

IMPORTÂNCIA DA QUÍMICA ANALÍTICA NO ESTABELECIMENTO
DO CICLO DO ENXOFRE NA ATMOSFERA

Arnaldo Alves Cardoso, Instituto de Química, Departamento de
Química Analítica - UNESP, C.P.355/CEP 14800/Araraquara-SP.

ABSTRACT: In this work, discuss the analytical techniques which have been used to determine the concentration of sulfur-containing gases which was emitted to the atmosphere, originated from natural processes. The determination of airborne sulfur-containing gases is complicated by several factors as: low and sub-part-per-billion concentrations of these individual sulfur gases; potential interferences due both to the large number of other compounds present in such air samples; the affinities of sulfur-containing gases towards adsorption, absorption, and chemical reaction; lack accurate standards of these sulfur gases. Therefore, it is very difficult to know accuracy of the measurements of natural flux data to global fluxes.

INTRODUÇÃO

A poluição urbana, a chuva ácida e desequilíbrios no balanço energético da atmosfera são exemplos de problemas ambientais que ocorrem a nível local regional e global e que tem como uma das principais causas a interação de composto de enxofre com o meio ambiente. Para minimizar estes efeitos no ambiente, é necessário uma rígida política de controle de emissão das fontes antropogênicas destes compostos. Um claro entendimento da ocorrência dos compostos de enxofre presentes naturalmente no ambiente é portanto necessário, para que sirva de base para o estabelecimento de padrões para emissões. Avaliação¹ sobre a estimativa das quantidades de enxofre emitido pelas fontes naturais e antropogênicas publicada nos últimos anos, mostra uma grande discrepância entre as quantidades de compostos de enxofre emitidos naturalmente. Um dos fatores que contribui para a ausência de dados confiáveis está relacionado com a metodologia química utilizada na obtenção destes valores. O reconhecimento destas dificuldades, podem servir de partida para muitos trabalhos na área, que possam no futuro vir a contribuir com um melhor entendimento do Ciclo do Enxofre.

DIFICULDADES NA APLICAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA COMPOSTOS DE ENXOFRE

A interligação da complexa cadeia de transformações dos compostos de enxofre no ambiente é o que se conhece como "Ciclo do Enxofre". Esta idéia nasceu da necessidade de se fechar o balanço de massa, quando Conway² comparou a composição média de materiais dissolvidos em águas naturais e a quantidade prevista para estes materiais tendo como origem processos de lixiviação de rochas e solos. O sulfato se destacou entre as exceções, pois os rios transportam uma quantidade superior à prevista. Conway propõe então, que o enxofre circule na natureza através da atmosfera, na forma inicial de sulfeto de hidrogênio sendo posteriormente oxidado a sulfato. O sulfeto de hidrogênio, produzido por fontes naturais, só pode ser avaliado na atmosfera a partir de 1972, quando se desenvolveu metodologia analítica suficientemente sensível³. Neste processo, o sulfeto de hidrogênio fica retido sobre filtro de celulose impregnado com nitrato de prata, sendo este posteriormente solubilizado e quantificado por fluorescência. Apesar de ser esta a única metodologia utilizada em levantamentos de emissão natural de sulfeto de hidrogênio, ela apresenta inconvenientes. Cooper e Saltzman⁴ observaram uma perda na eficiência de retenção do sulfeto de hidrogênio, possivelmente por interferência do sulfeto de carbonila, provocando portanto um falseamento de muitos resultados. Portanto é necessário que se faça reavaliação desta metodologia e como sugere Cooper e Saltzman⁵, que se desenvolvam novos méto-

dos, preferencialmente por cromatografia ou espectroscopia.

Mesmo antes de se ter feito qualquer avaliação preliminar do sulfeto de hidrogênio presente naturalmente no ambiente, ele já tinha deixado de ser considerado como o principal composto transportador do enxofre do mar para atmosfera. Kellogg e colaboradores⁶ mostram que a superfície dos oceanos é altamente oxidante e portanto não pode ser fonte de emissão de sulfeto de hidrogênio. Lovelock e colaboradores⁷ sugerem o dimetilssulfeto (DMS) como o principal transportador do enxofre dos oceanos para atmosfera. Nesta primeira tentativa, Lovelock⁷ encontra o composto dissolvido na água do mar, mas não o encontra no ar. O sistema para análise do DMS presente no ar, era composto basicamente de um criomostador refrigerado com nitrogênio líquido e amostra posteriormente analisada por cromatografia gasosa com detector de captura eletrônica. Apesar destes pesquisadores concluírem que o DMS foi destruído na fase da amostragem possivelmente pela ação de oxidantes, este composto só pode ser encontrado alguns anos depois em análises de ar, quando Maroulis e Bandy⁸, passam a utilizar o detector fotométrico de chama que é altamente seletivo a compostos de enxofre. Todos os trabalhos posteriores sobre análise de DMS na atmosfera passam a utilizar a criomostagem e cromatografia gasosa com detector fotométrico de chama, com pequenas variações entre elas. A utilização intensa desta metodologia, tem mostrado algumas deficiências que ainda precisam ser superadas. A literatura contém informações conflitantes sobre a capacidade das colunas utilizadas na cromatografia gasosa em separar compostos contendo enxofre⁹. Estas anomalias podem em parte ter como origem, diferenças individuais na preparação destas colunas. Na fase de amostragem é necessário a utilização de filtros, para evitar a ação de NOx, SO₂ e ozônio sobre os compostos previamente absorvidos que provocariam o falseamento dos resultados finais. Diferentes filtros foram utilizados, construídos com diferentes tipos de suporte⁹⁻¹¹ (Chromasorb, Anakrom C22, fibra de vidro, etc.) e diferentes impregnantes¹⁰⁻¹³ (Na₂CO₃, KOH, MnO₂) e não existe ainda concordância, sobre qual é o melhor tipo de filtro. A falta de um modelo teórico abrangente para explicar como ocorre a retenção destes interferentes sobre os filtros é um inconveniente que precisa ser superado. No modelo vigente¹¹ a retenção do SO₂ ocorre por interação deste, com compostos de caráter básico ou pela ação de sítios ativos que transformam o SO₂ em sulfato. Farwell e colaboradores¹² fazem uma comparação entre a eficiência de retenção de vários filtros para SO₂ (Tabela I). Compostos de caráter básico como NaOH, KOH, KHCO₃ e K₂CO₃ utilizados como impregnantes não perdem a capacidade de retenção mesmo após várias horas de funcionamento. O mesmo não ocorre com NH₄OH e (NH₄)₂CO₃ que podem ser considerados como pertencentes a mesma classe de compostos, mas não apresentam qualquer capacidade para reter SO₂. Já compostos considerados inertes como NaCl e KCl apresentam capacidade relativa de retenção do SO₂. Ions metálicos como o Fe(III) e Mn(II), reconhecidos como catalisadores da oxidação de SO₂ a sulfato não apresentam também a propriedade de retenção. O tetracloromercurato(II), composto que reage seletivamente com o SO₂, apresenta também capacidade relativa pequena.

A dificuldade de se obter misturas gasosas padronizadas de compostos de enxofre, com concentração compatível (10 ppb a 10 ppt) pelos métodos até então disponíveis, tem limitado o trabalho de avaliação necessário. Estas dificuldades são analisadas por Mac Taggart e colaboradores¹⁴. A forma mais comum de se obter estes padrões é através de tubos de permeação, que são tubos de Teflon lacrados contendo o componente em estudo. Em condições controladas, o componente permeia pelas paredes, com velocidade constante. A velocidade de permeação é avaliada pelas perdas de massa do tubo de permeação durante um intervalo de tempo definido. Normalmente os tubos de permeação são construídos para emitir cerca de 0,05 a 5 µg de componentes por minuto (dependem do tipo de composto e do tipo de montagem de tubo). Conseqüentemente, a preparação de um padrão gasoso de 0,1 ngS.l⁻¹ utilizando-se um tubo que emite 0,1 µgS.min⁻¹ requer a diluição deste composto em um fluxo de 1000 l.min⁻¹ de ar, ou então várias etapas de diluição. No primeiro caso,

Tabela I. Filtros impregnados quimicamente utilizados na retenção de SO₂^(a).

Impregnoante	Quebra da Eficiência de Retenção (tempo)	Concentração SO ₂ (112 ppb (V/V))
10% glicerol - 20% KOH	Eficiente - 10 h	
10% glicerol - 10% KHCO ₃	Eficiente - 10 h	
10% glicerol - 10% K ₂ CO ₃	Eficiente - 10 h	
10% glicerol - 10% KCl	35 min	
10% glicerol - 10% NaOH	Eficiente - 10 h	
10% glicerol - 10% NaCl	45 min	
10% glicerol - 10% NH ₄ OH	imediatamente	
10% glicerol - 10% (NH ₄) ₂ CO ₃	imediatamente	
10% glicerol - 10% FeCl ₃	imediatamente	
10% glicerol - 10% MnCl ₂	imediatamente	
0,5% glicerol - 25% etanol - 0,1M Na ₂ HgCl ₄	49 min	

(a) velocidade de fluxo = 200 ml.min⁻¹

fluxos de tal ordem de grandeza inviabilizam o trabalho no laboratório. No segundo caso, cresce muito os erros associados a cada uma das etapas de diluição e também a processos de adsorção superficial. Tubos que emitem cerca de 1 ngS.min⁻¹, perdem somente 10 µgS por semana. Como a massa total de um tubo de permeação supera a capacidade das microbalanças existentes, as diferenças de massa só podem ser detectadas com balanças analíticas de sensibilidade de centésimos de miligrama, por conseguinte a calibração gravimétrica de um tubo de permeação com estas características requer no mínimo seis meses de trabalho. Esta situação leva a problemas, como o não conhecimento da velocidade de difusão instantânea, já que a velocidade é calculada sobre uma média de tempo bastante longo, sendo impossível detectar qualquer mudança na velocidade de permeação em menos de dois ou três meses. Outro inconveniente é que aumenta a possibilidade de difusão do gás diluente para o interior do tubo e consequentemente a possibilidade de transformação dos compostos de enxofre por reação química.

A facilidade de absorção sobre superfície é outro problema que dificulta trabalhos com estes compostos. Estudos sobre a quantificação de perdas de compostos de enxofre em diversas superfícies¹⁵, mostram que mesmo o Teflon dependendo das condições pode levar a perdas por adsorção. Quando é necessário utilizar vidro, é preciso desativar sua superfície, porém ainda não existe consenso sobre qual o melhor tratamento químico para se conseguir uma superfície efetivamente inerte¹⁶.

Pelos problemas expostos acima, podemos inferir que é necessário uma melhor avaliação da metodologia analítica empregada na determinação de compostos de enxofre, sem o qual, não será possível qualquer comparação entre os dados reportados na literatura.

CONCLUSÃO

A especiação química a nível de traço de compostos presentes no ambiente, apresenta alto grau de dificuldade analítica porque a matriz geralmente é muito complexa e dinâmica. Estabelecendo-se nível de concentração de até 10⁻¹⁰%, pode-se encontrar cerca de 10⁵ compostos diferentes em amostras de ar atmosférico¹⁷. Certamente que as dificuldades encontradas no levantamento de dados sobre a quantidade dos compostos de enxofre presentes em estado natural no ambiente são muito maiores do que estas apresentadas neste trabalho. Estas dificuldades que dizem respeito apenas a metodologia analítica, devem ser trabalhadas principalmente por químicos analíticos, pela natureza

dos problemas envolvidos. A aplicação da metodologia analítica em medidas de campo, apresentam outro nível de complexidade, exigindo do químico analítico um trabalho sistêmico em cooperação com diversas áreas, como a biologia, geoquímica, meteorologia, oceanografia, bioquímica, mas ainda aí seu trabalho é de fundamental importância, já que somente o químico analítico que conhece as dificuldades da metodologia analítica, em conjunto com o problema ambiental estudado, pode avaliar a precisão e exatidão dos resultados encontrados.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Cardoso, A.A. e L.R.M Pitombo, Química Nova, submetido para publicação.
- 2 - Conway, E.J., Proc. Roy. Irish. Acad., a, 48, 149 (1943).
- 3 - Natusch, D.F.S., Klonis, H.B., Axelrod, H.D, Teck, R.J. e Lodge, J.P. Jr, Anal. Chem. (1972), 44, 2067.
- 4 - Cooper, D.J. e Saltzman, E.S. Geophys. Res. Letts. (1987), 14, 206.
- 5 - Saltzman, E.S. e Cooper, D.J., in Biogenic Sulfur in The Environment, p. 330-351 (E.S. Saltzman e W.J. Cooper, ed.) American Chemical Society, Washington, DC 1989.
- 6 - Kellogg, W.W., Cadle, R.D., Allen, E.R., Lazrus, A.L. e Martel, J.A., Science (1972), 175, 587.
- 7 - Lovelock, J.E., Maggs, R.J. e R.A. Rasmussen, Nature (1973), 237, 452.
- 8 - Maroulis, J.P. e Bandy, A.R., Science (1977), 196, 647.
- 9 - Barnard, W.R., Andreae, M.O., Watkins, E.W., Bingemer, H e Georgii, H.W., J. Geophys. Res. (1982), 87, 787.
- 10 - Andreae, M.O., Raemdonck, H., Science (1983), 221, 744.
- 11 - Seinfeld, J.H. Comunicacion Atmosferica: Fundamentos físicos y químicos, p. 470-473, Instituto de Estudios de Administracion Local, Madrid, 1978.
- 12 - Farwell, S.O., Liebowitz, D.P., Kagel, R.A. e Adams, D.F., Anal. Chem. (1980), 52, 2370.
- 13 - Braman, R.S., Ammons, J.M. e Bricker, J.L. Anal. Chem. (1978), 50, 992.
- 14 - Mac Taggart, D.L., Kagel, R.A. e Farwell, S.O., J. Air Pollut. Control Ass. (1987) 37, 143.
- 15 - Kuster, W.C. e Goldan, P.D., Environ. Sci. Technol. (1987), 21, 810.
- 16 - Farwell, S.O. e Gluck, S.J., Anal. Chem. (1980), 52, 1968.
- 17 - Kaiser, R.E., J. Chrom. Science (1974), 12, 36.