



A evolução da atmosfera terrestre

Wilson F. Jardim

A evolução da atmosfera terrestre ao longo de 4,5 bilhões de anos nos revela transformações químicas drásticas. O aparecimento da vida no nosso planeta acarretou uma situação de constante desequilíbrio na nossa atmosfera, sendo que essa instabilidade tem se agravado nestas últimas décadas, fruto das atividades antrópicas. Os perigos associados à alteração da composição química da atmosfera também são discutidos.

► atmosfera, termodinâmica, fotossíntese, respiração ◀

ATerra tem aproximadamente 4,5 bilhões de anos. Seria pouco provável que nosso planeta tivesse permanecido por todo esse tempo idêntico, na sua forma e na sua composição, ao planeta que hoje habitamos. O mesmo ocorre com a atmosfera terrestre, que nem sempre apresentou a mesma composição química que a atual, conforme apresenta o Quadro 1. Muito embora todos nós tenhamos a idéia de que grandes mudanças devem ter ocorrido nesses bilhões de anos, sempre nos resta uma pergunta: como podemos reconstituir a atmosfera terrestre primitiva de modo a avaliar a magnitude dessas transformações? Simplesmente tentando entender as marcas deixadas por essas transformações no nosso planeta através da química, da geologia e da biologia, trabalhando integralmente como uma equipe multidisciplinar. E à medida que desvendamos as grandes transformações químicas que a atmosfera terrestre vivenciou, procuramos avaliar quais foram as conseqüências dessas mudanças para a manutenção da vida na Terra. Assim, podemos aprender muito com a história, de modo a não cometermos os mesmos erros (ou pelo menos nos

protegermos de seus efeitos), os quais ficaram registrados na crosta do planeta ao longo desses bilhões de anos.

O processo mais importante ocorrido no planeta Terra foi o aparecimento da vida, o que deve ter ocorrido há aproximadamente 3,5 bilhões de anos. Até então, estima-se que nosso planeta apresentava uma atmosfera bastante redutora, com uma crosta rica em ferro elementar e castigada por altas doses de radiação UV, já que o Sol era em torno de 40% mais ativo do que é hoje e também não havia oxigênio suficiente para atuar como filtro dessa radiação, como ocorre na estratosfera atual (vide artigo sobre química atmosférica). Dentro dessas características redutoras, conclui-se que a atmosfera primitiva era rica em hidrogênio, metano e amônia. Estes dois últimos, em processos fotoquímicos mediados pela intensa radiação solar, muito provavelmente terminavam se transformando em nitrogênio e dióxido de

carbono. Conforme esperado, todo oxigênio disponível tinha um tempo de vida muito curto, acabando por reagir com uma série de compostos presentes na sua forma reduzida.

A termodinâmica e o conceito de vida

Uma observação mais criteriosa da composição química da atmosfera terrestre (Quadro 1) mostra que o nosso planeta é ímpar quando comparado com nossos vizinhos mais próximos, Marte e Vênus. Se fosse possível tomar uma amostra de cada uma das atmosferas desses dois planetas e confiná-las em um sistema isolado por alguns milhões de anos, iríamos observar que as

Quadro 1: Composição química e termodinâmica da atmosfera de alguns planetas do Sistema Solar (%).

Gás	Vênus	Marte	Terra	Terra*
CO ₂	96,5	95	0,035	98
N ₂	3,5	2,7	79	1,9
O ₂	traços	0,13	21	traços
Argônio	traços	1,6	1,0	0,1
$\Delta fG_m / \text{kJ mol}^{-1}$ **	-365	-376	-1,8	-377

* Composição provável antes do aparecimento da vida no planeta.

** Detalhes sobre como calcular os valores da energia livre padrão molar de formação apresentados nesta tabela encontram-se em Jardim e Chagas, 1992.

suas composições químicas não se alterariam. Ou seja, sob o ponto de vista termodinâmico, essas atmosferas estão em equilíbrio, conforme mostram os dados termodinâmicos presentes na última linha do Quadro 1. No entanto, se tomarmos uma amostra do ar que respiramos hoje e procedermos do mesmo modo que fizemos para as amostras de Marte e Vênus, ou seja, confiná-la de modo a excluir qualquer interação com seres vivos, iríamos descobrir que sua composição química seria drasticamente alterada, e no final teríamos uma atmosfera muito similar àquela encontrada nesses dois planetas, conforme mostrado na última coluna do Quadro 1.

Isso demonstra que a atmosfera terrestre está muito distante do equilíbrio termodinâmico, o que intuitivamente é sabido, pois como poderíamos explicar que em uma atmosfera tão rica em oxigênio (poderoso oxidante) pudessem coexistir espécies reduzidas tais como metano, amônia, monóxido de carbono e óxido nítrico? Em uma análise mais abrangente, poderíamos dizer que esse quadro único em termos de composição química da atmosfera da Terra é fruto da vida que se desenvolveu no planeta há mais de 3,5 bilhões de anos. O oxigênio que hoje compõe a atmosfera é quase todo produto da fotossíntese, pois todas as outras fontes fotoquímicas inorgânicas de produção de oxigênio juntas contribuem com menos de um bilionésimo do estoque de O_2 que respiramos. Assim, os processos biológicos (em outras palavras, a vida!) produzem não apenas o oxidante atmosférico mas também os gases reduzidos, gerando um estado de baixa entropia, mantido pela inesgotável fonte de

Mesmo dentro de uma concepção química extremamente abrangente de vida, Marte e Vênus são hoje tidos como planetas estéreis, porque suas atmosferas estão em equilíbrio termodinâmico

As rochas mais antigas mostrando provável evidência de vida foram encontradas na Groenlândia e são sedimentos carbonáticos com 3,8 bilhões de anos. Antes disso, acredita-se que a crosta terrestre era tão bombardeada por meteoritos que a vida seria improvável

energia proveniente da radiação solar.

Essa análise termodinâmica da atmosfera terrestre foi muito importante na década de 60, quando os EUA e a extinta União Soviética, no auge do período denominado 'Guerra Fria', estavam interessados na exploração do espaço e na investigação da possibilidade da existência de vida extraterrestre.

Imagine uma nave não-tripulada pousando em Marte para investigar a existência de vida nesse planeta, e que você fosse o encarregado de idealizar um experimento que pudesse elucidar essa dúvida. Na realidade, esse cenário não é de ficção, e realmente ocorreu. Dentre as várias propostas de experimentos que foram apresentadas (busca de DNA, detecção de carbono assimétrico etc.), todas pecavam porque assumiam que a existência da vida seria caracterizada por

indícios com os quais estamos familiarizados, ou seja, estavam centrados na nossa concepção do que é vida. No entanto, o pesquisador inglês James Lovelock (1982) propôs que não seria necessário ir até estes planetas para verificar se haveria ou não vida neles, uma vez que em um conceito muito mais amplo (e válido para todo o Sistema Solar), a vida poderia ser detectada pela simples observação, daqui da Terra mesmo, do estado de entropia da atmosfera alienígena. Dentro dessa concepção química extremamente abrangente de vida, Marte e Vênus são hoje tidos como planetas estéreis porque suas atmosferas estão em equilíbrio termodinâmico. Você já havia

pensado que a química pode fornecer uma das melhores e mais abrangentes definições do que é a vida?

O aparecimento da vida na Terra

A evolução da vida no nosso planeta pode ser resgatada através das evidências deixadas na crosta terrestre (incluindo as calotas polares), basicamente pela análise geoquímica (especialização química e radio-isotópica) de rochas e meteoritos, ou pelos fósseis de organismos que habitaram a Terra, além de uma boa dose de criatividade balizada pelas evidências científicas e pelo bom senso. O Quadro 2 esboça os principais eventos que determinaram a evolução da vida, mostrando a época em que ocorreram e as evidências usadas para inferi-los.

As rochas mais antigas mostrando provável evidência de vida foram encontradas na Groenlândia e são sedimentos carbonáticos com 3,8 bilhões de anos. Antes disso, acredita-se que a crosta terrestre era tão bombardeada por

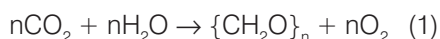
meteoritos que a vida seria improvável. Nessas rochas já se verifica um desbalanço isotópico, ou seja, o empobrecimento de ^{13}C em relação ao ^{12}C , o que geralmente é indicativo de atividade biológica (vide detalhes no box).

Em rochas oriundas da Austrália, com idade em torno de 2,8 bilhões de anos, foram encontradas cadeias de filamentos que muito se assemelham às cianofícias filamentosas (algas azuladas) de hoje. No entanto, os primeiros fósseis que realmente mostram organismos multicelulares são oriundos do Lago Superior, na América do Norte, e têm 2 bilhões de anos. Nesses fósseis foram encontradas as primeiras evidências de mecanismos de proteção ao oxigênio e à fotooxidação em cianofíceas.

Uma análise centrada nas mudanças químicas que acompanharam essa evolução está apresentada no Quadro 2, e nos mostra que o período mais crítico vivido pela nossa atmos-

Devido às características redutoras da nossa atmosfera primitiva, a biomassa era gerada através da fermentação, processo que ocorre também nos dias atuais

fera foi há aproximadamente dois bilhões de anos, quando os organismos passaram a realizar a fotossíntese. É sabido que para gerar uma nova célula um organismo necessita de matéria e energia. Devido às características redutoras da nossa atmosfera primitiva, a biomassa era gerada através da fermentação, processo que ocorre também nos dias atuais (vide a produção de álcool a partir da cana-de-açúcar, a produção do vinho etc.). No entanto, mesmo nesse ambiente fortemente redutor, organismos fotossintéticos começaram a aparecer há dois bilhões de anos, o que a princípio nos parece uma tentativa de suicídio coletivo. Na fotossíntese, a biomassa é produzida por meio da redução do CO_2 em presença de água e luz solar, conforme mostrada na equação (1)



Sabendo-se que o oxigênio é um agente oxidante muito poderoso (basta cortar uma maçã e deixá-la exposta ao ar por poucos minutos e você verá o quanto nossa atmosfera é oxidante) e que os organismos que habitavam a Terra não poderiam sobreviver em uma atmosfera rica em O_2 , uma das perguntas que normalmente se faz é: por que apareceram os organismos fotossintéticos? A explicação mais plausível é que a fotossíntese fornece 16 vezes mais energia aos organismos do que a fermentação. Desse modo, os orga-

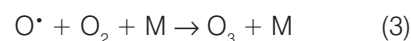
O significado biológico da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou do $\delta^{13}\text{C}$

Durante a fotossíntese, as plantas promovem o fracionamento dos isótopos do carbono. Essa diferença isotópica entre o teor de ^{13}C e ^{12}C do CO_2 fixada nas plantas fica assim registrada nos diferentes compostos orgânicos que constitui a matéria orgânica vegetal. Existem 3 ciclos fotossintéticos na natureza: as plantas C_3 , as C_4 e as plantas CAM (ciclo do ácido crassuláceo) que discriminam os isótopos do carbono diferentemente. Embora todas concentrem mais ^{12}C do que ^{13}C , as plantas C_3 são as que mais discriminam quando comparadas com as C_4 . As C_3 têm composição isotópica na faixa de -34 a -24‰ (partes por mil) e as C_4 na faixa de -16 a 9‰ ; as plantas CAM, uma vez que fixam CO_2 sob luz usando o ciclo C_3 e no escuro usando o ciclo C_4 , têm composição isotópica intermediária às plantas dos outros dois ciclos, ou seja, entre -29 a -9‰ . Decorrente disto, os sedimentos podem atuar como registro histórico das contribuições das diferentes fontes de matéria orgânica de um ambiente através de $\delta^{13}\text{C}$. Um outro processo que promove um fracionamento isotópico é a precipitação de fases minerais tais como o carbonato de cálcio (CaCO_3) na forma de calcita, por exemplo. Esse processo, quando promovido sob equilíbrio isotópico entre o carbonato cristalizado e o carbono inorgânico dissolvido, estabelece uma diferença isotópica de ^{13}C tal que, a grande maioria dos carbonatos formados em tempos geológicos têm um $\delta^{13}\text{C}$ da ordem de zero; as rochas marinhas têm uma composição moderadamente constante através dos períodos Cambriano e Terciário. Já as rochas de sistemas de águas doces têm composição muito variável e com composições mais leves de ^{13}C (isto é, teores menores de ^{13}C), graças ao equilíbrio com um reservatório de carbono inorgânico dissolvido que também tem composição mais leve nestes isótopos exatamente devido à atividade. Portanto, a existência de rochas carbonáticas com valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais leves representam indícios de atividade biológica no período em que o carbonato se formou, sendo por conseguinte um forte indício de vida no ambiente aquático naquele período.

nismos agora tinham um ganho energético muito atrativo, mas um preço muito alto a pagar: a toxicidade de um dos produtos da fotossíntese, o oxigênio. Assim, os organismos tinham que

se proteger desse agente até então virtualmente inexistente na atmosfera, seja pela adaptação bioquímica de seus organismos, seja evitando a exposição ao mesmo. Ou ambos!

Vamos voltar a imaginar a nossa atmosfera há dois bilhões de anos, onde o oxigênio começa a se formar fruto da fotossíntese. Sabendo que a radiação UV que atingia a crosta terrestre era intensa e muito energética, o excesso de oxigênio era fotoquimicamente transformado em ozônio, de acordo com as reações (2) e (3), conforme detalhado neste número, no artigo *Atmosfera: a química sobre nossa cabeças* (p. 43):



Fruto destas reações químicas, a nossa atmosfera deve ter se transformado em um ambiente duplamente

Quadro 2: Evolução da vida na Terra.

Tempo (10 ⁶ anos)	Evidência	% de oxigênio na atmosfera*
400	Peixes grandes, primeiras plantas terrestres	100
550	Explosão da fauna cambriana	10
1.400	Primeiras células eucariótes; células com diâmetro maior; evidência de mitose	>1
2.000	Cianofícias tolerantes ao oxigênio, com carapaça de proteção; fotossíntese	1
2.800	Cadeias de filamentos - organismos que se parecem com as cianofícias atuais; predominância da espécie Fe(II) em rochas; fermentação	<0,01
3.800	Rochas com empobrecimento de ^{13}C - Possível atividade biológica	<0,01

* porcentagem tomando como base o teor de oxigênio na atmosfera atual.

oxidante, pois além do oxigênio, agora também havia ozônio na baixa troposfera, tal qual o processo químico que ocorre hoje na nossa estratosfera, a mais de 15 km de altura, e que nos protege das radiações ultra-violeta perniciosas. Nesse ambiente altamente tóxico para os organismos fermentativos e facultativos, só restava buscar a proteção em um local: embaixo d'água, nos oceanos, onde o ozônio é pouco solúvel e a radiação UV penetra apenas nos primeiros centímetros.

Por mais 500 milhões de anos os organismos viveram evitando o ambiente oxidante, adaptando-se bioquimicamente a essa nova realidade através da produção de enzimas protetoras de espécies altamente reativas como os radicais oxigenados. Enquanto isso, a concentração do oxigênio aumentava na troposfera, e com isso a camada de ozônio ia ficando cada vez mais elevada, distante da crosta terrestre. Finalmente, os organismos hoje ditos aeróbios foram cada vez mais se adaptando ao aumento da concentração de oxigênio na atmosfera, até que nestes últimos 500 milhões de anos eles saíram da água para povoar a terra seca. Resumidamente, foram necessários mais de um bilhão de anos para que esses organismos (e muito mais recentemente o homem) se adaptassem ao maior impacto ambiental que a Terra já vivenciou, ou seja, a mudança de uma atmosfera redutora para altamente oxidante como esta em que vivemos nos dias atuais, contendo em torno de 21% de oxigênio.

As lições a serem aprendidas

As mudanças químicas que ocorreram na atmosfera terrestre nos ensinam uma grande lição: indepen-

dentemente da complexidade bioquímica dos organismos, do número de indivíduos e do seu posicionamento dentro da cadeia alimentar, é necessário um tempo muito longo para que haja a perfeita adaptação de qualquer espécie viva às novas condições ambientais. O oxigênio levou mais de 1,5 bilhão de anos para sair de uma concentração de traços e atingir os atuais 21%. No entanto, parece que os homens não estão muito atentos ao fato de que nestes últimos 150 anos houve uma mudança bastante apreciável na concentração de alguns gases minoritários presentes na nossa atmosfera. O dióxido de carbono vem crescendo a uma taxa

O oxigênio levou mais de 1,5 bilhão de anos para sair de uma concentração de traços e atingir os atuais 21%. Já nos últimos 150 anos, devido à intervenção humana, houve uma mudança apreciável na concentração de alguns gases minoritários presentes na nossa atmosfera

de 0,4% ao ano e o metano a 1% ao ano, enquanto os CFC's (clorofluoro carbonetos) crescem a uma assustadora taxa de 5% ao ano, quadruplicando sua concentração média na atmosfera nas últimas quatro décadas (vide *Atmosfera: a química sobre nossa cabeças*). Todos estes gases, ainda que minoritários, têm uma função muito importante na química da atmosfera, pois alguns são gases causadores do efeito estufa, outros destroem a camada de ozônio e alguns dos CFCs apresentam ambas propriedades com altíssima intensidade. Cabe lembrar que a Terra sempre foi beneficiada pelo efeito estufa, devido à presença de vapor d'água e CO₂ na troposfera. Sem o efeito estufa, a temperatura média na superfície do globo ficaria abaixo de -15 °C, nosso planeta seria uma esfera rica em água no estado sólido e certamente não propicia ao aparecimento de vida pela

falta de um fluido de escoamento. Ou seja, o efeito estufa bem dosado é benéfico e essencial para a manutenção da vida, mas um aquecimento des-

controlado do planeta traria conseqüências funestas para o mesmo.

Portanto, nossa preocupação com as mudanças químicas que ocorrem na atmosfera devem ser centradas não nos gases majoritários, mas principalmente naqueles minoritários

que estão crescendo a uma velocidade tão elevada que, tudo indica, não teremos tempo de nos adaptar a uma nova situação, caso esse aumento venha a alterar o nosso clima ou a intensidade da radiação UV que chega até a crosta terrestre. E o mais importante é que na questão ambiental a precaução é o melhor remédio, pois grande parte das mudanças químicas que ocorrem na atmosfera, se não são irreversíveis, levam muito mais tempo para serem remediadas do que se fossem prevenidas. Resumindo, em qualquer assunto ligado à preservação ambiental, prevenir é sempre melhor do que remediar.

Wilson F. Jardim, professor titular do Departamento de Química Analítica do IQ-UNICAMP, responsável pelo Laboratório de Química Ambiental (LQA - lqa.iqm.unicamp.br) e já orientou 15 mestres e 11 doutores.

Referências bibliográficas

BAUGH, M. Aerobic evolution - a fascinating world. *Educ. Chem.*, v. 28, p. 20-22, 1991.

JARDIM, W.F. e CHAGAS, A.P. A Química Ambiental e a hipótese Gaia: uma nova visão sobre a vida na Terra? *Quim. Nova*, v. 15, p. 73-76, 1992.

LOVELOCK, J.E. *Gaia; a new look at life on Earth*. Oxford University Press 157 p., 1982.

SHEAR, W.A. The early development of terrestrial ecosystems. *Nature*, 1991.

WAYNE, R.P. Origin and evolution of the atmosphere. *Chem. Brit.*, v. 24, p. 225-230, 1988.