  e  $L$ , respectivamente, são parcelas de produção e perda química, enquanto  $d\phi/dh$  representa a parcela dinâmica através da divergência de fluxo.

A força de ação ou motora que inicia o ciclo de inúmeras reações químicas na atmosfera é a luz solar (Fig. 1), principalmente os fótons mais energéticos situados do lado das frequências mais altas, isto é, na faixa do espectro do ultravioleta. A produção inicial do oxigênio atômico, no estado fundamental, é o resultado da

fotodissociação do oxigênio molecular, que é uma molécula pouco reativa na atmosfera e, por isso mesmo muito estável, ou de vida longa. A produção de oxigênio atômico é seguida da produção de ozônio:



numa reação típica de três corpos, onde  $M$  representa uma molécula inerte que não toma parte reativa na reação, mas é necessária para manter o equilíbrio energético antes e depois das colisões. Com a produção de  $O_3$  tem início o ciclo do ozônio que, ao lado de  $O_2$ , talvez seja o constituinte atmosférico mais importante para a vida animal e vegetal sobre a Terra, devido à capacidade de absorver radiação no ultravioleta que seria extremamente danosa aos organismos. A irradiação prolongada do sol direto, especialmente na praia, é uma experiência conhecida. Graves queimaduras podem resultar e, sem dúvida, seriam agravadas em muito se não fosse a proteção invisível que o ozônio proporciona. Justifica-se, portanto, o zelo que grandes organizações científicas do mundo inteiro dedicam ao estudo e à pesquisa do ozônio atmosférico.

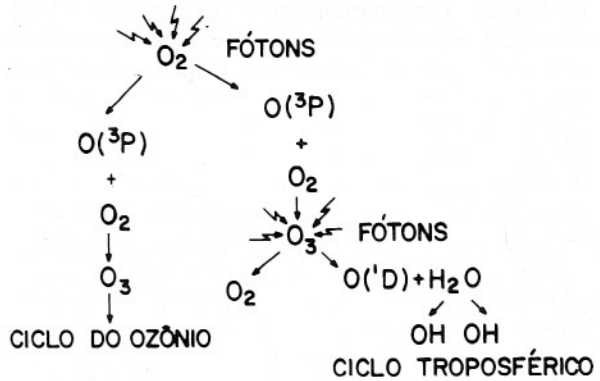


Figura 1 — A fotodissociação do oxigênio molecular iniciando o ciclo de ozônio na estratosfera, e a fotodissociação do ozônio iniciando o ciclo troposférico.

A fotodissociação do ozônio, que ocorre com fótons de comprimento de onda menores que 3100 Å, é o marco inicial para outro ciclo de um grande número de reações químicas, de importância fundamental na troposfera, camada atmosférica mais baixa que se estende até 12-16 km. Nesta fotodissociação é liberado oxigênio atômico no estado excitado ( $^1D$ ); sendo muito reativo, pode iniciar várias reações entre as quais se destaca a que se dá com o vapor d'água liberando o radical oxidrila OH, que continua o ciclo de reações até chegar a moléculas mais estáveis que são os produtos finais do tipo  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  e  $O_2$ .

Outra classe importante de reações químicas na atmosfera é aquela que resulta na emissão espontânea e natural de fótons, produzindo assim a luminescência atmosférica, cujo estudo permite a pesquisa de vários constituintes da mesosfera, entre os quais o oxigênio atômico, o sódio e a oxidrila.

Os constituintes pares da atmosfera são em geral estáveis e os ímpares como o H, O, N,  $O_3$

são muito instáveis, tendo vida curta. Estes são os compostos minoritários, mais sujeitos a par-

ticipar das reações químicas. A Tabela 1 mostra a composição atmosférica típica ao nível do mar.

Tabela 1 — Concentração atmosférica típica ao nível do mar.

Componente	Massa molecular (a.m.u.)	Porcentagem volumétrica %	Concentração (cm <sup>-3</sup> )
N <sub>2</sub>	28,02	78,08	2,1 × 10 <sup>19</sup>
O <sub>2</sub>	32,00	20,95	5,6 × 10 <sup>18</sup>
Ar	39,95	0,93	2,5 × 10 <sup>17</sup>
CO <sub>2</sub>	44,01	0,33	8,9 × 10 <sup>15</sup>

Na altura da concentração máxima do ozônio, por exemplo, a cerca de 28 km de altura, existem apenas 5 moléculas de ozônio para cada um milhão de moléculas de oxigênio molecular. Em termos de composição próximo à superfície, os constituintes estáveis e de vida longa representam a grande maioria das partículas da atmosfera especialmente O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. São estes os chamados constituintes majoritários. Acima da superfície, sua densidade decresce exponencialmente com a altura. Pode-se mostrar com o auxílio da Figura 2 que isto acontece, raciocinando em termos de pressão, que é peso por unidade de área. O diferencial de peso, devido à altura dh do cilindro, aplicado na base S, por unidade de área, é dado por:

$$dp = -\rho g dh$$

onde p é a pressão, ρ a densidade, e g a aceleração da gravidade. Podem-se concluir duas coisas interessantes desta expressão. Em primeiro lugar, o sinal negativo decorre do fato de que para alturas maiores, menor deverá ser o peso (e portanto a pressão) devido à quantidade de massa atmosférica acima de h. Em segundo lugar, é imediato que se ρ, a densidade atmosférica, fosse constante, a pressão deveria variar linearmente com a altura, como acontece, por exemplo, com a água que é um fluido praticamente incompressível, ao contrário da massa gasosa. Usando também a lei dos gases perfeitos:

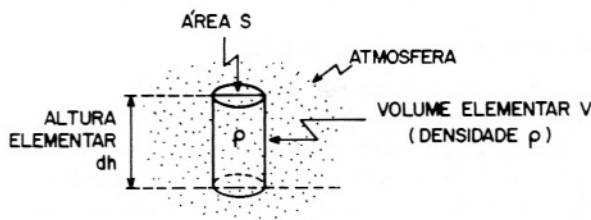
$$p = nKT$$

onde n é a densidade numérica, K a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta, obtém-se para uma atmosfera isotérmica o resultado:

$$p = p_0 \exp - \frac{(h - h_0) mg}{KT}$$

onde m é a massa atômica e KT/mg é a escala de altura H. É a lei exponencial mencionada anteriormente e que, neste caso, se aplica também para a densidade, resultado importante que exprime o chamado equilíbrio hidrostático da atmosfera. Fica claro, portanto, que a porção de maior massa da atmosfera terrestre situa-se próximo à superfície. Pode-se calcular facilmente, por exemplo, que 90% da massa total da atmosfera está situada abaixo de 18,4 km. Portanto, uma outra constatação interessante que se pode

fazer da lei exponencial é que, embora a atmosfera não tenha limite superior, uma certa quantidade de sua massa está confinada abaixo de certa altura bem definida.



$$\text{PRESSÃO ELEMENTAR } dp = \text{PESO} / S$$

$$dp = -\rho g dh, \text{ E COM}$$

$$p \text{ (LEI DOS GASES PERFEITOS)} = nKT$$

$$\text{OBTÉM-SE } p = p_0 \exp \left[ \frac{-(h-h_0)mg}{KT} \right]$$

PARA ATMOSFERA ISOTÉRMICA

Figura 2 — Volume elementar na atmosfera e dedução das leis de variação de pressão com altura.

Uma outra característica importante na atmosfera terrestre é a sua estrutura térmica. Acima da superfície, em geral, na baixa e média atmosfera, a temperatura é bem mais baixa, sendo comum fazer estimativas usando temperaturas de -40°C. A Figura 3 mostra a variação real típica de temperatura com altura. Tendo como base esta estrutura, definem-se as camadas atmosféricas indicadas, troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera. Nos pontos em que a derivada da temperatura é nula, definem-se as pausas. T<sub>m</sub> é a temperatura mínima da atmosfera, T<sub>o</sub> o máximo da estratopausa e T<sub>s</sub> a temperatura de superfície.

O objetivo dos trabalhos na área de *Química da Atmosfera* é o estudo de processos químicos da região da Baixa Atmosfera, principalmente na Troposfera e Estratosfera, sem esquecer os aspectos que têm impacto imediato sobre a qualidade do ambiente como a saúde, a agricultura e o clima. O ciclo biogeoquímico de que participam alguns gases importantes da atmosfera, principalmente aqueles que existem em concentrações muito pequenas, chamados gases minoritários, além do interesse puramente científico, tem também o seu aspecto prático.

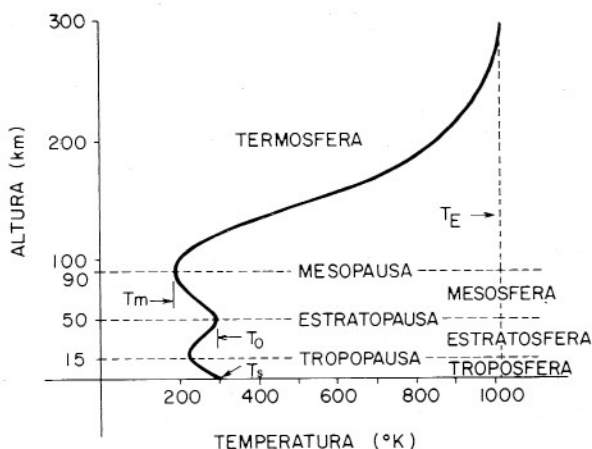


Figura 5 — Nomenclatura das camadas atmosféricas em função da variação da temperatura com altura.

### A camada natural de ozônio

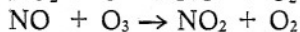
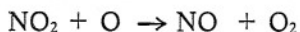
O ozônio é um gás que existe em estado puro e livre na atmosfera terrestre. O prefixo ozo vem do grego, com o significado de aroma ou cheiro, que no ozônio é muito forte e característico (penetrante e desagradável, em algumas definições). O ozônio é um subproduto do oxigênio. A uma altura suficientemente elevada, na estratosfera, que é a camada da atmosfera entre 15 e 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, partir de uma molécula de oxigênio, O<sub>2</sub>, que em notação química pode ser expressa simbolicamente por:



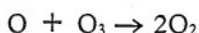
onde  $h\nu$  representa a energia correspondente à luz ultravioleta necessária para a ocorrência da dissociação. A produção do ozônio é realizada numa etapa seguinte, que ocorre imediatamente após a produção de O, através da associação de um átomo de O com uma molécula de O<sub>2</sub>, na presença de um terceiro parceiro M, já mostrada na reação (2):



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. Um perfil típico de ozônio está indicado na Figura 4.

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 concentração de ozônio que é máxima numa 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> na estratosfera.

A Figura 5 mostra o efeito da presença do ozônio na estratosfera. O resultado 1 ocorre quando a absorção majoritária da radiação solar ocorre apenas na superfície da Terra, com somente uma pequena absorção parcial na atmosfera. Neste caso a consequência é que apenas a superfície atua como fonte de energia e, portanto, o perfil de temperatura é tal que a temperatura da atmosfera é sempre decrescente com a altura. Não há neste caso a formação de uma estratosfera. Já o resultado 2 é o que ocorre na atmosfera terrestre devido à presença do ozônio. 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 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, teria influência direta sobre o suprimento

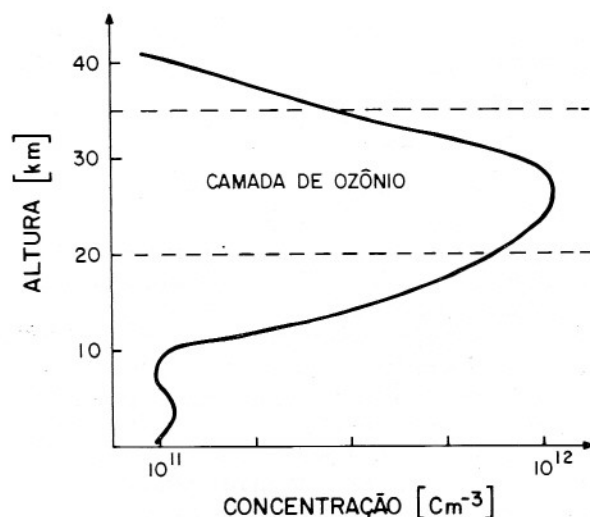


Figura 4 — Perfil típico de ozônio.

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 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, CH<sub>4</sub>, e monóxido de carbono, CO, o que seria indesejável.

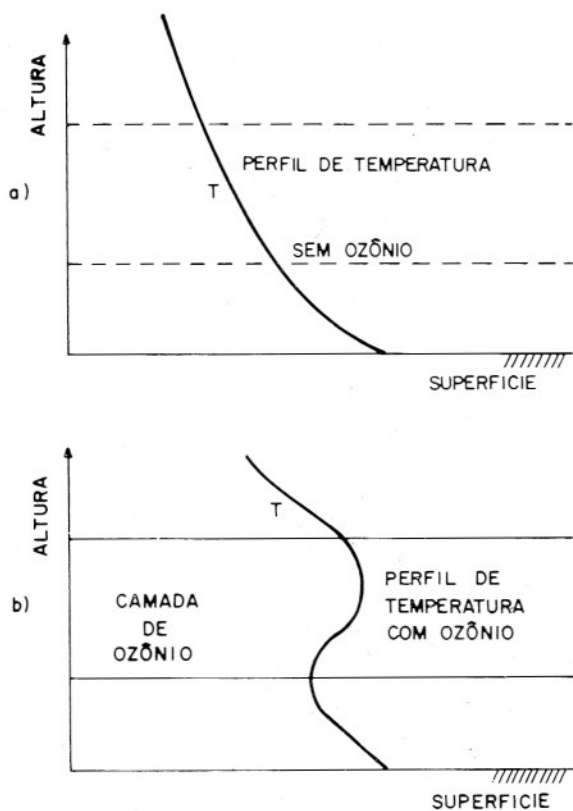


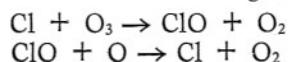
Figura 5 — Formação da estratosfera devido à presença do ozônio.

### Destruição da camada de ozônio

Substâncias químicas chamadas clorofluorcarbonos são usadas há muitos anos pela sociedade moderna de consumo para uma série de aplicações, principalmente em aparelhos de refrigeração e ar condicionado, quando a substância química usada é o diclorofluormetano. É também cada vez mais intensa a aplicação de propelentes

do tipo aerosol, quando é usada uma mistura de di e triclorofluormetano, 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 e 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.

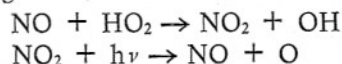


Resultado:  $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$

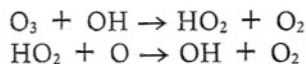
Representa, portanto, um mecanismo de perda do ozônio, causada pela ação direta do homem moderno. Esta perda adicional, obviamente, tenderia a reduzir a concentração do ozônio na estratosfera, o que seria altamente prejudicial à vida na Terra. Cálculos iniciais indicavam uma diminuição na camada de ozônio entre 7 e 13%, num período de 100 anos. O problema, portanto, na época, já estava e está perfeitamente definido.

### Diferenças fundamentais na estratosfera e troposfera

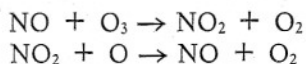
Uma grande diferença entre a química na estratosfera e na troposfera é que a radiação UV que chega na troposfera é insuficiente para gerar átomos de O. A produção de O<sub>3</sub> na troposfera é, portanto, dependente totalmente de outros processos capazes de gerar oxigênio atômico. O caminho mais eficiente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



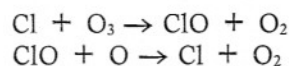
Os processos de perda são sempre do tipo catalítico com reação direta com os óxidos de H, N e Cl.



ou:



ou ainda:



A ação é, portanto, sempre catalítica para os óxidos, havendo sempre a destruição de um oxi-

genado impar, O<sub>3</sub> e O, e a formação de oxigênio molecular, que é a forma mais estável de oxigênio.

Aspectos meteorológicos devem ser considerados em análises da Química da Atmosfera 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 troposfera poluída

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.

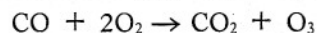
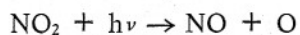
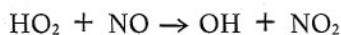
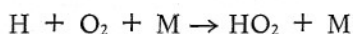
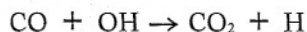
A troposfera é poluída principalmente por processos industriais de combustão que produzem os gases CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO, entre outros. Além disto, processos de refrigeração e fabricação de plásticos utilizam os clorofluorcarbonos, entre os quais o CFC<sub>3</sub> e o CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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 CO e O<sub>3</sub>. A concentração elevada de O<sub>3</sub> 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.

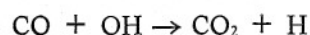
O ciclo típico de poluentes na atmosfera inferior está representado na Figura 6. No caso *a*, os produtos artificiais injetados na baixa troposfera são do tipo que, através de reações químicas, em geral com OH, transformam-se em substâncias solúveis na água, sendo portanto removidos da atmosfera via água das chuvas. A categoria de substâncias indicadas em *b*, não reagindo pode continuar no estado original, insolúvel na água e de vida longa o que dá a esta categoria um tempo de residência 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, assim, mais energia disponível para dissociar certas moléculas. É o que ocorre com os carbonos-clorofluorados, 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 (CH<sub>4</sub>) ou monóxido de carbono (CO), além da oxidação de outros hidrocarbonos, especialmente o isopreno

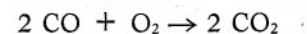
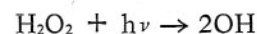
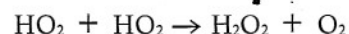
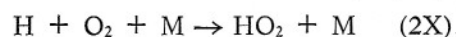
(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>). A cadeia de oxidação do CO é:



Nesta seqüência, pelo menos uma molécula de O<sub>3</sub> é produzida a partir de duas moléculas de O<sub>2</sub>, juntamente com a transformação de CO em CO<sub>2</sub>. 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<sub>3</sub>. 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, dessa forma, novamente ocorre a transformação de CO em CO<sub>2</sub>, mas agora sem a perda de O<sub>3</sub>.

### IMPACTOS AMBIENTAIS: AÇÃO DO UV

Uma parte da radiação solar que atinge nosso planeta, que não é sensível aos nossos olhos, é da maior importância para as diversas reações químicas que ocorrem na atmosfera. É a radiação ultravioleta, ou UV. A Figura 7 mostra uma parte do espectro da radiação solar, situando a posição relativa do UV em termos de comprimento de onda. A atmosfera absorve totalmente toda a radiação UV-C, e a faixa do UV-A não é energética suficiente para ser absorvida pelo ozônio. É a pequena faixa do meio, a faixa UV-B, que é parcialmente absorvida pelo O<sub>3</sub>, e é portanto aí que se concentra a ação do escudo protetor. Menos O<sub>3</sub> na estratosfera implicaria em doses maiores de UV-B na superfície terrestre. Impactos ambientais que podem decorrer desta situação têm efeitos sobre a saúde humana, microorganismos e plantas.

A radiação UV-B é considerada biologicamente nociva. Tem a capacidade de alterar o DNA da célula e produz câncer de pele, sendo também parcialmente responsável pelo processo de envelhecimento da pele humana.

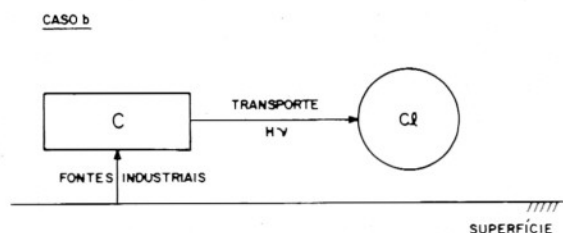
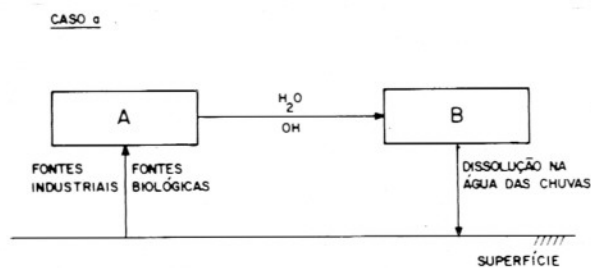


Figura 6 — Ciclo de poluentes na atmosfera. No caso *a*, grande parte dos poluentes é transformada em compostos solúveis, por reação com OH, podendo ser dissolvidos pela água das chuvas. No caso *b*, poluentes são transportados pelos ventos da atmosfera para regiões onde, em presença de energia UV, podem liberar cloro, por exemplo.

### Câncer de pele

O tipo de câncer de pele estimulado pela radiação UV-B do tipo maligno não-melanoma, é muito mais freqüente na população branca do que em outras raças. Os sintomas são na forma de tumores que aparecem nas regiões corporais normalmente expostas à radiação solar: cabeça, face, pescoço. Na população feminina, a ocorrência de tumores nas pernas é bem maior do que na masculina (Scotto, 1982; Urbach, 1982).

O Instituto Nacional do Câncer, EUA, informa que a incidência de casos de câncer do tipo não-melanoma é maior em latitudes baixas do que em latitudes altas. A incidência é da ordem de três vezes maior entre latitudes de 30 e 50°. Esta é mais uma indicação da presença do efeito do UV-B, que deve ser normalmente mais intenso em baixas latitudes. Deve-se notar que não se observou nenhuma variação latitudinal para incidência de outros tipos de câncer de pele.

Estima-se que entre 12 e 30% da população branca naquele país deverá sofrer deste tipo de tumor canceroso, se as taxas de incidência continuarem na mesma proporção. Atualmente são tratados meio milhão de pacientes, mas as taxas estão crescendo a 3% ao ano. É evidente que isto representa um sério problema não só de

saúde pública, mas também um problema econômico (Scotto, 1982; Van der Leun, 1984).

Não existem estatísticas a respeito no Brasil. É evidente, no entanto, que mais cedo ou mais tarde o governo terá que se preocupar com o fato de o Brasil ser um país essencialmente tropical sujeito a doses maiores de UV, e mais suscetível a possíveis variações na camada de ozônio.

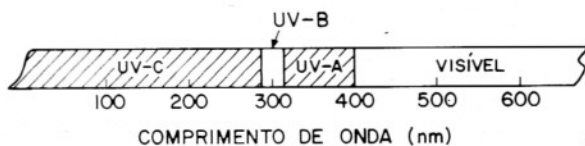


Figura 7 — Parte do espectro eletromagnético, definindo a faixa ultra-violeta em termos do comprimento de onda. A faixa de interesse é o UV-B, entre 280 e 320 nm.

### Ação sobre microorganismos

Muitas plantas dependem da ação de microorganismos para viver, como, por exemplo, na fixação de nitrogênio. Por sua vez, animais se alimentam de plantas. Microorganismos têm sem dúvida um importante papel na cadeia alimentar dos seres vivos. Alguns tipos de microorganismos poderiam até mesmo ser extintos por aumentos na dosagem do UV-B.

Maiores intensidades na radiação UV-B, possivelmente decorrentes de uma diminuição da camada de ozônio, teriam conseqüências danosas também ao zooplâncton marinho. Novamente, parte da cadeia alimentar, em particular os frutos marinhos, estariam ameaçados. Estudos de laboratório mostram que certos tipos de larvas são deformadas com maior incidência de UV-B. Para algumas espécies um decréscimo de 10% na camada do ozônio pode causar até 18% de aumento no número de larvas anormais.

### O efeito estufa

Alguns gases da atmosfera têm a capacidade de absorver e re-emitir radiação eletromagnética na faixa espectral do infra-vermelho. Representam assim fontes secundárias de calor (Goody & Walker, 1972; Kirchoff, 1978), como ilustrado esquematicamente na Figura 8. A radiação solar original, indicada pela letra A, praticamente não sofre qualquer absorção direta pela atmosfera. A radiação A é quase totalmente absorvida na superfície sólida do nosso planeta. A energia radiante é devolvida ao espaço em comprimentos de ondas maiores, como prevê a lei de Wien, isto é, na faixa de rádio e infra-vermelho, representada pelas setas com letra B na Figura 8. Se não houvesse gases de efeito estufa na atmosfera, esta radiação passaria diretamente ao espaço exterior. No entanto, dada à presença de gases do efeito estufa na atmosfera, como, por exemplo, o CO<sub>2</sub>, o CO, o N<sub>2</sub>O, o CH<sub>4</sub> e também o O<sub>3</sub>, uma parte desta energia é novamente enviada à superfície, como indicado na figura pelas setas de letra C. O resultado do efeito estufa é um aumento na temperatura da superfície (Manabe



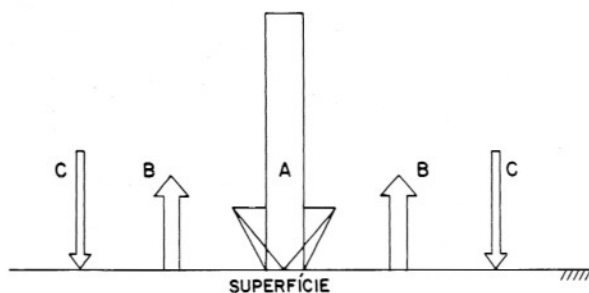


Figura 8 — Representação esquemática do efeito estufa. A, radiação incidente do sol; B, radiação emitida da Terra, no infra-vermelho; C, radiação secundária emitida por gases presentes na atmosfera.

& Stouffer, 1980; Wigley *et al.*, 1980; Mitchell, 1983; Ramanathan *et al.*, 1985).

Nos últimos anos tem-se observado um aumento sensível na concentração de alguns gases de efeito estufa, principalmente o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_4$  (Khalil & Rasmussen, 1984; Rasmussen & Khalil, 1984; Rasmussen & Khalil, 1986; Thompson & Cicerone, 1986). O resultado deve ser um aumento adicional na temperatura de superfície. O aumento de temperatura eventualmente passará também para o oceano, com o resultado de provocar maior número de tempestades (Wendland, 1977). O nível do mar pode aumentar por um degelo parcial das regiões polares (Titus & Barth, 1984), com conseqüências de inundações (Schneider & Chen, 1980), erosão das linhas costeiras (Bruun, 1985), e invasão da água salgada nos depósitos de água potável.

A presente tendência das taxas de aumento das concentrações de gases do tipo efeito estufa sugere que, em conjunto, poderão ter o efeito de dobrar a concentração de  $\text{CO}_2$  no ano 2050, ou mesmo um pouco antes. Uma vez atingido o equilíbrio, a maioria dos modelos climáticos prevê aumentos na temperatura de superfície entre 1,5 e 4,5°C (Siegenthaler & Oeschger, 1984). O valor exato depende de vários fatores, e a ocorrência deste aumento depende da interação atmosfera-oceano. Se houver uma transferência de calor eficiente em todo o oceano, o processo de aquecimento deverá ser mais lento, da ordem de 100 anos, mas, se a transferência de calor se restringir apenas à camada de mistura oceânica, o processo deverá ocorrer em algumas dezenas de anos.

Para um aumento médio de temperatura de superfície de 3°C, devido ao efeito estufa, causado por um aumento equivalente na concentração do  $\text{CO}_2$  por um fator de 2 no ano 2050, pode ocorrer um aumento do nível do mar de 1 m (Thomas, 1986).

O nível do mar pode aumentar principalmente por ocorrências de derretimento de gelo nas regiões de latitudes mais altas, e pela expansão térmica dos oceanos. O efeito maior pode ocorrer para um aquecimento conjunto da camada de mistura e das regiões mais profundas. Cálculos indicam que apenas este efeito pode elevar o nível do mar de 30 cm.

## Impactos sobre a floresta

Experimentos controlados em estufas e câmaras especiais de crescimento de plantas (Strain & Cure, 1985) mostram um aumento da ação fotossintética, com aumentos do crescimento e desenvolvimento em geral. Este chamado efeito de fertilização do carbono parece refletir uma maior facilidade das plantas absorver o  $\text{CO}_2$  no processo de fotossíntese. No entanto, há dúvidas quanto a este efeito em condições naturais e a longo prazo.

Não é fácil estimar impactos do efeito estufa sobre a grande floresta. O motivo é que paralelamente ao efeito estufa propriamente dito ocorrem inúmeros outros fenômenos que podem ter grande influência no maior ou menor crescimento da floresta. Entre estes destacam-se uma possível mudança do regime de chuvas, efeitos ainda desconhecidos do UV-B, mais intenso, sobre a floresta, possível crescimento das áreas inundáveis, provavelmente o maior efeito limitador da floresta equatorial, além de outros fatores. E também as diferentes espécies de árvores tem reações diferentes para alguns destes fatores, e o que pode aumentar o desenvolvimento da floresta equatorial, por exemplo, poderia ser prejudicial para a floresta boreal, ou vice-versa.

Modelos relativamente complexos de simulação numérica mostram que os processos de fertilização decorrentes de dobrar o  $\text{CO}_2$  atmosférico tem menos influência sobre uma variação da biomassa florestal do que os efeitos climáticos de longo prazo. Os resultados de tais simulações mostram também que algumas décadas devem decorrer antes que o efeito sobre a biomassa seja notada. São as chamadas florestas de transição, aquelas que se desenvolvem em regiões já nos limites geográficos de seu habitat natural, que devem reagir antes às mudanças ambientais.

É praticamente impossível prever todas as mudanças ambientais possíveis e incluí-las em modelos matemáticos de simulação. Assim, por exemplo, não são incluídos nestes modelos possíveis efeitos de doenças, aumentos na população de insetos, fungos, bactérias, etc., que podem afetar consideravelmente uma comunidade florestal.

## Pesquisas de ozônio no Brasil

Parece que pesquisas sistemáticas sobre ozônio no Brasil tiveram início em 1974 com a operação de um espectrofotômetro Dobson que mede a coluna vertical de ozônio através da medida de radiação UV em diferentes faixas espectrais. Em 1978 teve início o programa de medidas de ozônio em Natal usando sondas tipo ECC em balão e sondas ópticas em foguetes. Detalhes destas pesquisas foram divulgadas em Kirchhoff *et al.* (1981), Kirchhoff *et al.* (1983), Kirchhoff (1984), Sahai *et al.* (1985) e Logan & Kirchhoff (1986). Medidas de ozônio foram também realizadas em duas expedições científicas à região Amazônica (Kirchhoff, 1987).

O Brasil possui inúmeros atrativos para o desenvolvimento de pesquisas na área de Química da Atmosfera. Para estudar a influência de grandes florestas equatoriais, por exemplo, nada melhor do que fazer medidas na maior delas, no Amazonas. Um dos assuntos de grande interesse atual é também a contribuição de gases de combustão à atmosfera por ocasião das grandes queimadas que periodicamente ocorrem no período das secas. Precursores gasosos como o CO, na presença de outros gases de combustão como os nitrogenados N<sub>2</sub>O, NO e NO<sub>2</sub>, são ingredientes que, em certas condições, podem produzir ozônio em reações catalíticas da troposfera. Suspeita-se que este é o principal processo de produção responsável pela grande variação sazonal observada em Natal.

Medidas de ozônio de superfície estão sendo feitas em pontos estratégicos do território brasileiro para explorar o potencial de diferentes ecossistemas em influenciar a composição atmosférica (Kirchhoff, 1986) e, recentemente, teve início também um programa de medir simultaneamente ao O<sub>3</sub>, o monóxido de carbono, CO, o que ajudará muito na interpretação conjunta por se tratar de componente fundamental da fotoquímica do ozônio da troposfera.

## CONCLUSÕES

A Química da Atmosfera está mudando a um ritmo muito mais acelerado do que em anos passados. A constituição da atmosfera está mudando. Vários produtos artificiais estão acumulando na atmosfera inferior e alguns podem causar um desequilíbrio nos constituintes naturais da atmosfera. O ozônio é um dos gases naturais ameaçados. Pode ser extremamente perigoso para a humanidade se os níveis atuais da concentração do ozônio forem diminuídos. Além dos efeitos diretos que irão refletir num aumento da radiação UV-B, indesejável, há inúmeros efeitos indiretos diretamente ligados ao problema do efeito estufa e conseqüentes variações climáticas com efeitos também indesejáveis.

Deve-se recomendar maior preocupação com este tema, principalmente pelas autoridades. Os problemas envolvidos são imensos e muitos recursos intelectuais e materiais serão necessários, logo, para estudar e propor soluções para o problema. A indiferença deve ser condenada com veemência, assim como os profetas do apocalipse.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece a L.M. Moreira-Nordemann pela sugestão e incentivo para escrever este trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRUUN, P. (1985) Cost effective coastal protection. *J. Coastal Res.*, **1**:47-55.
- GOODY, R.M. & WALKER, J.C.G. (1982) Atmospheric temperatures. In: *Atmospheres*. Prentice Hall, p. 44-70.
- KHALIL, M.A.K. & RASMUSSEN, R.A. (1984) Carbon monoxide in the earth's atmosphere: increasing trend. *Science*, **224**:54-56.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. (1984) Are Northern Hemisphere tropospheric ozone densities larger? *EOS*, **65**:449.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. (1986) Química da atmosfera: descrição da área de atuação e plano de trabalho. INPE-4040-RPE/523.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. (1987) Surface ozone measurements in Amazonia. *J. Geophys. Res.* (in press).
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. (1978) Curso de Aeronomia básica. INPE 1403-AMD/02.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H.; HILSENATH, E.; MOTTA, A.G.; SAHAI, Y.; MEDRANO-B, R.A. (1983) Equatorial ozone characteristics as measured at Natal (5.9°S, 35.2°W). *J. Geophys. Res.*, **88**:6812-6818.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H.; MOTTA, A.; AZAMBUJA, S. O. (1987) Camada de ozônio: um filtro ameaçado. *Ciência Hoje*, **5**:28-33.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H.; SAHAI, Y.; MOTTA, A.G. (1981) First ozone profiles measured with ECC sondes at Natal (5.9°S, 35.2°W). *Geophys. Res. Lett.*, **8**:1171-1172.
- LOGAN, J.A. & KIRCHHOFF, V.W.J.H. (1986) Seasonal variations of tropospheric ozone at Natal, Brazil. *J. Geophys. Res.*, **91**:7875-7881.
- MANABE, S. & STOUFFER, R.J. (1980) Sensitivity of a global climate model to an increase in CO<sub>2</sub> concentration in the atmospheres. *J. Geophys. Res.*, **85**:5529-5554.
- MITCHELL, J.F.B. (1983) The seasonal response of a general circulation model to changes in CO<sub>2</sub> and sea temperatures. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, **109**:113-152.
- RAMANATHAN, V.; CICERONE, R.J.; SINGH, H.B.; KIEHL, J.T. (1985) Trace gas trends and their potential role in climate change. *J. Geophys. Res.*, **90**:5547-5566.
- RASMUSSEN, R.A. & KHALIL, M.A.K. (1984) Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concerns, trends, and interhemispheric gradient. *J. Geophys. Res.*, **89**:11599-11605.
- RASMUSSEN, R.A. & KHALIL, M.A.K. (1986) Atmospheric trace gases: trends and distributions over the last decade. *Science*, **232**:1623-1624.
- SAHAI, Y.; KANE, R.P.; TEIXEIRA, N.R. (1982) Low latitude total ozone measurements in the Brazilian sector. *PAGEOPH*, p. 118-120, p. 615-625.
- SCHNEIDER, S.H. & CHEN, R.H. (1980) Carbon dioxide warming and coastal flooding: physical factors and climate impact. *Ann. Rev. Energy*, **5**:107-140.
- SCOTTO, J. & FRAUMENTI Jr., J.F. (1982) Skin cancer (other than melanoma). In: D. Schottenfeld & J.F. Fraumentí Jr. (eds.) *Cancer epidemiology and prevention*. W.B. Saunders, p. 996-1011.
- SIEGENTHALER, V. & OESCHGER, H. (1984) Transient temperature changes due to increasing CO<sub>2</sub> using simple models. *Ann. Glaciol.*, **5**:153-159.
- STRAIN, B.R. & CURE, J.D. (eds.) (1985) Direct effect of increasing carbon dioxide on vegetation. U.S. Department of Energy, Washington D.C. Publication DOE/ER-0238.
- THOMAS, R.H. (1986) Satellite remote sensing over ice. *J. Geophys. Res.*, **91**:2493-2502.
- THOMPSON, A.M. & CICERONE, R.J. (1986) Atmospheric CH<sub>4</sub>, CO and OH from 1860 to 1985. *Nature*, **321**:148-150.
- TITUS, J.G. & BARTH, M.C. (1984) An overview of the cause and effects of sea level rise. In: M.C. Barth & J.G. Titus (eds.) *Greenhouse effect and sea level rise*. Van Nostrand, p. 1-56.

URBACH, F. (1982) Photocarcinogenesis. In: J.D. Reagan & J.A. Parrish (eds.) The science of photomedicine. Plenum Press, p. 261-292.

VAN DER LEUN, J.C. (1984) UV-carcinogenesis. Photochem. Photobiol., **39**:61-68.

WENDLAND, W.M. (1977) Tropical storm frequencies related to sea surface temperatures. J. App. Meteorol., **16**:477-481.

WIGLEY, T.M.L.; JONES, P.D.; KELLY, P.M. (1980) Scenario for a warm, high CO<sub>2</sub> world. Nature, **283**:17.