

QUÍMICA ATMOSFÉRICA DO ENXOFRE (IV): EMISSÕES, REAÇÕES EM FASE AQUOSA E IMPACTO AMBIENTAL

Cláudia Rocha Martins e Jailson Bittencourt de Andrade*

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170 290 Salvador - BA

Recebido em 7/7/00; aceito em 31/10/01

ATMOSPHERIC CHEMISTRY OF SULFUR (IV): EMISSIONS, AQUEOUS PHASE REACTIONS AND ENVIRONMENTAL EFFECTS. The oxidation process of sulfur(IV) species by oxygen, ozone and nitrogen oxides, catalysed by trace metal ions, can play an important role in atmospheric chemistry processes like acid rain, visibility degradation and health hazard. An overview of the more relevant investigations on emissions sources, aqueous phase conversion process and environmental impact is presented.

Keywords: sulphur dioxide; sulfite; atmospheric chemistry of sulfur (IV).

INTRODUÇÃO

Dióxido de enxofre, um dos mais comuns poluentes atmosféricos, é introduzido no ambiente em grandes quantidades, proveniente tanto de fontes antropogênicas quanto de fontes naturais. Uma vez emitido, $\text{SO}_2(\text{g})$ pode reagir com vários oxidantes presentes na atmosfera e formar sulfato particulado, na forma de gotas de H_2SO_4 ou na forma de partículas neutralizadas tais como sulfato de amônio. O processo de oxidação do SO_2 e outras espécies de S(IV) ocorre tanto em fase gasosa em dias claros, como também em fase aquosa, na presença de nuvens e nevoeiros. Tal processo, além de resultar na formação de sulfato particulado, contribui significativamente para a produção de acidez, comprometendo sobremaneira a qualidade das condições ambientais.

A oxidação *via* radical hidroxila tem sido considerada como a principal reação responsável pela conversão homogênea (fase gasosa) do SO_2 ¹. Já a conversão do S(IV) a sulfato, que ocorre na fase aquosa atmosférica, apresenta uma química mais complexa e dependente de um maior número de variáveis, tais como: concentração de diversas espécies oxidantes (H_2O_2 , O_3 , NO_x), presença de íons metálicos, tamanho e composição da gota¹. Uma terceira rota, citada para a oxidação do S(IV) na atmosfera, é a adsorção do SO_2 gasoso em superfícies sólidas e a subsequente reação com oxidantes adsorvidos na partícula¹⁻³. A contribuição relativa do processo heterogêneo em superfícies é, no entanto, bem menor quando comparada com os processos de conversão por radical hidroxila ou em solução aquosa.

Estudos em campo indicam que a importância do processo de conversão homogênea (fase gasosa) e heterogênea (fase líquida) depende de uma variedade de fatores climatológicos, tais como umidade relativa e intensidade da radiação solar incidente⁴. O acompanhamento dos processos atmosféricos de conversão do S(IV), por um período de quatro meses, na região de Heidelberg, sugeriu que a metade do sulfato formado no ar atmosférico é proveniente do processo de conversão homogênea, enquanto que cerca da outra metade é devida à conversão heterogênea, que ocorre em nuvens e nevoeiros^{4,5}. Após um episódio de formação de neblina, em Los Angeles, altas concentrações de sulfato foram observadas no aerossol. A simulação do episódio envolvendo reação em fase gasosa e fase líquida, indica que cerca de 40% da concentração de sulfato deve ser

proveniente do processo homogêneo, enquanto que as diversas reações possíveis de ocorrerem em fase aquosa, devem ser responsáveis por cerca de 60% do sulfato produzido⁶. Resultados semelhantes foram encontrados em simulações de oxidação do SO_2 em atmosferas marinhas⁷. Simulações da oxidação do SO_2 atmosférico indicam ainda que a reação de conversão em fase gasosa é predominante durante o dia, enquanto que à noite a produção de sulfato é devida, principalmente, às possíveis reações em fase aquosa⁸.

As várias reações que podem contribuir para a oxidação do SO_2 a sulfato em fase aquosa têm sido estudadas por muitos investigadores⁹⁻¹⁵. A oxidação por H_2O_2 parece ser a mais favorável devido à alta velocidade de reação, porém na ausência de concentrações significativas de H_2O_2 na atmosfera, a oxidação por ozônio ou por oxigênio catalisada por metais de transição pode se tornar significativa^{1,14}.

A maioria dos estudos realizados em laboratório, sobre a oxidação de S(IV) catalisada por metais, tem focalizado as reações em solução aquosa em presença de O_2 e dos íons metálicos Mn(II), Fe(III), Cu(II) e Co(II) ou na interação entre oxigênio e sulfitos^{9,16}. Apesar do grande número de estudos sobre a oxidação de espécies de S(IV) catalisada por metais, existe discussão na literatura com relação a quais íons metálicos são os catalisadores mais importantes na atmosfera^{12,17-26}. As discordâncias podem ser observadas nos diferentes valores de constantes de velocidade, de energias de ativação e na dependência com o pH, para as reações estudadas^{9,26}.

Relativamente poucos estudos foram realizados até o momento, sobre a influência catalítica dos íons metálicos em presença de ozônio, ou em presença de NO_2 , na oxidação de S(IV) em solução aquosa. Investigações envolvendo Fe(III), Fe(II), Mn(II) e Cu(II) foram conduzidas na presença de ozônio, porém, mais uma vez, os resultados apresentados se mostram controversos com relação a quais íons são catalisadores para a reação^{11,14,27}. O mesmo tem sido observado para as espécies metálicas na presença de NO_2 . Enquanto alguns resultados mostram que o Fe(II) exibe forte efeito catalítico²⁸, outros não indicam este efeito para nenhum íon metálico, nas reações em estudo²⁹.

EMISSÕES E PROCESSOS ATMOSFÉRICOS

Compostos de enxofre

Os compostos de enxofre mais importantes, presentes na atmosfera, compreendem espécies tais como: COS , CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, H_2S ,

* e-mail: jailsong@ufba.br

SO₂ e SO₄²⁻. A transformação destes compostos na troposfera exibe uma clara tendência em direção aos estados de oxidação mais altos (Figura 1)⁹.

Estado de oxidação	Espécie
+6	H ₂ SO ₄ , XSO ₄
	↑
+4	SO ₂
	↑
+2	SO
	↑
+1	HSO
	↑
0	S
	↑
-1	SH
	↑
-2	H ₂ S, COS, CS ₂

Figura 1. Transformação de espécies de enxofre na troposfera (adaptado da Ref. 9)

Há muitas incertezas com relação às fontes, reações e destino das espécies de enxofre na atmosfera. Os compostos de enxofre entram na atmosfera em grande parte através da atividade humana, principalmente na forma de SO₂. As principais fontes antropogênicas de emissão deste gás são a queima de combustíveis fósseis e as atividades industriais, tais como o refino do petróleo, indústria de cimento, metalurgia, enquanto que a atividade vulcânica é a principal fonte responsável pelas emissões naturais de SO₂. A queima da biomassa também tem sido considerada uma importante fonte de enxofre atmosférico em regiões continentais, especialmente nos trópicos. A Figura 2 mostra as principais fontes de emissão e deposição das espécies de enxofre na natureza³⁰.

As emissões globais de SO₂ são estimadas na faixa de 130-180 x 10¹² g de S ano⁻¹(⁹). De uma maneira geral a emissão antropogênica de poluentes no hemisfério Norte é muito mais alta do que no hemis-

fério Sul. Enquanto que mais de 60% dos compostos de enxofre emitidos no hemisfério Norte são provenientes de fontes antropogênicas, este número cai para 7% no hemisfério Sul. Outras importantes fontes de enxofre são constituídas pelo aerossol marinho (SO₄²⁻, 90-270 x 10¹² g de S ano⁻¹) e por espécies provenientes da atividade bacteriana (H₂S, 100-280 x 10¹² g de S ano⁻¹; (CH₃)₂S, 3-32 x 10¹² g de S ano⁻¹; COS, 0,1-2,5 x 10¹² g de S ano⁻¹; CS₂, 0,2-5 x 10¹² g de S ano⁻¹)³¹. Na Tabela 1 podem ser vistos alguns dados relativos à emissão natural e antropogênica de compostos de enxofre, para os hemisférios Norte e Sul³².

Tabela 1. Estimativa de emissões globais de S atmosférico de origem natural e antropogênica (g de S ano⁻¹)³²

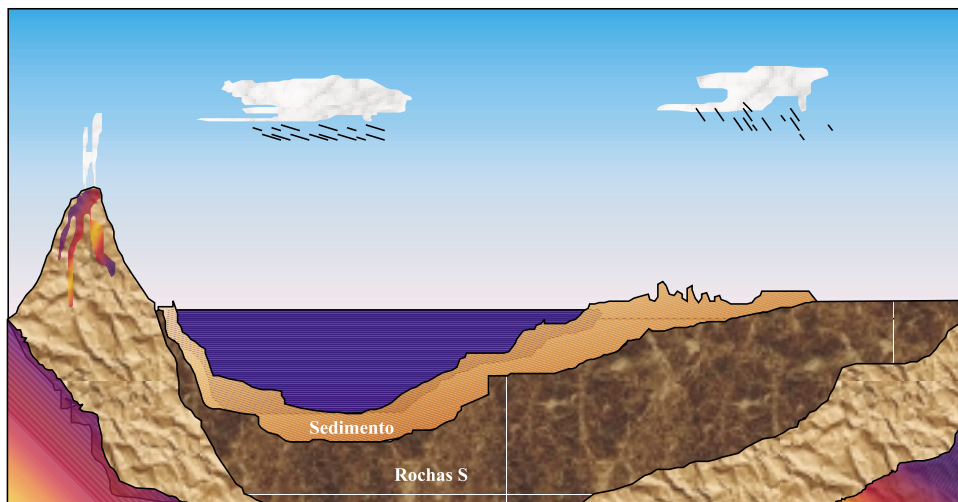
Fontes	Hemisfério Norte	Hemisfério Sul
Vulcões	3 x 10 ¹²	2 x 10 ¹²
Aerossol marinho	19 x 10 ¹²	25 x 10 ¹²
Biogênico	54 x 10 ¹²	44 x 10 ¹²
Natural total	76 x 10 ¹²	71 x 10 ¹²
Antropogênico total	98 x 10 ¹²	6 x 10 ¹²

Quando se compara fontes naturais e antropogênicas, deve ser mencionado que fontes naturais são globalmente distribuídas, enquanto que fontes antropogênicas são concentradas em áreas populosas. Dessa maneira, a concentração individual dos poluentes depende da área na qual a medida foi feita. Na Tabela 2 estão colocados alguns dados relativos às medidas de concentrações atmosféricas de SO₂ em várias localidades.

Tabela 2. Concentrações atmosféricas de SO₂

Local/ano	Concentração (µg m ⁻³)	Ref.
Londres (ING)/1982-1984	44 – 49 (verão)	33
	71 – 77 (inverno)	33
Nova York (EUA)/1984	64	34
Rio de Janeiro (Brasil)/1985	4,2 – 74,2	35
Cubatão (Brasil)/1981-1990	18 – 87	36

Considerando a média global de emissão de compostos de enxofre para a atmosfera, verifica-se um crescimento no período compreendido entre 1850 e 1990³⁷. Após a Segunda Guerra Mundial, os aumentos mais rápidos em emissões foram registrados na Ásia, África

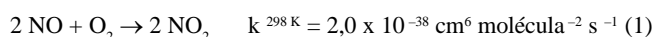


e América do Sul⁹. Nos últimos anos, no entanto, tem sido registrada em muitos países, uma redução na emissão de SO₂ e outros poluentes (exceto para os óxidos de nitrogênio), como resultado de programas especiais de despoluição do ar atmosférico⁹.

Óxidos de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são emitidos, principalmente, sob duas formas: óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). O óxido nítrico é um importante poluente primário, emitido tanto por fontes móveis quanto por fontes estacionárias. Quantidades menores de NO₂ são também emitidas juntamente com NO, sendo que este último pode ser convertido a NO₂, no ar atmosférico. Dessa maneira, NO₂ é tanto poluente primário quanto poluente secundário, isto é, tanto é emitido diretamente para a atmosfera, como também é formado a partir de reações químicas.

A oxidação do NO por O₂ é muito lenta (eq.1) para ter significado em termos das quantidades presentes na atmosfera². Entretanto, NO pode reagir com outras espécies tais como HO₂ e RO₂, em atmosferas limpas ou poluídas, numa seqüência de reações em cadeia, sendo convertido a NO₂. Também reage com O₃, produzindo NO₂, reação esta responsável pela diminuição da concentração de ozônio, em áreas urbanas (eq. 2):



Tanto o NO quanto o NO₂ são poluentes com papel fundamental na formação do "smog" fotoquímico. As maiores contribuições de NO₂ para o ambiente são devidas ao tráfego de automóveis (responsável por cerca de 70% do NO_x total emitido) e usinas de energia elétrica que utilizam a queima de combustíveis fósseis. Estima-se que a emissão global de óxidos de nitrogênio corresponda a 50-120 x 10¹² g de N ano⁻¹⁽⁹⁾. A Tabela 3 apresenta dados de emissão de NO_x para algumas localidades.

Tabela 3. Emissões Antropogênicas e Naturais de NO_x (g de N ano⁻¹)

Antropogênico	Natural	Local	Ref.
16 – 48 x 10 ¹²	9 – 70 x 10 ¹²	Escala Global	38
13,2 – 57,4 x 10 ¹²	5 – 23 x 10 ¹²	Hemisfério Norte	39
6,5 – 19 x 10 ¹²	1,5 – 9,4 x 10 ¹²	Hemisfério Sul	39
19,8 x 10 ¹²		EUA(1988)	40
6,7 x 10 ¹²		RU(1990)	41
2,4 x 10 ¹²		América do Sul(1980)	42

Medidas das concentrações de NO e NO₂ em ambientes urbanos (EUA, 1972) indicaram valores médios horários, de 24 ppb para NO, e de 37 ppb para NO₂⁴³. Em atmosferas poluídas, picos de NO₂ de até 800 ppb, já foram observados em zonas urbanas, tais como os registrados na área de Los Angeles². No Brasil, o monitoramento deste poluente na zona de Cubatão, São Paulo, durante a década de 80, indicou concentrações médias diárias de 64 µg m⁻³, sendo que os valores mais altos foram encontrados em estações próximas às rodovias, bem como nas áreas de influência direta da refinaria de petróleo³⁶. Medidas realizadas em Salvador, BA, na década de 90, revelaram concentrações de NO_x na faixa de 11,1 a 36,2 ppb⁴⁴.

Metais

Compostos gasosos e material particulado são emitidos, a partir de fontes naturais e antropogênicas. Estima-se que a fração de

aerossóis emitida a partir de fontes antropogênicas corresponda a aproximadamente 10% da poluição antropogênica total no ar⁹. Os principais constituintes de aerossóis naturais são as partículas de aerossol marinho, enquanto que as fontes antropogênicas correspondem principalmente às emissões veiculares, indústria metalúrgica e de construção. Aerossóis emitidos de fontes antropogênicas são formados em maior parte pelos óxidos metálicos. A quantidade de metais emitida para a atmosfera torna-se um parâmetro importante, desde que muitos dos processos de oxidação atmosféricos podem ser influenciados por íons metálicos.

A emissão antropogênica de metais exibiu um drástico aumento desde o início do século. Por exemplo, a quantidade de Cu, Pb e Ni globalmente emitida, aumentou de 1901 a 1980, respectivamente, em 1103%, 905% e 5060%⁴⁵. Nos últimos anos, porém, em alguns países, a quantidade total de chumbo emitida decresceu em 28%, no período 1981-1990, como consequência da substituição de aditivos contendo Pb, pelo MMT (metilciclopentadieniltricarbonil-manganês)⁴⁶. Por sua vez, a quantidade de Mn emitida aumentou em 10% durante o mesmo período.

Vários estudos têm sido realizados em todo o mundo e gerado uma grande quantidade de informações com relação à presença de metais nos aerossóis atmosféricos⁴⁷⁻⁴⁹. No entanto, existe pouca informação disponível sobre o ar no Brasil. Em 1996, de Andrade e colaboradores⁵⁰ determinaram concentrações para diversos metais presentes no aerossol atmosférico, na cidade de Salvador, Brasil. Na Tabela 4 estão colocados alguns dados referentes à coleta realizada em dois bairros da cidade de Salvador. Neste estudo, pode ser observado que 50% do material particulado foi proveniente de fontes naturais (solo e aerossol marinho), enquanto que 50% teve origem nas emissões veiculares, indústria metalúrgica e de construção. Medidas de concentrações de metais feitas na cidade do Rio de Janeiro, Brasil (agosto de 1975 a abril de 1978), indicaram valores altos de V, Ni, Fe, Mn, Cr e Zn na área industrial de São Cristóvão⁵¹. A identificação das fontes destes poluentes correlacionou V e Ni à queima de combustíveis em caldeiras industriais; Fe, Mn, Cr, Cd, Cu e Zn como provenientes de indústrias metalúrgicas e processos de chapamento e galvanização.

Tabela 4. Concentração média de metais na atmosfera da cidade de Salvador⁵⁰

Elemento	Concentração µg m ⁻³	
	Canela	Bonfim
Cd	0,34	0,030
Co	0,50	0,028
Cr	0,16	0,16
Cu	<0,05	1,1
Fe	4,5	2,6
Mn	0,89	0,035
Pb	0,95	1,0
Zn	0,22	0,16

Com relação à concentração dos metais na fase atmosférica aquosa, esta pode variar significativamente, a depender não só da área considerada, como também do fato da medida estar sendo realizada em água de chuva, nuvens ou neblina. Na Tabela 5 estão colocados valores relativos às faixas de concentrações para alguns metais provenientes de medidas em várias localidades. Como pode ser visto, faixas de concentrações mais altas são verificadas em água de neblina. A concentração de Fe determinada em neblina em Bakersfield (EUA), janeiro de 1982, chegou a 6600 µg L⁻¹. Já a concentração proveniente da análise em nuvens, na cidade de Los Angeles, em

novembro de 1981, ficou na faixa de 14-1260 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que valores de 1,6-13,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram encontrados em água de chuva nos anos de 1981-1982 na mesma cidade¹⁴.

Tabela 5. Concentração de metais em fase aquosa atmosférica^{12,14}

Fe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Local
240-6600	—	neblina (Bakeersfield)
1020-2080	25-81	neblina (Lenox)
14-1260	1,5-59	nuvem (Los Angeles)
1,6-13,2	1-2,8	chuva (Los Angeles)
50-200	100-400	nuvem (Ljubljana)

Ozônio

Oxidantes fotoquímicos são formados na atmosfera, a partir de reações fotoquímicas com o dióxido de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis (COV_s), sendo o ozônio (O₃), um dos principais produtos formados a partir deste processo².

Ozônio, uma forma alotrópica do oxigênio, é um gás perceptivelmente azul, cujo odor pode ser sentido em concentrações de até 0,01 ppm. É um agente oxidante muito mais poderoso que o O₂, reagindo com muitas substâncias sob condições em que o O₂ é inerte. Em solução ácida, só perde em poder oxidante para o F₂, oxigênio atômico e algumas espécies como radicais OH.

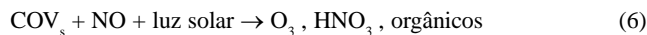
A ação da luz ultravioleta sobre o oxigênio produz ozônio na atmosfera superior, estratosfera, sendo que a concentração máxima ocorre numa altura de cerca de 25 Km. O ozônio formado na estratosfera é de vital importância para a proteção da superfície terrestre contra a exposição de luz ultravioleta. No entanto, o ozônio formado na troposfera, em contraste com aquele formado em camadas mais altas, constitui um poluente secundário, sendo nocivo para a vida em geral (seres humanos, animais, plantas) e diversos materiais tais como borrachas e tecidos².

A formação do ozônio na troposfera ocorre através da fotólise do NO₂, a qual resulta na liberação do oxigênio atômico. Este, por sua vez, se combina com o oxigênio molecular, produzindo ozônio. Na ausência de outras espécies oxidantes, o NO será oxidado pelo ozônio a NO₂, resultando um estado de equilíbrio no qual a concentração de ozônio deve se manter constante:



No entanto, tem se tornado cada vez mais comum a presença de hidrocarbonetos, seus derivados e outros COV_s, na atmosfera, os quais reagem produzindo radicais livres, que por sua vez, oxidam o NO sem destruir o ozônio⁵². Deste modo, a concentração de ozônio na baixa atmosfera, tem atingido freqüentemente níveis elevados. As maiores fontes para a produção de ozônio na baixa atmosfera são o tráfego de automóveis, a queima de combustíveis fósseis e processos industriais que produzem dióxido de nitrogênio. Devido à natureza da sua formação, o ozônio é um poluente difícil de ser controlado, sendo um dos que mais comumente excede as concentrações permitidas em áreas urbanas. O desenvolvimento do “smog” fotoquímico, no qual um grande número de reações acontecem simultaneamente, está geralmente associado à ocorrência de picos de ozônio nas grandes cidades. Os reagentes originais em um episódio

de “smog” fotoquímico são o óxido de nitrogênio (NO) e os compostos orgânicos voláteis, além da luz solar, ingrediente vital para a produção de radicais livres. Os produtos finais de um “smog” são o ozônio, o ácido nítrico e espécies orgânicas:



Estima-se que, no início do século, a concentração de ozônio no continente europeu fosse da ordem de 2 a 10 ppb⁵³. Atualmente concentrações atmosféricas na faixa de 50-100 ppb² são usualmente encontradas em várias localidades. A maior parte dos países tem estabelecido padrões de concentrações máximas de ozônio em torno de 100 ppb. Por exemplo, nos Estados Unidos o padrão é de 120 ppb e no Canadá, 82 ppb. Em ambientes urbanos, durante a formação do “smog” fotoquímico, a concentração de ozônio ultrapassa em muito os padrões estabelecidos. Nas cidades de Los Angeles, México e Atenas já foram registrados níveis de até 600 ppb^{52,54}. No Brasil, o padrão nacional de qualidade do ar é fixado em 160 $\mu\text{g m}^{-3}$ para ozônio⁵⁵. Dados de concentração de ozônio em vários bairros de São Paulo mostraram que este padrão é rotineiramente excedido, atingindo níveis de 500 $\mu\text{g m}^{-3}$ ⁽⁵⁶⁾.

QUÍMICA EM FASE AQUOSA

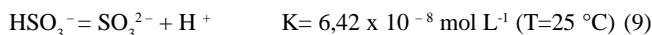
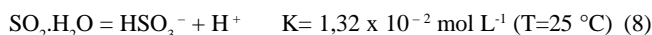
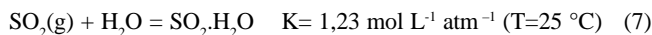
Dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre, SO₂, exibe uma boa solubilidade em água, em comparação com outros gases presentes na atmosfera, o que resulta em um enriquecimento de S(IV) na água de chuva, nuvens e neblina (Tabela 6).

Tabela 6. Solubilidade de alguns gases em água (Pgás = 1 atm)

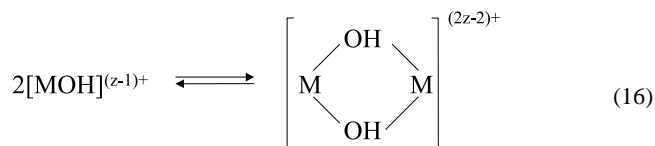
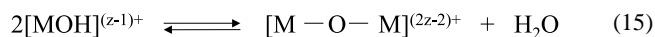
Gás	Solubilidade em água (g L ⁻¹)			Ref.
	10 °C	20 °C	25 °C	
O ₂	0,0545	0,0443	0,0406	57
O ₃	0,802	0,610		58
SO ₂	153,9	106,6	94,1	59,60
NO	0,0770	0,0630	0,0577	61
CO ₂		1,69	1,45	60

A solubilidade do SO₂ decresce com a diminuição do pH. Deste modo, diferentes espécies de S(IV) irão predominar na solução aquosa: SO₂.2H₂O (pH < 1,5), HSO₃⁻ (pH 1,5 – 6,5) e SO₃²⁻ (pH > 6,5), o que pode ser verificado pelas equações que seguem⁹.



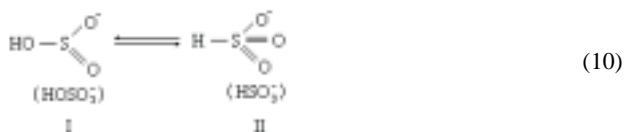
Assim, na faixa de pH correspondente à água atmosférica (pH 2 a 6), a maior parte do SO₂ dissolvido encontra-se na forma do íon bissulfito, HSO₃⁻. Pode-se observar também, a partir das equações 7 a 9, que em gotas mais ácidas o equilíbrio estará mais deslocado para a esquerda, e portanto menos SO₂ ficará dissolvido. A Figura 3 mostra concentrações de S(IV) em solução aquosa, em equilíbrio com SO₂ na fase gasosa, para concentrações de 0,2 a 200 ppb de SO₂ e pH da solução de 0 a 6².

O comportamento de íons metálicos dissolvidos em água pode ser descrito como função da carga, do raio iônico e da estrutura eletrônica. O complexo aquo-hidroxo-metal pode dimerizar ou polimerizar, dependendo do pH e da concentração, e as espécies resultantes podem conter pontes do tipo μ -oxo ou μ -hidroxo (eq. 15 e 16):

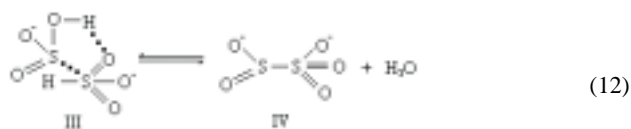
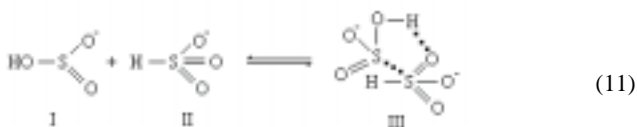


Ferro e manganês

O íon bissulfito, HSO_3^- , existe em solução aquosa, em duas formas tautoméricas, I e II



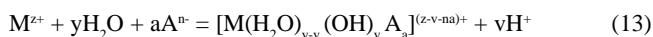
A forma I está presente em solução aquosa, somente em concentrações muito baixas, quando comparada à forma II^{62,63}. A ligação H-S parece ser energeticamente mais favorável⁶⁴. A depender da concentração, pode ocorrer a dimerização e o dímero formado estará em equilíbrio com o anion $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ⁶⁵.



A reatividade química do íon bissulfito é melhor explicada em termos da forma tautomérica I, e pelo rápido equilíbrio estabelecido entre as duas formas. A estereoquímica piramidal da forma I a torna mais suscetível a um ataque nucleofílico do que a forma tetraédrica II⁹.

Metais de transição

A hidrólise de íons metálicos de transição pode ser representada genericamente pela equação 13, onde M^{z+} representa o cátion metálico e A^{n-} o anion em solução:



podendo ser simplificada (eq. 14) quando os anions não são complexantes:

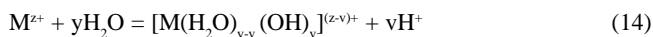


Tabela 7. Constantes de equilíbrio para alguns complexos de Fe(III) e Mn(II), em solução aquosa⁹

Complexos de Fe(III)	K
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	$2,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+$	$5,1 \times 10^{-7} (\text{mol/L})^2$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + \text{H}^+$	$9,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
$2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = [(\text{H}_2\text{O})_5 \text{Fe}(\text{OH}) \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1,05 \times 10^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{Cl}^- = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{Cl}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$1,5 (\text{mol/L})^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{Cl}^- = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Cl}_2]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$0,44 (\text{mol/L})^{-2}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{HSO}_3^- = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_3)]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$55 (\text{mol/L})^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{HSO}_3^- = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HSO}_3)(\text{OH})]^{+} + \text{H}_2\text{O}$	$600 (\text{mol/L})^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^{-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$9 \times 10^2 (\text{mol/L})^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_3\text{CCOOH} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_3\text{CCOO})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$1,1 \times 10^3$
Complexos de Mn(II)	K
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+} + \text{H}^+$	$2,82 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+$	$1,09 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$
$2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Mn}(\text{OH}) \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1,35 \times 10^{-10}$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{Cl}^- = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Cl}_2]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,80 (\text{mol/L})^{-2}$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]^{+} + \text{H}_2\text{O}$	$133 (\text{mol/L})^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_3\text{CCOOH} = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_3\text{CCOO})]^{+} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	6,3

y_g = fração molar do gás

P = pressão total acima da solução (atm)

Se outras substâncias estão dissolvidas na solução, a solubilidade do gás diminui e pode não seguir a lei de Henry. Na Tabela 8 estão colocados valores de concentração de O_2 dissolvido em água pura e em algumas soluções de sais⁹.

Tabela 8. Solubilidade do O_2 em água e em soluções aquosas a 25°C ($p_{\text{O}_2}=1 \text{ atm}$)⁹

sal	[sal] mol L ⁻¹	$[\text{O}_2]$ mol L ⁻¹
		$1,27 \times 10^{-3}$
Na_2SO_3	0,1	$1,15 \times 10^{-3}$
Na_2SO_4	0,15	$1,12 \times 10^{-3}$
	0,50	$8,13 \times 10^{-4}$
NaCl	0,25	$1,24 \times 10^{-3}$

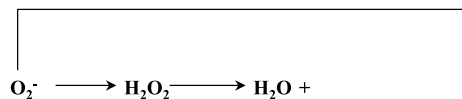
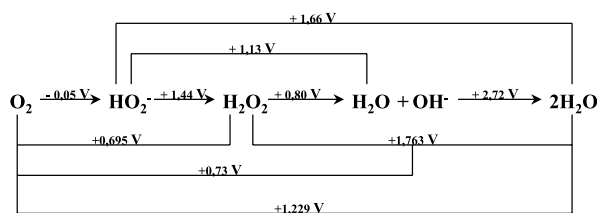
Pelos valores de concentração de O_2 dissolvido, observa-se pequenos desvios em relação à lei de Henry no processo de solubilização deste gás em soluções aquosas diluídas. O pH da solução tem pouca influência na solubilidade do oxigênio, como pode ser observado pelos valores de concentração de O_2 apresentados na Tabela 9⁷³.

Tabela 9. Solubilidade do oxigênio em solução aquosa de Na_2SO_3 ($0,8 \text{ mol L}^{-1}$) saturada com ar, a 25 °C, em função do pH⁷³

pH	$[\text{O}_2]$ mol L ⁻¹
9,0	$1,53 \times 10^{-4}$
8,0	$1,53 \times 10^{-4}$
7,5	$1,53 \times 10^{-4}$
6,5	$1,52 \times 10^{-4}$

A molécula do oxigênio (O_2 ; triplete no estado fundamental), é um biradical com dois elétrons desemparelhados e uma ordem de ligação igual a dois. Toda a química do oxigênio é caracterizada por estas propriedades. Sob condições brandas, o oxigênio reage vagarosamente no processo de oxidação, já que a redução da molécula de

oxigênio ocorre em etapas (Figura 4). Pode ser verificado, pelos potenciais fornecidos, que a água neutra saturada por O_2 é um agente oxidante muito bom. Porém, muitas oxidações que ocorrem pela ação do oxigênio em solução são lentas; as velocidades podem ser muitíssimo aumentadas pela ação catalítica de pequenas quantidades de íons metálicos de transição, provavelmente devida à formação de complexos⁷⁴. Apesar da entidade O_2 manter-se intacta, os complexos podem ser descritos como tendo íons, O_2^- e O_2^{2-} , coordenados ao metal, formando um anel triangular ou uma ponte. O oxigênio coordenado se torna mais reativo que o O_2 livre e substâncias que não são diretamente oxidadas sob condições não muito enérgicas, podem ser atacadas na presença de complexos metálicos.

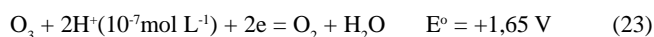
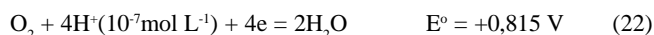


Outros oxidantes, tais como O_3 e NO_2 , quando presentes na fase aquosa atmosférica, também podem induzir o processo de oxidação das espécies de S(IV), *via* caminhos catalisados, ou não.

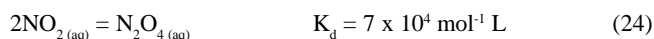
O ozônio é um gás solúvel em água (Tabela 6), que pode se decompor neste meio, na presença de OH^- , numa sequência de reações, conforme é indicado a seguir⁹:



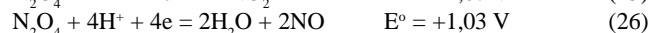
Comparando-se os potenciais do O_2 e do O_3 em solução aquosa, verifica-se a maior força oxidante do ozônio (eq. 22 e 23):



Reações envolvendo óxidos de nitrogênio como espécies oxidantes e o dióxido de enxofre, são termodinamicamente possíveis e consideradas importantes do ponto de vista ambiental. Dióxido de nitrogênio, NO_2 , é muito mais solúvel que o NO , e em solução ácida, dimeriza rapidamente estabelecendo um equilíbrio com a espécie N_2O_4 (eq.24)¹⁴:



O tetróxido de nitrogênio, por sua vez, constitui um agente oxidante razoavelmente forte, com valores de E° de +1,07 V e +1,03 V, respectivamente, para as equações que seguem¹⁴:



Apesar do NO_2 apresentar um valor moderado para a constante de Henry, $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (Tabela 10), a solubilidade deste gás é aumentada com a formação do dímero, N_2O_4 , pois a constante para este último está em torno de $1,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Assim, NO_2 juntamente com o dímero N_2O_4 , dissolvem em solução aquosa em muito maior extensão do que o NO , tendo portanto uma importância maior no que diz respeito aos sistemas aquosos.

Tabela 10. Constantes de Henry para alguns gases atmosféricos, em água líquida, a 25 °C

Gas	H (mol L ⁻¹ atm ⁻¹)	Ref.
O_2	$1,3 \times 10^{-3}$	75
NO	$1,9 \times 10^{-3}$	75
NO_2	1×10^{-2}	76
O_3	$1,3 \times 10^{-2}$	77
SO_2	1,23	75
N_2O_4	1,4	76

Reação de oxidação do S(IV) em presença de oxigênio

A oxidação do S(IV) em fase aquosa, por O_2 , tem sido estudada por vários pesquisadores⁹⁻²⁶, sendo que os resultados têm sido objeto de considerável controvérsia, em diversos aspectos. Para reações não catalisadas, a dependência com a concentração do oxigênio é discutida na literatura (Tabela 11). Na maior parte dos casos, não se observa dependência, porém alguns autores encontraram uma dependência de primeira ordem em relação ao O_2 .

Na Figura 5 a área hachureada representa os valores das constantes de velocidade, em função do pH do meio, determinados em diversos estudos⁸⁶. A depender do pH, podem ser observadas discre-

Tabela 11. Ordens de reação para oxidação de S(IV) por O_2

ordem em relação ao O_2	condições	Ref.
0	$[\text{O}_2] > 0,8 \text{ mg L}^{-1}$	78
0	$[\text{O}_2]: 0,02-0,5 \text{ mmol L}^{-1}$	79
0	$p\text{O}_2: 120-700 \text{ mmHg}$	80
0	$p\text{O}_2: 0,11-1 \text{ atm}$	81
0	$[\text{O}_2]: 0,26-1,25 \text{ mmol L}^{-1}$	82,83
0	$[\text{O}_2]: 0,26-0,43 \text{ mmol L}^{-1}$	84
1	$p\text{O}_2: 0,02-1 \text{ atm}$	85
1	$[\text{O}_2]: 0,26-1,25 \text{ mmol L}^{-1}$	73

pâncias maiores do que duas ordens de grandeza nas constantes de velocidade, o que reflete toda a dificuldade experimental para o estudo deste tipo de reação. Estas dificuldades parecem incluir: a presença de íons metálicos como impurezas, na água ou nos reagentes, que possam catalisar a oxidação do S(IV); a presença de compostos orgânicos como impurezas, que podem agir como inibidores para a reação; problemas de transporte de massa que também podem ocorrer, principalmente quando os trabalhos são realizados em concentrações mais elevadas. A dependência da reação com o pH deve estar relacionada com os valores de potenciais redox para o O_2 (Figura 4) e com a reatividade das diferentes espécies de S(IV) formadas.

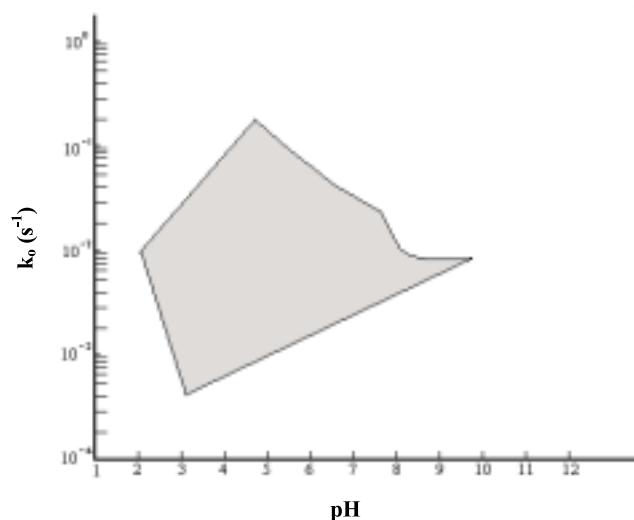


Figura 5. Variação nos valores de constantes cinéticas determinadas por diversos autores, para a reação de oxidação do S(IV)_{aq} por O_2 (adaptado da Ref. 86)

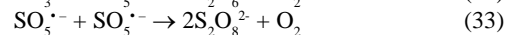
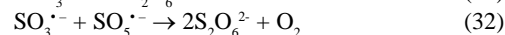
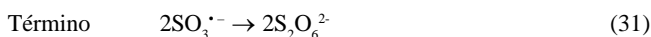
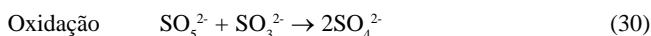
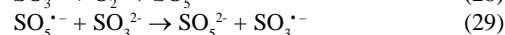
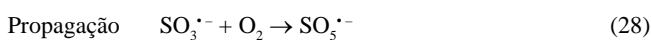
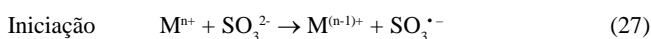
Reação de oxidação do S(IV) em presença de O_2 e íons metálicos de transição

A atividade catalítica de íons metálicos de transição, no processo de oxidação do S(IV), tem sido estudada por diversos pesquisadores, porém os resultados publicados mostram divergências com relação a que metais são catalisadores mais ativos para este tipo de reação. A Tabela 12 sumariza resultados para experimentos envolvendo os íons metálicos mais comumente estudados, conduzidos em vários laboratórios⁹. O fato de se encontrar diferentes resultados, provavelmente se deve às condições em que os experimentos foram conduzidos, tais como: faixa de concentração das espécies participantes, pH do meio, temperatura, força iônica, presença de impurezas. O estudo da influência de outros íons, tais como Cr(VI), Cr(III), Cd(II) e V(V), na oxidação do S(IV) em fase aquosa, tem sido pouco relatado na literatura^{87,88}. Martins e colaboradores⁸⁷ encontraram que

a reação de oxidação do S(IV) teve sua velocidade aumentada na presença de Cr(VI), na faixa de pH 2,1- 4,5, porém nenhum efeito catalítico foi observado para o íon Cd(II) e efeitos catalíticos inibitórios foram observados para os íons Cr(III) e V(V).

Tentativas para se entender a habilidade catalítica dos íons metálicos de transição, tem sido feitas em termos da possibilidade de ocorrerem estados de oxidação múltiplos e da energia necessária para que o íon atinja um estado de oxidação mais elevado. Para que um íon seja cataliticamente ativo, este deve ser capaz de ascender a um estado de oxidação suficientemente alto, de maneira que possa extrair um elétron da espécie de S(IV), gerando então, intermediários ativos, que podem propagar a reação. Deve haver, portanto, uma etapa energeticamente favorável, na qual o íon metálico reduzido retorne a um estado de oxidação mais elevado. Este tem sido um aspecto importante e bastante discutido: como a espécie metálica reduzida seria reoxidada em seguida, completando o ciclo catalítico.

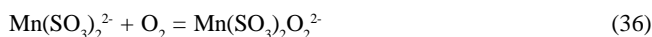
O mecanismo através do qual ocorre a catálise homogênea por metal de transição, também tem sido matéria de discussão na literatura^{2,14,24}. Nesse sentido, três tipos de mecanismos tem sido propostos: 1) por radical; 2) não envolvendo radical; 3) combinação dos dois mecanismos anteriores. A maior parte das publicações sobre o assunto explica o processo através do mecanismo por radical livre, que foi proposto pela primeira vez por Bäckstrom⁹² conforme a seqüência de reações:



Desde então, muitos autores têm utilizado mecanismos similares para justificar seus resultados experimentais. No entanto, em uma série de trabalhos, este mecanismo se mostrou inconsistente para explicar dados obtidos, tais como, a ordem de reação em relação a cada espécie envolvida. Mecanismos alternativos foram então desenvolvidos.

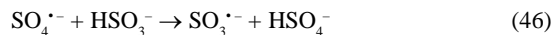
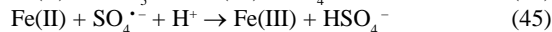
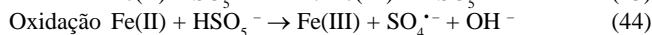
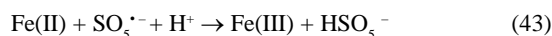
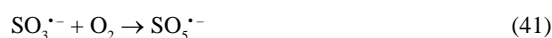
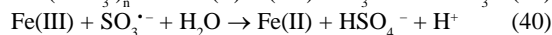
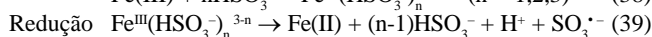
O mecanismo polar (não envolvendo formação de radicais), foi proposto por Basset e Parker⁹³, para explicar o efeito catalítico dos íons Mn²⁺ na autooxidação do S(IV). Este mecanismo apresenta uma

etapa inicial, onde há a formação de um complexo de esfera interna metal-sulfito. Em seguida ocorre a reação entre o oxigênio e o complexo metal-sulfito, formando um complexo oxigenado, e finalmente a transferência de dois elétrons (eq.34 a 37):



Outros autores^{21,94} também utilizaram mecanismos similares para explicar a autooxidação catalítica de S(IV), por Fe(III) e Cu(I).

A maior parte dos trabalhos desenvolvidos tem sido justificada, no entanto, pelo mecanismo *via* formação de radical, e alguns autores sugerem que o íon metálico reduzido, poderia ser reoxidado pelos próprios radicais formados no processo. No caso do Fe(II)/Fe(III), um dos sistemas com maior atividade catalítica, Brandt e colaboradores²⁴, propõem o seguinte esquema de reações em um mecanismo por radicais em cadeia:



As primeiras reações representam a redução dos complexos sulfito-Fe(III). Em seqüência, o radical $\text{SO}_3^{\cdot-}$ pode tanto reduzir a espécie Fe(III), como também formar rapidamente o radical $\text{SO}_5^{\cdot-}$, na presença de oxigênio. O radical $\text{SO}_5^{\cdot-}$ é um agente oxidante forte ($E^\circ \text{SO}_5^{\cdot-}/\text{HSO}_5^- = 1,1 \text{ V}$, pH 7), podendo, em uma série de reações, oxidar novamente Fe(II) a Fe(III). Como existem reações competitivas, as quantidades relativas dos reagentes envolvidos constituem um aspecto importante no mecanismo global.

Tabela 12. Atividade catalítica de íons metálicos no processo de oxidação do S(IV)

catálise homogênea: íons metálicos	Ref.
Mn ²⁺ >Cu ²⁺ >Fe ³⁺ >Co ²⁺	17
Co ²⁺ >Cu ²⁺	89
Mn ²⁺ >Cu ²⁺ >Fe ²⁺ >Co ²⁺	(pH < 5) 90
Fe ³⁺ >Cu ²⁺ >Mn ²⁺ >Co ²⁺	18
Mn ²⁺ >Fe ²⁺ >Fe ³⁺	(pH 2-3) 19
Fe ²⁺ ≅Co ²⁺ >Mn ²⁺ ≅Cu ⁺ , Cu ²⁺ >>Fe ³⁺ ≅Co ³⁺ >>Ni ²⁺	(pH 8,5) 91
Fe ²⁺ >Mn ²⁺ >Fe ³⁺	(pH 1-4) 20
Co ²⁺ >Fe ²⁺ >Mn ²⁺ >V ⁴⁺	(pH 9,2) 21
Fe ³⁺ >Mn ²⁺ >Co ²⁺ >Ni ²⁺	(pH 5) [M ⁿ⁺] ≤ 10 ⁻³ mol L ⁻¹ 22
Mn ²⁺ >Fe ³⁺ >Co ²⁺ >Ni ²⁺	(pH 5) [M ⁿ⁺] = 10 ⁻² mol L ⁻¹ 22
Mn ²⁺ >Co ²⁺ >Fe ³⁺ >Ni ²⁺	(pH 5) [M ⁿ⁺] = 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ 22
Fe ³⁺ >Mn ²⁺ >Cu ²⁺	(pH 3-4,5) 12
Fe ²⁺ >Mn ²⁺ >Cr ³⁺ >Cu ²⁺ >Co ²⁺ >Ni ²⁺	(pH 2,5) 9

Outro fator a ser considerado na velocidade das reações de oxidação de S(IV) catalisadas por metal de transição é a velocidade de substituição do ligante coordenado ao íon metálico e a estabilidade do complexo produzido. Como já mencionado, os íons metálicos de transição podem formar inúmeros complexos com os íons sulfito, bissulfito, sulfato, cloreto, anions orgânicos (Tabela 7), que devem se decompor espontaneamente gerando espécies metálicas reduzidas e o radical $\text{SO}_3^{\cdot-}$. A influência dos anions no processo pode ocorrer, basicamente, por: 1) o anion atuar como um radical; 2) o anion funcionar como um ligante competitivo para o centro metálico; 3) o anion coordenado acelerar ou inibir o processo de reoxidação da espécie metálica reduzida; 4) efeito de transbilização por coordenação de anions.

Tem sido sugerido na literatura⁹, que alguns anions reagem com os radicais livres produzidos durante o processo, inibindo portanto a reação de oxidação do S(IV). Por exemplo, o íon Cl^- reage rapidamente com o radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, podendo inibir o processo global, se reações envolvendo este radical forem determinantes.

No caso de existirem anions que competem com o ligante sulfito, complexos com diferentes estabilidades poderão ser formados (Tabela 7). Deste modo, a estabilidade dos complexos metálicos formados exibe uma certa dependência com os sais a partir dos quais as soluções aquosas foram obtidas.

Ligantes coordenados podem mudar o potencial de oxidação das espécies metálicas reduzidas e oxidadas, e portanto afetar a etapa oxidação/redução para o íon metálico. Por exemplo, a velocidade de oxidação do Fe(II) decresce na presença dos íons: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SO}_4^{2-}$ ⁽⁹⁵⁾. O forte efeito inibidor para o íon sulfato tem sido explicado de duas maneiras: a espécie FeSO_4 seria menos reativa que o aquocomplexo de Fe(II), ou poderia haver a formação de espécies diméricas $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4\text{-Fe}^{2+}$. A literatura tem mostrado também o efeito inibitório de anions orgânicos devido à formação de complexos estáveis. A reatividade de complexos de Cu(II) é substancialmente menor quando ligantes orgânicos estão coordenados, o que foi explicada em termos de mudança do potencial de oxidação⁹⁶. Em contraste, observou-se que a cinética de oxidação do Cr(II) aquoso por H_2O_2 é acelerada por um fator de 2 a 5, na presença de anions orgânicos e inorgânicos⁹⁷. Foi sugerida a formação de espécies com anions coordenados ao Cr(II), mais facilmente oxidadas que o hexaquocomplexo.

O efeito de transbilização poderá ser induzido por alguns anions, acelerando a substituição de ligantes, e conseqüentemente a decomposição dos complexos será mais rápida. A possível influência dos anions tem sido estudada, utilizando-se diferentes sais para o mesmo metal de transição, ou adicionando-se o anion na forma de sal de alcalino ou alcalino terroso. A atividade catalítica de diferentes sais tem sido relatada na literatura, principalmente, para Cu(II), Mn(II) e Fe(III). Conklin e Hoffmann⁹⁸ encontraram uma maior velocidade na oxidação do S(IV), quando se utilizou cloreto de cobre em vez de sulfato de cobre. Em contraste, Basset e Parker⁹³ reportaram uma atividade catalítica muito mais alta para sulfato de Mn(II) do que para cloreto de Mn(II). Por outro lado, Huss e col.²⁰ não observaram diferença na velocidade das reações, quando cloreto e sulfato de Mn(II) foram utilizados. Uma comparação da atividade catalítica de diferentes sais de Fe(III), indicou que o cloreto de Fe(III) apresenta a maior atividade, enquanto o sulfato de Fe(III), a mais baixa⁹.

Um aspecto determinante nas reações de oxidação do S(IV) catalisadas por metais parece ser o pH. As diversas espécies metálicas possíveis de se formarem, bem como as espécies de S(IV), exibem diferentes reatividades. Por exemplo, em um estudo de autooxidação de sulfito catalisada pelo par Cu(III/II), foi reportado que HSO_3^- é de 20 a 40 vezes menos reativo que o SO_3^{2-} ⁽⁹⁹⁾. Ali e col.¹⁰⁰ reportaram a seguinte ordem de reatividade: $\text{SO}_3^{2-} > \text{HSO}_3^- >$

$\text{SO}_2\text{H}_2\text{O}$, em um estudo de oxidação de S(IV) catalisada por Co(III). Além disso o pH afeta a estabilidade dos próprios complexos formados. Alguns autores estudaram a oxidação de S(IV) catalisada por metais em uma faixa de pH ampla e concluíram que o mecanismo da reação pode inclusive, ser alterado, a depender do pH. Assim, Martin e col.¹³ sugeriram um mecanismo onde não há formação de radicais, para a oxidação de S(IV) catalisada por Fe(III), numa faixa de pH de 0 a 3, e um mecanismo por radical, para o mesmo processo, numa faixa de pH de 4 a 7. Segundo os autores, é impossível formular uma lei de velocidade geral, para uma larga faixa de pH, sendo as seguintes equações propostas:

$$\begin{aligned} \text{pH } 0-3 & -d[\text{S(IV)}]/dt = 6,0 [\text{Fe(III)}] [\text{S(IV)}] [\text{H}^+] \\ \text{pH } 4 & -d[\text{S(IV)}]/dt = 1,0 \times 10^9 [\text{Fe(III)}]^2 [\text{S(IV)}] \\ \text{pH } 5-6 & -d[\text{S(IV)}]/dt = 1,0 \times 10^{-3} [\text{S(IV)}] \\ \text{pH } 7 & -d[\text{S(IV)}]/dt = 1,0 \times 10^{-4} [\text{S(IV)}] \end{aligned}$$

para as condições: $[\text{Fe(III)}] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{S(IV)}] < 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$. Na Tabela 13, encontram-se os valores de ordens de reação para a oxidação de espécies de S(IV) catalisadas por Fe(II), Fe(III) e Mn(II), obtidas em diversos laboratórios. Mais uma vez se constata que os resultados não são concordantes, também com relação a este aspecto. De uma maneira geral, a velocidade das reações catalisadas por íons metálicos, exibe uma curva dependente do pH, com um máximo em torno de 2 a 4.

Tabela 13. Dependência da ordem de reação com o pH para oxidação catalítica do S(IV)

Espécie	pH	ordem de reação	Ref.
Fe^{3+}	0-3	1	13
Fe^{3+}	4	2	13
Fe^{3+}	5-7	0 ou 2	13
Fe^{2+}	1,67	0,94	18
Fe^{2+}	2,14	1,2	18
Mn^{2+}	0-3	2	14
Mn^{2+}	1-4	2	18
Mn^{2+}	3-6	1	12
Fe^{3+}	4	1	12

Com relação aos produtos formados durante as reações de oxidação do S(IV), o acompanhamento destas, pela técnica de cromatografia iônica, mostra que tanto o sulfato, (SO_4^{2-}), quanto o íon ditionato, ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$), são possíveis de serem formados. A quantidade relativa dos produtos depende de uma série de fatores tais como: presença de íons metálicos, concentrações relativas da espécie inicial de S(IV) e do íon metálico, presença de anions, pH da solução. Alguns autores observaram um aumento da concentração de ditionato, para a reação conduzida na presença de íons metálicos, em comparação com os resultados obtidos sem a presença destes¹⁰¹. Foi observado também que a concentração do ditionato depende do íon metálico usado como catalisador, sendo reportado as seguintes quantidades de ditionato para diferentes íons metálicos: Mn(IV) 49%, Fe(III) 39%, Co(III) 15%, Ni(III) 9%¹⁰².

O efeito do oxigênio na formação do ditionato não está esclarecido. Na reação catalisada por Fe(III), Kraft¹⁰³ encontrou uma maior quantidade de ditionato, para a reação conduzida na presença de oxigênio do que na ausência. Já Faust e col.¹⁰⁴ e Grgic e col.¹² não encontraram a presença de ditionato para a reação catalisada por Fe(III) em presença de ar. Brandt e van Eldik¹⁰⁵ observaram que a concentração de ditionato é dependente da relação $[\text{Fe(III)}]:[\text{S(IV)}]$, do pH da solução, mas independente da concentração inicial de oxigênio.

De acordo com Veprek-Siska e col.¹⁰⁶, a reatividade do complexo metal-sulfito formado na etapa inicial do processo, é o principal fator que influencia os produtos da reação. Complexos com ligação metal-sulfito através do átomo de enxofre resultam na formação somente de sulfato. Já quando o íon sulfito se liga ao metal *via* dois átomos de oxigênio, a ligação S-S é favorecida e os produtos de oxidação serão sulfato e ditionato.

Reação de oxidação do S(IV) na presença de ozônio

Embora o ozônio reaja com SO₂ muito lentamente na fase gasosa, a reação na fase aquosa é bastante rápida. A concentração de ozônio na fase aquosa, em equilíbrio com uma concentração de 40 ppb na fase gasosa, é $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ a 25° C ($H = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$). Tal concentração é cerca de 6 ordens de grandeza menor que a do oxigênio dissolvido, porém a oxidação do S(IV) por O₃ pode se tornar importante sob determinadas condições, devido a constantes de velocidade mais altas. Na Figura 6 estão representadas as velocidades estimadas para a oxidação do S(IV) por H₂O₂ e O₃, em função do pH. No caso do ozônio, a dependência com o pH mostra um decréscimo na velocidade de produção de S(VI), quando o pH diminui, em contraste com H₂O₂, cuja taxa de oxidação do S(IV) varia muito pouco em função do pH.

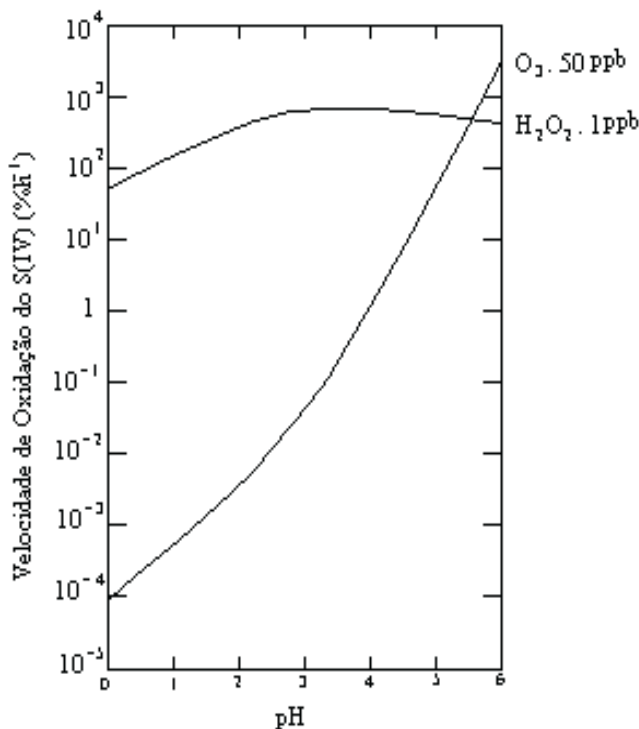
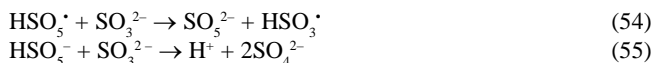
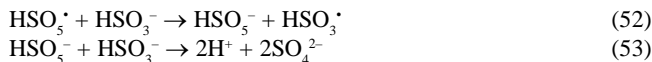
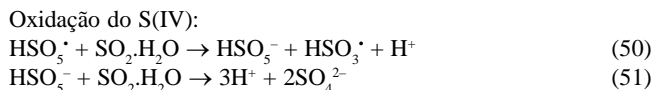
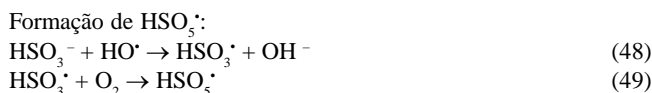
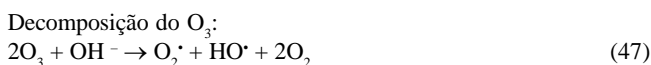
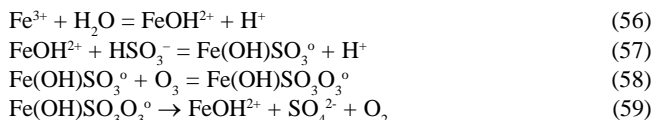


Figura 6. Velocidades estimadas para a reação de oxidação do S(IV) por H₂O₂ e O₃ (adaptado da Ref. 14)

O mecanismo da oxidação de S(IV) na presença de ozônio permanece incerto: uma simples reação de transferência de oxigênio tem sido discutida, bem como um ataque eletrofílico do ozônio ao átomo de enxofre. Trabalhos mais recentes reportados na literatura propõem também um mecanismo por radical livre. A reação é descrita na literatura como sendo de primeira ordem em relação a concentração de S(IV) e de oxigênio. Botha e colaboradores¹¹ sugerem o seguinte esquema de equações para a oxidação de S(IV) por ozônio em solução aquosa:

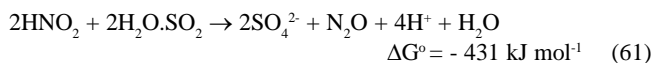
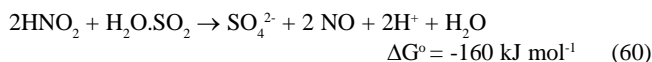


A influência dos íons metálicos no processo de oxidação de S(IV), em presença de ozônio, tem sido pouco investigada e os resultados descritos na literatura não são concordantes. Em alguns trabalhos desenvolvidos em diferentes laboratórios^{11,14}, não se observou influência dos íons metálicos (Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ e Cu²⁺), enquanto Harrison e col.²⁷ encontraram efeito catalítico, com a adição dos íons Mn²⁺ e Fe³⁺. Este último foi realizado numa faixa de pH de 4 a 6, sendo que a atividade catalítica foi máxima em pH próximo a 4,5. Foi sugerido, que a catálise por Fe³⁺ e Mn²⁺ poderia ocorrer através da formação inicial de um complexo metal-sulfito, seguida de uma reação com ozônio, para formar um complexo ternário¹⁴:



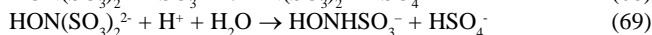
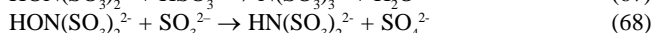
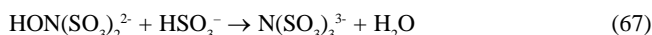
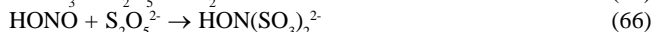
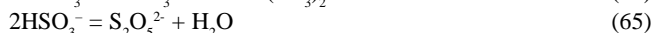
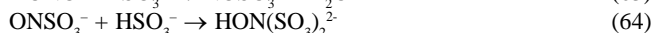
Reação de oxidação de S(IV) na presença de NO₂

Sistemas aquosos contendo S(IV) podem ser oxidados por espécies de N(III) e N(IV), na forma de nitrito, ácido nitroso e dióxido de nitrogênio aquoso. Em solução ácida, o ácido nitroso oxida S(IV), de acordo com as seguintes reações¹⁴:



Na Figura 7, estão representadas as velocidades estimadas para a oxidação do S(IV) por NO₂ e HNO₂, em função do pH. Assim como no caso do ozônio, na presença destes oxidantes, a velocidade de oxidação se torna mais elevada para valores mais altos de pH.

Oblath e col.¹⁰⁷ estudaram a reação entre o íon bissulfito e o íon nitrito (pH 4,5 – 7), e propuseram um mecanismo com formação de espécies intermediárias contendo ligação S-N. O principal composto formado durante o processo foi a hidroxilaminadisulfonato (HADS), sendo o seguinte esquema de reações sugerido:



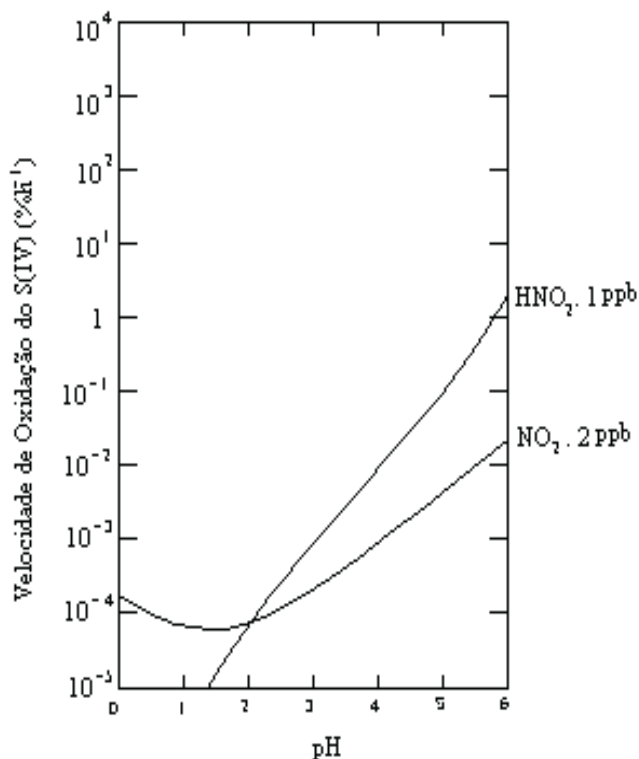


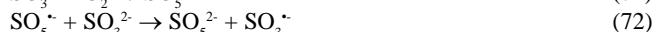
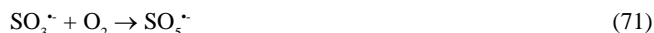
Figura 7. Velocidades estimadas para a reação de oxidação do S(IV) por NO₂ e HNO₃ (adaptado da Ref.14)

Esta seqüência de reações tem sido considerada por vários autores em seus trabalhos¹⁰⁸.

A reação entre dióxido de nitrogênio e solução aquosa de sulfito foi também estudada através da espectroscopia Raman, na presença e na ausência de oxigênio¹⁰⁹. Os produtos observados incluíram os íons nitrito, sulfato e ditionato. O mecanismo sugerido indica a formação inicial do radical SO₃[•] pela reação do dióxido de nitrogênio com o íon sulfito (eq. 70):



Na presença de oxigênio, novos radicais em cadeia são formados, e a oxidação se completa:



Na ausência de oxigênio, foi observada a formação do íon ditionato, atribuída à reação:



Relativamente poucos estudos sobre o efeito dos íons metálicos nas reações de oxidação de S(IV), em presença de óxidos de nitrogênio, têm sido reportados. Martin e col.¹¹⁰ observaram que a adição de Fe³⁺ ou Mn²⁺ ao sistema, em presença do íon nitrito, não alterou a velocidade de oxidação do S(IV). Da mesma forma, Ellison e col.¹¹¹ também não observaram qualquer atividade catalítica para Fe²⁺ e Mn²⁺, na oxidação de S(IV) na presença de NO₂. Já, nos estudos realizados

por Nash²⁸, relativos à influência do Fe²⁺, Mn²⁺ e Cu²⁺, na reação de oxidação do S(IV) por dióxido de nitrogênio, os resultados indicaram forte efeito catalítico para Fe²⁺, não se observando, porém, efeito catalítico para Cu²⁺ e Mn²⁺.

IMPACTO AMBIENTAL

As principais conseqüências para o ambiente, decorrentes dos diversos processos de oxidação das espécies de S(IV) na troposfera, correspondem ao aumento de acidez da fase aquosa, e à formação de sulfato particulado no aerossol atmosférico.

Chuva Ácida

Substâncias emitidas para a atmosfera podem retornar quimicamente transformadas à superfície, *via* processos de deposição seca (sem a participação da fase líquida), ou deposição úmida. A deposição úmida ocorre através de chuva, orvalho, neblina e neve. O termo chuva ácida tem sido usado freqüentemente como uma expressão para todos os processos de deposição úmida^{112, 113}.

O interesse científico na deposição úmida tem aumentado como conseqüência de prejuízos ecológicos e econômicos, tais como danos às florestas, à flora e fauna aquática, e aos materiais de construção. O valor do pH da água de chuva se encontra mais comumente na faixa 4,5 – 5,6, considerando-se o conteúdo natural de CO₂ da atmosfera e a contribuição de compostos de enxofre¹¹⁴.

As mais importantes substâncias ácidas inorgânicas na atmosfera são H₂SO₄ e HNO₃ (Tabela 14). Dos ácidos orgânicos, os presentes em maior quantidade são o ácido fórmico e o ácido acético^{119,120}. A contribuição relativa de compostos ácidos na acidez da precipitação depende do tipo da fase aquosa e local de coleta (Tabela 15). A contribuição de ácidos orgânicos pode dominar em regiões tropicais e equatoriais. Fontes naturais destes ácidos ou de seus precursores são as plantas, porém atividades antropogênicas incluindo emissão por tráfego, também contribuem para a formação destes. A contribuição máxima de H₂SO₄ e HNO₃ em precipitação ácida nos EUA foi de 73% e 31% (verão), e de 59% e 61% (inverno), respectivamente. Contribuições mais altas de HNO₃ durante o inverno são devidas a emissões mais altas de NO_x, provenientes de processos de

Tabela 14. Percentagem de contribuição ácida na água de chuva (HX = HCl, H₃PO₄, ou ácidos orgânicos)

% H ₂ SO ₄	% HNO ₃	% HX	Local	Ref.
65	17	18	Alaska	115
38,9	33,6	27,4	Los Angeles, CA	114
73	31		EUA (NE)-verão	116
59	61		EUA (NE)-inverno	116
19	12	63	Brasil	117
70	30		Inglaterra	118

Tabela 15. Concentrações de H₂SO₄ e HNO₃ na fase aquosa atmosférica

Local	H ₂ SO ₄ (µmol L ⁻¹)	HNO ₃ (µmol L ⁻¹)	pH	Ref.
Amazônia (chuva)	4,5	5,5	4,6	117
Pasadena, Califórnia (neblina)	2530	1200	2,25	121
Ithaca, NY (chuva)	57,1	44,4	3,84	122
Patros, Grécia (chuva)	38	57	4,12- 8,76	123
Pune, Índia (nuvem)	15,6	29	6,9	124

combustão para o aquecimento. Já na Europa, durante o inverno, a concentração de H_2SO_4 é duas vezes maior que a de HNO_3 .

O estudo da deposição úmida no Recôncavo Baiano, realizado a partir de amostras de chuva coletadas em quatro estações, indica uma faixa de valores de pH de 4,1 a 7,1, com valor mediano de 5,0¹²⁵. Na Tabela 16 podem ser vistos os resultados referentes à coleta nas quatro estações. Este estudo concluiu que 16,5% das amostras de chuva coletadas em Salvador e 23% das coletadas em Pedra do Cavalo, apresentaram valores de pH abaixo de 5,0, porém nas estações da CIBEB (2 Km do Polo Petroquímico) e da CEPLAC, 60% tem pH abaixo de 5,0, indicando que as mesmas recebem chuva ligeiramente ácida.

Tabela 16. Valores de pH para água de chuva (média ponderada), no Recôncavo Baiano, (1986-1987)¹²⁵

Estação	pH (média ponderada)
Ondina, Salvador (BA)	5,3
Pedra do Cavalo, Cachoeira (BA)	5,1
CEPLAC, São Sebastião do Passé (BA)	4,8
CIBEB, Camaçari (BA)	4,9

Além de poluir rios e lagos, destruindo a flora e a fauna aquática, a chuva ácida se infiltra no solo, liberando metais potencialmente tóxicos tais como Al, Pb, Cd, que podem se introduzir na cadeia alimentar. A extensão na qual a precipitação ácida afeta uma determinada área, depende significativamente da composição do solo: áreas fortemente afetadas são as que contêm granito ou quartzo, já que estes tem pequena capacidade de neutralização; em contraste, solos contendo carbonato de cálcio, podem neutralizar a acidez de modo eficiente. Lagos com características ácidas apresentam concentrações elevadas de Al^{3+} ; esta combinação, acidez e altas concentrações do metal, é responsável pela devastação de peixes e plantas aquáticas.

Nos últimos anos, tem se verificado uma relação direta entre danos à vegetação e precipitação ácida. O fenômeno de destruição de florestas foi observado pela primeira vez, em larga escala, na Alemanha. Florestas com elevadas altitudes são as mais afetadas pela precipitação ácida, provavelmente por estarem mais expostas à base de nuvens baixas, onde a acidez é mais concentrada. Os prejuízos da chuva ácida incluem também o ataque a diversos materiais de construção, tais como aço, tintas, plásticos, cimentos e vários tipos de pedra. Assim é que construções históricas, como: o Taj Mahal, na Índia, as obras da Civilização Maia, no México, o Coliseu, em Roma e outros tem sofrido os efeitos deste fenômeno. Estudo realizado na Grécia, indicou que o Paternon Atenas se deteriorou nos últimos 25 anos mais que nos 2400 anos anteriores, devido aos efeitos da chuva ácida.

Os ácidos presentes na chuva ácida podem ser formados durante o transporte de massas de ar que contêm os poluentes primários. Sendo assim, a chuva ácida pode ser gerada em locais bem distantes das fontes poluidoras. Milhares de lagos mortos na Escandinávia se encontram neste estado pela ação de chuva ácida, gerada por poluentes originários da Alemanha, França e Grã-Bretanha. De maneira similar, a precipitação ácida no Canadá é consequência da emissão do dióxido de enxofre em Ohio Valley, nos EUA. Por outro lado, a reação de SO_2 com formaldeído, formando o ácido hidroximetanosulfônico^{126,127,128}, constitui uma forma de estabilização de S(IV), resultando num maior tempo de residência no ambiente.

Sulfato particulado em aerossóis atmosféricos

Outro fenômeno associado à transformação do SO_2 na atmosfera é a formação do aerossol de sulfato, na forma de gotas de H_2SO_4

ou partículas de sais. Além do H_2SO_4 , que se encontra altamente hidratado, os principais sulfatos presentes no aerossol atmosférico são: NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $MgSO_4$ e $CaSO_4$.

As partículas do aerossol de sulfato exibem diâmetro $< 10 \mu m$ (PM_{10}), sendo perigosas para a saúde, pois penetram profundamente nos pulmões, causando e agravando problemas respiratórios. Além disso, o aerossol de sulfato provoca degradação de visibilidade, como resultado do fenômeno da dispersão da luz. A química atmosférica do SO_2 tem um papel importante, não só na formação de PM_{10} , como também na formação de partículas finas. Essencialmente, a maior parte do sulfato particulado tem diâmetro menor que 2,5 μm , contribuindo com mais da metade do material particulado fino, presente em áreas urbanas.

Partículas com diâmetro aerodinâmico ($D \leq 2,5 \mu m$) contribuem predominantemente para o espalhamento do tipo Mie ($D \cong \lambda$ da luz)¹, sendo a mais importante causa da diminuição de visibilidade. A umidade relativa é um fator que influencia o grau de degradação de visibilidade associado ao sulfato particulado. Hering e col¹²⁹ encontraram duas faixas discretas de tamanho para o sulfato particulado presente na atmosfera de Los Angeles: $0,54 \pm 0,07 \mu m$ e $0,20 \pm 0,02 \mu m$. A primeira distribuição de tamanho é decorrente do processo de conversão em fase líquida, e estas partículas estão associadas com o máximo espalhamento da luz. A distribuição de tamanho menor é resultante do processo de conversão homogênea, em fase gasosa. Estas partículas estão também associadas com o espalhamento da luz, mas não na mesma extensão das partículas formadas pelo processo heterogêneo, em fase líquida. Com o aumento da umidade relativa, a reação em fase líquida se torna mais importante, aumentando a degradação de visibilidade. Portanto, a química de conversão do SO_2 gasoso a sulfato particulado, ocorrendo em nuvens, nevoeiros, ou outras condições de alta umidade, contribui significativamente para a redução de visibilidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A água atmosférica (chuva, nuvem, neblina) pode ser vista como uma câmara, na qual várias reações envolvendo a oxidação do S(IV) ocorrem simultaneamente, e cada reação, em particular, pode exercer influência sobre as outras. A contribuição individual de cada rota no processo global da oxidação do S(IV) depende de diversas condições presentes na atmosfera.

O efeito da degradação ambiental decorrente da oxidação do S(IV) tem aumentado o interesse sobre o assunto, gerando um número razoável de trabalhos. Vários estudos têm sido realizados em laboratório, visando avaliar a influência de íons metálicos e espécies oxidantes, na oxidação do S(IV). Entretanto, pouco foi relatado até o momento, com relação à influência de íons, presentes na atmosfera, tais como Cr(VI), Cr(III) e Cd(II). Mesmo para os sistemas mais estudados, como por exemplo a oxidação catalítica por Fe(III) e Mn(II), existem divergências na literatura, com relação a diversos aspectos da reação, especialmente quanto aos mecanismos de reação e valores de constantes de velocidade. A oxidação de espécies de S(IV) catalisada por íons metálicos, parece seguir mecanismos de reação complexos, os quais são provavelmente muito sensíveis às condições individuais de cada experimento. Com relação ao estudo da oxidação catalítica do S(IV) em presença de ozônio ou dióxido de nitrogênio, verifica-se que o número de trabalhos é relativamente baixo, existindo dúvidas com relação à importância dessas espécies, quando em concentrações atmosféricas.

Em muitos dos trabalhos citados nessa revisão, observa-se que as concentrações das espécies metálicas e oxidantes estão bem acima das faixas encontradas normalmente na fase aquosa atmosférica. Os resultados, portanto, poderão não retratar processos reais que

ocorrem na atmosfera. Sendo assim, seria importante que outros trabalhos fossem desenvolvidos, procurando se aproximar o máximo de condições existentes na atmosfera, a fim de que os resultados possam contribuir de maneira mais efetiva para o entendimento da química atmosférica do enxofre.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. José Oscar Nogueira Reis e à professora Dra. Janete Jane Fernandes Alves pelas valiosas sugestões, à Dra. Luciana Almeida Silva e a Clodovil Alves Cabral Neto pela ajuda na elaboração das figuras deste texto e ao CADCT/SEPLANTEC-BA.

REFERÊNCIAS

- Eatough, D.J.; Caka, F.M.; Farber, R.J.; *Isr. J. Chem.* **1994**, *34*, 301.
- Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N.Jr.; *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons: New York, 1986.
- Coffer III, W. R.; Schryer, D. R.; Rogowski, R. S.; *Atmos. Environ.* **1981**, *15*, 1281.
- Junkermann, W.; Roedel, W.; *Atmos. Environ.* **1985**, *19*, 1206.
- Junkermann, W.; Roedel, W.; *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 2549.
- Pandis, S. N.; Seinfeld, J. H.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 2509.
- Luria, M.; Sievering, H.; *Atmos. Environ.* **1991**, *25A*, 1489.
- Saxena, P.; Seigneur, C.; *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 807.
- Brandt, C.; van Eldik, R.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 119.
- Clarke, A. G.; Radojevic, M.; *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 617.
- Botha, C. F.; Hahn, J.; Pienaar, J. J.; van Eldik, R.; *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 3207.
- Grgic, I.; Hudnik, V.; Bizjak, M.; Levec, J.; *Atmos. Environ.* **1991**, *25A*, 1591.
- Martin, L. R.; Hill, M. W.; Tai, A. F.; Good, T. W.; *J. Geophys. Res.* **1991**, *96b(D2)*, 3085.
- Martin, L. R. Em *Acid Precipitation Series*; Calvert, J. G., ed.; Butterworth Publishers: Boston, 1984, cap. 2, pp. 63-100; Hoffmann, M. R. & Jacob, D. J. Em *Acid Precipitation Series*; Calvert, J. G., ed.; Butterworth Publishers: Boston, 1984, cap. 3, pp. 101-172.
- Silva, L. A.; Correa, S. J.; Martins, C. R.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 151.
- Cox, X. B.; Linton, R. W.; Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 1139.
- Bengtsson, S.; Bjerle, I.; *Chem. Eng. Sci.* **1975**, *30*, 1429.
- Tsunogai, S.; *Geochem. J.* **1971**, *5*, 175.
- Barrie, L.; Georgii, H. W.; *Atmos. Environ.* **1976**, *10*, 743.
- Huss, A., Jr.; Lim, P. K.; Eckert, C.A.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4224.
- Boyce, S. D.; Hoffmann, M. R.; Hong, P. A.; Moberly, L. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 602.
- Ulrich, R. K.; Rochelle, G.T.; Prada, R. E.; *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41*, 2183.
- Reda, M.; *Water Science Technology* **1988**, *20*, 45.
- Brandt, C.; Fábíán, I.; van Eldik, R.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 687.
- Brandt, C.; Elding, L. I.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 797.
- Pezza, H. R.; Lopes, C. F. F.; Suárez-Iha, M. E. V.; Coichev, N.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 529.
- Harrison, H.; Larson, T. V.; Monkman, C. S.; *Atmos. Environ.* **1982**, *16*, 1039.
- Nash, T.; *Atmos. Environ.* **1979**, *13*, 1149.
- Ellison, T. K.; Eckert, C. A.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2335.
- Cardoso, A. A.; Pitombo, L. R. M.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 219.
- Möller, D.; *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 29.
- Cullis, C. F.; Hischeler, M. M.; *Atmos. Environ.* **1980**, *14*, 1263.
- Williams, M. L.; Broughton, G. F. J.; Bower, J. S.; Drury, V. J.; Lilley, K.; Powell, K.; Rogers, F. S. M.; Stevenson, K. J.; *Atmos. Environ.* **1988**, *22*, 2819.
- EPA. *National air quality and emissions trends report 1984*; Publication No. EPA-450/4-86-001, U.S. Environmental Protection Agency: Research Triangle Park, 1986.
- Tanner, R. L.; Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; Gaffney, J. S.; Streit, G. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1026.
- Alonso, C. D.; Godinho, R.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 126.
- Lefhon, A.S.; Husar, J. D.; Husar, R.B.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 3435.
- Logan, J. A.; *J. Geophys. Res.* **1983**, *88*, 10785.
- Nefel, A.; Beer, J.; Oeschger, H.; Zürcher, F.; Finkel, R. C.; *Nature* **1985**, *314*, 611.
- Environmental Data Report 1993-1994*, United Nations Environmental Programme; Prepared for UNEP by the GEMS Monitoring and Assessment Research Centre, London, UK, in cooperation with the World Resources Institute, Washington, DC, UK Department of Environment, London; Blackwell Publishers: Oxford, UK, 1993; pp. 44-46.
- Global Institute of Ecology and Climate, USSR, Academy of Science, Moscow, Russia. Cited in ref. 40.
- Dignon, J.; Hameed, S.; *J. Air Pollut. Control. Assoc.* **1989**, *39*, 180.
- Graedel, T. E.; *Chemical Compounds in the Atmosphere*, Academic Press: New York, 1978, p 16.
- Andrade, M. V. A.; Nunes, F. M. N.; Carvalho, A. S.; de Andrade, J. B.; *Resumos da 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1999.
- Nriagu, J. O.; *Nature* **1979**, *279*, 409.
- Loranger, S.; Zayed, J.; *Atmos. Environ.* **1994**, *27*, 1347.
- Nriagu, J. O.; *Nature* **1989**, *338*, 47.
- Lantzy, R. J.; Mackenzie, F. T.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1979**, *43*, 511.
- Bertine, K. K.; Golberg, E. D.; *Science* **1971**, *173*, 233.
- de Andrade, J. B.; Macedo, M. A.; Korn, M.; Oliveira, E.; Gennari, R. F.; *Toxicol. Environ. Chem.* **1996**, *54*, 23.
- Pfeiffer, W. C.; Trindade, H. A.; Londres, H.; Costa-Ribeiro, C. L.; *Environm. Sci. Technol.* **1981**, *15*, 84.
- Botkin, D. B.; Keller, E. A.; *Environmental Science*, 2ª ed., John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1998; p 477.
- Anfossi, D.; Sandroni, S.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 3481.
- Baird, C.; *Environmental Chemistry*, 2ª ed., W. H. Freeman and Company: New York, 1995, p. 82.
- CETESB. *Qualidade do ar no Estado de São Paulo – 1989*. São Paulo, 1990.
- Miguel, A. H.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 118.
- IUPAC Solubility Data Series*, Battino, R., ed.; Pergamon Press: Oxford, 1981, vol. 7.
- Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2ª ed., J. Wiley: New York, 1967, vol. 14, p. 412.
- Book of Tables Chemistry*, 9ª ed., VEB Deutscher Verlag für grundstoffindustrie: Leipzig, 1982.
- Aylward, G. H.; Findlay, T. J.V.; *Summary of data chemistry in SI units*, 2. Auflage, Verlag Chemie: Weinheim, 1981.
- IUPAC Solubility Data Series*, Young, C. L., ed., Pergamon Press: Oxford, 1981, vol. 8.
- Waldmann, K. Z.; *Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *281*, 135.
- Guthrie, J. P.; *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 454.
- Baird, N. C.; Taylor, K. F.; *J. Comput. Chem.* **1981**, *2*, 225.
- Golding, R. M.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 3711.
- Gouger, S.; Stuehr, J.; *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 379.
- Fábíán, I.; Gordon, G.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3994.
- Lutz, B.; Wendt, H.; *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 372.
- Bottero, J. -Y.; Manceau, A.; Viellieras, F.; Tchoubar, D.; *Langmuir* **1994**, *10*, 316.
- Xue, H.; Gonçalves, M. S.; Reutlinger, M.; Sigg, L.; Stumm, W.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1716.
- Weschler, C. J.; Mandich, M. L.; Graedel, T. E.; *J. Geophys. Res.* **1986**, *1*, 5789.
- Hoffmann, H.; Hofmann, P.; Lieser, K. H.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 591.
- Wilkinson, P. M.; Doldersum, B.; Cramers, P. H.; van Dierendonck, L. L.; *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 933.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Química Inorgânica*, 1ª ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 1978, p. 316.
- Loomis, A. G. Em *International Critical Tables*, McGraw-Hill: New York, 1928, vol. III, p. 255-261.
- Schwartz, S. E.; Whit, W. H.; *Adv. Environ. Sci. Technol.* **1983**, *12*, 1.
- Briner, E.; Perrotet, E.; *Helv. Chim. Acta* **1939**, *22*, 397.
- Rand, M. C.; Gale, S. B. Em *Principles and Applications of Water Chemistry*, Proceedings of the Fourth Rudolf's Research Conference, Rutgers, The State University, New Brunswick, NJ; Faust, S. D.; Hunter, J. H., eds.; J. Wiley & Sons, Inc.: New York, 1967, pp. 380-404.
- Matsuura, A.; Harada, J.; Akehata, T.; Shirai, T.; *J. Chem. Eng. Jpn.* **1969**, *2*, 199.
- Fedorova, S. K.; Skibida, I. P.; Gladikii, A.V.; *J. Appl. Chem. USSR* **1976**, *49*, 753.
- Larson, T. V.; Horike, N. R.; Harrison, H.; *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 1597.
- Penket, S. A.; Jones, B. M. R.; Brice, K. A.; Eggleton, A. E. J.; *Atmos. Environ.* **1979**, *13*, 123.
- Brandt, C.; Coichev, N.; Hostert, E.; van Eldik, R.; *GIT* **1993**, *37*, 277.

84. Braga, T. G.; Connick, R. E. Em *Flue Gas Desulfurization*; Hudson, J. L.; Rochelle, G. T., eds., ACS Symposium Series 188; American Chemical Society: Washington, DC, 1982, pp. 153-171.
85. Cladkii, A. V.; *J. Anal. Chem. USSR* **1984**, 57, 1964.
86. Hegg, D. A.; Hobbs, P. V.; *Atmos. Environ.* **1978**, 12, 241.
87. Martins, C. R.; Neto, C. A.C.; Alves, J. J. F.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 453.
88. Brandt, C.; Elding, L. I.; *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 797.
89. Pirt, S. J.; Callow, D. S.; Gillett, W. A.; *Chem. Ind.* **1957**, 730.
90. Junge, C. E.; Ryan, T. G.; *Q. J. R. Met. Soc.* **1958**, 84, 46.
91. Lunák, S.; El Wakil, A. M.; Veprek-Siska, J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1978**, 43, 3306.
92. Backström, H.J.; *Z. Phys. Chem.* **1934**, 25B, 122.
93. Bassett, H.; Parker, W. A.; *J. Chem. Soc.* **1951**, 1540.
94. Freiberg, J.; *Atmos. Environ.* **1975**, 9, 661.
95. Sung, W.; Morgan, J. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1980**, 14, 561.
96. Klug-Roth, D.; Rabani, J.; *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 588.
97. Ibusuki, T.; Takeuchi, K.; *Atmos. Environ.* **1987**, 21, 1555.
98. Conklin, M. H.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 891.
99. Anast., J. M.; Margerum, D. W.; *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2319.
100. Ali, M.; Sasha, S. K.; Banerjee, P.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2497.
101. Sato, T.; Okabe, T.; *Nippon Kagaku Kaishi* **1977**, 1124.
102. Cavicchi, G.; *Ann. Chim.(Rome)* **1951**, 41, 411.
103. Kraft, J.; *Ph. D. Thesis*; University of Frankfurt, Main, Germany, 1987.
104. Faust, B. C.; Hoffmann, M. R.; Bahnemann, D. W.; *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6371.
105. Brandt, C.; van Eldik, R.; *Atmos. Environ.* **1997**, 24, 4247.
106. Veprek-Siska, J.; Wagnerová, D. M.; Eckschlager, K.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, 31, 1248.
107. Oblath, S. B.; Markowitz, S. S.; Novakov, T.; Chang, S. G.; *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1017.
108. Coichev, N.; van Eldik, R.; *New J. Chem.* **1994**, 18, 123.
109. Littlejohn, D.; Wang, Y.; Chang, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2162.
110. Martin, L. R.; Damschen, D. E.; Judeikis, H. S.; *Atmos. Environ.* **1981**, 15, 191.
111. Ellison, T. K.; Eckert, C. A.; *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2335.
112. de Andrade, J. B.; Sarno, P.; *Quim. Nova* **1990**, 13, 213.
113. de Andrade, J. B.; Aragão, N. M.; Araújo, F. R. J.; *Quim. Nova* **1995**, 18,5.
114. Sakugawa, H.; Kaplan, I. R.; Shepard, L.; *Atmos. Environ.* **1993**, 27B, 203.
115. Galloway, J. N.; Likens, G. E.; Keene, W. C.; Miller, J. M.; *J. Geophys. Res.* **1982**, 87, 8771.
116. Galloway, J. N.; Likens, G. E.; *Atmos. Environ.* **1981**, 15, 1081.
117. Andreae, M. O.; Talbot, R. W.; Andreae, T. W.; Harris, R. C.; *J. Geophys. Res.* **1988**, 93, 1616.
118. Fowler, D.; Cape, J. N.; Leith, I. D.; Paterson, I. S.; Kinnaird, J. W.; Nicholson, I. A.; *Nature* **1982**, 297, 383.
119. Miguel, A. H.; Pomaleski, D. R. M.; Schilling, M.; Klockow, D.; Carvalho, C. R.; *Resumos da 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambu, Brasil, 1990.
120. Souza, S. R.; Carvalho, L. R. F.; *Quim. Nova* **1997**, 20, 245.
121. Waldman, J. M.; Munger, J. W.; Jacob, D. J.; Flagan, R. C.; Morgan, J. J.; Hoffmann, M. R.; *Science* **1982**, 218, 677.
122. Galloway, J. N.; Linkens, G. E.; Edgerton, E. S.; *Science* **1976**, 194, 722.
123. Glavas, S.; *Atmos Environ.* **1988**, 22, 1505.
124. Khemani, L. T.; *Indian J. Radio Space Phys.* **1993**, 22, 207.
125. Campos, V. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 1995.
126. de Andrade, J. B.; Pinheiro, H. C.; Andrade, M. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, 3, 287.
127. Oliveira, A. E.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **1994**, 17, 13.
128. de Andrade, J. B.; Tanner, R. L.; *Atmos. Environ.* **1992**, 26, 819.
129. Hering, S. V.; Friedlander, S. K.; *Atmos. Environ.* **1982**, 16, 2647.