

ENXOFRE

Eduardo Motta Alves Peixoto



De *sulfur*, nome latino dado ao enxofre. Já conhecido de épocas remotas, é citado no *Gênese e no Ayurveda*. No entanto, só foi classificado como elemento em 1777, pelo químico francês Antoine Lavoisier. Curiosamente, foram os químicos franceses Joseph Gay-Lussac e Louis Thenard que mostraram ser ele uma substância simples.

A história do enxofre perde-se na Antigüidade. O homem pré-histórico fez uso dele como pigmento de pintura em cavernas. Em eras remotas, já havia sido empregado como medicamento em tônico especiais. A queima de enxofre era parte dos rituais religiosos do Egito, há 4.000 anos atrás. Um dos seus usos industriais mais antigos deve-se também aos egípcios que, em 1600 a.C., já usavam SO_2 (queima do enxofre) para clarear o algodão. Na mitologia grega, encontramos o enxofre sendo queimado para fumigação. Seu uso em explosivos data de 500 d.C., na China, e, depois, no preparo do "fogo grego", usado em guerras na Idade Média. Plínio, "O Velho", relata vários usos do enxofre. Aliás, ele ironicamente morreu durante a grande erupção do Vesúvio, no ano de 79 d.C., provavelmente asfixiado por vapores de enxofre e seus compostos.

É um sólido amarelo pálido, inodoro, sem sabor, insolúvel em água, quebradiço e mau condutor de eletricidade. Existe em diferentes formas, sendo a ortorrômbica (às vezes chamada de rômica) e a monoclinica as duas formas cristalinas mais importantes. A forma ortorrômbica (enxofre α), estável à temperatura ambiente, inclui o enxofre comum e as flores de enxofre (uma forma finamente dividida obtida por sublimação e resfriamento). A forma monoclinica ou prismática (enxofre β), S_8 , é obtida quando o enxofre líquido é esfriado lentamente, formando cristais longos e finos como agulhas. É estável entre 96 °C e 119 °C. No entanto, à temperatura ambiente (~25 °C), a forma monoclinica transforma-se lentamente na ortorrômbica. Curiosamente, quando o enxofre fundido é resfriado bruscamente (por exemplo, despejando-o em água fria), transforma-se numa forma mole, grudenta, elástica, não-cristalina, chamada de enxofre amorfo ou plástico. As formas ortorrômbica e monoclinica são facilmente solúveis em dissulfeto de carbono (CS_2); no entanto, a forma amorfa é insolúvel nesse mesmo solvente.

As variedades alotrópicas do enxofre surgem pelas diferentes formas de ligação entre os átomos e também pela arrumação das moléculas poliatômicas de enxofre. Há relatos de cerca de 30 alótropos, porém muitos parecem ser misturas. Oito parecem ser realmente formas distintas, das quais cinco contêm anéis de enxofre e três outras possuem cadeias abertas. Assim, existem S_{12} , S_{10} , S_8 , S_6 , todas cíclicas, S_2 e mesmo S, forma monoatômica que predomina a temperaturas acima de 1.800 °C.

Estima-se que o enxofre seja o nono elemento mais abundante no universo. Constitui cerca de 0,03% da crosta terrestre. Geralmente, pode ser encontrado como sulfetos, sulfatos e mesmo como enxofre elementar. Depois do oxigênio e do silício, é o constituinte mais abundante dos minerais. Como enxofre livre na natureza, ocorre principalmente em depósitos vulcânicos ou sedimentares. Neste último caso, principalmente ao longo da costa sul dos Estados Unidos da América, especialmente na região do Texas e Louisiana. Como não há vulcões no Brasil, também nunca foi encontrado enxofre em escala industrial e, talvez, nem mesmo procurado em regiões de vulcões

A seção "Elemento químico" traz informações científicas e tecnológicas sobre as diferentes formas sob as quais os elementos químicos se manifestam na natureza e sua importância na história da humanidade, destacando seu papel no contexto de nosso país.

Número atômico	Z = 16
Massa molar	M = 32,064 g/mol
Isótopos naturais	^{32}S (~95%), ^{34}S (4,22%), ^{33}S (0,76%), ^{36}S (0,014%)
Ponto de fusão	$T_f = 112,8$ °C (rômica)
	$T_f = 119$ °C (monoclinica)
Ponto de ebulição	$T_e = 444,6$ °C (branco)

extintos. Encontra-se também nos carvões, petróleo e gás natural, sob a forma de compostos orgânicos. Entre os principais minérios contendo enxofre temos a pirita (um dissulfeto de ferro), a galena (sulfeto de chumbo), o cinábrio (sulfeto de mercúrio), a esfalerita (sulfeto de zinco), assim como, sob a forma de sulfato, a gipsita (sulfato de cálcio), a barita (sulfato de bário) etc. No Golfo do México, existem grandes depósitos de enxofre, de onde se consegue obtê-lo em larga escala com 99,9 % de pureza. Esse fato parece ter ajudado a transformar o enxofre num dos quatro mais importantes produtos químicos. Nesses poços, ele é extraído com a injeção de água superaquecida e, em seguida, já liquefeito, é bombeado sob pressão para fora do poço no fundo do mar. Só nos EUA, cerca de 4 milhões de toneladas são produzidas anualmente, a partir do gás natural, de piritas, em refinarias de petróleo e indústrias produtoras de zinco, cobre e chumbo. Em muitos casos, o enxofre é separado de um gás; por exemplo, ele é obtido a partir de H_2S , pelo processo de Claus: queima parcial do H_2S , transformando-o em SO_2 e, em seguida, fazendo esses dois gases reagirem num processo de óxido-redução, dando enxofre.

A grande importância do enxofre nas nossas vidas pode ser exemplificada facilmente. O processo de *vulcanização* da borracha sintética ou natural, descoberto pelo inventor Charles Goodyear, em 1839, melhora drasticamente a qualidade das borrachas e não só teve como ainda tem uma enorme importância na indústria em geral, especialmente na automobilística, com relação à resistência dos pneus. A forma mais simples de fazer uma *vulcanização* da borracha é aquecê-la misturada com enxofre. O ácido sulfúrico, H_2SO_4 , chega a ter tal importância na indústria que até hoje se pode avaliar o grau de desenvolvimento industrial de um país pelo consumo deste ácido. Em 1999, sua produção mundial chegou a 45 milhões de toneladas, cerca de 44% a mais do que a produção de nitrogênio, que vem em segundo lugar. Como dióxido ou sob a forma de sulfitos, é usado para preservar certos sucos de frutas e vinhos. No organismo humano, certos compostos de enxofre são fundamentais, como alguns aminoácidos etc. Na indústria farmacêutica, os compostos de enxofre têm enorme importância, como bactericidas, antibióticos etc. Até mesmo o *Viagra*, produto recente usado para o tratamento de disfunção erétil, é um composto de enxofre. Na agroindústria, é importante na fabricação de adubos, defensivos etc. Na Antigüidade, os egípcios usavam uma curiosa forma de excitação fotoquímica para sensibilizar placas de enxofre posteriormente usadas para duplicação de imagens em tecidos. Tais relatos parecem ter inspirado o inventor do processo de reprodução gráfica hoje conhecido como *Xerox*®. Em vez de enxofre, esse processo moderno passou a usar selênio, por ser mais apropriado para tal fim. No Brasil, há uma produção quase incipiente de enxofre. Dependemos fortemente dessa matéria-prima estratégica. Os governos, até hoje, pouco ou nenhum esforço dedicaram a essa importante matéria-prima que há séculos espera pela nossa atuação. Quanto vale o enxofre para nós? Onde está o nosso enxofre? Somente como poluente na nossa atmosfera?

Eduardo Motta Alves Peixoto (empeixo@attglobal.net), bacharel em Química pela FFCL-USP e doutor pela Universidade de Indiana (EUA), é docente no Instituto de Química da USP, em São Paulo.