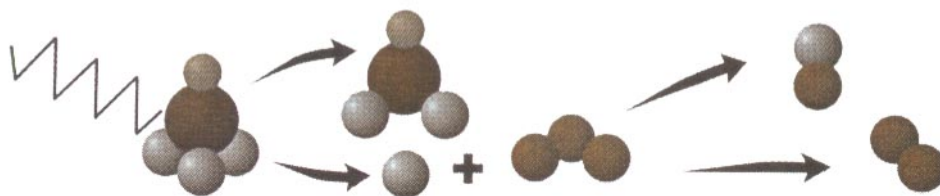


# CAMADA DE OZÔNIO DÁ NOBEL



**Romeu C. Rocha-Filho**

**A seção “Atualidades em química” procura apresentar assuntos que mostrem como a química é uma ciência viva, seja com relação a novas descobertas, seja no que diz respeito à sempre necessária redefinição de conceitos.**

**Neste número, um artigo desta seção homenageia os premiados com o Prêmio Nobel de Química deste ano, explicando os mecanismos responsáveis pelo depauperamento da camada de ozônio. O segundo artigo trata das novas condições normais de temperatura e pressão e do novo valor para o volume molar de um gás nas CNTP; o terceiro aborda as indecisões da IUPAC quanto à nomenclatura dos elementos 101 a 109.**

► CFC, ozônio, pressão, temperatura, volume molar, elementos químicos ◀

10

**S**em querer acreditar no assustador resultado de seus cálculos, o radioquímico americano F. Sherwood Rowland e o químico mexicano Mario Molina rechearam tudo cuidadosamente e nada encontraram de errado. Suas pesquisas sobre a presença de clorofluorocarbonetos na atmosfera levaram-nos a uma conclusão paralela à do químico holandês Paul Crutzen sobre óxidos de nitrogênio: a camada de ozônio estava seriamente ameaçada por moléculas gasosas geradas pelo homem. Vinte e dois anos depois, Crutzen, 62 (Inst. Max Planck, Alemanha), Rowland, 68 (Univ. da Califórnia em Irvine, EUA), e Molina, 52 (Inst. de Tecnologia de Massachusetts, EUA), são laureados com o Prêmio Nobel de Química de 1995. Enfim seus trabalhos – e seus alertas, tantas vezes considerados irrealistas ou alarmistas – são devidamente reconhecidos.

## **Paul Crutzen e os óxidos de nitrogênio**

Em 1970, Paul Crutzen, então na Univ. de Estocolmo, Suécia, publicou um artigo em que sugeria que o óxido nitroso poderia causar destruição do ozônio atmosférico. Então, dadas as poucas fontes desse óxido de nitrogênio, seu trabalho quase não chamou atenção. No ano seguinte, porém, o Congresso americano começou a

discutir os problemas que poderiam ser causados por aviões supersônicos, para decidir se aprovava ou não verba para a construção de dois protótipos pela Boeing. Foi então que Harold Johnston (Univ. da Califórnia em Berkeley), experiente químico atmosférico que entendia a química dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), chamou a atenção para o perigo que os  $\text{NO}_x$  liberados por esses aviões representavam para o ozônio atmosférico. Johnston deduziu que uma frota de 500 aviões poderia, em um ano, causar a destruição de 10% do ozônio atmosférico, devido aos  $\text{NO}_x$  que liberaria na estratosfera. Submeteu imediatamente um artigo à revista *Science*; logo depois, Crutzen também publicou um artigo a respeito. O artigo de Johnston foi fator chave para que o projeto do avião supersônico da Boeing não saísse do papel: o Congresso americano não aprovou as verbas necessárias.

## **Rowland & Molina e os clorofluorocarbonetos**

Professor da Univ. da Califórnia em Irvine desde 1964, F. Sherwood Rowland participou em janeiro de 1972 de uma reunião entre químicos e meteorologistas, à procura de idéias interessantes para projetos de pesquisa. Num dos intervalos dessa reunião, após uma exposição sobre os gases clorofluorocarbonetos (CFCs), ouviu falar de uma

descoberta do cientista inglês James Lovelock. Em 1970, Lovelock tinha descoberto um CFC (o triclorofluorometano, conhecido comercialmente como CFC-11) na atmosfera sobre a Irlanda Ocidental; isto era atípico, pois a maioria dos poluentes atmosféricos logo desaparece através de processos de remoção denominados ‘sumidouros’, como por exemplo a chuva. Logo depois, Lovelock mostrou que a concentração troposférica de CFC-11 e de CFC-12 (diclorodifluorometano) era de 0,23 nanomol/mol. O que chamou a atenção de Rowland foi o fato das concentrações dos CFCs corresponderem aproximadamente a sua produção, sugerindo uma estabilidade muito grande das moléculas; os CFCs aparentemente não tinham sumidouros ativos na troposfera e lentamente subiam para a atmosfera superior. Rowland retornou a Irvine perguntando-se o que eventualmente ocorreria a esses gases na atmosfera, mas a questão não parecia urgente.

Em meados de 1973, o químico mexicano Mario Molina chegou a Irvine para fazer um estágio de pós-doutoramento com Rowland. Escolheu, dentre os tópicos que lhe foram propostos por Rowland, o de rastrear a perambulação dos CFCs pela atmosfera; pôs-se a trabalhar imediatamente.

Os dois pesquisadores logo se deram conta de que os CFCs, tão estáveis na troposfera, seriam decompostos pela radiação ultravioleta na estratosfera, liberando átomos de cloro. Concluíram que estava na estratosfera o sumidouro dos CFCs; já pensavam em publicar um artigo sobre isto, quando decidiram fazer um trabalho mais completo, pesquisando o que ocorreria com os átomos de cloro. Ao realizarem cálculos detalhados sobre reações entre cloro e ozônio é que surgiu a surpresa assustadora: havia um processo catalítico, através do qual um único átomo de cloro poderia

destruir milhares de moléculas de ozônio (vide abaixo). Entre o Natal de 73 e o Ano Novo, antes de publicar esses resultados, Rowland e Molina foram a Berkeley para discuti-los com Johnston. O químico atmosférico também não achou nenhum erro aparente nos cálculos. Alertou-os apenas de que outros pesquisadores já haviam concluído que o cloro podia destruir o ozônio estratosférico. Eles eram os primeiros, entretanto, a encontrar uma fonte significativa de cloro atômico na estratosfera: os CFCs.

O trabalho foi publicado no número de 28 de junho de 1974 da *Nature*. Nele, Rowland e Molina manifestaram sua

preocupação pelo fato do depauperamento da camada de ozônio só vir a ser mensurável dali a muitos anos, quando poderia ser muito tarde para reverter os efeitos dos CFCs, especialmente se continuassem a ser produzidos na taxa em que já eram (cerca de um milhão de toneladas/ano). Na realidade, devido a mecanismos inesperados, a destruição da camada de ozônio seria detectada em menos de dez anos.

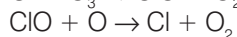
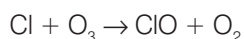
Em 1985, cientistas do Levantamento Antártico Britânico relataram que, desde o final da década de 70, a camada de ozônio sobre a Antártida vinha sendo depauperada, misteriosa e repentinamente, nos meses de setembro e outubro (início da primavera austral). Praticamente todo o ozônio em certas altitudes era destruído, dentro de poucas semanas, tão logo o sol acabava com a longa noite polar.

### Como o ozônio é destruído por CFCs

Os CFCs e os halônios – substâncias de carbono e cloro que também contêm bromo –, ao atingirem altitudes superiores à da camada de ozônio (entre 15 e 30 km, dependendo da latitude), são decompostos (fotolizados) pela radiação ultravioleta, liberando átomos de cloro, flúor e bromo.

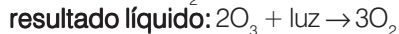
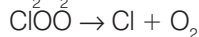
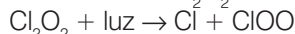
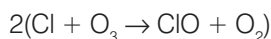
Então, os átomos de cloro liberados podem participar em ciclos de reações catalíticas que destroem ozônio, como,

por exemplo:



Como nesse ciclo o átomo de cloro inicial atacante do ozônio é regenerado, ele pode destruir centenas de milhares de moléculas de ozônio (um poder destrutivo terrível). Esse ciclo do monóxido de cloro só pode ocorrer em grandes altitudes, onde existe uma quantidade suficiente de átomos isolados de oxigênio para permitir que a segunda reação do ciclo ocorra. Atualmente há dados suficientes que mostram que pequenas quantidades de ozônio vêm sendo destruídas por esse tipo de mecanismo em altitudes em torno de 40 km.

Já a dramática destruição sazonal de ozônio austral, conhecida como buraco de ozônio da Antártida, ocorre numa época do ano e num local onde praticamente não existem átomos isolados de oxigênio. Nesse caso, o ciclo predominante de destruição envolve a regeneração dos átomos de cloro pela reação de monóxido de cloro consigo próprio:

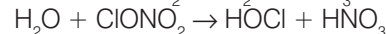
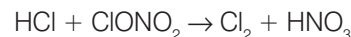


Mais uma vez, os átomos de cloro são regenerados em outras reações do ciclo, permitindo que destruam centenas de milhares de moléculas de ozônio.

No caso do buraco de ozônio da Antártida, o que surpreendeu os cientistas é o modo, imprevisível, como átomos de cloro podem ser formados em grande quantidade, quantidade que se mantém inalterada. A causa disso são as atípicas nuvens estratosféricas formadas durante o inverno austral. É na superfície das partículas dessas nuvens que ocorrem reações (heterogêneas, portanto) que são a chave para o buraco de ozônio da Antártida.

As reações heterogêneas convertem o cloreto de hidrogênio e o relativamente inerte nitrato de cloro ( $\text{ClONO}_2$ ) proveniente de reação entre o óxido de cloro e o dióxido de nitrogênio, produto dos gases de escape de auto-

móveis e aviões) em espécies mais reativas – cloro molecular e ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ), respectivamente:



O cloro molecular e o ácido hipocloroso são facilmente fotolizados mesmo por fraca radiação solar para produzir átomos de cloro que podem catalizar a destruição do ozônio. Já o ácido nítrico produzido por essas reações heterogêneas fica imobilizado nas partículas das nuvens, o que impede que a família de compostos de nitrogênio reaja com o cloro ativo para voltar a formar o nitrato de cloro. Ao longo do inverno, algumas partículas das nuvens tornam-se maiores e acabam caindo para altitudes menores. Esse processo de desnitrificação retira o ácido nítrico das vizinhanças do cloro e permite que estes tenham um longo tempo de vida, destruindo quantidades enormes de ozônio. Assim, em setembro, quando o sol nasce e acaba com a longa noite polar, tudo conspira para que o cloro destrua o ozônio. A luz solar fotoliza as moléculas que contêm cloro, causando a liberação de átomos de cloro que atacam o ozônio, de acordo com o ciclo acima exposto.

O bromo de halônios e o brometo de metila também destroem o ozônio sobre a Antártida. O bromo é bem menos abundante na atmosfera que o cloro, mas é mais reativo e acaba sendo responsável por uma fração significativa da destruição do ozônio.

No Ártico, um desastre igual ao da Antártida só não vinha acontecendo porque aí a ocorrência de nuvens estratosféricas é muito rara (só num inverno muito frio). Entretanto, isto parece ter ocorrido no início de 1995, após um dos invernos árticos mais frios dos últimos 30 anos, pois foi detectada diminuição de até 40% na concentração boreal de ozônio.

### Para saber mais

KIRCHHOFF, V.W.J.H., SCHUCH, N.J., HILSENATH, E. Buraco de ozônio: novidades no sul. *Ciência Hoje*, R. de Janeiro, v. 17, n. 99, p. 6-7. 1994. Veja também *Ciência Hoje* v. 15, n. 85, p. 58-62. 1992, e v. 5, n. 28, p. 28-33. 1987.

TOLENTINO, MÁRIO, ROCHA-FILHO, RO-MEUC., RIBEIRO DA SILVA, ROBERTO. *O azul do planeta*. S. Paulo: Moderna, 1995. p. 65-75.