

MODELO NUMÉRICO PARA AS REAÇÕES QUÍMICAS DO OZÔNIO NA ESTRATOSFERA

A. de A. Fonseca, M. A. Campinho, G. Arbilla

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - CT Bloco A - Cidade Universitária - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

S. M. Corrêa*

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ/Instituto de Energia Nuclear - CNEN - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 18/10/95; aceito em 16/11/95

A NUMERICAL MODEL OF THE OZONE CHEMISTRY IN THE STRATOSPHERE. The ozone concentration in the stratosphere results from the combined action of various catalytic cycles involving nitrogen oxides, HO_x e ClO_x radicals. The results of our model allow the relative efficiency of those cycles and the individual elementary reactions to be evaluated as a function of the altitude. The sensitivity of the numerical results to changes in the input parameters was also studied. The calculated results demonstrate quantitatively the coupling that exists between the radical families and the predominance of odd-hydrogen catalysis in determining the rate of removal of ozone in the lower stratosphere. Between 25 and 35 km the NO_x cycle dominates and the relative efficiency of the ClO_x cycle is maximum at 40 km. The model evaluation of the impact of chlorofluorocarbons release on the ozone layer is also presented.

KEYWORDS: stratosphere; ozone; numerical modeling.

INTRODUÇÃO

A primeira tentativa de explicar a existência da chamada "camada de ozônio" foi realizada por Chapman em 1930¹. Desde então o conhecimento da estratosfera e dos processos físicos e químicos que acontecem nela têm incrementado consideravelmente. A partir do trabalho de Bates e Nicolet (1950)², foram consideradas outras reações, especialmente os "ciclos" dos HO_x², NO_x³ e ClO_x⁴ e reconhecida a importância do acoplamento entre as reações e dos processos físicos de transporte, variação da radiação solar, ventos, condensação, variações de temperatura, pressão, etc. Existem na atualidade numerosos grupos de pesquisa trabalhando nos diferentes aspectos relacionados à química da atmosfera, em geral, e à concentração do ozônio na estratosfera, em particular. Sendo impossível citar aqui todas as referências relevantes, recomendamos ao leitor os livros mais recentes⁵⁻⁷.

O objetivo deste trabalho é propor um modelo para explicar os perfis de concentrações da estratosfera atual, a partir dos fenômenos químicos que acontecem nela. Certamente existem na bibliografia, modelos muito mais sofisticados em uma, duas e três dimensões, alguns deles bastante satisfatórios. Contudo, segundo nosso conhecimento, este trabalho é o primeiro realizado no Brasil, utilizando programas e recursos totalmente implementados no país. Dedicamos uma especial atenção à análise da importância relativa das diferentes reações elementares e da escolha dos parâmetros, e à discussão da provável evolução da concentração de ozônio na atmosfera. Aliás, estes resultados se constituem no ponto de partida para o nosso Projeto de modelagem numérica aplicada à química ambiental, pelo que consideramos importante submetê-los à consideração da comunidade científica.

METODOLOGIA E DESCRIÇÃO DO MODELO

Os processos químicos e físicos na atmosfera são interdependentes. A estrutura e as mudanças físicas da atmosfera afetam as

reações químicas, e a circulação de ar, ventos e formação de nuvens modificam a distribuição de matéria e energia. Historicamente, o estudo da atmosfera tem dado maior ênfase às disciplinas de climatologia e meteorologia, onde os fenômenos químicos são analisados desde o ponto de vista de sua influência no comportamento físico do sistema⁸. Trabalhos mais recentes⁵⁻⁷, realizados por pesquisadores da área química, utilizam uma abordagem um pouco diferente: a ênfase é dada aos aspectos químicos e os processos físicos são considerados na medida que alteram a composição e o comportamento químico. Certamente um estudo completo deve ser multidisciplinar e de uma complexidade muito grande, considerando conjuntamente os fenômenos de transporte, as reações químicas, fontes e sumidouros das espécies químicas, intensidade e composição espectral da radiação solar, etc. Contudo, a estratosfera que está localizada aproximadamente entre 20 e 50 km acima da superfície terrestre, é uma região quase sem nuvens, caracterizada pelo aumento da temperatura com a altitude, com consequente escassa circulação vertical de ar. A rápida mistura dos gases é produzida através do fenômeno conhecido como "difusão turbulenta". Por esta razão, um modelo quasi-estacionário que incorpore os perfis de pressão e temperatura com a altitude e a dependência dos constantes de velocidade, fluxo solar⁹, coeficientes de absorção e concentração de compostos-fonte com a altitude, época do ano e localização geográfica, pode dar uma descrição apropriada do sistema e esclarecer importantes aspectos do comportamento da estratosfera.

Este é o tipo de abordagem que realizamos neste trabalho, onde o nosso principal objetivo foi estudar os processos químicos que determinam a formação e consumo do ozônio na estratosfera. O modelo desenvolvido é aplicável, então, a altitudes entre 20 e 50 km e os parâmetros fotoquímicos foram escolhidos para modelar o sistema nas regiões equatoriais para a radiação média anual.

O modelo químico inclui 43 espécies químicas e 84 reações químicas elementares. Os compostos fluorados e bromados não foram considerados porque o seu efeito na concentração do ozônio é muito pequeno¹⁰. Para cada altitude as constantes de velocidade¹¹⁻¹⁴, simbolizadas como k_i , foram corrigidas para a temperatura correspondente. As "constantes fotoquímicas",

*E-mail: iensmc@vm.lncc.br

simbolizadas como j_i , não são verdadeiras constantes e sim coeficientes calculados a partir de dados de rendimento quântico, coeficientes de absorção e intensidade de radiação para as temperaturas e altitudes correspondentes. Os valores de fluxo solar utilizados são valores médios para todos os dias do ano^{5,7}. Consideramos a atmosfera como uma coluna vertical localizada às latitudes 0° - 30°. Os cálculos foram realizados a cada 1 km de altitude para as regiões próximas ao máximo na coluna de ozônio, e a cada 5 km nas outras regiões. Para cada altitude os valores de pressão, temperatura, fluxo solar e composição espectral foram tomados da literatura. Para cada conjunto de dados o programa foi executado entre 0 e 1×10^{15} segundos, para assegurar que a concentração de cada espécie atingisse o valor estacionário para o conjunto de equações químicas propostas. Observa-se que os resultados já convergem para tempos de cálculo de 1×10^7 segundos (aproximadamente 116 dias).

As concentrações iniciais das espécies estáveis ativas e inativas, foram obtidas da bibliografia¹¹⁻¹⁴, as dos radicais, átomos, espécies excitadas e algumas moléculas estáveis que se encontram a nível de traços, foram consideradas iguais a zero. Numa outra série de cálculos, as espécies $O_x = [O(^3P), O(^1D), O_3]$, $ClO_x = [ClO, Cl]$ e $HO_x = [HO, HO_2]$ foram consideradas como uma família e foram utilizados valores de concentração iniciais "globais". Em ambos os casos o cálculo foi executado até convergência dos valores de concentração de todas as espécies. Esses valores foram comparados com os resultados experimentais e teóricos da bibliografia, obtendo-se uma excelente coincidência.

Na tabela 1 apresenta-se o modelo completo utilizado. Maiores detalhes sobre o modelo serão discutidos nas seções seguintes.

As equações diferenciais que descrevem em forma matemática o modelo proposto foram resolvidas usando o programa KINETICS desenvolvido no nosso laboratório¹⁵. O programa foi descrito detalhadamente na referência 15. Utilizou-se o método de integração numérica de Gear¹⁶ conforme implementado na subrotina LSODE¹⁷. O passo de integração h e a ordem de exatidão q , foram utilizados como variáveis para assegurar um erro relativo máximo de 1×10^{-4} . Os cálculos foram realizados num computador pessoal 486 DX2, sendo o tempo de cálculo para cada altitude muito dependente das condições iniciais do modelo e dos parâmetros utilizados. Para o modelo otimizado, conforme apresentado na tabela 1, o número de passos de integração para cada tempo é 300 - 500 e o tempo de cálculo até convergência das concentrações de aproximadamente 30 minutos. Contudo, para os modelos preliminares o número de passos de integração chegou a 5000 e o tempo de cálculo a 8-10 horas. As etapas elementares e as condições de contorno originalmente propostas foram analisadas criteriosamente até obter-se o modelo final apresentado, que consideramos satisfatório já que reproduz o comportamento químico observado com um custo computacional razoável.

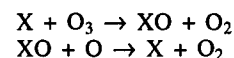
RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DO MODELO

Na estratosfera o ozônio é produzido a partir da fotólise de O_2 com luz ultravioleta de comprimento de onda menor de 242 nm (reação 1)¹⁸. Os átomos de oxigênio reagem por sua vez com oxigênio para formar ozônio. O ozônio absorve na região de 200 à 310 nm (bandas de Hartley) com o máximo perto de 250 nm, na região entre 310 e 340 nm e no visível (banda de Chappuis) que correspondem as reações 3a e 3b no modelo. No esquema de Chapman¹ (que só envolve a química dos $O_3 - O_2 - O$) considera-se a destruição do ozônio através da fotodecomposição (reação 3a) e da recombinção entre átomos de oxigênio e ozônio (reação 5). As reações 1 e 3, de fotodecomposição do oxigênio e do ozônio, respectivamente, produzem átomos excitados. Contudo o $O(^1D)$ é desativado a $O(^3P)$ na sua maior parte através da reação 4 e experimentalmente observa-se que a concentração de átomos de oxigênio excitados

na estratosfera e troposfera é extremamente baixa. O nosso modelo considera a formação de $O(^1D)$, e da modelagem obtém-se, por exemplo, a 25 km de altitude, que a concentração de $O(^1D)$ é $0,4 \times 10^1$ átomos/cm³ e a de $O(^3P)$ é $0,19 \times 10^7$ átomos/cm³. Na tabela 2 observam-se os resultados obtidos para o número de densidade (moléculas/cm³) de ozônio usando só as equações 1, 2, 3a e 5. As reações 2 e 3 interconvertem O e O_3 , sendo que as velocidades relativas dessas duas reações dependem fortemente da pressão e do fluxo solar. Certamente na estratosfera a espécie mais importante é o ozônio. Contudo, os valores obtidos considerando só o esquema de Chapman são excessivamente altos, ainda introduzindo no modelo o transporte vertical de matéria na atmosfera e as variações na intensidade de fluxo solar⁵.

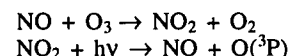
Sabe-se, no entanto, que ciclos catalíticos envolvendo espécies em baixas concentrações, podem mudar consideravelmente as quantidades de outros compostos.

Reações do tipo:



resultam na remoção de $O(^3P)$ e O_3 . Os processos catalíticos mais importantes acontecem com as espécies H, HO, HO_2, Cl, ClO, NO e NO_2 e são conhecidos como "ciclos" dos HO_x, ClO_x e NO_x , correspondendo às reações 7 a 16 na tabela 1. Um tratamento deste tipo já foi feito para este sistema na referência 15 e alguns resultados são apresentados na tabela 2. Como já foi discutido¹⁵, o modelo reproduz em forma qualitativa, a distribuição de espécies com a altitude observada experimentalmente e os perfis de concentração resultam em valores de densidade (partículas/cm³) que coincidem em 50% com os dados experimentais na região de 15 à 35 km. Esta concordância é razoável para um modelo tão simples.

Melhores resultados são obtidos quando são consideradas as reações de acoplamento entre os ciclos, assim como os chamados "ciclos nulos", por exemplo:



que correspondem às reações 11 e 19 no esquema da tabela 1 e que interconvertem $O(^3P)$ e O_3 sem produzir mudança na soma $[O(^3P)] + [O_3]$. Esta quantidade será indicada adiante como $O_3 + O$ para simplificar a nomenclatura.

Assim, para a elaboração do modelo completo apresentado na tabela 1, foram incluídas as reações de acoplamento entre ciclos, os "ciclos nulos", a formação dos chamados "compostos de reserva" (espécies pouco reativas que contêm e podem liberar ClO_x, NO_x ou HO_x que irão reagir com as espécies $O_3 - O$), as reações dos átomos, radicais e espécies excitadas detectadas na atmosfera (como $O(^1D)$, átomos de hidrogênio e de nitrogênio, etc.), as fontes de espécies ativas, naturais e de origem antropogênica como $CH_3Cl, CH_4, H_2O, CO_2, CH_2O, CF_2Cl_2, CF_3Cl$.

Os resultados obtidos com este modelo são mostrados na tabela 2 e na figura 1. Os valores calculados para a variação da composição em volume em função da altitude para o ozônio, estão em excelente acordo com os dados da bibliografia¹⁹, assim como a localização do máximo a 31 km com uma composição de 6,2 partes por milhão em volume, ou, considerando valores absolutos de número de densidade uma concentração de $4,35 \times 10^{12}$ moléculas/cm³ de O_3 a 25 km de altitude¹⁹. Outros aspectos do modelo assim como a importância das etapas elementares propostas e das espécies químicas consideradas são discutidas em continuação.

Além das reações que envolvem o acoplamento dos ciclos sem formação de novas espécies, como a reação 18, e uma descrição mais completa das reações químicas dos NO_x , como a consideração da formação de NO_3 , várias espécies pouco

Tabela 1. Modelo químico proposto para a estratosfera.

Nº	Reação	Constante
1	$O_2 + hv \rightarrow 2 O(^3P)$	j_1
2	$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_0 = 6,9 \times 10^{-34} (T/300)^{-1,25} [O_2]$ $k_0 = 6,2 \times 10^{-34} (T/300)^{-2,0} [N_2]$ $k_\infty = 2,8 \times 10^{-12}$ $F_c = \exp(-T/1800) + \exp(-7200/T)$
3a	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^3P)$	j_{3a}
3b	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$	j_{3b}
4	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$7,19 \times 10^{-11}$
5	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$1,8 \times 10^{-11} \exp(-2300/T)$
6	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$2,4 \times 10^{-10}$
7	$O(^3P) + OH \rightarrow H + O_2$	$2,3 \times 10^{-11} \exp(110/T)$
8	$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$	$1,9 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$
9	$HO_2 + O(^3P) \rightarrow OH + O_2$	$3,7 \times 10^{-11}$
10	$H + O_3 \rightarrow O_2 + OH$	$1,4 \times 10^{-10} \exp(-480/T)$
11	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$3,6 \times 10^{-12} \exp(-1560/T)$
12	$NO_2 + O(^3P) \rightarrow NO + O_2$	$9,3 \times 10^{-12}$
13	$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$2,7 \times 10^{-11} \exp(-257/T)$
14	$ClO + O(^3P) \rightarrow Cl + O_2$	$7,5 \times 10^{-11} \exp(-120/T)$
15	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$k_0 = 5,9 \times 10^{-32} (T/300)^{-1,0} [O_2]$ $k_0 = 5,9 \times 10^{-32} (T/300)^{-1,0} [N_2]$ $k_\infty = 2,5 \times 10^{-10}$ $F_c = \exp(-T/1800) + \exp(-7200/T)$
16	$HO_2 + O_3 \rightarrow 2 O_2 + OH$	$1,4 \times 10^{-14} \exp(-600/T)$
17	$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	$3,7 \times 10^{-12} \exp(240/T)$
18	$ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$	$6,2 \times 10^{-12} \exp(294/T)$
19	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O(^3P)$	j_{19}
20	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1,2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$
21	$NO_3 + hv \rightarrow NO + O_2$	j_{21}
22	$NO_3 + hv \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	j_{22}
23	$NO + hv \rightarrow N + O(^3P)$	j_{23}
24	$NO + NO_3 \rightarrow 2 NO_2$	2×10^{-11}
25	$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	$8,0 \times 10^{-11}$
26	$N + OH \rightarrow NO + H$	$3,8 \times 10^{-11} \exp(85/T)$
27	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O(^3P)$	$1,4 \times 10^{-12}$
28	$N + HO_2 \rightarrow NO + OH$	$2,0 \times 10^{-10}$
29	$N + O_2 \rightarrow O(^3P) + NO$	$4,4 \times 10^{-12} \exp(-3220/T)$
30	$N + NO \rightarrow O(^3P) + N_2$	$3,1 \times 10^{-11}$
31	$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$	$k_0 = 3,7 \times 10^{-30} (T/300)^{-4,1} [O_2]$ $k_0 = 3,7 \times 10^{-30} (T/300)^{-4,1} [N_2]$ $k_\infty = 1,6 \times 10^{-12} (T/300)^{0,2}$ $F_c = \exp(-T/250) + \exp(-1050/T)$
32	$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$k_0 = 2,2 \times 10^{-3} (T/300)^{-4,4}$ $\exp(-11030/T) [O_2]$ $k_0 = 2,2 \times 10^{-3} (T/300)^{-4,4}$ $\exp(-11080/T) [N_2]$ $k_\infty = 9,7 \times 10^{+14} (T/300)^{0,1}$ $\exp(-11080/T)$ $F_c = \exp(-T/250) + \exp(-1050/T)$
33	$N_2O_5 + hv \rightarrow NO_3 + NO_2$	j_{33}
34	$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$	$k_0 = 1,8 \times 10^{-30} (T/300)^{-2,9} [O_2]$ $k_0 = 2,6 \times 10^{-30} (T/300)^{-2,9} [N_2]$ $k_\infty = 3,5 \times 10^{-11}$ $F_c = \exp(-T/840) + \exp(-3360/T)$
35	$HNO_3 + hv \rightarrow OH + NO_2$	j_{35}
36	$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$	$1,5 \times 10^{-14} \exp(650/T)$
37	$Cl + CH_4 \rightarrow CH_3 + HCl$	$9,6 \times 10^{-12} \exp(-1350/T)$
38	$OH + HCl \rightarrow Cl + H_2O$	$3,0 \times 10^{-12} \exp(-425/T)$
39	$Cl + H_2 \rightarrow H + HCl$	$4,7 \times 10^{-11} \exp(-2340/T)$
40	$Cl + HO_2 \rightarrow HCl + O_2$	$4,8 \times 10^{-11}$
41	$HCl + O(^3P) \rightarrow Cl + OH$	$1,1 \times 10^{-11} \exp(-3370/T)$
42	$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$	$k_0 = 1,6 \times 10^{-31} (T/300)^{-3,4} [O_2]$ $k_0 = 1,6 \times 10^{-31} (T/300)^{-3,4} [N_2]$ $k_\infty = 2 \times 10^{-11}$ $F_c = \exp(-T/430) + \exp(-1720/T)$
43	$ClONO_2 + hv \rightarrow ClO + NO_2$	j_{43}

Continuação da Tabela 1.

Nº	Reação	Constante
44	$\text{ClONO}_2 + \text{O} (^3\text{P}) \rightarrow \text{ClO} + \text{NO}_3$	$3,0 \times 10^{-12} \exp (-808/\text{T})$
45	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 1,5 \times 10^{-31} (\text{T}/300)^{-5,0} [\text{O}_2]$ $k_0 = 2,1 \times 10^{-31} (\text{T}/300)^{-5,0} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 5,0 \times 10^{-12}$ $F_c = \exp (-\text{T}/320) + \exp (-1280/\text{T})$
46	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	j_{46}
47	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$4,0 \times 10^{-12}$
48	$\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HOCl}$	$4,6 \times 10^{-13} \exp (710/\text{T})$
49	$\text{HOCl} + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	j_{49}
50	$\text{HOCl} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$	$3,0 \times 10^{-12} \exp (-150/\text{T})$
51	$\text{O} (^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NO}$	$7,2 \times 10^{-11}$
52	$\text{O} (^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$	$2,3 \times 10^{-10}$
53	$\text{O} (^1\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	$1,4 \times 10^{-10}$
54	$\text{H}_2 + \text{O} (^1\text{D}) \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	$1,1 \times 10^{-10}$
55	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} (^1\text{D}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$4,4 \times 10^{-11}$
56	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1,4 \times 10^{-11}$
57	$\text{CH}_4 + \text{O} (^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$
58	$\text{CH}_2\text{O} + \text{h}\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	j_{58}
59	$\text{CH}_2\text{O} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CHO} + \text{H}$	j_{59}
60	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$	$1,1 \times 10^{-11}$
61	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{HCl}$	$7,9 \times 10^{-11} \exp (-34/\text{T})$
62	$\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$5,1 \times 10^{-12}$
63	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$2,4 \times 10^{-12} \exp (-1710/\text{T})$
64	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	$k_0 = 2,6 \times 10^{-31} (\text{T}/300)^{-3,0} [\text{O}_2]$ $k_0 = 2,6 \times 10^{-31} (\text{T}/300)^{-3,0} [\text{N}_2]$ $k_\infty = 2 \times 10^{-12}$ $F_c = \exp (-\text{T}/360) + \exp (-1440/\text{T})$
65	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$7,4 \times 10^{-12}$
66	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,3 \times 10^{-13} \exp (-1350/\text{T})$
67	$\text{OH} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2 + \text{M}$	$1,67 \times 10^{-31}$
68	$\text{H}_2\text{O} + \text{h}\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	j_{68}
69	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$7,7 \times 10^{-12} \exp (-2100/\text{T})$
70	$2 \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} (^3\text{P})$	$1,8 \times 10^{-12}$
71	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$3,3 \times 10^{-12} \exp (-850/\text{T}) +$ $4,5 \times 10^{-12} (300/\text{T})^{3,1}$
72	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow 2 \text{OH}$	j_{72}
73	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,9 \times 10^{-12} \exp (-160/\text{T})$
74	$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$	$1,1 \times 10^{-11} \exp (-980/\text{T})$
75	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{h}\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3$	j_{75}
76	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$1,9 \times 10^{-12} \exp (-1120/\text{T})$
77	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{CH}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^{-12}$
78	$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CF}_2\text{Cl}$	j_{78}
79	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CClF}_2\text{O}_2$	$1,09 \times 10^{-12}$
80	$2 \text{CClF}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CClF}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,00 \times 10^{-10}$
81	$\text{CFCl}_3 + \text{h}\nu \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl}$	j_{81}
82	$\text{CFCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CFCl}_2\text{O}_2$	$4,43 \times 10^{-12}$
83	$2 \text{CFCl}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CFCl}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4,0 \times 10^{-10}$

Tabela 2. Concentrações de ozônio calculadas com os diferentes modelos discutidos.

Modelo	Concentração a 25 km moléculas/cm ³	Desvio do valor experimental (%)	Máximo na concentração de ozônio altitude (km)	moléculas/cm ³	Observações
experimental	$4,00 \times 10^{12}$	—	25	$4,00 \times 10^{12}$	Referências 5 e 11
Chapman	$2,70 \times 10^{13}$	575	23	$2,10 \times 10^{12}$	Reações 1, 2, 3a, 5 - ref. 15
Chapman + NO _x	$8,60 \times 10^{12}$	115	24	$0,80 \times 10^{12}$	Reações 1, 2, 3a, 5, 11, 12 - ref. 15
Chapman + ClO _x	$2,11 \times 10^{13}$	427	25	$2,11 \times 10^{13}$	Reações 1, 2, 3a, 5, 13, 14 - ref. 15
Chapman + HO _x	$1,24 \times 10^{13}$	210	26	$1,00 \times 10^{12}$	Reações 1, 2, 3a, 5, 7, 10 - ref. 15
Chapman + ciclos	$5,01 \times 10^{12}$	25	24	$3,98 \times 10^{12}$	Reações 1, 2, 3a, 5, 6, 7, 8, 9 - ref. 15
completo	$4,35 \times 10^{12}$	9	25	$4,35 \times 10^{12}$	Tabela 1 deste trabalho

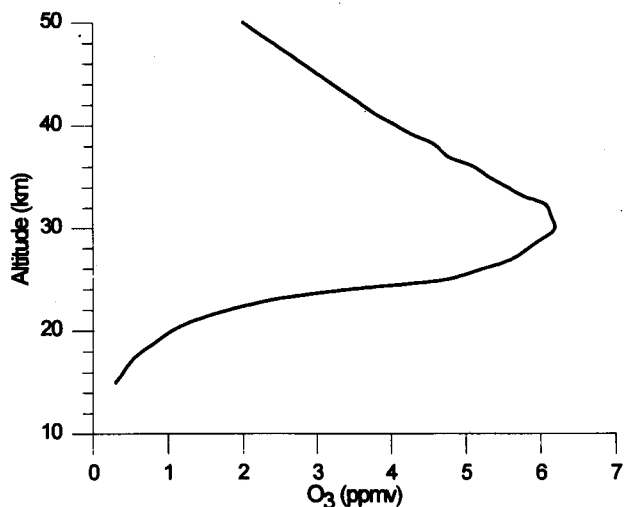


Figura 1. Fração em volume de ozônio (em partes por milhão) com função da altitude calculadas com o modelo completo.

reativas ("compostos de reserva") foram consideradas (N_2O_5 , HNO_3 , HCl , HO_2NO_2 e $ClONO_2$).

O modelo proposto fornece valores de concentração de N_2O_5 na estratosfera muito baixos, e assim a proporção de NO_x que se encontra como N_2O_5 é menor de 1%. A eliminação das reações 31 a 33 do modelo não muda significativamente os valores de concentração obtidos no cálculo para as espécies de interesse (para o ozônio a diferença nos resultados é de 0,2%). Isto acontece porque na região acima de 20 km a pressão total é suficientemente baixa para fazer que a reação 31, de formação de N_2O_5 por recombinação de NO_3 e NO_2 num processo de três corpos, seja bastante lenta, enquanto que a decomposição térmica e fotoquímica do N_2O_5 é considerável. Certamente a altitudes menores, a importância relativa destas reações será maior.

Já a formação de ácido nítrico (HNO_3) através da reação 34, pela recombinação de HO e NO_2 é um processo importante. Esta reação é uma das que vinculam (acoplam) os ciclos HO_x e NO_x , produzindo uma espécie inativa no que se refere a consumo direto de $O_3 - O$, chamada por esta razão de "espécie de reserva". O ácido formado decompõe fotoquimicamente, mas a reação é relativamente lenta e assim a concentração de HNO_3 na estratosfera é comparável com a soma $[NO] + [NO_2]$. A 25 km de altitude encontra-se, por exemplo, $[HNO_3] = 2,4 \times 10^9$ moléculas/cm³ e $[NO] + [NO_2] = 2,7 \times 10^9$ moléculas/cm³.

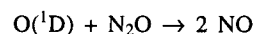
No caso da família dos ClO_x , é importante a formação de HCl , principalmente através da abstração de hidrogênio do metano (reação 37). Este composto se constitui num dos vínculos entre os ciclos ClO_x e HO_x , sendo formado também pela abstração de átomos de hidrogênio do HO_2 e H_2 . A principal fonte de consumo do ácido é pela reação com radicais OH (reação 38). O HCl constitui a principal espécie clorada na atmosfera, e nosso modelo dá uma relação de composição e volume de $3,5 \times 10^{-9}$, aproximadamente constante entre 25 e 50 km de altitude, num bom acordo com os dados experimentais⁵⁻¹¹. O ácido presente na atmosfera provém fundamentalmente das emissões vulcânicas, da degradação do CH_3Cl e outros halocarbonos de origem "não-natural" e da reação com metano, sendo assim sua inclusão no modelo é fundamental para explicar a química da atmosfera natural (ou não-perturbada) e fazer projeções para outras condições.

A espécie $ClONO_2$ foi detectada experimentalmente na atmosfera, achando-se uma relação de composição de aproximadamente 1×10^{-9} partes em volume, entre 25 e 30 km de altitude. O nosso modelo dá resultados em excelente acordo com estes dados⁵, sendo o valor obtido a 25 km de $1,45 \times 10^{-9}$ e a

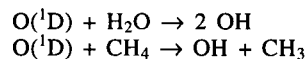
30 km de $0,9 \times 10^{-9}$. Esta espécie tem uma participação importante na química estratosférica constituindo-se num dos vínculos entre os ciclos dos NO_x e ClO_x (reação 42). Observa-se experimentalmente que a concentração de ClO muda durante o dia, apresentando um máximo entre às 12 e 14 horas²⁰. Esta variação pode se explicar através das reações 42-44: durante o dia a fotólise do $ClONO_2$ leva a um aumento na concentração de ClO e NO_2 , sendo que à noite, é mais importante a reação de recombinação. Aliás, a reação 44 é também dependente do fluxo solar, porque a formação de oxigênio atômico acontece principalmente através de processos fotoquímicos (reações 1 e 3).

As espécies HO_2NO_2 e $HOCl$ não estão bem caracterizadas na atmosfera e sua identificação é uma tentativa. O conhecimento das reações envolvidas e a medição dos perfis de concentração é importante porque estes compostos podem ser considerados "compostos de reserva", no sentido de que contêm espécies que liberadas, térmica ou fotoquimicamente (i.e. HO_2 , NO_2 , HO , Cl), irão reagir com as espécies $O_3 - O$. Contudo, os níveis de concentração destes compostos são relativamente baixos: segundo o nosso modelo na região estratosférica a relação $([HNO_3] + [NO_2] + [NO]) / [HO_2NO_2]$ é $0,73 \times 10^1$ a 25 km e 8×10^5 a 50 km. No caso do $HOCl$ a relação $([Cl] + [ClO] + [ClONO_2]) / [HOCl]$ é 57 a 25 km e 19 a 50 km. Estes resultados podem interpretar-se como que o HO_2NO_2 e o $HOCl$ são relativamente pouco importantes como reservas de NO_x e ClO_x , respectivamente, a altitudes maiores de 25 km. Porém, sendo que os níveis de HO_x na estratosfera são relativamente menores, os compostos acima estão em concentrações comparáveis aos HO e HO_2 .

Observa-se dos resultados do modelo, que as concentrações das espécies átomo de oxigênio excitado ($O(^1D)$) e átomo de nitrogênio (N), são extremamente baixas. Para o $O(^1D)$ a relação de composição em volume é $9,6 \times 10^{-18}$ a 25 km e a relação $[O(^3P)] / [O(^1D)]$ é $4,7 \times 10^5$. Já a 50 km de altitude, a relação de composição em volume é $1,3 \times 10^{-17}$, contudo a relação $[O(^3P)] / [O(^1D)]$ continua a ser um número muito grande (9×10^4). Isto acontece porque, como já foi mencionado, a maior parte dos átomos de oxigênio excitados são colisionalmente desativados. Mesmo assim, a reação de átomos de $O(^1D)$ com N_2O , que é fundamentalmente de origem biológica, é importante por ser a principal fonte natural de NO_x na estratosfera (reação 51):



Da mesma forma, as reações com água (reação 52) e metano (reação 53):



são fontes de OH . Em comparação com a troposfera, a estratosfera é relativamente pouco úmida, com uma composição média de 4×10^{-6} partes em volume. Parte dessa água chega à estratosfera por transporte vertical e uma outra parte é formada através das reações de radicais OH . Na baixa estratosfera a concentração de metano é aproximadamente um terço da concentração de vapor de água, em tanto que acima de 30 km a relação $[H_2O] / [CH_4]$ é aproximadamente de 10. Conforme os resultados de nosso modelo a reação 52 é entre 10 e 50 vezes mais rápida que a reação 53, segundo a altitude. Note-se, também, que o metano contribui à formação de HO_x diretamente através da reação 53 e indiretamente pela oxidação de metileno, na sequência das reações 64 a 66, sendo este último processo entre 10 e 30 vezes mais eficiente na formação de HO_x . Assim, as reações discutidas acima são importantes para uma descrição completa da estratosfera e não podem ser eliminadas do modelo. As únicas reações que não contribuem significativamente são as 54 e 55 com H_2 e N_2O , respectivamente, e a sua eliminação do modelo afeta em menos de 0,01% a concentração de ozônio calculada.

Da mesma forma, os átomos de nitrogênio afetam as concentrações de equilíbrio dos NO_x e, por esta razão, a eliminação das reações que envolvem esta espécie, leva a um erro de 4,4% na concentração de ozônio a 25 km de altitude.

O formaldeído, que é o aldeído mais abundante na atmosfera⁷ é importante na química da troposfera. Já a sua concentração na estratosfera é relativamente baixa (sua composição média é de 1×10^{-10} partes em volume a 25 km e de 2×10^{-12} partes em volume a 50 km de altitude). Na troposfera poluída as reações de oxidação com os NO_x e HO_x são apreciáveis, pelo contrário na troposfera limpa e na estratosfera, durante o dia, a principal via de reação é a decomposição fotoquímica à H_2 e CO . Assim, em princípio as reações 57 à 62 não são importantes na descrição da química da atmosfera na região de interesse deste trabalho (a 25 km de altitude, a eliminação dessas reações introduz um erro de 0,6% na concentração de ozônio).

Finalmente, deve notar-se que a única fonte natural de ClO_x é o CH_3Cl proveniente do mar e das emissões vulcânicas⁷, que reage na troposfera com os radicais OH com uma constante de velocidade de aproximadamente $4,36 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, resultando num tempo de vida na atmosfera entre 1 e 1,5 anos^{5,7}. Esses tempos são suficientemente longos para permitir o transporte do CH_3Cl à estratosfera. Porém, a maior contribuição (> 80%) na remoção de ozônio através dos ClO_x está dada pelos clorofluorocarbonos (CFCs) que, sendo compostos quimicamente inertes na troposfera, residem nela durante várias décadas, difundindo lentamente até a estratosfera. Os CFCs não absorvem radiação de comprimentos de onda maiores de 290 nm, não reagem apreciavelmente com ozônio nem com OH e são pouco solúveis em água (pelo qual não podem ser eliminados através da chuva)²¹. Já na estratosfera a distribuição de radiação solar desloca-se a comprimentos de onda menores. Entre 185 e 210 nm as absorções do oxigênio e do ozônio são muito fracas, dando origem a uma "janela" de radiação. É precisamente neste intervalo do espectro que, por coincidência, se dá o máximo de absorção dos CFCs^{5,7,11,22}. Estes processos estão representados no modelo através das reações 75 à 83. Ainda que em forma bastante simplificada, as reações consideradas dão conta das principais espécies produzidas a partir dos halocarbonos.

A importância relativa das diferentes etapas elementares propostas e a contribuição das diferentes espécies e reações ao processo, pode ser analisada, também, em forma quantitativa através do chamado "análise de importância", na qual é calculada a contribuição de cada reação elementar à velocidade total de formação ou consumo de cada espécie.

Neste trabalho foi feita essa análise a três altitudes diferentes: a 15 km que corresponde à região da tropopausa, a 25 km que corresponde à região onde está localizado o máximo da "camada de ozônio" e a 40 km, na parte superior da estratosfera. Os resultados para as principais espécies são apresentados na tabela 3. A cada altitude são indicadas, em ordem decrescente, quais as reações com maior contribuição à velocidade de formação e consumo de cada espécie ($d[Y_i]/dt$). Os números entre parêntese indicam a contribuição de cada reação elementar em relação à reação de maior velocidade, arbitrariamente considerada igual à 10. Na tabela são mostradas só aquelas reações com uma velocidade maior ou igual a 0,1 vezes a reação mais importante. Contudo, o fato de uma reação ter uma velocidade relativamente baixa, não significa que possa ser eliminada do modelo, como ficará em evidência na discussão a seguir.

Pode observar-se que a importância relativa das reações é diferente para as distintas regiões da atmosfera. As reações mais rápidas para as espécies $\text{O}_3 + \text{O}$ são, certamente, as de interconversão, reações 2, 3a, 3b e 4. Este fato possibilita a consideração das espécies O_3 , $\text{O}(^1\text{D})$ e $\text{O}(^3\text{P})$ como um conjunto. Sobreposto a esse equilíbrio rápido, acontecem as reações de formação e consumo de $\text{O}_3 + \text{O}$, todas elas com uma velocidade menor de 0.1 vezes a velocidade da reação mais rápida.

Acima de 20 km, a principal fonte de formação dessas espécies é a fotodecomposição de oxigênio (reação 1). A importância relativa desta reação aumenta com a altitude, devido ao aumento do coeficiente de absorção e do fluxo solar. Assim, a 15 km a velocidade da reação 1 é aproximadamente 1×10^6 vezes menor que a velocidade da reação 2, em tanto que a 40 km a relação é de aproximadamente 1×10^3 . Na tabela 4 são apresentadas as principais reações de formação e consumo das espécies $\text{O}_3 + \text{O}$. A 15 km o principal processo de remoção de ozônio é devido ao ciclo catalítico do HO_x . Com o aumento da altitude o ciclo dos NO_x se torna dominante, com uma contribuição máxima na região entre 25 e 30 km, em tanto que a eficiência do ciclo dos ClO_x é máxima a 40 km. Acima de 30 km de altitude os processos de transporte são desprezíveis e a concentração das espécies $\text{O}_3 + \text{O}$ se mantêm estacionária fundamentalmente através dos processos químicos de remoção e formação, em tanto que na parte inferior da estratosfera há uma contribuição positiva do termo difusional. Observa-se, também, como já foi discutido, que os ciclos catalíticos estão acoplados a todas as altitudes resultando assim num sistema altamente não linear. Os processos discutidos acima estão representados em forma esquemática na figura 2. Como indicado no esquema, a altitudes maiores de 50 km, a contribuição dos HO_x cresce novamente em importância.

Dos resultados desta análise pode concluir-se, também, que a 15 km de altitude os processos fotoquímicos são relativamente pouco importantes. Por esta razão, nessa altitude a concentração de espécies Cl e ClO é relativamente baixa e sua contribuição ao processo de remoção de ozônio é desprezível. Observa-se, também, que, como já foi discutido, as reações dos átomos $\text{O}(^1\text{D})$ e N são necessárias para uma representação completa da química estratosférica. A análise de importância das reações individuais confirmou as considerações feitas acima e demonstrou que a reação 6 não participa significativamente dos processos de remoção de O_3 e $\text{O}(^1\text{D})$, já que o átomo de oxigênio excitado é fundamentalmente desativado colisionalmente à $\text{O}(^3\text{P})$.

Finalmente, para explorar a capacidade preditiva do modelo, foram calculadas as possíveis concentrações de ozônio a diferentes altitudes entre os anos 1990 e 2040. Os resultados dependem da altitude, época do ano e latitude, assim como das concentrações de CFCs, metano, dióxido de carbono e gases nitrogenados. As curvas apresentadas na figura 3 correspondem a uma média sobre todos os dias do ano, a latitudes entre 0° e 30° , considerando que as emissões de CFCs nos próximos anos serão as acordadas no Protocolo de Montreal^{24,25} e que as concentrações das outras espécies permanecerão nos níveis atuais. Observa-se que o efeito das emissões de CFCs não é igual a diferentes altitudes. Devido à diferente contribuição do ciclo dos ClO_x no processo de destruição de ozônio segundo a altitude (tabela 4), a variação relativa máxima acontece na região em torno de 40 km onde, conforme já discutido, a participação deste ciclo é mais importante. Por outro lado, devido a que a fração de ozônio em volume muda muito para diferentes regiões da atmosfera (Figura 1), a diminuição relativa calculada para distintas altitudes não tem a mesma contribuição absoluta na "coluna de ozônio", isto é, a quantidade média de ozônio para um determinado local do planeta entre a superfície terrestre e a parte superior da atmosfera. Para os resultados obtidos nesta modelagem, pode se calcular que a diminuição média na coluna de ozônio para o ano 2040 será entre -5% e -6%. Este resultado está num bom acordo com outras projeções realizadas por outros autores⁵. Em geral observa-se que as predições dos diferentes modelos dependem das condições iniciais da modelagem e da descrição física e química considerada, aliás, nenhum dos modelos existentes na atualidade (e o nosso não é a exceção) levam em consideração reações heterogêneas que são responsáveis de fenômenos como o conhecido "buraco na camada de ozônio" na região sul polar.

Tabela 3. Velocidades relativas de formação e consumo das principais espécies químicas, conforme discutido no texto.

Espécie	15 km			Altitude												40 km																											
				25 km																																							
O ₃	2 (10,0)	3a (8,7)	3b (0,9)	2 (10,0)	3a (8,5)	3b (1,5)															3a (10,0)	2 (9,8)	3b (1,8)																				
O(³ P)	2 (10,0)	3a (8,7)	4 (0,9)	2 (10,0)	3a (8,5)	4 (1,5)															3a (10,0)	2 (9,8)	4 (1,8)																				
O(¹ D)	3b (10,0)	4 (10,0)		3b (10,0)	4 (10,0)																3b (10,0)	4 (10,0)																					
OH	67 (10,0)	8 (0,1)					8 (10,0)	16 (8,6)	34 (2,1)	35 (1,9)	17 (1,3)	52 (0,6)	47 (0,4)	67 (0,3)	72 (0,2)	9 (0,2)	63 (0,1)	42 (0,1)	36 (0,1)				9 (10,0)	8 (6,1)	7 (5,8)	17 (4,5)	10 (0,9)	52 (0,7)	16 (0,3)	49 (0,2)	35 (0,2)	25 (0,1)											
HO ₂	8 (10,0)	15 (1,1)	16 (1,0)	71 (0,2)			8 (10,0)	16 (8,6)	45 (3,0)	46 (2,7)	17 (1,3)	15 (0,5)	71 (0,3)	66 (0,2)	62 (0,2)	9 (0,2)							9 (10,0)	8 (6,1)	15 (5,0)	17 (4,5)	16 (0,3)	48 (0,2)															
H	15 (10,0)	67 (9,2)	59 (0,7)				15 (10,0)	67 (7,1)	59 (1,1)	68 (0,7)	69 (0,7)	54 (0,4)	7 (0,1)									7 (10,0)	15 (8,5)	10 (1,6)																			
NO	11 (10,0)	21 (5,3)	19 (4,8)	17 (0,2)	51 (0,1)																	11 (10,0)	23 (6,9)	12 (3,7)	19 (1,9)	18 (1,9)	29 (0,2)																
NO ₂	45 (10,0)	46 (2,5)	35 (1,8)	11 (1,1)	19 (0,5)	47 (0,4)	20 (0,4)															11 (10,0)	12 (3,7)	19 (1,9)	18 (1,9)																		
N ₂ O	51 (10,0)	55 (6,1)					51 (10,0)	55 (6,1)														51 (10,0)	55 (6,1)																				
NO ₃	21 (10,0)	20 (6,9)	36 (3,7)	22 (0,8)			20 (10,0)	21 (9,1)	22 (0,7)	32 (0,6)	31 (0,6)	24 (0,2)									20 (10,0)	21 (0,6)	22 (0,5)																				
HNO ₃	35 (10,0)	36 (1,2)	34 (0,2)				35 (10,0)	34 (8,9)	36 (0,5)													35 (10,0)	34 (6,1)	36 (0,1)																			
Cl	13 (10,0)	81 (5,3)	38 (2,1)	49 (1,6)	78 (1,2)	0,2																13 (10,0)	14 (6,8)	18 (5,0)																			
ClO	13 (10,0)	48 (9,0)	42 (0,9)	50 (0,1)			13 (10,0)	18 (6,3)	42 (5,8)	43 (2,9)	14 (0,4)	48 (0,3)									13 (10,0)	14 (6,8)	18 (5,0)																				
HCl	38 (10,0)	37 (0,9)					38 (10,0)	37 (3,1)														37 (10,0)	61 (3,8)	38 (3,0)	40 (1,2)	39 (1,1)																	
HOCl	48 (10,0)	49 (1,7)	50 (0,2)				48 (10,0)	49 (0,5)	50 (0,8)													49 (10,0)	48 (0,7)	50 (0,3)																			
H ₂ O	68 (10,0)	52 (1,0)	63 (0,9)	69 (0,5)	60 (0,4)	47 (0,2)																47 (10,0)	52 (7,4)	63 (3,8)	60 (3,1)	36 (3,1)	25 (1,6)	38 (1,4)	68 (0,8)	69 (0,8)	73 (0,7)						52 (10,0)	25 (2,3)	63 (0,7)	60 (0,7)	69 (0,6)	68 (0,6)	38 (0,5)
H ₂ O ₂	71 (10,0)	72 (4,3)	(1,1)				71 (10,0)	72 (8,2)	73 (1,9)													71 (10,0)																					

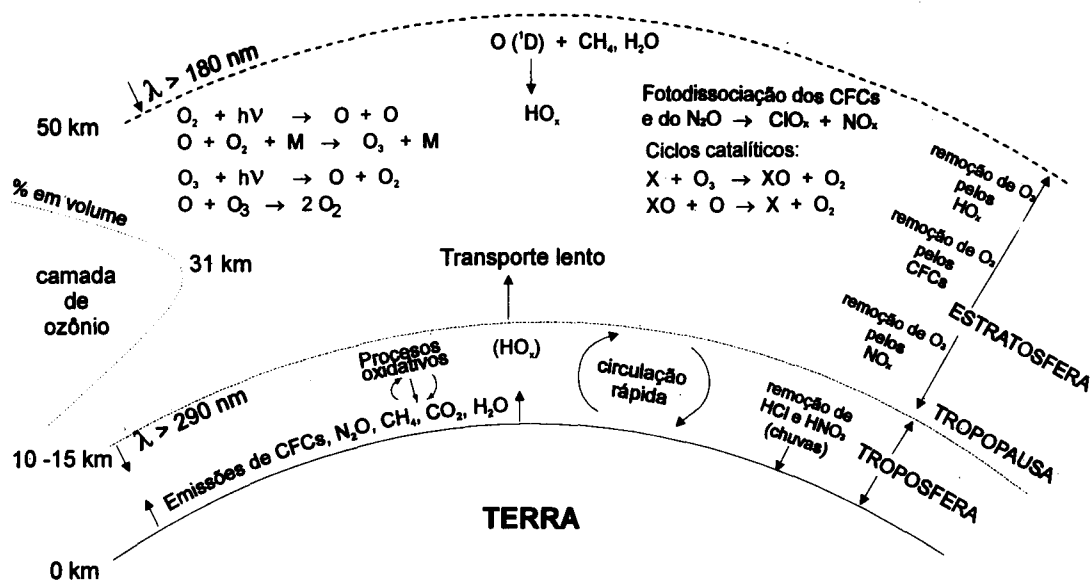


Figura 2. Representação esquemática dos principais processos químicos e de transporte na atmosfera.

Tabela 4. Principais reações de formação e consumo das espécies O_3 + O . Não estão incluídas na tabela as reações de interconversão entre O_3 , $O(^3P)$ e $O(^1D)$.

Processo	Velocidade (partículas.cm ⁻³ .s ⁻¹)		
	15 km	25 km	40 km
Reações de Formação			
1- $O_2 + hv \rightarrow 2 O(^3P)$	$3,96 \times 10^3$	$1,22 \times 10^5$	$1,09 \times 10^7$
19- $NO_2 + hv \rightarrow NO + O(^3P)$	$1,75 \times 10^{-1}$	$5,28 \times 10^5$	$1,47 \times 10^6$
22- $NO_3 + hv \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	$1,62 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^2$	$1,21 \times 10^2$
23- $NO + hv \rightarrow N + O(^3P)$	$1,49 \times 10^{-4}$	$7,00 \times 10^3$	$5,12 \times 10^6$
29- $N + O_2 \rightarrow O(^3P) + NO$	$1,49 \times 10^{-4}$	$6,95 \times 10^3$	$1,33 \times 10^5$
30- $N + NO \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2,89 \times 10^{-1}$	$0,46 \times 10^1$	$1,30 \times 10^1$
70- $2 OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$7,20 \times 10^{-7}$	$2,88 \times 10^1$	$2,01 \times 10^4$
Reações de Consumo			
5- $O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$-5,32 \times 10^{-3}$	$-7,00 \times 10^3$	$-4,76 \times 10^6$
6- $O(^1D) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$-3,55 \times 10^{-3}$	$-0,49 \times 10^1$	$-1,11 \times 10^4$
7- $O(^3P) + OH \rightarrow H + O_2$	$-1,04 \times 10^{-7}$	$-1,94 \times 10^1$	$-6,93 \times 10^4$
8- $O_3 + OH \rightarrow O_2 + HO_2$	$-5,17 \times 10^{-3}$	$-2,37 \times 10^4$	$-7,26 \times 10^4$
9- $O(^3P) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$-1,97 \times 10^{-4}$	$-3,62 \times 10^2$	$-1,19 \times 10^5$
10- $O_3 + H \rightarrow O_2 + OH$	$-4,62 \times 10^{-3}$	$-7,70 \times 10^2$	$-1,52 \times 10^4$
11- $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$-3,64 \times 10^{-1}$	$-6,18 \times 10^5$	$-7,45 \times 10^6$
12- $O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$-2,87 \times 10^{-5}$	$-9,00 \times 10^2$	$-2,73 \times 10^6$
13- $O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$	$-1,51 \times 10^{-1}$	$-6,53 \times 10^2$	$-2,87 \times 10^6$
14- $O(^3P) + ClO \rightarrow Cl + O_2$	$-8,11 \times 10^{-7}$	$-2,63 \times 10^1$	$-1,96 \times 10^6$
16- $O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2 O_2$	$-5,04 \times 10^2$	$-2,05 \times 10^4$	$-4,16 \times 10^3$
20- $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$-1,35 \times 10^{-1}$	$-2,93 \times 10^4$	$-2,41 \times 10^3$
Transporte			
Valor médio estimado ²³	1×10^3 à 1×10^4	1×10^4 à 3×10^4	$< 1 \times 10^3$

ANÁLISE DE ERROS E SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS

A confiabilidade dos resultados depende não só do modelo proposto, mas também dos parâmetros utilizados e de sua influência na modelagem. Por este motivo foram realizadas duas análises: em primeiro lugar as constantes de velocidade foram mudadas dentro de seus limites de erro e, posteriormente, foram calculados os coeficientes de sensibilidade dos parâmetros para cada uma das espécies.

A incerteza nas constantes de velocidade para as reações térmicas varia entre 5% e 100%, conforme os dados da

bibliografia¹¹⁻¹⁴. As constantes foram mudadas uma de cada vez entre seus valores possíveis, máximo e mínimo, e as concentrações de ozônio foram calculadas novamente. Observa-se que, em geral, a incerteza transferida aos valores de concentração de ozônio é $\leq 5\%$ o que significa que, pelo menos para as reações elementares mais significativas para o modelo, a precisão com a que se conhecem os parâmetros é satisfatória. Já a incerteza nas pseudo-constantes fotoquímicas é maior porque envolvem os coeficientes de absorção, que por sua vez dependem da temperatura e do comprimento de onda, o rendimento quântico e o fluxo solar efetivo, que depende da localização geográfica, horário, dia do ano e condições ambientais. A fim

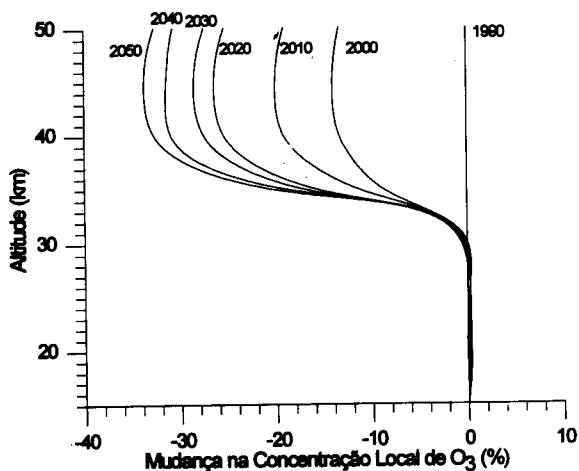


Figura 3. Mudança percentual na concentração local de ozônio como consequência das emissões de CFCs, conforme os níveis acordados no Protocolo de Montreal.

de considerar um limite extremo de erro, os valores dos coeficientes j_i foram mudados num fator 1×10^2 , os erros obtidos na concentração de ozônio foram no máximo de um fator 4. Certamente os aspectos químicos do modelo que mais precisam de refinamento são os processos fotoquímicos.

Finalmente foram calculados os coeficientes de sensibilidade locais de primeira ordem, S_{ij} . Para um sistema de equações diferenciais do tipo:

$$d[Y_i]/dt = f(Y_1, Y_2, \dots, Y_n, j_1, k_2, \dots, k_j, t)$$

representado pela matriz:

$$dY/dt = f(Y, k)$$

os coeficientes S_{ij} são os elementos de matriz, expressados pelas derivadas parciais $d[Y_i]/d\lambda_j$, que fornecem a sensibilidade do valor de concentração da espécie Y_i à escolha do valor de λ_j , para um determinado tempo t e permanecendo constantes os outros valores de concentrações e coeficientes de velocidade. O parâmetro λ_j pode ser uma das constantes de velocidade k_j , coeficientes fotoquímicos j_j ou a concentração de uma das outras espécies Y_j (sendo $j \neq i$). Estes coeficientes S_{ij} , formam a chamada "matriz de sensibilidade", S , que é uma aproximação linear à dependência da solução do sistema aos parâmetros escolhidos. Note-se que para um sistema estacionário, as concentrações Y_i permanecem constantes no tempo. Contudo os coeficientes S_{ij} são quantidades dinâmicas que representam a resposta dinâmica do sistema a uma mudança em λ_j .

O cálculo foi feito usando o método de Valko e Vajda²⁶, conforme implementado no pacote de domínio público KINAL²⁷. A estimação destes coeficientes requer uma capacidade de memória RAM e um tempo computacional considerável, já que envolve o cálculo da matriz jacobiana $J(t) = df/dY$ e da matriz df/dk , onde Y é o vetor das concentrações (neste caso com 43 elementos Y_i) e k é o vetor dos parâmetros (normalmente os coeficientes de velocidade, neste caso 84 elementos k_j ou j_j). O tempo de cálculo depende da rigidez do sistema e a tolerância de erro permitida. Para o modelo proposto o cálculo de uma fila da matriz S_{ij} com i variando entre 1 e 43, requer de 5 horas à 10 minutos, segundo o valor de j e com uma tolerância de erro de 1×10^{-1} . Para tolerância menores, o cálculo tornou-se inviável num computador pessoal (tempos maiores de 24 horas). Na tabela 5 são mostrados alguns dos resultados mais significativos. Estes resultados foram obtidos para as concentrações estacionárias de cada uma das espécies para 1 segundo de integração (tempos maiores de cálculo requerem de um tempo

de máquina muito maior ao indicado acima). De um modo geral, os resultados obtidos, novamente, colocam em evidência que a importância das reações individuais e a incerteza nas concentrações como consequência do erro nas constantes, depende da altitude.

A ordem de importância das reações obtida quando é utilizado como critério de análise o coeficiente S_{ij} não é necessariamente igual à obtida a partir de dados de velocidade fornecidos pelas tabelas 3 e 4. Isto acontece porque a informação analisada é diferente: os coeficientes S_{ij} fornecem a dependência local (no espaço e no tempo) das velocidades e/ou concentrações com os coeficientes de velocidade ou as concentrações das outras espécies. As tabelas 3 e 4 fornecem as velocidades de cada etapa elementar que dependem não só das constantes mas, também, das concentrações das espécies envolvidas. Ou, em outras palavras, os coeficientes de sensibilidade são uma medida do erro introduzido, localmente, no cálculo com consequência da incerteza nos parâmetros Δk_j , e que pode ser estimado como $S_{ij} \times \Delta k_j$. Já as velocidades individuais das etapas elementares indicam em que medida essa via de reação contribui ao modelo completo, com os parâmetros e condições de contorno escolhidos para a modelagem.

Observa-se que na maioria dos casos os valores de $S_{O_3, j}$ apresentam um máximo dentro da região estudada que coincide com a região de máxima concentração de ozônio (entre 25 e 35 km de altitude) e os máximos para as espécies NO_x e HO_x . Esse comportamento é típico dos sistemas cinéticos e, num sistema não-estacionário, corresponderia ao tempo de reação onde a velocidade de reação é máxima. A principal exceção são as reações com os ClO_x onde os valores dos coeficientes de sensibilidade $S_{O_3, j}$ aumentam com a altitude, da mesma forma que as concentrações das espécies Cl e ClO . Já para os coeficientes $S_{O(3P), j}$ os valores são crescentes, coincidentemente com o aumento na concentração de átomo de oxigênio com a altitude.

CONCLUSÕES

O modelo desenvolvido permite descrever satisfatoriamente os principais processos químicos que acontecem na estratosfera. O modelo demonstra um importante acoplamento entre os ciclos catalíticos e uma predominância das reações dos HO_x com o ozônio na região entre 15 e 20 km. Este resultado é contrário ao comportamento que há alguns anos era atribuído à atmosfera²⁸ e concordante com recentes medições experimentais realizadas pela NASA através do programa SPADE^{29, 30} com o objetivo de determinar o impacto da aviação comercial no ozônio estratosférico. Já a 25 km a contribuição mais importante à perda de ozônio é devida às reações com NO e NO_2 , com uma participação menor dos HO_x ($\approx 10\%$) através da reação direta de OH e HO_2 com ozônio e do acoplamento com o ciclo dos NO_x . A 40 km os processos fotoquímicos se tornam mais importantes. Nessa altitude os ciclos catalíticos dos NO_x e dos ClO_x e as reações de Chapman contribuem de forma semelhante no processo de consumo de $O_3 + O$. Da mesma forma, na região superior da estratosfera a principal fonte de formação de átomo de oxigênio (que posteriormente dará ozônio) é a fotólise do oxigênio molecular e óxidos de nitrogênio, enquanto que a 15 km os processos de oxidação e de transporte se tornam relevantes. As maiores limitações do modelo são a descrição simplificada da variação do fluxo solar e a parametrização do processo de transporte. Para um tratamento mais detalhado seria necessário considerar as variações diárias e estacionais do fluxo solar, o processo de transporte resolvendo explicitamente a equação de Fick e incluir no modelo reações heterogêneas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPERJ e do CNPq através de seus programas de formação de recursos

Tabela 5. Coeficientes de sensibilidade S_{ij} calculados para as espécies $O(3P)$ e O_3 com respeito aos coeficientes de velocidade das principais reações e as espécies mais importantes na química do ozônio.

Parâmetro (λ_j)	15 km		25 km		40 km	
	$S_{[O(3P)],\lambda_j}$	$S_{[O_3],\lambda_j}$	$S_{[O(3P)],\lambda_j}$	$S_{[O_3],\lambda_j}$	$S_{[O(3P)],\lambda_j}$	$S_{[O_3],\lambda_j}$
j_1	$3,600 \times 10^{18}$	$4,380 \times 10^{11}$	$3,940 \times 10^{17}$	$3,877 \times 10^6$	$3,360 \times 10^{16}$	$3,294 \times 10^5$
j_{3a}	$6,500 \times 10^{11}$	$-6,500 \times 10^{11}$	$4,000 \times 10^{12}$	$-4,000 \times 10^{12}$	$7,000 \times 10^{11}$	$-7,000 \times 10^{11}$
j_{3b}	$1,856 \times 10^9$	$-6,500 \times 10^{11}$	$1,294 \times 10^9$	$-4,000 \times 10^{12}$	$2,013 \times 10^7$	$-7,000 \times 10^{11}$
k_5	$-9,750 \times 10^{15}$	$-9,750 \times 10^{15}$	$-4,800 \times 10^{19}$	$-4,800 \times 10^{19}$	$-4,900 \times 10^{20}$	$-4,900 \times 10^{20}$
k_7	$-1,200 \times 10^{10}$	$-1,461 \times 10^3$	$-1,920 \times 10^{13}$	$-2,495 \times 10^4$	$-1,876 \times 10^{15}$	$-1,560 \times 10^5$
k_8	$-7,659 \times 10^0$	$-5,200 \times 10^{17}$	$-2,178 \times 10^3$	$-6,400 \times 10^{18}$	$-3,094 \times 10^4$	$-1,876 \times 10^{18}$
k_9	$-1,200 \times 10^{11}$	$-1,460 \times 10^4$	$-9,600 \times 10^{13}$	$-9,450 \times 10^4$	$-3,087 \times 10^{15}$	$-3,066 \times 10^4$
k_{10}	$-1,481 \times 10^{-11}$	$-2,086 \times 10^6$	$-2,001 \times 10^{-10}$	$-1,153 \times 10^5$	$-2,129 \times 10^{-8}$	$-2,384 \times 10^5$
k_{11}	$-4,410 \times 10^1$	$-3,120 \times 10^{19}$	$-5,257 \times 10^6$	$-5,400 \times 10^{21}$	$-4,027 \times 10^7$	$-9,030 \times 10^{20}$
k_{12}	$-1,200 \times 10^{11}$	$-1,460 \times 10^4$	$-2,160 \times 10^{16}$	$-2,126 \times 10^7$	$-2,800 \times 10^{17}$	$-2,753 \times 10^6$
k_{13}	$-1,177 \times 10^{-1}$	$-3,250 \times 10^{16}$	$-3,749 \times 10^2$	$-1,260 \times 10^{17}$	$-4,226 \times 10^4$	$-2,415 \times 10^{17}$
k_{14}	$-1,950 \times 10^{10}$	$-2,373 \times 10^3$	$-3,780 \times 10^{14}$	$-4,355 \times 10^5$	$-3,983 \times 10^{16}$	$-1,773 \times 10$
k_{16}	$-6,981 \times 10^{-1}$	$-5,200 \times 10^{18}$	$-1,251 \times 10^4$	$-3,200 \times 10^{19}$	$-1,387 \times 10^4$	$-3,087 \times 10^{18}$
k_{20}	$1,433 \times 10^2$	$-5,200 \times 10^{18}$	$1,131 \times 10^7$	$-7,200 \times 10^{21}$	$1,322 \times 10^8$	$-2,800 \times 10^{20}$
[NO ₂]	$8,750 \times 10^{-8}$	$-1,742 \times 10^{-7}$	$1,540 \times 10^{-5}$	$-7,000 \times 10^{-6}$	$2,850 \times 10^{-3}$	$-6,013 \times 10^{-6}$
[NO]	$2,400 \times 10^{-7}$	$-5,850 \times 10^{-4}$	$1,370 \times 10^{-4}$	$-1,200 \times 10^{-2}$	$3,970 \times 10^{-3}$	$-5,782 \times 10^{-3}$
[HO ₂]	$-5,550 \times 10^{-7}$	$-3,757 \times 10^{-4}$	$-4,440 \times 10^{-4}$	$-3,664 \times 10^{-3}$	$-2,590 \times 10^{-2}$	$-9,450 \times 10^{-4}$
[HO]	$2,260 \times 10^{-6}$	$-6,110 \times 10^{-3}$	$-4,490 \times 10^{-4}$	$-8,080 \times 10^{-2}$	$-2,470 \times 10^{-2}$	$-2,702 \times 10^{-2}$
[ClO]	$-5,940 \times 10^{-7}$	$-1,040 \times 10^{-13}$	$-5,220 \times 10^{-4}$	$-5,952 \times 10^{-12}$	$-3,290 \times 10^{-2}$	$-2,338 \times 10^{-12}$
[Cl]	$-1,612 \times 10^{-17}$	$-4,478 \times 10^0$	$-9,998 \times 10^{-14}$	$-3,360 \times 10^1$	$-1,215 \times 10^{-12}$	$-6,944 \times 10^0$

humanos e apoio à pesquisa e a Ângela Maria Lópes pela leitura do manuscrito.

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. Chapman, S. A.; *Mem. Roy. Meteorolog Soc.* **1930**, *3*, 103.
2. Bates, D. R.; Nicolet, M.; *J. Geophys. Res.* **1950**, *55*, 301.
3. a) Crutzen, P. J.; *J. Geophys. Res.* **1971**, *76*, 7311.
b) Johnston, H.; *Science* **1971**, *173*, 517.
4. a) Stolarski, R. S.; Cicerone, R. J.; *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1610.
b) Wofsy, S. C.; Mc Elroy, M. B.; *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1582.
5. Wayne, R. P.; *Chemistry of Atmospheres*; Oxford Science Publications, 2a Edition; Oxford, 1991.
6. Seinfeld, J. L.; *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*; John Wiley; Chichester, 1986.
7. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. Jr.; *Atmospheric Chemistry*; John Wiley; Chichester, 1986.
8. Houghton, J. T.; *The Physics of Atmosphere*; Cambridge University Press; Cambridge, 1986.
9. O fluxo solar é a quantidade de luz recebida por unidade de área normal à direção de propagação, num determinado lugar da superfície terrestre. Suas unidades são $\text{fotons cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ e depende do comprimento de onda, localização geográfica, horário e dia do ano e das condições atmosféricas.
10. Yung, Y. L.; Pinto, J. P.; Watson, R. T.; Sander, S. P.; *J. Atmos. Sci.* **1980**, *37*, 339.
11. Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crutcher, P. J.; Hampson Jr., R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J.; Watson, R. T.; *J. Phys. Chem. Reference Data* **1982**, *11*, 327.
12. Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson Jr., R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J.; Watson, R. T.; *J. Phys. Chem. Reference Data* **1984**, *13*, 1259.
13. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson Jr., R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J.; *J. Phys. Chem. Reference Data* **1989**, *18*, 1017.
14. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson Jr., R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J.; *J. Phys. Chem. Reference Data* **1992**, *21*, 1125.
15. Fonseca, A. de A.; Campinho, M. A.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 108.
16. Gear, C. W.; *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*; Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1971.
17. Hindmarsh, A. C.; *ACM Signum Newsletter* **1980**, *15*, 10.
18. a) A numeração das reações químicas corresponde à indicada na tabela I.
b) A espécie M no modelo indica qualquer molécula que participa da colisão, transferindo energia com os reagentes, mas sem produzir mudança química (por exemplo N_2).
- c) A dependência das constantes de velocidade com a pressão ou com $[M]$ é complicada. Para moléculas de mediana complexidade e temperaturas moderadas, pode usar-se a expressão: $k = F_c \times (k_0 \times k_\infty) / (k_0 + k_\infty)$. Veja-se a referência 11 para maiores detalhes.
19. Para uma comparação com resultados de outros autores, veja-se, por exemplo, a referência 5, assim como os artigos recomendados nela. Informações complementares, referências recentes e eventualmente dados experimentais, podem, também, ser obtidos através de INTERNET, usando, por exemplo, o programa de busca de Internet Netscape, na opção Internet Search. Assim, por exemplo, é possível obter informações da NASA (Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch, Goddard Space Flight Center) fornecidas pelo satélite TOMS.
20. *Atmospheric Ozone 1985*; World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project: report n° 16; WMO, Geneva, 1981.
21. National Research Council; *Causes and Effects of Changes in Stratospheric Ozone. Update 1983*; Environmental Studies Board, Commission on Physical Sciences, Mathematics and Resources, National Academic Press, Washington, DC, 1984.
22. Nicolet, M.; *Planet. Space Sci.* **1981**, *29*, 951.
23. Cariolle, D.; *Planet. Space Sci.* **1983**, *9*, 1033.
24. *Montreal Protocol on Substances that may Deplete the Ozone Layer. Final Act*; United Nations Environment Programme, UNEP, Nairobi, Kenya, 1987.
25. O Protocolo foi assinado em setembro de 1987 e entrou em vigência em janeiro de 1989. Segundo o acordo, o consumo de CFCs deve ficar estabilizado nos valores de 1986, sendo posteriormente reduzido ao 80% (1994) e a 50% (1999), e a produção não pode exceder o 110% da correspondente a 1986, sendo depois reduzida a 90% (1994) e a 65% (1999).
26. Valko, P.; Vajda, S.; *Comp. Chem.* **1984**, *8*, 255.
27. Turányi, T.; *J. Math. Chem.* **1990**, *5*, 203.
28. Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall, New Jersey, 1989.
29. Wennberg, P. O.; Cohen, R. C.; Stimpfle, R. M.; Koplów, J. P.; Anderson, J. G.; Salawitch, R. J.; Fahey, D. W.; Woodbridge, E. L.; Keim, E. R.; Gao, R. S.; Webster, C. R.; May, R. D.; Toohey, D. W.; Avallone, L. M.; Proffitt, M. H.; Loewenstein, M.; Podolske, J. R.; Chan, K. R.; Wofsy, S. C.; *Science* **1994**, *21*, 266.
30. O programa SPADE, Stratospheric Photochemistry, Aerosols and Dynamics Expedition, foi realizado entre abril e maio de 1993 para investigar a atmosfera até 21 km de altitude entre 15° e 60° N.