



Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas
DCA/IAG/USP

AGM5823 – Tópicos em Química atmosférica

Ozônio estratosférico

Buraco de ozônio (< 220 DU) - Parte 3

Profa. Adalgiza Fornaro

São Paulo, outubro de 2023

Breve história do OZÔNIO estratosférico

1881 Hartley identifica o ozônio como a principal razão do corte do espectro solar em 300 nm.

1921 Fabry e Buisson obtém primeira medida confiável da coluna de ozônio

1918 Strutt calcula a “coluna” troposférica em “40 ppb ou menos”.

1926 Dobson e Harrison mediram a distribuição latitudinal do ozônio total.

1930 Teoria de Chapman; Schumacher mediu coeficientes de velocidade.

1931-34 Götz identificou camada de ozônio com máximo localizado em ~22 km.

1960 McGrath e Norris descobriram a produção de OH· e propuseram o ciclo catalítico de “consumo natural” do ozônio.

1971 Crutzen e Johnston descobriram o ciclo do HOx e NOx.

1974 Molina e Rowland reconheceram o impacto dos clorofluorcarbonos (CFC) produzidos pelo homem.

1985 Farman et al (Nature 1985) - buraco de ozônio na Antártica, observado todos os anos em setembro e outubro desde os anos 80 até 2020.

1987 Protocolo de Montreal.

1995 Frank Rowland, Mario Molina e Paul Crutzen – Nobel de Química

2011 Ocorrência do buraco de ozônio no Ártico (março)

2019 Menor buraco (ou “não buraco”) de ozônio observado na Antártica!!!!!!

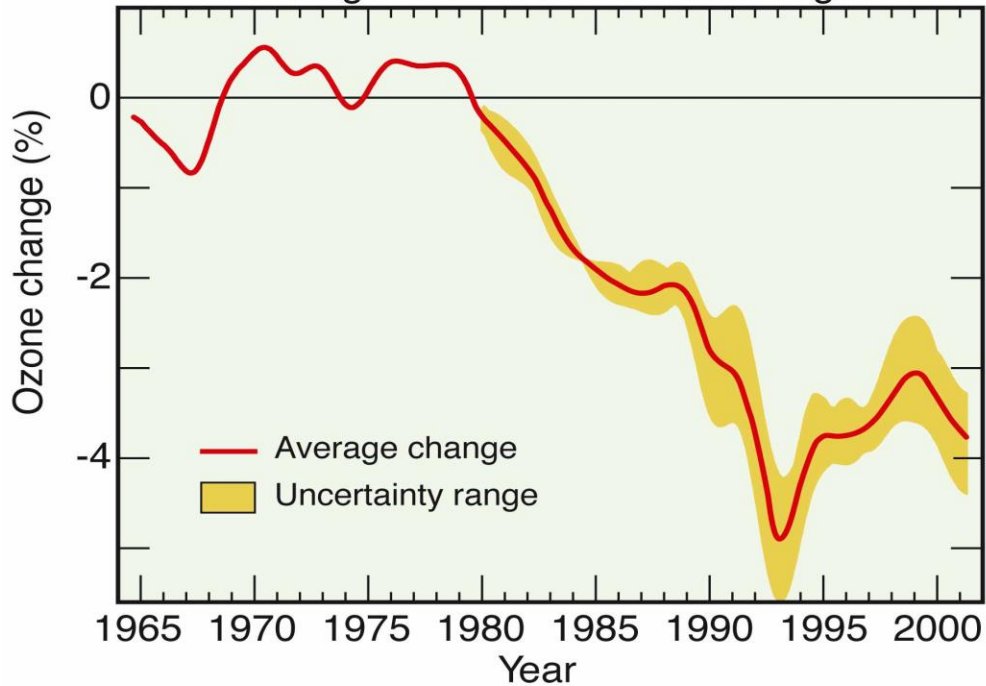
2020 Segunda ocorrência e maior buraco de ozônio no Ártico (março)

2020 Um dos maiores buracos de ozônio na Antártica!!!!!!

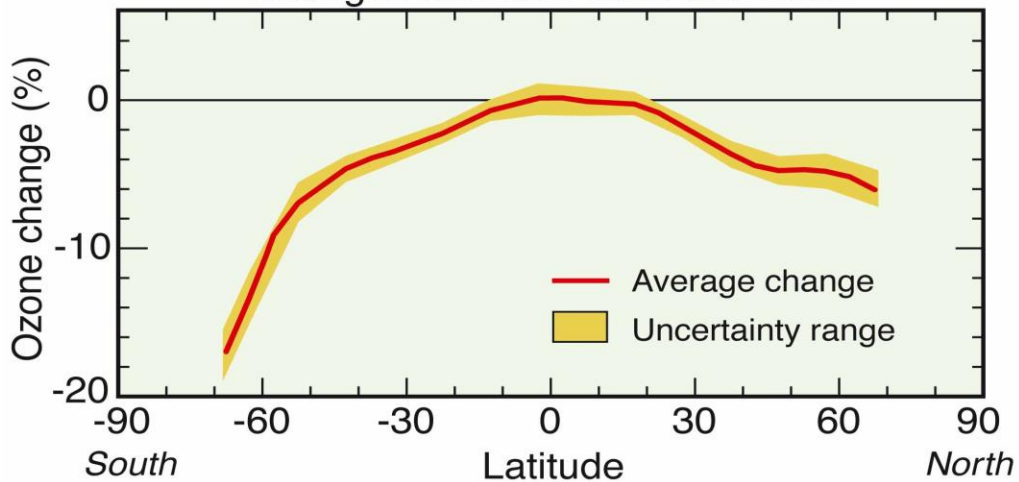
O futuro em cenário de mudanças climáticas globais????

Global Total Ozone Change

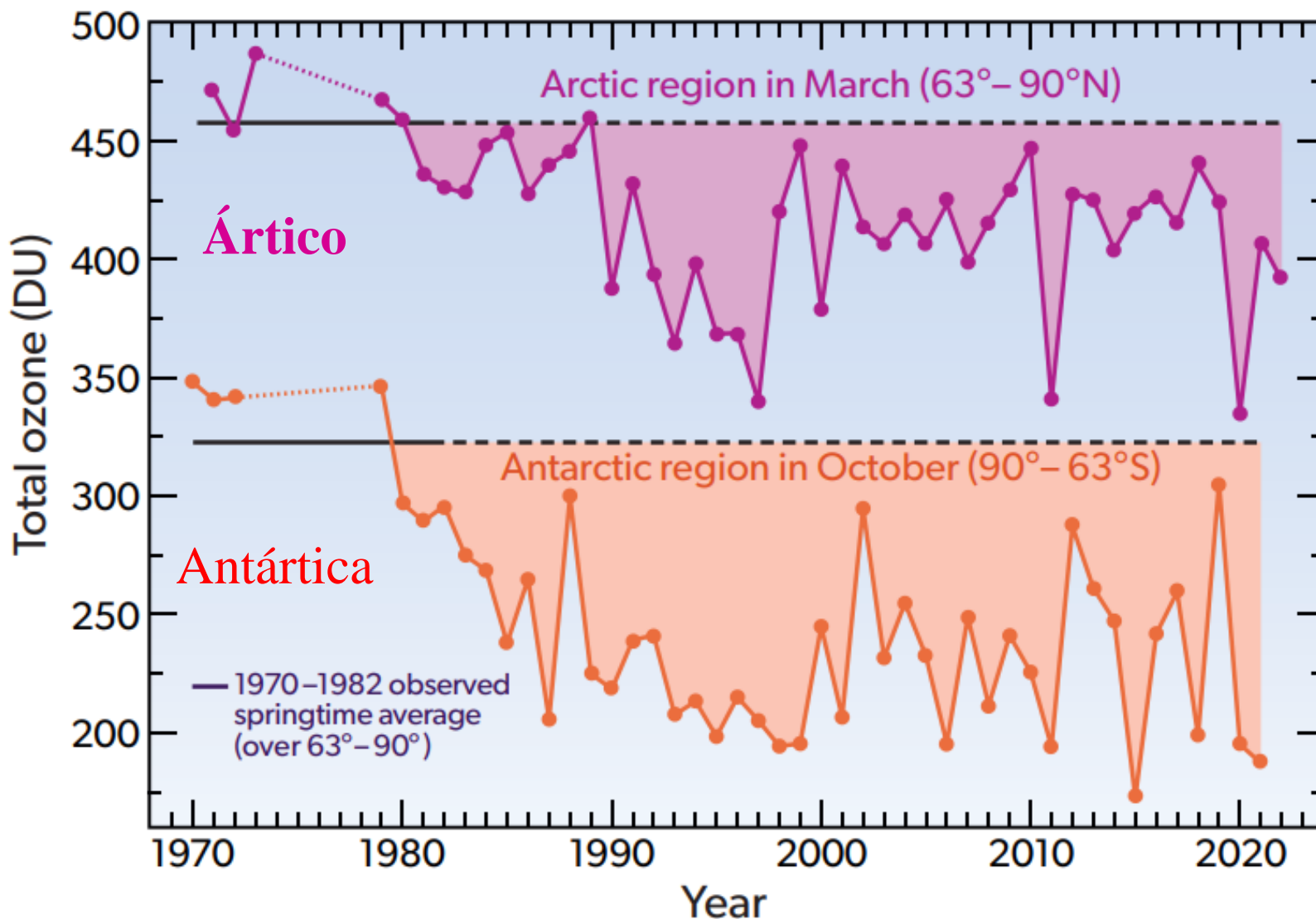
Changes from 1964-1980 average



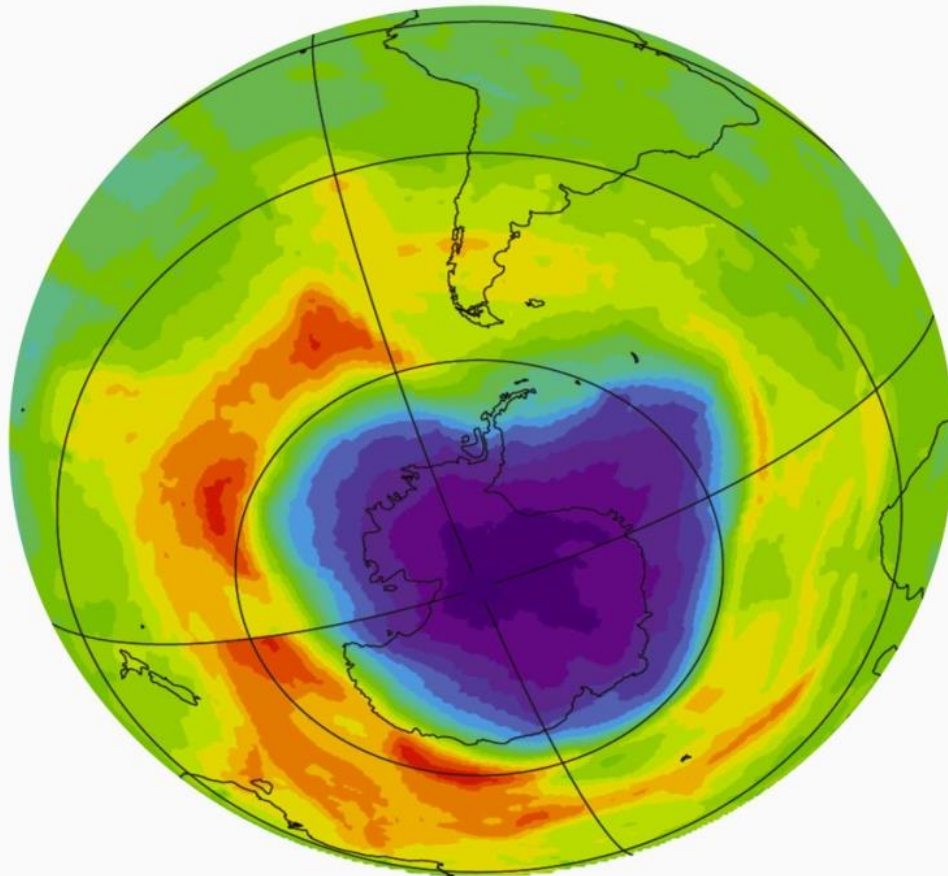
Changes between 1980 and 2000



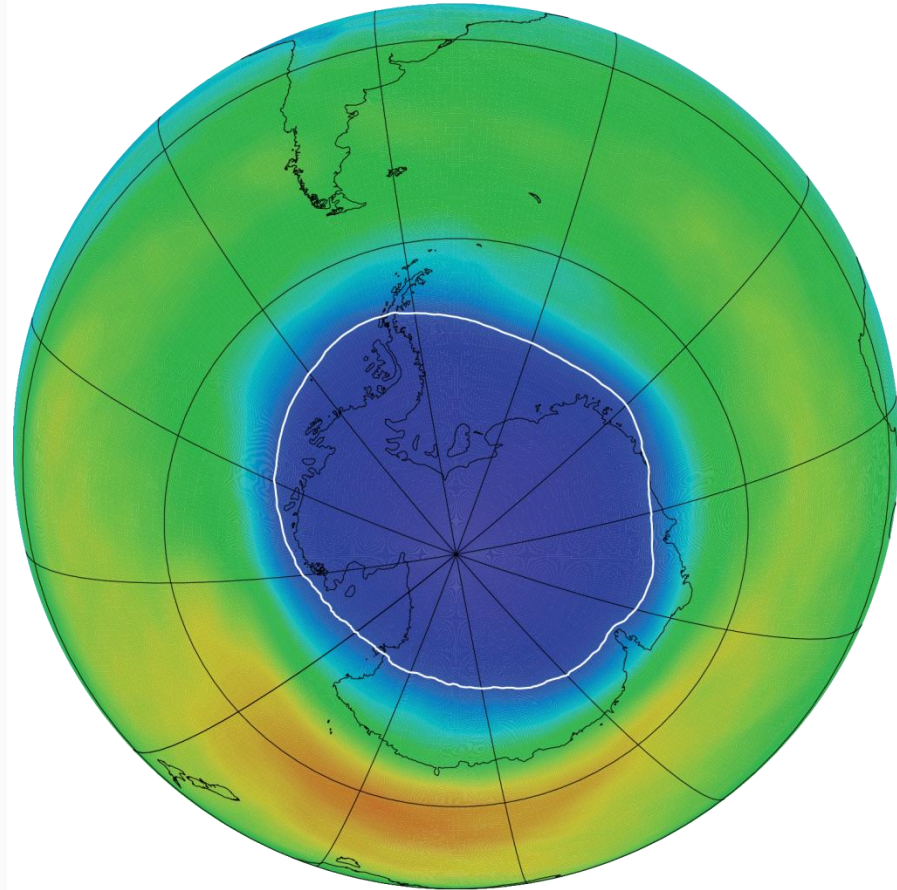
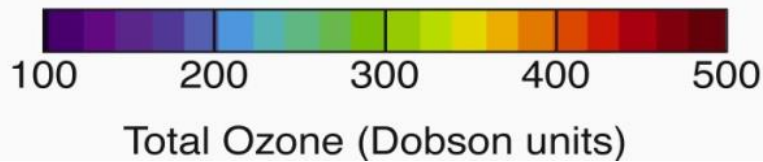
Ozônio total nas regiões polares na primavera



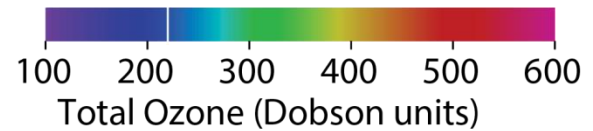
Buraco de ozônio (< 220 DU) - Antártica



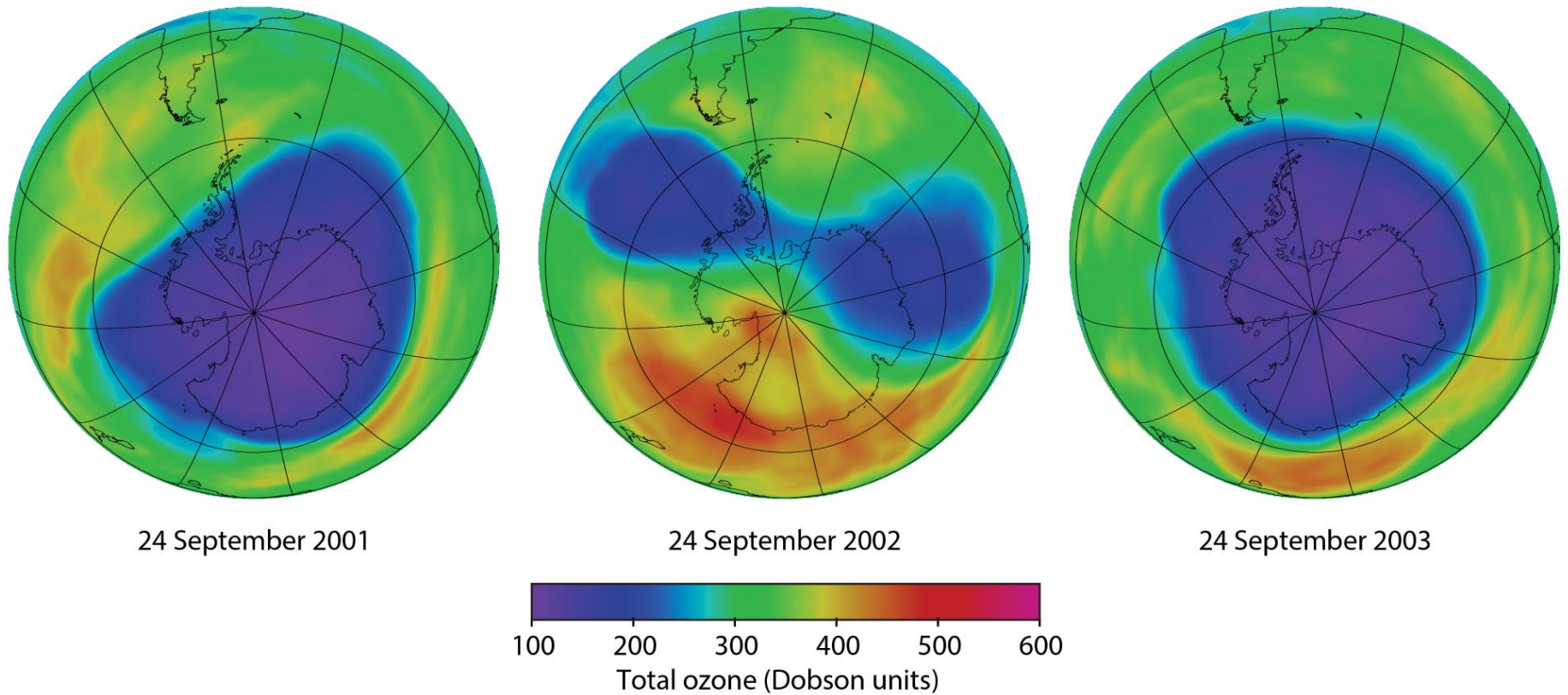
4 October 2001



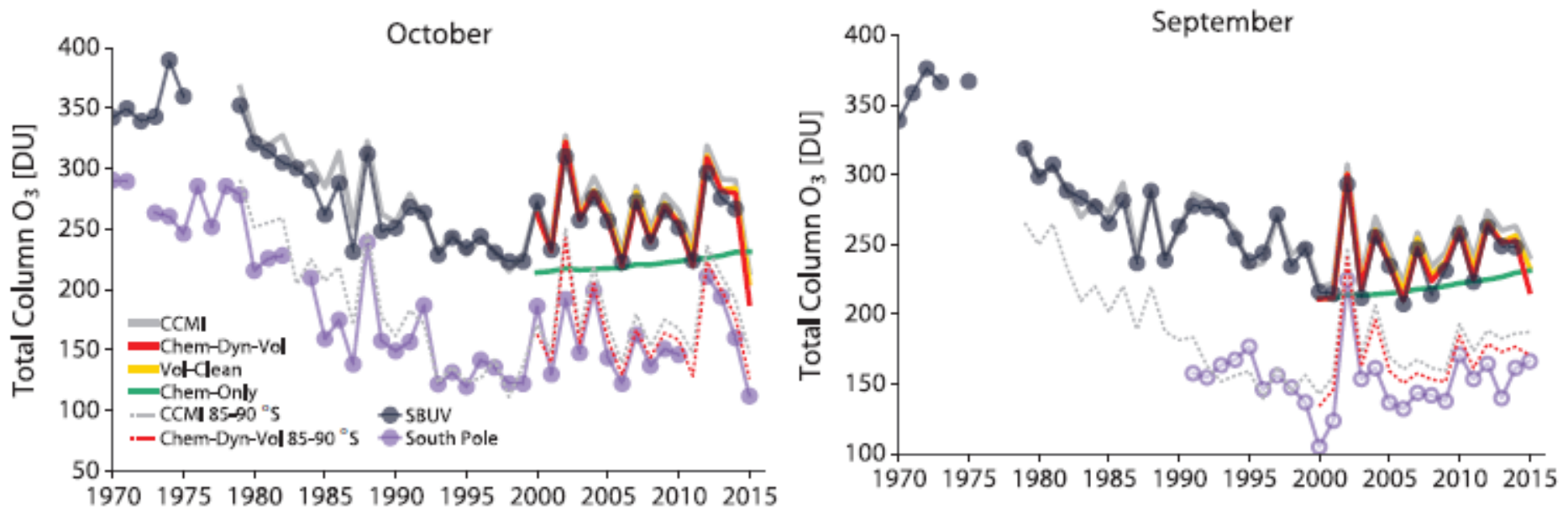
21–30 September 2017



Linha branca marca toda a região com coluna total de $O_3 < 220$ DU

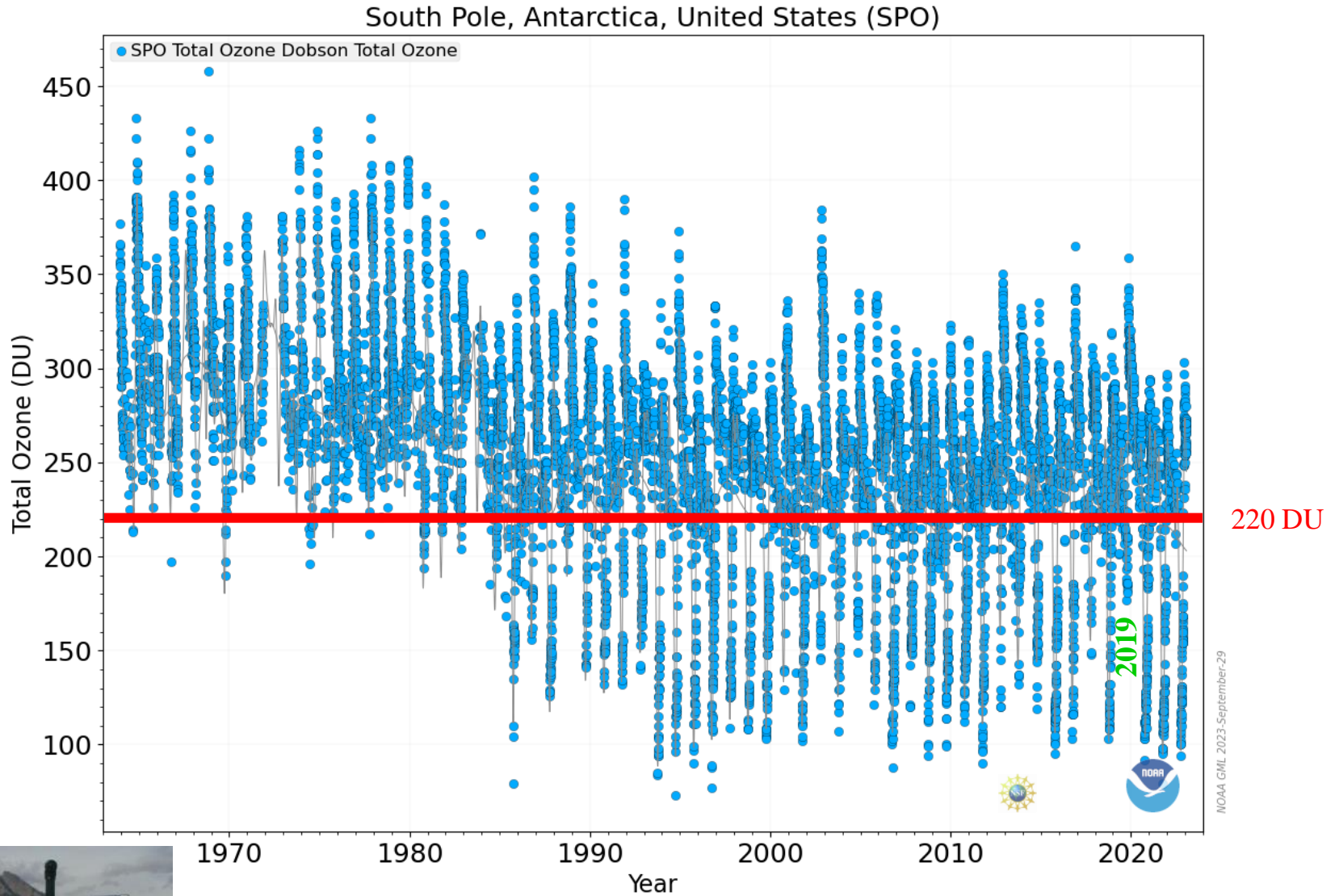


Buraco de ozônio incomum em 2002: imagens em 24 de setembro nos anos de 2001, 2002 e 2003. As camadas de ozônio em 2001 e 2003 são consideradas típicas das observadas desde o início dos anos 90. Esse evento incomum é atribuível ao aquecimento precoce da estratosfera polar causado por distúrbios meteorológicos que se originaram na troposfera em latitudes médias. Temperaturas mais altas reduziram a taxa de depleção de ozônio em 2002. Como consequência, a depleção total de ozônio foi extraordinariamente baixa naquele ano em comparação com 2001 e 2003 e todos os outros anos desde o início dos anos 90.



Média mensal da coluna de ozônio total da Antártica para outubro e setembro, a partir de observações da estação SBUV e Pólo Sul e uma série de cálculos de modelo. Os dados totais de ozônio medidos no Pólo Sul geográfico são de observações por instrumentos Dobson (círculos preenchidos) e sondas de balão (círculos abertos), quando não há luz solar suficiente para medidas por Dobson.

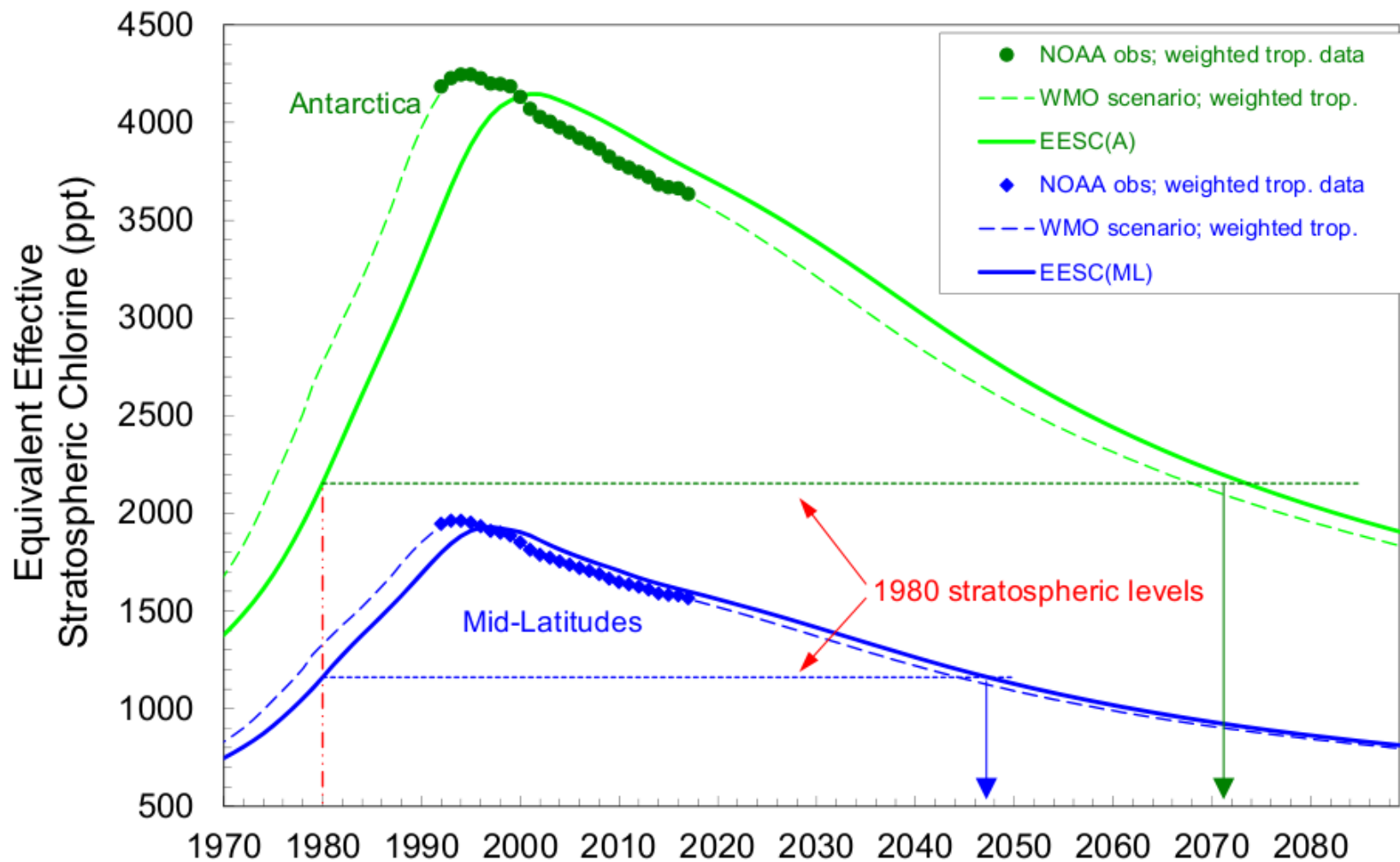
Coluna total de ozônio na Antártica, 1963-2023 (Pólo Sul, Antartica)



Dobson Ozone Spectrophotometer (Lat : Lon -84,33698 : -27,77344)

<https://gml.noaa.gov/dv/iadv/graph.php?code=spo&program=ozwv&type=ts>

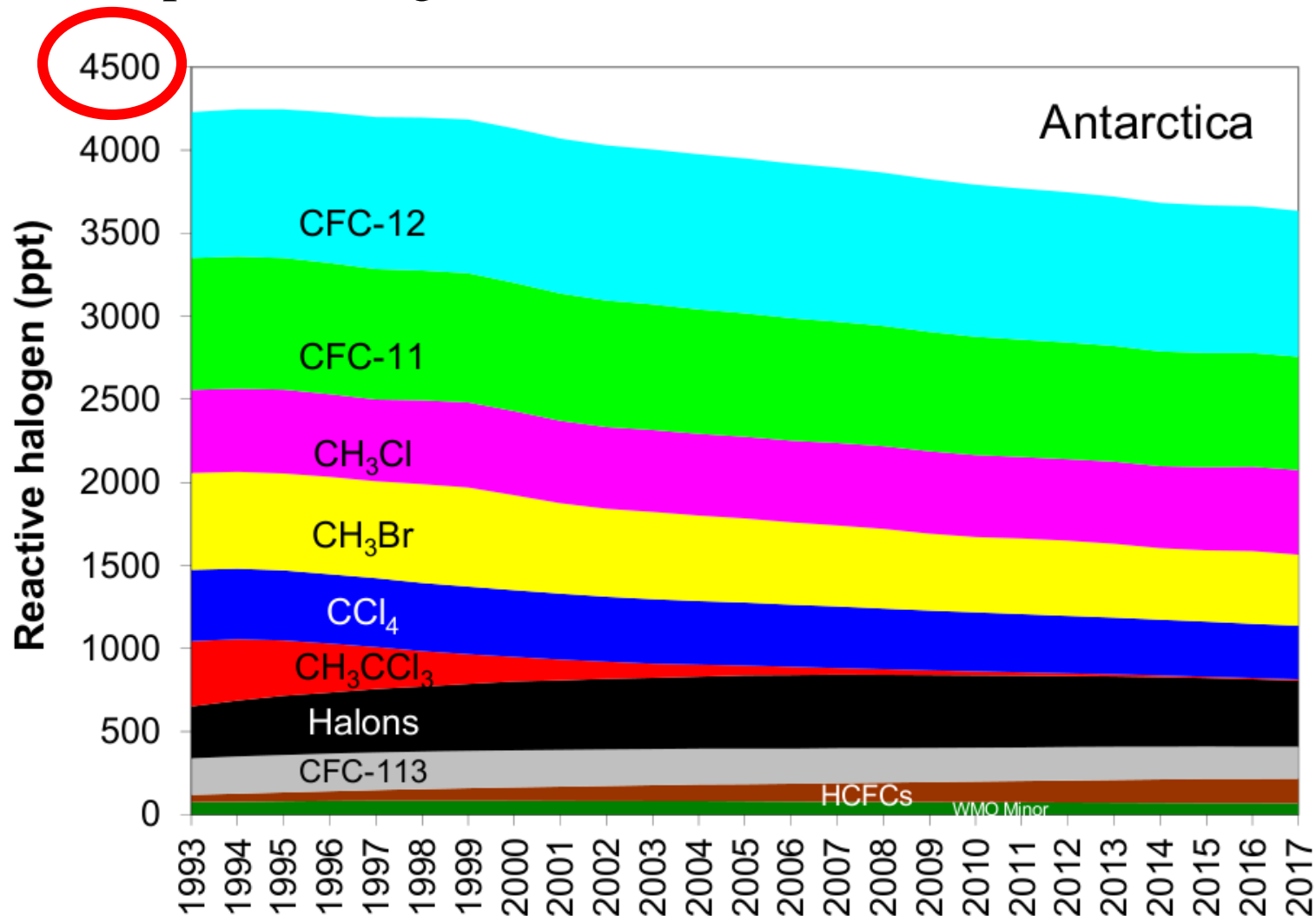
Variações das concentrações de **halogênios reativos** na atmosfera no passado, futuro e projeções. Concentrações passadas são derivadas de medições NOAA de produtos químicos contendo cloro e bromo; “Cenários da OMM” são da WMO / UNEP 2014 Ozone Assessment. As setas apontando para baixo representam as datas estimadas que as concentrações de halogênio estratosférico retornarão aos níveis de referência presentes em 1980.



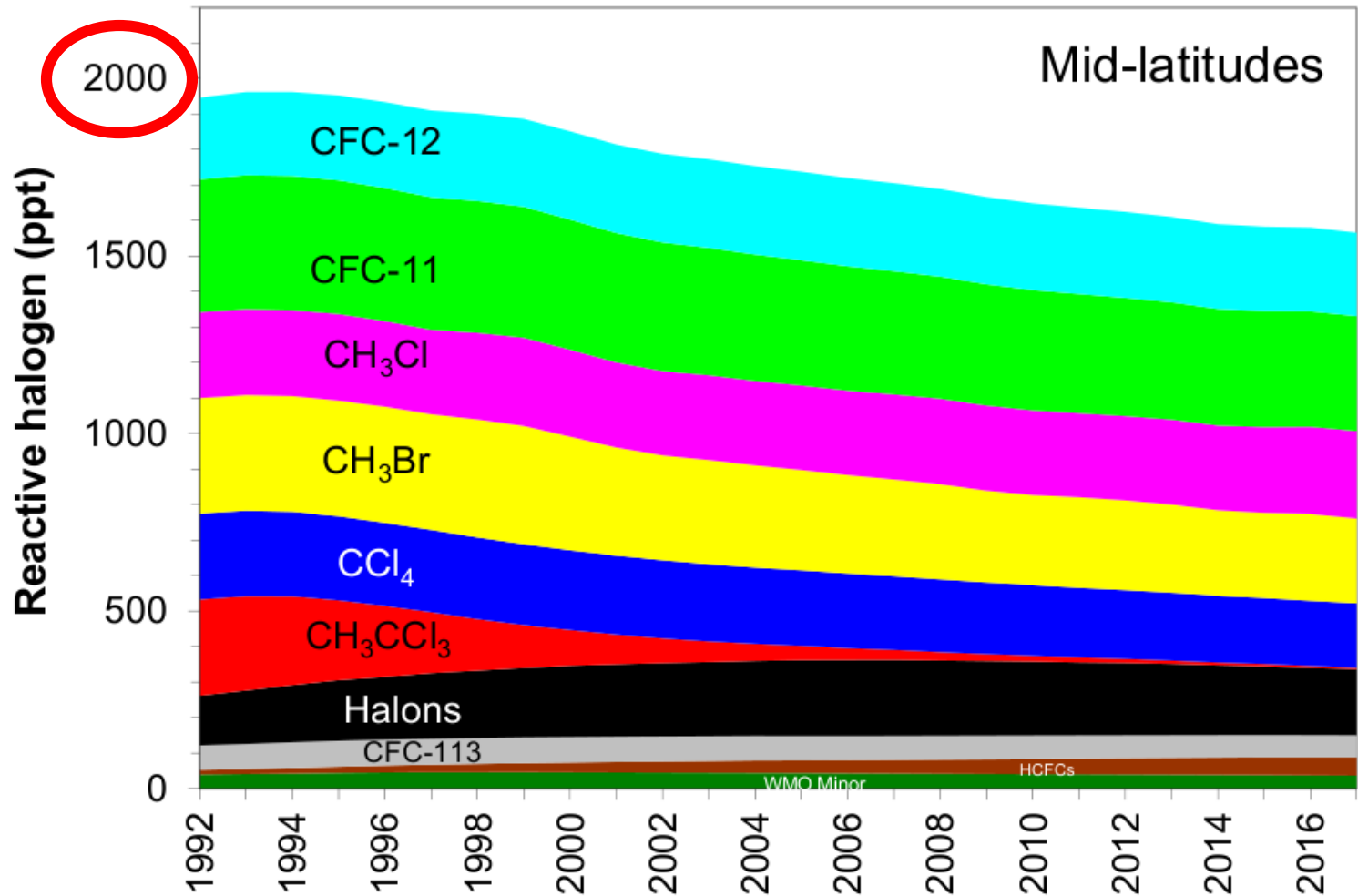
Year

<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/odgi/>

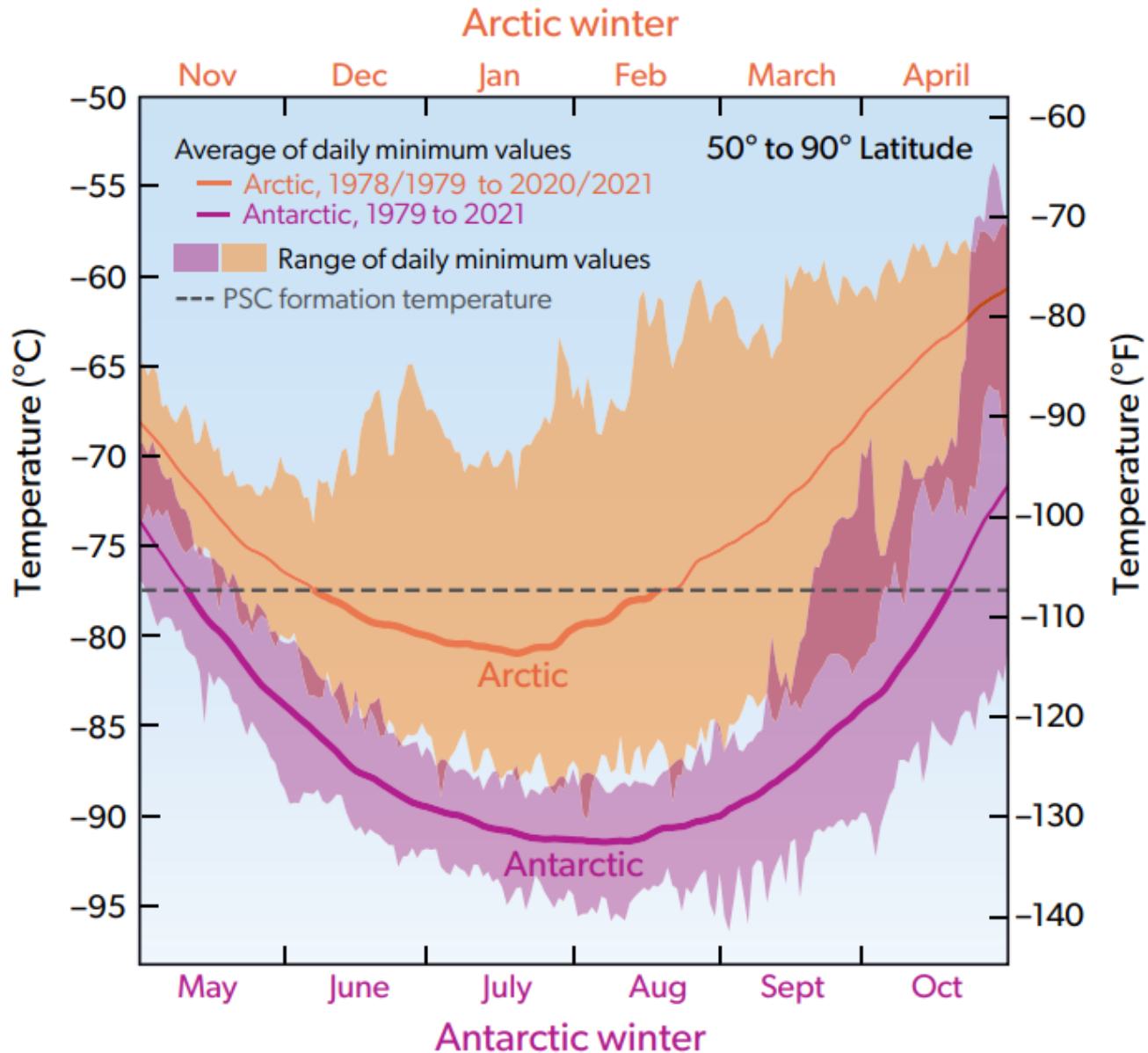
A contribuição de gases de longa vida contendo cloro e bromo para o halogênio reativo na estratosfera Antártica.



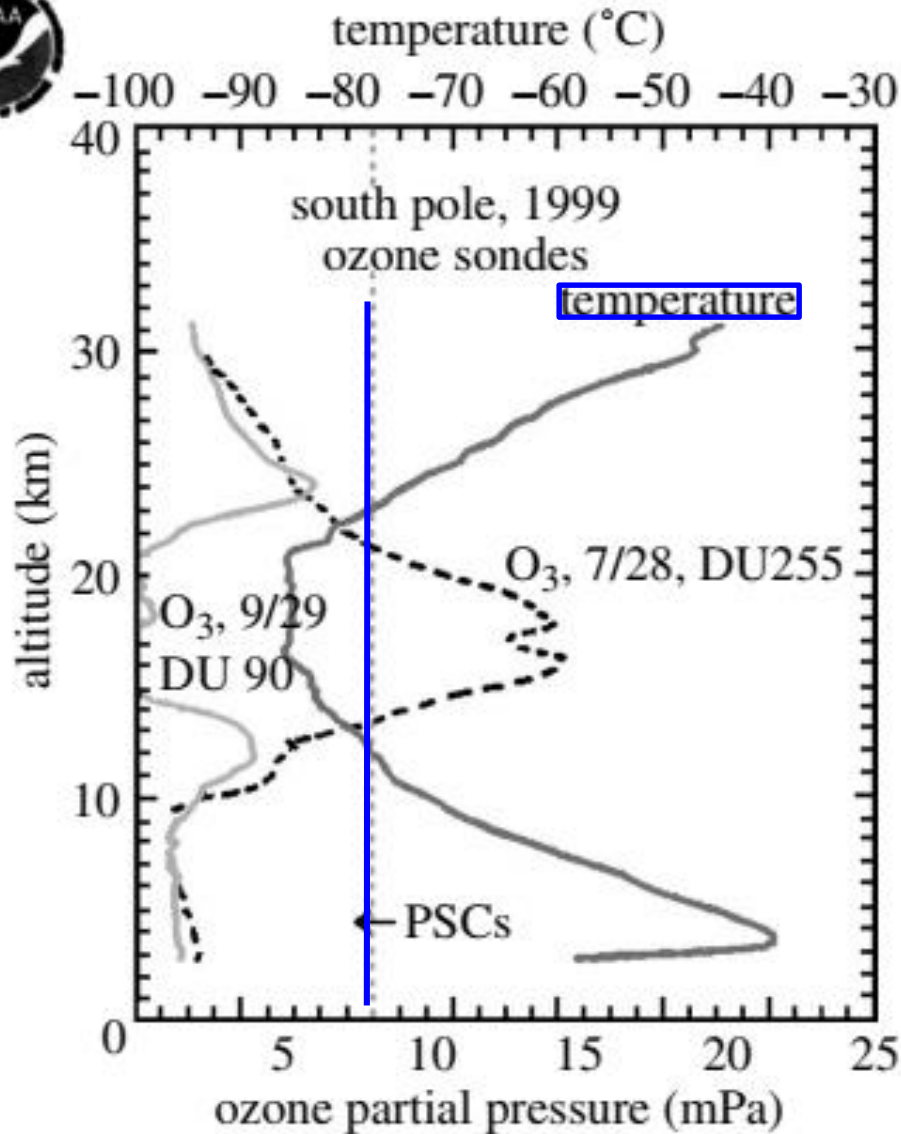
A contribuição de gases de longa vida contendo cloro e bromo para o halogênio reativo na estratosfera de latitudes médias.



Temperaturas do ar mínimas na estratosfera polar



Perfil vertical de O₃ e temperatura no Polo Sul, 1999 (PSC, polar stratospheric cloud)



Rowland, F.S., Review - Stratospheric ozone depletion, Phil. Trans. R. Soc. B, 361, 769–790, 2006

Reações nas PSC

Tipo I - Nuvens Estratosféricas Polares (PSCs)

ácido nítrico e água

temperatura de formação < 195 K

diâmetro $\approx 0.01 - 3$ μm

concentração em número ≈ 1 partículas cm^{-3}

Tipo II - PSC

gelo e água

temperatura de formação < 187 K

diâmetro $\approx 1 - 100$ μm

concentração em número ≈ 0.1 partículas cm^{-3}

Probabilidades das reações nas PSCs tipo I e II

<u>Reação</u>	Probabilidade de Reação	
	<u>Tipo I PSC</u>	<u>Tipo II PSC</u>
$\text{ClONO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{a})$	0,001	0,3
$\text{ClONO}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{a})$	0,1	0,3
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{a})$	0,0003	0,01
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{HCl}(\text{a})$	0,003	0,03
$\text{HOCl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{a})$	0,1	0,3

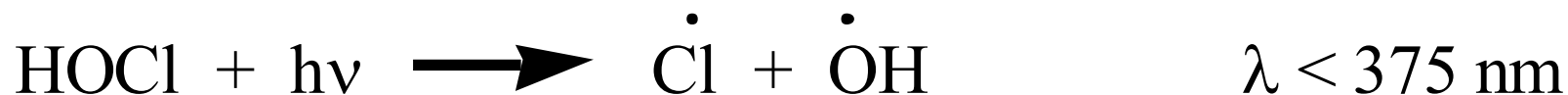
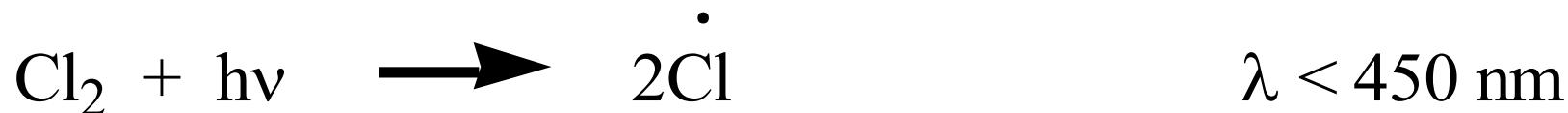
Reações nas PSCs

Reações nas superfícies das PSCs

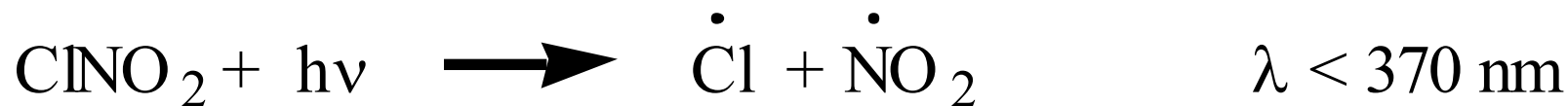


Destruição do ozônio polar

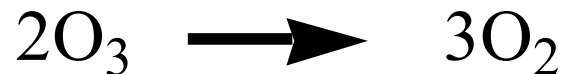
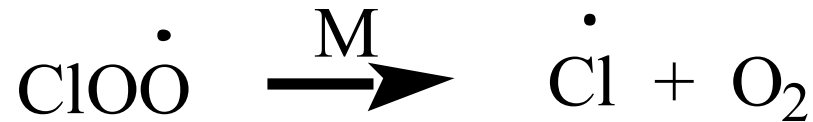
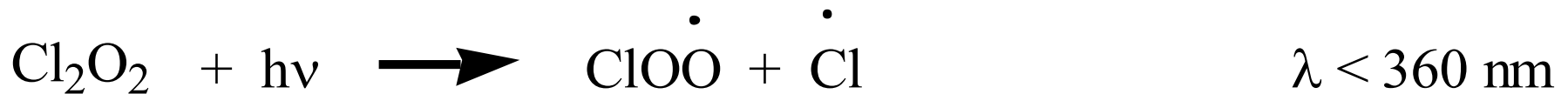
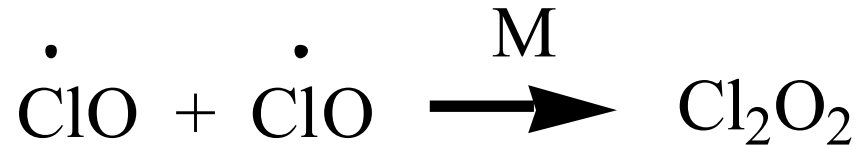
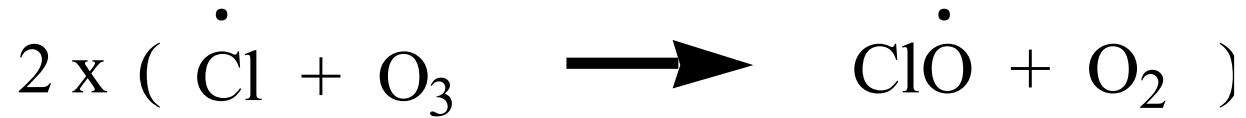
Fotólise do Cl_2 e HOCl no início da primavera



Fotólise do nitrito de cloro no início da primavera

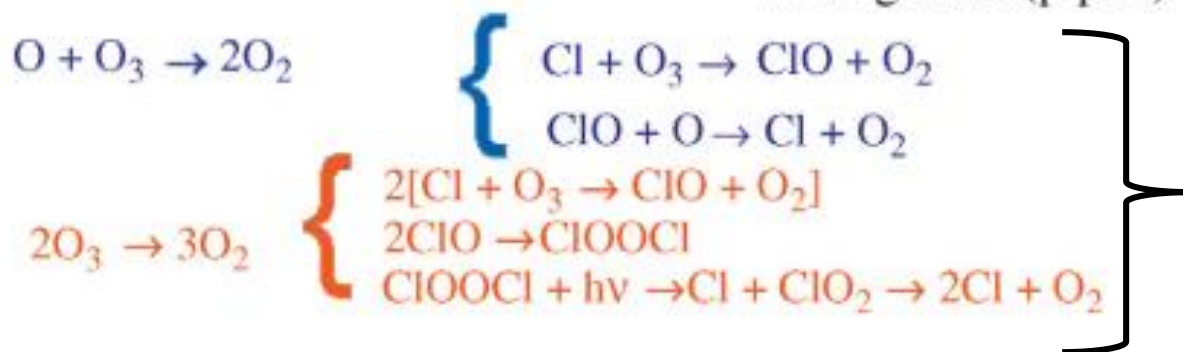
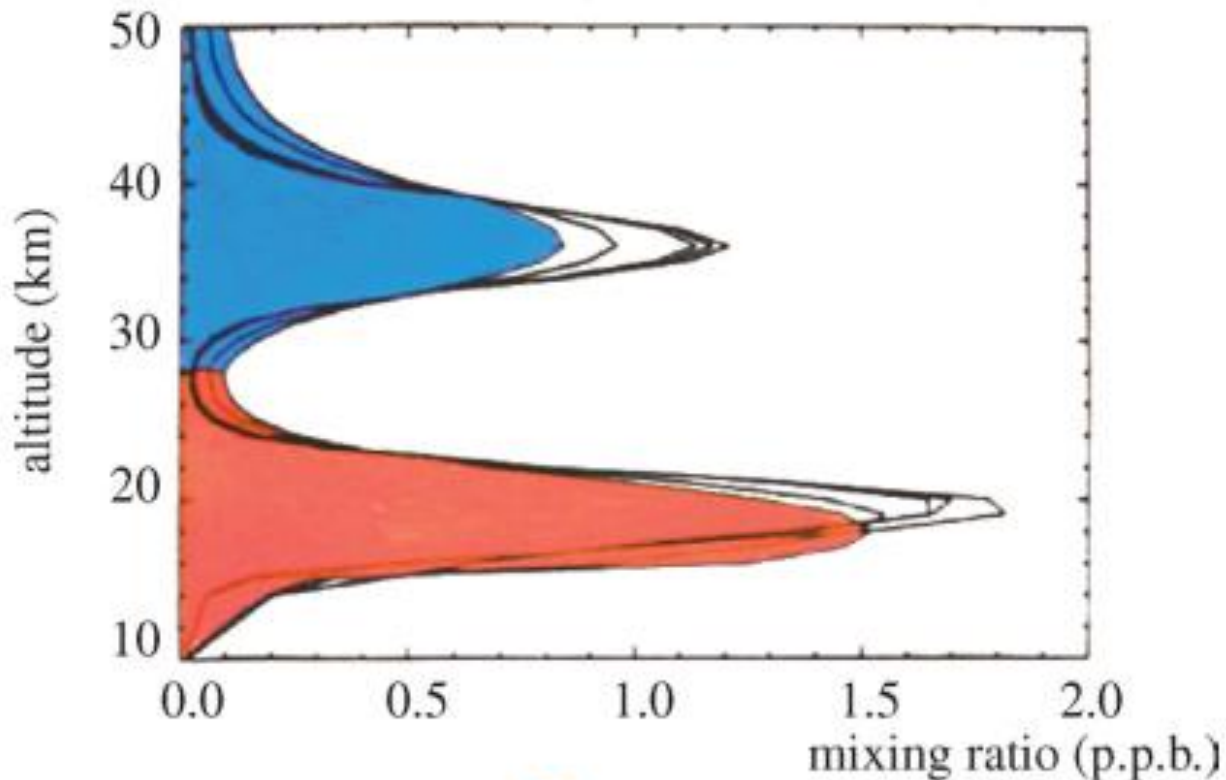


Destruição do ozônio polar



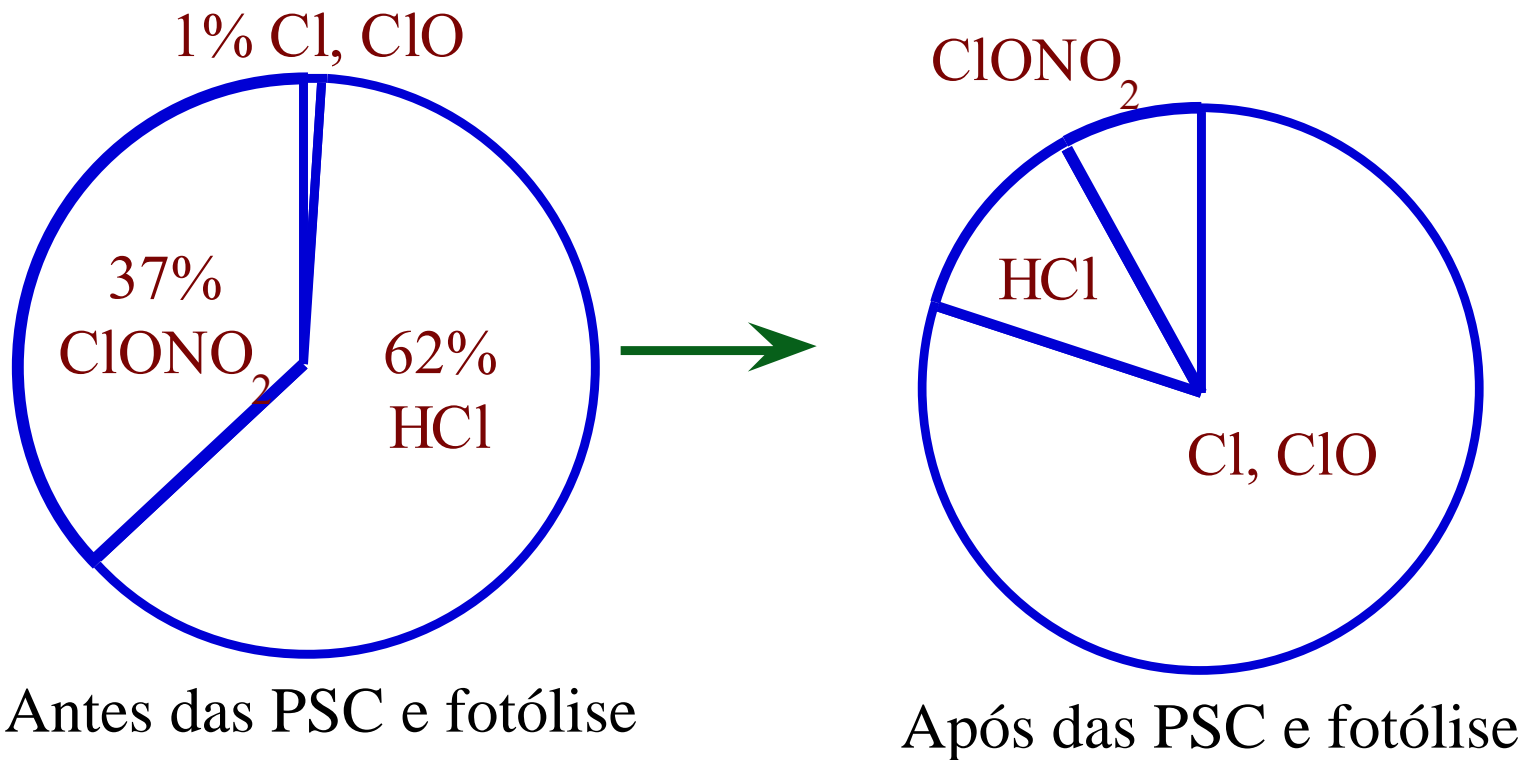
Perfil vertical de ClO na estação McMurdo, Antartica, 1986

Antarctic ClO (deZafra *et al.* 1987)



Diferentes mecanismos de destruição de ozônio pelo ciclo ClOx, em função da altitude

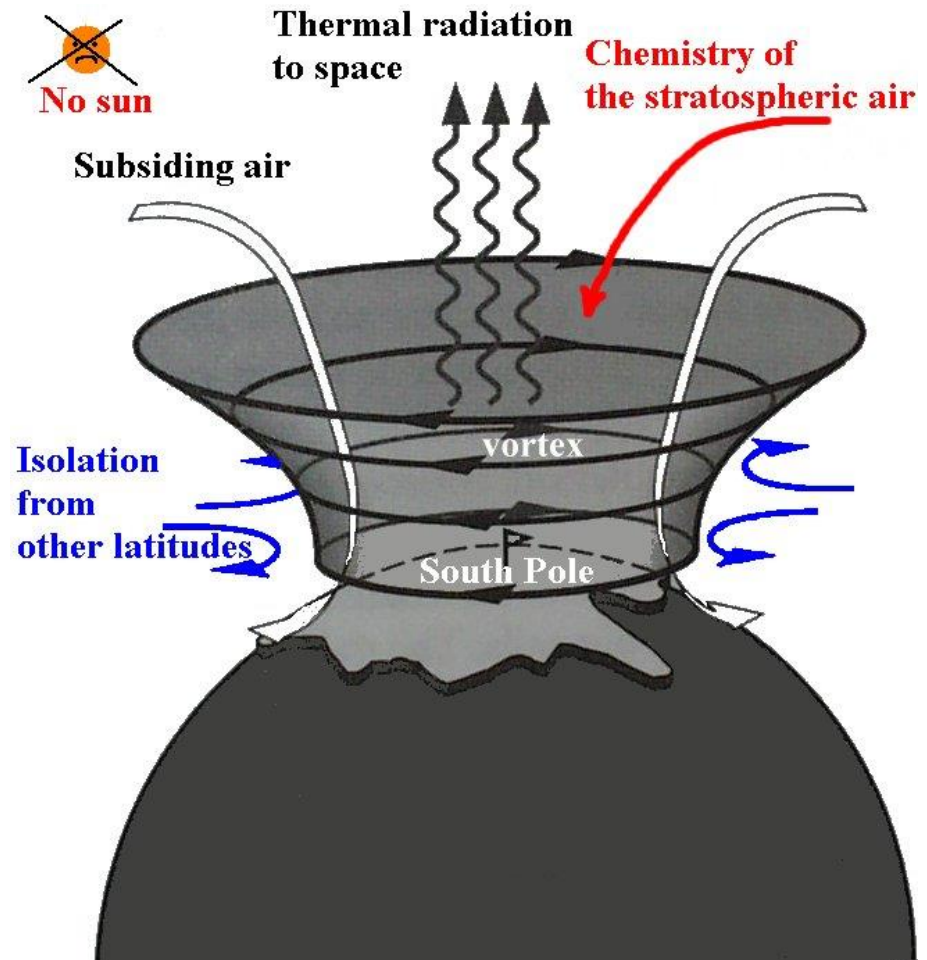
Conversão dos reservatórios de cloro para cloro ativo



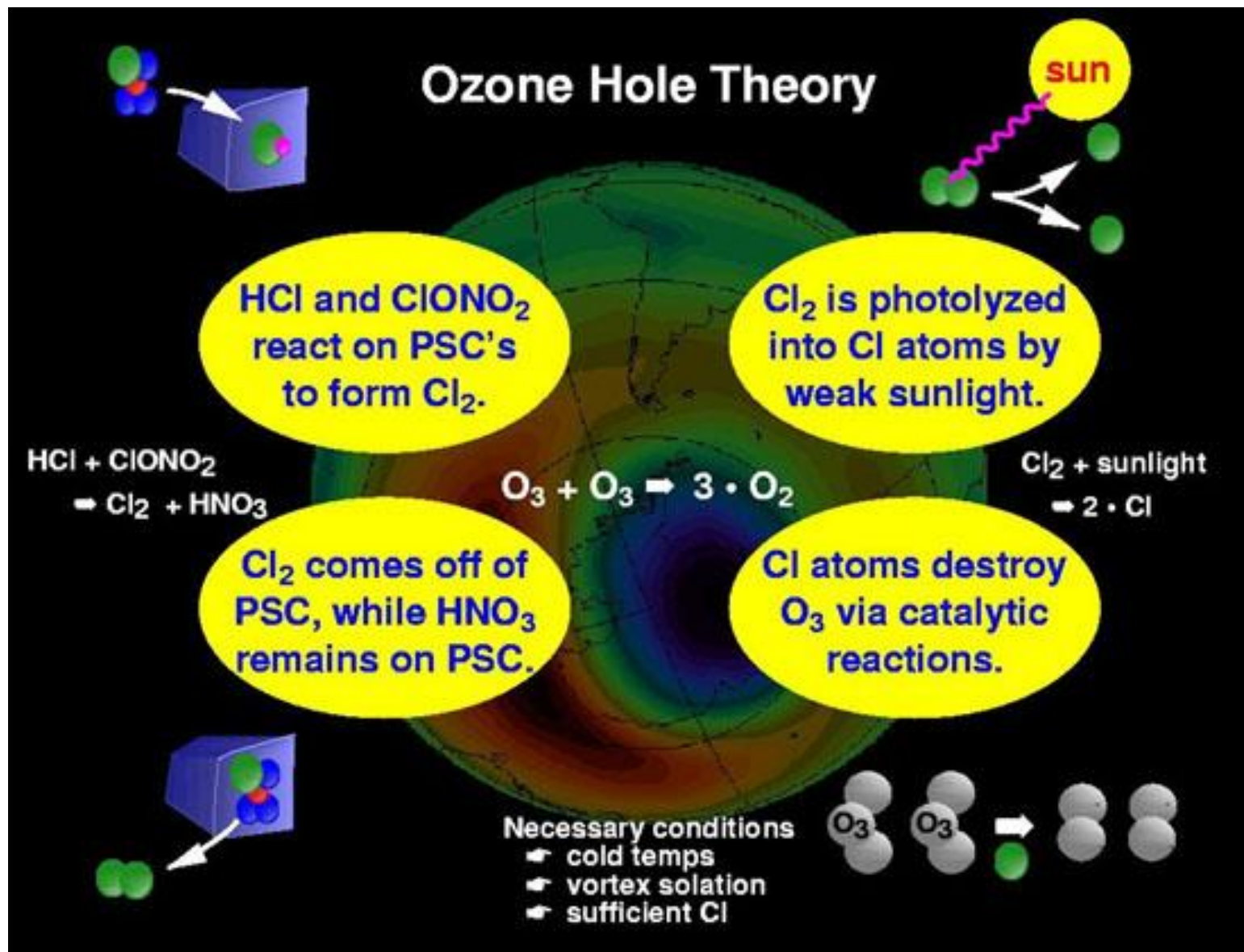
Vortex polar

❑ O vortex polar é uma circulação ciclônica de larga escala e persistente na troposfera média e superior e na estratosfera, geralmente centrado nas regiões polares de cada polo.

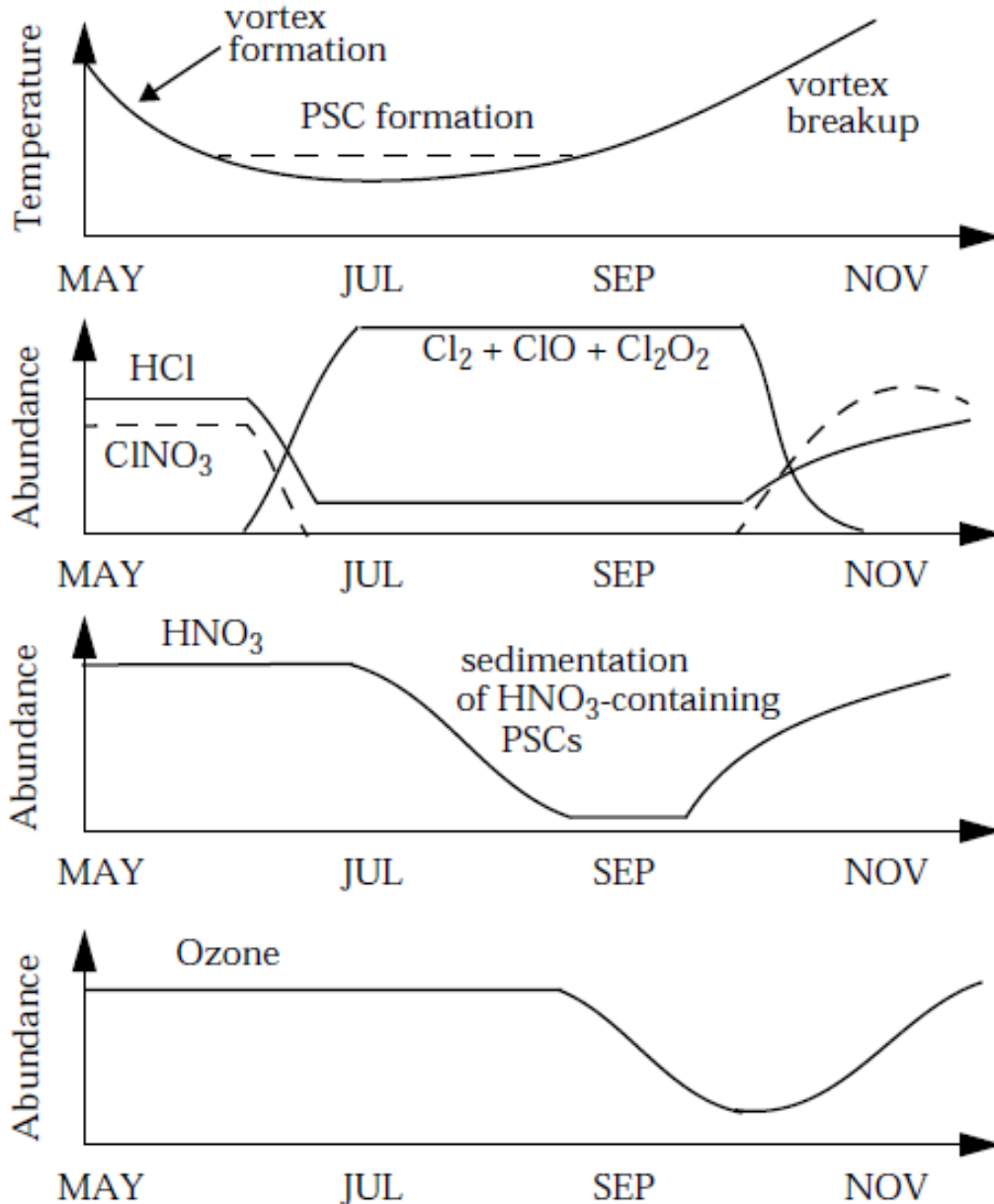
❑ O vortex polar não é uma característica da superfície. Este fenômeno é bem definido nos níveis superiores da atmosfera (> 5km), principalmente entre 15 e 20km de altitude.



Reações nas Nuvens Estratosféricas Polares (PSCs)



Cronologia do “buraco de ozônio” na Antártica



Formação do **vortex** polar

Espécies destruidoras de O₃:



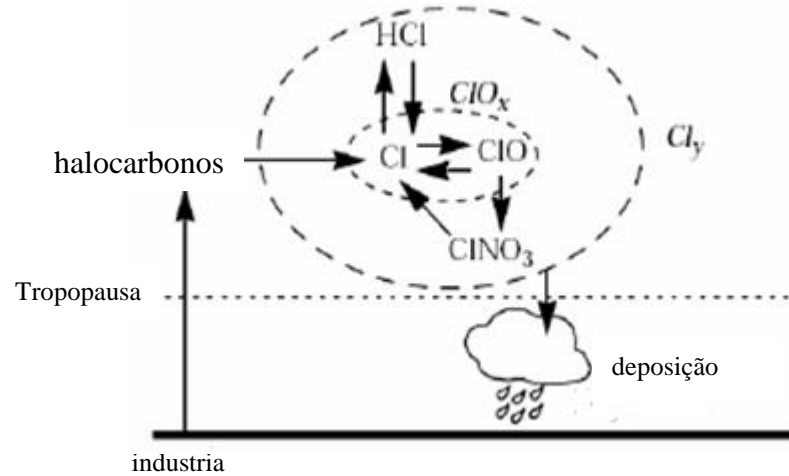
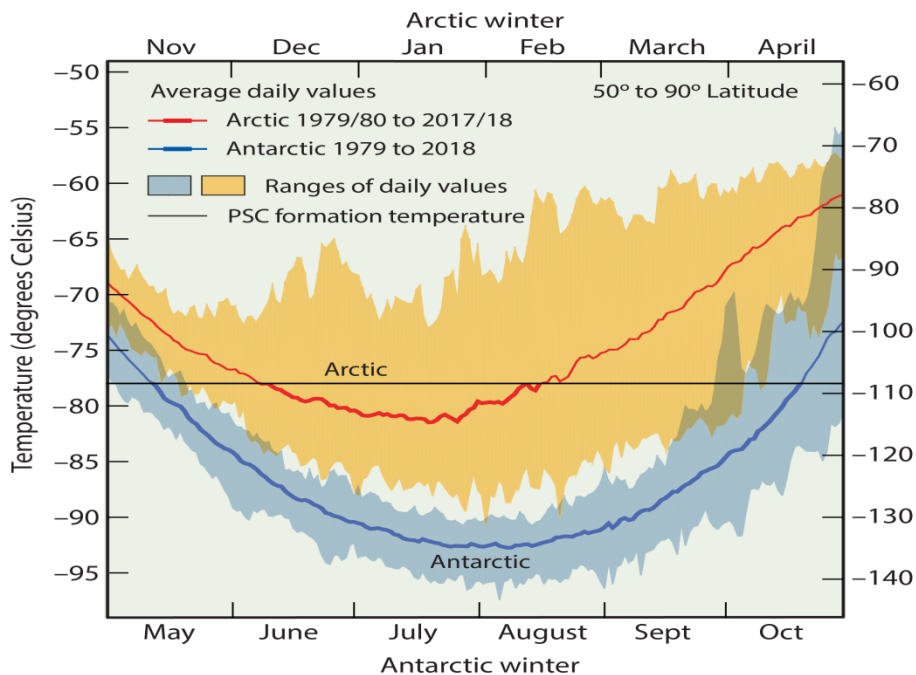
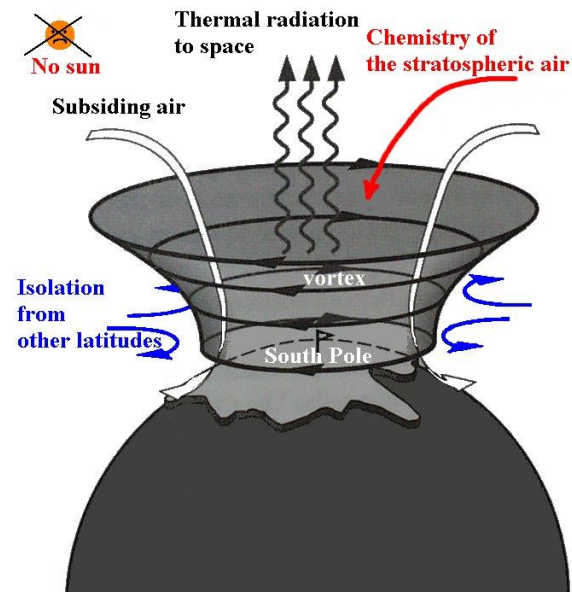
Compostos reservatórios
de espécies destruidoras
de O₃: **ClONO₂ e HCl**

Sedimentação das PSCs,
“removendo” HNO₃

“buraco de ozônio”

Buraco de ozônio ocorre em condições definidas:

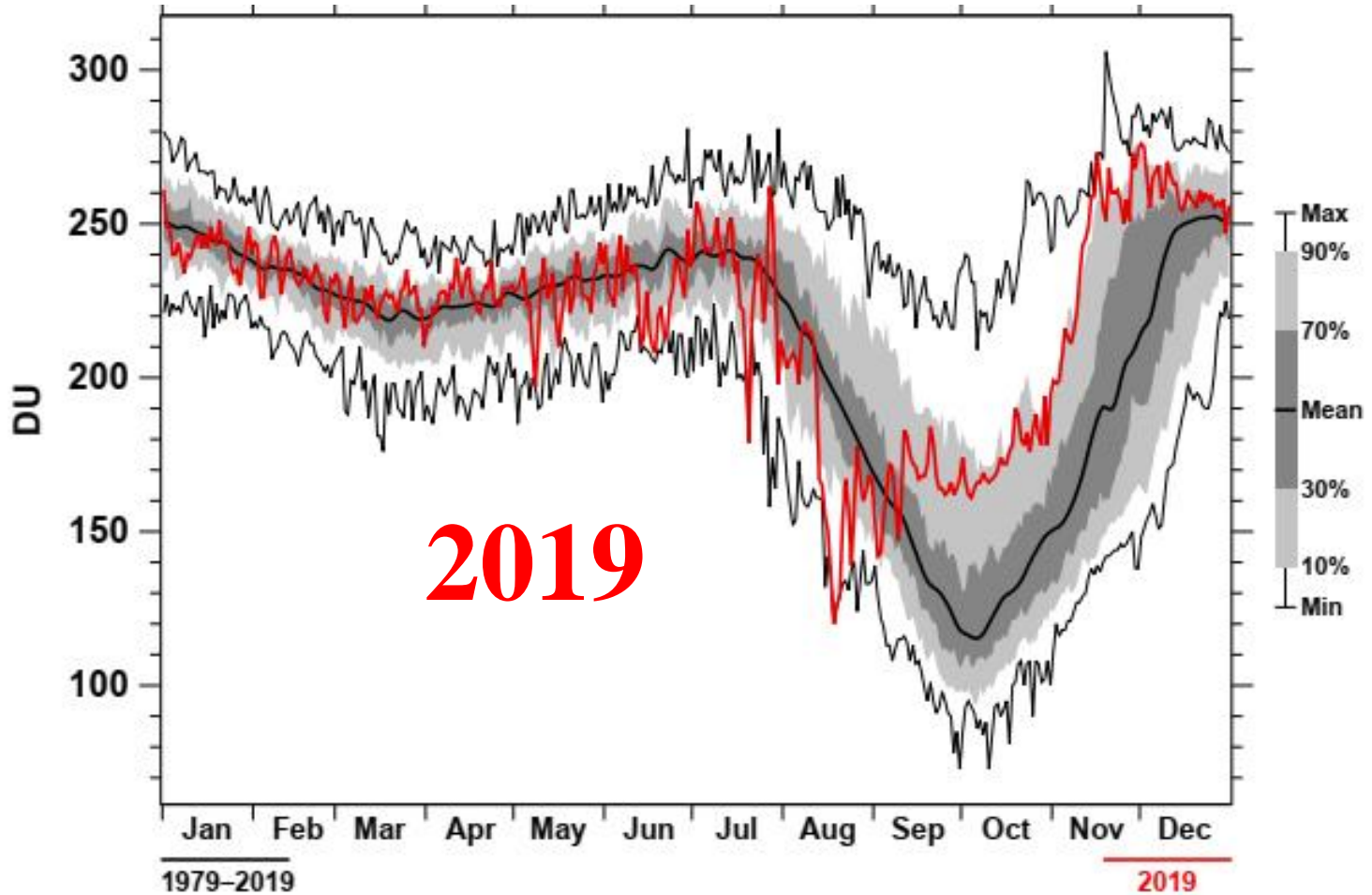
- Frio extremo
- Vortex polar
- Nuvens estratosféricas polares
- Átomos de cloro suficientes



Fontes e sumidouros de ClO_x e Cl_y na estratosfera

Exemplos de dados de coluna de ozônio, área do buraco, deficiência de O₃, vortex polar e temperaturas no pólo sul (Antártica) ao longo de anos diferentes

Coluna total de O₃ - Hemisfério Sul (TOMS+OMI+OMPS)

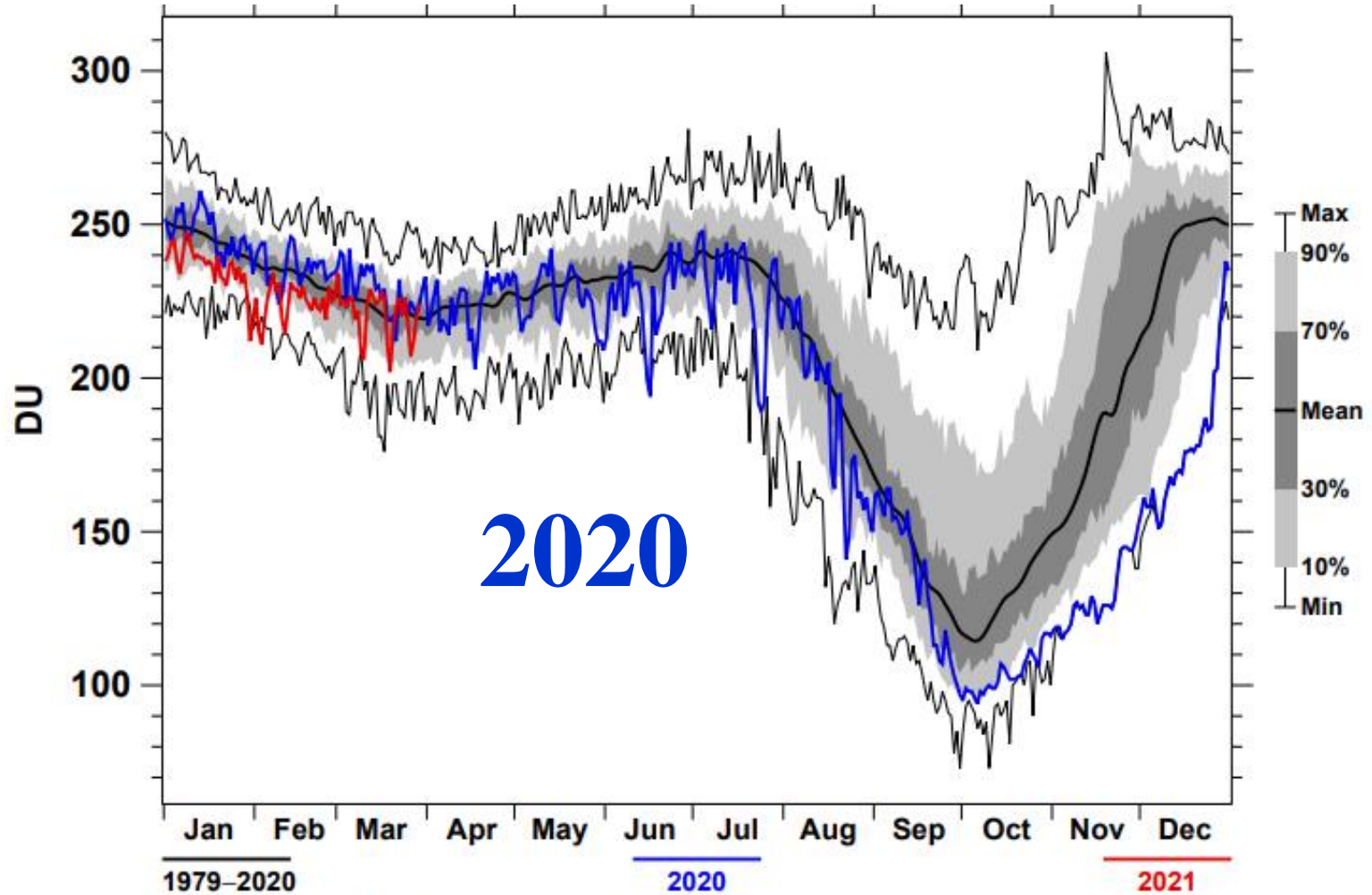


P. Newman (NASA), E. Nash (SSAI), R. McPeters (NASA), S. Pawson (NASA)

2020-01-22T18:13:00Z

https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/meteorology/ozone_2019_MERRA2_SH.html

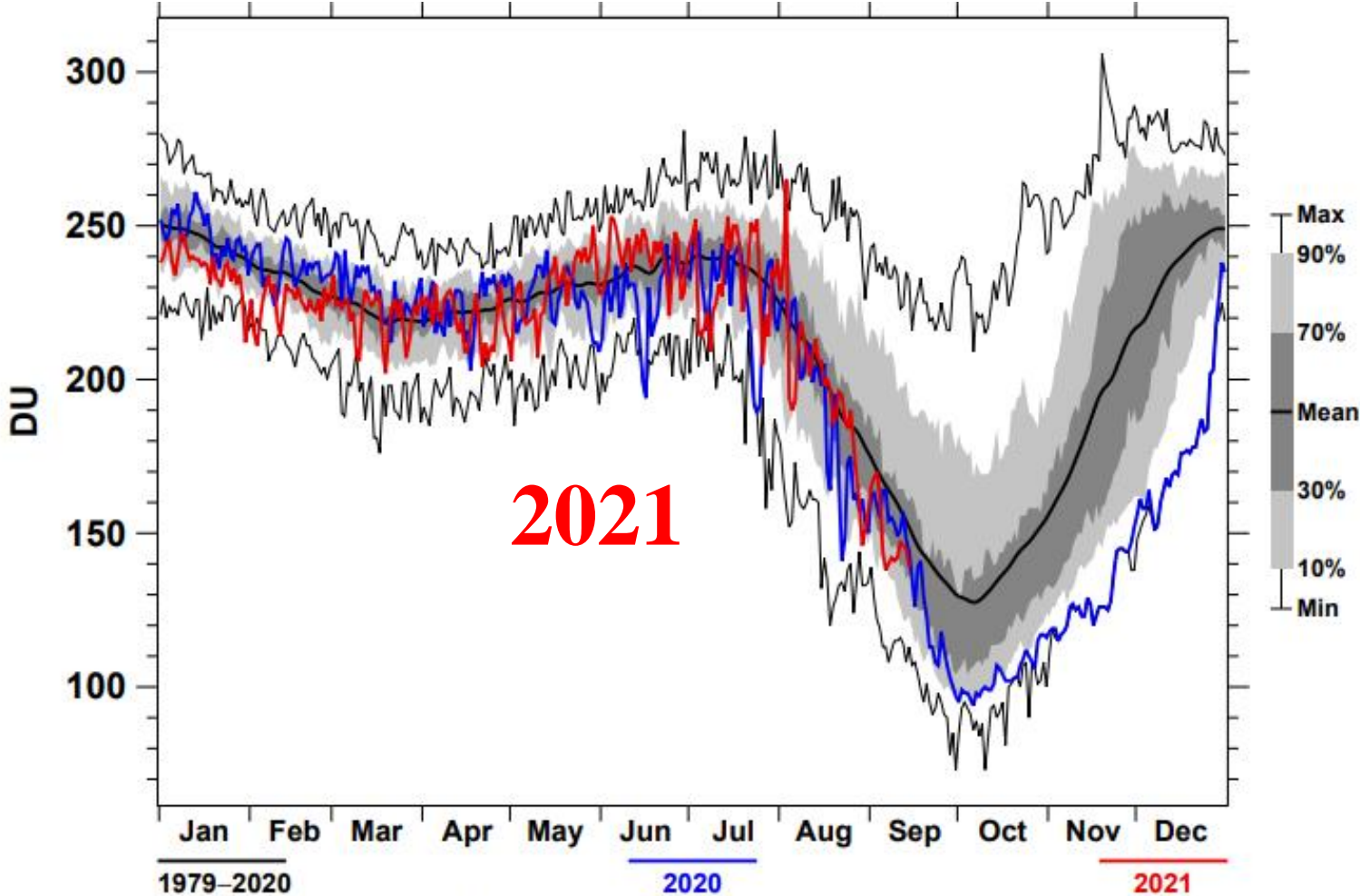
Coluna total de O₃ - Hemisfério Sul (TOMS+OMI+OMPS)



P. Newman (NASA), E. Nash (SSAI), R. McPeters (NASA), S. Pawson (NASA)

2021-03-31T12:43:04Z

Coluna total de O₃ - Hemisfério Sul (TOMS+OMI+OMPS)

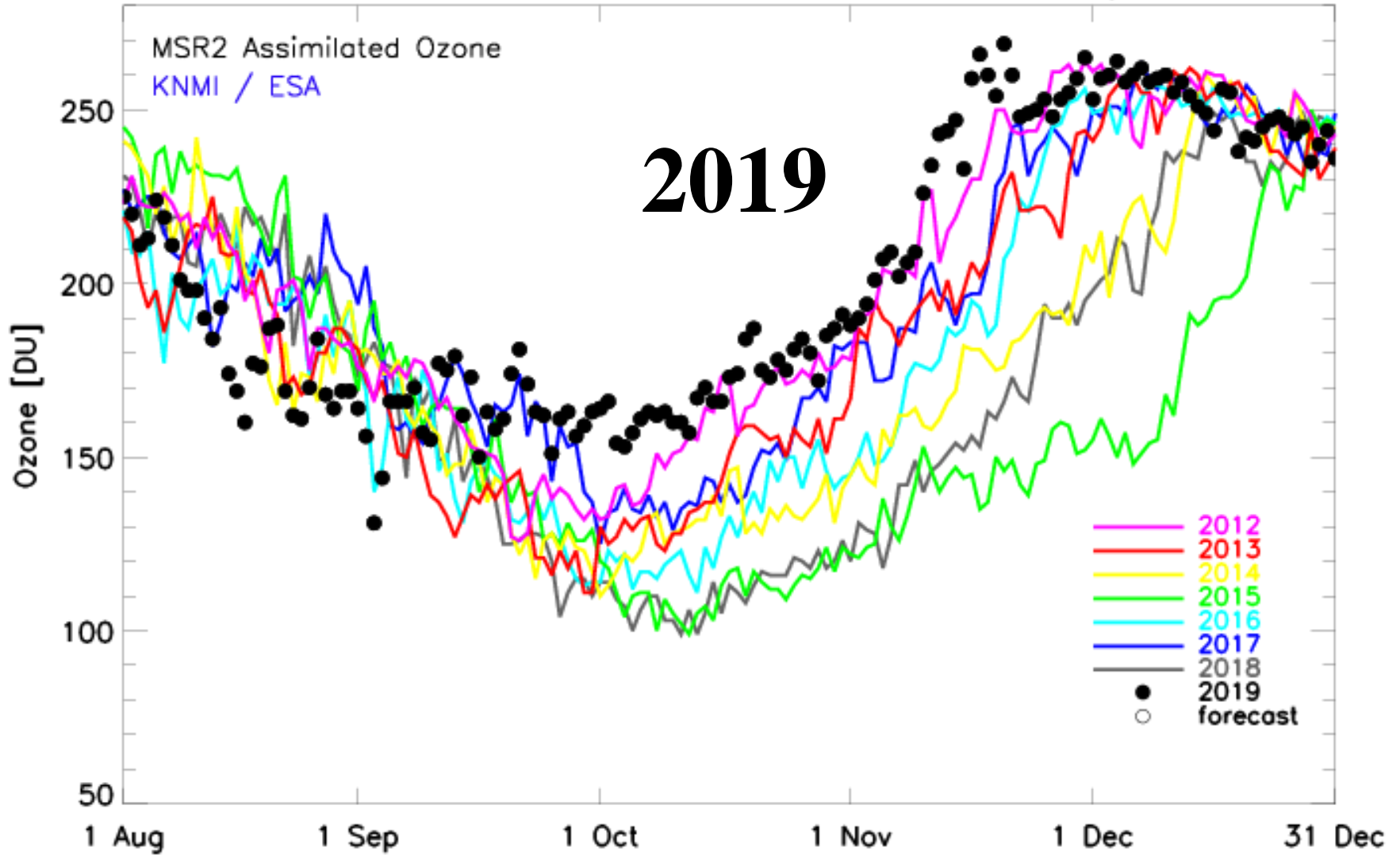


P. Newman (NASA), E. Nash (SSAI), R. McPeters (NASA), S. Pawson (NASA)

2021-09-16T12:43:51Z

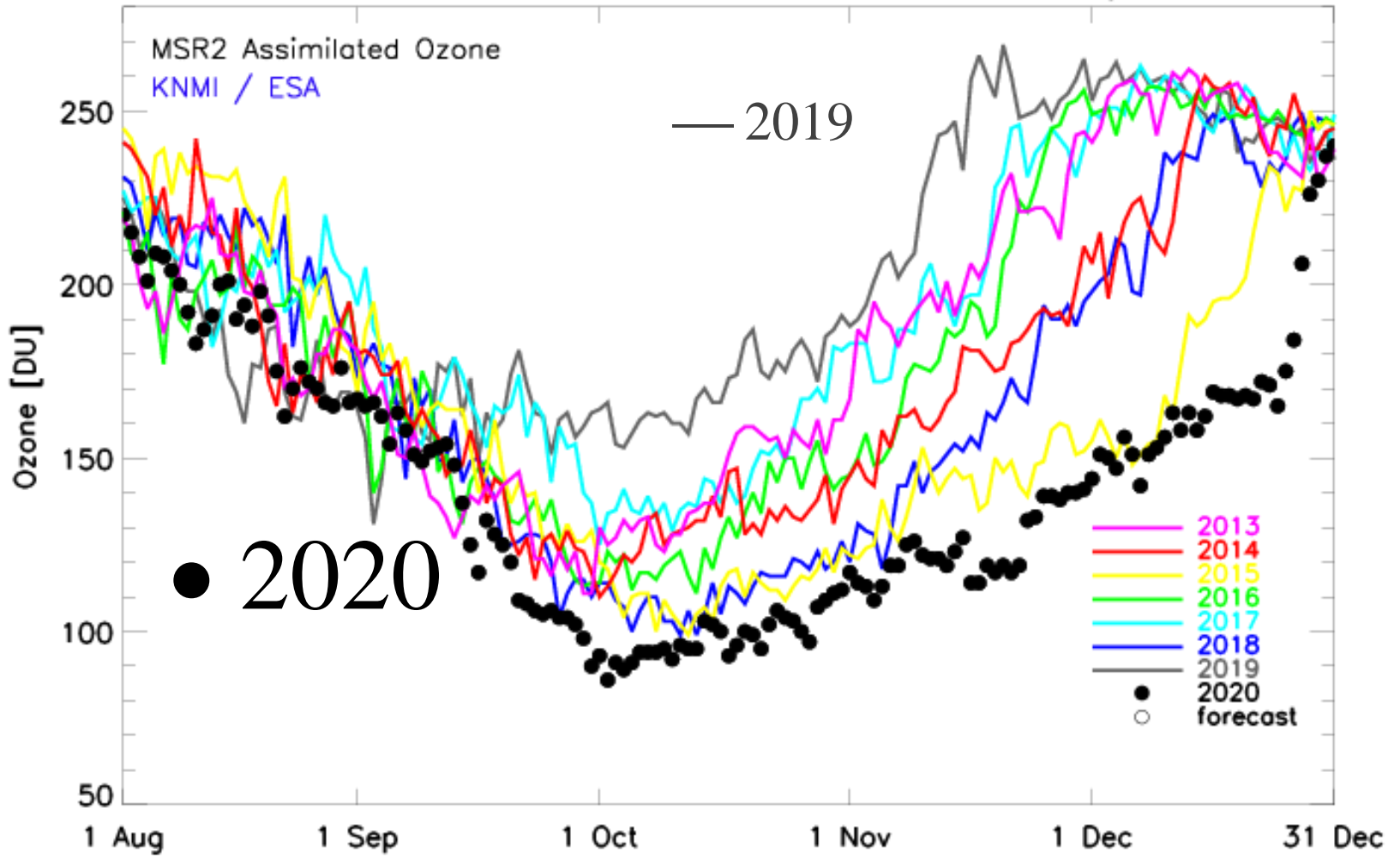
https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/meteorology/figures/ozone/to3mins_2021_toms+omi+omps.pdf

Minimum Ozone Column in the Southern Hemisphere



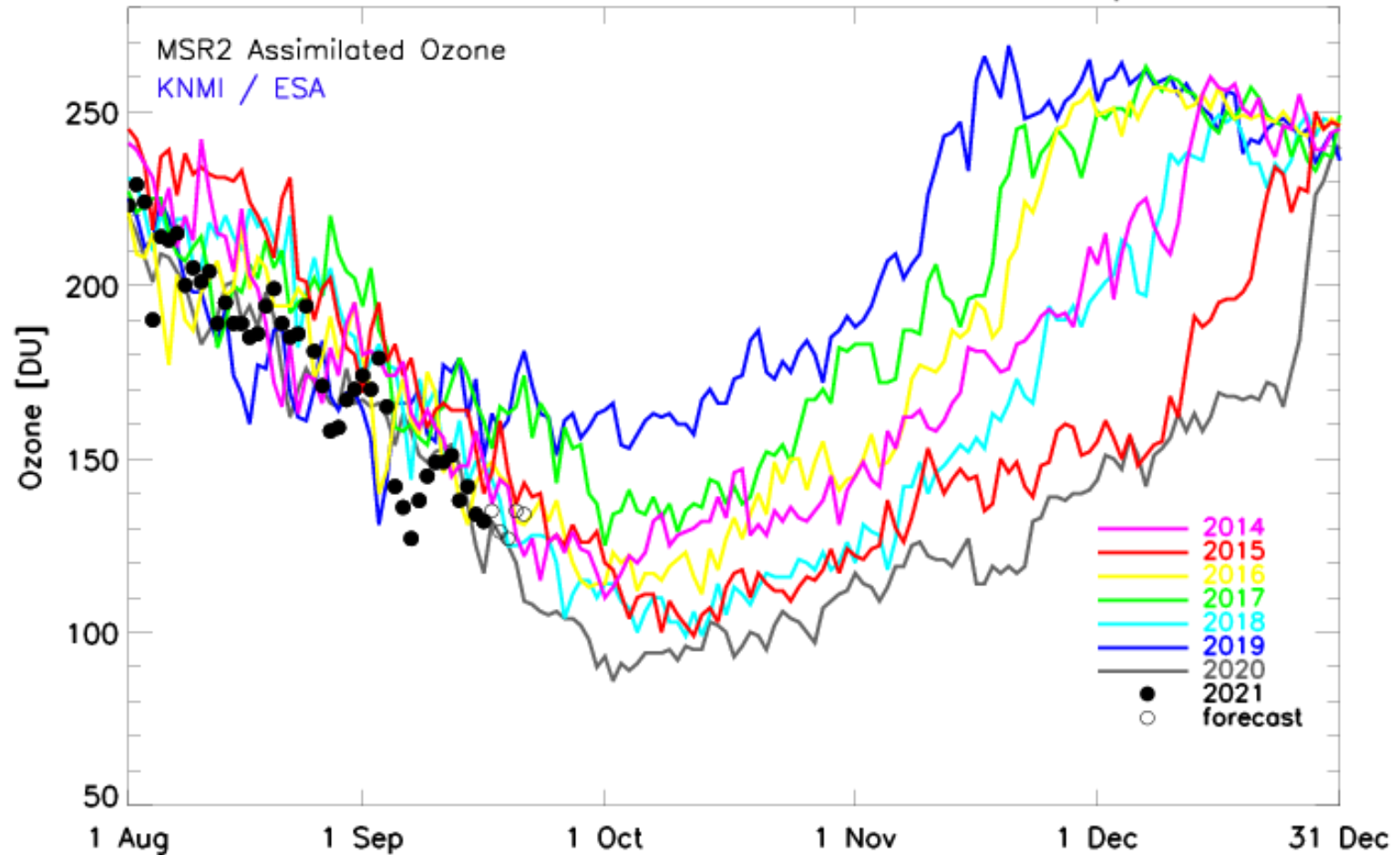


Minimum Ozone Column in the Southern Hemisphere

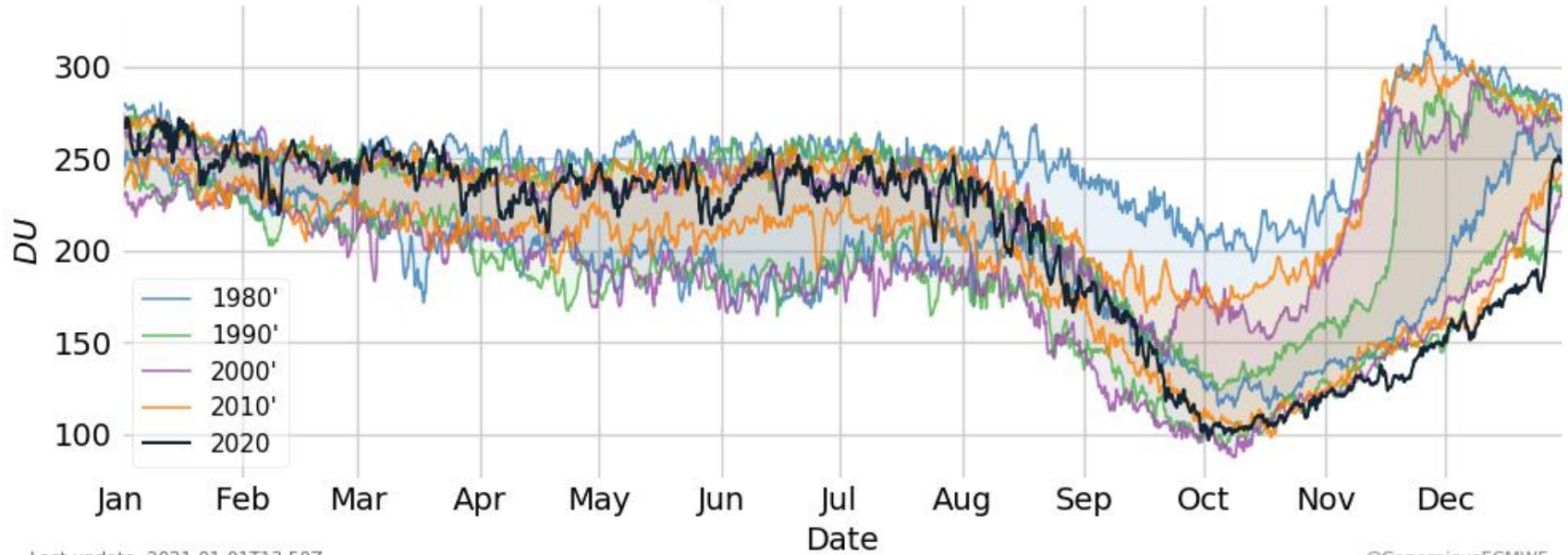




Minimum Ozone Column in the Southern Hemisphere



Southern Hemisphere ozone column minimum



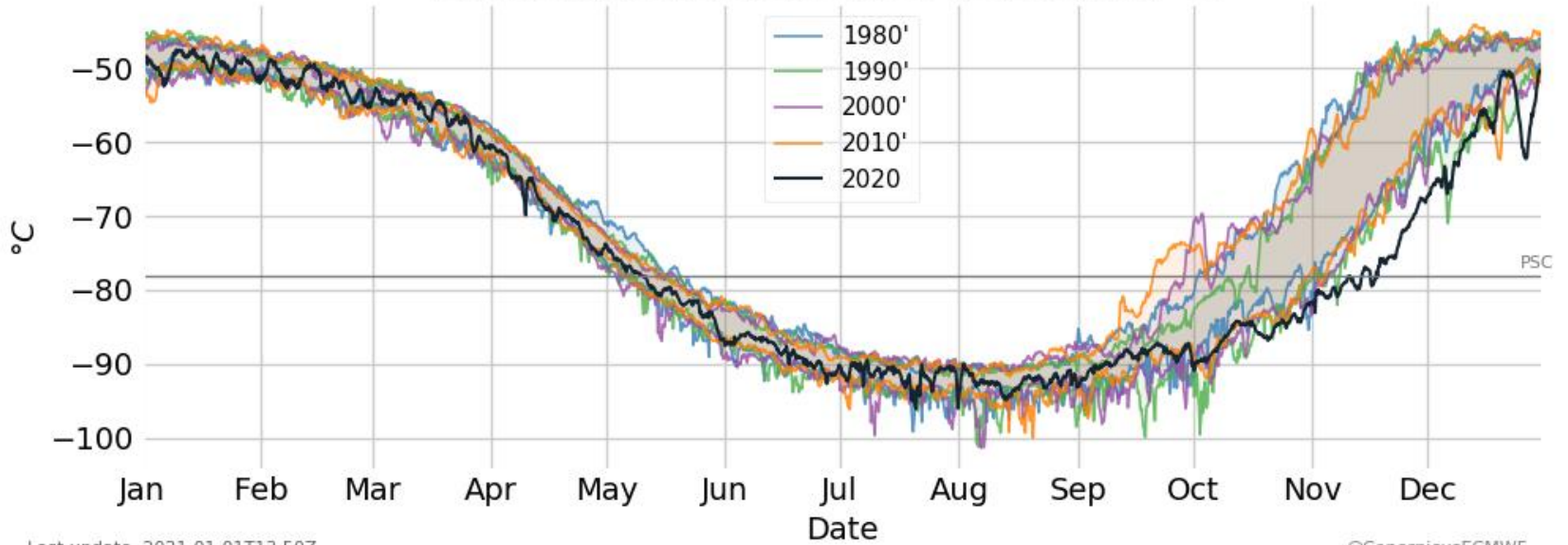
Last update: 2021-01-01T13:50Z

@CopernicusECMWF



<https://atmosphere.copernicus.eu/2020-antarctic-ozone-hole-season>

Minimum temperature at 50 hPa south of -60°



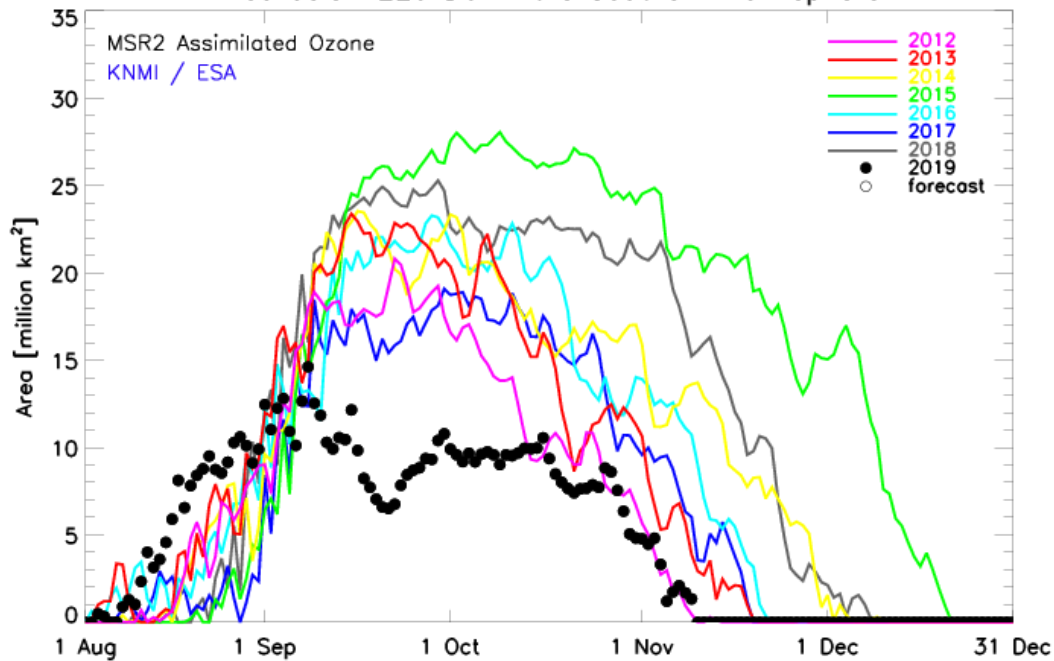
Last update: 2021-01-01T13:50Z

@CopernicusECMWF

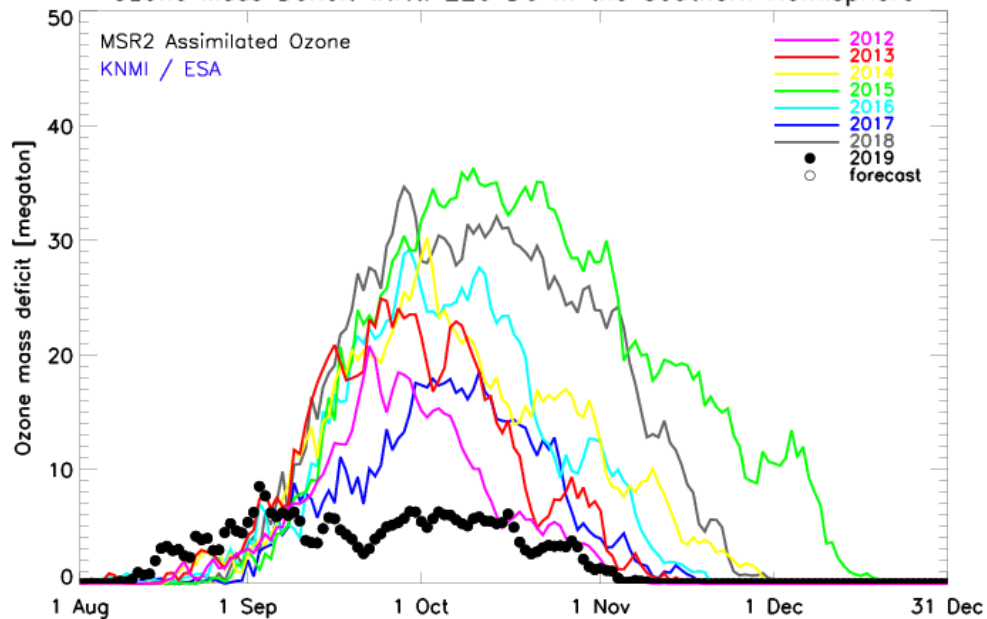


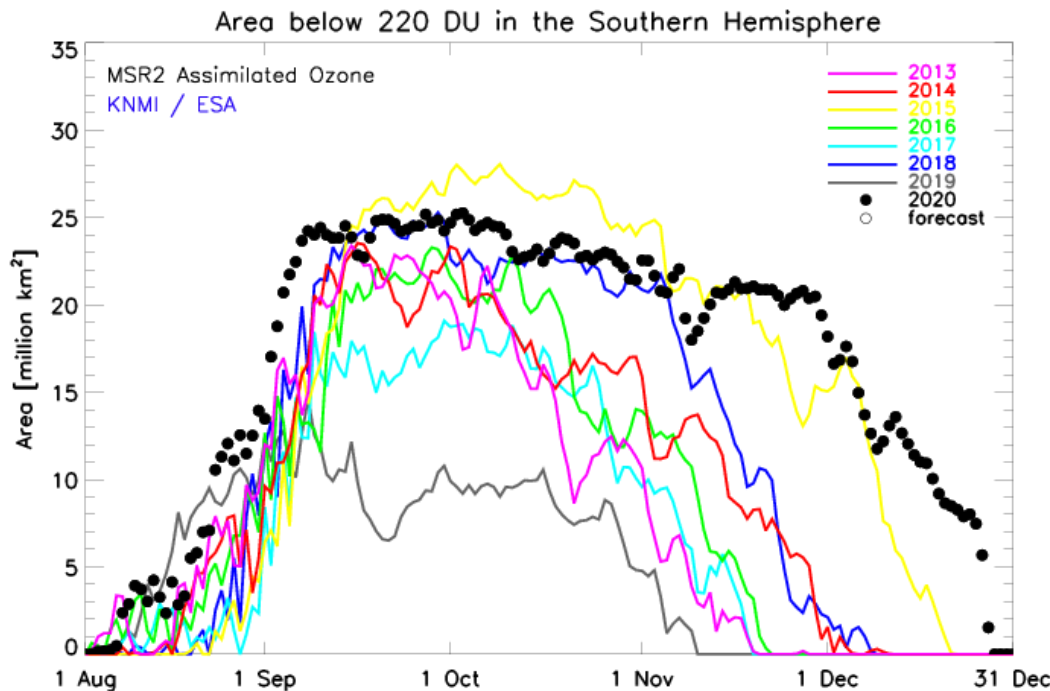
<https://atmosphere.copernicus.eu/2020-antarctic-ozone-hole-season>

Area below 220 DU in the Southern Hemisphere



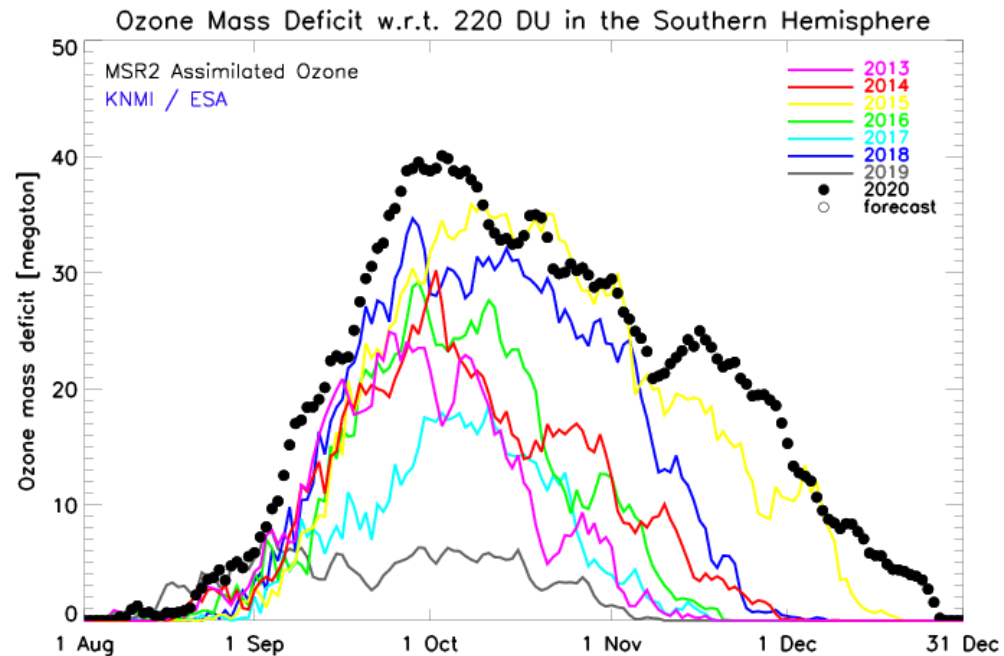
Ozone Mass Deficit w.r.t. 220 DU in the Southern Hemisphere





Área (milhões km²)
do buraco de ozônio
(<220 DU) no
hemisfério sul

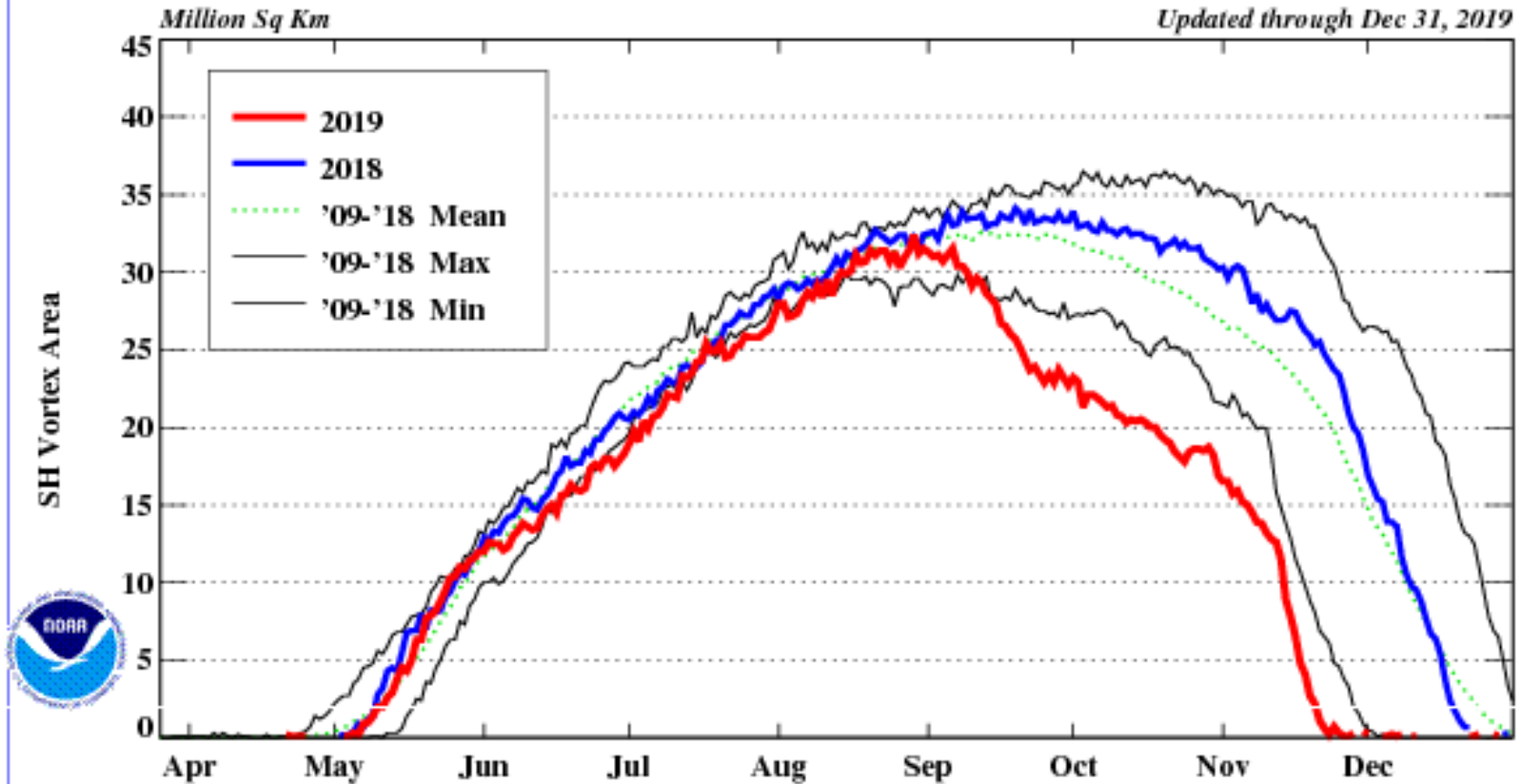
Déficit (mega toneladas) de
massa de ozônio (<220 DU)
no hemisfério sul



2019 S.H. Polar Vortex Area

Area poleward of -32 PVU on 450K Theta Surface

Current Year Compared Against Past 10 Years



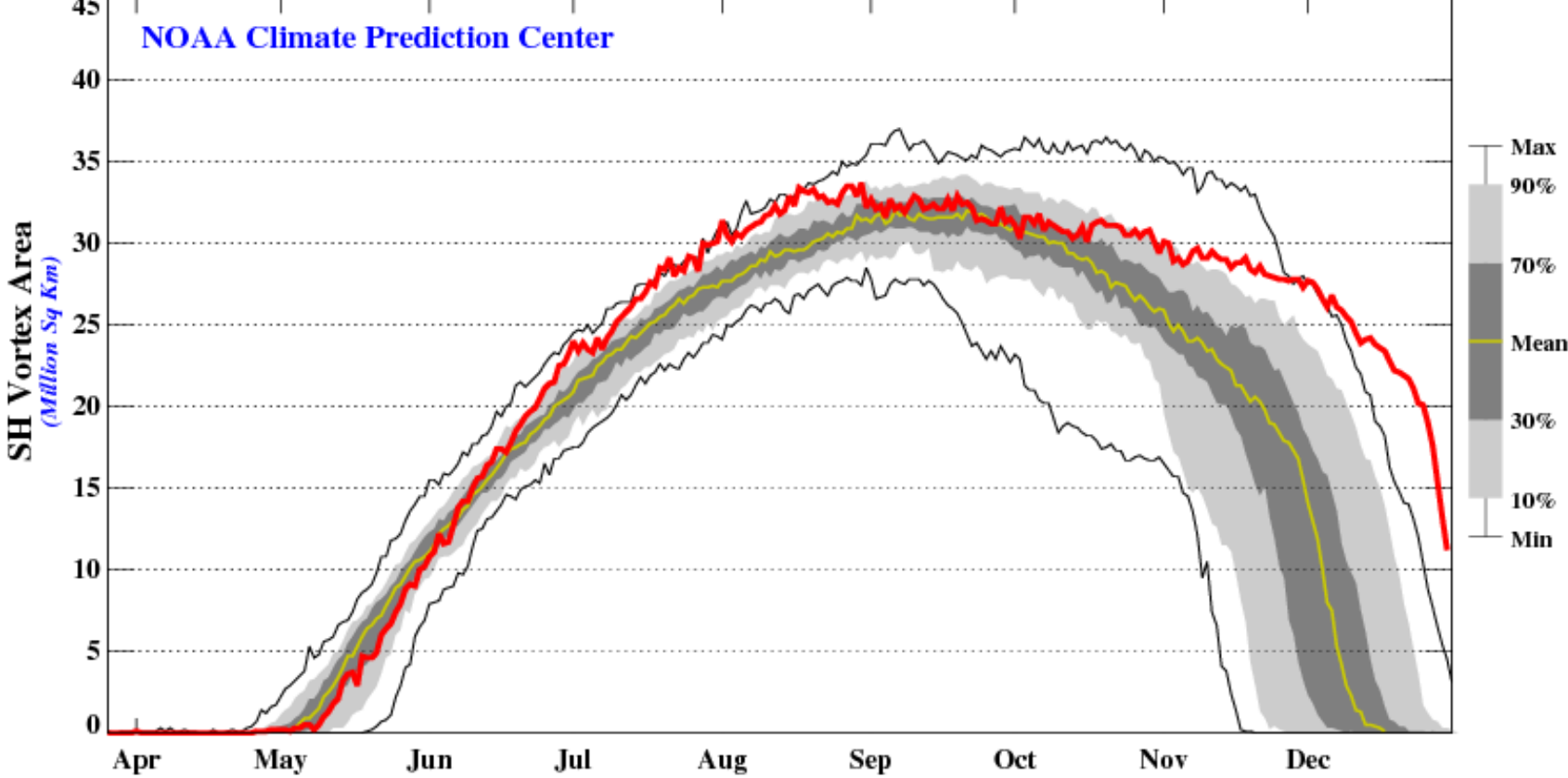
2020 S.H. Polar Vortex Area

Area poleward of -32 PVU on 450K Theta Surface

NCEP CFSR Climatology

Updated through Dec 30, 2020

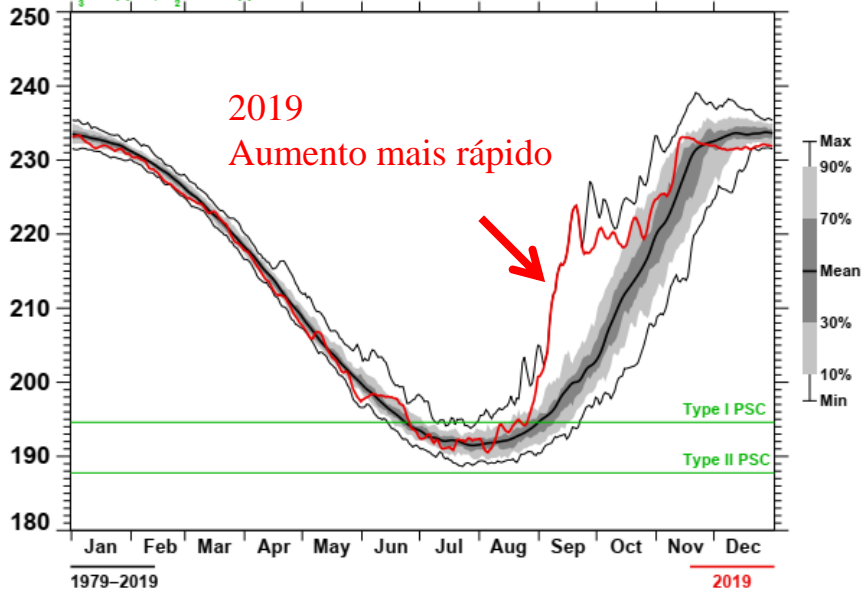
NOAA Climate Prediction Center



Pólo Sul - Temperatura média

60-90°S Zonal Mean Temperature
50 hPa MERRA2

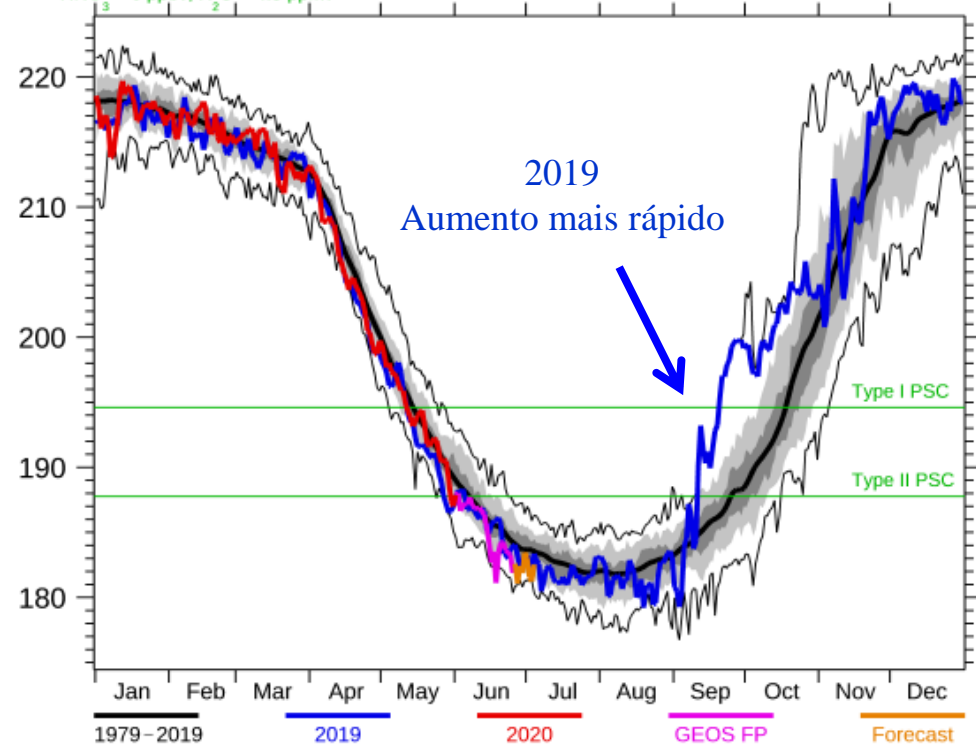
$\text{HNO}_3 = 6 \text{ ppbv}$, $\text{H}_2\text{O} = 4.5 \text{ ppmv}$



Pólo Sul - Temperatura mínima

50-90°S Minimum Temperature
50 hPa MERRA2

$\text{HNO}_3 = 6 \text{ ppbv}$, $\text{H}_2\text{O} = 4.5 \text{ ppmv}$



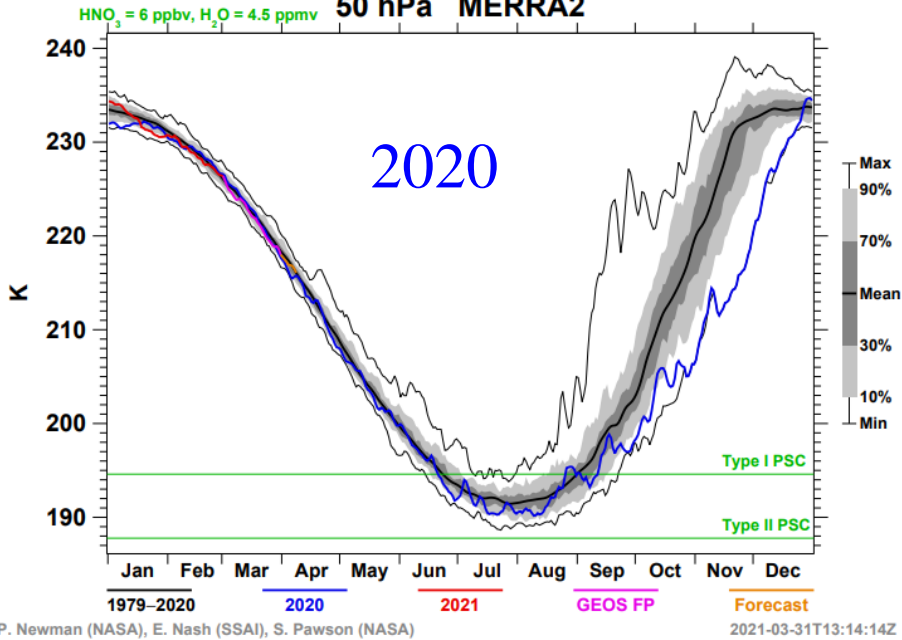
P. Newman (NASA), E. Nash (SSAI), S. Pawson (NASA)

2020-06-26T

https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/meteorology/ozone_2019_MERRA2_SH.html

Pólo Sul - Temperatura média

60-90°S Zonal Mean Temperature
50 hPa MERRA2

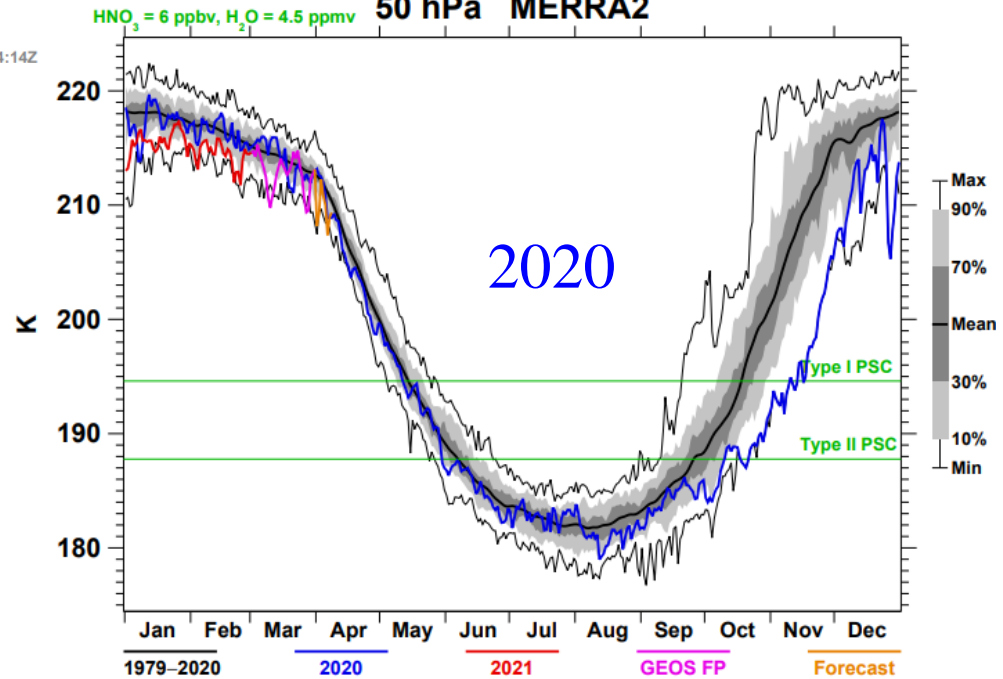


P. Newman (NASA), E. Nash (SSAI), S. Pawson (NASA)

2021-03-31T13:14:14Z

Pólo Sul - Temperatura mínima

50-90°S Minimum Temperature
50 hPa MERRA2



P. Newman (NASA), E. Nash (SSAI), S. Pawson (NASA)

2021-03-31T13:14:06Z

https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/meteorology/figures/merra2/temperature/tmins_50_2021_merra2.pdf

20 QUESTIONS & ANSWERS ABOUT THE OZONE LAYER

2022 Update



World Meteorological Organization

7bis avenue de la Paix
Case postale 2300
CH-1211 Geneva 2
Switzerland

United Nations Environment Programme

Ozone Secretariat
P.O. Box 30552
Nairobi, 00100
Kenya

US Department of Commerce

National Oceanic and Atmospheric Administration
14th Street and Constitution Avenue NW
Herbert C. Hoover Building, Room 5128
Washington, D. C. 20230

National Aeronautics and Space Administration

Earth Science Division
NASA Headquarters
300 E. Street SW
Washington, D.C. 20546-0001

European Commission

Directorate-General for Research
B-1049 Bruxelles
Belgium

Published April 2023

ISBN: 978-9914-733-98-3

Ross J. Salawitch (Lead Author), Laura A. McBride, Chelsea R. Thompson, Eric L. Fleming, Richard L. McKenzie, Karen H. Rosenlof, Sarah J. Doherty, David W. Fahey, *Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2022 Update, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022*, 75 pp., World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2023.

This report is available on the internet at the following locations:

<https://ozone.unep.org/science/assessment/sap>

<https://www.csl.noaa.gov/assessments/ozone/2022>

Note: Figures from this report are in the public domain and may be used without permission. Attribution to this document is encouraged.

Cover image: Artistic rendering of the Aura spacecraft in Earth orbit. Aura, launched in 2004 by the U.S. National Aeronautics and Space Administration (NASA), carries four instruments: the Microwave Limb Sounder (MLS), High Resolution Dynamics Limb Sounder (HIRDLIS), Tropospheric Emission Spectrometer (TES) and Ozone Monitoring Instrument (OMI). The instrument suite has provided observations of stratospheric and tropospheric ozone abundances, as well as a wide range of other chemical and physical properties of the atmosphere. The observations have been used extensively to guide the scientific community's understanding of the effects of human activity on Earth's protective ozone layer. Of particular importance have been the MLS observations of the chemical conditions in the ozone layer over Antarctica, including halogen species (ClO and HCl) and nitric acid (HNO₃) (see Fig. Q7-3). Image credit: NASA.

Cover design by Chelsea R. Thompson



← The Aura spacecraft in a clean-room, prior to launch. Photo credit: NASA

https://ozone.unep.org/sites/default/files/2023-05/Final_20Qs%202022%20full%20document_26April2023_digital%20version-reduced.pdf

Referências

Romeu C. Rocha-Filho, CAMADA DE OZÔNIO DÁ NOBEL, QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, N° 2, NOVEMBRO 1995

Wallace & Hobbs, cap. 5,
5.7 Stratospheric Chemistry

B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr., Chemistry of the upper and lower atmosphere – theory, experiments and applications, Academic Press, San Diego, 1998

Chipperfield, M.P., Bekki, S., Opinion: Stratospheric Ozone – Depletion, Recovery and New Challenges, EGU sphere, <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-1409>

<https://egusphere.copernicus.org/preprints/2023/egusphere-2023-1409/>

Rolf Müller, R., Pöschl, U., Koop, T., Peter, T., Carslaw, K., Paul J. Crutzen – a pioneer in Earth system science and a founding member of the journal “Atmospheric Chemistry and Physics”, EGU sphere, <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-1467>
<https://egusphere.copernicus.org/preprints/2023/egusphere-2023-1467/>