

## 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 animal<sup>1</sup>. 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 global<sup>2</sup>.

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 envolvidos<sup>3</sup>.

### 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 Conway<sup>4</sup>, a partir de cálculos, que incluíam o balanço entre a composição média de materiais dissolvidos em águas naturais e a quantidade pre-

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.

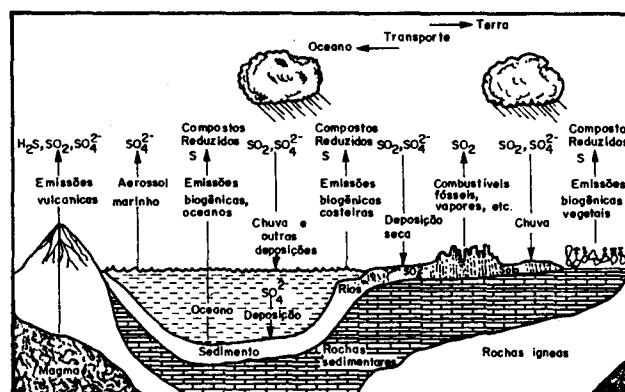


Figura 1 - Principais processos em que compostos de enxofre são emitidos e posteriormente removidos da atmosfera<sup>5</sup>.

Dada a relevância do problema, estimativas sobre quantidades de enxofre emitido pelas diversas fontes, têm aparecido cada vez com maior frequência nestes últimos anos<sup>4-14</sup>. 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

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

**TABELA I - Emissão global de enxofre (TgS (ano)<sup>-1</sup>)\***

	Ano da Publicação	Emissão biogênica global	Terra	Mar	Natural**	Antropogênica	Total
Eriksson (6)	1963	280	110	170	45	40	365
Junge (5)	1963	230	70	160	45	40	315
Robinson and Robbins (7)	1970	98	68	30	44	70	212
Kellogg et al. (8)	1972	90	-	-	45	50	185
Cullis and Hirschler (9)	1980	98	48	50	49	104	251
Varhelyi and Gravenhorst (11)	1981	3.3-35.5	1.0-8.3	2.3-27.2	-	-	-
Moller (10)	1984	70	35	35	177	75	322
Warnek (13)	1988	43	7	36	157	106	306

\* Tg = 10<sup>12</sup>g

\*\* Vulcões e aerosol marinho

melhor alguns fatores, para aprimorar o entendimento do Ciclo do Enxofre, têm sido apresentadas por vários autores: a necessidade de conhecer a taxa de emissão em diferentes estações do ano e áreas geográficas<sup>11,13</sup>, a função dos oceanos como fonte e sorvedouro de compostos de enxofre precisa ser melhor conhecida<sup>8</sup>; futuros trabalhos devem ser feitos para se determinar com maior aproximação o tempo de residência de compostos de enxofre na atmosfera<sup>8</sup>; a importância relativa dos fluxos de compostos reduzidos de enxofre como precursores de sulfato aerossol ainda não foi estabelecida<sup>14</sup>; promover intercomparação de diferentes amostragens e método de medida, bem como comparar os diferentes modelos usados para estimar emissões destes compostos<sup>14</sup>.

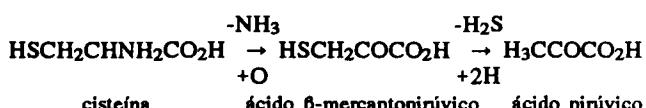
#### CONTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE PARA O BALANÇO DO CICLO DO ENXOFRE

##### Fonte Biogênicas de Compostos Reduzidos

Desde o momento em que se criou o primeiro modelo do Ciclo do Enxofre<sup>4</sup>, os compostos reduzidos de enxofre produzidos a partir de fontes naturais foram colocados como os principais responsáveis pela entrada de enxofre na atmosfera.

Os compostos reduzidos de enxofre são produzidos por dois diferentes processos em ambientes anóxicos<sup>15</sup>. Um deles é a redução do sulfato por um grupo especial de bactérias, entre as quais se encontra, a "Desulfovibrio". A bactéria oxida cerca de 2 mols de carbono orgânico a dióxido de carbono, para cada mol de sulfato reduzido. Este sulfato inorgânico é usado como acceptor final de elétrons, resultando sulfeto como produto final (Fig. 2).

As bactérias sulfato-redutoras são estritamente anaeróbicas, e morrem na presença de oxigênio. Outro processo natural bastante comum para a formação de sulfeto, é a decomposição biológica de matéria orgânica contendo enxofre, feita por bactérias. Dois dos principais aminoácidos constituintes de proteínas contêm átomos de enxofre, a metionina ( $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) e a cisteína ( $\text{HSCH}_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ). Sua degradação é feita por enzimas chamadas "desulfidases"<sup>17</sup>. A enzima cisteína desulfidase, por exemplo, remove os grupos amino e sulfidril da cisteína, provavelmente nesta ordem:



O ácido pirúvico é usado como nutriente pela bactéria e o sulfeto de hidrogênio e a amônia são liberados, contribuindo para o odor característico da putrefação de proteínas.

#### Compostos Reduzidos de Enxofre Presentes na Atmosfera

Somente em 1977, Maroulis e Bandy<sup>18</sup> conseguem, pela primeira vez, determinar dimetilssulfeto (DMS) presente na atmosfera. Este composto já estava sendo buscado desde 1972, quando Kellogg e colaboradores<sup>8</sup> mostraram que o oceano não pode ser colocado como fonte de  $\text{H}_2\text{S}$  na quantidade idealizada teoricamente para balancear o ciclo do enxofre, porque a bactéria que reduz sulfato a sulfeto só ocorre em ambiente anóxido como o fundo dos oceanos. Sendo a superfície do oceano altamente oxidante, o  $\text{H}_2\text{S}$  seria oxidado antes de escapar para atmosfera. Lovelock, Maggs e Rasmussen<sup>19</sup> sugerem que a função de transferir o enxofre do oceano para a atmosfera é cumprida pelo DMS, que é produzido por fitoplâncton que vive em suspensão em águas oceânicas. Porem, eles fracassaram em todas as tentativas de detectar DMS em análises do ar atmosférico oceânico.

Posteriormente, outros compostos reduzidos de enxofre foram sugeridos também como transportadores de enxofre para atmosfera, como o sulfeto de carbonila, dissulfeto de carbono<sup>20</sup>, dietilssulfeto<sup>21</sup>, metilmercaptana, etilmercaptana e dimetildissulfeto<sup>22,23</sup>.

A partir dos dados existentes, acredita-se que em primeira aproximação, no que diz respeito aos compostos reduzidos de enxofre na atmosfera, DMS e  $\text{H}_2\text{S}$  são componentes

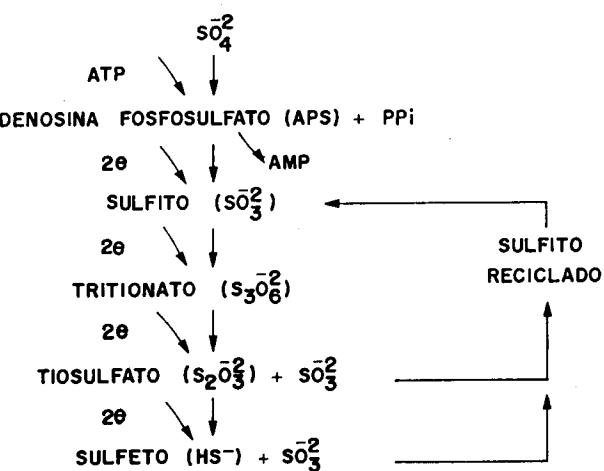


Figura 2. Esquema para redução, via consumo 8 elétrons por átomo de enxofre, do sulfato a sulfeto<sup>16</sup>. Note-se que três íons sulfito são necessário para formar o íon tritionato, mas dois íons sulfito são regenerados e reciclados. O resultado é a redução de um sulfato a sulfeto e a sulfato. (ATP = Adenosina trifosfato, AMP = Adenosina monofosfato, PPi = Difosfato).

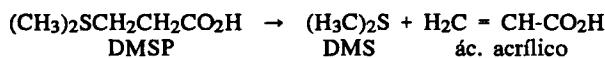
majoritários e, COS, CS<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>SH minoritários, entretanto, uma estimativa quantitativa mais precisa é prematura<sup>24</sup>.

Na atmosfera os compostos reduzidos de enxofre reagem, principalmente, com radicais OH e  $\cdot\text{NO}_3$ , sendo oxidados a  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ <sup>25</sup>. O COS tem um tempo de residência maior, o que permite que atinja a alta atmosfera sendo, portanto, uma importante fonte de  $\text{SO}_2$  para a alta troposfera, e de sulfato, na forma de aerossol, na estratosfera<sup>24</sup>. Valores relativamente altos de  $\text{SO}_2$  na parte média e superior da troposfera exigem um precursor com vida média longa. Como a quantidade de  $\text{CS}_2$  e COS não é suficientemente alta para explicar o fato, Rodhe e Isaksen<sup>26</sup> 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 desejado<sup>27</sup>. 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 insípida<sup>28</sup>. Ishida<sup>29</sup> 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 dimetilssulfopropiónico (DMSP), composto que se acredita estar relacionado com mecanismos bioquímicos de metilação e/ou osmoreregulação<sup>30</sup>. O DSMP 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<sup>-1</sup> 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 latitudes<sup>30</sup>.

Ishida<sup>29</sup> 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<sup>-1</sup> de NaCl, até um platô, para concentrações do meio acima de 0,5 mol.l<sup>-1</sup>. Este fator provavelmente explica variações de concentração de DMS observada em áreas de águas estuarinas onde ocorrem mudanças de salinidade<sup>31</sup>.

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/m<sup>2</sup>/ano para a superfície dos oceanos, obtém-se um fluxo global estimado de 1,1 a 0,5 Tmol S/ano (Tmol S = 32x10<sup>12</sup>g). 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 ciclo<sup>32</sup>.

P. Liss e colaboradores<sup>33</sup> 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

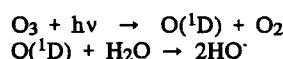
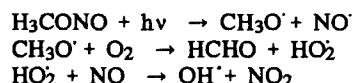
sugerem que o DMS pode ser responsável por 40% do sulfato depositado sobre a Escandinávia durante o verão. Como as emissões de DMS são sazonais, elas parecem ainda coincidir com os máximos da chuva ácida na região.

Recentemente<sup>2,34-35</sup>, 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 aerosol, 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 CO<sub>2</sub> na atmosfera.

## **Sorvedouros dos Compostos Reduzidos de Enxofre na Atmosfera**

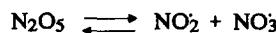
A evidente importância de se conhecer o destino dos compostos reduzidos de enxofre na atmosfera tem gerado um grande número de trabalhos publicados que trata deste assunto resultando em significantes progressos nesta áreas, mas ainda existe controvérsia sobre a cinética e o mecanismo de oxidação destes compostos na atmosfera<sup>36-45</sup>. 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  $\text{NO}_3$ . Estes radicais, ao lado das várias espécies de halogénios, são os principais oxi-dantes da troposfera<sup>46</sup>. Radicais OH podem ser gerados foto-quimicamente a partir de moléculas orgânicas<sup>38</sup> ou através do oxigénio singlete O(<sup>1</sup>D) gerado na decomposição do ozónio<sup>47</sup>.



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

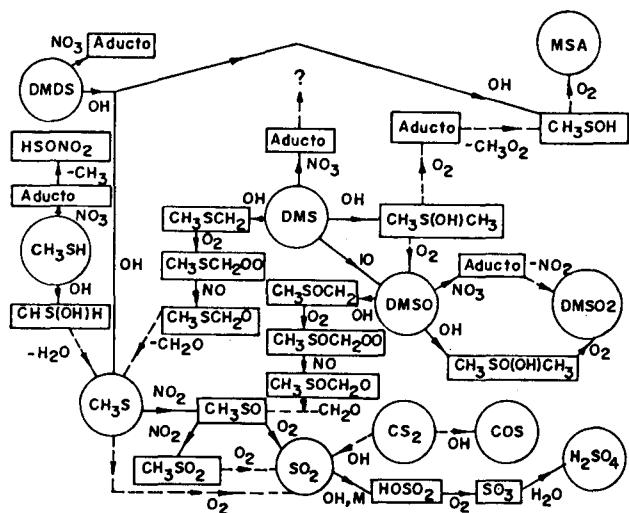
Já os radicais  $\text{NO}_3^-$  são gerados, por exemplo, pela decomposição térmica de  $\text{N}_2\text{O}_5^{39}$ .



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 SO<sub>2</sub>, grande quantidade de ácido metilssulfônico e em menor proporção dimetilssulfóxido e dimetilssulfona<sup>46</sup>.

Contudo a maioria das questões sobre o transporte atmosférico e o destino químico do DMS ainda está sem resposta<sup>45</sup>.



**Figura 3.** Diagrama esquemático da oxidação de compostos reduzidos de enxofre, dimetilssulfeto (DMS), metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), dimetil-dissulfeto (DMDS) e dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ). As linhas sólidas indicam os caminhos de reação com constantes conhecidas. As linhas tracejadas indicam possíveis caminhos ainda não bem estabelecidos<sup>46</sup>. (MSA = ácido metilssulfônico, DMSO = dimetilssulfôxido,  $\text{DMSO}_2^-$  = dimetilssulfona).

A quantidade de SO<sub>2</sub> encontrada em medidas de campo difere dos valores previstos pelos experimentos de laboratório. Oxidantes diferentes de ·OH e ·NO<sub>3</sub> também não podem ser excluídos. Existem evidências de que a oxidação do DMS pode produzir intermediários moderadamente reativos, que são oxidados em diferentes tempos e que podem contribuir significativamente na distribuição de enxofre na troposfera. O transporte vertical destes compostos na atmosfera precisa ser melhor estudado. A formação de nuvens em concordância com os modelos de transporte de ar contendo compostos de enxofre e seu efeito sobre a climatologia global têm sido assunto de debate<sup>2, 45-51</sup>.

## **CONCLUSÃO**

A importância do DMS tem portanto crescido nos últimos anos a partir da hipótese de Lovelock e colaboradores<sup>19</sup>, que creditam ao DMS, a maior responsabilidade pelo transporte atmosférico do enxofre não antropogênico. Esta hipótese que colocou o DMS no centro das atenções, ficou alguns anos na dependência da química analítica, que deveria desenvolver métodos analíticos capazes de identificar e quantificar estas espécies que se encontrariam em concentrações naturais a níveis bastante baixos, tanto na água como na atmosfera. Os resultados posteriores, além de indicarem que muito possivelmente a hipótese do DMS é verdadeira, mostraram novos fatos bastante intrigantes, como a possível contribuição do DMS na formação da chuva ácida, que anteriormente era considerada quase que exclusivamente como resultado de atividades antropogênicas. Outra consequência destes resultados é a possibilidade de que também o DMS esteja envolvido nos mecanismos de regulação climática global, funcionando tal qual um "hormônio" garantindo a homeostase da biosfera. Portanto muito ainda deve-se fazer para elucidar o verdadeiro papel do DMS na natureza. Todos estes fatores mostram que a pesquisa centrada nos compostos reduzidos de enxofre sob o ponto de vista da biologia, bioquímica, oceanografia, geoquímica e meteorologia necessitam fundamentalmente de dados analíticos, colocando a química analítica como centro das atenções destas ciências. Assim, pela complexidade dos problemas envolvidos, os estudos apontam para a necessidade de trabalho de natureza sistemática, envolvendo todas estas áreas da ciência.

## **REFERÊNCIAS**

1. Zehnder, A.J.B. e Zinder, S.H., in *The Handbook of Environmental Chemistry*, p. 106 (O. Hutzinger, ed.) Springer Verlag, Heidelberg, Vo 1, part A (1980).
  2. Charlson, R.J.; Lovelock, J.E.; Andreae, M.O. e Warren, S.G.; *Nature* (1987) **326**, 655.
  3. Fagá, I.; Massaro, S. e Pitombo, L.R.M.; *Química Nova* (1985) **8**, 162.
  4. Conway, E.J.; *Proc. Roy. Irish Acad.* (1943) **A 48**, 119.
  5. Jung, C.E.; *J. Geophys. Res.* (1960) **65**, 227.
  6. Eriksson, E.; *J. Geophys. Res.* (1963) **68**, 4001.
  7. Robinson, E. e Robbins, R.C.; *J. Air Pollut. Control Ass.* (1970) **20**, 233.
  8. Kellogg, W.W.; Cadle, R.D.; Allen, E.R.; Lazarus, A.L. e Martel, J.A.; *Science* (1972) **175**, 587.
  9. Cullis, C.F. e Hirschler, M.M.; *Atmospheric Environment*, (1980) **14**, 1263.
  10. Moller, D., *Atmospheric Environment* (1984) **18**, 29.
  11. Varhelyi, G. e Gravenhorst, G., *Idojárás* (1981) **85**, 126.
  12. Aneja, V.P., *J. Air Waste Manage Assoc.* (1990) **40**, 469.
  13. Warneck, P., in *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 1988 Apud V.P. Aneja, *J. Air Waste Manage Assoc.*, 469 (1990).
  14. *Biogenic Sulfur in the Environment* (E.S. Saltzman e W.J. Cooper ed.). American Chemical Society, Washington, DC (1989).
  15. Jorgensen, B.B., in *Atmospheric Chemistry*, p. 215-229 (E.D. Goldberg ed.) Springer-Verlag (1982).
  16. Brock, T.D.; Smith, D.W. e Madigan, M.T., *Biology of Microorganisms*, p.705, 4 ed., Prentice-Hall International Inc. (1984).
  17. Postgate, J.R., in *Inorganic Sulphur Chemistry*, p.259 (G. Nickless, ed.) Elsevier Publishing Company (1968).
  18. Maroulis, P.J. e Bandy, A.R., *Science* (1977) **196**, 647.
  19. Lovelock, J.E.; Maggs, R.J. e Rasmussen, R.A., *Nature* (1973) **237**, 452.
  20. Sze, N.D. e Ko, M.K.W., *Nature* (1979) **278**, 731.
  21. White, R.K., *Int. Symp. Identification Meas. Environ. Pollut. [Proc.]* 1971, 105-9 (B. Westley, ed.) Nat. Res. Coun. Can.; Ottawa, Ontario: Apud. *Chem. Abstr.* (1974) **80**, 87006 e.
  22. Yamaoka, Y. e Tanimoto, T., *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, (1976) **50**, 147: Apud. *Chem. Abstr.* (1976) **85**, 112387 t.
  23. Hoshida, Y.; Nihei, Y. e Muto, G., *J. Chromatogr. Sci.* (1981) **19**, 200.
  24. Jorgensen, B.B., in *Atmospheric Chemistry*, p.215-229 (E. D. Goldberg ed.) Springer-Verlag (1982).
  25. Kreidenweis, S.M. e Seinfeld, J.H., *Atmos. Environ.* (1988) **22**, 283.
  26. Rodhe, H. e Isaksen, I., *J. Geophys. Res.* (1980) **85**, 7401
  27. Lovelock, J.E., in *Atmospheric Chemistry*, p.199-213 (E.D. Goldberg ed.) Springer-Verlag (1982).
  28. Lehninger, A.L., *Princípios de Bioquímica*, pg. 307, Sarvier, São Paulo (1984).
  29. Ishida, Y., *Kyoto University*, **94**, 48 (1969): Apud. J.E. Lovelock, in *Atmospheric Chemistry*, p.199-213 (E.D. Goldberg ed.) Springer-Verlag (1982).
  30. Cooper, W.J. e Matrai, P.A., in *Biogenic Sulfur in the Environment*, p.140-151 (E.S. Saltzman e W.J. Cooper, ed.). American Chemical Society, Washington, DC (1989).
  31. Vairavamurthy, A.; Andreae, M.O.; Iverson, R.L., *Immol. Oceanogr.* (1985) **30**, 59.
  32. Andreae, M.O.; Ferek, R.J.; Bermond, F.; Byrd, K.P.; Engstrom, R.T.; Engstrom, S.; Hardin, S.; Houmerre, P.D.; Marrec, F.L.; Raemdonck, H. e Chatfield, R.B., *J. Geophys. Res.* (1985) **90**, 12891.
  33. Turner, S.M.; Malin, G. e Liss, P.S., in *Biogenic Sulfur in the Environment*, p.183-200 (E.S. Saltzman e W. J. Cooper, ed.). American Chemical Society, Washington, DC (1989).

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