

# Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças

Antonio A. Mozeto

O século XX foi marcado por grandes transformações da qualidade do ar não somente das grandes metrópoles e de regiões fortemente industrializadas mas também de áreas remotas devido por exemplo às queimadas de florestas naturais. Fenômenos globais (como o efeito estufa e o buraco na camada de ozônio) foram detectados e ganharam notoriedade. A ciência ambiental da atmosfera tem pela frente, neste novo século, o grande e complexo papel de contribuir para o aprimoramento de nosso entendimento sobre o que são e como se comportam a atmosfera e espécies tóxicas sobre os ecossistemas e sua biota.

► efeito estufa, ozônio, reações atmosféricas, gases atmosféricos ◀

A dois grandes mestres que tive na academia e na vida, Mário Tolentino e Peter Fritz, dedico este modesto trabalho. Oxalá, receba eu, merecidamente, um dia, algo similar dos muitos alunos que também já tive.

41

## Introdução

Já está longe o tempo em que se considerava o planeta Terra como um mundo muito grande. Os grandes avanços das tecnologias modernas tornaram-no pequeno, na medida em que por uma lado, a aviação comercial nos permite cruzar largas distâncias em curto tempo, e por outro, os computadores permitem comunicar pessoas e empresas bem como promover a transmissão de informações em altas velocidades. Por último, a rede mundial de computadores, esta revolução que vivenciamos nestes últimos anos, não pára de nos surpreender. Hoje, portanto, a expressão meio antiga mas tão comum, 'o mundo é realmente muito pequeno pois nunca esperava encontrá-lo aqui', usada quando se encontrava alguém que há muito não se via, infe-

**Mais de 99% da massa de toda a atmosfera está confinada dentro dos primeiros 30 km sobre nossas cabeças, e a troposfera (camada da atmosfera terrestre onde vivemos) é uma região de apenas 15 km de espessura e que contém 85% da massa de toda a atmosfera**

lizmente está sendo empregada em outro contexto, o contexto de que 'o mundo está ou é realmente pequeno', pois uma série de fenômenos que acreditávamos estarem restritos a locais muito específicos (geograficamente falando), não estão na realidade. Isto faz com que o homem moderno esteja cara-a-cara com fenômenos globais como o possível e provável aquecimento da troposfera terrestre, causado pelo aumento continuado do gás carbônico no ar que respiramos, e com a destruição da camada de ozônio causada por muitas outras substâncias que, deliberadamente, injetamos no ar. Como veremos mais adiante, o ozônio é vital para a manutenção da qualidade de vida na biosfera.

Além dos fatos acima mencionados, quando também nos conscientizamos de que mais de 99% da massa de toda a atmosfera está confinada aproximadamente dentro dos primei-

ros 30 km sobre nossas cabeças (Manahan, 1984), e que troposfera (a camada da atmosfera terrestre onde vivemos) é uma região de apenas 15 km de espessura e que contém 85% da massa de toda a atmosfera (Baird, 1998), conclui-se que vivemos em um 'mundo realmente pequeno' e que nós humanos, que povoamos a biosfera deste planeta, temos tido um modo de vida, naquilo que convencionou-se chamar de 'sociedade moderna', que está definitivamente afetando a qualidade da nossa e de muitas outras formas de vida.

Com estas preocupações em mente, e consciente da relevância que este tema possui na atualidade, este capítulo foi planejado com o objetivo de descrever o que é a atmosfera terrestre, sua estrutura (divisão em camadas específicas) e composição, e discutir as principais reações químicas mediadas ou catalisadas pela radiação incidente do Sol, os fenômenos globais como aqueles acima mencionados, alterações na sua composição, métodos de amostragem e análise de espécies e a legislação envolvida no

controle da qualidade do ar.

## A estrutura e composição da atmosfera terrestre

A atmosfera terrestre deve ser vista como um grande 'cobertor' do planeta. Ela protege a Terra e todas as suas formas de vida de um ambiente muito hostil que é o espaço cósmico, que contém radiações extremamente energéticas. Ela é o compartimento de deposição e acumulação de gases (e de particulados) como o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{O}_2$ , produtos dos processos respiratório e fotossintético de plantas terrestres e aquáticas, macro e micrófitas, e de compostos nitrogenados essenciais à vida na Terra, fabricados por organismos (bactérias e plantas) a partir de  $\text{N}_2$  atmosférico. Ela também se constitui em um componente fundamental do Ciclo Hidrológico, pois age como um gigantesco condensador que transporta água dos oceanos aos continentes.

A atmosfera tem também uma função vital de proteção da Terra, pois absorve a maior parte da radiação cósmica e eletromagnética do Sol: apenas a radiação na região de 300-2.500 nm (ultravioleta, a UV, visível e infravermelha, a IV) e 0,01-40 m (ondas de rádio) é transmitida pela atmosfera e atinge nossas cabeças. Com afirma Manahan (1984), 'é particularmente um fato feliz o fato de a atmosfera filtrar a radiação Ultra Violeta de comprimento de onda ( $\lambda$ ) menor que cerca de 300 nm que destrói os tecidos vivos'. Desta forma, é também essencial na manutenção do balanço de calor na Terra, absorvendo a radiação infravermelha emitida pelo sol e aquela reemitida pela Terra. Estabelecem-se assim condições para que não tenhamos as temperaturas extremas que existem em outros planetas e satélites que não têm atmosfera.

A estrutura das regiões da atmosfera quase sempre é definida de acordo com as variações da temperatura com a altitude. A Figura 1 apresenta essas regiões com as suas principais espécies químicas e temperaturas típicas (Manahan, 1984; 1993; Moore e Moore, 1976).

É importante comentar que há registros de que existem variações na

altitude das regiões limítrofes entre essas camadas. A tropopausa (que separa a troposfera da estratosfera), pode variar até mais de 1 km em um único dia em função de diversos fatores que incluem a temperatura e natureza da camada inferior. A troposfera é caracterizada por quedas na temperatura à medida que a altitude aumenta, isto é, à medida que aumenta a distância da fonte de calor que é a superfície da Terra. Na tropopausa, em sua parte mais fria, a água atmosférica é solidificada. Isso evita a perda do elemento hidrogênio da Terra para o espaço sideral.

Na estratosfera há um aumento da temperatura com a altitude, que atinge seu máximo na sua parte superior devido à presença do ozônio ( $\text{O}_3$ ). Este

gás, que atinge uma concentração de cerca de 10 ppmv (partes por milhão em volume) na parte intermediária desta camada, é o responsável pela absorção de energia UV, causando assim este aumento na temperatura. Na mesosfera, por sua vez, há uma queda na temperatura devido à diminuição da concentração de espécies que absorvem energia, especialmente o ozônio.

Nesta e em camadas mais altas (a termosfera) aparecem espécies iônicas e atômicas, e nesta última, a temperatura, devido à absorção de radiação de alta de energia de comprimento de ondas de cerca de 200 nm, chega a cerca de 1.200 °C. A Figura 1 mostra a presença dessas espécies nesta camada, que atingem concentrações

**A atmosfera tem uma função vital de proteção da Terra, pois absorve a maior parte da radiação cósmica e eletromagnética do Sol: apenas UV, visível e IV e ondas de rádio são transmitidas pela atmosfera e atingem nossas cabeças**

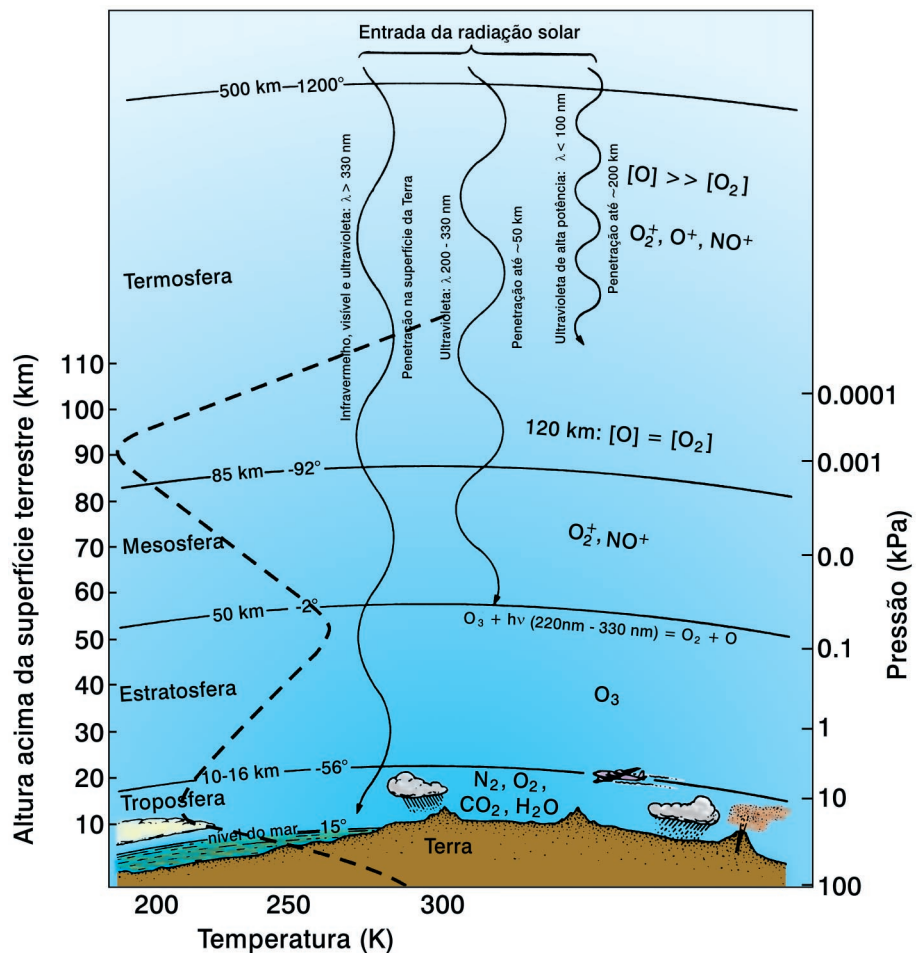


Figura 1: As principais regiões da atmosfera terrestre (adaptada de Manahan, 1984, Moore e Moore, 1976).

bem maiores que a do oxigênio molecular. A uma altitude de cerca de 100 km da superfície terrestre, a pressão barométrica, que apresenta uma contínua diminuição com o aumento da altitude, atinge um valor tão baixo como cerca de  $10^{-7}$  atm, dada a baixa concentração de espécies químicas ali existente.

## Reações químicas e fotoquímicas da atmosfera

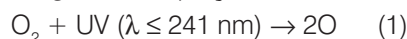
Os principais componentes da atmosfera são o nitrogênio diatômico ( $N_2$ ) com 78%, o oxigênio diatômico ( $O_2$ ) com 21%, o argônio (Ar) com 1% e o gás carbônico ( $CO_2$ ) com cerca de 0,04%. Essa mistura de gases aparenta ser não-reativa na baixa atmosfera mesmo em temperaturas e intensidade solar muito além daquelas encontradas na superfície da Terra; mas o fato é que muitas reações ambientalmente importantes ocorrem no ar, independente de estar limpo ou poluído.

### A química da camada de ozônio

Diferentes moléculas absorvem a radiação solar em diferentes comprimentos de onda devido aos diferentes estados eletrônicos que estas podem assumir. Muitas espécies absorvem energia na região do visível (de 400 a 750 nm) enquanto outras, como o oxigênio diatômico, absorvem radiação UV (que vai de 50 a 400 nm) preferencialmente na faixa de cerca de 70 a 250 nm. Acima da e na estratosfera, moléculas de  $O_2$  e  $N_2$  filtram a radiação

solar de um modo que nenhuma energia com comprimento de onda ( $\lambda$ ) menor que 220 nm atinge a superfície da Terra. Já a radiação na faixa de 220 a 320 nm é filtrada principalmente pelas moléculas do oxigênio triatômico  $O_3$ , o ozônio (pico de absorção entre 250-260 nm), que se distribui na parte média e baixa da estratosfera.

A Figura 2 mostra a distribuição do ozônio na atmosfera baixa (para regiões de latitude média) e a correspondente variação da temperatura (Baird, 1998). Os fótons da luz visível ou UV têm energia da ordem de grandeza das entalpias (ou calor de reação) de muitas reações químicas, o que viabiliza a dissociação de moléculas. É o caso do oxigênio diatômico na atmosfera: as moléculas de  $O_2$ , que absorvem fótons de energia correspondentes a  $\lambda \leq 241$  nm, serão dissociadas segundo a equação



Quando uma reação é iniciada pela ação de fótons, ela é chamada de reação fotoquímica. No caso da reação acima, dizemos tratar-se de uma reação de fotólise, ou de fotodissociação ou ainda de decomposição fotoquímica.

Contudo, moléculas de  $O_2$  não se dissociarão se a quantidade de energia do fóton for insuficiente. Neste caso, elas acumulam este excesso de energia por um tempo muito curto e dizemos que estão em um estado excitado (de energia maior do que a do estado fundamental), denotado por  $O_2^*$ . Esse excesso de

energia ou é convertido em um fóton e novamente emitido ao meio, ou é convertido em calor que é transmitido a espécies vizinhas através das colisões.

Naturalmente, para que uma quantidade de fótons promova uma reação, a energia dos mesmos tem de ser absorvida pelas moléculas. No entanto, como afirma Baird (1998), a absorção de fótons por espécies com energia suficiente para que uma reação ocorra não é um requisito *sine qua non* para que a mesma ocorra: a energia dos fótons pode ser divergida pela molécula em outros processos do estado excitado. Portanto, a disponibilidade de luz com suficiente energia dos fótons é uma condição necessária, mas não suficiente para que a reação ocorra.

Moléculas de  $O_3$  são formadas e destruídas em reações não catalíticas na estratosfera. Estas reações são exotérmicas, conferindo portanto o perfil típico de temperatura desta camada da atmosfera. Acima da estratosfera o ar é muito rarefeito e as moléculas de  $O_2$  são decompostas pela radiação UV do Sol; parte dos átomos de oxigênio recombinam-se e formam moléculas diatômicas, que podem novamente sofrer o processo de fotodecomposição. Por estas razões, a intensidade da radiação UV na estratosfera é muito menor. Sendo o ar aí mais denso, essa região contém um maior número de moléculas de  $O_2$ . Assim, essas moléculas em colisão com átomos de oxigênio resultam na produção de ozônio segundo a equação



Esta reação é a principal fonte de geração do  $O_3$  da estratosfera. No entanto, uma terceira molécula é requerida para transmitir o calor desta reação. As moléculas de  $N_2$ , por serem mais abundantes, geralmente desempenham este papel. Portanto, a equação acima é mais realisticamente escrita incluindo-se essas moléculas da forma apresentada abaixo, que é denominada de processo não-catalítico da formação do ozônio.



Assim, apesar da existência de um gradiente de temperatura dentro da estratosfera (o ar é mais quente na parte superior do que na parte inferior des-

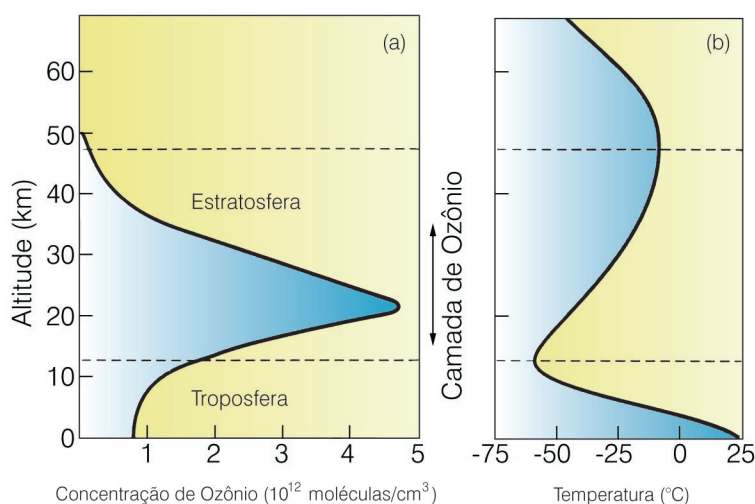
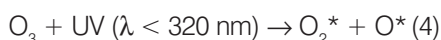


Figura 2: Variações da concentração de ozônio com a altitude para regiões de média latitude e da temperatura para a estratosfera e troposfera (Baird, 1998).

ta camada) a estratosfera mesmo assim é mais quente que o topo da troposfera e a parte inferior da mesosfera, seus limites físicos, como mostrado na Figura 1

A destruição das moléculas de  $O_3$  na estratosfera é predominantemente um resultado da fotodecomposição pela absorção de fótons UV com  $\lambda < 320$  nm que, segundo a equação abaixo, produz moléculas e átomos de oxigênio no estado excitado:



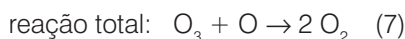
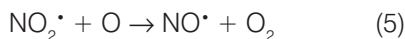
A maioria dos átomos de oxigênio formados na decomposição do  $O_3$  ou do  $O_2$  reagem com moléculas de  $O_2$  regenerando o  $O_3$ ; alguns átomos de oxigênio reagem com o ozônio, destruindo-o através da conversão em duas moléculas de  $O_2$ .

A combinação dos processos acima referidos de formação do ozônio pela ação da radiação UV e moléculas de  $O_2$  (Eq. 3) e sua destruição pela UV formando átomos de oxigênio por um lado e, por outro (Eq. 4), usando esses átomos para formar moléculas de  $O_2$ , é o chamado Ciclo de Chapman.

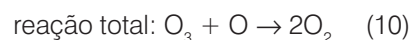
Os processos catalíticos de destruição do ozônio são de fundamental importância no estudo da química atmosférica e começaram a ser desvendados no início da década de 1960. Várias são as espécies atômicas ou moleculares que fazem esta destruição através da remoção de um átomo de oxigênio da molécula de  $O_3$ . Essas espécies são denominadas 'catalisadores da depleção da camada de ozônio', o chamado ozônio desejável – devido a proteção que exerce, filtrando/absorvendo radiação energética, que tem efeitos deletérios à biosfera – (em oposição ao indesejável, que é o  $O_3$  da troposfera – dada a sua toxicidade às plantas e organismos). Esses catalisadores são radicais livres, átomos ou moléculas com pelo menos um elétron não emparelhado, o que os torna espécies altamente reativas. Dentre eles podem ser citados:  $OH^*$ ,  $CH_3^*$ ,  $CF_2Cl^*$ ,  $H_3COO^*$ ,  $H_3CO^*$ ,  $ClOO^*$ ,  $ClO^*$ ,  $HCO^*$ , e  $NO^*$  (Quadro 1).

Alguns desses catalisadores têm origem natural em processos bióticos, como é o caso do óxido nitroso ( $N_2O$ ) em áreas alagáveis (no processo da

desnitrificação, conforme será mostrado adiante). O  $N_2O$ , quando é transportado da troposfera à estratosfera, colide com átomos excitados de oxigênio e produz parcialmente radicais  $NO^*$  (embora a maior parte das moléculas de  $N_2O$  decomponham-se em  $N_2 + O_2$ ). O  $NO^*$ , por sua vez, decompõe cataliticamente o  $O_3$ . As equações apresentadas a seguir ilustram este processo:

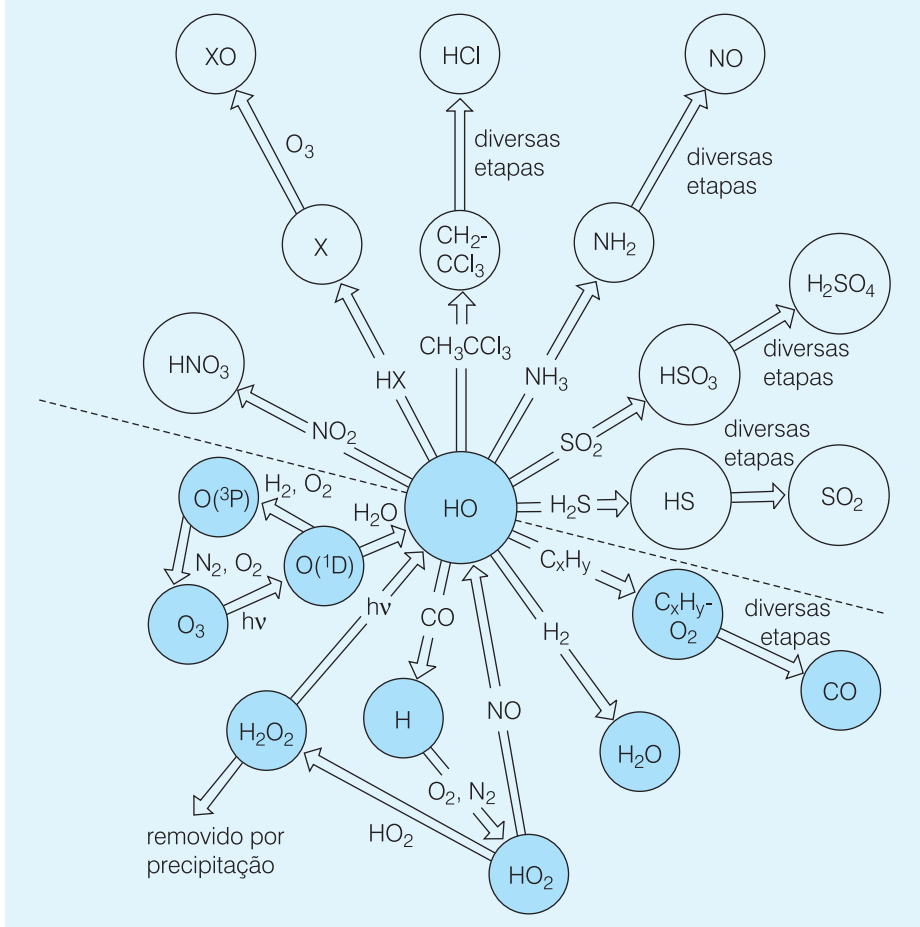


Enquanto os radicais  $NO^*$  são os mais importantes na destruição do ozônio na parte média e alta da estratosfera, os radicais hidroxila ( $OH^*$ ) dominam as partes muito altas ( $>45$  km) desta camada, em uma seqüência de reações em que se forma o radical peroxila ( $HOO^*$ ), um radical químico ainda mais reativo do que a hidroxila.

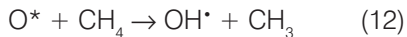


O radical hidroxila origina-se na estratosfera a partir de uma reação entre

Quadro 1. Controle da concentração de gases traços pela fotoquímica dos radicais hidroxila. A fotoquímica dos radicais livres hidroxila exerce forte controle na taxa que muitos gases traços são oxidados e removidos da atmosfera. Os processos mais importantes no controle da concentração do radical hidroxila estão abaixo da linha pontilhada deste quadro. Aqueles que têm efeitos desprezíveis sobre os níveis de  $OH$  mas que são importantes no controle das concentrações dos reagentes e produtos estão marcados em azul claro. Os círculos indicam os reservatórios ou estoques na atmosfera. As setas indicam as reações de conversão entre as espécies com os reagentes ou fótons necessários para ocorrerem. As reações de vários passos consistem de duas ou mais reações intermediárias.  $HX = HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  ou  $HF$ .  $C_xH_x$  denota hidrocarbonetos (Chameides & Davis, 1982).



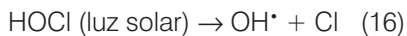
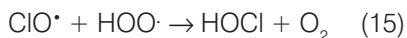
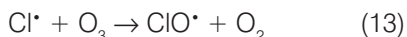
átomos de oxigênio excitados ( $O^*$ ) com moléculas de água ou metano (que também forma radicais metila, segundo as equações abaixo):



Outras reações, igualmente importantes, ocorrem entre o ozônio e átomos de cloro e bromo (radicais) que são produzidos, por exemplo, em reações que envolvem a fotodecomposição do cloro metano ou por ataque de radicais hidroxila a estas moléculas que têm como fonte natural as interações entre os íons cloreto dos oceanos com a vegetação em decomposição (Baird, 1998). A reação global e final deste processo é, também, a destruição do ozônio.

### O buraco da camada de ozônio

Na Antártida, em 1985, descobriu-se que havia uma redução na concentração do ozônio estratosférico de cerca de 50% durante vários meses do ano (de setembro a novembro que corresponde à primavera no Pólo Sul) atribuído principalmente à ação do cloro. Os dados mostram que este processo está acontecendo desde o ano de 1979. No ano 2000, foi detectado o maior buraco de ozônio sobre a Antártida até agora, com uma área de mais de 25 milhões de  $km^2$ . Espécies cataliticamente não ativas na forma de  $HCl$  e de  $ClONO_2$  são fotoconvertidas em radicais  $Cl^*$  e  $ClO^*$  (ver principais equações químicas abaixo) em um mecanismo complexo que destrói o  $O_3$ , criando o que se convencionou chamar pelos cientistas de 'buraco na camada de ozônio'.



Segundo essas pesquisas, a conversão ocorre na superfície de partículas (frias) de água, ácidos sulfúrico e nítrico (este formado pela interação entre radicais hidroxila e  $NO_2^*$  gasoso). Esse mecanismo é responsável por cerca de três quartos da destruição do ozônio. Um outro mecanismo de destruição envolve átomos de bromo e a

formação de radicais  $BrO^*$ .

A Figura 3 mostra a distribuição da concentração de ozônio e de  $ClO$  em função da latitude no Pólo Sul (setembro/1987) (Figura 3 'a') e a distribuição vertical de ozônio no inverno (agosto) e primavera (novembro) de 1987 na Antártica (Figura 3 'b') (Baird, 1998).

### O efeito estufa e os gases estufa

O termo 'efeito estufa' refere-se a um fenômeno natural já amplamente reconhecido, e significa o aumento da temperatura da atmosfera global. Alguns gases, como vapor d'água,  $CO_2$  (o principal gás estufa) e  $CH_4$  (metano) são chamados de gases estufa porque são capazes de reter o calor do Sol na troposfera terrestre. Graças a este fenômeno natural, a temperatura média da Terra é hoje cerca de 4 graus Celsius acima do que era na última idade do gelo (que ocorreu há cerca de

13 mil anos atrás). Nos 4,5 bilhões de anos de existência da Terra, várias idades do gelo (que perduraram por até 100 mil anos) foram intercaladas por curtos períodos mais quentes, como este que vivemos no presente. Devido à liberação de gás carbônico para a atmosfera, em função de processos industriais (queima de combustíveis fósseis), tem sido observado um aumento na concentração desse gás, o que vem sendo correlacionado com o aumento da temperatura média da atmosfera. Segundo vários pesquisadores, a exacerbação do aquecimento global é um efeito que já vem ocorrendo há algum tempo. Reconhece-se hoje que este efeito é responsável pelo aumento na temperatura da troposfera terrestre de cerca de 2/3 a 1 grau Celsius e que vem ocorrendo desde 1860, ano que marca o início da revolução industrial nos países desenvolvidos da Europa e América do Norte.

A Figura 4 mostra o aumento da pressão parcial do  $CO_2$  na troposfera da Terra para anos recentes segundo dados sistematicamente levantados pelo Observatório de Mauna Loa, no Hawaii. Oscilações anuais são mostradas no gráfico menor onde os picos são representados pelos períodos de primavera e os vales de outono e têm os processos da fotossíntese e respiração como os principais responsáveis.

Para o efeito estufa, contrariamente ao mostrado para o buraco de ozônio na atmosfera (que já foi efetivamente

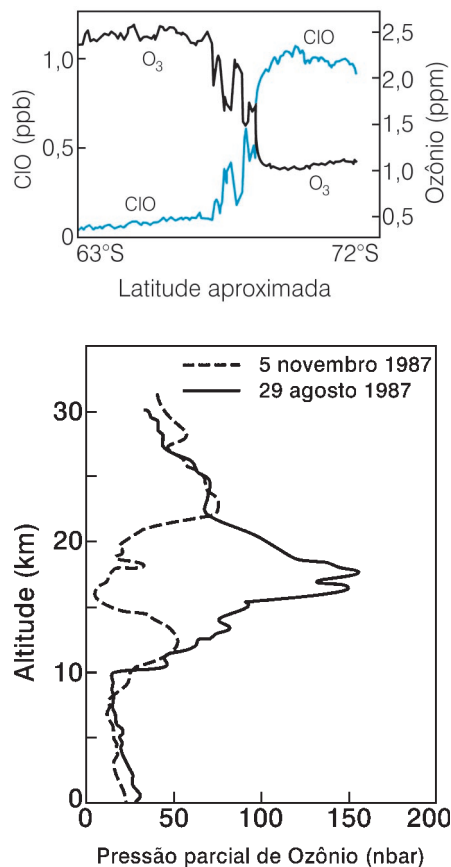


Figura 3: a. Concentração de ozônio e  $ClO$  em função da latitude no Pólo Sul. b. Distribuição vertical de ozônio no inverno (agosto) e primavera (novembro) de 1987 na Antártica (Baird, 1998).

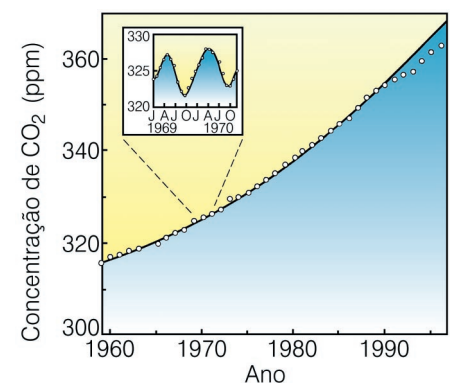


Figura 4: Variações na concentração do gás carbônico da troposfera determinadas pelo Laboratório de Oak Ridge em Mauna Loa, Hawaii. Extraída de Baird, 1998

detectado), ainda não existem medidas que determinem inequivocamente que ele existe. No entanto, se os modelos matemáticos e computacionais existentes no momento estiverem corretos, significativos aumentos da temperatura da troposfera deverão ser esperados nas próximas décadas. Há que se registrar que poderão ocorrer alguns efeitos positivos em algumas regiões do globo, como a atenuação na temperatura em invernos rigorosos ou a distribuição mais abundante e favorável de chuvas, em outras regiões. No entanto, a previsão mais comum é de efeitos negativos, como por exemplo o alagamento de muitas regiões costeiras do globo devido ao derretimento do gelo das calotas polares (como ao que ocorreria por exemplo com Bangadlesh e Egito que perderiam até um décimo de seus territórios). Várias outras conseqüências negativas poderiam também advir em muitas outras regiões como longos períodos de secas ou devastações por grandes enchentes com sérias repercussões negativas na produção de alimentos, extinção de espécies, ocorrências de epidemias de doenças transmissíveis por insetos etc (consulte por exemplo, [www.wwf.org.br](http://www.wwf.org.br)).

Como mencionado, o efeito estufa em si refere-se a uma contenção de calor (representada pelo redirecionamento de radiação IV à superfície terrestre), que é promovido pelas moléculas dos gases estufa (ver Figura 5). Diga-se de passagem que este fenômeno é o responsável pelo efeito estufa, digamos assim, 'normal e benéfico' que existe na Terra, e que tem as moléculas de vapor d'água como principal responsável. Estamos discutindo aqui,

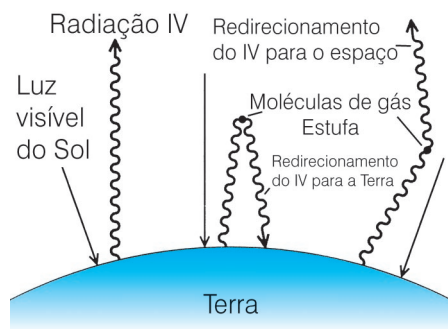


Figura 5: Esquema de funcionamento do efeito estufa (extraída de Baird, 1998).

então, um efeito estufa aumentado que é causado pelo aumento exacerbado na concentração de outros gases estufa como o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{CH}_4$ .

O balanço de  $\text{CO}_2$  antrópico mostrado por Houghton *et al.* (1996; 1995) sugere que a queima de combustíveis fósseis é o processo responsável pelo maior fluxo deste gás para a atmosfera com uma perda anual líquida de 5,5 Gt, enquanto o balanço entre a liberação na queima de biomassa de florestas e a absorção pela fotossíntese apresenta perdas de 0,2 Gt.ano<sup>-1</sup>; no mar, entre as perdas das partes mais rasas e para os sedimentos, e as trocas na interface água-ar, há uma perda líquida de 2,0 Gt.ano<sup>-1</sup>.

A Tabela 1 lista informações sobre alguns dos mais importantes gases estufa da atmosfera. Pode-se ver que alguns desses compostos têm tempos de residência suficientemente altos na atmosfera, o que torna o risco ainda maior.

No contexto dos gases estufa há que se considerar o metano, que é um gás emitido por diversas fontes, antrópicas (70%) e naturais, que é também de grande importância. As áreas alagáveis ou os pântanos, ambientes muito reduzidos, são os grandes emissores (como os são de um outro gás de grande importância ambiental, o  $\text{N}_2\text{O}$ , que além de ser um gás estufa – ver a seguir –, é um precursor da destruição da camada de ozônio), embora outras fontes sejam também importantes como os cupins e a flatulência bovina. Este gás tem, por molécula, um poder de absorção de radiação IV cerca de 21 vezes maior que o  $\text{CO}_2$ . No entanto, como o  $\text{CO}_2$  encontra-se numa concentração muito

maior na atmosfera do que o metano, seu efeito como gás estufa é também maior.

Os processos sumidouros de metano na natureza são as interações com o solo, perdas do gás à estratosfera e a mais importante é a reação com radicais hidroxila. Esta última acontece segundo a equação:



### Óxido nitroso e os clorofluorcarbonetos

O  $\text{N}_2\text{O}$  é outro gás estufa de grande significado. Segundo Baird (1998), este gás é 206 vezes mais efetivo na absorção da radiação IV do que o  $\text{CO}_2$ . No período pré-industrial dos países desenvolvidos, a concentração deste gás era constante em um nível de cerca de 275 ppb e atualmente alcançou 312 ppb com uma taxa anual de aumento de 0,25%. Cerca de 60% das emissões são de fontes naturais. Os oceanos são a grande fonte e o resto vem de emanações de solos, especialmente os tropicais. Nos processos da desnitrificação (onde o nitrato é reduzido predominantemente a nitrogênio gasoso) e nitrificação (onde a amônia ou íons amônio são oxidados a nitrito e nitrato) em ambientes terrestres e aquáticos, o  $\text{N}_2\text{O}$  é um sub-produto.

O óxido nitroso é também um dos precursores da destruição da camada de ozônio de forma indireta através de duas reações: uma em que essas moléculas reagem com átomos de oxigênio fotoquimicamente excitados e que forma NO (que é o principal agente de remoção do  $\text{O}_3$  da estratosfera) (Manahan, 1984):

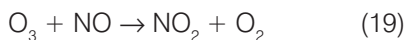


Tabela 1: Gases estufa da atmosfera terrestre (Baird, 1998).

Gases	Abundância atual	Taxa de aumento (%)	Tempo de residência (anos)
$\text{CO}_2$	365 ppm	0,4	50-200
$\text{CH}_4$	1,72 ppm	0,5	12
$\text{N}_2\text{O}$	312 ppb	0,3	206
CFC-11	0,27 ppb	0	12.400
Halon-1301	0,002 ppb	7	16.000
HCFC-22	0,11 ppb	5	11.000
HFC-134a	2 ppt	nd	9.400

Nd = não determinado.

que por sua vez destrói moléculas de  $O_3$  segundo a equação



onde novas moléculas de NO são reconstituídas através da reação



As florestas tropicais - e suas queimadas após o desmatamento - e as áreas alagáveis, que têm significativamente aumentado no mundo todo e em especial no Brasil para gerar energia hidrelétrica onde as represas são construídas sem a remoção da cobertura vegetal original que, lentamente, decai num processo oxidativo anaeróbico -, são sem dúvida, as fontes naturais mais importantes da emissão de  $N_2O$  para a atmosfera. A queima de combustíveis fósseis é uma fonte antrópica quando o carvão ou biomassa que conhecidamente contém nitrogênio (gasolina e gás natural não contêm), são oxidados, bem como devido à presença do nitrogênio atmosférico, dada a relativamente alta temperatura do sistema de combustão. Contudo, conforme vários autores afirmam, no total, o uso de fertilizantes na agricultura, é provavelmente, o maior responsável pelas emissões antrópicas deste gás para a atmosfera.

Não fosse pelo anulamento do efeito estufa dos CFC's que têm um poder de absorção de radiação bem maior que o das moléculas do  $CO_2$ , anulamento este, que ocorre pelo efeito do resfriamento da estratosfera onde agem na destruição de moléculas do ozônio, os CFC's seriam gases estufa muito importantes. Portanto, o efeito líquido final dos CFC's no aquecimento global, é pequeno. As previsões para o futuro ficam por conta de uma provável diminuição da emissão desses gases usados em refrigeração (ar condicionado, geladeiras e *freezers*) que o protocolo de Montreal postulou o banimento nos países desenvolvidos em 1995. Os compostos substituidores dos CFC's - os HCFC's e HFC's - têm tempos de residência menores na natureza, além de absorverem menos eficientemente a radiação IV.

### Poluição ambiental interna (*indoor pollution*)

A poluição ambiental interna de edi-

ficações varia de edifício a edifício, mas existem aqueles poluentes que são mais comuns. Dentre eles podem ser destacados o formaldeído ( $H_2C=O$ ), um dos mais importantes poluentes orgânicos, cujas principais fontes são a fumaça dos cigarros e certos plásticos sintéticos que contêm resinas de formaldeído. Esta molécula é um intermediário do processo de oxidação do metano e de outros compostos orgânicos voláteis (COV) (Baird, 1998). Esta molécula é considerada carcinogênica em animais-testes, podendo também o ser para seres humanos, segundo a U.S. EPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA).

Fibras de asbestos constituem-se em outra forma de poluição ambiental *indoor* e algumas delas são reconhecidamente consideradas cancerígenas ao homem. Acredita-se que estes poluentes agem sinergisticamente com a fumaça dos cigarros na causa do câncer.

A presença de isótopos radiativos (ou radionuclídeos) é outra forma muito importante de poluição de atmosferas internas. O gás radônio, um radionuclídeo emissor de partículas alfa, que por terem duas cargas positivas podem ionizar moléculas (no caso, ionizam as moléculas da água gerando radicais hidroxila, altamente reativos) e provocar alterações no DNA dentro das células vivas. Estes radicais são apontados como os responsáveis por um alto número de mortes por câncer, como vários tipos de leucemia e câncer de pulmão (Dillon *et al.*, 1993).

Muitas rochas e solos contêm urânio ( $^{238}U$ ) e seu decaimento ao  $^{234}Th$  constante gera o radônio; essa seqüência de decaimento radioativo, que ocorre em 14 etapas, termina no  $^{206}Pb$ , um nuclídeo estável. Um dos isótopos de grande importância e que envolve o  $^{222}Rn$ , é o radioisótopo  $^{226}Ra$ . Esta parte da seqüência de desintegrações é mostrada no Quadro 2, onde as respectivas partículas emitidas e tempos de meia-vida de decaimento

radioativo estão indicadas sobre e sob as setas, respectivamente:

A maioria do  $^{222}Rn$  gasoso que vaza para dentro das edificações vem de uma capa do primeiro metro do solo; mas há também outras fontes, como as águas subterrâneas de poços artesianos e os materiais (como o cimento, por exemplo) que servem a construção das edificações (Baird, 1998).

### Amostragens de ar: análises químicas, padrões de emissão e legislação

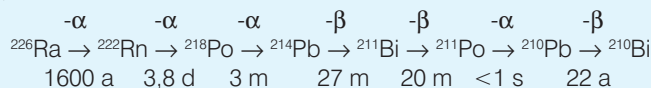
As preocupações referentes a poluentes gasosos incluem não somente aquelas de atmosferas abertas (*outdoor*) mas também as de atmosferas internas (*indoor*). Muitas vezes as concentrações de poluentes são maiores nestas últimas. Evidentemente, ambas as formas de contaminação podem ser prejudiciais à saúde humana.

Nas amostragens é muito importante ter-se em conta que as concentrações dos poluentes podem variar rapidamente com o tempo. Segundo muitos autores (como Reeve, 1994), as concentrações médias relativas a um fixo período de tempo (*time-weighted averages*) são a forma mais apropriada de medida em pesquisas de longa duração. No entanto, a avaliação de incidentes de poluição demanda determinações instantâneas de concentrações. A literatura deste tema recomenda que essas duas abordagens diferentes podem ser tomadas e que as mesmas incluem determinações de concentrações de poluentes de forma direta ou lançando mão de técnicas de análises que requerem o uso de um laboratório químico.

### Concentrações médias relativas a um período de tempo fixo (*time-weighted averages*)

Essas técnicas incluem sistemas absorvedores de gases, onde um certo volume de atmosfera é borbulhado em

Quadro 2.



uma solução absorvedora que é levada ao laboratório para análises que usualmente lançam mão métodos volumétricos ou espectrofotométricos. Assim, podem ser analisados gases como o  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ . Adsorventes sólidos são também empregados, sendo comumente usados para análises de baixas concentrações de compostos orgânicos. Esses coletores segundo a literatura (Reeve, 1994), são de dois tipos: amostradores passivos e os de amostragem ativos, em que o ar é bombeado para dentro do tubo. Em ambos os casos a espécie a ser analisada é desorvida ou por elevação da temperatura ou pela ação de um solvente adequado que a extrai para a subseqüente transferência ao cromatógrafo a gás. Essa metodologia é bastante complexa mas de grande alcance, pois permite determinações de concentrações bastante baixas, um requisito fundamental em análise de atmosferas não-contaminadas. A produção de misturas gasosas padrão é uma etapa complexa de todo este processo analítico.

Há também, neste tipo de amostragem, os tubos de difusão, que combinam um pouco de cada técnica acima mencionada e que têm tido muitas aplicações nos últimos anos. Nele, um reagente específico é adsorvido em uma tela de aço-inox que está fixa na base de um tubo de acrílico de pequenas dimensões e com o outro lado aberto; o tubo é exposto ao ar a ser amostrado por um dado tempo (várias semanas); o ar difunde pelo tubo até o adsorvedor, e a velocidade de difusão é proporcional à concentração da espécie na atmosfera amostrada.

### Determinações instantâneas de concentrações

As determinações instantâneas de concentrações podem ser feitas através de leituras diretas em instrumentos. A este grupo de técnicas pertencem as espectrométricas, como a quimiluminescência, infravermelho e fluorescência; destas, as duas primeiras são, potencialmente, mais sensíveis e são usadas para as análises de óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre e ozônio. Os tubos detectores de gases são usualmente empregados para gases inorgânicos e compostos orgânicos voláteis (Reeve, 1994) e têm problemas

de precisão (desvios padrão relativamente altos para algumas espécies) e de interferências. Após o sugamento de um dado volume de ar através do tubo, uma cor se desenvolve. Ela pode ser produzida por um grande número de métodos, por exemplo:  $\text{H}_2\text{S}$  é detectado formando-se um precipitado negro de  $\text{PbS}$  a partir de um sal incolor de chumbo; em outros casos, indicadores são usados para gerar uma cor.

A técnica da cromatografia gasosa, por sua vez, permite que amostras sejam injetadas diretamente no equipamento de análise sem pré-concentração, como acontece na análise de gases como o  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  e misturas de compostos orgânicos voláteis. E hoje há, ainda, as vantagens de se poder usar um equipamento portátil o que permite determinações *in situ* com altas sensibilidades analíticas.

### Padrões de emissão e legislação

A Resolução CONAMA 003 de 28 de junho de 1990, do IBAMA, estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar, ampliando o número de parâmetros anteriormente regulamentados através da Portaria GM n. 0231 de 27 de abril de 1976. Essa legislação define que a coleta de amostras de ar é feita pelo 'método do amostrador de

grandes volumes (Hi-vol) ou método equivalente'. Os padrões de qualidade do ar e as respectivas metodologias empregadas nas análises químicas para as diferentes espécies estipuladas nos padrões nacionais de qualidade do ar estão listados na Tabela 2.

Os padrões primários e secundários de qualidade do ar significam respectivamente concentrações máximas desses poluentes (e que podem afetar a saúde da população) e aquelas desejadas (e que causam um dano mínimo ao bem estar da população). Os objetivos de um programa de monitoração da qualidade do ar como o da CETESB são a geração de dados para a ativação de emergência durante períodos de estagnação atmosférica, avaliação da qualidade do ar para estabelecer limites para proteger a saúde e o bem estar das pessoas e finalmente acompanhamento das tendências e mudanças na qualidade do ar devidas a alterações nas emissões dos poluentes.

Um outro aliado ao controle da qualidade do ar de grandes cidades é a Resolução CONAMA n. 18 de 6 de maio de 1986, o chamado PROCONVE ou Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. Este programa estabelece os limites máxi-

Tabela 2: Os padrões de qualidade do ar e as respectivas metodologias empregadas nas análises químicas para as diferentes espécies estipuladas nos padrões nacionais de qualidade do ar

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário $\mu\text{g.m}^{-3}$	Padrão secundário $\mu\text{g.m}^{-3}$	Métodos de medição
Partículas totais em suspensão	24 h (1)	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA (2)	80	60	
$\text{SO}_2$	24 h	365	100	pararosanilina
	MAA (3)	80	40	
CO	1 h (1) 8 h	40.000 35 ppm	40.000	infravermelho não dispersivo
			35 ppm	
			10.000 (9 ppm)	
$\text{O}_3$	1 h (1)	160	160	quimiluminescência
Fumaça	24 h (1)	150	100	refletância
	MAA (3)	60	40	
Partículas inaláveis	24 h (1)	150	150	separação inercial/filtração
	MAA (3)	50	50	
$\text{NO}_2$	1 h (1)	320	190	quimiluminescência
	MAA (3)	100	100	

(1) não deve ser excedido mais que uma vez ao ano; (2) média geométrica anual; (3) média aritmética anual.



mos de emissão para motores e veículos novos, bem como as regras e exigências para o licenciamento para fabricação de uma configuração de veículo ou motor e para a verificação da conformidade da produção. O PROCONVE nasceu, segundo a CETESB, da 'gravidade do estado de poluição provocada por veículos'.

O PROCONVE foi baseado na experiência internacional de países desenvolvidos que exigem que veículos e motores atendam a limites máximos de emissão em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. O programa impõe a certificação de protótipos e verificações de veículos de linha de produção e autorização do órgão ambiental federal para o uso de combustíveis alternativos. Além disso, prevê o recolhimento e reparo de veículos ou motores encontrados em desacordo com a produção ou o projeto, proibindo também a comercialização de veículos não homologados segundo seus critérios.

Os fabricantes vêm cumprindo de forma satisfatória as exigências legais, o que permitiu a redução média da ordem de 80% na emissão de poluentes nos veículos. Uma redução mais significativa se dará somente a partir da implantação do I/M – Programa de Inspeção e Manutenção de Veículos e Motores, que fiscalizará a frota circulante nas grandes cidades, emitindo pareceres que liberem ou reprovem os veículos que estão em circulação, dependendo das condições dos mesmos.

É importante ressaltar o jogo político envolvido na implantação dessas medidas de controle, bem como da burocracia e da lentidão da elaboração de leis que retardam uma redução dos níveis de poluição mais rápida e eficaz. Mas também cumpre ressaltar que a implantação do PROCONVE e das medidas complementares representam um grande avanço em termos da preocupação ambiental e da qualidade de vida, como também uma demonstração de cidadania que dos países desenvolvidos. Também é importante ressaltar que houve redução dos níveis

de poluição da atmosfera, ainda que em uma escala pequena, mesmo com o aumento da frota circulante de veículos e do fato que os carros estarem muito mais desregulados a cada ano, como já comprovado pela CETESB (CETESB, 1985; 1992; 1993 a,b; 1994a,b).

### O ar que respiramos

Se compararmos a qualidade do ar da era pré-industrial ao ar que respiramos hoje, especialmente nas grandes metrópoles, deparamo-nos com uma imensa e absurda diferença. E, apesar do grande avanço do aparato tecnológico desenvolvido nas últimas décadas, as chaminés de nossas fábricas (que produzem bens e serviços altamente avançados no sentido de melhorar nossa qualidade de vida), os escapes de nossos automóveis e

aviões, as queimadas de coberturas vegetais, naturais ou plantadas etc, continuam a lançar na atmosfera grandes quantidades de espécies químicas gasosas e particuladas. Hoje, apesar de ainda conhecermos uma ínfima parte do poder tóxico dessas espécies, já sabemos o suficiente para entendermos o grande risco que representam para as diferentes formas de vida da biosfera. Nela, o homem é a única espécie viva que, ao mesmo tempo, sofre as consequências de inúmeros impactos negativos à sua qualidade de vida e assiste a quase tudo de braços amarrados, quase sem forças para mudar e melhorar o seu destino neste planeta.

As chamadas tecnologias limpas e os programas de monitoração da qualidade ambiental somente alcançarão suas principais e reais metas quando a ciência ambiental souber valorizar - e a sociedade civil cobrar do poder público constituído - a determinação e manutenção da qualidade do ar que respiramos. Esta cobrança será tanto mais efetiva na manutenção da qualidade do ar que respiramos quanto mais exigente e especializada ela for. Assim, chegará o dia em que sabermos avaliar, valorizar e propor/executar ações corretivas efetivas sobre o risco

ecológico de incrementos na concentração de espécies químicas lançadas à atmosfera que coloquem em risco, por menor que seja, a vida do homem e de todos os outros organismos vivos da biosfera.

**Antonio A. Mozeto** (amozeto@dq.ufscar.br), doutor em ciências da Terra, é professor do Departamento de Química da UFSCar e coordenador do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (www.biogeoquimica.dq.ufscar.br).

### Referências bibliográficas

- BAIRD, C. *Environmental Chemistry*. Nova Iorque: W.H. Freeman and Company, 557 p., 1998.
- BIRKS, J.W. Oxidant formation in the troposphere. In: Macalady, D. L. (ed.). *Perspective in Environmental Chemistry*. Nova Iorque: Oxford University Press. cap. 10, p. 233-256, 1998.
- CETESB. *A participação dos veículos automotores na poluição atmosférica*, 1985.
- CETESB. *Controle da poluição veicular no Brasil*, 1992.
- CETESB. *Aspectos ambientais do trânsito de veículos nos centros urbanos*, 1993 a.
- CETESB. *Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo*, 1993 b.
- CETESB. *O PROCONVE: Resultados e perspectivas*, 1994 a.
- CETESB. *Legislação federal, estadual e municipal: poluição veicular*, 1994 b.
- CHAMEIDES, W.L. e DAVIS, D.D. Special Report. *Chemical Engineering News*, n. 4, p. 39-52, 1982.
- DILLON, J.; WATSON, R. e TOSUNOGLU, C. *Chemistry and the environment. Curricular materials on environmental chemistry*. Education Division. Royal Society of Chemistry, 44 p., 1993.
- HOUGHTON, J.T.; MEIRA FILHO, L.G.; BRUCE, J.; LEE, H.; CALLANDER, B.A.; HAITES, E.; HARRIS, N. e MASKELL, K. *Climate change 1995 and 1994 – The science of climate change*. 1996. *Intergovernmental panel on climate change*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 1996 & 1995. .
- MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*. Monterrey/Califórnia: Brooks/Cole Publishing Company, 612 p., 1984.
- MANAHAN, S.E. *Fundamentals of environmental chemistry*. Boca Raton: Lewis Publishers, 844 p., 1993..
- MOORE, J.W. e MOORE, E.A. *Environmental chemistry*. Nova Iorque: Academic Press, 500 p., 1976.
- REEVE, R.N. *Environmental analysis*. Singapura: John Wiley & Sons. 263 p., 1994.