## 3. OBSERVAÇÕES FINAIS

Desde a publicação do trabalho original, muitos colegas nos manifestaram sua apreciação pelo trabalho realizado, apontando acertos e imperfeições do texto impresso bem como de certas interpretações. Além de alguns nomes, obviamente trocados, o problema maior foi a qualidade das ilustrações. Com efeito, o número de fórmulas e o custo nos impediram de recorrer a especialistas, o que se não justifica, pelo menos explica aquele fato. O presente trabalho pretende corrigir, em parte, tais defeitos e tem o mérito de atualizar certos procedimentos. Gostaríamos de agradecer, em particular, ao consultor da Parte II (8) que nos enviou uma revisão crítica da Parte I, incorporada ao presente texto. Está em preparação a seqüência deste trabalho, em que se aborda a Parte C das Regras da IUPAC. Muito apreciaríamos novos comentários e sugestões dos colegas para que possamos aperfeiçoar nossa proposta de transcrição para o Português das Regras Oficiais de Nomenclatura Química.

## BIBLIOGRAFIA


1. R. Bicca de Alencastro. "Nomenclatura dos Compostos Orgânicos". Química Nova, 5(3) 67-104 (1982).
2. Comission on the Nomenclature of Organic Chemistry "Definitive Rules for Nomenclature of Organic Chemistry" J. Am. Chem. Soc. **82**, 5545 (1960).
3. Mr. A. Prilop, Hannover, RFA. Correspondência pessoal.
4. S.P. Klesney. "Changes in IUPAC Nomenclature Rules for Organic Chemistry". J. Chem. Documentation 12(2), 132-138, (1972).
5. Comission on Nomenclature of Organic Chemistry (S.P. Klesney, Sec.). "Revision of the Extended Hatzsch-Widman System of Nomenclature for Heteromonocycles" Pure & Applied Chemistry **51**, 1995-2003 (1979).
6. Comission on Nomenclature of Organic Chemistry (prepared for Publication by N. Lozac'h). "Extension of Rules A-1.1 and A-2.5 Concerning Numerical Terms Used in Organic Chemical Nomenclature" Pure & Applied Chemistry 55(9) 1463-1466 (1983).
7. R. Bicca de Alencastro e Laura F. Wircker. Em preparação. (1984).
8. R. Bicca de Alencastro e Laura F. Wircker. "Nomenclatura dos Compostos Orgânicos – Parte II – Esteroquímica Fundamental" Aceito para Publicação – Química Nova (1984).
9. "Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A and B Third Edition and Section C Second Edition 1971" International Union of Pure and Applied Chemistry Comission on the Nomenclature of Organic Chemistry. Butterworths, London, 1971.
10. Por sugestão da Prof. E.B. Mano (I. Macromoléculas da UFRJ) passamos a preferir designar as cadeias laterais não mais pelo nome genérico de *radicais* (que pode causar confusão com radicais livres), mas pelo nome *grupos* ou *grupamentos*.
11. Ana M. da C. Ferreira; H.E. Toma e A.C. Massabini, "Nomenclatura de Compostos de Coordenação: uma Proposta Simplificada" Química Nova, 7(1), 9-15 (1984).


**ARTIGO**

# COMPOSTOS DE ENXOFRE NA ATMOSFERA – CONTRIBUIÇÃO DE FONTES NATURAIS E ANTROPOGÊNICAS*


Iracema Fagá**, Sérgio Massaro e Luiz R.M. Pitombo

*Instituto de Química, Universidade de São Paulo,*
*Caixa Postal 20780 – 01000 – São Paulo (SP)*



Recebido em 23/08/84


## 1. INTRODUÇÃO

O enxofre é um dos elementos químicos mais abundantes, sendo encontrado desde o interior da Terra até a crosta, hidrosfera e atmosfera. Como constituinte de proteínas e outros compostos orgânicos é essencial para os seres vivos. Com estado de oxidação variando de -2 a +6, é encontrado em grande variedade de combinações químicas, muitas delas produzidas direta ou indiretamente por atividade bioquímica de organismos.

As espécies de enxofre que têm sido tradicionalmente estudadas na atmosfera são: o dióxido de enxofre e o sulfeto de hidrogênio, constituintes da fase gasosa, e os sulfatos, componentes do material particulado.

Dentre os processos responsáveis pela produção de sulfeto de hdrogênio destaca-se a redução de sulfato, efetuada por certas bactérias anaeróbias comuns em determinados tipos de solos e sedimentos de rios, lagos, pântanos e oceanos (1). Outras variedades de bactérias são capazes de decompor a matéria orgânica de solos e águas servidas, degradando proteínas a $H_2S$ (1). Estas fontes originam pelo menos uma parte do dióxido de enxofre total encontrado no ar, uma vez que na atmosfera ocorre a conversão de $H_2S$ em $SO_2$.

* Este artigo foi extraído da Tese de Doutoramento, defendida por Iracema Fagá, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em outubro de 1983.


** Endereço atual: FUNDACENTRO – Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho – Rua Capote Valente, 710 (CEP 05409) – Caixa Postal 11848 – São Paulo – SP.

$SO_2$ e $H_2S$ são também as espécies de enxofre predominantemente lançadas na atmosfera pelas erupções vulcânicas, ao lado de quantidades menores de $SO_3$ e de vários sulfatos (2).

O $SO_2$ é também diretamente introduzidos na atmosfera através de incêndios de vegetação. Essas fontes podem ser consideradas naturais, embora atualmente em muitos casos sejam resultantes da ação humana (3).

Atividades industriais, tais como a mineração e a queima de combustíveis fósseis, lançam continuamente grandes quantidades de compostos de enxofre na atmosfera, a maior parte sob forma de $SO_2$, o qual é parcialmente convertido em sulfato (2).

Os principais processos de remoção do dióxido de enxofre e dos sulfatos atmosféricos são a incorporação em nuvens ("rainout"), o arraste por precipitação de chuva ("washout"), a deposição seca e a sorção no solo e vegetação (2).

Substâncias como o sulfeto de metila, sulfeto de carbono e sulfeto de carbonila têm sido recentemente admitidas como importantes precursores do dióxido de enxofre e sulfato atmosféricos. Estes sulfetos, como o $H_2S$, são voláteis e naturalmente produzidos por algumas atividades biológicas. Todavia a ação humana certamente influi em sua produção, seja criando condições propícias para o incremento das fontes naturais biológicas, seja pela emissão destas espécies como efluentes industriais.

À medida que os problemas de poluição ambiental se agravam, e certos efeitos como chuva ácida, corrosão, odores, redução de visibilidade, modificações de clima, danos à saúde pública, prejuízos à flora e à fauna, são atribuídas a constituintes atmosféricos contendo enxofre, cresce o interesse em saber quão seriamente o homem está afetando o balanço natural deste elemento químico (4). Algumas questões básicas levantadas são:

a) quais são os compostos responsáveis por determinados efeitos;

b) quais são suas fontes, sorvedouros e tempos de residência nos reservatórios naturais;

c) quais são os fatores ambientais que promovem sua formação e distribuição;

d) quais as mudanças nos padrões de emissão que podem minimizar efeitos específicos;

e) qual a relação entre as atividades humanas e naturais na determinação do estoque atmosférico de enxofre, em escala regional e global.

Nos últimos quarenta anos, a procura de respostas para estas questões propiciou a criação de vários modelos para o ciclo do enxofre. A avançada interferência humana dificulta a avaliação daquilo que seria o "estado natural" deste processo. Assim, por exemplo, nas avaliações do estoque atmosférico de enxofre, a possibilidade de transporte a longas distâncias torna questionável o pressuposto de que dados obtidos em regiões remotas, afastadas de aglomerados urbanos, representem condições naturais, ou seja, livres de influência antropogênica. O assunto conseqüentemente tem exigido grande esforço dos pesquisadores, na obtenção de dados que levem a melhor compreensão dos muitos processos naturais. Somente assim poderão ser criadas bases mais racionais para enfrentar os problemas de poluição causados por compostos de enxofre, embora a destinação de recursos para controle ambiental e encaminhamento de investigação científica na área dependam de considerações de ordem social, econômica e política.

## 2. TRANSPORTE DE ENXOFRE PELO AR DOS OCEANOS PARA OS CONTINENTES

### 2.1 – A hipótese do sulfeto de hidrogênio

No início da década de quarenta, Conway estabeleceu valores globais médios para a composição das águas dos rios e rochas (5). Calculou também as quantidades de vários elementos que são carreados pelos rios aos oceanos por lixiviação do solo Com base em um grande número de informações, mostrou que o tipo e a proporção dos materiais encontrados nos oceanos são coerentes com o esperado pela velocidade de desgaste das rochas, salvo algumas poucas exceções, entre as quais se destacam o cloreto e o sulfato. Estas espécies são transportadas pelos rios em quantidades consideravelmente superiores às avaliadas pelo desgaste das rochas. A primeira especulação sobre este fato está em considerar que o "spray" marítimo é fonte de $Cl^-$ e $SO_4^{2-}$ atmosféricos. Nesta hipótese a proporção $SO_4^{2-}/Cl^-$ no material particulado atmosférico deve ser a mesma existente na água do mar(*). O que ocorre é que análises do material particulado da atmosfera mostram um "excesso de sulfato" sobre o esperado segundo a referida proporção. Este excesso de sulfato atmosférico é pequeno sobre o oceano, aumentando bastante sobre o continente. Para explicar isto Conway propôs a hipótese, suportada por cálculos preliminares, de que nos oceanos e áreas costeiras pantanosas o sulfato seja reduzido, por atividade bacteriana, a $H_2S$. Este, sendo lançado ao ar e oxidado a sulfato, balanciaria um ciclo fechado para o elemento enxofre. Na ocasião Conway também considerou muito pequena a participação antropogênica no ciclo: a queima de combustíveis fósseis seria responsável por somente cerca de 11% do estoque atmosférico de enxofre.

O aerosol marinho possui tempo de residência na atmosfera. A maior parte dele é removida pela chuva sobre o próprio mar e, portanto, tem pouco interesse geoquímico, a não ser em regiões litorâneas. Por isso, no estudo de ciclos globais ou regionais do enxofre, se dá maior ênfase à origem do excesso de $SO_4^{2-}$ (3).

Os cálculos de Conway foram revistos em 1960 por Junge (3), à luz de novos e melhores dados sobre consumo de combustíveis, emissão industrial e concentração de $SO_4^{2-}$ em água de chuva. A contribuição do homem passou a ser considerada equivalente a 30% do estoque atmosférico de enxofre, em escala global. Todavia como a mistura in-

(*) Pode-se objetar a esta proposição. Fontes continentais também contribuem, embora pouco, para o conteúdo em cloreto da atmosfera. Por outro lado este íon é deslocado das partículas na forma de gás HCl por ação de ácidos "fixos", como o $H_2SO_4$, existentes no ar. Não obstante o cloreto ainda hoje é tido como a melhor referência quantitativa da origem marítima dos aerossóis (6).

terhemisférica, ao nível da troposfera, é lenta em relação ao tempo de residência médio dos compostos de enxofre na atmosfera, Junge admite que nos hemisfério norte a contribuição antropogênica chega a 60% do total. Estas cifras despertam grande preocupação quanto aos possíveis efeitos da poluição por enxofre e tornam questionável a hipótese de que o ciclo natural do elemento seja fechado: o fato de o excesso de $SO_4^{2-}$ ser maior sobre as áreas continentais do que sobre as oceânicas poderia se explicado pela atividade industrial, e não haveria necessidade de considerar que parte do enxofre carregado pelos rios na forma de $SO_4^{2-}$ retornasse à atmosfera na forma de $H_2S$. Todavia, adotando esse ponto de vista, seria difícil explicar porque mesmo em regiões continentais muito afastadas de fontes poluidoras o excesso de $SO_4^{2-}$ é ainda bem maior do que sobre os oceanos.

Eriksson, em artigo publicado no ano de 1963 (7), criticou alguns números e pressupostos apresentados por Junge: 1º) emissão industrial atualizada de enxofre para a atmosfera havia sido combinada com resultados antigos de análises de água de rios; 2º) como base de cálculo havia sido usado um valor médio muito alto para a concentração global de $SO_2$ na atmosfera (resultado de coleta em $H_2O_2$, que é capaz de oxidar também $H_2S$ a sulfato); 3º) fatores como aplicação de fertilizantes contendo enxofre, deposição seca de $SO_2$ (incluindo absorção pelas plantas, solo e oceano) e sedimentação de enxofre no fundo do oceano tinham sido negligenciados. Recalculando as quantidades de enxofre anualmente circuladas pelos reservatórios naturais, Eriksson estimou a emissão antropogênica na atmosfera em 11% do total, o mesmo valor antes proposto por Conway, através de modelo bem mais simples. Admitia a limitação de seu trabalho, pela falta de conhecimento, na época, sobre origem, distribuição e transporte de $H_2S$. Ressaltava, porém, que provavelmente nenhuma revisão futura de seus cálculos poderia deixar de considerar a existência de um fluxo de enxofre do oceano para a atmosfera, na forma de algum composto reduzido.

No início de 1972, Kellog e colaboradores apresentaram um novo modelo de ciclo do enxofre, em que os oceanos não são mais colocados como fontes de $H_2S$ (2). Os autores consideraram que a alta velocidade de oxidação do $H_2S$ em águas oceânicas só permite que ele seja transportado do fundo dos oceanos para a superfície, e emitido para a atmosfera, em quantidades muito menores que as anteriormente sugeridas para balancear o ciclo do enxofre. Admitiam como certo que $H_2S$ é produzido em pântanos e sedimentos de ambientes aquáticos por ação microbiana anaeróbia, mas argumentavam que não existia nenhuma medida segura da fração de sulfato natural originada pela oxidação daquele composto: sua velocidade de emissão só havia sido estimada teoricamente, para balancear ciclos de enxofre idealizados. As técnicas disponíveis na ocasião não ofereciam sensibilidade suficiente para detectar as baixas concentrações de $H_2S$ em águas oceânicas, a não ser em alguns casos, como o das camadas profundas e estagnadas do Mar Negro. Concluíram que a contribuição humana da época para o estoque atmosférico global de enxofre era aproximadamente igual à metade da contribuição natural, e que, por volta do ano 2000, as duas contribuições poderiam igualar-se. Enfatizavam, no entanto, a questão das fontes biogênicas de enxofre entre as áreas de incerteza no modelo.

Estava aberta uma ampla área de investigação, com espaço para formulação de novas hipóteses.

### 2.2 – A hipótese do sulfeto de metila

Em meados de 1972, Lovelock, Maggs e Rasmussen sugerem que a função de transferir enxofre dos oceanos, através do ar, para os continentes é cumprida pelo sulfeto de metila (8). Os pesquisadores mediram a velocidade de emissão deste composto por vegetais superiores, solos e algas marinhas, comprovando a sua origem biológica, já anteriormente apontada por Challenger (9). Com base no valor medido da concentração média de sulfeto de metila na água do mar, e do coeficiente de distribuição de substâncias entre o ar e a água do mar, a concentração atmosférica de equilíbrio correspondente foi calculada em 1,2 ppbv".*E, para que o sulfeto de metila pudesse ser admitido como transportador natural de enxofre, bastaria que sua concentração média no ar fosse igual a 0,4 ppbv. Este valor foi calculado a partir da quantidade de enxofre de origem biológica necessária para balancear o ciclo do elemento, e assumindo tempo de residência do sulfeto de metila na atmosfera de uma semana (característico para uma substância moderadamente reativa). Segundo os autores, as concentrações em água do mar e as velocidades de emissão por solos e plantas podem sustentar a concentração atmosférica prevista. Com estes argumentos fundamentaram sua hipótese sobre o sulfeto de metila, mesmo sem terem conseguido detectá-lo em amostras de ar, coletadas do ambiente por técnica criogênica. Atribuíram este fato à destruição da substância-problema, antes da análise, por agentes oxidantes recolhidos simultaneamente durante as coletas.

Maroulis e Bandy conseguiram determinar os teores de sulfeto de metila atmosférico na costa atlântica dos Estados Unidos (10). Foram escolhidos dois pontos para coleta, no litoral da Virgínia: Cape Henry e Wallops Island. No primeiro, as concentrações de sulfeto de metila encontradas eram tipicamente menores que 30 pptv*, incluindo vários resultados nulos (sensibilidade do método analítico adotado = 10 pptv). No segundo local, a concentração média encontrada foi 58 pptv, com alguns valores maiores que 500 pptv, observados nas primeiras horas do dia. Os baixos níveis em Cape Henry foram explicados pela proximidade de uma área metropolitana, já que a reatividade do sulfeto de metila é muito alta em presença de neblina e fumaça (smog). Os autores avaliaram a velocidade de emissão do sulfeto de metila, chegando a um valor bem menor do que o necessário para balancear a porção oceano-atmosfera do ciclo do enxofre. Concluíram daí que o sulfeto de metila de origem oceânica deve contribuir muito pouco para o ciclo, a menos que sua velocidade de emissão seja substancialmente maior em outras regiões. Esta conclusão abalava a hipótese de Lovelock e colaboradores sobre o papel do sulfeto de metila no ambiente, mas a ressalva é importante: o tipo de organismo vivo encontrado em determinada região tem in-

* 1 ppbv = 1 parte por bilhão, em volume.

* 1 pptv = 1 parte por trilhão, em volume.

fluência crucial sobre a emissão de enxofre (11). Dependendo da microecologia local e da estação do ano, podem ocorrer diferenças na emissão biogênica da ordem de mil vezes. Por isso é duvidoso extrapolar poucas medidas em pontos isolados para escala regional ou global, Esta é a maior crítica ao trabalho de Maroulis e Bandy: suas medidas foram feitas, de hora em hora, somente no decorrer do mês de junho de 1975, durante uma semana em cada um dos dois pontos escolhidos.

A hipótese de Lovelock foi reforçada, em 1980, por Andreae, com seu trabalho sobre distribuição de dimetilsulfóxico em ambientes aquáticos, na costa da Califórnia, Estados Unidos (12). Em corpos de água, dimetilsulfóxido e sulfeto de metila podem ser biologicamente convertidos um no outro por diversos organismos vivos, através de vias bioquímicas ainda não bem esclarecidas. A concentração de dimetilsulfóxido em águas superficiais marinhas é cerca de 100 vezes maior que a de sulfeto de metila. Porém, algas cultivadas em laboratório, emitem quantidades comparáveis dos dois compostos. Segundo Andreake, isto indica que o sulfeto de metila é removido mais rapidamente da água do mar que o dimetilsulfóxido, tanto por oxidação a dimetilsulfóxido e sulfato, como pela transferência para a atmosfera. No ar, de acordo com o mesmo pesquisador, o sulfeto de metila poderá ser oxidado a sulfato, e contribuir de maneira significativa para o balanço de massa do enxofre atmosférico, especialmente em áreas não poluídas, sobre o oceano aberto. Uma parte do enxofre metilado deve ser removida da atmosfera também após oxidação parcial. Pelo menos é o que se pode inferir com a detecção de dimetilsulfóxido na água de chuva, quando as massas de ar são de origem marinha. Como a pressão de vapor do dimetilsulfóxido é muito baixa (0,3 torr, a 15°C), seu fluxo do oceano para a atmosfera por evaporação direta deve ser pequeno. Os valores observados de concentração do dimetilsulfóxido em água de chuva são claramente superiores aos previstos por destilação, e resultam provavelmente da incorporação do composto formado por oxidação do sulfeto de metila.

Andreae verificou ainda que o dimetilsulfóxido é encontrado ao nível de 1 – 2 ppbv em amostras de água do mar da zona eufótica (12); abaixo desta zona, os valores decrescem rapidamente para níveis inferiores ao limite de detecção do método analítico usado (0,05 ppbv). O fato de dimetilsulfóxido estar ausente abaixo da zona eufótica sugere que as algas são a fonte mais importante deste composto, e que ele é prontamente transformado em solução. A estabilidade do dimetilsulfóxido em meio aquoso estéril evidencia que sua transformação no mar deve ocorrer preferencialmente por algum processo biológico. Em locais que recebem grandes adições de nutrientes com o despejo de esgoto urbano, foram encontradas altas concentrações de dimetilsulfóxido (maiores que 10 ppbv), em associação com densidades de fitoplâncton e velocidades de produção primária extremamente altas. Normalmente, em águas de rios, lagos e estuários, as concentrações de dimetilsulfóxido são mais baixas que as da superfície do mar. Mas teores bastante elevados de espécies metiladas do enxofre, entre elas o sulfeto de metila, foram observados em águas estuarinas com alto influxo de nutrientes, resultantes de agricultura intensiva.

Conforme trabalho de Lambert, que veio a público em 1980, as concentrações de sulfeto de metila em águas do Atlântico Norte, Mediterrâneo, Golfo da Guiné e Antártica variam sazonalmente de $8 \times 10^{-3}$ ppbv a $7 \times 10^{-1}$ ppbv (13). Os valores são mais altos perto das praias, especialmente quando existem leitos de algas. Na camada superficial da água do mar, as concentrações atingem $1,7 \times 10^{5}$ ppbv, mas, no ar, 4 ppbv estão presentes, devido à rápida oxidação do sulfeto de metila. Lambert estabeleceu que a emissão de sulfeto de metila pelos oceanos corresponde a aproximadamente 27 milhões de toneladas de enxofre por ano.

## 3. PARTICIPAÇÃO DE OUTROS COMPOSTOS REDUZIDOS NO CICLO DO ENXOFRE

### 3.1 – Sulfeto de carbono e sulfeto de carbonila

Em 1976, foi sugerida a possível importância do sulfeto de carbonila (COS) na determinação do estoque atmosférico de enxofre. A oxidação de $CS_2$ é apontada como origem provável de COS na atmosfera (14) (15). Os dois compostos são conhecidos produtos de atividade bacteriana no solo (16), e também lançados à atmosfera por fontes industriais (17) (18).

Em 1978, um dos poucos estudos sobre distribuição vertical de compostos de enxofre na atmosfera (19) mostrou que a concentração de $H_2S$ não tem influência sobre a distribuição de $SO_2$. Daí se inferiu que o $SO_2$ encontrado a grandes altitudes não é produzido pela oxidação de $H_2S$ emitido de fontes locais. Poderia, isto sim, ter sido transportado por longas distâncias, ou resultado da oxidação de $CS_2$ e COS.

Medidas de concentração de COS no ar (20) (21) (22), ao lado de estudos de seu mecanismo de transformação no ambiente (23), trouxeram novas perspectivas para o ciclo do enxofre. As informações disponíveis indicam que os fluxos naturais de $H_2S$, $(H_3C)_2S$, $CS_2$ e COS para a atmosfera são todos da mesma ordem de grandeza (24) (25) (26), e é razoável supor que alguma fração depositada de $SO_2$ e $SO_4^{2-}$(tanto de origem natural, como antropogênica) retorne para a atmosfera na forma de COS e $CS_2$. Estes dois compostos são reoxidados através de processos lentos, o que lhes confere altos tempos de residência. Assim é razoável supor que eles devem contribuir fundamentalmente para a formação do estoque de $SO_2$ e $SO_4^{2-}$ nas altas camadas da atmosfera, enquanto as espécies reativas, $H_2S$ e $(H_3C)_2S$, com baixos tempos de residência, devem originar $SO_2$ e $SO_4^{2-}$na baixa troposfera.

Segundo cálculos de Sze e Ko (27), publicados em 1980, um total de aproximadamente 28 milhões de toneladas de enxofre são lançados na atmosfera por ano, na forma de compostos reduzidos. Desse total, 10 milhões de toneladas estão na forma de $H_2S$, outros 10 milhões, na forma de $(H_3C)_2S$, 5 milhões, como $CS_2$ e 2,5 milhões, como COS. Estas informações estão ilustradas na Figura 1, extraída do trabalho de Sze e Ko. É preciso notar, porém, que mesmo esses cálculos mais recentes são inseguros: com exceção de COS, que parece estar mais ou menos uniformemente distribuído na atmosfera até a altura de 17 km, os dados à dis-

posição sobre os demais compostos referidos são esparsos e mostram grande variabilidade, o que torna difícil comparar os valores calculados com observações reais. Em particular, sobre o sulfeto de metila, os únicos dados disponíveis, e levados em consideração para fins de cálculo, foram os obtidos por Maroulis e Bandy (10), na costa de Virgínia. Nenhum estudo foi feito, até então, sobre a distribuição de $CS_2$ e $(H_3C)_2S$ a diferentes altitudes. De acordo com Mészáros (28), sem informação segura sobre o perfil vertical dos compostos reduzidos, qualquer cálculo do estoque atmosférico de enxofre na forma desses compostos pode ser considerado meramente especulativo.

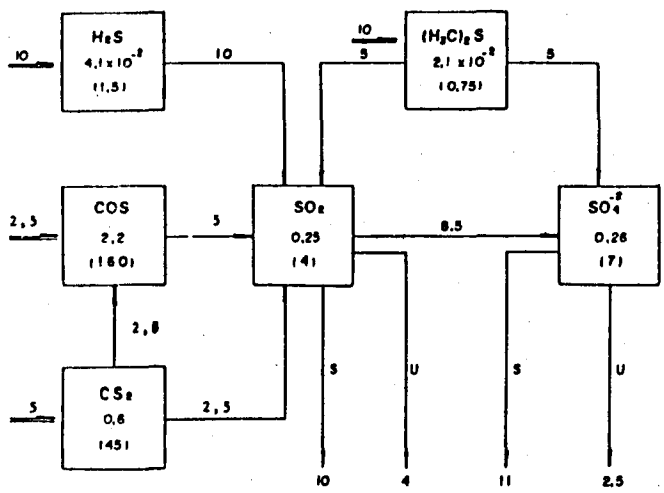


**Fig. 1** Estoque atmosférico, em milhões de toneladas de enxofre, e tempo de residência, em dias (número entre parênteses) de diversas espécies. Os fluxos anuais são dados em milhões de toneladas de enxofre, com sentido indicado pelas setas. Os fluxos originários da superfície são indicados por setas duplas. Deposição seca e úmida são representadas por S e U, respectivamente.

### 3.2 - Mercaptanas, sulfetos e dissulfetos

Outros compostos reduzidos do enxofre, já identificados entre os componentes do odor emanado de resíduos animais e industriais, do solo e água do mar, são: sulfeto de etila (29), metilmercaptana (30) (31), etilmercaptana (31), dissulfeto de metila (24) (30) (31). De longa data é sabido que mercaptanas de baixa massa molecular são encontradas na urina e fezes de animais (32). Mercaptanas, sulfetos e dissulfetos de alquila são produzidos em etapas da fabricação de papel (31) (33) e aparecem nos destilados de petróleo (32) (33) (34), sendo constituintes da poluição causada por gases de refinaria. Estes compostos têm sido simplesmente omitidos nas considerações sobre lançamento de enxofre na atmosfera, talvez por se julgar que sua contribuição seja muito pequena, em escala global, se comparada com a de outras substâncias. Só a partir de 1980, com a detecção do ácido metilsulfônico na atmosfera, eventualmente produzido pela oxidação de $(H_3C)_2S$, $H_3CSH$ e $H_3CSSCH_3$, Panter e Penzhorn chamam atenção para a necessidade de estudar e discutir a participação do dissulfeto e de mercaptana no ciclo do enxofre (35).

## 4. CONCLUSÃO

Nos países industrializados, onde se realiza o maior volume de pesquisa científica e onde também existem as organizações de controle ambiental mais eficientes, é ao estudo de $SO_2$ e $SO_4^{2-}$ na atmosfera que se tem voltado interesse preponderante. Apesar da extensa investigação já realizada focalizando essas duas espécies do enxofre, a distribuição das diversas formas do elemento na atmosfera ainda é mal conhecida, havendo quase completa falta de informação para o Hemisfério Sul (28). Há grandes dificuldades para avaliar as emissões antropogênicas. Principalmente no terceiro mundo, pouco se sabe sobre o lançamento na atmosfera de resíduos industriais e sobre o conteúdo de enxofre nos combustíveis usados. A intensidade das fontes naturais é ainda menos conhecida: há necessidade de etimativas mais seguras sobre atividade de vulcões e incêndios de vegetação (2), além de melhores dados sobre emissão, transporte e transformação de compostos orgânicos do enxofre, especialmente em regiões tropicais, onde devem estar localizadas as maiores fontes (36).

A teoria do ciclo do enxofre precisa ser melhor fundamentada para que se possa determinar o impacto das emissões antropogênicas. É necessário medir o fluxo dos compostos reduzidos em diversos ecossistemas, bem como a concentração destes compostos a diferentes altitudes. Caso a emissão e a concentração das substâncias mais reativas, como $H_2S$ e $(H_3C)_2S$, variem muito de local para local, devido ao seu baixo tempo de residência, modelos regionais (ou de multi-caixa) – poderão ser mais apropriados do que os modelos globais já desenvolvidos para o ciclo do enxofre (27).

Estima-se que a queima de combustíveis fósseis introduz cerca de 65 milhões de toneladas de enxofre por ano na atmosfera (37), o que representa cerca de 60% da emissão global, se os cálculos recentes sobre fontes naturais estiverem corretos. Nas regiões altamente industrializados, que ocupam não mais que 1% ou 2% da supefície terrestre, as fontes naturais foram provavelmente de longe sobrepujadas pelo homem.

Mas a controvérsia em torno do assunto não está encerrada. Grandes quantidades de enxofre têm sido lançadas na atmosfera como resultado das diversas atividades humanas e ainda não é possível compreender satisfatoriamente até que ponto os estoques de enxofre nos diversos reservatórios naturais estão sendo alterados ao longo do tempo pela interferência do homem.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


1 J.R. Postgate, in *Inorganic Sulfur Chemistry*, p. 259-79 (G. Nickless, led.) Elsevier, Amsterdam (1968).
2 W.W. Kellog, R.D. Cadle, E.R. Allen, A.L. Lazrus e E.A. Martell, *Science*, **175**, 587 (1972).
3 C.E. Junge, *J. Geophys. Res.*, **65**, 227 (1960).
4 R. Husar e J. Husar, *Atmos. Environ.*, **12**, 3 (1978).
5 E.J. Conway, *Proc. Roy. Irish Acad. A*, **48**, 119 (1942-43).
6 R. Delmas e J. Servant, *Tellus*, **35B**, 110 (1983).
7 E. Eriksson, *J. Geophys. Res.*, **68**, 4001 (1963).

[8] J.E. Lovelock, R.J. Maggs e R.A. Rasmussen, *Nature*, **237**, 452 (1973).
[9] F. Challenger, *Adv. Enzymol.*, **12**, 429 (1951).
[10] P.J. Maroulis e A.R. Bandy, *Science*, **196**, 647 (1977).
[11] H. Rice, D.H. Nochumson e G.M. Hidy, *Atmos. Environ.*, **15**, 1 (1981).
[12] M.O. Andreae, *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 1054 (1980).
[13] G. Lambert, *Oceanis* 1979 (Pub. 1980). 5 (Fasc. Hors. Ser., ATP
[14] Oceanogr. Chim.), 521-5: Apud. *Chem. Abstr.*, **94**, 214281g (1981).
[14] N.D. Sze e M.K.W.Ko, *Nature*, **278**, 731 (1979).
[15] J.A. Logan, M.B. McElroy, S.C. Wofsy e M.J. Prather – *Nature*, **281**, 185 (1979).
[16] J.M. Bremner e C.G. Steele, *Adv. Microb. Ecol.*, **2**, 155 (1978).
[17] P.L. Magill, F.R. Holden e C. Ackely, eds., *Air Pollution Handbook*, p. 13-25, McGraw-Hill, New York (1956).
[18] D.F. Adams e S.O. Farwell, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **31**, 557 (1981).
[19] W. Jaeschke, *Atmos. Environ.*, **12**, 715 (1978).
[20] P.L. Hans, L.L. Spiller, D.M. Wattw, J.W. Spence e M.F. Miller, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 1220 (1975).
[21] E.C.Y. Inn, J.F. Vedder e B.J. Tyson, *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 191 (1979).
[22] F.J. Sandalls e S.A. Penkett, *Atmos. Environ.*, **11**, 197 (1977).
[23] M.J. Kurilo, *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 238 (1978).
[24] D.F. Adams, S.O. Farwell, M.R. Pack e W.L. Bamesburger, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **29**, 380 (1979).
[25] V.P. Aneja, J.H. Overton, Jr., L.T. Cupitt, J.L. Durham e W.E. Wilson, *Tellus*, **31**, 174 (1979).
[26] P.A. Steudler e B.J. Peterson, *Proc. Annu. Meet. – Air Pollut. Control Assoc.* 1980, 73rd (3), Paper 80-40.3, 14 pp: Apud. *Chem. Abstr.*, **94**, 213528f (1981).
[27] N.D. Sze e M.K.W. Ko, *Atmos. Environ.*, **14**, 1223 (1980).
[28] E. Mészáros, *Atmos. Environ.*, **12**, 699 (1978).
[29] R.K. White, *Int. Symp. Identification Meas. Environ. Pollut.*, (Proc.) 1971, 105-9 (B. Westley, ed.) Nat. Res. Counc. Can., Otawa, Ontario; Apud. *Chem. Abstr.*, **80**, 87006e (1974).
[30] Y. Yamaoka e T. Tanimoto, *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **50**, 147, (1976): Apud. *Chem. Abstr.*, **85**, 112387t (1976).
[31] Y. Hoshika, Y. Nihei e G. Muto, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 200, (1981).
[32] E.E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, vol. 1, p. 16-8, Chemical Publishing, New York (1958).
[33] H.V. Drushel, in *The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds*, vol. 2, p. 4-10 (J.H. Karchmer, ed.) Wiley, New York (1972).
[34] M.J. Cardone, in *The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compunds*, vol. 2, p. 100-4 (J.H. Karchmer, ed.) Wiley, New York (1972).
[35] R. Panter e R.D. Penzhorn, *Atmos. Environ.*, **14**, 149 (1980).
[36] H.W. Georgii, *Atmos. Environ.*, **12**, 681 (1978).
[37] L. Granat, R.O. Hallberg and H. Rodhe, in *Nitrogen, Phosphorus and Sulfur – Global Cycles*, p. 89-134 (B.H. Svensson e R. Söderland, eds.) SCOPE Report 7, Ecol. Bull., Stockholm (1976): Apud. N.D. Sze e M.K.W. Ko, *Atmos. Environ.*, **14**, 1223 (1980).

## EDUCAÇÃO

# ELETRÓLISES COM ELETRODOS ATIVOS. UMA AULA PRÁTICA DE QUÍMICA GERAL

Roberto de Barros Faria

*Universidade Federal Fluminense e Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Química – 21941 – Rio de Janeiro – (RJ)*

Há muito que já observei serem as aulas práticas sobre o tema da eletrólise muito importantes para a compreensão correta deste fenômeno, principalmente no nível de graduação das nossas universidades. Mesmo a simples eletrólise da água, a partir de soluções ácidas ou básicas, é de difícil compreensão pelo aluno, se não lhe dermos tempo para refletir e perguntar sobre o que está observando, o que só pode ser feito durante uma aula experimental.

Juntando esta observação com os princípios da epistemologia de Popper[1], que prega um ensino apoiado sobre os próprios erros e acertos, idealizei uma aula experimental cujos efeitos têm sido surpreendentemente favoráveis quanto aos aspectos de aprendizagem e, principalmente, do interesse dos alunos. Frases como "... pena não haverem mais práticas como essa" e "... até que enfim uma prática interessante" eu já me acostumei a ouvir, mas nem por isso deixo de ficar surpreso e de me sentir recompensado a cada vez que ouço.

A aula experimental que passo a descrever tem duração de 4 horas, com 10 a 15 alunos por turma subdivididos em grupos de 2 a 3 alunos e é sempre precedida de uma rápida explanação, em sala de aula. Esta explanação consiste de uma descrição do que é o fenômeno da eletrólise e de exemplos das semi-reações de redução e oxidação que as espécies em solução podem sofrer na superfície dos eletrodos. Aproveita-se, também, para chamar a atenção de que muitos dos produtos que consumimos são fruto direto de processos de eletrólise como, por exemplo, o alumínio, o magnésio, o hidróxido de sódio (usado na fabricação de detergentes), o cloro (usado na esterilização da água potável), os cromados, etc.

A partir daí os alunos são *estimulados* a saírem pelo laboratório eletrolizando *todas* as soluções que encontrarem pela frente. No nosso caso, os laboratórios de Química Geral já possuem sobre as bancadas uma grande variedade de soluções que são utilizadas em outras aulas. Esta facilidade de acesso à uma grande variedade de soluções é, a meu ver, fator importante para despertar a curiosidade dos alunos.

A interpretação de cada experiência é tentada pelos alunos e pelo professor, à medida que a própria curiosidade do aluno leve este a chamar o professor e perguntar-lhe o que está ocorrendo. É claro que muitas vezes ocorre ao professor não conseguir interpretar de imediato o que se passa, mas é justamente aí que a aula fica mais rica. É nesse momento, em que aluno e professor põem as suas cabeças a