



# Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre:



**Claudia Rocha Martins, Pedro Afonso de Paula Pereira, Wilson Araújo Lopes e Jailson B. de Andrade**

O estudo químico da atmosfera busca compreender este sistema e suas interações com os outros compartimentos do planeta, em termos de seus constituintes naturais e artificialmente introduzidos. A compreensão envolve a identificação das fontes de emissão, das formas de transporte e remoção e, também, o acompanhamento das transformações e concentrações em escalas locais, regionais e globais. Neste artigo são apresentadas as diferentes camadas da atmosfera terrestre, suas características e constituintes químicos principais e os ciclos globais do carbono, nitrogênio e enxofre e seus impactos no ambiente.

► atmosfera terrestre, ciclo do carbono, ciclo do nitrogênio, ciclo do enxofre ◀

28

## Introdução

Várias das mudanças globais no ambiente causadas por atividades humanas, tais como o aumento nas concentrações e a dispersão global de contaminantes químicos e poluentes, a depleção na camada de ozônio na estratosfera, o aquecimento global e a chuva ácida, são mediadas através da química da atmosfera.

Desde as revoluções agrícola e industrial, o balanço entre processos físicos, químicos e biológicos no planeta tem sofrido mudanças como resultado, por exemplo, do elevado crescimento da população, da queima de quantidades cada vez maiores de combustíveis fósseis - e a consequente liberação de grandes quantidades de gás carbônico para a atmosfera - e a intensificação de práticas de

**Ao contrário do que ocorre na estratosfera, as altas concentrações de ozônio na troposfera são indesejáveis, pois podem causar danos ao ambiente, aos seres vivos e obras de arte.**

plantio, levando ao grande consumo de fertilizantes.

O aumento da concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$ , por exemplo, é resultado principalmente da queima de combustíveis, mas também resulta de processos de desflorestamento e das contínuas trocas de carbono efetuadas entre a atmosfera, os oceanos e a biosfera continental. As emissões de óxido nitroso vem crescendo como resultado das práticas de fertilização do solo, enquanto metano, que também participa em importantes proces-

sos fotoquímicos, é gerado em grandes quantidades por atividades humanas - queima de biomassa, pecuária, depósitos de lixo - e processos naturais (pântanos, decomposição de matéria orgânica).

As altas concentrações de ozônio na troposfera são indesejáveis e resultam de complicados processos fotoquí-

micos que envolvem as emissões, naturais e artificiais, de óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos. O mesmo ozônio, quando na estratosfera é desejável e vem sofrendo depleção em sua camada de proteção a Terra, como resultado de reações químicas que envolvem, entre outros, os clorofluorcarbonetos, usados industrialmente em diversos fins, como por exemplo, gases refrigerantes.

## Abreviaturas

GtC = gigatoneladas de carbono (1 giga =  $10^{12}$ );  
Mt = megatoneladas (1 mega =  $10^6$ );  
MtC = megatoneladas de carbono;  
MtN = megatoneladas de nitrogênio  
MtS = megatoneladas de enxofre;  
mbar = milibar  
smog = smoke + fog (fumaça + neblina);  
reações fotoquímicas = reações induzidas pela luz



As emissões de enxofre na queima de carvão mineral e óleos diesel e combustível, para produção de energia, mas também em erupções vulcânicas, contribuem para os fenômenos da chuva ácida e da formação de aerossóis que, entre outros efeitos, podem ocasionar variações climáticas nas temperaturas regionais por dispersão da radiação solar.

O impacto global sobre o planeta de tais mudanças, na constituição química da atmosfera, ainda não está bem entendido, mas poderá ser significativo em muitos casos. A sua compreensão detalhada, contudo, requer que os processos sejam estudados em um contexto mais amplo, que envolva não apenas a atmosfera, mas também a hidrosfera e a litosfera, em seus diversos ciclos globais.

## A Atmosfera

A atmosfera, tênue envelope de ar que envolve nosso planeta, tem papel fundamental para os seres vivos, pois afeta diretamente o ambiente em que vivemos, mantendo as condições ideais na superfície para a criação e manutenção da vida e, também, protegendo-a de agressões externas. Citando alguns exemplos, ela fornece o dióxido de carbono usado na fotossíntese, o nitrogênio convertido pelas bactérias fixadoras em nitrogênio utilizável pelas plantas, essencial na construção de biomoléculas, além de atuar como um escudo protetor contra radiação cósmica de alta energia.

A atmosfera atual do planeta Terra não é, provavelmente, aquela original. Enquanto a condição atual é a de uma atmosfera oxidante, inicialmente ela seria redutora, provavelmente sem a presença do oxigênio e similar à composição da nebulosa solar. Uma vez tendo sido perdida para o espaço, foi substituída por compostos emitidos a partir de sua crosta ou, como aventado em teorias recentes, introduzidos através do impacto de cometas e

outros corpos celestes ricos em materiais voláteis. O oxigênio, por outro lado, surgiu quase todo da produção por organismos vivos, como as cianobactérias.

Geralmente a atmosfera é descrita em termos de camadas, as quais são caracterizadas por gradientes específicos de temperatura, conforme ilustra a Figura 1. A troposfera, que se estende da superfície do solo até a tropopausa - cuja altitude varia entre cerca de 18 km nos trópicos, 12 km em latitudes médias e 6 a 8 km nos pólos - caracteriza-se por um decréscimo progressivo da temperatura com o aumento da altitude. Devido à subida do ar quente, essa camada, onde se concentra de 85 a 90% da massa total de ar, é extremamente instável e dinâmica, com permanentes trocas de energia e massa em decorrência de correntes verticais, levando as espécies até a tropopausa em alguns dias ou menos.

Na troposfera acontece a maior parte das reações químicas envolvendo as espécies presentes na atmosfera, bem como nela residem os principais mecanismos de remoção de substâncias e processos climáticos e meteorológicos. Imediatamente acima da troposfera tem-se a estratosfera, que vai até uma altitude de aproximadamente 50 km, delimitada pela estratopausa. Nesta camada, a temperatura obedece a um gradiente positivo, resultante da energia de reações fotoquímicas envolvendo o ozônio e oxigênio molecular. Cerca de 90% do ozônio contido na atmosfera está na estratosfera, sendo este responsável pela filtração da radiação ultravioleta de alta energia, proveniente da luz solar.

Imediatamente acima da estratosfera tem-se a mesosfera, que vai até uma altitude de aproximadamente 85 km, delimitada pela mesopausa. Nesta camada, a temperatura obedece a um gradiente negativo, resultante da energia de reações fotoquímicas envolvendo o oxigênio e oxigênio molecular. Cerca de 90% do ozônio contido na atmosfera está na estratosfera, sendo este responsável pela filtração da radiação ultravioleta de alta energia, proveniente da luz solar.

Logo após a tropopausa e 0,001 atmosferas na estratopausa (aproximadamente 50 km).

**A atmosfera tem papel fundamental para os seres vivos, pois afeta diretamente o ambiente em que vivemos, mantendo as condições ideais na superfície para a criação da vida e, também, protegendo-a de agressões externas.**

**Cerca de 90% do ozônio contido na atmosfera está na estratosfera, sendo este responsável pela filtração da radiação ultravioleta de alta energia, proveniente da luz solar.**

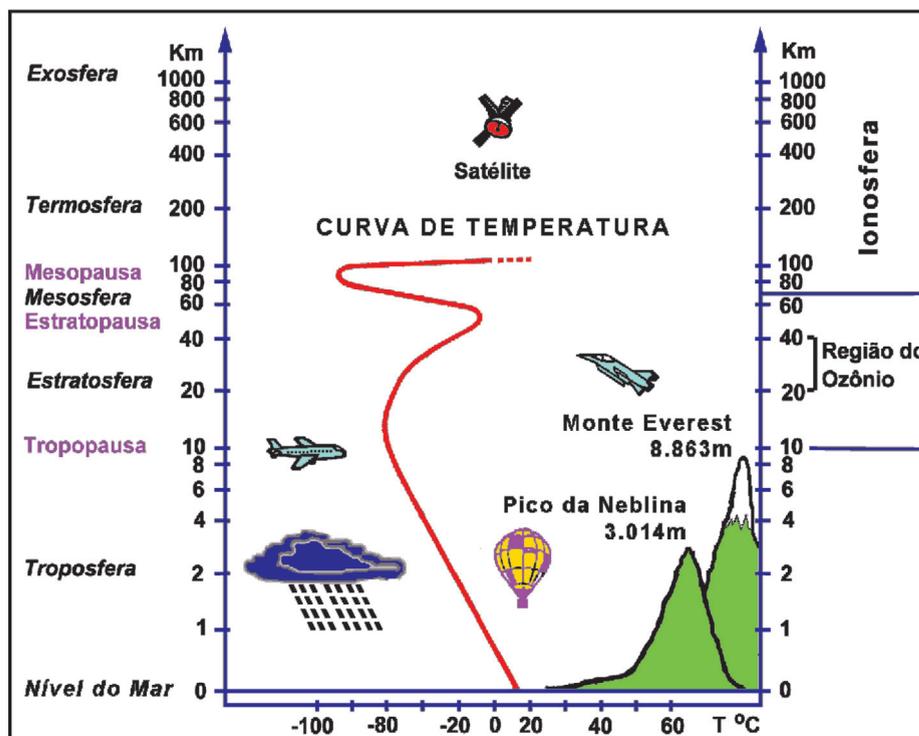


Figura 1: Representação da atmosfera terrestre.



A estratosfera é bastante estável quando comparada à troposfera, sendo de um a três anos o tempo de vida médio das substâncias introduzidas em seu limite inferior. Boa parte desta estabilidade é devida à ausência de mecanismos de transporte vertical, via convecção, resultado da variação positiva da temperatura com a altitude.

A seguir vem a mesosfera, mais uma vez apresentando um gradiente negativo de temperatura, e se estendendo a uma altitude de cerca de 90 km, até a mesopausa. Nesta região, novamente voltam a existir importantes mecanismos de transporte vertical de massa. Acima da mesosfera e como última camada, a termosfera de novo apresenta variação positiva de temperatura com a altitude, sendo a difusão molecular um importante mecanismo de separação gravitacional de espécies, de acordo com sua massa molar.

O conjunto de características peculiares da atmosfera faz com que os processos de formação, transformação, transporte e remoção das substâncias possam variar substancialmente entre a troposfera e a estratosfera, as duas camadas que possuem maior importância em termos de ciclos de matéria e energia.

Em termos de média anual, a massa seca total da atmosfera é algo em torno de  $5,13 \times 10^{18}$  kg. Mais de 99,9% consistem de nitrogênio, oxigênio e argônio. A fração restante é composta por CO, CO<sub>2</sub>, hélio, neônio, criptônio, metano, hidrogênio, ozônio, óxidos de nitrogênio e amônia, entre outros. Vale ressaltar que, embora presentes em concentrações significativamente menores, esses constituintes minoritários podem gerar vários outros compostos e desempenhar papel fundamental em diversos processos químicos e biológicos e mecanismos, tais como a regulação da temperatura do planeta.

Além desses constituintes, diversos compostos ou partículas capazes de modificar a composição natural da atmosfera, são lançados no ar por fontes biogênicas e antrópicas (proces-

so não naturais, resultantes da ação do ser humano) sendo classificados como poluentes. Aí se incluem óxidos de enxofre, carbono elementar, hidrocarbonetos não metânicos, vários oxidantes, aerossóis de metais, partículas sólidas e substâncias radioativas.

O estudo químico da atmosfera busca compreender este sistema e suas interações com os outros compartimentos do planeta, em termos de seus constituintes naturais e artificialmente introduzidos, através da identificação das fontes de emissão, das formas de transporte e remoção e do acompanhamento das transformações e concentrações em escalas locais, regionais e globais.

### Ciclos globais

Ao longo do tempo, a composição da atmosfera tem se modificado em resposta às interações biológicas e geológicas, que ocorrem nas interfaces com a litosfera e a hidrosfera. As altas concentrações de nitrogênio e oxigênio, por exemplo, devem-se à regeneração contínua dessas substâncias por organismos vivos (atividade microbiana e fotossíntese, respectivamente). Na ausência da biota, a atmosfera do planeta teria concentrações de gás carbônico muito maiores do que as atuais, ao passo que o oxigênio seria apenas uma substância em concentração em nível de traços. A vida na Terra é mantida pela energia proveniente do Sol e pelas interações entre sistemas físicos e biológicos em contínuo reciclo, tornando o planeta um sistema auto-sustentado e em evolução.

Gases traço e compostos voláteis, por exemplo, são gerados em emissões biogênicas a partir de solos e oceanos, enquanto que compostos reduzidos de enxofre são produzidos por

plantas e microorganismos em oceanos. Grandes quantidades de cinzas e dióxido de enxofre são produzidas durante erupções vulcânicas. O dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, assim produzido pode ser ainda convertido a sulfato particulado, na atmosfera. Metano é emitido por vegetação em áreas alagadas e por vazamento em depósitos naturais. Os processos de transporte e deposição são responsáveis pelo retorno de parte dessas substâncias aos solos, oceanos e corpos d'água, enquanto reações na atmosfera produzem as transformações químicas e físicas, convertendo-as em novas espécies.

Com uma boa aproximação, pode-se assumir que o planeta é um sistema fechado em termos de fluxos de massa, sem entrada ou saída de material. A entrada de pequenos corpos celestes (e.g. meteoritos) e o escape de moléculas muito leves são frações ínfimas nesse balanço. A seguir, serão apresentados os ciclos para alguns dos principais elementos químicos constituintes da atmosfera.

### O Ciclo do Carbono

A importância do carbono e de seus compostos é indiscutível. Este é onipresente na natureza e seus compostos (e.g. proteínas, carboidratos e gorduras) são constituintes essenciais de toda a matéria viva, e fundamentais na respiração, fotossíntese e regulação do clima. Existe uma grande variedade de compostos de carbono envol-

vidos no seu ciclo global, dos quais serão abordados os principais compostos presentes na atmosfera: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), hidrocarbonetos não metânicos (HCNM) e monóxido de carbono (CO).

#### *Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)*

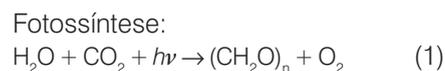
Os reservatórios de CO<sub>2</sub> na atmosfera, litosfera e oceanos são extremamente grandes. Os fluxos entre estes compartimentos são bidirecionais e quase em balanço, o que faz com que

**A estratosfera é bastante estável quando comparada à troposfera, sendo de um a três anos o tempo de vida médio das substâncias introduzidas em seu limite inferior.**

**Ao longo do tempo, a composição da atmosfera tem se modificado em resposta às interações biológicas e geológicas, que ocorrem nas interfaces com a litosfera e a hidrosfera.**

as estimativas de troca sejam difíceis. A Figura 2 ilustra as principais rotas de troca estabelecidas para o CO<sub>2</sub>, em processos biogeoquímicos envolvendo os três compartimentos, enquanto a Figura 3 ilustra estimativas de quantidades aproximadas contidas em cada ambiente e os fluxos anuais (GtC/ano) entre os mesmos.

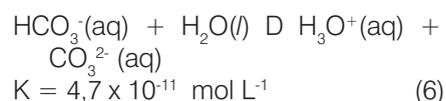
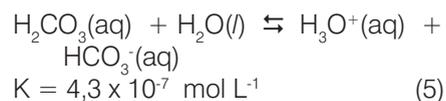
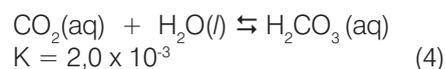
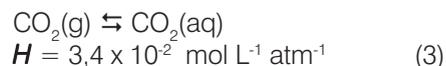
As trocas de CO<sub>2</sub> entre a atmosfera e a biosfera terrestre ocorrem principalmente através da fotossíntese e a respiração por plantas. Estes dois processos podem ser resumidos pelas seguintes equações:



Dessa maneira, parte do CO<sub>2</sub> fixado

segundo a equação 1, é reemitido segundo a equação 2. O restante será armazenado, na forma de biomassa, pelas folhas, caules, raízes, etc, no que é chamado de Produção Primária Líquida (PPL). Essa biomassa, ao ser consumida, como alimento, por organismos heterotróficos, é parcialmente reconvertida de forma imediata a CO<sub>2</sub> pela respiração e, posteriormente, por processos de decomposição da matéria orgânica, através da morte de animais e plantas e ataque por microrganismos. No decorrer de um tempo suficientemente longo, a respiração e a decomposição dos organismos heterotróficos tende a balancear a PPL.

A fixação do CO<sub>2</sub> pelos oceanos se dá através da dissolução do gás na água e por fotossíntese. A dissolução do CO<sub>2</sub> pode ser expressa pelas seguintes equações:



A espécie predominante irá depender do pH da água e das respectivas constantes de equilíbrio das reações. De modo aproximado, a 15 °C e valores de pH abaixo de 5,0, prevalece o CO<sub>2</sub>(aq), enquanto para pH acima de 10,5 prevalece o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq). Para pH próximos a 8,0 praticamente só existe

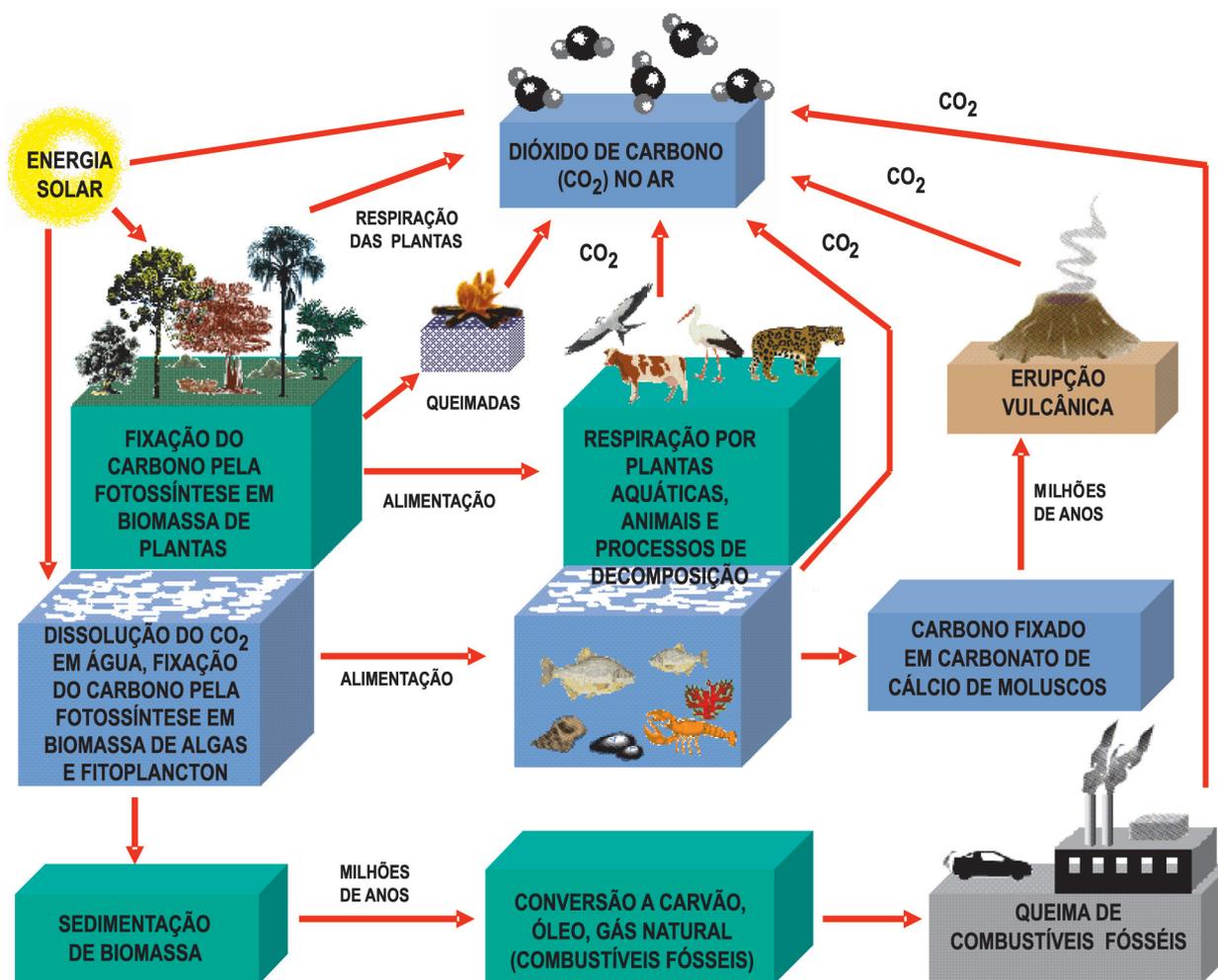


Figura 2: Ciclo global do Carbono.

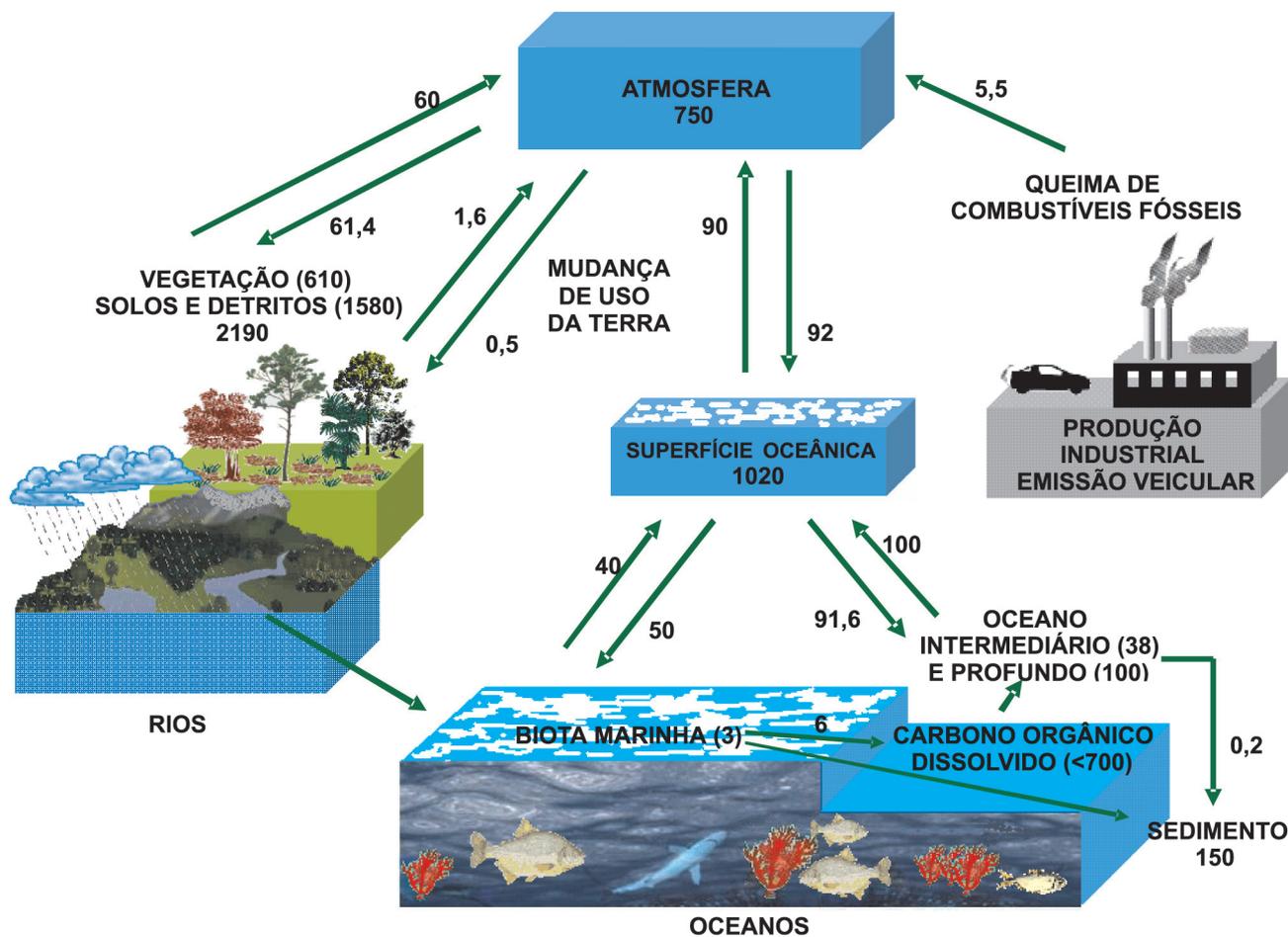


Figura 3: Fluxos e quantidades de Dióxido de Carbono nos compartimentos.

o íon  $\text{HCO}_3^-$ . No caso de oceanos, em que o pH da água está próximo a 8,0, a espécie solúvel predominante será, portanto, o íon bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ .

A principal rota de transferência do  $\text{CO}_2$  para o fundo dos oceanos é pela sedimentação de carbonato de cálcio insolúvel,  $\text{CaCO}_3$ , na forma de organismos formadores de exoesqueletos, como conchas, moluscos, etc. Sua decomposição ao longo de milhões de anos leva à formação de depósitos ricos em hidrocarbonetos (e.g. petróleo) e carvão. Outra parte é re-dissolvida por processos químicos e biológicos, permanecendo como fração solúvel.

O  $\text{CO}_2$  é também fixado na forma de carbono orgânico, pela fotossíntese de algas na superfície ensolarada das águas e pelo crescimento resultante do fitoplâncton. Esse  $\text{CO}_2$  retorna à atmosfera através da respiração e decomposição da biomassa assim formada.

O balanço de massa no fluxo de

$\text{CO}_2$  entre a atmosfera e o oceano é resultado de um desequilíbrio nas concentrações desse gás entre os dois compartimentos, de acordo com a localização. Assim, em regiões próximas ao equador, as águas quentes favorecem uma transferência maior do oceano para a atmosfera, enquanto em médias e altas latitudes predomina o processo inverso, em que  $\text{CO}_2$  da atmosfera é dissolvido nas águas frias. Alguns modelos globais sugerem que há uma transferência líquida de  $\text{CO}_2$  da atmosfera para os oceanos na faixa de  $2,0 \pm 0,8 \text{ GtC/ano}$ .

De acordo com medições efetuadas em camadas de gelo na Antár-

tica, a quantidade de  $\text{CO}_2$  no ar, nos últimos 200.000 anos, variou entre 200 e 280 g/t, denotando uma grande estabilidade nos processos de formação e remoção e, assim, mantendo-se até o século 19, no limiar da revolução industrial. Nos últimos 130 anos, contudo, sua concentração aumentou dos originais 280 g/t a cerca de 360 g/t em meados da década de 1990, num aumento de quase 30%. Atualmente, esse aumento é de cerca de 0,5% anuais, o qual, caso mantido, dobrará a quantidade no tempo aproximado

de um século e meio. Esse acréscimo é atribuído, principalmente, à queima de combustíveis fósseis e, em certo grau, aos processos de desflorestamento e queimadas. É interessante

**A importância do carbono e de seus compostos é indiscutível. Este é onipresente na natureza e suas substâncias são constituintes essenciais de toda a matéria viva e fundamentais na respiração, fotossíntese e regulação do clima.**



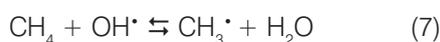
notar que a emissão total de carbono decorrente dessas atividades vem crescendo a taxas de 4,3% ao ano desde a revolução industrial, portanto cerca de oito vezes maiores do que as taxas de crescimento da concentração de CO<sub>2</sub>. Caso todo o CO<sub>2</sub> emitido por estes processos permanecesse na atmosfera, seria esperada uma quantidade bem maior do que a atual. Existem, portanto, importantes mecanismos de remoção dessa produção excedente, sendo os oceanos um deles, através da absorção, enquanto a retirada de CO<sub>2</sub> através de processos de replantio seria outro. Não obstante, é importante frisar que cerca de 3,3 GtC, líquidas, como CO<sub>2</sub>, estão sendo introduzidos na atmosfera do planeta a cada ano, com conseqüências globais sobre o clima, as quais vem sendo amplamente discutidas em diversos foros.

**As trocas de CO<sub>2</sub> entre a atmosfera e a biosfera terrestre ocorrem principalmente através da fotossíntese e respiração por plantas. A fixação do CO<sub>2</sub> pelos oceanos se dá através da dissolução do gás na água e por fotossíntese.**

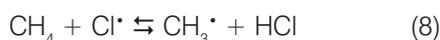
nos, lagos e regiões de cultivo alagado, como no caso do arroz.

As emissões de metano ocorrem através de vários processos, sendo resultado final da decomposição de matéria orgânica via mecanismos redutores, como a que ocorre no organismo de ruminantes (e.g. bovinos e caprinos) e de insetos (e.g. cupins). As principais atividades humanas responsáveis pela emissão de metano são: decomposição de lixo em aterros sanitários; queima de biomassa; mineração de carvão; processamento de petróleo e extração de gás natural.

O principal mecanismo para a remoção do metano na troposfera envolve a oxidação via radical<sup>1</sup> OH•, mediante a abstração de um de seus átomos de hidrogênio e a formação de um radical CH<sub>3</sub>• e água, segundo a reação a seguir:



Em seqüência, o radical metila (CH<sub>3</sub>•) formado é oxidado a formaldeído (HCHO), CO e CO<sub>2</sub>. Em regiões marinhas, a reação com o cloro atômico pode também se tornar relevante e, nesse caso, a equação (7) transforma-se em:



É importante ressaltar que quando comparadas com outros alcanos de sua série homóloga, as reações 7 e 8 são bem mais lentas para o metano, a 298 K.

Apesar de ainda haver incertezas no balanço global e de possíveis fontes não identificadas ou não suficientemente esclarecidas, estima-se que anualmente são introduzidas na atmosfera, pelas diversas fontes, natu-

rais ou antrópicas, entre 500 e 600 Mt de CH<sub>4</sub>, enquanto são removidas de 460 a 580 Mt, principalmente via oxidação pelo radical OH•.

#### *Hidrocarbonetos não metânicos (HCNM)*

Devido às maiores velocidades de reação na atmosfera, especialmente frente ao radical OH•, os demais hidrocarbonetos recebem esta classificação que os diferencia do metano. Uma grande variedade de HCNM é emitida para a atmosfera, e suas reações têm importante papel para a química deste compartimento, sendo os mesmos precursores de diferentes oxidantes fotoquímicos, tais como aldeídos, ácidos carboxílicos e ozônio. Valores estimados dão conta que, anualmente, cerca de 1270 MtC são emitidas para a atmosfera na forma de HCNM. Desses, a maior contribuição (~92%) vem de fontes naturais, como emissões por plantas, oceanos e atividade microbiana. Os 8% restantes provêm de atividades antrópicas, tais como indústrias, produção de energia e emissão veicular. Extremamente significativas são as emissões naturais de isopreno – 500 MtC/ano (39%) –, e monoterpenos – 125 MtC/ano (10%) – sendo a vegetação sua principal fonte, especialmente florestas e árvores como pinheiros, eucaliptos e as produtoras de frutos cítricos.

#### *Monóxido de carbono (CO)*

O monóxido de carbono tem importante papel na química da troposfera, especialmente através da reação com o radical OH•, sendo um dos controladores de sua concentração no ar em diversos locais. É ainda um gás-estufa, embora de efeitos menos severos do que o CO<sub>2</sub>. Monóxido de carbono é produzido na oxidação atmosférica do metano e de HCNM, na emissão por plantas e microrganismos, na fotoxidação de matéria orgânica dissolvida em oceanos e também em diferentes tipos de atividade humana, tais como queima e combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis. As quantidades atmosféricas de CO diferem de acordo com o local,

#### *Metano (CH<sub>4</sub>)*

O metano é o composto orgânico em nível traço de maior presença na atmosfera, sendo, depois de CO<sub>2</sub> e vapor d'água, o gás estufa mais abundante. A concentração atmosférica do metano permaneceu durante centenas de anos praticamente estável em cerca de 700 mL/m<sup>3</sup> até há aproximadamente 200 anos, quando começou a aumentar progressivamente para os valores médios atuais (1998) de aproximadamente 1700 mL/m<sup>3</sup>. Esse aumento é creditado principalmente a atividades antrópicas. Recentemente, essa velocidade de crescimento vem declinando, sendo uma das prováveis causas a intensificação dos processos químicos de remoção. As fontes de emissão de metano para a atmosfera envolvem áreas alagadas e com deficiência em oxigênio, tais como pânta-

**O metano é o composto orgânico em nível traço de maior presença na atmosfera, sendo, depois do CO<sub>2</sub> e vapor d'água, o gás estufa mais abundante.**

<sup>1</sup> A palavra radical designa qualquer espécie química formada por um átomo ou grupo de átomos contendo um elétron desemparelhado.

sendo que em áreas remotas da troposfera seus valores variam entre 30-65 mL/m<sup>3</sup> no hemisfério sul e entre 60 e 200 mL/m<sup>3</sup> no hemisfério norte. Todavia, em áreas urbanas ou sujeitas à intensa atividade humana, esses valores tendem a ser muito maiores. Estimativas para o balanço de CO indicam que, anualmente, entre 1400 e 3700 Mt de CO são introduzidas na atmosfera, predominantemente através da oxidação de metano e HCNM, enquanto entre 1550 e 3100 Mt são removidas, principalmente através de sua reação com o oxidante OH<sup>\*</sup>.

### O Ciclo do Nitrogênio

Muitos compostos contendo nitrogênio são encontrados na natureza, pois este elemento químico possui grande capacidade de fazer ligações químicas, com números de oxidação variando de (-3) a (+5). É o mais abundante elemento químico na at-

mosfera terrestre, contribuindo com aproximadamente 78% de sua composição. A molécula de N<sub>2</sub> é extremamente estável e quase não desempenha papel químico importante, exceto na termosfera (altitude maior que 90 km) onde pode ser fotolizada ou ionizada. Os constituintes minoritários, tais como óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>) são quimicamente reativos e têm importantes papéis nos problemas ambientais contemporâneos, incluindo a formação e precipitação ácida (chuva ácida), poluição atmosférica (smog fotoquímico), aerossóis atmosféricos e a depleção da camada de ozônio. Os óxidos de nitrogênio, NO e NO<sub>2</sub>, são rapidamente interconvertíveis e existem em equilíbrio dinâmico. Por con-

veniência a soma das duas espécies é geralmente referida como NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>).

O nitrogênio é essencial à vida, sendo necessário, por exemplo, na constituição das proteínas e do DNA que contém as informações genéticas. A atmosfera é o principal reservatório de nitrogênio, sob forma de N<sub>2</sub>, embora as plantas e animais não possam utilizá-lo diretamente. Os animais necessitam do nitrogênio incorporado em compostos orgânicos (aminoácidos e proteínas), enquanto que plantas e algas necessitam do nitrogênio sob a forma de íons nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

O ciclo do nitrogênio, ilustrado na Figura 4, é um dos mais importantes e complexos dos ciclos globais. Este ciclo descreve um processo dinâmico de

O nitrogênio é o mais abundante elemento químico na atmosfera terrestre, contribuindo com aproximadamente 78% de sua composição.

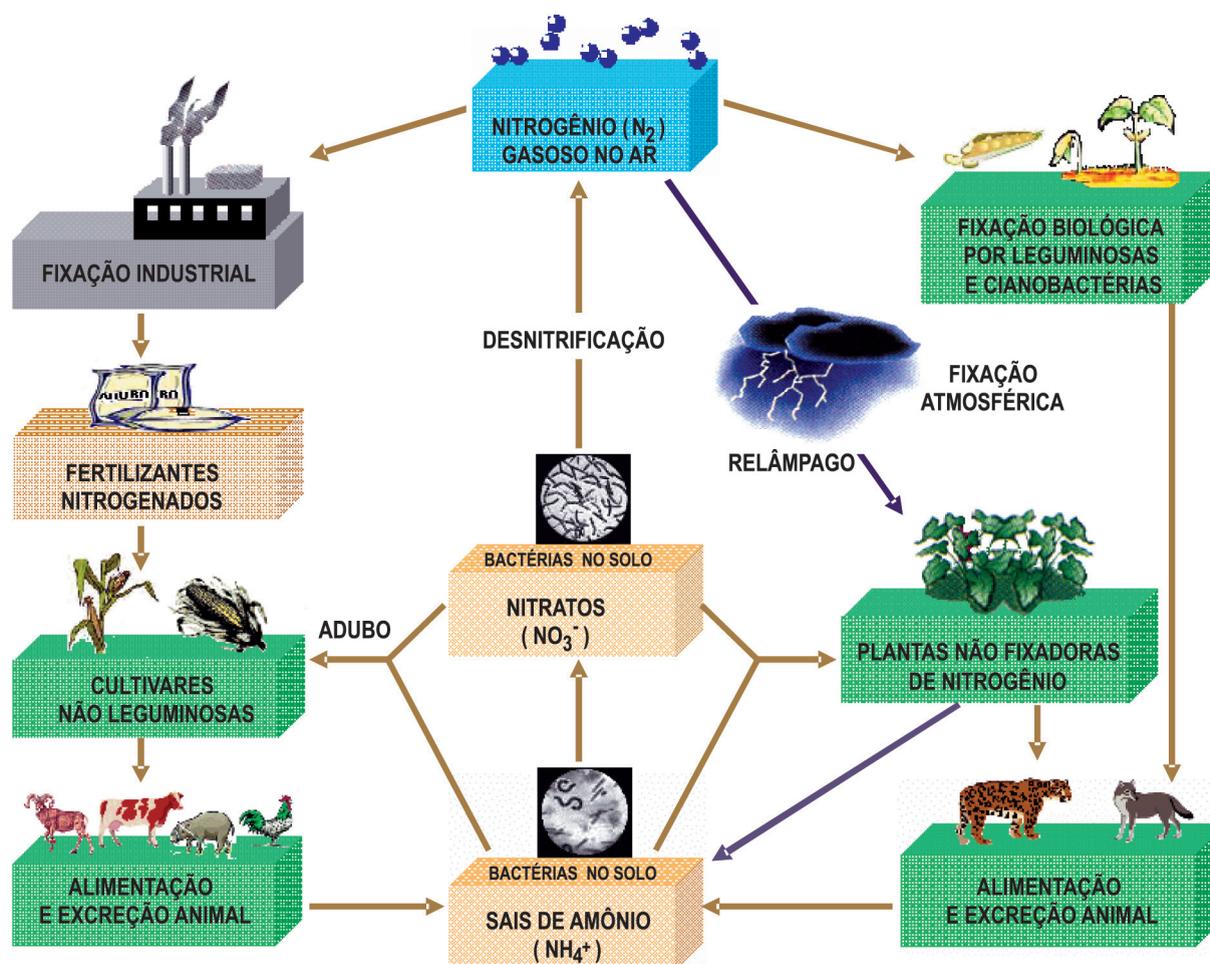


Figura 4: O ciclo global do Nitrogênio.



intercâmbio de nitrogênio entre a atmosfera, a matéria orgânica e compostos inorgânicos.

Qualquer processo que resulte na transformação do  $N_2$  da atmosfera em outros compostos de nitrogênio é denominado de **fixação de nitrogênio**.

Um grande número de bactérias pode converter o nitrogênio gasoso a amônia ( $NH_3$ ) ou íons amônio ( $NH_4^+$ ), por meio de redução catalisada por enzimas, em processo conhecido como **fixação biológica de nitrogênio** que representa 90% de toda a fixação de origem natural.

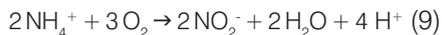
Para o ecossistema terrestre, na ausência de fertilizantes, a fixação biológica de  $N_2$  pela bactéria chamada *Rhizobium* é a fonte mais importante de nitrogênio para os organismos vivos. Esta bactéria vive em nódulos ou raízes de leguminosas e representa um exemplo interessante de simbiose, onde há benefícios para ambas as espécies: a leguminosa fornece local e alimento (açúcar) para a bactéria e, por outro lado, recebe o nitrogênio em forma assimilável. Em ecossistemas aquáticos o ciclo do nitrogênio é similar, sendo as cianobactérias os microrganismos mais importantes na fixação de nitrogênio.

Adicionalmente, o nitrogênio gasoso pode ser convertido em amônia e espécies oxidadas, por meio de reação provocada por descargas de relâmpagos, em processo chamado de **fixação atmosférica de nitrogênio**.

Atividades antrópicas, como por exemplo a produção de amônia ou ácido nítrico, também contribuem para a fixação de nitrogênio em processo denominado de **fixação industrial de nitrogênio**.

O nitrogênio também pode ser oxidado a nitritos ( $NO_2^-$ ) ou nitratos ( $NO_3^-$ ) num processo chamado de **nitrificação**, o qual é facilitado pela presença de certas bactérias e pode ser resumido nas reações 9 e 10. Os óxidos nítrico (NO) e nitroso ( $N_2O$ ) são subprodutos destas reações, as quais

também contribuem para a emissão destes gases para a atmosfera.



O ciclo do nitrogênio é um dos mais importantes e complexos dos ciclos globais. Este ciclo descreve um processo dinâmico de intercâmbio de nitrogênio entre a atmosfera, a matéria orgânica e compostos inorgânicos.

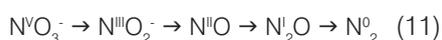
As bactérias, plantas e algas convertem os compostos inorgânicos de nitrogênio a espécies orgânicas, tornando o nitrogênio disponível na cadeia ecológica alimentar. Nos animais, em processo de respiração celular, os compostos orgânicos são transformados, retornam ao

solo como excremento e podem ser absorvidos por plantas. Quando os organismos morrem, certas bactérias são capazes de converter os compostos orgânicos contendo nitrogênio em nitrato, amônia ou, por uma série de reações químicas, em nitrogênio molecular, quando, então, retorna à atmosfera.

A redução de nitrato ( $NO_3^-$ ) a espécies de nitrogênio (reação 11) sob forma de gás (e.g.  $N_2$ ,  $N_2O$ , NO), ocorre em processos químicos e biológicos e é denominada de

**desnitrificação**. Como resultado deste processo, o  $N_2$  atmosférico constitui o principal reservatório de nitrogênio na Terra. Por outro lado, a ausência de desnitrificação pode ter sido responsável, no passado, pelo grande acúmulo de nitrato nos oceanos.

A desnitrificação ocorre em toda a superfície terrestre, num processo que reduz o nitrogênio desde o estado de oxidação +V ( $NO_3^-$ ) até zero ( $N_2$ ), como mostrado na reação 11, em que os números em algarismos romanos representam os respectivos estados de oxidação do nitrogênio. Esse ciclo é fechado com o retorno do  $N_2$  à atmosfera.



O nitrogênio é essencial à vida, sendo necessário, por exemplo, na constituição das proteínas e do DNA que contém as informações genéticas.

## Compostos de Nitrogênio

Além do nitrogênio gasoso, os mais importantes compostos de nitrogênio presentes na atmosfera são a amônia e os óxidos de nitrogênio, os quais serão discutidos a seguir.

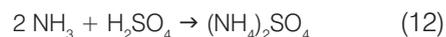
### Amônia ( $NH_3$ )

A amônia, apesar do seu tempo de vida relativamente curto, de aproximadamente 10 dias, é o terceiro composto de nitrogênio mais abundante na atmosfera, ficando atrás apenas do  $N_2$  e  $N_2O$ . A sua concentração é variável no espaço e no tempo, sendo os valores característicos na faixa de 0,1-10 mL/m<sup>3</sup>. As principais fontes incluem a decomposição enzimática da uréia proveniente de urina e excremento animais, emissão pelo solo, queima de biomassa e perdas durante a produção e aplicação de fertilizantes, que representam a emissão global de cerca de 104,5 MtN/ano como amônia.

A amônia é principalmente um produto da atividade biológica, bem como um subproduto da agricultura e do processo de produção de excrementos por seres humanos e animais. O uso de fertilizantes inorgânicos e a produção de excremento, particularmente em áreas onde há concentração ou confinamento de animais, aceleram a emissão de

amônia pelo solo, devido ao aumento das concentrações de  $NH_3$  e  $NH_4^+$ .

A amônia é um gás naturalmente alcalino, sendo de grande importância na neutralização da chuva ácida na atmosfera, como exemplificado na reação 12, configurando-se o processo representado por esta reação num dos principais sorvedouros do  $NH_3$  atmosférico.



A conversão para aerossóis, através da reação de amônia com  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ , resulta, portanto, na formação de sulfatos e nitratos, sob forma de partículas, as quais são removidas do ar atmosférico por deposição seca ou úmida.

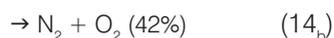


## Óxido nitroso

O óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) é liberado para a atmosfera predominantemente do solo e da água, sendo os solos tropicais, provavelmente, as mais importantes fontes naturais deste gás. As emissões devidas ao uso de fertilizantes na agricultura representam a maior contribuição antrópica global de óxido nitroso. Várias outras fontes antrópicas (e.g. atividade industrial, queima de biomassa) contribuem, em menor escala, com o aumento da concentração do N<sub>2</sub>O atmosférico. O conjunto destas fontes representa a emissão global de cerca de 23,7 MtN/ano como óxido nitroso.

**As bactérias, plantas e algas convertem os compostos inorgânicos de nitrogênio a espécies orgânicas, tornando o nitrogênio disponível na cadeia alimentar.**

O óxido nitroso tem um tempo de vida global na atmosfera de 130-150 anos, é considerado um gás estufa e é relativamente inerte na troposfera. Entretanto, configura-se na principal fonte de nitrogênio reativo na estratosfera. A remoção de N<sub>2</sub>O da atmosfera ocorre primariamente através da fotólise (reação 13) e, em menor extensão, pela reação com oxigênio atômico na estratosfera (reação 14), que resulta na formação de NO e de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Através destas reações, o óxido nitroso contribui para a depleção da camada de ozônio.

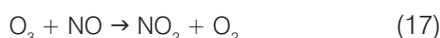


## Óxido Nítrico e outros Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>)

A grande concentração de óxido nítrico (NO) e outros óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) presentes na atmosfera resulta principalmente da queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa e emissões pelo solo devido a processos biológicos. Outras fontes (e.g. descargas de relâmpago, oxidação de amônia e emissão por oceanos) contribuem, em menor escala, com o aumento da concentração de

óxidos de nitrogênio na atmosfera. O conjunto destas fontes representa a emissão global de cerca de 64 MtN/ano como NO<sub>x</sub>.

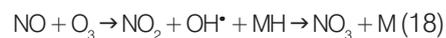
Os óxidos de nitrogênio têm um papel relevante na formação de ozônio na troposfera, que ocorre por uma seqüência complexa de reações fotoquímicas, envolvendo, principalmente, dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos e luz solar. A fotólise do NO<sub>2</sub> é a principal rota conhecida na formação de ozônio na troposfera, o qual, na ausência de outras espécies oxidantes, converte o NO (óxido nítrico) a NO<sub>2</sub>, resultando num estado fotoquímico estacionário no qual a concentração de ozônio tende a se manter constante (reações 15, 16 e 17).



Assumindo uma relação NO<sub>2</sub>/NO igual a unidade, temperatura de 25 °C e ausência de radicais, a concentração de ozônio no estado estacionário seria em torno de 20 mL/m<sup>3</sup>, a qual é muito menor do que a observada em locais poluídos, pois os compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera destes locais reagem com o NO inibindo a reação 17.

Os óxidos de Nitrogênio participam de uma série de reações que produzem ácido nítrico, contribuindo para o aumento da acidez da chuva. A presença ou não de radiação solar pode determinar a predominância de algumas reações, por exemplo:

-durante o dia:



-durante a noite:



O ácido nítrico e nitratos presentes na troposfera são solubilizados na fase aquosa atmosférica (e.g. nuvens, chuva e neblina) e removidos da atmosfera em processo de deposição úmida. Outro exemplo de processo de remoção de óxidos de nitrogênio é a absorção por plantas. Neste, o óxido nítrico (NO) é consumido mais lentamente que o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

## O Ciclo do Enxofre

Muitos compostos contendo enxofre são encontrados na natureza, pois este elemento possui grande capacidade de fazer ligações químicas, com números de oxidação variando de (-2) a (+6). O enxofre é um elemento essencial à vida na Terra, sendo alguns de seus compostos de grande importância biológica: organismos vivos, incluindo plantas, assimilam espécies de enxofre, enquanto que ao mesmo tempo, várias formas de enxofre são emitidas como produto final de seus metabolismos. O enxofre representa aproximadamente 0,5% da massa seca de plantas e microrganismos e 1,3% do tecido animal.

O ciclo global do enxofre compreende um conjunto de transformações entre as espécies de enxofre presentes na litosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera. (Figura 5). Compostos reduzidos de enxofre, principalmente o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), são formados por atividade bacteriana anaeróbica, no processo de oxidação de carbono orgânico a dióxido de carbono e redução de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) a sulfeto (S<sup>2-</sup>). Parte deste, ao reagir com íons metálicos é fixado na litosfera, na forma de rochas e sedimentos.

Na presença de oxigênio, bactérias aeróbicas também podem produ-

**Os óxidos de nitrogênio têm um papel relevante na formação de ozônio na troposfera, que ocorre por uma seqüência complexa de reações fotoquímicas, envolvendo principalmente, dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos e luz solar**

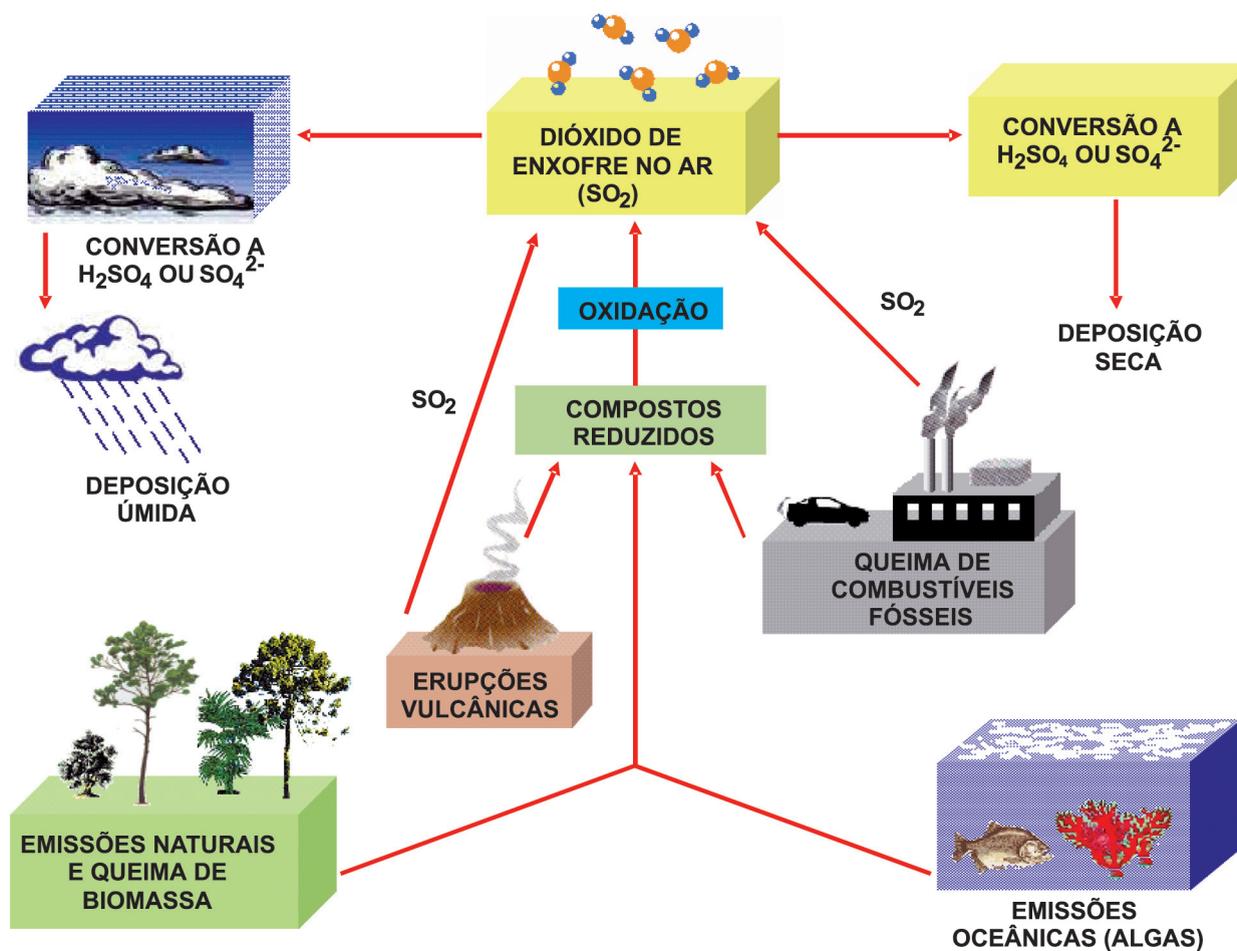


Figura 5: Ciclo global do Enxofre.

zir sulfeto, pela decomposição de matéria biológica contendo enxofre. Compostos reduzidos de enxofre como o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), o dimetilsulfeto ( $CH_3SCH_3$  ou DMS), o sulfeto de carbonila (COS) e o disulfeto de carbono ( $CS_2$ ) são voláteis e rapidamente escapam para a atmosfera. A transformação destes compostos na troposfera (oxidante) exibe tendência aos estados de oxidação mais altos (Figura 6).

Os mais importantes gases que contém enxofre e estão presentes na atmosfera são dimetilsulfeto, sulfeto de carbonila, sulfeto de hidrogênio, disulfeto de carbono e dióxido de enxofre.

**O enxofre é um elemento essencial para a vida na Terra, sendo alguns de seus compostos de grande importância biológica: organismos vivos, incluindo plantas, assimilam espécies de enxofre, enquanto que ao mesmo tempo, várias formas de enxofre são emitidas como produto final de seus metabolismos.**

### Compostos Reduzidos de Enxofre

Dimetilsulfeto ( $CH_3SCH_3$ ) é o principal composto biogênico do enxofre, sendo emitido predominantemente por certas algas marinhas, por exemplo, a alga vermelha *Polysiphonia fastigiata*.

Parte do enxofre deste organismo está na forma de ácido dime-til-sulfopropiônico, que sofre decomposição produzindo o DMS, formando um grande reservatório desta espécie nos oceanos. Cerca de 3% a 10% do DMS presente na água do mar é perdido para a atmosfera, porém o oceano é responsável por 99% do fluxo global de DMS, sendo estimado um valor de 16 MtS/ano. O restante está relacionado com emissões terres-

tres a partir de vegetação e solos. Uma vez na atmosfera, o DMS reage principalmente com radical hidroxila  $OH^*$ , que é o principal responsável pela sua remoção.

As árvores e outras espécies de plantas são as principais fontes de sulfeto de carbonila (COS) para a atmosfera. O fluxo de cerca de 0,3 MtS/ano é estimado para fontes terrestres e oceânicas. A queima da biomassa constitui a maior fonte direta antrópica de COS (12% do total). Devido à baixa reatividade química, o COS é o gás contendo enxofre, mais abundante na atmosfera. Seu tempo de vida médio é de 1,5 ano, o que permite que atinja a alta atmosfera, sendo uma importante fonte de  $SO_2$  e de sulfato particulado para a estratosfera.

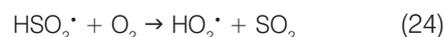
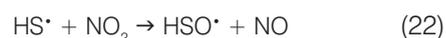
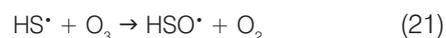
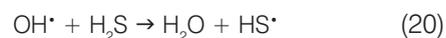
O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é um gás de cheiro desagradável, sendo o principal produto da atividade bacteriana. Fontes de  $H_2S$  para a atmosfera incluem emissões vulcânicas, oceâni-



Estado de oxidação	Espécies
+VI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , XSO <sub>4</sub>
	↑
+IV	SO <sub>2</sub>
	↑
+II	SO
	↑
+I	HSO
	↑
0	S
	↑
-I	SH
	↑
-II	H <sub>2</sub> S, COS, CS <sub>2</sub>

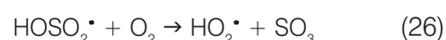
compostos reduzidos de enxofre reagem principalmente com radicais OH<sup>•</sup> e NO<sub>3</sub><sup>•</sup>; sendo oxidados principalmente a SO<sub>2</sub>. Uma vez formado ou emitido para a atmosfera, SO<sub>2</sub> é oxidado, tanto na fase gasosa, quanto na fase aquosa (chuva, neblina, nevoeiro), produzindo ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou partículas neutralizadas sob forma de sulfato.

A seqüência de reações abaixo representa o processo de conversão do H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub>, que se inicia com o ataque pelo radical OH<sup>•</sup> sendo, em seguida, observada uma série de reações subsequentes (reações 20 a 24) de espécies intermediárias com outros oxidantes presentes na atmosfera:



Para todos os outros compostos reduzidos de enxofre, também a reação com radical OH<sup>•</sup> é o processo de oxidação mais importante na fase gasosa atmosférica. No caso do DMS, a reação com radical NO<sub>3</sub><sup>•</sup>, por ser rápida, torna-se também um processo importante de remoção deste gás, em atmosferas poluídas por óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>).

O dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, além de ser lançado na atmosfera em grandes quantidades pela queima de combustíveis, é também o principal produto formado devido à oxidação de todos os compostos reduzidos de enxofre. A oxidação por radical hidroxila tem sido também considerada como a principal reação responsável pela conversão do SO<sub>2</sub> na fase gasosa atmosférica:



O trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) formado reage rapidamente com a água, tanto na fase gasosa, quanto pela

38

Figura 6: Transformação de espécies de enxofre na troposfera.

cas, a partir de solos e vegetação, queima da biomassa e emissões industriais. Uma vez na atmosfera, é rapidamente oxidado pelo radical OH<sup>•</sup>.

O disulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) é um gás produzido na atmosfera pelo ataque de radicais OH<sup>•</sup> ao sulfeto de carbonila (COS). Fontes desta espécie incluem também atividades industriais, destacando-se a indústria de celulose.

### Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>)

Grandes quantidades de enxofre são lançadas na atmosfera na forma de dióxido de enxofre, um dos mais comuns poluentes atmosféricos. As principais fontes de emissão deste gás são a queima de combustíveis fósseis e atividades industriais (refino de pe-

tróleo, metalurgia, cimento), enquanto que a atividade vulcânica é a principal fonte associada a emissões naturais de SO<sub>2</sub>. A queima da biomassa também tem sido considerada uma fonte importante de enxofre atmosférico, principalmente nas regiões tropicais. Estimativas da produção total de SO<sub>2</sub> de origem antrópica indicam cerca de 99 MtS/ano.

**Grandes quantidades de enxofre são lançadas na atmosfera na forma de dióxido de enxofre, um dos mais comuns poluentes atmosféricos. As principais fontes de emissão deste gás são a queima de combustíveis fósseis e atividades industriais (refino de petróleo, metalurgia, cimento), enquanto que a atividade vulcânica é a principal fonte associada a emissões naturais de SO<sub>2</sub>.**

### Conversão das Espécies de Enxofre

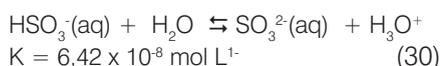
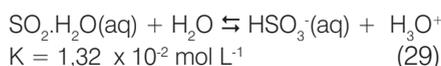
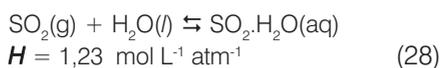
Existem algumas incertezas com relação às fontes, reações e destino das espécies de enxofre na atmosfera, porém os processos mais importantes

relacionados com estas espécies estão representados na Figura 6. A atmosfera atua como um meio oxidante:

interação com gotas atmosféricas, produzindo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Como o dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , exibe uma boa solubilidade em água, a fase aquosa atmosférica contém  $\text{SO}_2$  dissolvido, ou espécies de enxofre no estado de oxidação +4, sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) e bissulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ), de acordo com os equilíbrios:



Na faixa de pH correspondente à água atmosférica (pH 2 a 6), a maior parte do  $\text{SO}_2$  dissolvido encontra-se na forma do íon bissulfito,  $\text{HSO}_3^-$ . A conversão das espécies de S(IV) a S(VI) via solução aquosa apresenta uma química complexa e depende de diversas variáveis, o que inclui: concentração de espécies oxidantes, presença de íons metálicos, tamanho e composição da gota e condições meteorológicas. Possíveis agentes oxidantes para o processo incluem:  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radicais livres tais como  $\text{OH}^\bullet$  e  $\text{HO}_2^\bullet$  e espécies de nitrogênio,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{HNO}_3$ . A oxidação por  $\text{H}_2\text{O}_2$  parece ser a mais favorável devido à alta velocidade da reação. Muitos íons metálicos presentes na atmosfera, principalmente Fe(III) e Mn(II), são reconhecidos como agentes catalisadores importantes para a reação de oxidação do S(IV) em fase aquosa. Íons metálicos encontram-se no aerossol atmosférico provenientes da erosão dos solos, indústrias metalúrgicas, de construção e emissões veiculares.

Além da possibilidade de múltiplas reações ocorrerem no processo de oxidação de S(IV) a S(VI) em gotas atmosféricas, é necessário também considerar os processos físicos envolvendo a retirada de  $\text{SO}_2$  da fase gasosa até a transformação final em sulfato na fase aquosa, representados na Figura 7.

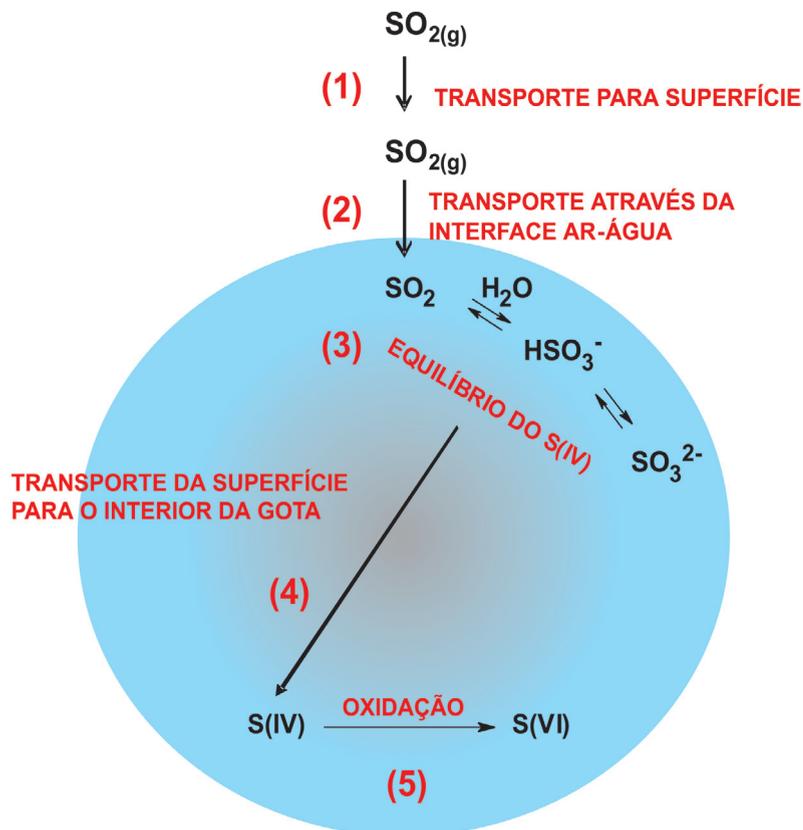


Figura 7: Esquema representativo da transferência de  $\text{SO}_2(\text{g})$  para a fase aquosa atmosférica.

### Impacto Ambiental

Ao lado dos processos naturais, atividades humanas tais como indústrias, agricultura e pecuária, aglomeração em grandes cidades, todas dependentes de grandes quantidades de variados insumos e energia, também interferem significativamente nos diversos ciclos, ocasionando transformações na composição e na concentração dos diversos constituintes da atmosfera. Atualmente, termos tipo depleção da camada de ozônio, efeito estufa e chuva ácida, entre outros, foram incorporados ao cotidiano do cidadão comum.

Ao lado dos processos naturais, atividades humanas, tais como indústria, agricultura e pecuária, a aglomeração em grandes cidades, todas dependentes de grandes quantidades de variados insumos e energia, também interferem significativamente nos diversos ciclos, ocasionando transformações na composição e na concentração dos diversos constituintes da atmosfera.

O uso de combustíveis fósseis tem contribuído de forma significativa para o aumento da concentração (pressão parcial) de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. Este fato é preocupante pois, se de um lado, este gás é fundamental para processos como a fotossíntese, regulagem da alcalinidade da água do mar, composição do exoesqueleto de animais marinhos, etc. o aumento da pressão parcial do  $\text{CO}_2$  na atmosfera pode favorecer algumas culturas de alimentos e fibras. Por outro lado, pode prejudicar o rendimento de outras. Mesmo nos casos onde ocorra o incremento da produção, existirá simultaneamente um maior consumo de nutrientes, o que forçará o aumento do uso de adubos artificiais.



O  $\text{CO}_2$  e o  $\text{CH}_4$  são reconhecida-mente gases estufa. A diferença entre as respectivas quantidades na atmosfera ( $\text{CO}_2 = 360 \text{ mL/L}$  e  $\text{CH}_4 = 1.700 \text{ mL/m}^3$ ), bem como vida média aproximada ( $\text{CO}_2 = 500$  anos e  $\text{CH}_4 = 7-10$  anos), revela menores valores para o  $\text{CH}_4$ . Entretanto, este último tem capacidade 20 vezes maior de acumular calor do que o  $\text{CO}_2$ , resultando em um maior impacto no balanço relacionado ao aquecimento global.

Quando a radiação solar, sob forma de luz visível, atinge a superfície terrestre parte é absorvida e parte é refletida, inclusive sob forma de radiação infravermelha, que está associada ao calor. Se a Terra absorvesse toda a energia solar que recebe, sua temperatura atingiria níveis insuportáveis. A atmosfera terrestre tem um papel fundamental no equilíbrio energético, pois permite a passagem de cerca de 70 % da energia solar incidente refletindo de volta 30%. Parte da radiação que atravessa a atmosfera será absorvida, aquecendo o solo, os oceanos e a própria atmosfera, provocando a evaporação (com a formação de nuvens e chuvas), ventos e correntes oceânicas.

Nesse processo deve ser estabelecido um equilíbrio e parte do calor produzido, sob forma de radiação infravermelha, deve ser reemitido para o espaço. Para sair da ação da Terra, essa radiação deve atravessar a atmosfera. Entretanto, essa atmosfera que era praticamente transparente à luz solar, não o é com relação à radiação infravermelha. Moléculas como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , entre outras, têm estruturas que permite vibrarem em frequências correspondentes às radiações infravermelhas. Isso resulta em maior absorção de calor pela atmosfera e, conseqüentemente, maior refle-

xão de calor para o solo. Este aumento de temperatura é denominado de Efeito Estufa, cujos efeitos poderão afetar todas as áreas do globo terrestre. Calcula-se que o aumento de 1 a 2 °C seriam suficientes para causar enormes danos, e.g. aumento no nível do mar com a inundação de áreas costeiras e cidades, resultando em modificações graves na geografia econômica.

A intensificação de práticas agrícolas com o uso de fertilizantes químicos, o incremento de atividades industriais e das emissões por motores de combustão interna, em muitas regiões do mundo, têm modificado substancialmente o ciclo do nitrogênio, resultando em poluição do ar e da água por ácido nítrico e nitratos e a deposição de amônia nos ecossistemas terrestres.

A remoção de espécies químicas da atmosfera pode ocorrer por deposição seca (sem a participação da fase líquida), ou deposição úmida. No caso de espécies de enxofre e nitrogênio, tais processos

estão relacionados com possíveis danos para o ambiente como os resultantes da formação do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e do ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), principais substâncias ácidas inorgânicas na atmosfera. O termo chuva ácida tem sido usado para todos os processos de deposição úmida. O valor do pH da água de chuva encontra-se mais comumente entre 4,5 e 5,6, devido ao conteúdo natural de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e de espécies de enxofre. Valores de pH mais baixos têm sido observados, principalmente no Hemisfério Norte, como resultado do aumento da concentração de óxidos de nitrogênio e enxofre na atmosfera e a conseqüente formação de substâncias ácidas.

A chuva ácida polui rios e lagos,

causando danos à flora e fauna aquáticas e à vegetação. Ao se infiltrar nos solos, os ácidos presentes na água de chuva reagem com diversas substâncias, liberando íons metálicos tóxicos como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , os quais podem ser introduzidos na cadeia alimentar. A acidez aliada à alta concentração de metais tem sido responsável pela devastação de peixes e plantas aquáticas em vários locais.

A transformação das espécies de enxofre na atmosfera também é responsável pela formação do aerossol de sulfato, como gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou partículas de sais:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , etc. Estas partículas possuem diâmetro  $< 10\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), penetram profundamente nos pulmões e causam doenças respiratórias. Além disso, o aerossol de sulfato provoca a diminuição de visibilidade no ambiente, como conseqüência do fenômeno da dispersão da luz. Aerossóis contendo partículas de sulfato são também responsáveis por mudanças climáticas, já que absorvem e refletem uma fração significativa da radiação solar incidente, podendo provocar redução da temperatura na superfície terrestre.

Os impactos ambientais no ecossistema terrestre e em especial na atmosfera, devido à utilização e transformação de substâncias químicas, poderão ser minimizados pelo uso adequado dos conhecimentos de química e dos recursos naturais, pelo entendimento dos processos ambientais, bem como, pelo estabelecimento de estratégias de remediação e desenvolvimento sustentado. Este é o grande desafio para as gerações atuais e futuras.

**Claudia Rocha Martins** é Doutora em Química e Professora Adjunta do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. claudia@ufba.br. **Pedro Afonso de Paula Pereira** é Doutor em Química, Professor Adjunto do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia e Membro do Corpo Editorial de Química Nova. pedroapp@ufba.br. **Wilson Araújo Lopes** é Mestre em Química e Professor Adjunto do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. willopes@ufba.br. **Jailson B. de Andrade** é Professor Titular do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UFBA, Coordenador do Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento em Química (LPQ) e Editor do Journal of the Brazilian Chemical Society. jailsonq@ufba.br.

Os impactos ambientais no ecossistema terrestre e em especial na atmosfera, devido à utilização e transformação de substâncias químicas, poderão ser minimizados pelo uso adequado dos conhecimentos de química e dos recursos naturais, pelo entendimento dos processos ambientais, bem como, pelo estabelecimento de estratégias de remediação e desenvolvimento sustentado. Este é o grande desafio para as gerações atuais e futuras.

## Referências bibliográficas

MANAHAN, S.E.; *Environmental Chemistry*, Michigan: Lewis Publishers, 1991.

BOTKIN, D.B.; LELLER, E.A.; *Environmental Science – Earth As a Living Planet*, John Wiley & Sons, New York, 1998.

NEBEL, B. J., WRIGHT, R. T., *Environmental Science*, Prentice Hall, New Jersey, 1998.

BRASSEUR, G.P., ORLANDO, J. J., TYNDALL, G. S. ed; *Atmospheric Chemistry and Global Changes*; Oxford University Press, New York, 1999.

FINLAYSON-PITTS, B.; PITTS JR., J.N.; *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, San Diego: Academic Press, 2000.

## Para saber mais

CARDOSO, A. A .; PITOMBO, L. R. M.; *Contribuição dos Compostos Reduzidos de Enxofre no Balanço Global do Estoque de Enxofre Ambiental*; *Quim. Nova*, v. 15, p. 213-219, 1992.

de ANDRADE, J.B.; SARNO, P. *Química Ambiental em Ação: Uma Nova Abordagem para Tópicos de Química Relacionados com o Ambiente*, *Quim. Nova*, v. 13, p. 213-221, 1990.

de ANDRADE; M.V.; PINHEIRO, H.L.C.; PEREIRA, P. A.de P.; de ANDRADE, J.B. “*Compostos Carbonílicos Atmosféricos: Fontes, Reatividade, Níveis de Concentração, e Efeitos Toxicológicos*”, *Quim. Nova*, v.25, p. 1117-1131, 2002.

LOPES, W. A.; de ANDRADE, J.B. *Fontes, Formação, Reatividade e Quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na Atmosfera*, *Quim. Nova*, v. 19, p. 497-516, 1996.

MARTINS, C. R.; de ANDRADE, J. B., *Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões, Reações em Fase Aquosa e Impacto Ambiental*, *Quim. Nova*, v. 25, p. 259-272, 2002.

PEREIRA, P. A.de P.; de ANDRADE, J. B.; *Fontes, Reatividade e Quantificação de Metanol e Etanol na Atmosfera*, *Quim. Nova*, v. 21, p. 744-754, 1998.

PEZZA, H. R.; LOPES, C. F. F.; SUAREZ-LHA, M. E. V.; COICHEV, N.; *Cinética e Mecanismo da Reação de Auto-Oxidação de S(IV) Catalisada por Íons Metálicos de Transição*; *Quim. Nova*, v. 22, p. 529-540, 1999.

<http://csep10.phys.utk.edu/astr161/lect/earth/atmosphere.html>; *The Earth's Atmosphere*; acessado em Março 2003.

[http://www.grida.no/climate/ipcc\\_tar/wg1/](http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/); acessado em Maio 2003.