

## A CAMADA OZÔNIO E AS SUBSTÂNCIAS QUE A DESTROEM

Luciano Vieira Barreto<sup>1</sup>  
Jefferson Silva<sup>2</sup>  
Andréia Cristina Santos Freitas<sup>3</sup>  
Jaqueline Vieira Barreto Ferraz<sup>4</sup>

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB  
Curso de Especialização em Meio Ambiente e Desenvolvimento  
lucianoengenheiroambiental@yahoo.com.br

### RESUMO

A presença dos clorofluorcarbonos, na atmosfera, tem catalisado a destruição do ozônio a uma altitude entre 15 km e 50 km. O ozônio é um dos responsáveis pela manutenção da temperatura no planeta além de filtrar os raios ultravioletas provenientes do sol, cujos efeitos nocivos poderiam inviabilizar a vida na terra. No final da década de 80, foi assinado um acordo - Protocolo de Montreal - cujas diretrizes seguidas pelos países que o adotassem, reduziram a velocidade com que essa destruição estava ocorrendo. O Brasil, no início dos anos 90, aderiu ao acordo internacional editando instrumentos legislativos, antecipando-se inclusive às datas previstas para eliminação da produção e consumo das substâncias destruidoras da camada de ozônio.

**Palavras-chave:** Chlorofluorcarbono - CFC; Ozônio; Protocolo de Montreal.

### ABSTRACT

Chlorinated substances in stratospheric level have depleted ozone layer, responsible by Earth warming and UV-B ray filtration, which harmful effects could get the life impracticable. In the end of 80's, Montreal Protocol was signed by countries with the goal to reduce the ozone layer depletion. Brazil adhered to this agreement in 1990 and years later has anticipated the phase-out schedule of these controlled substances. This paper comment the importance of ozone layer, the trouble discovery, Montreal Protocol, Brazilian commitments and consumer's dates in Bahia State, besides suggesting actions to be done to get effective results.

**Key words :** Chlorofluorcarbon - CFC; Ozone; Montreal Protocol

---

<sup>1</sup> Engenheiro Ambiental e Pós – Graduando em Meio Ambiente e Desenvolvimento UESB. CREA – BA 54056

<sup>2</sup> Engº Ambiental e de Seg. no Trabalho, Esp. em Tec. Limpas e Meio Ambiente – UFBA / CREA – BA 19020/D

<sup>3</sup> Pedagoga, Esp. em Psicologia Educacional e Pós – Graduando em Meio Ambiente e Desenvolvimento – UESB

<sup>4</sup> Tecnóloga em Process. de Dados, Esp. em Informática UFSCarlos-SP e Mestrando em Políticas Públicas, Gestão da Informação e Desenvolvimento Regional.

## 1. INTRODUÇÃO

A destruição da camada de ozônio na estratosfera, é um dos maiores problemas ambientais da atualidade a nível global, tem início em 1930, quando o Químico Thomas Midgley Jr. dos Laboratórios de Pesquisa da General Motors nos Estados Unidos, foi solicitado a desenvolver um novo composto de refrigeração que não fosse tóxico, nem inflamável e apresentasse estabilidade química. Naquela oportunidade, os gases utilizados nas geladeiras eram o dióxido de carbono e a amônia. O resultado do trabalho levou à produção, já a partir de 1931, de 544 toneladas métricas de CFC-12 (diclorodifluormetano) e a partir de 1934 teve início a produção de CFC-11 (triclorofluormetano). A utilidade desses produtos foi reconhecida tão depressa que entre 1930 e 1935 a indústria Norte-Americana de Ar Condicionado cresceu 16 vezes (WEINER, 1992). Nos anos seguintes, os Clorofluorcarbonos (CFC) provaram ser os compostos ideais para muitas aplicações. Além do consumo como refrigerantes em refrigeração doméstica e aparelhos de ar condicionado, passaram a ser utilizados como propelentes em aerossóis, agentes de expansão na produção de espumas e, mais tarde, usados como agentes de limpeza na indústria de computadores. Não seria exagero afirmar que muito do moderno estilo de vida do Século XX só foi possível devido à utilização, em larga escala, dos CFC.

A primeira ação efetiva visando a eliminação do consumo de CFC surgiu em 1978 quando esses produtos foram proibidos como propelentes em latas de aerossóis nos Estados Unidos, Canadá, Noruega e Suécia. Nos anos seguintes, desenvolveu-se um forte consenso internacional sobre a necessidade de proteger a camada de ozônio. O primeiro passo para transformar consenso em ação global foi dado em março de 1985 quando foi adotada a Convenção de Viena para a Proteção da Camada de Ozônio. As partes em Convenção concordaram em tomar medidas adequadas para proteger a camada de ozônio e anteciparam a negociação de protocolos para providências específicas. A necessidade de um protocolo tornou-se mais evidente quando em junho de 1985, uma equipe de cientistas da British Antarctic Survey postados em Halley Bay, no Continente Antártico, anunciou a descoberta de que o ozônio estratosférico diminuía sobre a Antártida. Na época da primavera era quase a metade do que tinham medido alguns anos antes (WEINER, 1992; SAGAN, 1998). A descoberta foi posteriormente confirmada por um satélite da NASA (WEINER, 1992). A descoberta do buraco na camada de ozônio sobre a Antártida provocou mais pedidos de proibição dos CFC.

O Brasil regulamentou a sua adesão à Convenção de Viena e ao Protocolo de Montreal através do Decreto Federal Nº 99.280 promulgado em 07 de junho de 1990 (MMA, 1999) e, em 1994, instituiu o Programa Brasileiro de Eliminação da Produção e do Consumo das Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio – PBCO, tendo como objeto principal a eliminação do consumo de SDO no setor industrial, sem considerar ações a serem dirigidas à minimização dos efeitos à saúde pública e ao meio ambiente derivados da exposição aos raios ultravioleta. A partir daí, uma série de Portarias e Resoluções foram baixadas, sendo a mais importante a Resolução CONAMA número 13 de 13.12.95 que definiu um cronograma de eliminação do consumo das SDO nos diversos setores da economia do país.

O objetivo deste artigo é apresentar os mecanismos de formação e destruição da camada de ozônio estratosférico, a importância desta camada para a vida na Terra.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

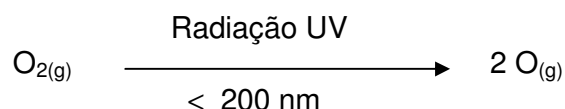
### 2.1 TIPOLOGIA DE ESTUDO

Esta pesquisa consiste numa revisão bibliográfica. Foi realizado através de pesquisas em Internet, livros e periódicos.

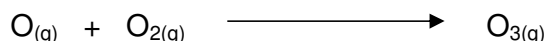
### 2.2 O OZÔNIO E SEU MECANISMO DE FORMAÇÃO:

O Ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio. Em sua forma mais estável, o oxigênio existe como molécula diatômica ( $O_2$ ) constituindo 21% em volume da atmosfera terrestre. As moléculas de ozônio contêm três átomos de oxigênio ( $O_3$ ) e são mais instáveis quando comparadas às moléculas de  $O_2$ .

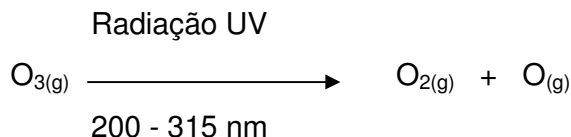
Pouco mais de 90% do ozônio existente na atmosfera encontra-se localizado na estratosfera e é produzido a partir de uma reação fotoquímica envolvendo oxigênio molecular ( $O_2$ ). Quando o oxigênio diatômico presente na estratosfera absorve radiação solar ultravioleta com comprimento de onda inferior a 200 nm, ocorre a reação:



O oxigênio atômico resultante combina-se com  $O_2$  para formar moléculas de ozônio:

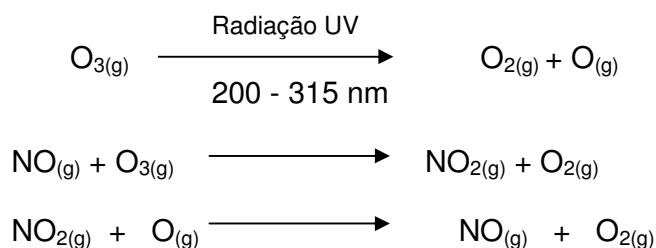


Esta reação é exotérmica e o resultado final das equações é a conversão de três moléculas de  $O_2$  em duas moléculas de ozônio ( $O_3$ ) com a conversão simultânea de energia luminosa em calor. Por outro lado, o ozônio também absorve radiação solar ultravioleta com comprimento de onda entre 200 e 315 nm. Essa radiação causa a decomposição do  $O_3$  em oxigênio molecular e oxigênio atômico:



Portanto, existe um equilíbrio dinâmico entre oxigênio atômico (O), oxigênio molecular ( $O_2$ ) e ozônio ( $O_3$ ) na estratosfera. As moléculas de ozônio e oxigênio molecular absorvem de 97% a 99% da radiação ultravioleta proveniente do sol na faixa de comprimento de onda entre 150 e 315 nm, transformando em calor a energia contida nesta radiação.

Do equilíbrio entre produção e perda resulta a concentração do ozônio na estratosfera em estado estacionário. No entanto, fenômenos químicos, fotoquímicos e meteorológicos contribuem para uma distribuição não uniforme deste ozônio. Por exemplo, nas regiões tropicais, quando das tempestades que ocorrem a grandes altitudes, os relâmpagos provocam uma reação entre o nitrogênio e o oxigênio da atmosfera que resulta no monóxido de nitrogênio (NO). A meteorologia peculiar a estas regiões cria movimentos ascendentes intensos que transportam o monóxido de nitrogênio para a estratosfera. MOUVIER (1997) descreve o seguinte mecanismo através do qual os óxidos de nitrogênio participariam da decomposição do ozônio:



Como o NO é regenerado na terceira etapa do mecanismo, uma simples molécula de monóxido de nitrogênio pode levar à destruição de muitas moléculas de ozônio. Por outro lado, as reações fotoquímicas que possibilitam a dissociação do O<sub>2</sub> e do O<sub>3</sub>, são bem mais intensas na alta estratosfera, em torno de 50 km de altitude, que em altitudes menores como 15 km, onde uma parte da radiação solar já foi retida pelas camadas superiores da atmosfera. E, finalmente, há na estratosfera ventos muito fortes que provocam transportes horizontais. Isso explica o fato de que, embora o O<sub>3</sub> seja produzido principalmente nas regiões equatoriais onde a insolação é maior, ele é mais abundante sobre os Pólos no equinócio da primavera. Visto que é transportado pelos movimentos horizontais do equador até os Pólos, onde a insolação é extremamente baixa no inverno, o ozônio é muito pouco fotolisado nessa região.

### 2.3 A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

Toda energia emitida pelo sol é, no conjunto, referenciada como radiação eletromagnética, ou luz. Os vários tipos de radiação diferem no seu comprimento de onda, frequência e conteúdo de energia. A radiação mais conhecida emitida pelo sol é a visível, mas duas outras faixas também importantes são a do infravermelho e a do ultravioleta. Particularmente importante para o assunto em pauta é a radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda compreendido entre 100 nm e 400 nm.

Segundo Kirchhoff (1995), a faixa do ultravioleta é ainda subdividida em três.

- UV-A de 320 nm a 400 nm;
- UV-B de 280 nm a 320 nm, e
- UV-C de 100 nm a 280 nm.

A UV-A chega normalmente à superfície da terra não sendo absorvida eficientemente por nenhum dos constituintes atmosféricos.

Embora represente somente 1% aproximadamente da radiação solar, a UV-B é fortemente absorvida pelo ozônio da estratosfera. A faixa mais energética, a UV-C, com comprimentos de onda mais curtos que 280 nm, é totalmente absorvida na estratosfera pelo oxigênio molecular e o ozônio (KIRCHHOFF, 1995).

A região da UV-B é de particular interesse porque este comprimento de onda pode causar danos a nível molecular (ao DNA das células, por exemplo). Pequenas alterações na camada de ozônio estratosférico podem conduzir a alterações significativas na radiação UV-B que atinge a superfície terrestre. Em 1994, os níveis de UV-B estavam cerca de 8% a 10% mais elevados do que 15 anos antes em 45° N e S (a latitude de Otawa e Veneza no hemisfério norte, e de Dunedin (Nova Zelândia) no hemisfério sul), com maiores níveis em direção aos pólos, particularmente no hemisfério sul (SMA, 1996).

## 2.4 OS EFEITOS DA RADIAÇÃO UV-B

Devido ao seu alto nível energético, a radiação UV-B afeta muitos processos químicos e biológicos. Citamos os seguintes efeitos nocivos sobre a biosfera:

### 2.4.1 Efeitos na Saúde Humana e nos Animais

Nos homens e nos animais, o efeito direto na saúde devido ao aumento da radiação UV-B incidindo sobre a superfície terrestre é manifestado através daqueles órgãos expostos à luz do sol, isto é, os olhos e a pele. Os efeitos nocivos incluem catarata, queimaduras, câncer de pele e redução da capacidade imunológica contra agentes infecciosos. O olho humano é menos protegido internamente que a pele mas é também menos exposto graças às sobrancelhas e pálpebras. Apesar das dificuldades, alguns estudos já relacionam o impacto a longo prazo da redução na camada do ozônio estratosférico sobre o olho humano (GRUIJL, 1994).

A conexão entre o câncer de pele não melanoma e a exposição à luz solar está bem estabelecida não só através de dados epidemiológicos, mas também em experimentos com animais em laboratório. GRUIJL (1994) destaca que o câncer de pele não melanoma é o tipo de câncer mais frequentemente diagnosticado e o que mais cresce na população de cor branca. Só nos Estados Unidos, 600.000 novos casos são diagnosticados a cada ano, duas vezes mais em homens que em mulheres. No entanto, somente 1% deste tipo de câncer é letal. Devido à sua taxa de evolução moderada e fácil diagnóstico, eles podem ser considerados mais fáceis de tratar em relação a outros tipos de câncer. Experimentos em laboratório utilizando ratos, ajudam a confirmar a relação entre radiação UV e câncer de pele. (GRUIJL, 1994).

A relação entre a radiação UV e o câncer de pele de células pigmentadas, conhecido como melanoma, ainda era amplamente debatida em meados dos anos 80. No entanto, dados epidemiológicos dos últimos dez anos têm confirmado uma relação com a exposição à luz solar, e experimentos com animais em laboratório têm mostrado que a radiação UV pode desenvolver tumores muitas vezes mortais. Apesar da incidência de melanoma ser muito menor do que os outros tipos de câncer (nos Estados Unidos são diagnosticados 29.000 casos por ano sendo 17.000 em homens e 12.000 em mulheres), o seu índice de mortalidade é muito maior, chegando a 20% dos casos registrados (GRUIJL, 1994).

#### 2.4.2 Efeitos Imunológicos

Experimentos efetuados em laboratório mostraram que um tumor de pele removido de um rato que esteve exposto de forma crônica à radiação UV-B, aplicado a um outro rato geneticamente idêntico, foi rejeitado, ou seja, não se desenvolveu. Um segundo rato exposto à radiação UV-B, permitiu o crescimento do tumor. A conclusão é de que a exposição à UV-B debilitou o sistema de proteção natural do segundo rato, permitindo o desenvolvimento do câncer de pele. O implante de tumor também é aceito (o tumor desenvolveu-se) quando o rato teve o seu sistema imunológico suprimido quimicamente (GRUIJL, 1994). Fazendo uma analogia com seres humanos, pacientes em estado de imunodepressão através de medicamentos, têm o risco aumentado de contrair câncer de pele se exposto ao sol.

Além disso, comprovou-se, ainda em experimentos conduzidos em laboratório, que a imunidade natural de ratos a vários tipos de doenças contagiosas, foi enfraquecida pela radiação UV-B, incluindo infecções orais que não envolvem o tecido epitelial (GRUIJL, 1994).

#### 2.4.3 Efeito nos Ecossistemas

Pequena quantidade de radiação UV-B pode trazer efeitos significativos para os ecossistemas. Na região dos trópicos, por exemplo, onde uma camada mais fina de ozônio e alta incidência de luz solar resultam em uma dosagem mais forte dessa radiação, alguns tipos de árvores têm seu desenvolvimento prejudicado. Em geral, presume-se que espécies diversas de plantas podem reagir de formas diferentes ao aumento da radiação UV-B. Algumas apresentam o crescimento limitado, outras podem ser mais sensíveis ou adaptarem seu mecanismo desenvolvendo-se mais rapidamente. Se a espécie vegetal sofre outros tipos de stress, como período de seca, por exemplo, os efeitos da radiação UV podem se potencializar tornando o organismo mais frágil. Além dos efeitos diretos na fotossíntese e no crescimento, podem ocorrer também outras mudanças como atraso no período de brotamento das flores, distribuição anormal das folhas, mudanças na estrutura das folhas ou no metabolismo das plantas.

Processo similar pode ocorrer no ecossistema marinho. A radiação UV-B pode penetrar dezenas de metros de profundidade nas águas límpidas dos oceanos. Descobriu-se que os fitoplânctons, minúsculos organismos que flutuam ou se mantêm próximos à superfície dos oceanos e que servem de base na cadeia de alimentação marinha, são sensíveis aos níveis de radiação UV-B que penetram nessas águas. Estudos recentes comprovaram que nas águas do continente antártico, diretamente sob a área do buraco de ozônio, as taxas de produção dos fitoplânctons foram menores, em comparação a áreas similares de outras regiões. Este potencial capaz de provocar distúrbios na base da cadeia alimentar marinha e terrestre, pode ter um efeito dominó que poderia afetar o ser humano (GRUIJL, 1994).



## 2.5 OS CLOROFLUORCARBONOS (CFC's)

Os refrigeradores nos fins dos anos 1800 e início de 1900 usavam gases tóxicos como a amônia ( $\text{NH}_3$ ), cloreto de metila ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) como fluido refrigerante. Depois de uma série de acidentes fatais em 1920, devido principalmente a vazamentos de cloreto de metila, iniciou-se pesquisa por um substituto menos tóxico liderada por três grandes empresas americanas: Frigidaire, General Motors e Du Pont. Em 1928, Thomas Modgley Jr., da General Motors, produziu o primeiro CFC (substâncias atóxicas, não inflamáveis, contendo átomos de carbono, cloro e flúor), um produto mais seguro para ser usado em refrigeradores com largas aplicações comerciais. A Frigidaire lançou uma patente de um CFC também em dezembro de 1928. A General Motors e Du Pont formaram a Companhia de Cinética Química em 1930 para produzir produtos da linha Freon (marca registrada da Du Pont para os CFC) em escala industrial.

Em 1935, a Frigidaire e seus competidores já tinham vendido 8 milhões de refrigeradores nos Estados Unidos a base de Freon-12 (CFC-12) feito pela Companhia de Cinética Química ou pelas empresas licenciadas para sua fabricação.

Em 1932, a Carrier Engineering Corporation, lançou o primeiro aparelho de ar condicionado doméstico usando o CFC-11. Devido às suas características de segurança e atoxicidade, os CFC tornaram-se os refrigerantes preferidos na maioria dos sistemas de ar-condicionado. Legislações em muitos estados americanos foram revisadas designando os CFC como os únicos refrigerantes autorizados ao uso em edifícios públicos. Depois da Segunda guerra mundial, foram usados como propelentes em sprays (tintas, condicionadores de cabelo e remédios). Durante os anos 50 e 60, os CFC tornaram possíveis os desejos de conforto em carros, casas, escritórios e edifícios. Anos depois, com a aplicação generalizada e em todo o mundo, as vendas atingiram o pico de um bilhão de dólares e a produção atingiu um milhão de toneladas ao ano.

## 2.6 A Destruição da Camada de Ozônio

James McDonald, em 1960, efetuou pesquisas sobre o impacto ambiental provocado por aviões supersônicos. Suspeitava-se que, com a existência de frotas de aviões voando pela estratosfera, o vapor de água gerado na combustão poderia gerar nuvens de finíssimos cristais de gelo de lenta dispersão, podendo alterar o clima da Terra ao refletirem para o exterior o calor solar, antes que esse pudesse entrar na troposfera. A conclusão, publicada em 1966, era de que o temido impacto climático não constituiria um problema de sérias proporções. No final da década de 60, os trabalhos de construção dos aviões supersônicos Concorde e Tupolev 144 (de fabricação franco-britânica e russo respectivamente) estavam bastante adiantados e a Boeing (americana) tinha planos de construção de aviões semelhantes batizados com a sigla 2707. Foi durante estes estudos que McDonald descobriu o potencial de destruição que esse tipo de avião tinha sobre a camada de ozônio. Qualquer motor que aspire grande volume de ar e use oxigênio nele contido para queimar combustível a altas temperaturas, produz inevitavelmente óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ). Apesar do  $\text{NO}_x$  ser um dos constituintes da atmosfera, o NO é um eficiente destruidor de ozônio. Outra grande preocupação era também com a formação de óxidos de hidrogênio; a esse grupo foi dada uma denominação

genérica de HO<sub>x</sub>. O radical hidroxila participa do mecanismo de destruição da camada de ozônio.

Nos anos seguintes, outros pesquisadores publicaram cálculos sobre os efeitos dos HO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> sobre a camada de ozônio, a exemplo de John Hampson, pesquisador inglês; Halstead Harrison, pesquisador da Boeing; Paul Crutzen, pesquisador holandês que depois viria a ganhar o prêmio Nobel de química pelas suas relevantes pesquisas sobre o ozônio; Joe Hirshfelder, da Universidade de Wisconsin e Harold Johnston, da Universidade da Califórnia (Berkeley). Este último, em reunião científica realizada em Boulder, Colorado/EUA em 1971, apresentou análise detalhada sobre a química dos NO<sub>x</sub> na estratosfera. No final dos anos 70, novos estudos indicavam, após cálculos aperfeiçoados, que esses aparelhos não exerceriam grandes efeitos sobre a estratosfera.

Outro ponto bastante debatido foi a utilização de combustíveis sólidos nos foguetes do programa espacial americano.

Jim Lovelock, pesquisando os movimentos das correntes de ar, estudou a distribuição dos CFC ao redor do mundo. No início dos anos 70, construiu na Inglaterra, um detector de vestígios de CFC na atmosfera. Mas foi somente após estudos realizados a bordo de um navio de pesquisa "Shackleton" verificando a concentração de CFC em todas as latitudes, que suas pesquisas ficaram conhecidas. O grande feito foi a criação de um instrumento de alta sensibilidade que media a presença de CFC em ppt (parte por trilhão). Conseguiu não só detectá-los como também determinar o modo como a concentração dos dois principais CFC (CFC-11 e 12) variavam do Atlântico Norte ao Pacífico Sul.

Sherry Rowland, em 1972, após análises quantitativa das diferentes formas de CFC produzidas e liberadas para a atmosfera desde que iniciara sua produção, e suas medições na atmosfera feita por Lovelock, suspeitou que somente as fortes radiações ultravioletas seriam capazes de dissociar as molécula de CFC se estas subissem bastante atingindo a estratosfera. Um ano depois, Mário Molina juntou-se a Rowland e não demoraram muito para descobrir que efetivamente nada lhes acontecia na troposfera. Os CFC não interagiam com os seres vivos, não se dissolviam nos oceanos, não eram retirados do ar pela chuva e seguindo o movimento de massas de ar subiam gradualmente até alcançarem a estratosfera. Uns poucos átomos de cloro na atmosfera não constituíam perigo nem motivos de preocupações, até que Molina resolveu traçar as cadeias catalíticas, através das quais um só átomo de cloro pode atacar e destruir muitos milhares de moléculas de ozônio. Partindo do princípio de que os CFC continuariam a ser liberados a razão de 800.000 ton/ano, concluíram que dentro de 30 anos haveria meio milhão de toneladas de cloro na estratosfera, o que teria como consequência a destruição de 20 a 40% da camada de ozônio. Ao mesmo tempo, equipes de pesquisadores das universidades de Harvard e Michigan, chegavam de maneira independente à conclusão de que o cloro resultante da decomposição dos CFC poderia degradar a camada de ozônio.

## 2.7 O USO DOS CFC's

Durante décadas os CFC foram considerados como substâncias milagrosas. As suas propriedades poucos usuais foram descobertas no final dos anos 20 e a sua aplicação inicial restringiu-se a sistemas de refrigeração. Foram considerados imbatíveis, pois tinham baixo ponto de ebulição, eram não inflamáveis, nem tóxicos,



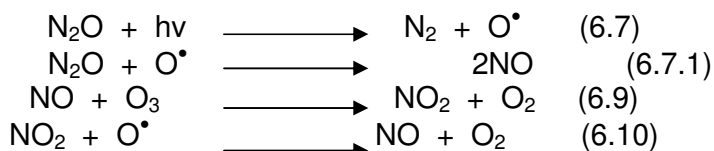
de processo de fabricação simples, fácil armazenamento e quimicamente estáveis. Foi essa característica, quimicamente muito estáveis, pois não reagia com o oxigênio nem com os seres vivos, que os levaram a serem utilizados como propelentes ideais para as latas de spray em 1950. Em meados dos anos 70, os cientistas tentavam calcular a verdadeira extensão da ação dos CFC sobre a camada de ozônio, tendendo, em muitos casos, a colocarem-se ao lado dos ecologistas. Nos Estados Unidos, as latas de spray constituíam um dos negócios mais florescentes, sendo fabricadas somente na América do Norte, a metade da produção mundial (2,9 bilhões de latas) com os mais variados produtos, desde produto para o cabelo, passando pelos desodorantes, inseticidas, tintas, desinfetantes, até chegar na única forma permitida até hoje que são os dosímetros de inalação (uso médico). Cerca de metade desses sprays utilizavam os CFC, cujo objetivo era impelir as substâncias ativas para fora do recipiente. Com a utilização crescente, uma quantidade cada vez maior de CFC passou a ser liberada no meio ambiente, dos quais 75% das emissões eram oriundas dos aerossóis, 15% eram geradas por fugas em sistemas de refrigeração e ar condicionado. O restante era oriunda do uso como solventes, em especial para limpeza delicada de circuitos eletrônicos onde são montados os chips, expansores utilizados na fabricação de espumas e agentes extintores usados no combate a incêndios entre outros.

## 2.8 MECANISMOS DE DESTRUÇÃO

### 2.8.1 A Ação dos Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) produzidos ao nível do solo reagem rápido demais para terem uma chance de atingir a estratosfera. Entretanto, óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), molécula não tóxica, muito estável, não reage com nenhum dos reagentes da troposfera e não é fotolisável pelos fótons disponíveis a essa altitude (comprimento de onda superior a 290 nm). Ele tem, portanto, uma vida longa e pode atingir a estratosfera através de correntes de circulação que podem durar anos. Nos processos de combustão, principalmente aqueles conduzidos a temperaturas mais elevadas, ocorre a formação dos óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>) assim como de um pouco de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). A outra fonte de N<sub>2</sub>O é a desnitrificação dos solos agrícolas sobre os quais se espalham quantidades cada vez maiores de fertilizantes nitrogenados os quais, sob ação de bactérias, são produzidos.

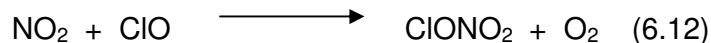
O escoadouro do N<sub>2</sub>O encontra-se na estratosfera, onde é então fotolizado pela radiação mais energética formando o N<sub>2</sub> e liberando um átomo de oxigênio (equação 6.7). O N<sub>2</sub> é uma molécula de longa vida, não reativa e tampouco contribui para o processo fotoquímico. O N<sub>2</sub>O também reage com o oxigênio livre formando o NO muito mais reativo (equação 6.7.1).



O NO<sub>2</sub> pode reagir com o O<sub>3</sub> formando o NO<sub>3</sub> e O<sub>2</sub> (6.11), que depois é fotolizado a NO (6.14), ou também com o óxido de cloro ou bromo formando o ClONO<sub>2</sub> (6.12), que depois também é fotolizado a NO (6.13 e 6.14).



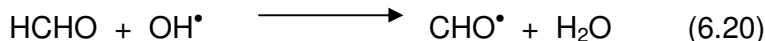
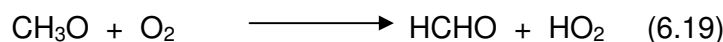
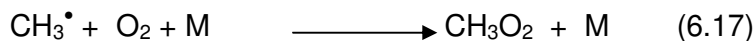
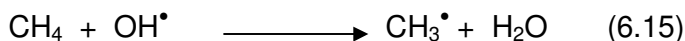
ou



## 2.8.2 A Ação do Hidrogênio

O hidrogênio atua na química do ozônio através da hidroxila (OH) e o radical hidroperóxido (HO<sub>2</sub>), conhecidas como substâncias HO<sub>x</sub>. O hidrogênio é transportado até a estratosfera na forma de metano (CH<sub>4</sub>) e vapor de água (H<sub>2</sub>O). O Metano é facilmente transportado da sua fonte de emissão (combustão da biomassa, atividade industrial entre outras) da troposfera até a estratosfera. A sua destruição ocorre na camada superior da estratosfera onde os átomos de oxigênio livre e o OH convertem o metano em outras espécies, inclusive no vapor d'água. O vapor d'água gerado na troposfera não penetra facilmente na estratosfera uma vez que ao atingir regiões de baixa temperatura, solidifica-se em cristais de gelo. Em consequência disto, a concentração de vapor d'água na baixa estratosfera é de poucas partes por milhão (ppm). A concentração aumenta com a altitude devido a sua geração nas reações de oxidação do metano.

Na reação 6.15 o metano é convertido em vapor d'água pela reação com o radical OH. Acontece também outras reações 6.16 a 6.19 envolvendo uma série de passos com o metano reagindo com o átomo de O, resultando OH<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e o formaldeído (HCHO). Este último, reage com a OH produzindo vapor d'água (6.20).

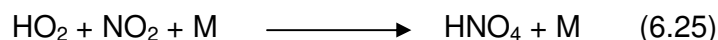
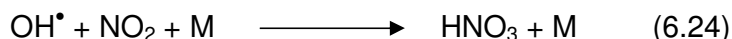


A importância destas duas substâncias, metano e vapor d'água, está na condução do hidrogênio liberado na estratosfera. O hidrogênio ativado, na forma de HO<sub>x</sub>, pode então participar da destruição do oxigênio "ímpar" (oxigênio atômico e ozônio) através de vários ciclos catalíticos. Essas reações ocorrerão na medida em que haja oxigênio ímpar a ser consumido, por exemplo o radical OH com o ozônio,

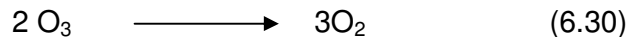
produzindo o HO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (6.21) assim como o vapor d'água (H<sub>2</sub>O) e o oxigênio atômico produzindo 2 OH (6.22).



O ciclo catalítico envolvendo o HO<sub>x</sub> somente terminará quando ocorrer reações entre eles produzindo água e oxigênio molecular (6.23) ou quando reagirem com o NO<sub>2</sub> produzindo o HNO<sub>3</sub> (6.24) e HNO<sub>4</sub> (6.25), ambas com a participação de um terceiro componente, necessário devido ao balanço de energia.

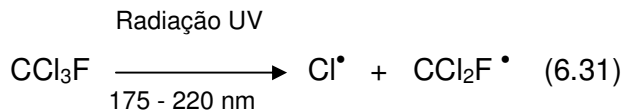


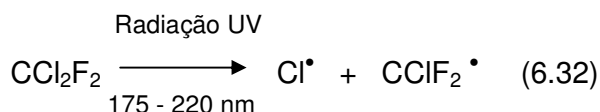
As substâncias H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> e HNO<sub>4</sub> são conhecidas como “substâncias reservatórios”, ou seja, compostos químicos consideradas não reativos quanto a destruição do ozônio. Outros ciclos catalíticos envolvendo o cloro e o bromo ocorrem com a destruição do ozônio. Nessas reações o HO<sub>2</sub> libera o Cl ou Br presentes na forma de ClO ou BrO, produzindo o HO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (6.26). Em seguida o HO<sub>2</sub> é fotolizado liberando os radicais OH e Z (6.27). O ataque desses radicais destruirão duas moléculas de O<sub>3</sub> produzindo três moléculas de O<sub>2</sub>, restabelecendo o ZO e HO<sub>2</sub> (6.29 e 6.30). A letra “Z” está representando o cloro ou bromo.



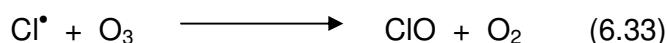
### 2.8.3 A Ação do Cloro

O cloro pode substituir o NO nas reações. Apesar de ser considerado raro na atmosfera, sua presença tem sido detectada com mais frequência desde que começou a liberação dos CFC na atmosfera. Os mais produzidos e liberados foram os CFC-11 (Triclorofluormetano) e o CFC-12 (Diclorodifluormetano), que têm sido detectados na troposfera em concentrações de 0,6 e 1,0 ppt, respectivamente. Estes compostos, ao atingirem a estratosfera, sofrem a dissociação fotolítica liberando um átomo de cloro cada (6.31 e 6.32).

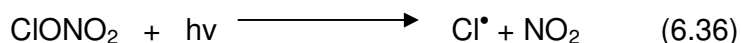
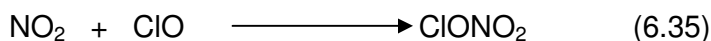




O cloro liberado da molécula de CFC ataca então o ozônio, resultando em monóxido de cloro (6.33). Esse, por sua vez, reage com o oxigênio atômico e recicla o átomo de cloro (6.34) que volta a atacar outra molécula de ozônio. Essas reações ocorrem na camada mais alta da estratosfera devido à alta quantidade de radiação UV de comprimento menor que 240 nm..



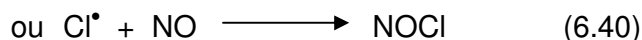
Estima-se que, através deste mecanismo, uma molécula de cloro pode degradar 100.000 moléculas de ozônio antes que seja removida da estratosfera ou se torne parte de um composto inativo, por exemplo o  $\text{ClONO}_2$  (6.35), chamado de reservatório de cloro. Eles mantêm o cloro em uma forma inativa, e quando exposto a luz solar podem liberá-lo como uma substância ativa (6.36).



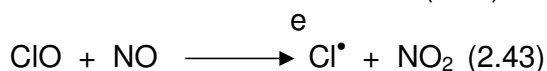
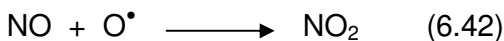
De certa forma, podemos afirmar que a presença do  $\text{NO}_2$  na estratosfera protege o ozônio temporariamente da ação do cloro. O cloro livre pode reagir também com o metano produzindo o ácido clorídrico e um radical metil (6.37). Por sua vez, o átomo de cloro pode também ser reativado pela reação do ácido clorídrico com a hidroxila (6.38).



A reativação do cloro por esta rota depende da concentração da hidroxila na estratosfera. Outras possíveis degradações é a reação entre as substâncias a base de cloro, como entre o Cl e ClO produzindo o cloro molecular e O (6.39). Ou até mesmo entre o Cl e o NO gerando o NOCl (6.40).



Essas moléculas absorvem comprimento de ondas maiores, e são rapidamente dissociadas devido ao intenso fluxo solar a altas altitudes. Também sob as condições da estratosfera, reações lentas entre as substâncias a base de cloro e nitrogênio ocorrem com o oxigênio monoatômico (6.41 e 6.42), e até mesmo entre os óxidos de cloro e nitrogênio, liberando o Cl (6.43).



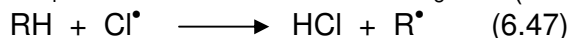
Todas essas reações nos levam a verificar que a química da destruição do ozônio é bastante complexa pois depende da concentração de substâncias diferentes na forma de radicais livres ou não ( $\text{ClO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$  e  $\text{OH}$ ), além da radiação UV de alta energia

O principal mecanismo de remoção do cloro da estratosfera é pela formação do ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), onde as substâncias a base de cloro reagem com os  $\text{HO}_x$  produzindo o  $\text{HCl}$  e moléculas de  $\text{O}_2$  (6.44 e 6.45).



O  $\text{HCl}$  ao contrário dos CFC, é solúvel na água e é retirado da estratosfera pelas gotículas de água. O tempo de vida do  $\text{HCl}$  na estratosfera é de 2 anos, aproximadamente.

Além dos  $\text{HO}_x$ , o  $\text{CH}_4$  e outros compostos orgânicos contendo o hidrogênio, incluindo os HCFC, podem também converter o cloro ativo em  $\text{HCl}$ , produzindo radicais alquilas (6.46 e 6.47).



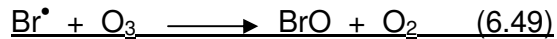
#### 2.8.4 A Ação do Bromo

O Bromo é outra substância cuja presença leva à destruição do ozônio. O bromo tem a característica de ser 10 a 100 vezes mais efetivo do que o cloro na destruição da camada de ozônio e é responsável pela significativa perda (20 a 40%) do ozônio no buraco na Antártida. As fontes do bromo são de origem natural e antropogênica. O brometo de metila é produzido em processos biológicos tanto na terra como nos oceanos. É usado na fumigação na agricultura, liberado na queima da biomassa, e principalmente quando usado na forma dos Halon-1211 ( $\text{CBrClF}_2$ ) e Halon-1301 ( $\text{CBrF}_3$ ), poderosos agentes extintores usados em ambientes fechados onde a evasão dos ocupantes não é possível durante o incêndio, por exemplo em aviões, submarinos, hospitais, entre outros. Essas substâncias são estáveis e de longa vida na atmosfera, sendo destruídas pela fotólise da radiação UV com comprimento de onda menores do que 280 nm, tanto na baixa como na alta estratosfera.

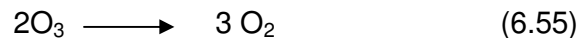
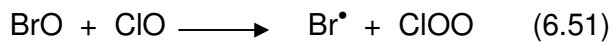
O bromo reativo encontra-se na forma do brometo ( $\text{Br}$ ) e monóxido de bromo ( $\text{BrO}$ ) e o não reativo na forma do ácido hidrobromo ( $\text{HOBr}$ ) e nitrato de bromo ( $\text{BrONO}_2$ ). Estes dois últimos são caracterizados como reservatórios de bromo por mantê-lo na forma inativa. Da mesma forma que o  $\text{ClONO}_2$ , as espécies de bromo

na estratosfera tendem a liberá-lo na forma ativa quando fotolizados pela luz solar. Há 4 ciclos catalíticos distintos para a destruição do ozônio ilustrados são eles:

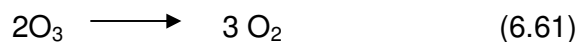
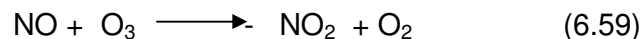
A) Ciclo de reação do  $\text{Br}_x - \text{O}_x$ : Primeiro o BrO reage com o oxigênio atômico liberando o Br (2.48). Esse mesmo Br reage com o ozônio destruindo-o e formando novamente o BrO (2.49). No balanço final um oxigênio atômico e uma molécula de ozônio são transformados em duas moléculas de  $\text{O}_2$  (6.50).



B) Ciclo de reação do  $\text{Br}_x - \text{Cl}_x$ : Envolvem a formação de radicais Br, Cl pela interação de seus respectivos óxidos (6.51 e 6.52), e levam a destruição de duas moléculas de  $\text{O}_3$  (6.53 e 6.54) e a formação de três moléculas de  $\text{O}_2$  (6.55).

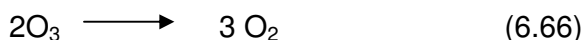


C) Ciclo de reação do  $\text{Br}_x - \text{No}_x - \text{O}_x$ : As reações ocorrem entre os óxidos de bromo e nitrogênio com a participação de um terceiro componente "M" produzindo uma substância reservatório  $\text{BrONO}_2$  (6.56). O  $\text{BrONO}_2$  é facilmente fotolizado assim como o  $\text{NO}_3$  produzindo o Br e NO (6.57 e 6.58). O Br e o NO reagem com o ozônio restaurando os óxidos de bromo e nitrogênio (6.59 e 6.60). O balanço final deste ciclo é a destruição de duas moléculas de ozônio e a formação de três moléculas de oxigênio (6.61).





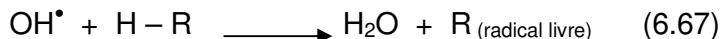
D) Ciclo de reação do Br<sub>x</sub> – HO<sub>x</sub> – O<sub>x</sub>: Reações do BrO e HO<sub>x</sub> produzem a forma não reativa HOBr (6.62) que é rapidamente destruída por fótons de baixa energia com comprimento de onda entre o UV e a faixa do visível (6.63). Como produto da fotólise temos o OH e Br que após reagirem com o ozônio restabelecem o HO<sub>2</sub> e BrO (6.64 e 6.65). Novamente o balanço final do ciclo é a produção de três moléculas do oxigênio através da destruição de duas moléculas do ozônio (6.66).



Essas cadeias de reações fazem do bromo um dos mais efetivos destruidores do ozônio, por duas razões: Primeiro, os ciclos catalíticos 2), 3) e 4) não precisam do oxigênio atômico para destruir o ozônio, ou seja, essas reações podem ocorrer na baixa estratosfera onde o oxigênio atômico está em menor concentração. O HOBr e o BrONO<sub>2</sub> são facilmente fotolizados favorecendo a produção das espécies ativas (Br e BrO) em vez das não reativas (HOBr e BrONO<sub>2</sub>).

### 2.8.5 O Poder Destruidor do ácido fluorídrico

O ácido fluorídrico (HF) é tão estável que os fluorcarbonos têm um impacto desconhecido na degradação do ozônio. Já os HCFC são substâncias que possuem pelo menos um hidrogênio ligado a um carbono. São praticamente removidos na troposfera pelo ataque da hidroxila gerando uma molécula de água e um radical livre (6.67), por isso não atingem facilmente a estratosfera.



Isso não ocorre com os CFC pois as ligações C-X (onde X = halogênio) são muito mais fortes, sendo portanto necessário uma quantidade de energia muito grande não disponível na troposfera.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi apresentado neste artigo, como quimicamente se forma o ozônio, a camada do ozônio responsável por filtrar a radiação UV-B, os efeitos desta radiação sobre a saúde dos homens e dos animais, os efeitos no sistema imunológicos, tão responsável pelo câncer de pele, seus efeitos nos ecossistemas em exemplo estudos recentes comprovaram que nas águas do continente antártico, diretamente sob a área do buraco de ozônio, as taxas de produção dos fitoplânctons foram menores,

em comparação a áreas similares de outras regiões. Este potencial capaz de provocar distúrbios na base da cadeia alimentar marinha e terrestre, pode ter um efeito dominó que poderia afetar o ser humano.

Foi apresentado também sobre o que são os clorofluorcarbonos, e a destruição da Camada de Ozônio o uso dos CFC que durante décadas foram considerados como substâncias milagrosas. Os mecanismos de destruição, a ação dos Óxidos de Nitrogênio, a ação do Hidrogênio, a ação do Cloro, do Bromo e o podre destruidor do ácido fluorídrico.

## REFERÊNCIAS

ANDERSON, J. G., et al., Kinetics of O<sub>3</sub> Destruction by ClO and BrO within the Antarctic Vortex: A Analysis Based on in-situ ER-2 Data. J. Geophys. Res. 94:11480-11520. 1989.

BAIRD, C., The role of Chemicals in Ozone Destruction, Environmental Chemistry, W. H. Freeman and Company, N. Y., 1997.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente - MMA, Programa Brasileiro de Eliminação da Produção e do Consumo das Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio - PBCO, Revisão Geral, Brasília, 1999.

BRASIL, Senado Federal, Protocolo de Montreal Sobre Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio, Brasília, 1996

CALLIS, L. B., NATARAJAN, M., The Antarctic Ozone Minimum: Relationship to Odd Nitrogen, Odd Chlorine, The Final Warming and the 11-year Solar-Cycle, J. Geophys. Res. 91: 771-796, 1986

CALVERT, J. G. The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change, Blackwell Scientific Publ., London, 1994

GRUIJL, F. R., Impacts of a Projected Depletion of the Ozone Layer, UNEP, Nairobi, 1994

KIRCHHOFF, V. W. J. H., Ozônio e Radiação UV-B, Transtec Editorial, São Paulo, 1995

MANZER, L. E. The CFC-ozone issue: Progress on the development of alternatives to CFC. Science, 249: 31-35

McELROY, M. B., SALAWITCH, R.J., WOFSEY, S. C., Antarctic O<sub>3</sub>: Chemical Mechanism for the Spring Decrease. Geophys. Res. Lett. 13:1296-1299. 1986

MOLINA, M. J., ROWLAND, F. S., Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone, Nature, 249, 810, 1974

- MOUVIER, G., Poluição Atmosférica, Editora Ática, São Paulo, 1997
- QUÍMICA E DERIVADOS, CONAMA Antecipa veto a uso do CTC, abril, São Paulo, 2005.
- SAGAN, C., Bilhões e Bilhões - Reflexões Sobre Vida e Morte na Virada do Milênio, Companhia das Letras, São Paulo, 1998.
- SÃO PAULO, Secretaria do Meio Ambiente - SMA, Programa Estadual de Prevenção à Destruição da Camada de Ozônio - PROZONESP, Cetesb, 1996.
- SARMA, M., 1997 Update of the Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer, UNEP, Ozone Secretariat, Nairobi, 1998
- THE OZONE SECRETARIAT, Status of Ratification / Accession / Acceptance / Approval of the Agreements on the Protection of the Stratospheric Ozone Layer, Nairobi, 1999
- TUNG, K. K., RODRIGUES, J. M., Are Antarctic Ozone Variation a Manifestation of Dynamics or Chemistry?, Nature. 322: 811-814. 1986
- UNEP, Second Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Nairobi, 1990
- UNEP, Fourth Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Nairobi, 1992
- UNEP, Seventh Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Nairobi, 1995
- UNEP, Ninth Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Nairobi, 1997
- UNEP, Environmental Effects of Ozone Depletion: 1994 Assessment, , The Ozone Secretariat, Nairobi, 1997
- WEINER, J., Os Próximos Cem Anos, Editora Campos Ltda, Rio de Janeiro, 1992

