

## INTRODUÇÃO

O ozônio ( $O_3$ ) é um gás minoritário na atmosfera, sua maior concentração está na estratosfera, denominada camada de ozônio ou ozonoesfera.

A camada de ozônio desempenha um papel fundamental para a vida no planeta. Os compostos químicos artificiais (clorofluorcarbonetos - CFCs) são lançados na troposfera desde o início do século XX, onde permanecem inertes, entretanto ao alcançar a estratosfera estes gases destroem o ozônio reduzindo a camada de ozônio.

Segundo Monteiro (2000, p. 18), “é na troposfera que se produz a maior agitação no desempenho dinâmico do ar, que influencia e passa a ser – crescente e progressivamente – influenciado pela ação humana. Influência esta que, já se sabe, pode repercutir até os limites, ou além deles, como é o caso do 'leito de ozona' de desempenho vital ao freio no excesso de radiação ultravioleta”.

A redução da camada de ozônio pode ocasionar danos em algumas espécies de plantas, diminuindo a produtividade agrícola; alterar os ecossistemas marinhos, pois os fitoplâncton, fundamental na cadeia alimentar marinha são eliminados e causar sérios danos sobre os animais, enfraquecendo o sistema imunológico contra doenças infecciosas e câncer de pele.

Os estudos sobre este importante gás tiveram início no século XIX e no decorrer do século XX diversos fatores despertaram a comunidade científica mundial a intensificar as pesquisas com diferentes enfoques sobre o ozônio.

Este trabalho salienta a evolução dos conhecimentos sobre o ozônio, ressaltando as importantes descobertas obtidas ao longo do tempo.

## FINAL DO SÉCULO XIX ATÉ 1920: INÍCIO DAS PESQUISAS

O primeiro pesquisador a identificar o gás ozônio no topo da atmosfera foi C. F. Schönbein, em 1839, entretanto, somente em 1850, descobriu tratar-se de um componente natural da atmosfera. Assim, a partir de 1860 iniciaram-se medições regulares do ozônio de superfície (CRAIG, 1950; BOJKOV, 1995).

Em 1879, o físico francês Cornu sugeriu que a atmosfera terrestre absorvia radiação ultravioleta do espectro solar. Neste mesmo período, o pesquisador Hartley acreditava que o agente responsável por esta absorção poderia ser o gás ozônio. Em experiências de laboratório, Hartley confirmou sua hipótese, deduzindo que a absorção por assimilação da radiação ultravioleta do espectro solar dar-se-ia pela presença do ozônio na alta atmosfera. Essa região no espectro solar foi denominada de Banda de Hartley. (DOBSON, 1968a; CRAIG, 1950; BOJKOV, 1995a; SOLOMON, 1988).

A partir deste período, vários estudos se desenvolveram, sendo que Meyer, em 1903, determinou, primeiramente em laboratório, os coeficientes de absorção do ozônio. (DOBSON 1968a, CRAIG, 1950).

Os pesquisadores Fabry e Buisson, em 1912, realizaram medidas precisas dos coeficientes de absorção do ozônio e os compararam com a absorção da luz solar pela atmosfera. Concluíram que havia em torno de 0,5cm de ozônio em uma camada vertical da atmosfera. Neste período sugeriram que o ozônio era formado na alta atmosfera através da ação de radiação ultravioleta do espectro solar. Em 1920, estes mesmos pesquisadores confirmaram que a absorção da substância estava na atmosfera terrestre e que a absorção espectral coincidia com a determinada pelo ozônio na região do espectro. Assim, determinaram que a maior concentração do ozônio na atmosfera encontrava-se na estratosfera (DOBSON, 1968a; CRAIG, 1950; BOJKOV, 1995).

#### DE 1921 a 1952: A IMPORTÂNCIA DAS OBSERVAÇÕES DE DOBSON

Para Dobson (1968a), a preocupação com a estrutura da atmosfera levou em 1921, F.A. Lindemann a demonstrar que seria possível obter algum conhecimento da variação da densidade do ar com a altitude na alta atmosfera através de observações de ventos, luminosidade, e até que altitude haveria influência dos elementos climáticos. Até este momento não existiam instrumentos técnicos que permitissem precisar a altitude na atmosfera sob a influência dos elementos climáticos. Logo, instrumentos fotográficos foram instalados em balões lançados na atmosfera, porém estes instrumentos não ultrapassaram a altitude de aproximadamente 35 km, o que limitou o campo de observação e os elementos climáticos neles registrados. Entretanto, utilizando as observações a olho nu de Denning e seus colaboradores, foi possível calcular a densidade do ar na altitude onde ocorriam e desapareciam alguns dos elementos climáticos.

Supunha-se que o ar acima da tropopausa era frio em todos os seus níveis e que quando as densidades calculadas a partir desta pressuposição foram comparadas com aquelas obtidas pelas observações dos elementos climáticos, descobriu-se que em torno de 30km e acima de 50km de altitude, estas relações eram semelhantes (DOBSON, 1968a).

Em 1922, Lindemann e Dobson analisaram os dados plotados dos elementos climáticos, cruzando-os com a altitude, e encontraram grandes diferenças entre os valores calculados e os obtidos. Publicaram a hipótese que o ar acima de 50km deveria ser muito mais quente do que se pensava outrora e que essa alta temperatura deveria ser causada pela absorção de radiação ultravioleta pelo ozônio na alta atmosfera (DOBSON, 1968a).

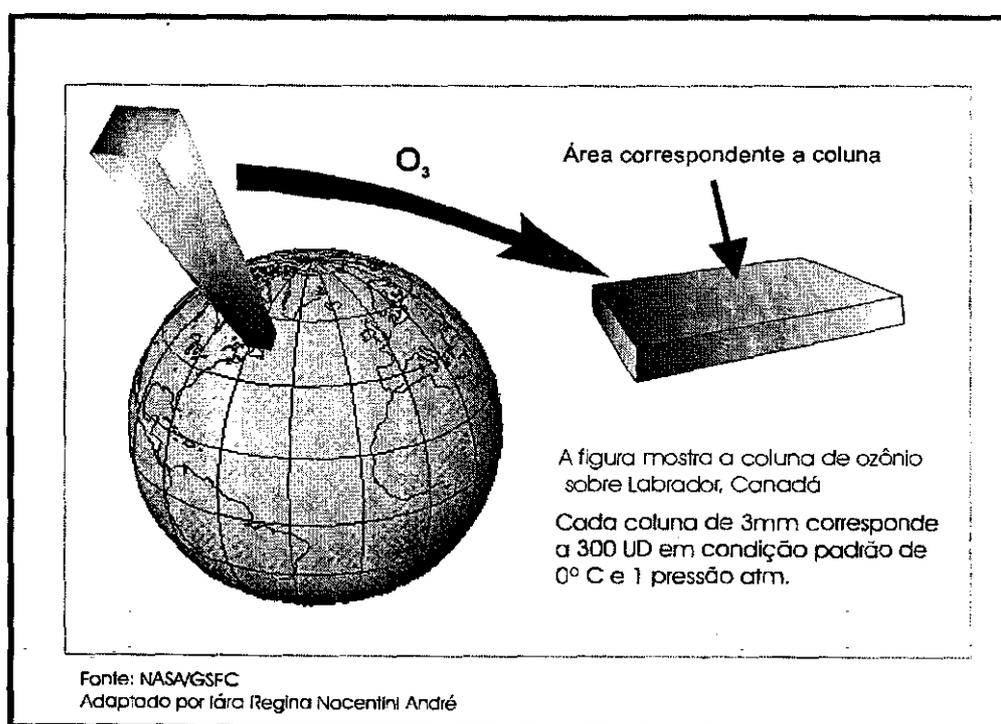
Na época, a comunidade científica ridicularizou esta possibilidade publicando nos jornais artigos jocosos sugerindo ser improvável haver uma temperatura semelhante a da superfície na alta atmosfera (DOBSON, 1968a).

Naquela época, era muito conhecido o trabalho de Dines et al, publicado em 1912, que considerava a estratosfera mais aquecida em condições ciclônicas e mais fria em condições anticiclônicas, porém ainda não havia uma explicação para essas condições. Lindemann sugeriu que estas diferenças de temperatura deveriam estar associadas com diferentes quantidades de ozônio na estratosfera. Para eles, as condições ciclônicas possuiriam maior concentração de ozônio e condições anticiclônicas, menor concentração de ozônio. Mesmo assim, parecia pouco

provável que ciclones e anticiclones fossem, na verdade, causados por quantidades diferentes de ozônio na alta atmosfera. Dobson (op cit) afirmou que existia maior quantidade de ozônio em condições ciclônicas do que em condições anticiclônicas, porém isso não seria a causa dos diferentes sistemas de pressão.

Dobson (1968a) aperfeiçoou o instrumento utilizado por *Fabry e Buisson*, em 1924, determinando com alto grau de precisão a concentração total da coluna de ozônio a partir da superfície terrestre sobre um local determinado, para confirmar as hipóteses de *Lindemann*. O processo avalia quais comprimentos de onda do espectro solar são absorvidos através de sua passagem pela atmosfera. Justamente por esta razão, a unidade de concentração do ozônio denomina-se Unidade de Dobson (Figura 1) (DOBSON, 1968a; CRAIG, 1950).

Figura 1 – Unidade de Dobson



As primeiras medições de Dobson foram realizadas em *Oxford* (52°N, 1°W), durante o verão de 1924 e pouco do espectro solar pôde ser observado em setembro e outubro. As observações da concentração de ozônio não foram obtidas no inverno, pois as medições dependiam de determinada insolação para serem realizadas, mas em 17 de fevereiro de 1925, as medições começaram e foram obtidas durante todo o ano.

Imediatamente, Dobson (1968a) percebeu haver um grande aumento nos valores de ozônio desde as medições realizadas no outono de 1925. Neste período, nada se sabia a respeito da variação anual do ozônio total e era esperado que se não houvesse nenhuma variação anual, o máximo da concentração de ozônio ocorreria no verão e o mínimo no inverno. Conforme as medições continuaram, tornou-se claro que os altos valores de ozônio eram uma característica da primavera, especialmente quando os valores começavam a diminuir durante o verão. Em 1926, foi confirmado que o máximo da concentração de ozônio era encontrado na primavera e o mínimo no outono, embora a razão para essa peculiar variação não fosse conhecida.

Os valores de ozônio encontrados em *Oxford* (52°N, 1°W) foram plotados diariamente em cartas sinóticas conforme eram obtidos e, associados à sua variação, tornou-se claro que haviam grandes variações diárias. Quando já possuíam um acúmulo de observações suficientes das concentrações de ozônio, estas foram comparadas com as pressões em superfície, e isto demonstrou uma clara correlação negativa entre elas. Alta concentração de ozônio estava relacionada à baixa pressão e baixa concentração de ozônio com alta pressão, confirmando as hipóteses de LINDEMANN. Entretanto, nesta época, não existia um valor habitual da concentração de ozônio na alta atmosfera que pudesse dar suporte para esta teoria.

Com medições obtidas através de aviões em torno de 4km de altitude sobre *Oxford* (52°N, 1°W), foi possível estimar a pressão em torno de 9km de altura. Quando os resultados desse ar superior foram comparados com as medições de ozônio simultaneamente, houve uma relação muito mais próxima do que as encontradas em superfície. Até então, supunha-se que a altitude média da camada de ozônio na atmosfera seria por volta de 40km, esta correlação final com as condições na alta troposfera e baixa estratosfera foi determinante (DOBSON, 1968a).

Os valores encontrados de ozônio em 1925 em Oxford, foram tão relevantes que novas medições foram realizadas em várias regiões no noroeste europeu, a fim de estudar a distribuição do ozônio relacionada com a distribuição sazonal e geográfica (DOBSON, 1968a).

O pesquisador instalou instrumentos de medições primeiramente em seis estações europeias localizadas a noroeste deste continente: Arosa (47°N, 10°E) na Suíça, Oxford (52°N, 1°W) na Inglaterra, Valentia (52°N, 10°W) na Irlanda, Lindenberg (52°N, 14°E) na Alemanha, Lervick (61°N, 1°W) na Escócia e Abisko (68°N, 19°E) na Suécia; mantendo medições simultâneas e contínuas no período de 1926 a 1927.

Os resultados obtidos foram publicados em dois artigos para a Royal Society. Ao final das medições europeias mais de 5.000 espectros haviam sido avaliados e calculados para os valores de ozônio. Estas medições dos valores diários foram reproduzidas mensalmente e enviadas para todas as estações cooperadas e para pessoas que tivessem interesse. Em ocasiões especiais, as cartas sinóticas foram reproduzidas com os valores de ozônio inseridos em cada estação e estes eram também divulgados (DOBSON, op cit).

As medições europeias, em 1926 e 1927, permitiram obter um esboço da distribuição do ozônio total relacionada com os sistemas de pressão e indicaram uma limitada variação dos valores de ozônio com a latitude. Entretanto, não se sabia nada a respeito mesmas no Hemisfério Sul, a não ser da estação de *Montezuma*, no Chile, onde Dobson havia obtido algumas medições, das quais publicou somente os valores mensais, devido as pequenas variações diárias.

Assim, decidiu-se redistribuir a maioria dos instrumentos em diferentes latitudes por todo o globo (DOBSON, 1968a; CRAIG, 1950).

Somente os instrumentos de *Oxford* e Arosa permaneceram em suas estações, os demais foram enviados para *Table Montain* (34°N, 117°W) nos Estados Unidos da América, *Spitzbergen* (79°N, 16°E) na Noruega; Helwan (30°N, 30°E) no Egito, Kodai Kanal (10°N, 77°E) na Índia e Christchurch (43°S, 172°E) na Nova Zelândia. As medições foram realizadas durante todos os dias possíveis no período de 1928 a 1929, e as plataformas fotográficas foram enviadas para Oxford como antes, para o desenvolvimento e tratamento estatístico dos dados (DOBSON, 1968a).

Nesse mesmo período, as observações de Dobson (1968a) estimularam outros pesquisadores a relacionar as concentrações de ozônio com outros fenômenos atmosféricos. J. Lawrence iniciou os estudos da relação do ozônio com condições geomagnéticas. Em 1926, Chree utilizando os resultados do primeiro ano das observações em *Oxford*, demonstrou que aparentemente existia uma conexão entre a atividade magnética e o ozônio total, encontrando maior concentração de ozônio em dias com ocorrência de distúrbios magnéticos na atmosfera.

Lawrence utilizou os valores obtidos em Oxford para 1926 e 1927 e encontrou a mesma relação que Chree. Entretanto, quando Lawrence utilizou os dados médios de ozônio para o noroeste europeu, os quais esse pesquisador acreditava serem menos influenciados pelas condições meteorológicas locais, não encontrou nenhuma relação, o que o levou a concluir que tanto seus resultados quanto os de Chree eram acidentais, esta investigação foi abandonada por esses pesquisadores (DOBSON, 1968a). Atualmente, já sabe-se que podem ocorrer alterações na variabilidade do ozônio na atmosfera em condições geomagnéticas.

Os valores de Dobson (1968a) nas suas medições pelo planeta permitiram a associação da distribuição média do ozônio com as diferentes latitudes (exceto nas altas) e suas variações sazonais, embora, é claro, houvessem grandes falhas e pouca informação sobre as variações com as longitudes.

Contudo, a relação entre a variabilidade do ozônio estratosférico e os sistemas de pressão encontrados na Europa, apresentaram semelhanças em ambos os hemisférios. As análises mostraram igualmente que a concentração máxima de ozônio ocorria na primavera e a mínima no outono, e que a variação era menor nas latitudes próximas ao equador.

Durante os anos de 1927 e 1928, tentou-se determinar a altitude média da concentração do gás na atmosfera através de captação do espectro solar com o aparelho chamado espectrofotômetro de Féry. Devido à curvatura da Terra e a altitude do ozônio sobre a superfície, uma variação diária aparente do ozônio total seria encontrada. Embora o método utilizado na época fosse o único disponível, os resultados obtidos eram incertos e dependentes do uso de valores reais para constantes extraterrestres. Estas são variáveis já conhecidas pelos físicos relacionadas à distância de algumas estrelas em relação a Terra, os pesquisadores utilizavam essas constantes para a elaboração de cálculos específicos.

Em 1929, Götz realizou medições em Spitzbergen (79°N, 16°E), buscando valores relativos às altas latitudes. Os valores encontrados entre julho e agosto confirmaram um aumento geral

nos totais médios de ozônio com o aumento da latitude e também demonstraram que a queda desses durante os meses de verão estava associada a variação anual.

No ano de 1930, uma técnica foi desenvolvida por Götz para observar um efeito óptico e passou a ser utilizada para determinar o perfil vertical da concentração de ozônio. O método é conhecido como efeito Umkehr e registra a distribuição vertical na atmosfera através de observações em superfície do ângulo de zênite solar realizando medições contínuas do meio-dia até o pôr do sol ou do amanhecer até ao meio-dia.

Esse método é facilmente realizado a partir da superfície em dias que não ocorrem nebulosidade, porém os cálculos necessários são difíceis e pouco detalhe é obtido sobre a distribuição vertical se for comparado com o método químico. Neste contexto, o repentino acréscimo na concentração de ozônio exatamente acima da tropopausa pode não ser observado, sendo que no método químico esse aumento da concentração é frequentemente registrado. Entretanto, o efeito Umkehr determina com precisão a altitude média da camada de ozônio na atmosfera.

Em 1931, o pesquisador A.R. Meethan integrou-se ao grupo de Dobson e contribuiu para o trabalho tanto no processo de realização das observações quanto no desenvolvimento de métodos para calcular a distribuição vertical do ozônio (DOBSON, 1968a; CRAIG 1950; BOJKOV, 1995).

No mesmo ano, Dobson (1968a) projetou um espectrofotômetro que era mais conveniente. Este novo instrumento era sensível o bastante para ser usado em dias claros ou nublados, já que o antigo só poderia ser utilizado em dias de luz solar direta.

Dobson e sua equipe fizeram observações em Arosa no ano de 1932 a convite de Götz. Meetham e Dobson levaram dois instrumentos e durante seis semanas obtiveram medições, esperando conseguir observações contínuas durante o período completo de insolação em todos os dias sem nebulosidade. O resultado principal das medições realizadas em Arosa permitiu a determinação segura da altitude média da maior concentração do ozônio na atmosfera, em torno de 22 km e não entre 40 a 50 km como pensava-se anteriormente. Isto facilitou a compreensão da correlação entre as mudanças no ozônio total e as condições meteorológicas na alta troposfera e baixa estratosfera (DOBSON, *op cit*).

Em 1932, Whipple confirma a hipótese de Lindemann e Dobson lançada em 1922, sobre a existência de uma região aquecida na alta atmosfera, com a publicação do trabalho sobre a propagação de ondas sonoras na alta atmosfera (DOBSON, *op cit*).

Neste período, Dobson (1968a) tentava descobrir as causas das variações diárias do ozônio e esperava obter algumas correlações entre as variações diurnas e noturnas na concentração do gás, entretanto, isso não poderia ser obtido apenas pelas observações diurnas. Os pesquisadores acreditavam que possíveis variações ocorressem durante a noite. Os espectros eletromagnéticos de algumas estrelas mais luminosas poderiam ser usados como constantes extraterrestres para as medições do ozônio durante a noite. Resolveu-se utilizar a Estrela Polar (Hemisfério Norte) como parâmetro para estas medições noturnas, já que esta possui pequenas mudanças em sua altitude. Entretanto, os pesquisadores concluíram que era impossível saber com precisão os valores de ozônio devido a pouca luminosidade.

Tendo obtido conhecimento sobre a distribuição vertical do ozônio nas médias latitudes, Dobson resolveu pesquisar como esta distribuição se comportaria nas altas latitudes, então os pesquisadores de sua equipe enviaram um instrumento para Tromsø (69°N, 19°E) na Noruega, onde foram realizadas medições durante os meses de maio e junho de 1934. Descobriram que em “condições meteorológicas desfavoráveis”, as medições indicavam que a altitude média do ozônio era ligeiramente menor do que a encontrada em Arosa e, também, este estava confinado em uma camada de pequena espessura na atmosfera (DOBSON, 1968a).

Meethan em 1937, obteve significativa correlação entre o ozônio atmosférico e as condições meteorológicas, associando a quantidade de ozônio total e a temperatura na atmosfera superior (DOBSON, op cit; CRAIG, 1950).

Craig (1950), afirma que Götz resumiu toda a literatura existente até o ano de 1938 em sua tese de doutorado. Este autor tentou avaliar a grande dificuldade que esta literatura apresentava ao leitor, já que a busca dependia de grande número de publicações em textos específicos para físicos, químicos, geofísicos e meteorologistas.

Até o início da Segunda Guerra Mundial, muito tempo foi utilizado para o ajuste e calibração dos instrumentos de medição de ozônio, além do desenvolvimento de uma pesquisa sobre poluição atmosférica. Desde a Segunda Guerra Mundial, quando os instrumentos de medição de ozônio foram adaptados, tornaram-se muito mais precisos e muitos resultados foram obtidos em várias regiões do planeta. O método do efeito Umkehr foi de grande importância, entretanto o uso de computadores eletrônicos possibilitou a realização de cálculos que até então eram impossíveis (DOBSON, 1968a).

Após a Segunda Guerra Mundial, o aumento da sensibilidade dos instrumentos de medição proporcionou a obtenção de valores de ozônio através da luz lunar. A importância desta técnica consistia em verificar que mudanças regulares poderiam acontecer durante a noite, e a possibilidade de medições nas altas latitudes no período da noite polar (DOBSON, 1968a).

Dobson (1968a) afirma que em 1948, a *International Ozone Commission* (IOC) tornou-se oficial, já que essa comissão existia informalmente desde 1929. Este fato proporcionou às pesquisas sobre o ozônio maiores recursos financeiros, sendo que a sede do IOC estabeleceu-se em Oxford, onde as coletas e distribuição de dados de ozônio de todas as estações tornaram-se parte das funções oficiais do *International Union of Geodesy and Geophysics* (IUGG).

Logo após o término da guerra, as pesquisas visavam o melhor conhecimento da distribuição vertical do ozônio na atmosfera. O efeito Umkehr somente indicava a distribuição vertical geral, porém era incapaz de avaliar mudanças detalhadas nas diferentes altitudes. Um pesquisador chamado EHMERT havia desenvolvido um método químico para a medição da concentração do ozônio na atmosfera, e em 1952, o pesquisador KAY, trabalhando no Laboratório *Claredon*, adaptou o método para ser utilizado em aeronaves. Assim, foram realizados diversos vôos coletando 18 amostras em diferentes altitudes da atmosfera e estas mostraram que a concentração do ozônio na troposfera, embora pequena em todas as altitudes aumentava ligeiramente até alcançar a tropopausa e crescia consideravelmente na baixa estratosfera (DOBSON, 1968a).

Para Dobson (1968b), a distribuição vertical do ozônio na atmosfera também pode ser medida através de instrumentos enviados em balões ou foguetes registrando o espectro solar. O

equipamento mede a quantidade total do ozônio sobre um determinado local e em qualquer altitude. Neste método algumas vezes são obtidas fotografias do espectro solar que são analisadas quando o instrumento retorna à superfície; entretanto é habitual que os comprimentos de onda medidos pelos engenhos fotoelétricos sejam transmitidos por rádio à superfície. A quantidade do ozônio é calculada através da ascensão do instrumento da superfície até a alta atmosfera. Quando esses são enviados em foguetes, o método fornece resultados apurados para a distribuição vertical do ozônio nos níveis mais altos da atmosfera.

### MEADOS DE 1950: INÍCIO DAS MEDIÇÕES CONTÍNUAS DE OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO EM DIVERSAS REGIÕES DO GLOBO

Em 1955, houve a criação de uma rede global de estações para medição da concentração de ozônio denominado de *International Geophysical Year (IGY)*. Inúmeros instrumentos foram calibrados e enviados para as estações participantes (DOBSON, 1968b).

Dois anos mais tarde, iniciaram-se as medições da concentração do ozônio e a *World Meteorological Organization (WMO)* passou a deter todos os dados do ozônio obtidos pelo *International Geophysical Year (IGY)*. A *WMO*, juntamente com a *International Ozone Commission (IOC)*, padronizou e coordenou estas medições. Segundo BOJKOV (1995), este fato marca o início das atividades do *WMO Global Ozone Observing System (GO<sub>3</sub>S)*, como parte do calendário do *Global Atmosphere Watch (GAW)*.

Um dos resultados mais interessantes daquelas medições do ozônio na atmosfera foi a descoberta da variação da concentração deste na Antártida. Os valores da concentração de ozônio encontrados na estação britânica em Halley (76°S, 27°W), quando comparados ao de *Spitzbergen*, para setembro e outubro de 1956, estavam aproximadamente 150UD abaixo do esperado. Entretanto, em novembro os valores do ozônio repentinamente apresentavam resultados semelhantes as de *Spitzbergen*. Em 1957, ocorreu esta mesma característica, assim *Halley* apresentou as variações mais interessantes até então. Dobson (1968a) concluiu que no inverno polar a presença do vórtice era mantida até a primavera, causando os baixos valores de ozônio e, quando este perdia sua força e praticamente desaparecia em novembro, tanto os valores de gás quanto a temperatura na estratosfera repentinamente aumentavam.

Segundo Casiccia S. (1996), os primeiros mapas mostrando a distribuição geográfica do ozônio foram elaborados pelo próprio Dobson (1968b) no início dos anos 60. Tiveram como base as medições de 40 estações localizadas no Hemisfério Norte durante o *IGY*. Não foram elaborados mapas similares para o Hemisfério Sul, por não haver muitas estações nesse hemisfério naquela época.

As primeiras medições da camada de ozônio por satélite foram realizadas após o lançamento do satélite meteorológico *Nimbus II*, em 15 de março de 1966 (BOJKOV, 1995; PETTERSSEN, 1976). Um satélite artificial terrestre em sua órbita ao redor da Terra, frequentemente passa pela sombra do planeta, nessas ocasiões será iluminado pela luz solar que incidiu horizontalmente pelas camadas superiores da atmosfera terrestre. Essas camadas já tiveram interferência da

absorção da radiação ultravioleta realizada pelo ozônio. O espectro solar registrado pode ser mensurado tanto por um instrumento instalado no próprio satélite, ou pela luz refletida por este e captada na superfície terrestre. Nestas medições torna-se possível deduzir a quantidade de ozônio em diferentes altitudes no topo da atmosfera (DOBSON, 1968b).

## DÉCADA DE 1970: ALERTA PARA A REDUÇÃO DA CAMADA DE OZÔNIO

No ano de 1971, H. S. Johnson pesquisador da Universidade da Califórnia, sabendo do potencial reativo do gás ozônio, alertava para o perigo potencial que a frota de aviões supersônicos representava à camada de ozônio, por emitir consideráveis quantidades de óxidos de nitrogênio na baixa estratosfera, podendo assim, destruir o ozônio natural (BOJKOV, 1995).

Molina e Rowland (1974) manifestaram suas preocupações de que o homem poderia afetar o equilíbrio entre a formação e a destruição do ozônio, diminuindo a espessura da sua camada, através da liberação do cloro na atmosfera pelos compostos químicos artificiais.

Para Bojkov (1995), esses compostos químicos são conhecidos por halocarbono e é uma expressão genérica utilizada para determinar gases sintetizados em laboratório contendo carbono e halógenos (flúor, cloro ou bromo). O primeiro destes compostos foi sintetizado em 1928 e, dois anos após Thomas Midgley criou um grupo de compostos químicos industriais (CFCs - clorofluorcarbonetos), a pedido da *General Motors Frigidaire* (PEARCE, 1989).

Esses compostos químicos são utilizados em grande escala nas indústrias por apresentarem baixo custo de produção. Na troposfera são inertes, inodoros, não tóxicos e não inflamáveis, e por serem quimicamente estáveis, degradam-se de forma muito lenta, permanecendo intactos por décadas, acompanhando a dinâmica atmosférica troposférica até alcançar a estratosfera (PEARCE, 1989).

Na estratosfera, a intensa radiação ultravioleta provoca uma reação onde átomos de cloro são liberados. Imediatamente após esta fase, os átomos de cloro associam-se a um de oxigênio da dissociação do ozônio, para formarem um novo composto químico chamado de monóxido de cloro, adicionando-se a uma molécula de oxigênio. Uma segunda reação pode iniciar-se quando o monóxido de cloro reage com átomos livres de oxigênio para formar moléculas de oxigênio. Eventualmente, átomos de cloro ficam livres novamente para destruir mais moléculas de ozônio. Desta forma, um único átomo de cloro poderá provocar sérios danos na camada de ozônio (MOLINA e ROWLAND, 1974).

Todo este processo foi analisado por Molina e Rowland em 1974, e suas preocupações na época estavam voltadas para a crescente quantidade de CFCs lançados na atmosfera, já que estes compostos químicos podem permanecer na atmosfera por um período entre 40 a 150 anos e suas concentrações poderiam atingir 10 à 130 vezes mais do que os níveis daquela época.

Neste período, o enfoque das pesquisas sobre o ozônio estratosférico passou a ser sobre o seu potencial reativo, já que havia a possibilidade da destruição da camada de ozônio.

A WMO em 1975 faz a primeira advertência na diminuição da camada de ozônio, incentivando uma ação internacional para pesquisas. Foi lançado o *Global Ozone Research and Monitoring Project*, tendo como objetivos:

- a - questionar a possibilidade dos compostos químicos sintetizados reduzirem o ozônio estratosférico;
- b - verificar se estas reduções poderiam interferir no clima e na receptividade de radiação ultravioleta;
- c - tentar identificar a necessidade de um monitoramento intensivo e de longo prazo para o ozônio (BOJKOV, 1995).

No Brasil, o interesse pelo tema incentivou a instalação de um instrumento *Dobson* em maio de 1974, na cidade de Cachoeira Paulista (22°S; 45° W); e um outro em Natal (6°S, 35°W), em novembro de 1978. Atualmente, estes dois equipamentos continuam registrando valores de ozônio estratosférico, possuindo a maior série de dados da camada no território brasileiro.

Segundo Fishman (1985), embora o ozônio seja conhecido por ser fotoquimicamente ativo na estratosfera, os primeiros estudos que investigaram sua distribuição e concentração na troposfera, pressupunham que o gás tinha uma forma quimicamente inerte nesta região. Deste modo, os primeiros estudos troposféricos deduziam que a magnitude da troca de ozônio entre a estratosfera e a troposfera equiparava-se com a quantidade do mesmo, destruído ao atingir a superfície terrestre. Este ponto de vista não havia sido mudado até o início da década de 1970, quando sugeriu-se que os processos fotoquímicos deveriam representar um papel importante no ciclo do ozônio troposférico.

Naquele tempo, havia conflitos entre os pesquisadores que apoiavam o ponto de vista clássico onde acreditava-se que o ozônio troposférico era totalmente inerte, e aqueles que afirmavam que os processos fotoquímicos dominavam a distribuição troposférica. Conforme o aumento das medições atmosféricas de diversos gases e melhores informações da cinética química tornaram-se disponíveis, através de modelos mais realísticos da troposfera em suas reações fotoquímicas e de transporte, admitiu-se que tanto o transporte como os processos químicos eram importantes na determinação da concentração do ozônio troposférico e na percepção de sua distribuição (FISHMAN, 1985).

O final da década de 70 e início da década de 80 foram caracterizados pelos estudos realizados por físicos, químicos, geofísicos dentre outros pesquisadores analisando o real potencial da redução da camada de ozônio.

No Simpósio da *International Ozone Commission (IOC)* realizado em *Halkidiki no Havai*, foram apresentadas observações obtidas em *Syoma* (69°S, 40°E), estação de observação japonesa na Antártida, mostrando uma redução considerável (aproximadamente 200 UD) durante vários dias no período da primavera de 1982 (BOJKOV, 1995).

## MEADOS DA DÉCADA DE 1980: SURGIMENTO DO BURACO DA CAMADA DE OZÔNIO SOBRE A ANTÁRTIDA

Farman (1985), químico britânico, juntamente com outros pesquisadores, após uma análise minuciosa dos dados de ozônio obtidos na estação de investigação britânica de *Halley*, prova uma redução expressiva na camada de ozônio na Antártida, confirmando os dados obtidos na estação japonesa.

Pearce (1989), revela que Farman (1985) sabia da existência de uma redução na espessura da camada de ozônio, muito antes da divulgação de seu trabalho sobre este fenômeno em 1985. Farman trabalhava em *Halley*, realizando leituras regulares desta camada desde o *IGY*. Apesar das variações na concentração de ozônio encontradas por Dobson (1968a), os valores habituais mantinham-se entre 300 a 500 UD. No entanto, os dados comprovaram que a espessura da camada reduziu quase pela metade na primavera no período entre 1975 a 1984,.

O monitoramento desta faixa durante esse período era realizado pelo satélite *Nimbus7* através do instrumento *TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer)*. Esse instrumento não previa reduções tão expressivas e todos os modelos computadorizados haviam-se baseado em reações químicas entre gases, e não cogitavam a presença de cristais de gelo, embora Molina e Rowland (1974) já tivessem alertado que seus cálculos baseavam-se somente em reações gasosas e nada era conhecido sobre possíveis reações dos átomos de cloro com partículas sólidas da estratosfera. Neste período, descobriu-se que os cristais de gelo existentes nas nuvens estratosféricas exerciam influência nas reações químicas, pois os compostos químicos sintetizados (CFCs – clorofluorcarbonetos) penetravam nas superfícies dos cristais de gelo existentes nestas nuvens, libertando átomos de cloro e destruindo o ozônio. Os cientistas concluíram então, que vários fatores poderiam agir para produzir o buraco na camada de ozônio (PEARCE, 1989).

A teoria dos clorofluorcarbonetos é a mais aceita mundialmente para a explicação da redução da camada de ozônio na Antártida, já que os CFCs reagem com o ozônio na estratosfera (SOLOMON, 1988.; ANDERSON, 1991; WMO, 1994; CASSICIA S., 1995).

Entretanto, os estudos sobre o ozônio tiveram diversos enfoques, na tentativa de explicar a gênese da diminuição desta camada sobre a Antártida, tanto com base nos processos químicos das reações destruidoras do ozônio, como nos processos físicos e dinâmicos deste fenômeno.

A teoria do ciclo solar tem como hipótese que em uma fase ativa do ciclo solar ( $\pm 11$  anos), seria provável ocorrer um aumento dos componentes de nitrogênio reativo ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ), que poderiam destruir fotoquimicamente o ozônio, quando a luz solar chegasse ao pólo na primavera. Esta teoria foi abandonada, pois observações confirmaram que a concentração de óxidos de nitrogênio não são suficientes para causar uma diminuição considerável do ozônio a cada primavera (SOLOMON, 1990; CASSICIA S., 1996).

Outra teoria é a do vulcanismo que avalia que em uma poderosa erupção vulcânica podem ser injetadas enormes quantidades de gases e partículas sólidas na estratosfera reagindo com o ozônio e destruindo-o (MINNIS et al., 1993). Para Molion (1996), não existe ainda uma

evidência que esta diminuição da camada de ozônio esteja relacionada somente com a atividade vulcânica, principalmente quando séries mais longas de dados sobre a concentração de ozônio são usadas. Acredita-se haver uma variação natural da concentração deste gás que depende de diversos fatores, dentre eles da atividade solar e a quantidade de compostos químicos lançados diretamente na estratosfera pelos vulcões. No período de 1935-1955, a atividade solar era crescente e a atividade vulcânica muito baixa, propiciando um aumento da radiação ultravioleta e da concentração de ozônio. Somente no final da década de 50, com a realização do *IGY*, o monitoramento da camada de ozônio foi mais incentivado e os pesquisadores concluíram que a diminuição da concentração na estratosfera, pode estar ligada a atividade solar reduzida e ao aumento da vulcânica.

Kyle, apud Molion (1994), Kyle afirma que na Antártida os vulcões contribuem para a destruição da camada de ozônio, já que neste continente há 12 vulcões ativos, sendo um deles, o Monte Erebus (78°S, 170°E), difusivo-explosivo, com cerca de 4 km de altura que ejeta uma média de 1230 toneladas de cloro e 480 de flúor por dia, em cada erupção, diretamente na estratosfera, pois a base desta camada no pólo está a aproximadamente 5 km de altura. Portanto, somente o Monte Erebus lança por ano na atmosfera antártica cerca de 450 mil toneladas de cloro, quantidade 60 vezes maior que a liberada pelo uso de CFCs.

Loon (1995) afirmou que a circulação na troposfera do Hemisfério Sul, no período de 1970 a 1980, sofreu alterações. Os ventos semi-anuais debilitaram ou desapareceram nas médias latitudes, os componentes zonais e meridionais aumentaram no vórtice polar permanecendo intenso na primavera. Estas mudanças aconteceram nos mesmos anos em que o ozônio estratosférico antártico começou a sofrer reduções na primavera.

No ano de 1985, medidas governamentais são tomadas com o surgimento da Convenção de Viena para a Proteção da Camada de Ozônio e, em 1987, é concluído o Protocolo de Montreal com o patrocínio do *United Nations Environment Program (UNEP)* (BOJKOV, 1995).

Neste mesmo ano, Kirchhoff (1996) criou o Laboratório de Ozônio do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). O qual é um importante centro de pesquisas relacionadas ao ozônio estratosférico (camada de ozônio) e radiação ultravioleta, como também dos estudos de ozônio troposférico e outros gases minoritários gerados em queimadas de biomassa. Possui uma rede de observatórios com medições contínuas daquela camada e de radiação ultravioleta no Brasil, além de instalar um observatório em La Paz (Bolívia), para obter dados de altitude na Cordilheira dos Andes, e em Punta Arenas (Chile), para observações do Buraco da Camada de Ozônio (Laboratório de Ozônio, 2000).

Solomon et al. (1986) analisaram dados obtidos na Antártida através de instrumentos instalados em balões, e concluíram que as alterações da concentração do ozônio eram limitadas à região de aproximadamente 10 a 20 km de altitude, durante o período de agosto a outubro.

Cariolle (1986) utilizou modelos de circulação geral para simular a distribuição e a variabilidade do ozônio, considerando as interações dos processos físicos e dinâmicos na troposfera e a do ozônio na baixa estratosfera.

Wakamtsu et al. (1989) analisaram o comportamento do ozônio estratosférico durante o período de 10 a 19 de maio de 1986, através de perfis verticais, fornecidos pelo espectrofotômetro

e sondas; juntamente com os dados de isóbaras para o Distrito de Kyushu (35°N, 130°E) no Japão e confirmaram o transporte do ozônio da baixa estratosfera para a troposfera superior realizado por uma corrente de jato.

Até então, a diminuição da concentração do ozônio estratosférico na Antártida tinha demonstrado um valor expressivo, porém não se cogitava possíveis interferências deste fenômeno em latitudes mais baixas.

Atkinson et al. (1989), analisando os dados do *Antartic Airbone Expedition*, realizada em 1987, estabeleceram as reações fotoquímicas como fator da redução do ozônio estratosférico antártico. Os valores de ozônio revelaram um declínio nas médias latitudes sobre a Austrália. Os estudos de modelos sugeriram um “efeito de diluição” no transporte da baixa concentração proveniente do Buraco da camada de ozônio na Antártida, após uma ruptura no vórtice polar na primavera.

Solomon (1988) analisou as observações da coluna de ozônio e os perfis verticais realizados na Antártida, descreveu os modelos teóricos para a gênese do buraco da camada de ozônio antártico e relatou os processos químicos e dinâmicos que poderiam interferir na concentração de ozônio estratosférico antártico.

### **DÉCADA DE 1990, 2000 e 2001: PREOCUPAÇÃO COM A EXPANSÃO DO BURACO DA CAMADA DE OZÔNIO E AS POSSÍVEIS INTERFERÊNCIAS NAS MÉDIAS LATITUDES**

Cariolle (1990) sugeriu que a importância de se avaliar a diminuição da camada de ozônio estratosférico nas médias latitudes confirmada por medições de satélites durante a década de 80, estava na influência que tal camada exerce sobre as massas de ar provenientes do pólo sul, diluindo-as.

No ano de 1991, a *NASA (National Aeronautics and Space Administration)* revelou o valor mais baixo da concentração de ozônio obtido no continente antártico pelas medições até então, 110 UD para um registro esperado de 500 UD. Neste mesmo ano, a *WMO/UNEP* divulgou que a redução do gás não estava restrita a um período do ano, mas durante o ano todo e em todas as latitudes, exceto nas regiões tropicais; e, que medidas confirmaram grande quantidade de monóxido de cloro também sobre o Ártico, alertando para um forte potencial destrutivo (BOJKOV, 1995a).

Medidas internacionais foram novamente tomadas para controlar o lançamento de compostos químicos na atmosfera, quando a Emenda de Londres (1990) e a Emenda de Copenhague (1992) foram incorporadas ao Protocolo de Montreal, prevendo o pagamento de taxas básicas dos países ao *International Ozone Trends Panel* (BOJKOV, 1995).

Scott Doiron e outros pesquisadores do *Goddard Space Flight Center (NASA/GSFC)* afirmaram que a erupção do Monte Pinatubo, em 1992, lançou diretamente na estratosfera cerca

de 45 mil toneladas de monóxido de cloro (ClO). Para Molion (1996), isso representaria seis vezes mais a quantidade de compostos químicos liberadas anualmente pela ação antropogênica.

Gleason (1993) acredita que a erupção do Monte Pinatubo tenha sido responsável por reduções da concentração de ozônio entre 9 a 14% em algumas regiões do planeta em 1992, com uma média global de 2 a 3% abaixo dos valores mínimos observados pelo satélite *Nimbus-7/TOMS* entre 1979 a 1991.

De 1992 a 1994, os instrumentos instalados na Antártida registraram valores muito baixos (cerca de 100 UD) para uma área de aproximadamente 24 milhões de km<sup>2</sup>. Neste mesmo período, houve uma menor concentração de ozônio para o período de inverno e primavera no Hemisfério Norte (BOJKOV, 1995).

Segundo Molion (1996), após o efeito da erupção do Monte Pinatubo, no início de 1994, a camada de ozônio voltou a apresentar valores de concentrações iguais às condições anteriores a erupção.

Kirchhoff et al. (1996) afirmaram que o equipamento instalado pelo INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) na Universidade Federal de Santa Maria (30°S, 54°W), captou uma grande diminuição da camada de ozônio sobre esta região na primavera de 1993. A redução da concentração ocorreu em um período que deveria possuir o valor máximo; portanto uma diminuição neste período era significativa e estava relacionada às condições meteorológicas. Essa pesquisa foi a primeira a avaliar interferências da redução na camada de ozônio antártico nas médias latitudes da América do Sul.

Em 1995, a própria *WMO* revelou que o buraco da camada de ozônio na Antártida havia atingido o tamanho recorde de 10 milhões de km<sup>2</sup>, sendo aproximadamente a área da Europa, entretanto em sua expansão máxima ele atingiu 20 milhões de km<sup>2</sup> (BOJKOV, 1995).

Os dados de ozônio estratosférico antártico apresentavam valores relativamente baixos nos meses de setembro e outubro, havendo somente o aumento da concentração deste gás em novembro. Entretanto, os números encontrados em outubro começaram a apresentar reduções além do esperado.

O buraco da camada de ozônio é um fenômeno sazonal que ocorre na Antártida no período da primavera, entretanto, inúmeras medições no planeta confirmaram uma redução expressiva independente da sazonalidade e da latitude.

Casaccia S. (2000) pesquisou a tendência do gás ozônio em Natal (5,42°S; 35,6°W) e concluiu um aumento médio de 10% por década na troposfera e na estratosfera uma diminuição de 8% por década. Realizou sondagens em Punta Arenas e na Estação Brasileira Comandante Ferraz e verificou a procedência de massas de ar com baixos valores de ozônio em Punta Arenas, utilizando as trajetórias isentrópicas do tipo "backward".

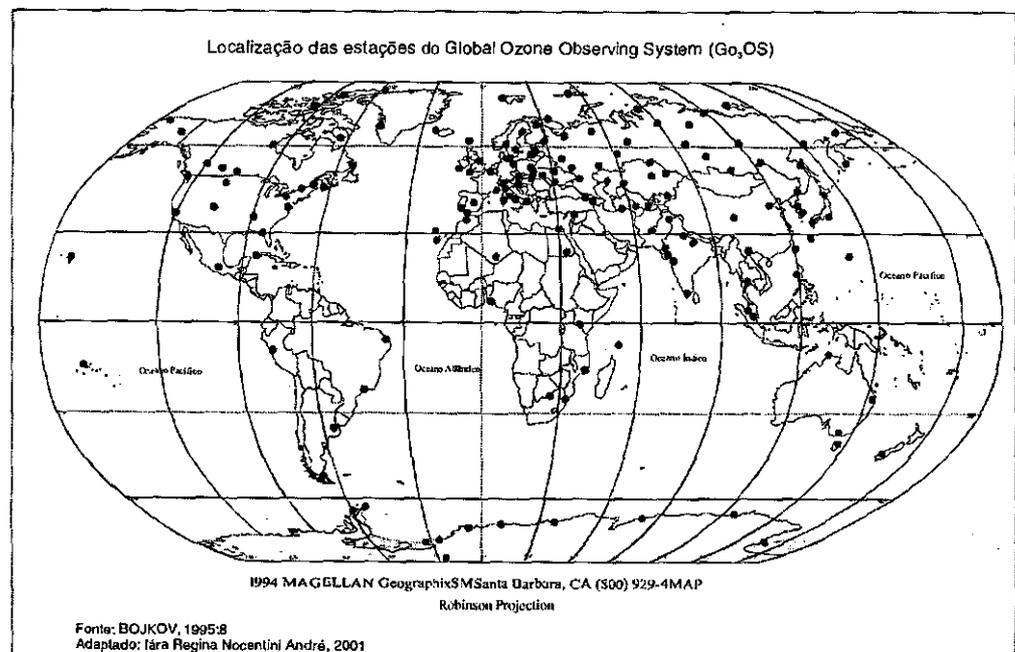
André (2001) analisou o comportamento diário do ozônio estratosférico na América do Sul e no setor Ocidental da Antártida, realizando animações de imagens registradas pelo TOMS/*Nimbus7* no período da primavera entre 1979 a 1992. Este recurso permitiu identificar as áreas geográficas onde ocorreram ligações entre o ar estratosférico antártico e o das médias latitudes, além de ter possibilitado a documentação da primeira interferência (no período de 1979 a 1992) do ar estratosférico antártico sobre a América do Sul, entre 1 a 5 de novembro de 1983.

Exemplificou, ainda, as relações da variabilidade do ozônio estratosférico e a dinâmica atmosférica, utilizando imagens meteorológicas diárias do satélite GOES e da concentração de ozônio, obtidas pelo instrumento TOMS instalado no satélite Earth Probe (EP), no período de 11 a 20 de outubro de 2000.

## AS DIFERENTES MEDIÇÕES DO OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO

Bojkov (1995) afirma que ainda hoje a maioria das estações de medições de superfície estão localizadas no Hemisfério Norte e utilizam os métodos físico-químicos para a determinação da concentração de ozônio (Figura 2). Essas estações pertencem ao Global Ozone Observing System (GO3OS), que iniciou suas atividades em 1957.

**Figura 2 - Localização das Estações de medição do Global Observing System (GO<sub>3</sub>OS)**



O monitoramento da camada de ozônio foi feito pelo instrumento TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) dos satélites *Nimbus 7* (nov/1978 a maio/1993) e *Meteor/3* (1990 a 1994), ambos com órbitas polares, como visto anteriormente (BOJKOV, 1995).

Atualmente, o satélite que faz as medições do ozônio é o *Earth Probe (EP)* e suas atividades tiveram início em julho de 1996. O instrumento *EP/TOMS* contribuirá a longo prazo, monitorando diariamente a distribuição global da camada de ozônio. O satélite *EP* é o terceiro de uma série de 5 satélites que levarão o instrumento *TOMS* para medições de ozônio. Nesta missão, a *NASA* pretende estudar a Terra como um sistema ambiental global (*NASA/GSFC, 1997*).

Dados obtidos pelo *EP/TOMS* seriam complementares aos do instrumento *TOMS* instalado no satélite *Advanced Earth Observing Satellite (ADEOS)*, que possuía uma órbita mais alta fazendo a cobertura equatorial, todavia, o instrumento *TOMS* instalado nesse satélite apresentou falhas em 1995 e 1997 (*NASA/GSFC, 1997*).

O satélite *EP/TOMS* não é adequado para medições em áreas equatoriais, o alcance do instrumento *TOMS* realiza cobertura total sobre os pólos. Sendo assim, o *TOMS* pode traçar o desenvolvimento do buraco de ozônio sobre a Antártida (*NASA/GSFC, 1997*).

É de suma importância que os métodos de medições da concentração do ozônio possam apresentar correlações. Os valores de superfície e os enviados pelos satélites provaram excelente correlação na avaliação da qualidade dos dados, assim, todas as medições do ozônio não são completamente independentes (*WMO/UNEP, 1991*).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o passar dos anos, a redução na camada de ozônio sobre a Antártica apresentou uma queda progressiva. O buraco da camada de ozônio atingiu em 1998, aproximadamente 27,2 milhões de km<sup>2</sup>, registrando valores de 90UD. No ano de 1999, esse fenômeno atuou sobre uma grande área, sendo que o valor mínimo de ozônio estratosférico registrado foi de 92UD.

Na primavera de 2000, a área sobre sua atuação foi de 28,3 milhões de km<sup>2</sup>. É considerada, até o momento, a maior redução já observada e o ritmo acelerado que se desenvolveu alarmou novamente os cientistas.

As condições meteorológicas influenciam na expansão e na duração do buraco da camada de ozônio, assim acredita-se que essa redução recorde pode ter sido causada por mudanças no padrão de circulação do vórtice polar antártico. As populações das cidades de Punta Arenas e Ushuaia, localizadas ao sul do continente americano, foram alertadas para não ficarem expostas à luz solar no período das 11:00 às 15:00 horas, pois 7 minutos de exposição direta poderia causar queimaduras solares graves.

Nestes cem anos de pesquisas, as diversas áreas da ciência comprovaram a importância da camada de ozônio para os seres vivos no planeta e apesar da redução de lançamentos de compostos químicos artificiais é incontestável a diminuição progressiva desta camada atmosférica. A necessidade de pesquisas sobre o tema é fundamental, pois o desenvolvimento de tecnologia cada vez mais sofisticada poderá auxiliar nas análises da dinâmica da redução do ozônio estratosférico, tanto nos processos físico-químicos quanto nos dinâmicos que provo-

cam tal redução, pois sabe-se que não somente os compostos químicos artificiais reagem com o ozônio, mas outros fatores naturais são relevantes para a sua variabilidade.

Talvez pesquisas paleoclimáticas fossem necessárias para a constatação se em épocas distantes no ciclo natural do nosso planeta, houve alguma alteração na concentração do ozônio estratosférico como registrada atualmente.

Poucos estudos com enfoque geográfico foram desenvolvidos neste período. As pesquisas realizadas nos paradigmas da Climatologia Geográfica seriam enriquecedoras na avaliação da variabilidade do ozônio estratosférico em diferentes latitudes, pois a representação concomitante dos elementos fundamentais do clima em diversas altitudes, em tempo cronológico diário, associados aos estados atmosféricos e aos valores de ozônio estratosférico poderiam determinar a gênese da sua variabilidade diária.

A Geografia pode e deve contribuir com as outras ciências avaliando o comportamento do ozônio estratosférico, tão importante para o bem estar dos seres vivos.

## REFERÊNCIAS

- ANDRE, I.R.N. – *Análise Geográfica da Variabilidade do Ozônio Estratosférico nas Altas e Médias Latitudes da América do Sul e no Setor Oriental da Antártida na Primavera de 1979/1992 e as Relações com a Dinâmica Atmosférica de 11 a 20 de Outubro de 2000*, 2001. Tese de Doutorado em Geografia – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro.
- ANDERSON, J.G.; TOOHEY, D.W.; BRUNE, W.H. - Free radicals Within the Antarctic Vortex: The role of CFCs in Antarctic ozone loss. *Science, England*, v. 251, p. 39-52, 1991.
- ATKINSON, R.J., et al. – Evidence of Mid-Latitude Impact of Antarctic Ozone Depletion, *Nature, USA*, vol. 340, n. 6231, p. 290-293, 1989.
- BOJKOV, R. D. - *The Changing Ozone Layer*, Geneva. WMO/PNUMA, 1995. 32p.
- CARIOLLE; D., et al. - A General Circulation Model Simulation of the Springtime Antarctic Ozone Decrease and Its Impact on Mid- Latitudes. *Journal of Geophysical Research*, v. 95D, n.2, p.1883 -1898, 1990.
- CARIOLLE; D. and DÉQUÉ, M. – Southern Hemisphere Medium-Scale Waves and Total Ozone Disturbances in a Spectral General Circulation Model. *Journal of Geophysical Research*, v. 91D, n. 10, p. 10,825-10,846, september 20, 1986.
- CASICCIA S., C.A.R., et al – *Ozone Hole Observations over Punta Arenas Chile*, São José dos Campos: INPE, UMAC, 1995. 15 p.
- CASICCIA S., C.A.R. - *Observações do Buraco de Ozônio em Punta Arenas, Chile*, 1996. Dissertação de Mestrado em Geofísica - INPE, São José dos Campos.
- CASICCIA S., C.A.R. - *Comparação da distribuição vertical do ozônio em altas e baixas latitudes*. 2000. Tese de Doutorado em Geofísica - INPE, São José dos Campos.

- CRAIG, R.A. - The Observations and Photochemistry of Atmospheric Ozone and Their Meteorological Significance. **Meteorological Monographs**, American Meteorological Society, v. 1, n. 2, set., 1950, 50p.
- DOBSON, G.M.B. - Forty Years' Research on Atmospheric Ozone, **Applied Optics**, v. 7, n. 3, p. 387-403, march, 1968a
- DOBSON, G.M.B. - Ozone in the Atmosphere, In: DOBSON, G.M.B. **Exploring the Atmosphere**. Oxford: University Press, 1968b. p. 111-136.
- FARMAN, J.C.; GARDINER, B.G.; SHANKLIN, J.D. - Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction - **Nature**, England, v. 315, p. 207-10, 1985.
- FISHMAN, J. - Ozone in the Troposphere In **Ozone in the Free Atmosphere**, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1985. p. 161-193.
- GLEASON, J.F., et al. - Record low global ozone in 1992. **Science**, USA, v. 260, p.523-526, 1993.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. - Evidence for an Ozone Hole Perturbation at 30° South. **Atmospheric Environment**, Pittsburg. v. 30, n. 9, p. 1481-1488, 1996.
- KYLE, P.R., MEEKER, K. E FINNEGAN, D. - Emission rates of sulfur dioxide, trace gases and metals from Mt. Erebus Antarctica. **Geophysical Research Letter**, v. 17, p.2125-2128, 1990.
- LABORATÓRIO de Ozônio, INPE. Disponível em: < <http://www.ozonio.crn.inpe.br>>, Acesso em: 26 mar. 2000.
- LOON, H.V.; TOURPALI, K. - Antarctic Ozone and Trends in the Troposphere of Southern Hemisphere. **Publication en Castellano Especializada em Temas Meteorológicos**, v. 20, n. 1/2, p.101-108, 1995.
- McPETERS, R. - NASA/TOMS. Disponível em: <<http://jwocky.gsfc.nasa.gov>>, 15 abril, 1998.
- MOLINA, M.J.; ROWLAND, F. S. - Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atomic - Catalysed Destruction of Ozone. **Nature**, England, v. 249, p. 810-812, jun, 1974.
- MOLION, L.C.B. - Efeitos de Vulcões no Clima. **Caderno de Geociências**, Rio de Janeiro, n. 12, p.13-23, out/dez, 1994.
- \_\_\_\_\_, - Os Vulcões Afetam o Clima do Planeta. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 120, p.24-33, 1996.
- MONTEIRO, C.A. de F, - **Geossistemas: A estória de uma procura**, São Paulo: Contexto, 2000, p. 127.
- NASA/GSFC. Disponível em: <<http://jwocky.gsfc.nasa.gov>> Acesso em: 14 ago, 1997.
- NASA/McPeters, Disponível em: <<http://jwocky.gsfc.nasa.gov>> Acesso em: 7 mar, 1998.
- PEARCE, F. - **O Efeito de Estufa**, Lisboa: Edições 70, 1989, 283 p.
- PETTERSSSEN, S. - **Introducción a la Meteorología**. Madrid: Espasa-Calpe, 1976.
- SOLOMON, S. - On the depletion of Antarctic ozone. **Nature**, England, v. 321, 755-758, 1986.

---

\_\_\_\_\_, The Mystery of the Antarctic Ozone "Hole". **Reviews of Geophysics**, v. 26, n. 1, p. 131-148, 1988.

\_\_\_\_\_, - Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion. **Nature, England**, v.347, p. 347-354, 1990.

WAKAMATZU, S. et al. - Observational Study of Stratospheric Ozone Intrusions into the Lower Troposphere, **Atmospheric Environment**, Pittsburg, v. 23, n. 8, p. 1815-1826, 1989.

WMO/UNEP - Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991, Genebra, 1992. 470p.

WMO Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994. Genebra, 1994. 550p.

Recebido em outubro de 2001.

Aceito em novembro de 2001.