

CONTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE NO BALANÇO GLOBAL DO ESTOQUE DE ENXOFRE AMBIENTAL*

Arnaldo A. Cardoso

Instituto de Química - UNESP - Cx.P. 355 - CEP 14800 - Araraquara - SP

Luiz R. M. Pitombo

Instituto de Química - USP - Cx.P. 20780 - CEP 01498 - São Paulo - SP

Recebido em 25/9/91; cópia revisada em 8/4/92

Sulfur compounds in the atmosphere originate either from natural process or anthropogenic activity. Sulfur compounds are not accumulating in the atmosphere. On the basis of mass balance calculations for atmospheric sulfur, the flux of sulfur compounds has been estimated by a number of investigators. The variation among the estimates are indicative of the degree of uncertainty involved in estimating the global sulfur cycle. Future studies of emissions should be designed to include sufficient data for uncertainty analysis of flux estimated.

Keywords: Biogenic sulfur, sulfur cycle, atmospheric sulfur.

INTRODUÇÃO

O número de oxidação variando de (-2) a (+6), a grande capacidade de fazer ligações químicas e a elevada abundância relativa são propriedades que fazem com que o elemento enxofre seja encontrado em grande número de compostos na natureza. Alguns são de importância biológica significativa, onde o enxofre aparece com aproximadamente 0,5% em massa seca de plantas e microorganismos, e 1,3% do tecido animal¹. Muitos compostos contendo enxofre encontram-se interligados em cadeia de transformação extremamente complexa, interagindo com compostos presentes no solo, na água e no ar, formando o que se conhece como "Ciclo Biogeoquímico do Enxofre".

Os compostos que contêm enxofre presentes no ambiente têm aparecido cada vez mais como provocadores de mudanças ambientais. De início foram relacionados com problemas locais, posteriormente foram associados também a impactos regionais e nos últimos anos acredita-se que podem afetar o balanço de radiação da atmosfera e, portanto, estar também associados a mudanças de caráter global².

Dentro deste contexto, o entendimento dos processos envolvidos no Ciclo Biogeoquímico do Enxofre é relevante e além disso, nenhum estudo sobre poluição ambiental terá validade, se não houver conhecimento prévio da concentração e também da dinâmica da transformação dos compostos envolvidos³.

CICLO DO ENXOFRE

O conceito de "Ciclo de Elemento" tem sido usado para elementos que circulam dinamicamente entre a litosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera. Dentro destes reservatórios, os componentes químicos são estudados segundo suas fontes, distribuições e sorvedouros. Sua quantificação fornece, no final, algo semelhante a um "balanço econômico de caixa". Quando este balanço mostra discrepâncias significativas entre fontes e sorvedouros, tem-se indício de que partes importantes do processo não foram consideradas.

O Ciclo do Enxofre foi previsto por Conway⁴, a partir de cálculos, que incluíam o balanço entre a composição média de materiais dissolvidos em águas naturais e a quantidade pre-

* Extraído da Tese de Doutorado de Arnaldo A. Cardoso - junho de 1991, Instituto de Química da Universidade de S. Paulo.

vista para estes mesmos materiais tendo como origem processos de lixiviação de rochas e solos. Este balanço mostrou que o tipo e a proporção dos materiais encontrados nos oceanos são coerentes com o esperado decorrente do desgaste de solos e rochas. O sulfato se destacou entre as exceções, pois os rios transportam uma quantidade muito 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.

As fontes que emitem compostos de enxofre para a atmosfera podem ser naturais ou antropogênicas. A Figura 1 mostra como os principais compostos de enxofre são emitidos e posteriormente removidos da atmosfera.

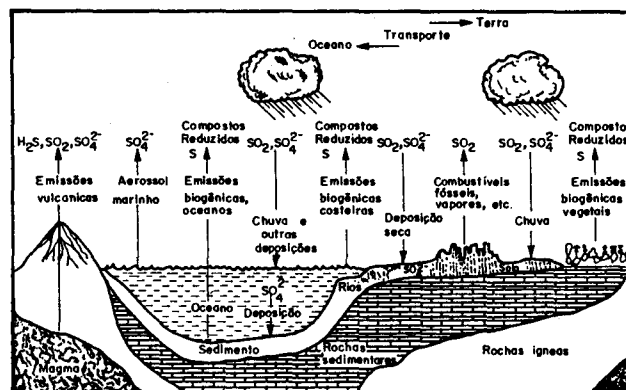


Figura 1 - Principais processos em que compostos de enxofre são emitidos e posteriormente removidos da atmosfera.

Dada a relevância do problema, estimativas sobre quantidades de enxofre emitido pelas diversas fontes, têm aparecido cada vez com maior frequência nestes últimos anos⁴⁻¹⁴. Quando se comparam estas estimativas de emissão de compostos de enxofre para atmosfera, observa-se que existe grande discrepância entre elas (Tabela I).

Estes resultados espelham a grande ambigüidade: problema extremamente complexo e ausência de dados confiáveis e/ou abrangentes o suficiente para que se possa interpretá-los e utilizá-los em escala global. Assim, necessidades de se conhecer

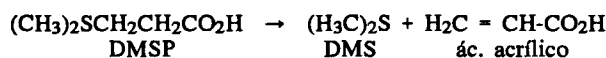
majoritários e, COS, CS₂ e CH₃SH minoritários, entretanto, uma estimativa quantitativa mais precisa é prematura²⁴.

Na atmosfera os compostos reduzidos de enxofre reagem, principalmente, com radicais ·OH e ·NO₃, sendo oxidados a SO₂ ou ácido metilssulfônico. Este ácido é o mais importante produto da oxidação do DMS, admitindo-se a sua velocidade de formação 50% maior que a de formação do SO₂²⁵. O COS tem um tempo de residência maior, o que permite que atinja a alta atmosfera sendo, portanto, uma importante fonte de SO₂ para a alta troposfera, e de sulfato, na forma de aerossol, na estratosfera²⁴. Valores relativamente altos de SO₂ na parte média e superior da troposfera exigem um precursor com vida média longa. Como a quantidade de CS₂ e COS não é suficientemente alta para explicar o fato, Rodhe e Isaksen²⁶ sugerem a existência de um outro composto precursor ainda não identificado.

A Importância do Dimetilssulfeto

Atualmente, tem-se atribuído a vários compostos de enxofre em concentrações a nível de traço, a responsabilidade pelo "cheiro ou sabor natural". Assim, a essência do cheiro do abacaxi, o butirato de etila, sozinha não é convincente, porém com a adição de traços de metilmercaptana chega-se muito próximo do odor desejado²⁷. Já na cerveja, um fator importante para definir o sabor é a concentração de DMS que, quando em alta concentração, dá à cerveja um sabor desagradável, mas, sem ele a cerveja é insípida²⁸. Ishida²⁹ sugere ainda, que aquilo que os japoneses chamam de "cheiro de mar" é, na verdade, DMS.

O DMS é emitido predominantemente por certas algas marinhas, por exemplo, a alga vermelha *Polysiphonia fastigiata*. Em torno de 15% do enxofre deste organismo está na forma de ácido dimetilssulfopropiônico (DMSP), composto que se acredita estar relacionado com mecanismos bioquímicos de metilação e/ou osmoregulação³⁰. O DMSP é decomposto enzimaticamente ou em meio básico para formar DMS e ácido acrílico, segundo a equação:



Tendências de variação sazonal na concentração de DMS em águas superficiais oceânicas têm sido observadas. A concentração média tem variado entre 0,5 e 2,8 nmol.l⁻¹ entre os meses de inverno e verão, respectivamente. Verificou-se também que amostras de águas equatoriais mostram uma variação sazonal menor do que aquelas de águas provenientes de mais altas latitudes³⁰.

Ishida²⁹ discute a influência da força iônica do meio na produção de DMS pelas algas marinhas. Assim, a taxa de produção de DMS cresce a partir de valores próximos de zero, em meio de 0,05 mol.l⁻¹ de NaCl, até um platô, para concentrações do meio acima de 0,5 mol.l⁻¹. Este fator provavelmente explica variações de concentração de DMS observada em áreas de águas estuarinas onde ocorrem mudanças de salinidade³¹.

A partir de medidas de DMS dissolvido em superfície de águas marinhas é possível estimar o fluxo de saída destes compostos. Considerando-se que a faixa de emissão de DMS varia entre 0,7 e 1,3 nmol S/m²/ano para a superfície dos oceanos, obtêm-se um fluxo global estimado de 1,1 ± 0,5 Tmol S/ano (Tmol S = 32 × 10¹²g). Isto representa uma fração muito importante, já que é necessário um fluxo de cerca de 1,9 a 2,8 Tmol S/ano de enxofre natural para fechar o balanço do ciclo³².

P. Liss e colaboradores³³ mostraram que a emissão de DMS, a partir de fitoplâncton presente na superfície dos oceanos que cercam a Europa Ocidental, é suficientemente grande e pode ser comparada com as emissões de enxofre provenientes das indústrias da região. Assim, modelos de distribuição

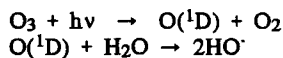
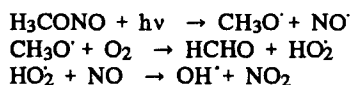
sugerem que o DMS pode ser responsável por 40% do sulfato depositado sobre a Escandinávia durante o verão. Como as emissões de DMS são sazonais, elas parecem ainda coincidir com os máximos da chuva ácida na região.

Recentemente^{2,34-35}, os compostos de enxofre presentes na atmosfera foram sugeridos como participantes no controle global da temperatura através da modificação do balanço de radiação solar. O DMS produzido nos oceanos por algas planctônicas foi sugerido como a maior fonte de sulfato aerossol, que também atua como núcleo formador de gotas no interior das nuvens (Cloud Condensation Nuclei, CCN). Se o número de CCN aumenta, ele provoca mudanças nas propriedades ópticas da atmosfera modificando, portanto, o balanço de radiação e temperatura. Um aumento na densidade destas nuvens reduz a intensidade de radiação que chega à superfície da Terra (Efeito Albedo). Como a população de algas é regulada pela temperatura e luz solar, um aumento na densidade de nuvens resulta em diminuição da população de algas planctônicas, que por sua vez produzem menor quantidade de DMS, diminuindo a densidade de nuvens, resultando agora um efeito contrário. Desta forma seria possível a regularização do clima através de mecanismos biológicos, minimizando, possivelmente, o "efeito estufa" provocado pelo aumento de CO₂ na atmosfera.

Sorvedouros dos Compostos Reduzidos de Enxofre na Atmosfera

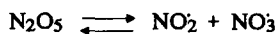
A evidente importância de se conhecer o destino dos compostos reduzidos de enxofre na atmosfera tem gerado um grande número de trabalhos publicados que trata deste assunto resultando em significantes progressos nesta área, mas ainda existe controvérsia sobre a cinética e o mecanismo de oxidação destes compostos na atmosfera³⁶⁻⁴⁵. Consequentemente, ainda há muito por se fazer para elucidar esta complexa "Química Atmosférica dos Compostos de Enxofre".

Como já mencionado anteriormente, os compostos reduzidos de enxofre são oxidados na troposfera principalmente através de ataques de radicais ·OH e ·NO₃. Estes radicais, ao lado das várias espécies de halogênios, são os principais oxidantes da troposfera⁴⁶. Radicais ·OH podem ser gerados fotoquimicamente a partir de moléculas orgânicas³⁸ ou através do oxigênio singlete O(¹D) gerado na decomposição do ozônio⁴⁷.



Estes radicais são formados durante o dia e devido sua alta reatividade, durante a noite suas concentrações caem a níveis insignificantes.

Já os radicais NO₃ são gerados, por exemplo, pela decomposição térmica de N₂O₅³⁹.



Os radicais assim gerados sofrem processos de fotólise, e, portanto, são considerados oxidantes importantes somente durante à noite, quando suas concentrações tendem a crescer.

A oxidação de DMS se processa por vários caminhos (Fig. 3). Apesar de existirem muitas controvérsias sobre a taxa de formação dos principais produtos destas reações, evidências levam a crer que formam-se cerca de 70% de SO₂, grande quantidade de ácido metilssulfônico e em menor proporção dimetilssulfóxido e dimetilssulfona⁴⁶.

Contudo a maioria das questões sobre o transporte atmosférico e o destino químico do DMS ainda está sem resposta⁴⁵.

34. Meszaros, E., *Atmos. Environ.* (1988) 22, 423.
35. Penner, J.E., *J. Air Waste Manage Assoc.* (1990) 40, 456.
36. Panter, R. e Penzhorn, R.D., *Atmos. Environ.* (1980) 14, 149.
37. Grosjean, D. e Lewis, R., *Geophys. Res. Lett.* (1982), 9, 1203.
38. Hatakeyama, S.; Izunri, K. e Akimoto, H., *Atmos. Environ.*, (1985) 19, 135.
39. Atkinson, R.; Pitts, J.N. e Aschmann, S.M., *J. Phys. Chem.* (1984) 88, 1584.
40. Ferek, R.J.; Chatfield, R.B. e Andreae, M.O., *Nature* (1986) 320, 514.
41. Jorgensen, B.B. e Hansen, B.O., *Atmos. Environ.* (1985) 19, 1737.
42. Kreidenweis, S.M. e Seinfeld, J.H., *Atmos. Environ.* (1988) 22, 283.
43. Luria, M.; Van Valin, C.C.; Galloways, J.N.; Keenes, W.C.; Wellman, D.L.; Sievering, H. e Boatman, J.F., *Atmos. Environ.* (1989) 23, 139.
44. Watts, S.F.; Brimblecombe, P. e Watson, A.J., *Atmos. Environ.* (1990) 24A, 353.
45. Ferek, R.J.; Chatfield, R.B. e Andreae, M.O., *Nature* (1986) 320, 514.
46. Plane, J.M.C., in *Biogenic Sulfur in the Environment*, p.404-423 (E.S. Saltzman e W.J. Cooper ed.) American Chemical Society, Washington DC (1989).
47. Seinfeld, J.H., *Contamination Atmosferica*, p. 166-172, Instituto de Estudios de Administracion Local, Madrid (1978).
48. Wigley, T.M.L., *Nature* (1989) 339, 365.
49. Schwartz, S.E., *Nature* (1989) 340, 515.
50. Sellers, A.H. e Mc Guffie, K., *Nature* (1989) 340, 437.
51. Charlson, R.J.; Lovelock, J.E.; Andreae, M.O. e Warren, S.G., *Nature* (1989) 340, 438.
52. Gavin, J.; Kukla, G. e Karl, T., *Nature* (1989) 340, 438.
53. Ghan, S.J.; Penner, J.E. e Taylor, K.E., *Nature* (1989) 340, 438.

Publicação financiada pela FAPESP