



Aspectos relevantes da biogeoquímica da

HIDROSFERA

Maria Lúcia A. M. Campos e Wilson F. Jardim

Este artigo apresenta uma visão geral da química da hidrosfera, considerando aspectos da biologia, física e geologia. Os oceanos são abordados como ponto de partida na discussão sobre a transferência de matéria e energia em distintos ecossistemas, sendo destacado seu papel vital como regulador climático e mantenedor da vida na Terra.

▶ oceanos, mudanças climáticas, ciclo do carbono ◀

18

Introdução

O planeta Terra é, na verdade, uma enorme esfera com 2/3 de sua superfície coberta de água, flutuando como uma grande bola azul no espaço. A hidrosfera (nome dado ao reservatório que agrega todos os tipos de água existentes no planeta), contém aproximadamente $1,4 \times 10^9$ km³ de água, sendo os oceanos o mais velho (3,8 bilhões de anos de existência) e o maior (97,3%) dos reservatórios, conforme mostrado na Tabela 1.

A ciclagem da água entre os reservatórios (ciclo hidrológico) é um pro-

cesso conhecido, muito dinâmico, movido basicamente pela energia solar, e que movimenta cerca de 1 km³ de água por ano apenas entre a hidrosfera e a atmosfera, fazendo com que o tempo de residência da água na atmosfera seja pequeno, tipicamente de 10 dias (veja o quadro sobre tempo de residência).

Embora para os seres humanos a água doce tenha uma importância imediata na manutenção da vida, os oceanos têm um papel vital na manutenção da vida no planeta Terra como um todo, apesar de se saber sobre a superfície da Lua ou de Marte do que

sobre o fundo dos oceanos. Este “universo”, ainda obscuro hoje, pode ser visto como um grande potencial energético a ser explorado, como uma fonte de alimentos a ser sustentada e, também, como um importante aliado que ameniza o efeito estufa, por meio da absorção de grandes quantidades de dióxido de carbono da atmosfera.

Um dos desafios atuais da comunidade científica é prever como um possível aquecimento global poderia influenciar a circulação oceânica e, conseqüentemente, o balanço da transferência de calor na Terra. Outros estudos vêm avaliando como as emissões de partículas de aerossóis e de gases pelos oceanos podem influenciar a composição química da atmosfera e até mesmo o clima global.

Propriedades da água e suas implicações

As fortes interações dipolo-dipolo entre as moléculas de água formam as chamadas ligações de hidrogênio, que conferem à água características físicas

Tabela 1: Inventário dos estoques de água nos vários reservatórios do planeta Terra

Reservatório	Volume/(10 ⁶ km ³)	Porcentagem
Oceanos	1320	97,24
Geleiras	29,2	2,14
Águas subterrâneas	8,3	0,61
Lagos	0,125	0,01
Mares	0,104	0,008
Solos	0,067	0,005
Atmosfera	0,013	0,001
Rios	0,0012	0,0001
TOTAL	1358	100

Adaptado de Grassi (2001)



muito peculiares. Estas ligações de hidrogênio são responsáveis por conferir à água líquida o elevado **calor específico** (ou capacidade calorífica específica) de $1,0 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Isto significa que é necessário fornecer uma grande quantidade de energia na forma de calor (1 cal) para poder elevar a temperatura de 1 g de água líquida em $1 \text{ } ^\circ\text{C}$. A energia que seria consumida para aumentar a movimentação das moléculas é inicialmente absorvida para quebrar as ligações de hidrogênio e, portanto, a água absorve energia sem aumentar sua temperatura drasticamente (Open University, 1995a).

Este elevado calor específico da água reflete diretamente no clima e na vida do nosso planeta. Primeiramente, o alto calor específico previne variações rápidas de temperatura da água, que podemos observar quando vamos à praia. Muitas vezes, no meio do dia, sentimos a areia queimando nossos pés, enquanto que a água do mar permanece fria, visto que a areia tem um calor específico muito mais baixo que o da água, isto é, o calor que a areia absorve eleva eficientemente sua temperatura, gerando gradientes de temperatura na areia ao longo de um dia.

O elevado calor específico da água faz com que apenas 2,5 m de coluna d'água do oceano seja equivalente à toda capacidade calorífica da atmosfera que está sobre o oceano (Libes, 1992). Em outras palavras, o oceano retém cerca de 1100 vezes mais calor que a atmosfera. Durante o verão, o calor é estocado nos oceanos e, durante o inverno, parte desse calor é transferido de volta para a atmosfera amenizando, assim, a temperatura do ar. Apenas compreendendo o significado do elevado calor específico da água, somado ao seu grande volume, já podemos perceber porque o oceano age como moderador climático, diminuindo a amplitude das variações de temperatura entre as estações do ano, e transferindo calor das regiões tropicais para as sub-tropicais e polares por

Embora para os seres humanos a água doce tenha uma importância imediata na manutenção da vida, os oceanos têm um papel vital na manutenção da vida no planeta Terra como um todo.

Uma idéia da quantidade de energia associada às águas

Para ter uma idéia da quantidade de energia liberada em um evento de chuva, assumo o seguinte cenário: a precipitação de 20 mm (chuva moderada no Brasil) sobre uma área de 1 hectare (10.000 m^2). Multiplicando a área pela altura da lâmina de água de chuva, tem-se um volume de 200.000 L de água. Se no processo de condensação, cada grama de água libera 540 cal, haverá a liberação de cerca de $108 \times 10^6 \text{ kcal}$ nessa área. Esta quantidade de calor é equivalente à energia liberada na explosão de cerca de 100 toneladas de dinamite.

meio das correntes marinhas. Se não fossem os oceanos, nosso planeta teria dias muito quentes e noites muito frias.

Outras propriedades físicas da água, importantes para entendermos a importância do oceano no clima global são: calor latente de fusão e vaporização. **Calor latente de fusão** é a quanti-

dade de calor necessária para transformar 1 g de uma substância do estado sólido para o estado líquido (ou vice-versa). De forma análoga, o **calor latente de vaporização** refere-se à transição entre o estado líquido e gasoso. O elevado calor latente de fusão da água (80 cal), provoca

um efeito termostático no ponto de congelamento, pois uma grande quantidade de energia precisa ser emitida ou absorvida para que haja mudança de estado, evitando a rápida formação de gelo na coluna d'água. A presença de sais na água do mar (cerca de 35 g kg^{-1}) diminui seu ponto de congelamento para $-1,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ e, por isto, a água do mar nunca atinge temperaturas inferiores a este valor (Libes, 1992).

Quando moléculas de água passam do estado líquido para o gasoso, estas "carregam" grandes quantidades de energia, devido ao elevado calor latente de vaporização (540 cal g^{-1}). Portanto, quando há transferência de água do oceano para a atmosfera há, também, transferência de calor. Uma vez na atmosfera, o vapor d'água é transportado para outras regiões do planeta e, quando este se condensa na forma de chuva, ocorre a liberação desse calor latente. A mesma quanti-

dade de energia absorvida no processo de vaporização é liberada para a atmosfera. Isto significa que o calor é transportado de uma região do planeta para outra na forma de calor latente de vaporização, o que é muito importante para a distribuição de calor e estabilização do sistema climático global.

Um outro ponto importante refere-se à composição química da água presente na hidrosfera. Alguns destes íons, como o cloreto (abundante em águas de alta salinidade), são chamados de **conservativos**, pois sendo muito pouco reativos, suas concentrações dependem apenas dos processos de mistura. Outros, como o íon bicarbonato e o íon H^+ são não-conservativos, pois podem ser consumidos ou gerados no corpo aquático, e suas concentrações variam independentemente dos processos de mistura. As águas salgadas têm altas concentrações de íons quando comparadas àquelas encontradas tipicamente em águas doces (Tabela 2). Além disso, as águas salgadas têm uma composição química muito mais homogênea em todo o planeta do que as águas subterrâneas, de rios e lagos. Frente a esta distinta composição, é de se es-

Tabela 2: Concentração dos íons majoritários em água salgada e água doce (mmol L^{-1})

Íon	Água doce	Água salgada
Na^+	0,23	470
Mg^{2+}	0,14	53
K^+	0,03	10
Ca^{2+}	0,33	10
HCO_3^-	0,85	2
SO_4^{2-}	0,09	28
Cl^-	0,16	550
Si	0,16	0,1

Adaptado de Andrews *et al.*, 1996.



O estuário como um grande reator químico

O estuário é a conexão entre o continente e o oceano, sendo caracterizado por uma região de mistura de águas com distintas composições químicas. As regiões estuarinas caracterizam-se pela diluição da água salgada, gerando grande variação na salinidade (e, conseqüentemente, na força iônica), isto é, de salinidade 35 na faixa oceânica (equivalente a cerca de 35 g de sais por kg de solução), até virtualmente zero de salinidade no interior do rio. Na zona de mistura de águas em estuários, o material coloidal é desestabilizado por ação do gradiente de íons, flocula e acaba precipitando, fenômeno este que ocorre principalmente em salinidades oscilando de zero até 5 formando, assim, zonas de alta turbidez. Por ação das marés e da vazão do rio, este material particulado é ressuspenso num processo cíclico. Os estuários são caracterizados como sendo regiões de grande diversidade biológica, devido à riqueza da composição química das águas ali encontradas. Uma das maneiras clássicas de se investigar os processos químicos com respeito à conservação ou não de espécies de interesse em regiões estuarinas é analisar como varia a concentração desta espécie em função da salinidade, a qual é usada como referência de diluição por se tratar de uma propriedade conservativa.

Obs: É importante notar que a salinidade não tem unidade, pois atualmente esta é avaliada pela razão de condutividade entre a amostra e uma solução padrão.

ção na superfície dos oceanos é dominada por ventos que afetam uma camada de água de até algumas centenas de metros levando, primariamente, à circulação horizontal, ou **circulação geostrófica** (Open University, 1995b). Esta circulação oceânica ilustra muito bem a forte interação que há entre oceano e atmosfera. Como os ventos e as águas na superfície se movem relativamente devagar, o movimento de rotação da Terra contribui para provocar a circulação da atmosfera e do oceano. Essa força de rotação da Terra, que interfere na direção das correntes, é chamada de força de Coriolis.

A Figura 1 mostra as principais correntes marinhas quentes e frias na superfície dos oceanos. É muito importante enfatizar que as correntes mostradas nesta figura são baseadas nas médias de observações realizadas por períodos muito longos, e que variações locais são muito freqüentes. Vemos que tanto no norte do Atlântico como no Pacífico as correntes seguem o sentido horário, enquanto que no hemisfério sul, o sentido da circulação é anti-horário (isto se deve à força de Coriolis). No Oceano Índico, a circulação é complicada pelas variações sazonais dos importantes ventos Monções. Observando a Figura 1 fica evidente, por exemplo, que a Corrente do Golfo leva águas mornas da região da Flórida para o norte-nordeste do Atlântico transportando, assim, uma grande quantidade de calor, que vem amenizar o clima do oeste Europeu.

20

perar que as regiões estuarinas, ou seja, no encontro das águas interiores (doce) com o oceano (água salgada) sejam caracterizadas por uma dinâmica complexa sob o aspecto químico. Estima-se que o volume de água que os rios lançam nos oceanos a cada ano seja da ordem de $3,6 \times 10^{16}$ L, para um volume de águas oceânicas de $1,4 \times 10^{21}$ L.

O tempo de residência de um íon majoritário num dado reservatório serve como indicador para se entender os ciclos que atuam na coluna d'água e suas interfaces, além de poder ser usado como traçador de alterações antrópicas, ou seja, aquelas causadas pelo homem. O tempo de residência de uma dada substância ou espécie química (ion) em um corpo aquático, τ , é definido como sendo:

$$\tau = A/F$$

onde τ é o tempo de residência (unidade de tempo), A é o estoque da espécie de interesse no corpo aquático (em massa) e F é o fluxo de aporte (F_{in}) ou da retirada (F_{out}) da espécie no sistema sob estudo (em unidades de massa/tempo), sendo que no estado estacionário, $F_{in} = F_{out}$. O quadro abaixo

traz alguns exemplos do cálculo do tempo de residência no oceano.

A circulação dos oceanos e a transferência de calor

A circulação dos oceanos é provocada pela energia do sol, de forma direta e indireta, e pela rotação da Terra. Os ventos transferem sua energia para os oceanos, causando a movimentação das águas da superfície. Portanto, podemos dizer que a circula-

Exemplo de como calcular tempo de residência

A concentração média do íon sódio (Na^+) em água doce é de $0,23 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (Tabela 2). Assumindo-se que o volume de água doce lançado no oceano em todo o planeta seja de $3,6 \times 10^{16}$ L ano^{-1} , qual o tempo de residência deste íon na água do mar?

Sabendo-se que $\tau = A/F$, será necessário calcular o estoque de sódio no oceano e dividir este valor pelo fluxo (aporte) oriundo da água doce.

$$A = 1,4 \times 10^{21} \text{ L (volume do oceano)} \times 0,47 \text{ mol } L^{-1} \text{ (concentração média)} = 644 \times 10^{18} \text{ mol}$$

$$F = 3,6 \times 10^{16} \text{ L } ano^{-1} \times 0,23 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1} = 8,28 \times 10^{12} \text{ mol } ano^{-1}$$

$$\tau = 644 \times 10^{18} \text{ mol} / 8,28 \times 10^{12} \text{ mol } ano^{-1} = 78 \times 10^6 \text{ anos}$$

Este tempo de residência elevado permite que a concentração de sódio seja homogênea em todo o oceano, independentemente da sua localização.

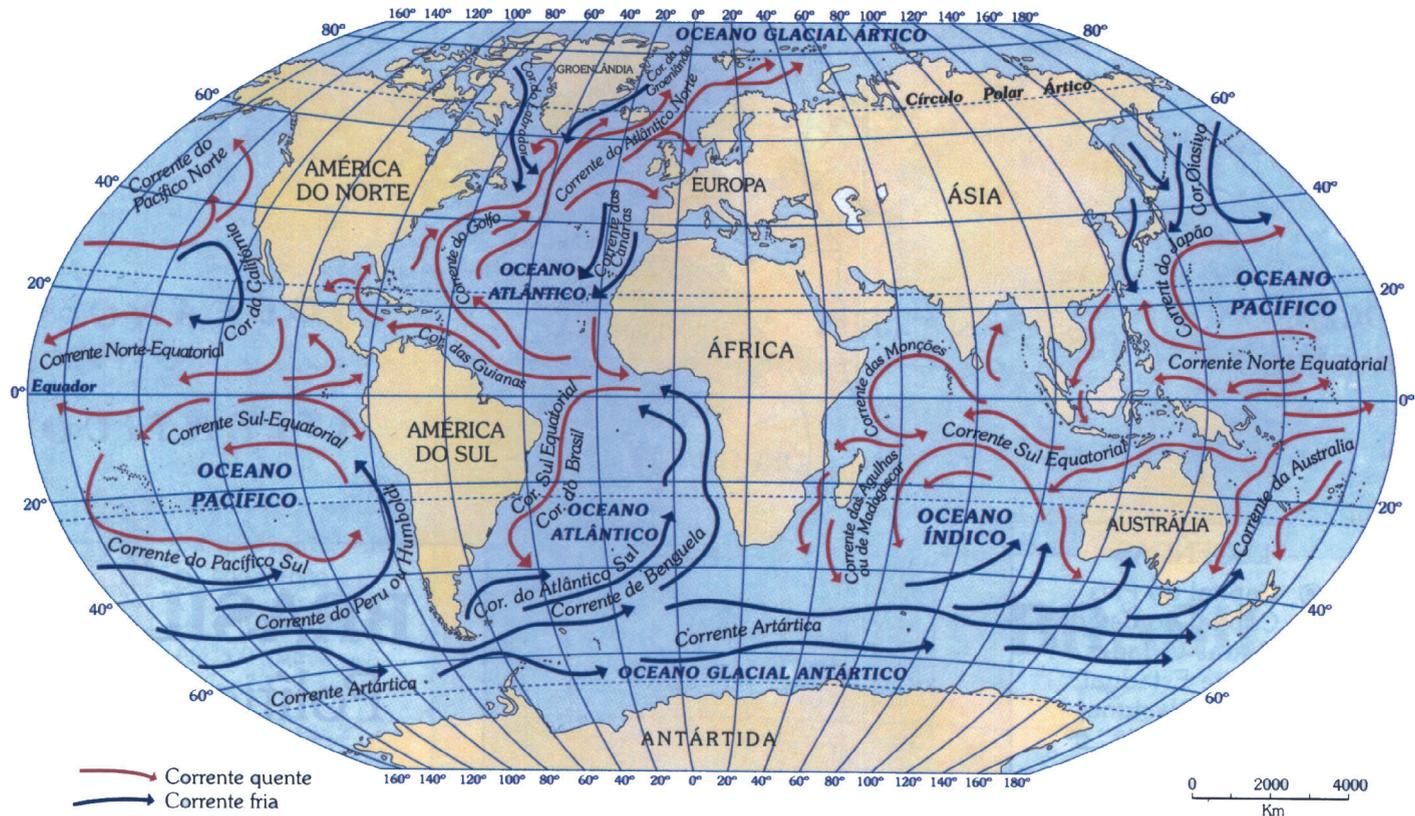


Figura 1: Principais correntes na superfície dos oceanos.

À medida que a massa d'água da Corrente do Golfo vai sendo transportada para o norte, vai se tornando mais fria e mais densa, e acaba afundando até grandes profundidades (1000 – 2000 m) provocando, assim, a movimentação das águas profundas. Este tipo de corrente é chamada de **circulação termohalina**, que é resultado do gradiente de densidade que, por sua vez, é conseqüência da combinação entre a temperatura (“termo”) e a salinidade (“haleto”) da água. A circulação de águas profundas forma um enorme “Cinturão Oceânico” (do inglês *Conveyor Belt*), que move todo o oceano (Figura 2; Millero, 1996). As correntes superficiais e profundas são as grandes responsáveis pela distribuição de calor nos oceanos e, conseqüentemente, em todo o planeta.

Sabemos que a temperatura média do planeta vem aumentando, e se esta subir o suficiente para derreter grandes quantidades de gelo na região do Ártico, poderia haver um decréscimo na salinidade da água do mar naquela região. Levando em conta também o fato das temperaturas estarem mais eleva-

das, isto poderia provocar uma diminuição na densidade das massas de água que atingem o norte do Atlântico. Devido à sua baixa densidade, estas águas poderiam deixar de afundar, enfraquecendo a circulação termohalina. Segun-

do modelos matemáticos realizados por pesquisadores da Universidade de East Anglia na Inglaterra (<http://www.cru.uea.ac.uk/cru/info/thc>), caso haja um colapso da circulação termohalina, em 30 anos poderia haver

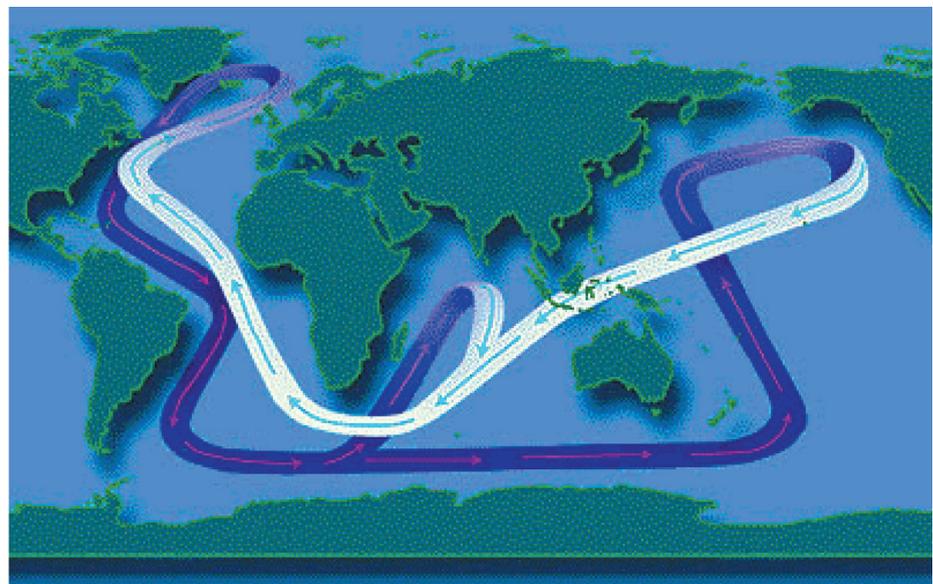


Figura 2: Representação da grande circulação oceânica, com a cor clara representando temperaturas mais elevadas na superfície das águas, enquanto a cor escura representa a circulação profunda, com temperaturas mais baixas.





um decréscimo de cerca de 8 °C na região da Groenlândia e cerca de 2 °C em grande parte da Europa. Isto poderia ser traduzido em um decréscimo de 3 a 5 °C na temperatura, o que seria equivalente a 30 ou até 50% da queda de temperatura que ocorreu nas maiores glaciações que já houve. Desta forma, fica estabelecido um paradoxo, pois um aquecimento global poderia levar a um clima mais frio.

Vemos portanto que os oceanos, além de terem uma enorme capacidade térmica (devido ao alto calor específico da água), são os principais responsáveis pelo transporte de calor ao redor do planeta (calor latente de vaporização e correntes marinhas), o que vem demonstrar sua grande importância na estabilização do nosso sistema climático.

Distribuição da temperatura nos corpos aquáticos

22

Já discutimos sobre a distribuição de calor na superfície dos oceanos, mas agora temos que entender como é a distribuição do calor nas águas à

medida que “mergulhamos” em direção ao fundo dos corpos aquáticos. A Figura 3 mostra a temperatura das águas de acordo com a profundidade em uma seção do Oceano Pacífico, que vai desde a região da Antártida até perto do Alaska (fonte: http://probbins.ucsd.edu/sio210/yr2001/thermo/p16_ptem.gif).

É muito fácil entendermos que a temperatura da água em qualquer corpo aquático profundo decresce com a profundidade, visto que a condução de calor ocorre de forma muito lenta. Portanto, as camadas superiores de água, que recebem maior insolação, mantêm uma temperatura mais elevada que as camadas inferiores, com exceção das regiões polares, onde a insolação é muito baixa. Além da temperatura, a ação dos ventos é também de suma importância para manter a camada superior de água bem misturada, formando assim a chamada **camada de mistura**. Este

fenômeno não é exclusivo dos oceanos, e ocorre de modo muito similar em lagos relativamente profundos (> 10 m), ou naqueles que, embora rasos, ficam protegidos da mistura causada pelo vento.

Abaixo da camada de mistura, a temperatura decresce rapidamente até aproximadamente 1000 m de profundidade, formando a chamada **termoclina** (Figura 4). Em latitudes mais baixas (trópicos),

onde a variação de temperatura atmosférica durante o ano é relativamente pequena, a termoclina é permanente, isto é, há uma estratificação permanente da coluna d'água, que impede a mistura entre as camadas de água (pois estas apresentam

densidades distintas). Abaixo da termoclina (**zona profunda**) a temperatura decresce muito lentamente até o leito do oceano. Essa pequena variação de temperatura nas águas profundas ocorre em todo o oceano e independe da estação do ano.

Com a entrada do outono nas regiões temperadas, a camada de água da superfície começa a resfriar, levando a um aumento da sua densidade. Tal aumento da densidade faz com que essa massa de água afunde, provocando então uma mistura da coluna d'água, com conseqüente quebra parcial da termoclina (Figura 4). No inverno, além das grandes turbulências provocadas pelas tempestades, a densidade da água superficial chega a seu máximo (devido à grande perda de calor), afundando para profundidades ainda maiores (100 – 300 m), atingindo assim o máximo de quebra da termoclina sazonal (Open Univesity, 1995a). Note que este tipo de circulação vertical é bastante distinto dos outros tipos de circulação anteriormente menciona-

O elevado calor específico da água faz com que apenas 2,5 m de coluna d'água do oceano seja equivalente à toda capacidade calorífica da atmosfera que está sobre o oceano.

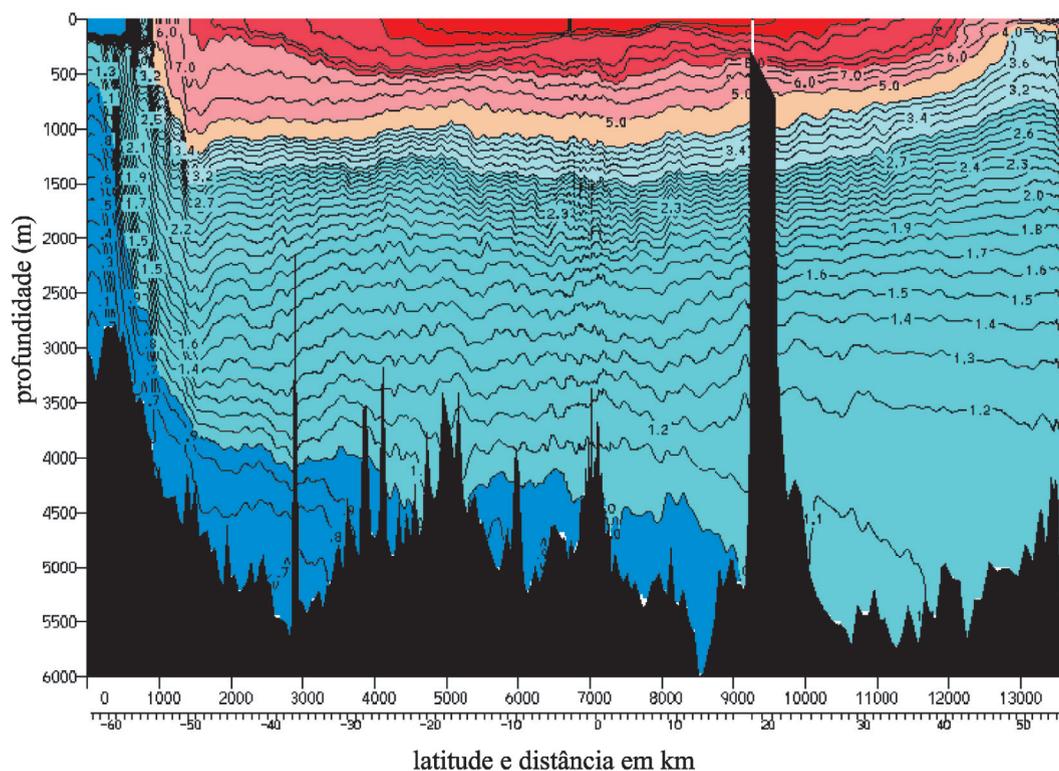


Figura 3: Isotermas das águas do Oceano Pacífico na longitude de 150°W, iniciando em latitude de aproximadamente 63 °S (perto da Antártida – km zero) e finalizando em cerca de 55°N, já próximo do Alaska (~13.500 km de percurso).

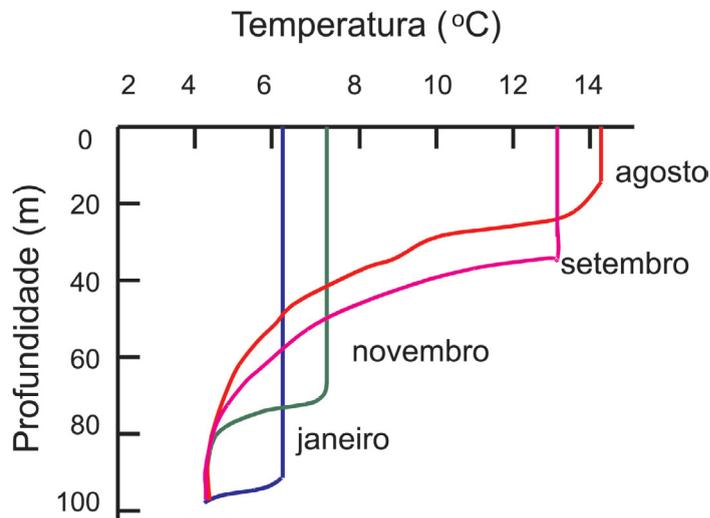


Figura 4: Detalhe da quebra gradual da termoclina em regiões temperadas, de acordo com o mês do ano no Hemisfério Norte.

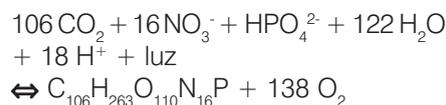
dos. A **circulação vertical** ocorre de forma sazonal, e restringe-se a apenas algumas centenas de metros nas regiões oceânicas temperadas, pois são nessas regiões que ocorrem as grandes variações anuais de temperatura.

Produtividade primária, distribuição de nutrientes e oxigênio na hidrosfera

Embora vários elementos sejam necessários para manter a vida, o termo “**nutrientes**” tem sido tradicionalmente utilizado para designar nitrogênio, fósforo e silício. Estes nutrientes são também chamados de biolimitantes, isto é, limitantes da vida.

A grande maioria dos organismos vegetais microscópicos que compõem o primeiro elo da cadeia alimentar em águas é chamada de **fitoplâncton**. Uma série de micronutrientes contendo, por exemplo, ferro, cobre e zinco, também são essenciais para o metabolismo adequado do fitoplâncton. Nitrato e fosfato, além de dióxido de carbono e água, são incorporados pelo fitoplâncton durante o processo de fotossíntese, que transforma compostos inorgânicos dissolvidos na água, em

materia orgânica particulada, isto é, em tecido vegetal. Foi observado que o tecido do fitoplâncton marinho possui em média a proporção atômica C:N:P de 106:16:1, chamada de razão de Redfield, o qual propôs a seguinte estequiometria de reação para o processo de fotossíntese:



Esta reação no sentido inverso representa o processo de respiração ou de decomposição da matéria orgânica. Silicato é utilizado por alguns organismos, particularmente diatomáceas (fitoplâncton) e radiolárias (**zooplâncton** – pequenos animais sem locomoção própria) para a formação do esqueleto ou conchas (Libes, 1992).

A **fotossíntese** pode ser definida como o processo físico-químico pelo qual plantas, algas e certas espécies de bactérias usam energia solar para sintetizar compostos orgânicos. É o processo de fotossíntese que fornece a energia necessária para a manutenção de praticamente toda a vida na Terra. Até mesmo os combustíveis fósseis, que são tão indispensáveis hoje para fornecer energia

para as atividades antrópicas, foram produzidos por organismos fotossintéticos há milhões de anos. A **produtividade primária** refere-se ao acúmulo de biomassa de plantas com o tempo, que ocorre pelo processo fotossintético. Portanto, a produtividade primária é quantificada pela massa de carbono orgânico fixado em uma determinada área (no caso de plantas terrestres) ou volume de água, dentro de um certo período de tempo. Nós veremos mais adiante que a produtividade primária tem grande influência sobre a atmosfera e o clima da Terra.

Se para ocorrer a fotossíntese é indispensável a presença de luz, então é óbvio que este processo só poderá ocorrer na **zona fótica** (ou eufótica, com luz) que vai de 100 a 200 m de profundidade no oceano, e até 10-20 m em águas interiores. É nessa zona que ocorre grande consumo de nutrientes pelo fitoplâncton. É interessante observar que os oceanos são relativamente pobres em nitrogênio, enquanto que águas doces têm deficiência de fósforo. Como mostrado na Figura 5a, em águas oceânicas, nas primeiras dezenas de metros da coluna d’água, parte dos nutrientes “retorna” para a forma dissolvida pelo processo de decompo-

sição do material morto e dejetos mas, visto que a reciclagem de nutrientes na zona fótica não é 100% eficiente, uma parte da matéria orgânica

particulada afunda para águas mais profundas (**zona afótica** – sem luz). Portanto, a concentração de nutrientes vai aumentando com a profundidade, pois na zona afótica estes já não são mais consumidos, predominando apenas o processo de decomposição da matéria orgânica. Uma pequena quantidade de material particulado atinge as regiões mais profundas, e por isto a concentração de nutrientes não continua aumentando indefinidamente. A ausência do processo fotossintético na zona afótica impede a produção de oxigênio, restando apenas o processo de

A Corrente do Golfo leva águas mornas da região da Flórida para o norte-nordeste do Atlântico, transportando, assim, uma grande quantidade de calor, que vem amenizar o clima do oeste Europeu.

Caso haja um colapso da circulação termohalina, em 30 anos poderia haver um decréscimo de cerca de 8 °C na região da Groenlândia e cerca de 2 °C em grande parte da Europa.

consumo de oxigênio durante a oxidação da matéria orgânica (Figura 5a). O processo de fotossíntese nos oceanos é responsável pela supersaturação de oxigênio na água em cerca de 3% nos primeiros metros da coluna d'água, atingindo cerca de 10% de supersaturação em 50-70 m de profundidade (Millero, 1996), mas em água doce pode atingir facilmente 150% na superfície de corpos hipereutrofizados.

A Figura 5b mostra que para cada 100 unidades de carbono fixado na forma de carbono orgânico, 10 unidades atingem profundidades maiores, e menos de 1% é "enterrado" no sedimento (Open University, 1995a). Ainda que pareça pequena, esta **exportação** de carbono orgânico para o sedimento é de suma importância, pois este carbono se refere ao CO_2 que estava dissolvido na água da superfície do oceano. Quanto maior a exportação de carbono orgânico para o sedimento, maior será o consumo de CO_2 da coluna d'água e, conseqüentemente, mais CO_2 da atmosfera poderá ser

dissolvido nos oceanos por simples difusão.

Como nenhuma reciclagem é 100% eficiente, uma fração dos nutrientes produzidos também "escapa" da zona fótica, e é transportada na forma particulada para águas mais profundas. Este nutriente vai sendo redissolvido e, no inverno, nas regiões temperadas, o aumento da densidade da água na superfície provoca a mistura das águas superficiais (quebra da termoclina), promovendo a reintrodução de nutrientes para a zona fótica (Figura 6; Libes, 1992). Porém, nesta época do ano, o crescimento fitoplanctônico é limitado pela baixa quantidade de luz disponível. Como a população de fitoplâncton é baixa, isto também irá limitar a população de zooplâncton. Quando a intensidade luminosa aumenta no início da primavera, a taxa de crescimento do fitoplâncton é bastante rápida (chamada de floração), provocando também o crescimento da população de zooplâncton (consumidores). Durante o verão, a produtividade primária é bastante baixa, apesar da

abundância de luz, devido ao esgotamento de nitrogênio (primeiro nutriente a ser esgotado). Na chegada do outono, a temperatura atmosférica começa a declinar e, com as tempestades, a termoclina é parcialmente destruída. Assim, há uma pequena injeção de nutrientes de volta para a zona fótica, causando uma segunda floração do fitoplâncton (porém menos intensa), pois ainda há luz suficiente.

Com a entrada do inverno, o nível de luz cai drasticamente, levando a uma grande diminuição da taxa de crescimento do fitoplâncton. Em águas interiores, este fenômeno também ocorre, mas com algumas peculiaridades. Em lagos profundos ou mesmo naqueles mais protegidos de ventos, a estratificação térmica faz com que as águas do fundo, quase sempre mantidas no escuro, também sejam renovadas por convecção no início do outono, quando as temperaturas mais baixas resfriam as camadas superiores destes corpos aquáticos, conforme já discutido. A água mais fria (e mais densa) afunda, trazendo as águas do fundo do lago agora ricas em nutrientes que foram exportados pelo sedimento, o qual está normalmente sob anoxia. E

Quanto maior a exportação de carbono orgânico para o sedimento, maior será o consumo de CO_2 da coluna d'água e, conseqüentemente, mais CO_2 da atmosfera poderá ser dissolvido nos oceanos por simples difusão.

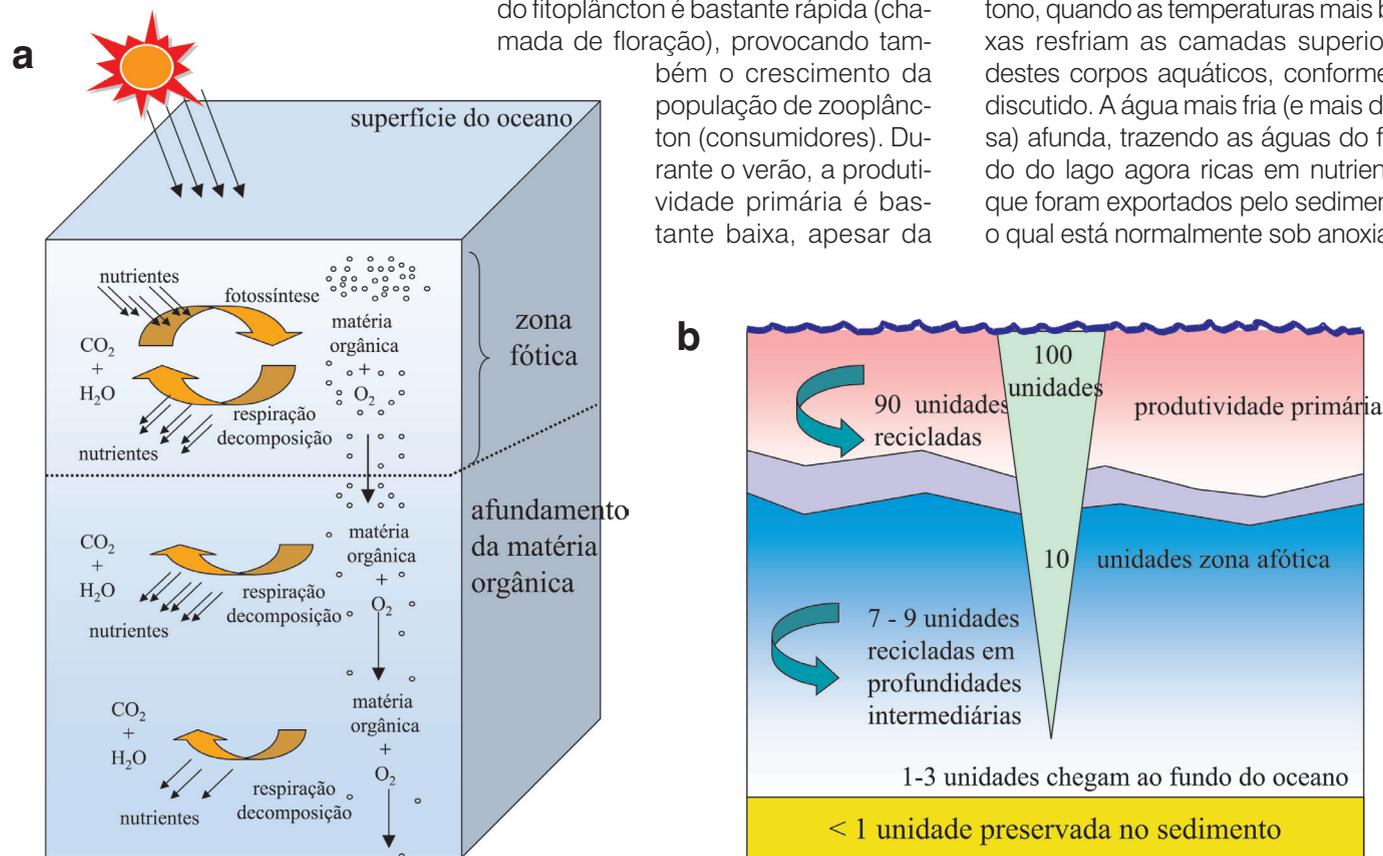


Figura 5: Ilustração esquemática da: a) produção e mineralização da matéria orgânica no oceano com a profundidade e b) reciclagem e transporte de carbono orgânico fixado para o sedimento marinho.

assim, o ciclo biológico de assimilação de carbono ocorre em todos os reservatórios da hidrosfera abertos para a atmosfera, com grande quantidade de fluxo de matéria nesta interface.

Neste exemplo, ilustrado na Figura 6, podemos perceber claramente que o fenômeno físico de diminuição da temperatura levou a uma drástica mudança na composição química das águas daquela região oceânica (distribuição de nutrientes) que, por sua vez, causou grande alteração no ciclo biológico. Vemos que não é possível entender a composição química da água do mar (ou dos sedimentos marinhos) sem considerar os processos biológicos. Já podemos entender como o fluxo de carbono orgânico (produzido biologicamente) para o fundo do oceano pode controlar a concentração de CO_2 na atmosfera. A principal explicação para as baixas concentrações de CO_2 na atmosfera durante os períodos glaciais é, justamente, maior exportação de carbono para o sedimento.

A **produtividade primária líquida** refere-se à diferença entre o carbono fixado pela fotossíntese e aquele emitido pela respiração. Hoje, estima-se que a produtividade primária líquida total (marinha e terrestre) é de 105 GtC (gigatonelada de carbono) por ano, sendo que 46% se refere à produtividade oceânica (Field *et al.*, 1998). Dos estimados 5,5 GtC emitidos para a atmosfera a cada ano por meio da queima de combustíveis fósseis, os oceanos são responsáveis pela absorção de cerca de 35% deste total. Porém, nos oceanos, a produtividade primária é muito variável. Visto que a costa oceânica recebe grandes incrementos de nutrientes pelo transporte de águas fluviais ricas em nutrientes, e como estas águas permanecem bem misturadas o ano todo, nessa região há uma elevada produtividade primária (Figura 7).

Em águas tropicais e equatoriais, a baixa produtividade é praticamente uniforme

durante todo o ano (Andrews *et al.*, 1996). Isto ocorre porque a estratificação térmica não é quebrada durante o ano, causando uma deficiência de nutrientes permanente. Uma exceção a esta regra ocorre na região equatorial do Pacífico, próximo à costa do Peru. Ali existe um fenômeno hidrodinâmico (ressurgência) que bombeia águas profundas para a superfície, promovendo um enriquecimento nutritivo dessas águas, que eleva a atividade biológica. À medida que a latitude aumenta, po-

demos observar um incremento na produtividade primária devido à quebra sazonal da termoclina em regiões temperadas e à ausência total da termoclina nas regiões polares.

Fluxos na interface água-ar

A interface água-ar é uma região muito dinâmica, onde a troca de energia e de matéria ocorrem continuamente. Muito embora para todos nós a percepção do fluxo de energia nesta

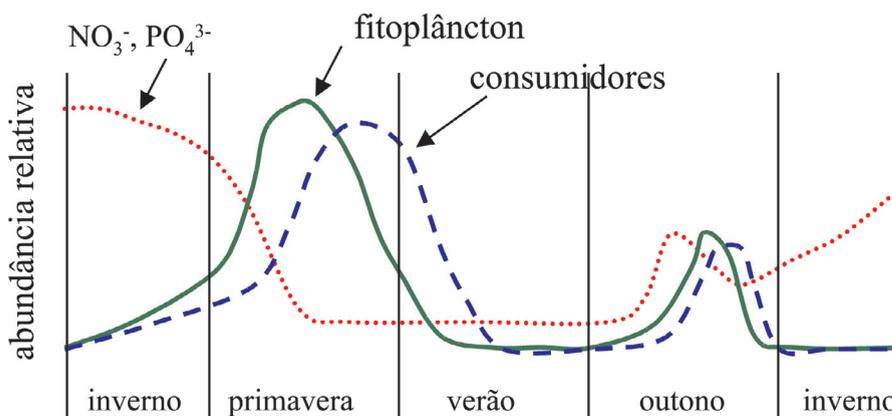


Figura 6: Variações sazonais na concentração relativa de nutrientes, fitoplâncton e de consumidores heterótrofos (bactérias, protozoários e zooplâncton) em águas oceânicas temperadas.

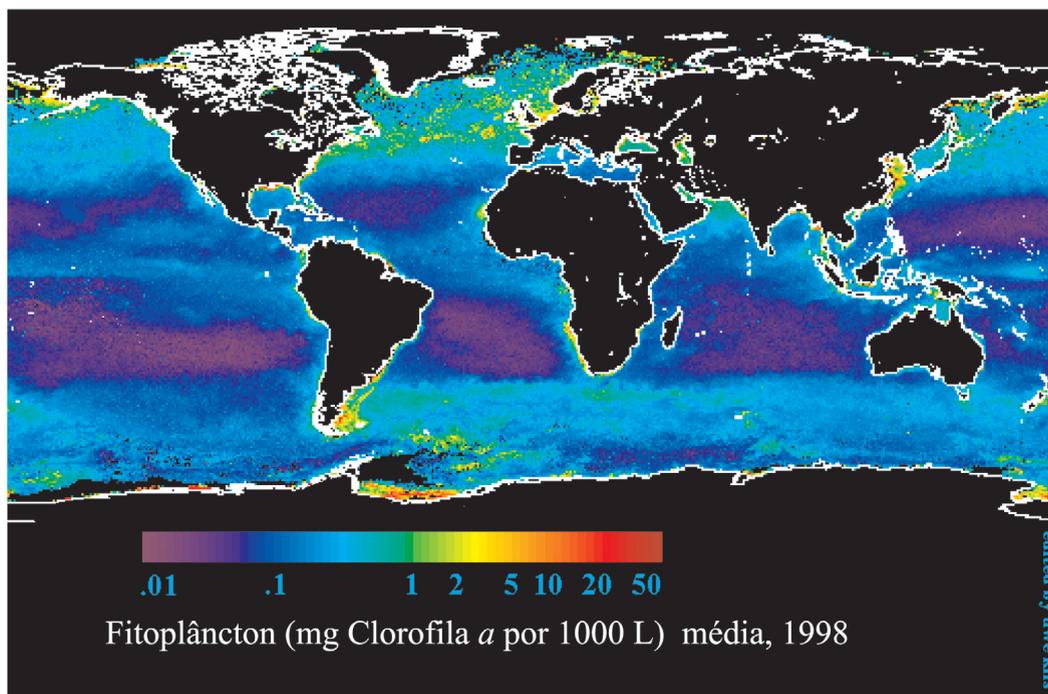


Figura 7: Distribuição da produtividade primária média nos oceanos em 1998, obtida pelo satélite SeaWiFES. (fonte: NASA)



interface seja algo muito natural (vide a luz solar e a fotossíntese, por exemplo), o fluxo de espécies gasosas tem sido muito pouco estudado. Gases biogênicos, gerados ou consumidos por atividade biológica (respiração e fotossíntese, por exemplo) como o CO_2 e O_2 , causam um desequilíbrio de concentração na fase aquosa, fato este que se reflete na transferência de massa nesta interface.

De acordo com a **Lei de Henry**, todo corpo aquático tende a entrar em equilíbrio com a atmosfera existente sobre ele, o que implica em dizer que os gases presentes na fase gasosa irão se dissolver na fase aquosa, sendo que a concentração esperada na fase líquida é dada por:

$$C_A = K_H p_A$$

onde C_A é a concentração (atividade) da espécie A na fase líquida, K_H é a constante de Henry e p_A é a pressão parcial da espécie A. É intuitivo assumir que se um gás está sendo gerado na fase líquida e esta vai se tornando super-saturada com respeito a este gás, o mesmo tende a fluir para a atmosfera, num fluxo chamado evasivo (com respeito ao corpo aquático). No entanto, se num corpo iluminado a fotossíntese consome muito do CO_2 dissolvido, a fase aquosa tende a ficar insaturada com respeito a este gás, e é de se esperar que, para compensar esta insaturação, haja um fluxo invasivo do gás para a fase aquosa. De acordo com a primeira **lei de difusão molecular de Fick**, o fluxo de massa na interface água-ar é movido pela diferença de concentração, de acordo com:

$$F = -K (C_{\text{atm}}/K_H - C_{\text{aq}})$$

onde F é o fluxo de massa numa dada área e num período de tempo, o sinal menos indica que o mesmo ocorre no sentido ar-água, K é a chamada constante de transferência (função da temperatura, turbulência na interface, etc), C_{atm} - a concentração da espécie

na atmosfera, C_{aq} - a concentração da espécie na água e K_H , a constante de Henry. A Tabela 3 mostra alguns resultados de fluxo de CO_2 obtidos nos reservatórios de três usinas hidrelétricas do Estado de São Paulo. Estas medidas são quase sempre feitas com o auxílio de câmaras colocadas sobre a superfície da água, monitorando-se o gás de interesse no interior da mesma, em intervalos de tempo pré-estabelecidos.

É interessante observar que, enquanto os reservatórios de Bariri e Barra Bonita são corpos emissores de dióxido de carbono, o reservatório de Promissão atua como um absorvedor (sumidouro ou túmulo) de CO_2 . Esta diferença de comportamento quanto ao CO_2 é fruto da atividade biológica existente nos reservatórios, onde a predominância da respiração sobre a fotossíntese gera corpos aquáticos super-saturados com respeito a este gás.

A fertilização dos oceanos por ferro

Com base na Figura 7, vemos que há uma elevada produtividade primária nas regiões polares, porém, desde os anos 20 foi observado que, nessas regiões, há concentração suficientemente elevada de nutrientes para manter uma produtividade muito maior, ainda que levando em consideração as limitações impostas pela luz e pela pressão dos consumidores. Já nos anos 30 foi levantada a hipótese de que a produtividade, abaixo do espe-

rado, poderia ser causada pela escassez de elementos traços ou compostos orgânicos. Mas, só no final da década de 80 (com o avanço da Química Analítica), é que foi levantada a hipótese de que o elemento ferro poderia ser o micronutriente limitante. Foi então estabelecida pelo cientista americano John H. Martin, a chamada **"hipótese do ferro"** (Boyd e Law, 2001). Em 1986 ele disse a célebre frase: "Dê-me meio cargueiro de ferro que eu te darei uma nova era glacial". A partir desta data, vários experimentos *in vitro* e *in situ* foram idealizados para se testar esta hipótese.

Os primeiros experimentos em larga escala foram o IronEx I e IronEx II (abreviação de *Iron Experiment*), realizados nas águas do Pacífico Equatorial, onde foram introduzidas algumas toneladas de sulfato ferroso, acompanhando as respostas química e biológica que se seguiram. Sete dias após a introdução de ferro (IronEx II), a concentração de CO_2 na superfície da água decresceu de $530 \mu\text{atm}$ para aproximadamente $420 \mu\text{atm}$ devido à atividade fotossintética, ou em outras palavras, a adição de meia tonelada de ferro resultou na retenção de 100 toneladas de CO_2 (Coale *et al.*, 1996).

Em fevereiro de 1999 foi realizado o experimento **"Southern Ocean Iron RElease Experiment" (SOIREE)** nas águas próximas do continente Antártico, cuja concentração inicial de ferro era de $0,08 \text{ nmol L}^{-1}$ (Boyd e Law, 2001). Neste experimento, em uma área de 50 km^2 foram adicionadas 4 toneladas de FeSO_4 (correspondente a $3,8 \text{ nmol L}^{-1} \text{ Fe}$ na camada de mistura de 65 m) e depois mais 1,5 toneladas no 3º, 5º, e 7º dia do experimento. No 13º

Dos estimados 5,5 GtC emitidos para a atmosfera a cada ano por meio da queima de combustíveis fósseis, os oceanos são responsáveis pela absorção de cerca de 35% deste total.

"Dê-me meio cargueiro de ferro que eu te darei uma nova era glacial".
John H. Martin

Tabela 3: Fluxos de CO_2 medidos em reservatórios de usinas hidrelétricas no Estado de São Paulo. O total de CO_2 emitido foi estimado pelo produto do fluxo médio pela área da represa.

Reservatório	Fluxo Médio ($\text{mg CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)	Total Emitido (toneladas de $\text{CO}_2 \text{ dia}^{-1}$)
Barra Bonita	+ 4.080	+ 1265
Promissão	- 1328	- 704
Bariri	+ 6.117	+ 385

Adaptado de Furtado, 2001.



dia, a biomassa fitoplanctônica aumentou 6 vezes, e houve uma importante alteração na distribuição da população de diferentes espécies de fitoplâncton na região. Neste experimento, houve a remoção de 2000 toneladas de CO₂ da atmosfera, sendo que depois de mais de 40 dias da fertilização, a biomassa fitoplanctônica ainda era elevada. Poderíamos então dizer que organismos microscópicos dos oceanos poderiam regular o sistema climático do nosso planeta?

A grande questão que ainda não foi respondida é: este carbono orgânico fixado durante a floração do fitoplâncton vai ser enterrado no fundo do oceano, ou vai apenas ser reciclado na coluna d'água? Embora no início do experimento tenha sido observado que o crescimento do fitoplâncton foi mais eficiente do que o crescimento do zooplâncton, havendo um desequilíbrio, em um tempo maior espera-se que o equilíbrio seja novamente atingido, e todo o fitoplâncton produzido seja consumido. Por este motivo, alguns cientistas acreditam que, mesmo que haja um aumento da produtividade primária, haverá um aumento da pastagem (consumo) pelo zooplâncton na mesma proporção, apenas aumentando a quantidade de nutrientes reciclados, sem necessariamente aumentar a ex-

Nas águas próximas ao continente Antártico, a adição de 4 toneladas de ferro levou à remoção de 2000 toneladas de CO₂ da atmosfera.

portação de carbono para o sedimento. Portanto, o efeito da fertilização por ferro nos oceanos poderia ser apenas transitório, sem resultar na perda efetiva de CO₂ da atmosfera. Modelos matemáticos elaborados a partir dos resultados observados no SOIREE sugerem que, se o carbono incorporado pelo fitoplâncton naquele experimento permanecer na superfície do oceano, em cerca de 12 meses este retornará na forma de CO₂ para a atmosfera.

Conclusões

Fica evidente que o nosso planeta tem um estoque imenso de água, um composto tão simples sob o ponto de vista químico, mas muito importante no controle de vários parâmetros que afetam diretamente a nossa qualidade de vida. Muito embora a água doce seja essencial para a manutenção da nossa vida, seu estoque no planeta é pequeno, e tem dado mostras de que embora seja um recurso renovável, não pode ser confundido com um recurso inesgotável. O descaso com a preservação da qualidade das

águas superficiais faz com que a cada dia diminua o número de mananciais que podem ser usados para suprir a demanda imposta pela crescente população, aumentando os custos para torná-la adequada aos seus vários usos.

Por outro lado, o oceano confina mais do que 97% da água da Terra, mas para os seres humanos o fato des-

ta água não poder ser usada tal qual devido à sua alta salinidade, faz com que este reservatório seja relegado a um segundo plano no tocante a sua conservação. No entanto, foi mostrado que seu papel é fundamental na manutenção e no controle do clima planetário, seja pelas correntes marinhas ou pelo aprisionamento do carbono, além de ser o grande responsável pelo estoque de biomassa que supre grande parte das necessidades de alimentos para a humanidade. Impossível pensar num desenvolvimento harmonioso, em termos de sustentabilidade, sem pensar na preservação e na exploração racional de todos os recursos hídricos no nosso planeta.

Maria Lúcia A. M. Campos é professora Doutora do Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto, SP. lc campos@ffclrp.usp.br. **Wilson F. Jardim** - Instituto de Química, UNICAMP. Caixa Postal 6154, 13084-971 Campinas, SP.

Referências bibliográficas

ANDREWS, J.E., BRIMBLECOMBE, P., JICKELLS, T.D. e LISS, P.S. An Introduction to Environmental Chemistry. Oxford: Blackwell Science Ltd. 209 p., 1996.

BOYD, P.W e LAW, C.S. The Southern Ocean Iron RElease Experiment (SOIREE) – introduction and summary. *Deep-Sea Research II*, v.48, p. 2425-2438, 2001.

COALE, K.H. *et al.* A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in

the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, v.383, p.495-501, 1996.

FIELD, C.B.; BEHRNFELD, M.J.; RANDERSON, J.T. E FALKOWSKI, P. Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components. *Science*, v. 281, p. 237-240, 1998.

FURTADO, C.H.F. Monitoramento de gases causadores do efeito estufa em reservatórios de usinas hidrelétricas. Dissertação de Mestrado, IQ/UNICAMP, 80 p., 2001.

GRASSI, M.T. As águas do planeta

Terra. *Química Nova na Escola*, Cadernos Temáticos, 1, 31-40, 2001.

LIBES, S.M. *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. New York, John Wiley & Sons. 734 p., 1992.

MILLERO, F. J. *Chemical Oceanography*. Boca Raton, CRC Press. 469 p., 1996.

OPEN UNIVERSITY. *Seawater: its composition, properties and behaviour*. Oxford, Elsevier Science Ltd, 168 p., 1995a.

OPEN UNIVERSITY. *Ocean Circulation*. Oxford, Elsevier Science Ltd, 238 p., 1995b.