



INTRODUÇÃO À OCEANOLOGIA QUÍMICA

2

Manuel de Jesus FLORES MONTES¹
Eliete ZANARDI-LAMARDO¹
Gilvan Takeshi YOGUI¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco - UFPE



1. INTRODUÇÃO

O oceano representa o maior ecossistema aquático do planeta, além de exercer diferentes funções, entre elas, a de ser um grande reservatório de elementos e compostos químicos em suspensão, ao longo da coluna de água ou sedimentados no fundo oceânico. Isto é consequência das propriedades físico-químicas que a água apresenta, como elevado calor específico, densidade relativa, tensão superficial. É também considerada o solvente universal, motivo pelo qual conserva grande quantidade de solutos, devido a sua estrutura iônica, decorrente das pontes de hidrogênio que ligam os átomos de hidrogênio e oxigênio de moléculas diferentes. Estas pontes, que formam a molécula de água, fazem uma ligação eficiente, devido à alta eletropositividade do hidrogênio e à alta eletronegatividade do oxigênio. A existência da vida marinha depende da presença de vários dos elementos químicos presentes na água do mar, como oxigênio dissolvido, dióxido de carbono e nutrientes inorgânicos dissolvidos. A produção da matéria orgânica pelos produtores primários demanda a disponibilidade de uma variedade e quantidade de compostos inorgânicos, além da energia solar. A demanda é diferente por cada elemento, sendo os de maior demanda denominados de macronutrientes (C, O, P, N e Si) e os consumidos em menor quantidade de micronutrientes (metais).

1.1. O oceano, o ciclo hidrológico e o clima tropical

Devido ao formato esférico do planeta, há uma incidência desigual de luz solar na superfície terrestre, sendo que a região próxima à linha do equador

recebe maior incidência dos raios solares ao longo do ano, a qual diminui em direção aos polos. A região tropical está situada entre 23° 26' N e 23° 26' S, latitudes que correspondem ao Trópico de Câncer e Trópico de Capricórnio, respectivamente. Nesta faixa oceânica o calor provoca intensa e contínua evaporação, resultando em grande quantidade de vapor de água na atmosfera, da qual espera-se que aproximadamente 30% possam precipitar no continente, resultando em um processo interativo entre o oceano e os continentes, bem como na troca de íons entre os diferentes ecossistemas. Esse processo de transporte de água, que apresenta fluxo contínuo, é denominado de ciclo hidrológico, e recebe a energia necessária a partir da radiação solar, a qual controla os fenômenos de evaporação e precipitação. Parte desta massa de água retorna ao oceano por escoamento superficial (**ex:** rios) ou fluxos subterrâneos, carregando uma grande quantidade de elementos dissolvidos ou em suspensão e podendo sofrer interferência das atividades humanas, devido a represamento, desmatamento, crescimento urbano, entre outros. A qualidade da água é afetada pela adição de resíduos líquidos (matéria orgânica, nutrientes inorgânicos, contaminantes orgânicos e inorgânicos), sólidos (lixo, sedimentos, plásticos) e outros gases dissolvidos (dióxido de carbono, metano, gás sulfídrico, óxido nitroso). O Nordeste do Brasil apresenta um clima contrastante quanto ao teor de água na atmosfera, variando entre muito úmido no litoral e semiárido no sertão. A região oceânica tropical apresenta elevada estratificação vertical da coluna de água, resultando em um ambiente com baixa produção primária.

2. COMPONENTES DISSOLVIDOS NA ÁGUA DO MAR

A quantidade de espécies químicas dissolvidas ou particuladas na água do mar é tão grande que podemos dizer que inclui quase todos os elementos da tabela periódica, em suas diferentes formas e valências. O termo dissolvido se refere às moléculas e ou elementos que passam por um filtro de 0,45 μm , sendo apenas uma definição operacional. Dentro desta classificação, temos ainda as partículas denominadas coloides, que não estão verdadeiramente dissolvidas, mas finamente divididas, e que passam pelo filtro de 0,45 μm . Podemos dividir os componentes dissolvidos em dois grandes grupos: sais e gases dissolvidos.

2.1. Sais dissolvidos

Os sais que se encontram dissolvidos na água do mar variam quanto à concentração e reatividade e, baseado nestas características, podem ser classificados como elementos maiores ou menores. Os elementos maiores apresentam relativamente altas concentrações ($>1 \text{ mg kg}^{-1}$) e são pouco reativos. Por esta razão são chamados de conservativos. Os elementos maiores somam cerca de 99,98% do total dos compostos dissolvidos. Estes elementos são os principais responsáveis pela salinidade da água do mar, que pode ser definida como: “salinidade é a massa de sal (em gramas) em 1 kg de água do mar”. Os elementos menores apresentam concentrações $<1 \text{ mg kg}^{-1}$, representando cerca de 0,02% do material dissolvido. Estes são geralmente envolvidos em processos biológicos (reativos) e, por esta razão, são chamados de não-conservativos. Os elementos menores podem ser subdivididos em dois grupos: nutrientes e elementos-traço (metais e compostos orgânicos), e serão discutidos em outro subitem abaixo.

Os principais elementos que compõem os sais dissolvidos são cloreto (Cl^-), sódio (Na^+), sulfato (SO_4^{2-}), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}) e potássio (K^+), que somam $\sim 99,4\%$ (Fig. 2.1). Por se tratar de

elementos conservativos, a proporção entre eles também se mantém constante, independentemente da massa d'água (oceano) ou da profundidade. Este fenômeno é possível uma vez que a taxa com que a água se move dentro e através dos oceanos é muito mais rápida do que os processos químicos e/ou biológicos que ocorrem na introdução ou remoção destes constituintes. Uma exceção dentro deste quadro é o elemento Ca^{2+} , classificado como elemento maior (alta concentração), mas bastante reativo. Entretanto, a taxa com que o cálcio é absorvido pelos organismos e excretado novamente para a coluna d'água é bastante alta, fazendo com que sua concentração permaneça praticamente constante e sua proporção relativa aos demais elementos não seja alterada significativamente.

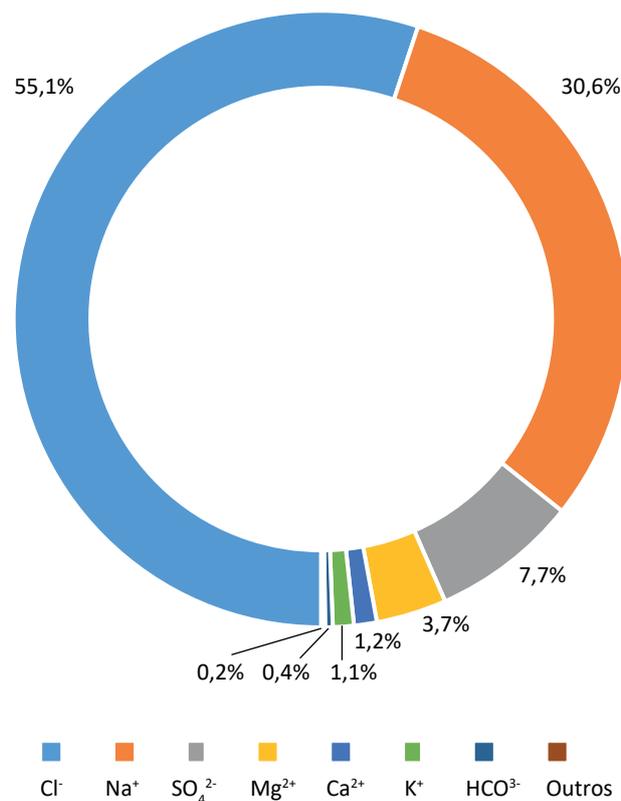


Figura 2.1 Composição média (%) dos principais elementos que compõem os sais dissolvidos da água do mar.

Fatores naturais / antrópicos podem alterar as concentrações de alguns destes elementos maiores, fazendo com que as proporções sejam modificadas. O aporte considerável de águas fluviais pode alterar a proporção relativa entre alguns elementos, uma vez que são mais ricas em sulfato (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), etc (Fig. 2.2), resultando em um acréscimo nas razões entre $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$, $\text{HCO}_3^- / \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$, entre outros. Este fenômeno pode ser observado em estuários e mares internos, como por exemplo, no Mar Báltico, que apresenta baixa salinidade. Além disto, nestas regiões mais próximas aos continentes, o balanço evaporação- precipitação também pode contribuir para alterações relativas nas concentrações dos elementos maiores. Em áreas com baixo teor de oxigênio (**ex:** bacias anóxicas), a decomposição da matéria orgânica reduz a concentração de oxigênio e pEh (potencial redox), favorecendo o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato. A fonte de O_2 passa a ser o SO_4^{2-} , diminuindo a proporção relativa entre este e demais elementos, **ex:** $\downarrow \text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$. Este fenômeno pode ser observado em bacias profundas do Mar Negro ou nos fiordes da Noruega. Regiões quentes favorecem a precipitação de carbonatos (quanto maior a temperatura, menor a solubilidade do CaCO_3), gerando alterações na proporção entre cálcio e cloretos: $\text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^-$. Nas Bahamas pode-se observar um banco de coral de CaCO_3 .

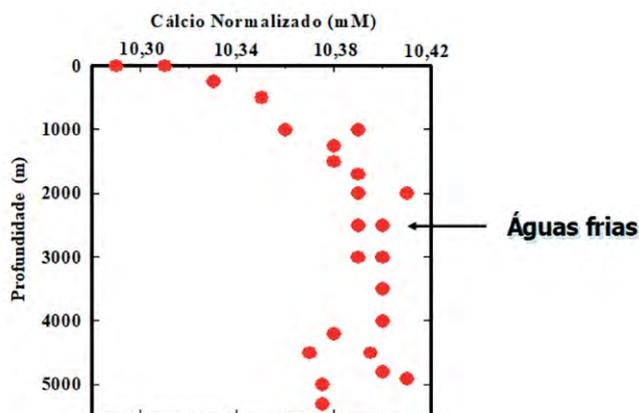


Figura 2.2 Distribuição do Cálcio (mM) em função da profundidade nas águas do norte do Pacífico. **Fonte** Millero (2006).

Em regiões frias, a dissolução deste sal é favorecida (ver Figura 2.2) e, conseqüentemente, a razão $\text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^-$ aumenta. Regiões que apresentam fissuras no solo oceânico, com introdução de águas muito salinas e quentes (fontes termais), propiciam um aumento considerável na quantidade dos elementos Na^+ e Cl^- , alterando a proporção entre vários elementos. Um exemplo típico deste fenômeno está no Mar Vermelho, a 2.000 m de profundidade, com registros de $S = 255 - 326$ e $T = 45 - 58^\circ\text{C}$. Além destes, outros fatores como ação de vulcões submarinos (aumento de sílica dissolvida e injeção de gases ricos em fluoretos), congelamento da água do mar que incorpora o sulfato ($\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$), interações com a atmosfera (alguns íons são emitidos na forma de aerossóis, principalmente Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-}) e/ou com os sedimentos (formação da dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, hidrólise dos feldspatos, etc) podem modificar as concentrações dos elementos maiores.

A distribuição da salinidade na superfície do globo pode variar em função da latitude aumenta da região do equador em direção aos trópicos e diminui novamente nos polos, atingindo valores mínimos; da localização geográfica - estuários e mares internos, bacias anóxicas, regiões quentes / frias (como discutido anteriormente); do balanço evaporação / precipitação; e de variações sazonais - chuvas fortes, congelamento / degelo das águas oceânicas, intensas evaporações durante o dia, etc.

A distribuição vertical da salinidade depende da latitude que se encontra a massa de água. De forma geral, a salinidade diminui com o aumento da profundidade em águas tropicais; diminui, embora menos acentuadamente, em regiões equatoriais; e aumenta com a profundidade em regiões de alta latitude (Fig. 2.3). Entretanto, abaixo de 1.000 m de profundidade, as massas d'água apresentam pequenas variações entre si: $S = 34,5 - 35,5$.

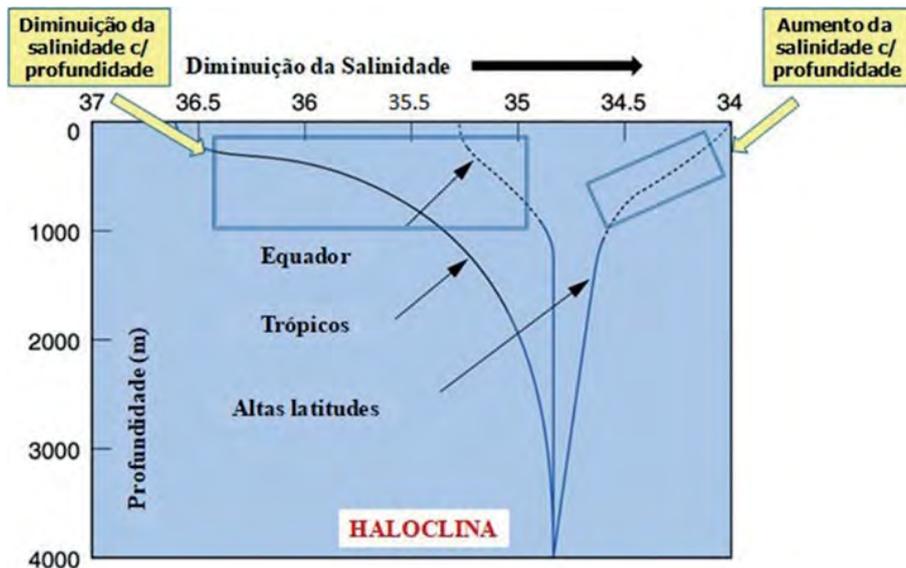


Figura 2.3 Distribuição da salinidade em função da profundidade nas regiões equatorial, tropical e em altas latitudes. **Fonte** Millero (2006).

A presença destes sais dissolvidos pode causar algumas alterações na distribuição de outros elementos na coluna d'água. Alta salinidade diminui a solubilidade dos gases, através do efeito "salting out", interfere na oxidação de alguns gases (**ex:** metano CH_4) e dissociação de compostos (**ex:** ácido fosfórico H_3PO_4). Além disto, os íons cloretos têm a capacidade de complexar com alguns metais, tornando-os indisponíveis para a biota e/ou reduzindo a sua toxicidade.

Durante muitos anos a salinidade foi baseada na titulação dos cloretos ou, mais especificamente, na titulação dos haletos Cl^- , Br^- e I^- . Atualmente, a salinidade é baseada na Escala Prática de Salinidade (EPS), que baseia suas medições na condutividade da amostra. Entretanto, as duas formas de medir a salinidade requerem cuidados. O método de titulação assume a proporção constante entre os constituintes e, somente se obtém a mesma salinidade entre duas amostras, se as mesmas apresentarem a mesma clorinidade. A EPS necessita que as amostras com mesma condutividade elétrica, estejam na mesma temperatura e pressão para que apresentem a mesma salinidade.

2.2. Gases dissolvidos

O oceano tem na atmosfera sua principal fonte de gases dissolvidos. As atividades vulcânicas submarinas e processos químicos, biológicos e físicos são também fontes de gases para o ambiente marinho. A importância dos gases dissolvidos se deve a sua participação em diversos processos biogeoquímicos (**ex:** fotossíntese x respiração). Alguns gases também são produtos do metabolismo de bactérias (**ex:** NH_3 , N_2 , CH_4 , H_2S) e do fitoplâncton (**ex:** dimetilsulfeto (DMS)). No entanto, os gases resultantes das atividades antrópicas intensificam o efeito estufa (**ex:** vapor d'água, CO_2 , CH_4 , N_2O), provocam chuva ácida (**ex:** NO_x e SO_x), atuam na redução da camada de ozônio (**ex:** clorofluorcarbonetos), são fonte de nutrientes inorgânicos (**ex:** NH_3 e NO_x) ou compõem o material tóxico volátil (**ex:** Hg).

Os gases dissolvidos são classificados como:

- 1) gases conservativos ou não-reativos, os quais são distribuídos por difusão e processos advectivos; e
- 2) não-conservativos ou reativos, quando sua taxa de produção ou consumo é mais rápida que o transporte na massa d'água.

Representado pelo símbolo O, o oxigênio é o elemento químico mais abundante na natureza, que apresenta número atômico igual a 8 e massa molecular de 15,994 g mol⁻¹. É um gás atmosférico pouco solúvel em água, porém é mais solúvel em água do que o nitrogênio e menos do que o dióxido de carbono. No ar, o oxigênio é abundante em sua forma diatômica, representado pela fórmula molecular O₂ (dioxigênio), apresenta o peso molecular de 31,998 g mol⁻¹ e constitui 20,947% dos gases atmosféricos.

O dioxigênio (O₂) é essencial para a respiração de todos os organismos aeróbicos e é o agente oxidante mais importante em águas naturais. Na natureza, o oxigênio apresenta três isótopos estáveis: oxigênio 16 (99,76%), oxigênio 17 (0,04%) e oxigênio 18 (0,20%). Devido a sua elevada eletronegatividade o O₂ reage com muitos elementos químicos, exceto os gases inertes.

As principais fontes de oxigênio para a água do mar são a atmosfera e a fotossíntese. No oceano as concentrações de oxigênio dissolvido (OD) são dependentes de diversos processos físicos e biológicos, entre os quais, trocas na interface atmosfera-oceano, o balanço entre fotossíntese e respiração, a circulação e ventilação oceânica, a oxidação da matéria orgânica pelas bactérias e processos de oxi-redução.

A transferência de oxigênio (O₂) do ar para a água é um processo difusivo que depende inicialmente da pressão parcial do O₂ (lei das pressões parciais de Dalton). Pela lei de Dalton, o oxigênio exerce uma pressão na superfície terrestre de 0,209 atm, uma vez que representa 20,947% dos gases atmosféricos. A pressão total dos gases atmosféricos é assim descrita:

$$P_T = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{Ar} + P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{\text{outros gases}}$$

Os fatores que controlam a solubilidade do O₂ na água são a temperatura, a salinidade e a pressão. A taxa de transferência na camada superficial vai

depender do estado da superfície do oceano, da cinética da dissolução, da temperatura superficial e da presença de partículas orgânicas e inorgânicas.

O fluxo líquido de um gás, entre a atmosfera e o oceano, é diretamente proporcional à diferença da pressão parcial imediatamente acima e abaixo da interface ar-água, motivo pelo qual, as trocas de oxigênio entre a atmosfera e o oceano serão uma consequência da diferença de pressão parcial (*p*) segundo a Lei de Henry.



A constante de equilíbrio da Lei de Henry, K_H , para o processo de dissolução do O₂, é definida como:

$$K_H = [O_2(aq)] / pO_2$$

onde pO_2 é a pressão parcial do oxigênio atmosférico. O valor de K_H para o O₂ em temperatura de 25°C é de 1,29 x 10⁻³ mol L⁻¹ atm⁻¹.

Diferenças espaciais nos valores de OD podem ser observadas longitudinalmente e verticalmente. A concentração na camada superficial dos oceanos é maior nas altas latitudes que nas baixas latitudes. Na distribuição vertical podemos estabelecer quatro zonas distintas:

- > **A primeira** zona, a camada superficial, está em equilíbrio com a atmosfera e é a zona de saturação ou supersaturação;
- > **A segunda**, a zona de concentração máxima, está situada na base da camada fótica, coincidindo com a profundidade da clorofila máxima, na qual a atividade fotossintética é mais intensa;
- > **A terceira**, a zona de transição ou zona do mínimo de oxigênio, apresenta a menor disponibilidade de O₂ no oceano, e está localizada entre 200 e 1.000 m de profundidade;
- > **A quarta**, é a zona de lento aumento, característico de águas profundas. Abaixo dos 2.000 m a quantidade de O₂ varia pouco devido à baixa demanda e consumo.

A camada fótica geralmente contém níveis de oxigênio dissolvido mais elevados, devido ao seu contato com a atmosfera e à contribuição das atividades fotossintéticas. No fundo do oceano, os teores de O_2 são dependentes da concentração inicial de oxigênio que a massa de água apresentava no último contato com a atmosfera. O tempo transcorrido desde esse último contato também influencia a concentração de O_2 , devido à circulação termohalina e pode representar décadas ou séculos. Isso é refletido no consumo de oxigênio devido à respiração de todos os consumidores ao longo desse tempo.



Com aumento da profundidade na coluna de água, a produção e o transporte de O_2 atmosférico tornam-se nulos, elevando-se o consumo e resultando em uma diminuição contínua de O_2 . A intensa variação vertical de O_2 , denominada de oxiclina, é contínua até a profundidade conhecida como Zona do Mínimo de Oxigênio - ZMO, localizada em média no Oceano Atlântico tropical entre 300 e 800 m de profundidade (Fig. 2.4b). Na ZMO está localizada a menor taxa de saturação de O_2 . A partir da ZMO, a disponibilidade de O_2 aumenta devido ao transporte lateral por correntes oceânicas profundas, que transportam massas de água mais oxigenadas. Nas águas próximas ao fundo, ocorre uma lenta inversão nesta distribuição, devido a processos respiratórios.

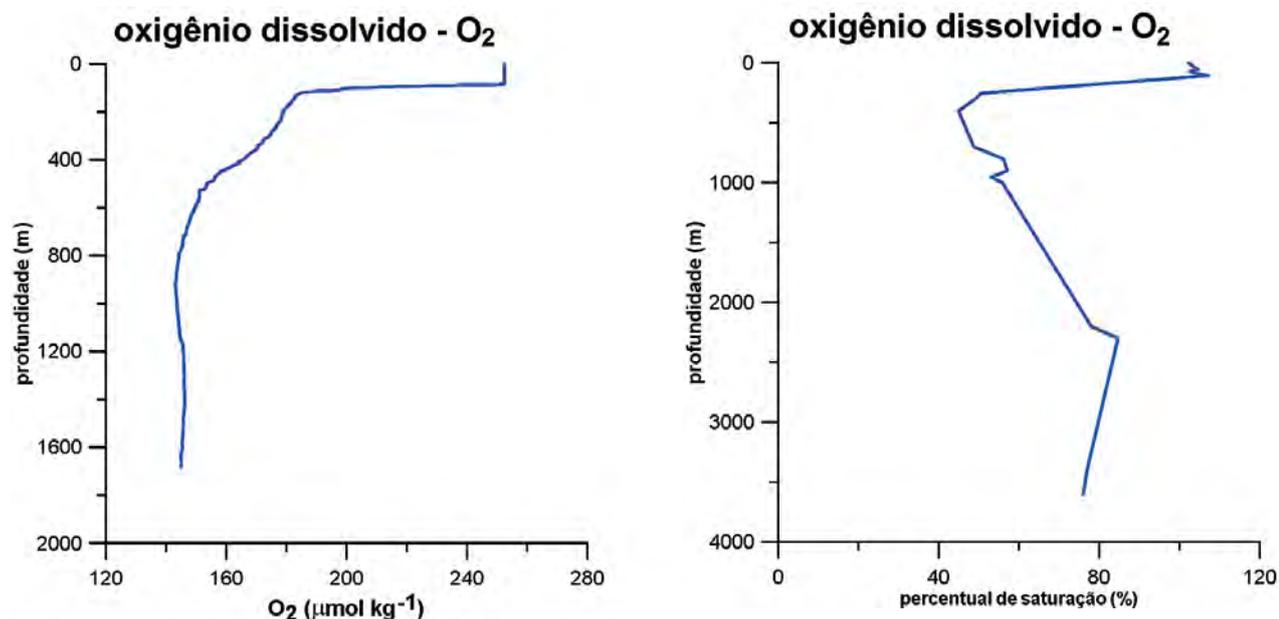


Figura 2.4 Variação vertical média da taxa de saturação (a) e da concentração (b) de O_2 no Atlântico Sul (entre 6° e 8°S).

Fonte Flores Montes (2003).

Para determinar o nível de saturação de oxigênio em um determinado volume de água, calcula-se a saturação de O_2 que depende dos valores de temperatura, salinidade e pressão (Fig. 2.4a). Isso pode ser feito com o apoio das Tabelas Oceanográficas Internacionais- “*International Oceanographic Tables*” (UNESCO, 1973).

Percentual de Saturação:
 $\% \text{ saturação} = 100 G/G'$

Onde: **G** = concentração medida na amostra
G' = Concentração de saturação esperada para determinada salinidade, temperatura e pressão.

Uma massa de água superficial, quando afunda, transporta a quantidade de O_2 que absorveu em contato com a atmosfera. A partir daí, essa quantidade de O_2 será lentamente consumida por processos de mineralização, até o momento em que a massa de água retornará à superfície. Esse consumo reduzirá a concentração de O_2 nessa massa de água. A diferença entre o valor inicial (quando a massa de água estava em contato com a atmosfera) e o valor de O_2 existente no momento da coleta (após a perda de contato da massa de água com a atmosfera) é denominada de Uso Aparente de Oxigênio (*Apparent Oxygen Utilization – AOU*

em inglês). Quando as águas superficiais estão em equilíbrio com a atmosfera, elas se encontram saturadas em O_2 , assim assume-se que estariam 100% saturadas no momento em que afundam.

$$AOU = O_2' - O_2$$

sendo:

O_2' = concentração de O_2 que a massa de água teria se estivesse em equilíbrio com a atmosfera, a uma determinada temperatura e salinidade.

O_2 = concentração de oxigênio dissolvido medido na mesma amostra de água

O O_2 é utilizado como indicador de processos ecológicos, físicos e biogeoquímicos, entre os quais: traçador de massas de água, traçador de processos geoquímicos, traçador de eutrofização e traçador de poluição (Fig. 2.5).

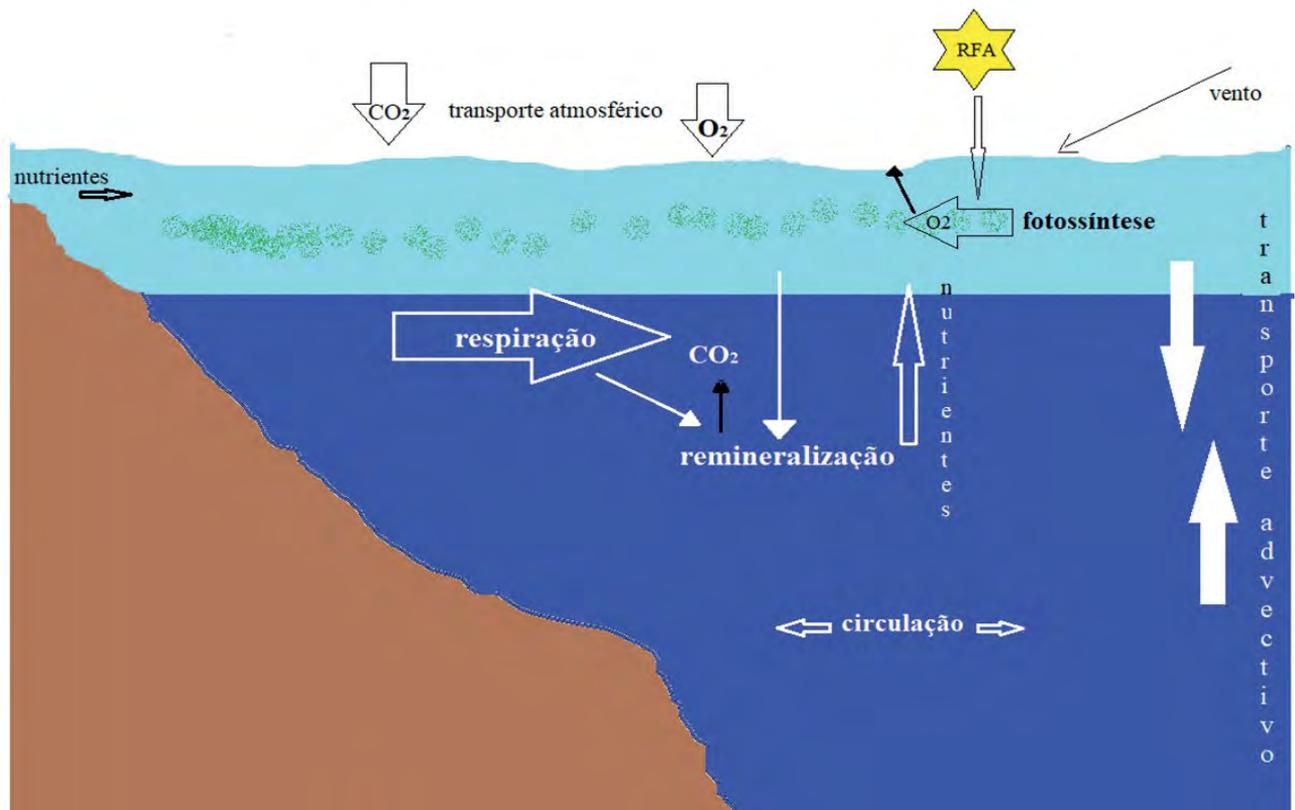


Figura 2.5 A distribuição de O_2 no oceano é controlada por processos físicos, químicos e biológicos.

Legenda RFA = radiação fotossinteticamente ativa.

Por outro lado, devido ao aquecimento global, a temperatura da superfície dos oceanos vem aumentando, intensificando a estratificação dos mesmos. Esse processo reduz a solubilidade dos gases na água do mar, o que resulta na diminuição da taxa de oxigenação da camada superficial, principalmente em áreas temperadas. Esse evento vem reduzindo a ventilação das águas mais profundas, diminuindo a concentração de OD nas águas oceânicas intermediárias, processo conhecido como desoxigenação oceânica.

Diversas metodologias para determinação das concentrações de OD vêm sendo utilizadas, entre elas o método titulométrico, o qual é uma modificação do método clássico Winkler. Medições diretas podem ser feitas com o uso de sensores acoplados a sondas multiparâmetros ou perfiladores tipo CTDO. A cromatografia gasosa é outro método que pode ser utilizado.

As concentrações de oxigênio dissolvido podem ser apresentadas em unidades de volume (mL L^{-1}), percentual de saturação (%) ou unidades de massa (**ex:** mg L^{-1} , partes por milhão (ppm), mol m^{-3} , $\mu\text{mol L}^{-1}$, $\mu\text{mol kg}^{-1}$). As equivalências entre as diferentes unidades são apresentadas na tabela 2.1.

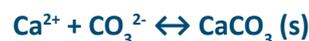
Tabela 2.1 Dados complementares para cálculo das concentrações de O_2 .

Equivalências	Valor
Massa molar do Oxigênio	$15,9994 \text{ g mol}^{-1}$
1 g Oxigênio	$0,0625 \text{ mol}$
1 mL Oxigênio	$44,661 \mu\text{mol L}^{-1}$
1 mol Oxigênio	$15,9994 \text{ g}$
$1 \mu\text{mol O}_2$	$0,022391 \text{ mL}$
Conversões	
$1 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$	$1 \text{ mL L}^{-1} \times 1,428$
1 mg L^{-1}	$0,700 \text{ mL L}^{-1}$
$\text{O}_2 \mu\text{mol L}^{-1}$	$44,661 \times \text{O}_2 [\text{mL L}^{-1}]$
$\text{O}_2 \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\text{O}_2 [\mu\text{mol L}^{-1}] / 1,025$

3. CICLOS BIOGEOQUÍMICOS MARINHOS

3.1. Carbono

O oceano é a principal reserva de carbono entre os reservatórios relevantes para o ciclo biogeoquímico desse elemento no planeta (Fig. 2.6). Ele armazena cerca de 39,8 trilhões de toneladas de carbono, sendo que mais de 98% desse total está na forma de carbono inorgânico dissolvido na água do mar. Esse carbono inorgânico faz parte de um conjunto de reações químicas que é conhecido como sistema carbonato marinho:



Conforme ilustrado acima, o sistema carbonato é formado por cinco reações químicas que conectam três reservatórios do ciclo biogeoquímico do carbono: atmosfera, coluna de água do oceano e sedimento marinho. A primeira reação representa os fluxos de dióxido de carbono (CO_2) entre a atmosfera - $\text{CO}_2 (\text{g})$ - e a coluna de água do oceano - $\text{CO}_2 (\text{aq})$. Na segunda reação, o dióxido de carbono dissolvido combina-se com a molécula de água (H_2O) para formar ácido carbônico (H_2CO_3). Devido ao pH levemente alcalino da água do mar ($\sim 8,0$), o ácido carbônico dissocia-se em duas etapas. Na primeira, representada pela terceira reação do sistema carbonato, há formação de íons H^+ e HCO_3^- (bicarbonato). Na segunda etapa (quarta reação), há formação de íons H^+ e CO_3^{2-} (carbonato). Por fim, na última reação do sistema, o íon carbonato pode reagir com o cálcio (Ca^{2+}) dissolvido na água do mar para formar carbonato de cálcio (CaCO_3). Por sua vez, este é um mineral - $\text{CaCO}_3 (\text{s})$ - que tende a se depositar no sedimento marinho.

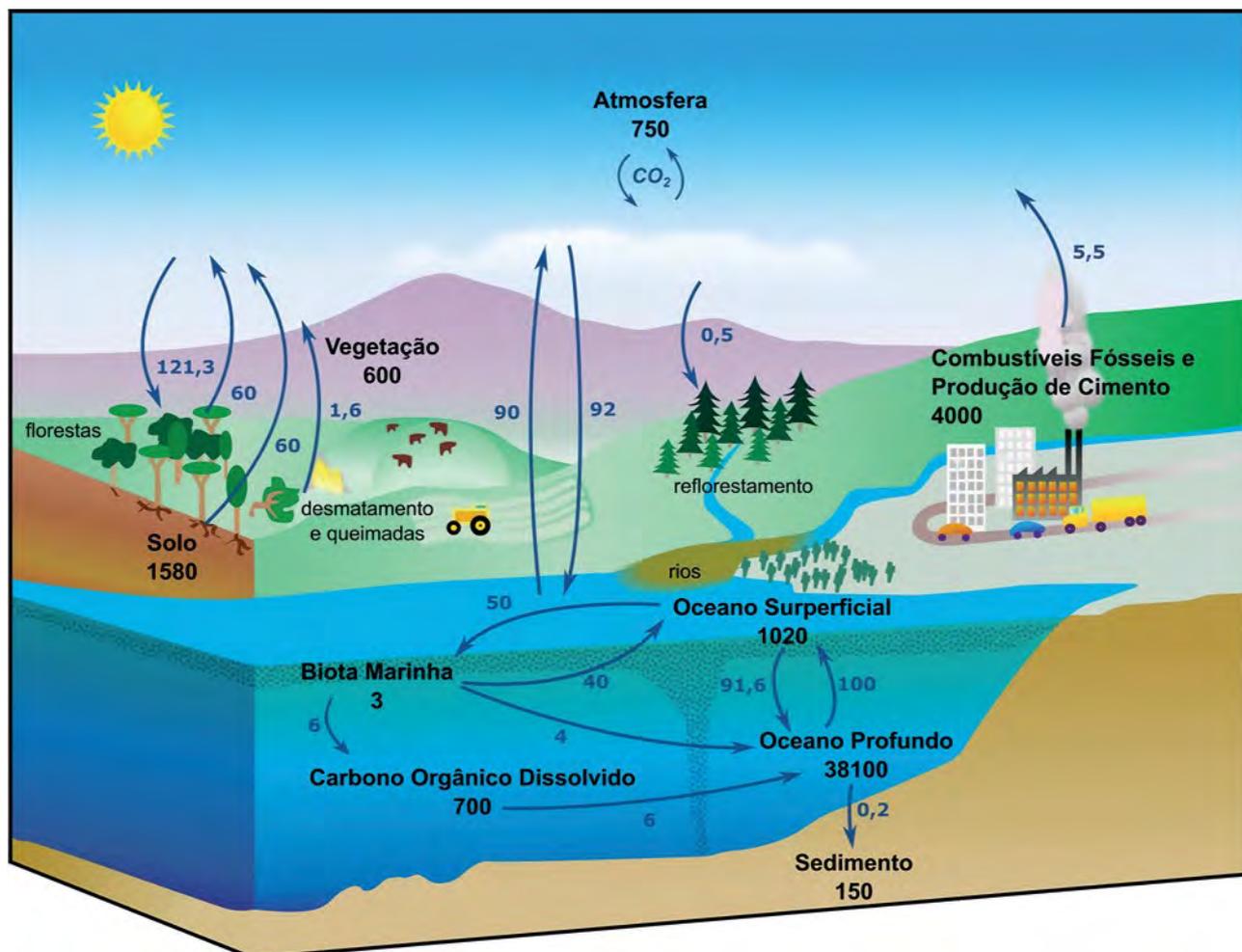


Figura 2.6 Ciclo biogeoquímico do carbono no planeta. Os reservatórios e seus estoques de carbono estão representados em preto e negrito. Os fluxos anuais entre os reservatórios estão representados em azul. Estoques e fluxos estão expressos em bilhões de toneladas de carbono. **Adaptado** de <https://commons.wikimedia.org>.

As reações químicas do sistema carbonato podem se deslocar em ambos os sentidos, formando um conjunto bastante dinâmico que atua para minimizar as variações de pH no oceano. Assim, o pH da água do mar varia entre 7,8 e 8,2. Massas de água profundas e antigas são ricas em dióxido de carbono, apresentando pH mais baixo (7,8). Por outro lado, águas superficiais com elevada produção primária apresentam pH um pouco mais elevado (8,2). Estudos do sistema carbonato marinho são fundamentais para compreender importantes questões ambientais, como a acidificação do oceano e as mudanças climáticas globais.

A queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão mineral) e a produção de cimento têm lançado anualmente 5,5 bilhões de toneladas de dióxido de carbono na atmosfera (Fig. 2.6). Para compensar isso, o oceano global absorve uma parte desse dióxido de carbono através das trocas de gases que ocorrem através da interface oceano-atmosfera. Na superfície do oceano, o dióxido de carbono (natural ou antrópico) é absorvido pelo fitoplâncton marinho e transformado em matéria orgânica pela reação da fotossíntese:



Assim, o carbono inorgânico dissolvido (CO_2) é transformado em carbono orgânico particulado (CH_2O) para constituir a matéria orgânica das células fitoplanctônicas. As relações tróficas entre produtores e consumidores retrabalham essa matéria orgânica na complexa teia alimentar marinha. Os organismos marinhos de diferentes níveis tróficos eventualmente liberam carbono orgânico (na forma dissolvida ou particulada) na água do mar a partir de suas excretas. Ao mesmo tempo, todos os organismos devolvem dióxido de carbono (isto é, carbono inorgânico dissolvido) para a coluna de água através da respiração:



É importante notar que a respiração é uma reação química inversa à fotossíntese (veja a comparação das duas reações químicas acima). Além da respiração de produtores e consumidores, as bactérias exercem um papel fundamental na reciclagem de carbono no oceano. Elas são responsáveis pela degradação dos restos mortais de todos os organismos, incluindo suas excretas. Esse papel ecológico exercido pelas bactérias é conhecido como alça microbiana e serve como elo de ligação entre os ciclos biogeoquímicos de diversos elementos (carbono, nitrogênio, fósforo, etc). A degradação da matéria orgânica também é um processo respiratório, ocorrendo conforme a reação química da respiração. Assim, as bactérias transformam carbono orgânico particulado (restos de organismos mortos) em carbono inorgânico dissolvido (dióxido de carbono).

Quase todo o carbono orgânico presente no oceano está na forma dissolvida (Fig. 2.6). Essa matéria orgânica é introduzida na coluna de água através do rompimento da membrana de organismos unicelulares (após sua morte), processos de exsudação de microorganismos vivos (por exemplo, bactérias e fitoplâncton), restos da alimentação do zooplâncton e dissolução de detritos orgânicos particulados na coluna de água. Essas moléculas orgânicas dissolvidas são tão pequenas que

não estão disponíveis como alimento para a maior parte dos organismos marinhos. Apenas o picoplâncton, que é basicamente constituído por organismos procariontes (por exemplo, bactérias e cianobactérias), consegue utilizar essa fonte de energia disponível na água do mar.

O oceano profundo está completamente inserido na zona afótica, que é a região do oceano onde a luz do sol não consegue penetrar. Assim, a produção de carbono orgânico através da fotossíntese está limitada às primeiras centenas de metros de profundidade. Isso faz com que os processos respiratórios de degradação da matéria orgânica sejam predominantes no oceano profundo, convertendo carbono orgânico (particulado e dissolvido) em carbono inorgânico dissolvido (CO_2).

Além dos processos respiratórios, a baixa temperatura da água e a elevada pressão do oceano profundo contribuem para aumentar a solubilidade do carbonato de cálcio na água. Isso diminui o estado de saturação do carbonato de cálcio nas águas profundas do oceano global. Quando a saturação do carbonato de cálcio na água é inferior a 30%, a última reação do sistema carbonato é rapidamente deslocada para a esquerda. Próximo ao assoalho oceânico, esse fenômeno atua na dissolução do carbonato de cálcio depositado no sedimento. A partir de uma determinada profundidade (que varia dependendo do oceano), praticamente não são mais encontrados sedimentos carbonáticos no oceano. Tais sedimentos são conhecidos como vazas calcárias e a isóbata na qual essas vazas praticamente desaparecem do sedimento é conhecida como profundidade de compensação dos carbonatos. As vazas calcárias podem ser formadas por duas formas minerais de carbonato de cálcio: calcita (sistema cristalino trigonal) e aragonita (sistema cristalino ortorrômbico). Este segundo mineral é mais solúvel na água do mar.

Uma das consequências mais problemáticas do processo de acidificação da água do mar é que

a profundidade de saturação dos carbonatos tende a se tornar cada vez mais rasa. Quando a superfície do oceano tornar-se subsaturada em termos de carbonato de cálcio, os organismos que secretam estruturas de aragonita ou calcita sofrerão consequências negativas. Tais organismos incluem grupos planctônicos (cocolitoforídeos, foraminíferos e pterópodos) e bentônicos (por exemplo, corais, algas calcárias e equinodermos). Devido ao seu pequeno tamanho, os organismos do plâncton serão os primeiros a sentir os efeitos da corrosão de suas carapaças devido ao pH mais baixo da água do mar. Estima-se que a água superficial dos oceanos polares se tornará subsaturada em aragonita a partir da segunda metade do século XXI, podendo iniciar um processo de extinção de diversas espécies de pterópodos (pequenos moluscos planctônicos).

3.2. Nitrogênio

Nitrogênio é um nutriente essencial para a formação de aminoácidos e consequentemente das proteínas, enzimas e componentes estruturais das paredes celulares. O nitrogênio é o 15º elemento da Tabela Periódica, sendo que seu símbolo é N, o número atômico é 7 e o peso atômico é 14,0067. Existem unicamente dois isótopos estáveis do nitrogênio: ^{14}N e ^{15}N , sendo que o primeiro é mais abundante (99,634% do nitrogênio existente na natureza). Esses isótopos se comportam de forma distinta em reações químicas: o isótopo mais leve reage mais rapidamente que o pesado, mudando a razão entre esses isótopos no produto de uma reação. Tal processo é conhecido como fracionamento isotópico. A forma livre, N_2 , é o gás mais abundante na atmosfera, representa um volume aproximado de 78% do total dos gases atmosféricos e não provoca qualquer problema ambiental porque é um gás inerte. O nitrogênio pode ser encontrado em vários estados de oxidação (5), apresentando o ciclo biogeoquímico mais complexo. Na natureza é encontrado no estado gasoso (**ex:** dinitrogênio, amônia, óxido nitroso) e

sólido (**ex:** nitrato de sódio). Pode estar na forma livre (dinitrogênio - N_2) ou combinada (NO_x , NH_x), formando compostos orgânicos (**ex:** aminoácidos) e inorgânicos (**ex:** nitrato). As formas inorgânicas dissolvidas preferidas pelos vegetais aquáticos são amônio e nitrato. Os organismos procariontes (cianobactérias e outras bactérias) conseguem aproveitar a forma molecular gasosa (N_2) e alguns organismos heterótrofos utilizam nitrogênio de compostos orgânicos (**ex:** ureia - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). O nitrogênio é o principal fator limitante da produção primária marinha, podendo, em alguns momentos, alternar essa função com o fósforo. O aumento dos aportes antrópicos de nitrogênio para os rios, em consequência das atividades agrícolas, industriais e urbanas, vem intensificando os processos de eutrofização estuarina, favorecendo o aparecimento e crescimento de espécies aquáticas de vegetais não desejadas e provocando mudanças na teia trófica e perdas da biodiversidade marinha. O nitrogênio chega até os estuários via fluxo fluvial, difusão atmosférica e fixação biológica. Nos estuários, é o nutriente que apresenta o ciclo biogeoquímico mais impactado pelas atividades antrópicas. Estudos indicam que a carga global lançada nos ecossistemas aquáticos tem duplicado desde o início da era industrial. O ciclo biogeoquímico é bastante complexo, apresenta duas etapas: uma no ambiente externo quando os processos de nitrificação e amonificação são realizados pelas atividades bacterianas; e a outra intracelular, quando acontece a transformação de amônio em radicais amins e aminoácidos durante a fotossíntese, passando para a teia trófica. Como resultado dos processos respiratórios, os compostos nitrogenados orgânicos (radicais amins e ureia) são devolvidos para o ambiente. As principais etapas do ciclo do nitrogênio são:

- > Amonificação
- > Nitrificação
- > Assimilação do nitrogênio
- > Desassimilação do nitrogênio
- > Redução de nitratos ou desnitrificação
- > Fixação de N_2

O resultado da nitrificação é o composto nitrogenado mais oxidado, o nitrato, e é uma etapa essencialmente aeróbica. Durante a amonificação, os radicais amina são transformados em amônia (ou amônio) e nitrogênio molecular. As três formas inorgânicas principais são amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), cuja somatória é denominada de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID). A nitrificação, etapa do ciclo do nitrogênio durante a qual as formas mais reduzidas de N são transformadas, pela ação bacteriana, em compostos nitrogenados mais oxidados, apresenta dois estágios. No primeiro acontece a transformação bacteriana (**ex:** gêneros *Nitrosomonas*, no solo e *Nitrosococcus*, no mar) de amônia e amônio para nitrito. No segundo estágio, o nitrito é transformado por bactérias (**ex:** gêneros *Nitrobacter*, no solo e *Nitrosococcus*, no mar) em nitrato. Estas reações são sequenciais, consomem O_2 e são completadas rapidamente, motivo pelo qual as concentrações de nitrito são geralmente baixas na água, exceto em áreas muito poluídas. As bactérias responsáveis por essa transformação são conhecidas como nitrificantes e são estritamente aeróbicas, o que resulta em grande demanda de oxigênio dissolvido para completar a oxidação do nitrogênio. Sendo assim, é um processo que ocorre unicamente em condições aeróbicas. O nitrato é o produto final da oxidação do nitrogênio orgânico (processo exotérmico) e a forma mais estável dos compostos nitrogenados nos ecossistemas aquáticos (Macêdo et al., 2004). Em muitas áreas marinhas é considerado o nutriente que controla a produção primária local. A nitrificação é um passo crítico no ciclo biogeoquímico do nitrogênio. Esse pode ser perturbado pelas atividades antrópicas, aumentando a disponibilidade da amônia como resultado da degradação da matéria orgânica nitrogenada ou de aportes das atividades agrícolas pelo uso de nitrogênio como fertilizante. Durante a etapa de redução de nitrato no ciclo do nitrogênio, as formas mais oxidadas são transformadas, pela ação bacteriana, em compostos mais reduzidos, resultando em amônia, processo conhecido como redução desassimilatória de nitrato para

amônia. A desnitrificação pode acontecer tanto nos ecossistemas terrestres como marinhos. Esse processo ocorre em locais deficientes em oxigênio, como fundos estuarinos ricos em matéria orgânica e locais de baixa circulação ou renovação de água. Bactérias desnitrificadoras usam o nitrato como receptor de elétrons para oxidar a matéria orgânica anaerobicamente, liberando NH_3 . De uma forma geral, o processo se desenvolve quando existe uma depleção do oxigênio ($< 0,5 \text{ mL L}^{-1}$) e o nitrato se transforma na fonte primária de oxigênio para as bactérias, atuando como fonte substituta na coluna de água e nos sedimentos anóxicos. Isso ocorre quando o consumo de oxigênio no sistema é maior que o produzido (ou importado), e quando existe disponibilidade de uma quantidade suficiente de nitrato. Um novo processo denominado de oxidação anaeróbica de amônia – anammox, vem sendo adicionado ao ciclo do nitrogênio, no qual N_2 é produzido por bactérias anaeróbicas através da reação de nitrito com amônio ($\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2$).

3.3. Fósforo

O fósforo (do latim: *ilumina*) é o elemento químico de símbolo P, número atômico 15 e massa atômica igual a 31. Está situado na Tabela Periódica entre o silício (Si) e o enxofre (S).

Nos ecossistemas aquáticos o fósforo é encontrado predominante na forma de fosfato, que é aportado principalmente como produto da erosão natural das rochas fosfáticas. Entra nos rios e córregos através da lixiviação e dissolução a partir do solo e rochas, sendo depois transportado para os estuários. Ligado a quatro oxigênios, forma o íon ortofosfato (PO_4^{3-}) que é o composto mais oxidado e estável. Na água do mar, a fração mais abundante (79%) é representada pela espécie HPO_4^{2-} . Também pode ser encontrado em compostos orgânicos e estar combinado com os íons ferro, cálcio (apatita) ou magnésio. O ciclo do fósforo é muito mais simples que o ciclo do nitrogênio, isso em consequência de o fósforo não apresentar uma fase gasosa,

apresentar um único estado de oxidação e sofrer menos transformações biológicas. É também utilizado como fertilizante nas atividades agrícolas, poluindo os diferentes corpos aquáticos, além dos aportes via efluentes domésticos e industriais, motivo pelo qual é utilizado como um indicador químico na saúde dos estuários. Essencial para o desenvolvimento dos produtores primários durante a fotossíntese, é transformado a partir do fosfato em nucleotídeos (ATP, ADP), fosfolípidios e ácidos nucleicos (DNA, RNA). O fósforo entra na teia trófica via consumidores primários, sendo essencial para a vida aquática. A dinâmica e a baixa profundidade das áreas estuarinas permitem que os processos de regeneração da matéria orgânica, trocas iônicas e ressuspensão de sedimentos mantenham elevados os teores do fosfato dissolvido biodisponível na coluna de água. Nos ecossistemas costeiros, o excesso de fosfatos resulta em uma superfertilização, o que em condições adequadas de luz intensifica os processos de eutrofização estuarina, resultando em grande biomassa vegetal e graves danos ambientais. As formas encontradas nos ambientes aquáticos são frequentemente definidas como fósforo inorgânico dissolvido (PID), fósforo orgânico dissolvido (POD) e fósforo orgânico particulado (POP). A primeira forma é absorvida pelos vegetais aquáticos durante a fotossíntese. O PID é muito reativo, formando complexos com alguns metais, como ferro e manganês (óxidos e hidróxidos), que precipitam em condições aeróbicas. Eles podem retornar à forma dissolvida quando as condições redox se tornam suficientemente reduzidas. A alta carga iônica desse ânion permite que seja adsorvido na superfície de partículas em suspensão, como argilas e detritos orgânicos que atuam como cátions. Esses processos de sorção-liberação formam um mecanismo também para o PID nos ambientes estuarinos. Em elevadas concentrações de PID, o fosfato se adsorve nas partículas, enquanto baixas concentrações de PID favorecem sua liberação para o meio aquoso, mantendo sempre uma biodisponibilidade de PID e não se transformando em nutriente limitante.

As formas dissolvidas e particuladas dependem do seu tamanho. A fração que passa por um filtro com 0,45 µm de porosidade é a fração dissolvida. Devido a sua reatividade, pode mudar de uma fração para outra bastante rápido. Os detergentes utilizam fosfatos na sua composição química, motivo pelo qual os efluentes domésticos transportam uma grande quantidade desse nutriente para os ecossistemas aquáticos costeiros.

3.4. Relação N:P

A composição da matéria orgânica marinha demanda uma quantidade balanceada de carbono, nitrogênio e fósforo para a constituição das moléculas vitais dos seres vivos. Muitas vezes, a concentração de um nutriente quando disponível em quantidade relativa muito menor que a requerida durante a fotossíntese, atua como fator limitante da produção primária.

Como observado por Redfield et al. (1963), a relação química estequiométrica da matéria orgânica marinha fitoplanctônica é assim descrita:



Desta forma, uma alteração na biodisponibilidade desses elementos implica na limitação do processo de produção de matéria orgânica marinha (Libes, 2009). A representação da reação para a oxidação da matéria orgânica (respiração) é a seguinte:



A produção de 1 átomo de fósforo, 16 de nitrogênio e 106 de carbono provoca o consumo de 138 moles de oxigênio molecular dissolvido. Pelo fato do carbono ser abundante no meio marinho (carbonato, bicarbonato, dióxido de carbono), dificilmente irá atuar como fator limitante. Sendo assim, a temperatura, a luz e a razão dos nutrientes N:P na forma assimilável são os principais fatores que influenciam a produção primária no meio marinho.

O nitrogênio é considerado o nutriente limitante em águas costeiras e oceânicas (Glibert, 1988, Metzler et al., 1997; Flores Montes et al., 2009b), por ter uma demanda maior e apresentar uma depleção mais rápida em relação aos outros nutrientes. Sua requisição é mais importante e apresenta um ciclo biogeoquímico mais complexo que o do fósforo, estando presente em menores concentrações que as biodemandas (Burford & Rothlisberg, 1999). Uma oscilação entre a limitação pelo nitrogênio ou pelo fósforo ocorre frequentemente nas áreas costeiras, principalmente sob influência de aportes fluviais, em decorrência de aportes naturais nos períodos chuvosos ou pela influência antrópica em áreas próximas a polos industriais ou urbanos.

A relação N:P das águas do Oceano Atlântico varia de 16:1 na superfície, para 15:1 nas águas profundas, devido ao aumento na concentração do fosfato dissolvido (Millero, 2006). Resultados de diferentes pesquisas relataram que a relação N:P de águas de ressurgência é geralmente menor que 16:1. Isto foi observado em regiões de ressurgência da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) sobre a plataforma continental ao largo de Ubatuba (23°S), quando foram registrados valores próximos a 16:1 (Braga & Muller, 1998).

Em áreas com processos advectivos, vórtices e outros, com substituição de massas de águas é pouco provável que o nitrogênio venha a limitar a produção primária líquida (Smith, 1984; Pastor et al., 2008). Nas zonas costeiras essas proporções são alteradas pelos diferentes tipos de aportes entre as formas nitrogenadas e a forma fosfatada, dependendo da região.

3.5. Silício reativo dissolvido

Os sais de silício são de grande importância no ecossistema aquático do ponto de vista biológico. Apesar de não formar compostos orgânicos, seu aporte terrestre a partir do sedimento é representativo, sendo assimilável a sua forma

inorgânica dissolvida. O silício reativo dissolvido, apesar de não entrar no ciclo da matéria orgânica, é um componente importante na composição das carapaças de diatomáceas, silicoflagelados e exoesqueleto de outros organismos, como espículas de espongiários. A assimilação de silício alterna períodos de maior ou menor consumo de acordo com crescimento populacional desses organismos.

O silício reativo dissolvido está presente nas águas fluviais, principalmente como ácido ortossilícico, e deriva principalmente da desagregação de minerais de silicato e aluminossilicato. O silício também se encontra em uma variedade de formas particuladas, as quais incluem minerais (**ex:** quartzo, aluminossilicatos) e material biológico (**ex:** opala, carapaças de diatomáceas).

A forma predominante de silício reativo dissolvido presente nas águas marinhas é Si(OH)_4 , podendo também ser encontrado na forma de SiO_2 .

Esse nutriente apresenta grande variação de suas concentrações na camada superficial oceânica tropical, devido a influências de diversos fenômenos físicos, como fluxos horizontais e verticais de massas de água. No período chuvoso, quando há um aumento dos aportes continentais para a área costeira, as concentrações desse nutriente aumentam de forma diretamente proporcional ao volume da descarga fluvial.

O silício reativo dissolvido é assimilado pelas diatomáceas em uma proporção aproximada a do nitrogênio, porém a utilização do silicato está muito associada às formas simples ou mais elaboradas das carapaças das diversas espécies de diatomáceas. Após a morte do organismo, o silício retorna à solução através de lentos processos físico-químicos de dissolução. Diferentes pesquisadores fazem referência ao modelo de Redfield incluindo o silício reativo dissolvido na equação, ficando a relação assim distribuída: 16N : 15Si : 1P. (Flores Montes et al., 2002).

3.6. Nutrientes dissolvidos no Atlântico Sul

A distribuição dos nutrientes dissolvidos nas regiões tropical e subtropical do Atlântico Sul apresenta dois padrões definidos: um superficial, com pequenas variações, e outro vertical, com um gradiente positivo a partir da camada de mistura. Essas regiões apresentam uma termoclina permanente que começa aproximadamente a partir da base da camada fótica, formando uma barreira física que restringe o transporte advectivo dos nutrientes que viriam a substituir aqueles consumidos pelo fitoplâncton na camada superficial (Costa, 1991; Medeiros et al., 1999, Braga & Niencheski, 2006, Macêdo et al., 2009 e Flores Montes et al., 2009a). Nas regiões Sudeste e Sul, a presença de ressurgências sazonais provoca um considerável aumento nas concentrações desses nutrientes, aumentando a produtividade dessas áreas (Braga & Niencheski, 2006).

Existem assim, três importantes zonas com diferentes concentrações de nutrientes:

- i) uma zona fótica, com baixos teores, onde acontecem os processos fotossintéticos;
- ii) uma zona de mistura onde os nutrientes começam a ser regenerados, formando a nutriclina; e
- iii) uma zona profunda, onde as massas de água circulam com diferentes concentrações de nutrientes dependentes da origem de cada uma, acentuando a nutriclina. Isso resulta em camadas limitadas pela luz e camadas limitadas pelos nutrientes, em consequência da presença de uma termoclina permanente.

A distribuição vertical do nitrato nas áreas tropicais apresenta baixas concentrações na camada superficial ($< 0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$), com rápido aumento a partir da base da camada fótica, apresentando valor máximo entre 500 e 1.000 m de profundidade. A partir deste ponto, a nitraclina apresenta uma pequena inversão dos valores até o fundo oceânico. A nitraclina varia de oceano para oceano, no Atlântico as concentrações podem apresentar valores de até $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 2.7a), porém ainda inferiores quando comparados com as concentrações do Oceano Pacífico (Tab. 2.2).

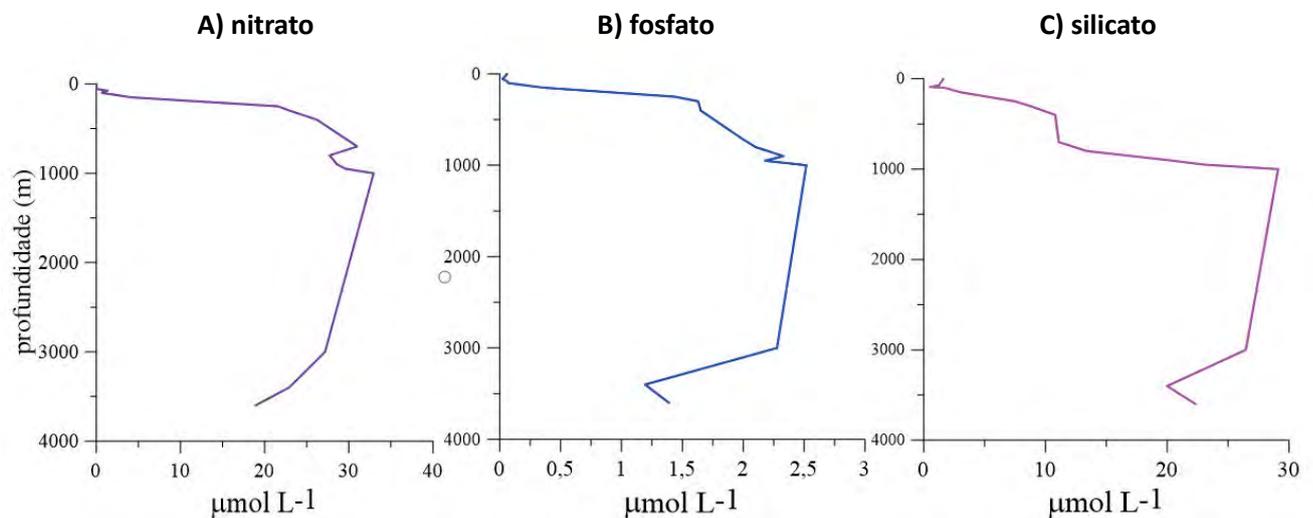


Figura 2.7 Variação vertical média do nitrito (A), do fosfato (B) e do silicato (C) no Atlântico Sul (entre 6° e 8° S).

Fonte Flores Montes (2003).

No Atlântico Sul subtropical é observada uma profundidade bem definida de concentração máxima de nitrato, exatamente abaixo da camada de mínimo de oxigênio dissolvido, aproximadamente entre 400 e 800 m de profundidade, com valores próximos de $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Grasshoff et al., 1983).

É importante registrar que os valores de nitrato são mais importantes em águas oceânicas em relação aos de nitrogênio amoniacal total e nitrito, que são formas menos estáveis de nitrogênio inorgânico. Máximos de nitrito podem ocorrer em dois momentos: junto à profundidade de máxima oxidação do nitrogênio amoniacal gerado pela degradação da matéria orgânica e junto à redução do nitrato que ocorre associada ao mínimo de oxigênio.

A distribuição vertical do fosfato é semelhante àquela do nitrato, variando de concentrações $< 0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ na camada fótica até $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ no Atlântico profundo (Fig. 2.7b).

A distribuição vertical do silício reativo dissolvido, diferentemente dos outros nutrientes, apresenta um aumento gradativo desde a superfície até o fundo oceânico, variando de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ até $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ no Atlântico Sul (Fig. 2.7c).

Tabela 2.2 Relação média das concentrações dos principais nutrientes nas regiões profundas dos oceanos Atlântico e Pacífico. **Fonte** Millero (2013).

Nutriente	O. Pacífico / O. Atlântico
Nitrato	2
Fosfato	2
Carbono	3
Silicato	5

3.7. Elementos-traço

Os elementos-traço são aqueles elementos cuja concentração na água do mar é inferior a $0,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Os micronutrientes fazem parte

desse grupo e são essenciais para os organismos autótrofos, sendo consumidos em pequenas quantidades. De uma forma geral, não são fatores limitantes para o desenvolvimento desses organismos. Na relação dos micronutrientes estão ferro, cobalto, cromo, cobre, iodo, manganês, selênio, zinco e molibdênio. O elemento ferro tem sido indicado como limitador da produção primária em áreas com elevados teores de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e baixos teores de clorofila-*a*. Tais áreas são conhecidas como ANBC (alto nutriente, baixa clorofila). Outros elementos-traço são importantes nos processos de oxi-redução (**ex:** Mn, Fe, Cr, Mo) ou formam depósitos de importância comercial no sedimento marinho (**ex:** nódulos de Mn, Cu, Co, Ni, Cd). Alguns têm origem nas atividades antrópicas e são indicadores de poluição (**ex:** Pb, Pu, Ag, Cu, Hg).

4. POLUIÇÃO MARINHA

4.1. Componentes orgânicos

Poluentes orgânicos persistentes (POPs) são compostos orgânicos sintetizados intencionalmente pelo homem ou gerados como subproduto de atividades antrópicas (por exemplo, incineração de plásticos e síntese de solventes orgânicos). Esses compostos são classificados como persistentes porque sofrem degradação muito lentamente. Por exemplo, a meia vida de alguns POPs no ambiente pode chegar a 10 anos. Na prática, isso significa que o desaparecimento de um desses compostos na natureza (isto é, degradação de 99,9% da quantidade inicialmente lançada) levaria um século. Além da persistência ambiental, os POPs são facilmente dispersados após sua introdução na natureza, sendo transportados por longas distâncias pelas correntes de ar na atmosfera e/ou pelas correntes marinhas no oceano. Assim, eles têm sido encontrados nos locais mais inóspitos do planeta, como o continente gelado da Antártica e a Fossa das Marianas no Oceano Pacífico.

Os POPs são tóxicos para diversos grupos de organismos, incluindo invertebrados, peixes, aves, mamíferos e o próprio homem. Entre os efeitos negativos que têm sido associados aos POPs pode-se destacar:

- 1) desenvolvimento de câncer;
- 2) doenças neurológicas;
- 3) doenças hepáticas;
- 4) baixa resistência imunológica;
- 5) desregulação hormonal;
- 6) baixa fertilidade; e
- 7) má-formação fetal.

Além da acumulação dos POPs em organismos vivos, esses compostos também são biomagnificados ao longo da cadeia trófica. Assim, os predadores de topo de cadeia (**ex:** tubarões, golfinhos e baleias) são aqueles que acumulam as maiores concentrações de POPs em seus tecidos. Os mamíferos marinhos tendem a acumular esses compostos em níveis mais altos do que os peixes. Isso ocorre devido às diferenças fisiológicas no sistema respiratório desses dois grupos. Os peixes conseguem eliminar parte de sua carga de contaminantes através das brânquias. Por serem basicamente hidrofóbicos, os POPs tendem a se acumular em tecidos ricos em lipídios. Uma consequência disso é que as fêmeas de mamíferos marinhos transferem parte de sua carga de contaminantes para os filhotes durante a gestação e principalmente através da amamentação.

A lista de POPs possui mais de 30 nomes, que representam um composto específico ou um grupo de compostos químicos. Essa lista pode ser dividida em duas grandes classes:

- 1) os contaminantes que representam um legado ambiental
- 2) os contaminantes emergentes.

O primeiro grupo é formado por POPs que foram produzidos e lançados no ambiente em grandes quantidades na segunda metade do século XX, como os pesticidas organoclorados (**ex:** DDTs, HCHs, endosulfan, aldrin e endrin) e as bifenilas policloradas (PCBs). Os pesticidas foram amplamente empregados na agricultura e em campanhas de saúde pública, enquanto os PCBs foram usados na indústria química (principalmente como fluidos isolantes em transformadores e capacitores). A segunda grande classe de POPs (contaminantes emergentes) é formada por compostos de uso mais recente e sobre os quais ainda não há muitas informações em amostras ambientais. Entre eles destacam-se compostos organobromados (PBDEs - difenilas éter polibromadas) e organofluorados (PFOS - ácido perfluorooctanossulfônico e seus derivados). Ambos foram empregados na indústria química, sendo os PBDEs utilizados como retardantes de chama e os PFOS como antiaderentes. Esses compostos foram aplicados em diversos materiais existentes nos ambientes doméstico e corporativo, mas pouco se sabe sobre seu destino ambiental e as implicações tóxicas para organismos vivos.

Entre os contaminantes emergentes, embora não sejam classificados como POPs, também estão os compostos utilizados pela indústria farmacêutica e cosmética. Contaminantes de origem farmacêutica incluem antibióticos, antidepressivos e hormônios femininos prescritos como contraceptivos e/ou em terapias de reposição hormonal. Os contaminantes usados em produtos de higiene e uso pessoal cosmético incluem fragrâncias e aditivos de filtros de proteção contra a radiação solar. Alguns desses compostos têm a capacidade de interagir com o sistema endócrino de mamíferos e outros organismos. Portanto, são também chamados de desreguladores endócrinos. Geralmente apresentam alto coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), tendo como destino final no ambiente marinho os sedimentos e/ou tecidos biológicos ricos em lipídio. Vários estudos têm comprovado a presença desses compostos em sistemas estuarinos,

reportando alguns efeitos nocivos aos organismos locais. Tais efeitos incluem peixes com condições de intersexo (isto é, sendo parte macho e parte fêmea), diminuição da fertilidade, alteração na razão macho/fêmea da prole e comprometimento da função imunológica. Em humanos, a exposição a altas doses desses compostos pode estar relacionada à formação de câncer, ovários policísticos, disfunção da tireoide e do sistema reprodutivo, entre outros efeitos.

Dentro da classe dos compostos orgânicos, ainda há o grupo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que são reconhecidos mundialmente por seu potencial carcinogênico, mutagênico e, mais recentemente, também como interferentes do sistema endócrino. Os HPAs perfazem uma importante fração do petróleo (7-10% do óleo cru) mas também podem ser produzidos naturalmente, embora em concentrações muito baixas. Podem chegar ao ambiente estuarino/marinho através da introdução direta do petróleo e/ou seus derivados ou por processos de combustão da matéria orgânica, principalmente grandes queimadas, sejam elas intencionais (**ex:** queima da palha da cana-de-açúcar) ou naturais (**ex:** incêndios florestais).

Durante muitas décadas, compostos a base de estanho ligados a cadeias carbônicas (organoestânicos) foram utilizados como aditivos biocidas na formulação de tintas antiincrustantes para a proteção de cascos de embarcações e estruturas metálicas submersas. Dentre eles, o tributilestanho (TBT) provou ser muito eficiente, mas a história mostrou também ser um dos mais tóxicos. O efeito mais significativo é a interação com o sistema endócrino de organismos marinhos, especialmente moluscos gastrópodes, onde fêmeas podem desenvolver vaso deferente e pênis - fenômeno conhecido como imposex. Em estágios avançados, as fêmeas podem apresentar uma total obstrução do oviducto palial, tornando-se estéreis. Em 2008, o uso do TBT como aditivo em tintas antiincrustantes foi mundialmente banido (IMO, 2008), mas estudos recentes reportam que ainda

é encontrado em ambientes costeiros de alguns países, incluindo o Brasil.

4.2. Contaminação orgânica no Nordeste brasileiro

Vários estudos têm sido realizados no litoral nordestino do Brasil, buscando investigar a contaminação por contaminantes orgânicos em diversas matrizes ambientais, principalmente no litoral pernambucano. O sistema estuarino do Rio Capibaribe (SERC), localizado na porção central do estado de Pernambuco, abriga o Porto de Recife e é formado por vários afluentes que atravessam a Região Metropolitana do Recife (RMR), trazendo efluentes domésticos e/ou industriais geralmente lançados *in natura* ou sem tratamento adequado. Esta região apresentou os maiores índices de contaminação por HPAs, PCBs, pesticidas organoclorados e compostos organoestânicos, em relação aos demais sistemas costeiros de Pernambuco (Cabral, 2015; Maciel et al., 2015a; 2016; 2018; Yogui et al., 2018). Efeitos subletais foram observados no copépodo *Tisbe biminiensis* quando exposto a sedimentos coletados nessa região (Maciel et al., 2015b). Por outro lado, o consumo de cavala (*Scomberomorus cavalla*) - pescado comercializado na RMR - não apresenta riscos à saúde da população local no que diz respeito à presença de compostos organoclorados (Miranda & Yogui, 2016). Em contraposição, o Canal de Santa Cruz, no litoral norte de Pernambuco, apresentou os menores índices de contaminação por HPAs e compostos organoclorados (Santos, 2015; Silva, 2015). Estudos realizados na região do Porto de Suape também revelaram baixos níveis de contaminação por HPAs, organoclorados - OCs e organoestânicos, quando comparados ao SERC (Lemos, 2013; Lemos et al., 2014; Maciel et al., 2018; Yogui et al., 2018). Apesar de abrigar um complexo industrial em plena expansão com fontes potenciais de contaminação, a área é favorecida pela hidrodinâmica local que atua na dispersão dos prováveis contaminantes (Zanardi-Lamardo et al., 2018).

Sedimentos coletados em locais de caranguejos do mangue, à beira do Rio Potengi (Rio Grande do Norte), apresentaram contaminação moderada por HPAs e estas concentrações foram positivamente correlacionadas com alterações genéticas observadas na hemolinfa desses animais (Cabral, 2017). No Ceará, as concentrações de HPAs nos sedimentos das regiões portuárias de Mucuripe e Pecém (Buruagem et al., 2016) foram relativamente menores do que os níveis reportados para as regiões do Porto de Suape e Porto de Recife (Lemos, 2013; Maciel et al., 2015a). (Ver capítulo: [Poluição aquática.](#))

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os oceanos vêm sofrendo mudanças com o aumento das concentrações dos gases de efeito estufa na atmosfera, principalmente as emissões de dióxido de carbono. As consequências incluem a elevação da temperatura da atmosfera e a elevação da taxa de transferência de calor para a superfície oceânica, provocando menor fluxo de gases para a coluna de água (principalmente oxigênio). O resultado é um processo denominado desoxigenação oceânica, pelo qual vem aumentando as áreas marinhas com concentrações deficitárias em oxigênio dissolvido. Este fato afetará os processos de oxidação química, bem como aumento da atividade bacteriana anaeróbica, produzindo compostos reduzidos como metano, gás sulfídrico e amônia, que apresentam elevado grau de toxicidade. Outra consequência do aumento da pressão parcial de CO_2 na atmosfera é o aumento da taxa de transferência de CO_2 para a superfície oceânica, resultando no desequilíbrio do sistema carbonato e no processo denominado acidificação marinha. Neste processo, o percentual de carbonato (CO_3^{2-}) na água diminui, aumentando o percentual de bicarbonato (HCO_3^-) e ácido carbônico (H_2CO_3) dissolvidos na água do mar. O desequilíbrio nesse processo pode também ser provocado

pelo aumento da carga de resíduos sólidos e líquidos ricos em matéria orgânica que, através da mineralização bacteriana, são transformados em CO_2 . O impacto direto desse desequilíbrio será nas estruturas calcárias de organismos marinhos, resultando na perda de biodiversidade e degradação ambiental. Outra perspectiva é o aumento dos processos de eutrofização em áreas costeiras e estuários, devido ao aumento de resíduos orgânicos e inorgânicos, ricos em matéria orgânica e nutrientes, resultantes das atividades domésticas, industriais e agropecuárias. Em consequência das emissões dos gases de efeito estufa, ainda é esperado um aumento na temperatura da água no oceano profundo para níveis acima da sua densidade máxima (4°C). Isso resultará em uma expansão da coluna de água no oceano, aumentando a área de contato com os continentes e provavelmente a quantidade de partículas em suspensão (de natureza orgânica ou inorgânica, inertes ou reativas). Isso quer dizer que algumas características químicas do oceano, como a salinidade, deverão continuar com pouca variação, enquanto a concentração de gases poderá diminuir e outros elementos dissolvidos ou em suspensão poderão aumentar sua concentração na água do mar. Por outro lado, a ciência vem mostrando que uma grande variedade de compostos químicos utilizados pelo homem, estão sendo acumulados no ambiente marinho e causando efeitos adversos na biota. Agora cabe à sociedade evitar o consumo indiscriminado de produtos que contenham esses contaminantes marinhos e, principalmente, conscientizar-se sobre sua destinação final, promovendo a reciclagem e/ou descarte adequado desses produtos. Tais interferências antrópicas podem afetar de forma drástica a vida marinha. É esse o legado que a atual geração vai deixar para as próximas gerações?

REFERÊNCIAS

- BRAGA, E. S.; MULLER, T. J. **Observation of regeneration of nitrate, phosphate and silicate during upwelling off Ubatuba, Brazil**, 23^oS. Cont. Shelf Res. 18: p. 915-922. 1998.
- BRAGA, E. S.; NIENCHESKI, L. F. H. **Composição das massas de água e seus potenciais produtivos na área entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS)**. In: O Ambiente Oceanográfico da Plataforma Continental e do talude na Região Sudeste-Sul do Brasil, ROSSI-WONGTSCHOWSKI C. L. D. B. & MADUREIRA, L. S. (eds). p. 161-218, 2006.
- BURFORD, M. A.; ROTHLIBERG, P. C. **Factors limiting phytoplankton production in a tropical continental shelf ecosystem**. Est. Coast. Shelf Sci. Amsterdam, v. 48, p. 541-549. 1999.
- BURUAEM, L. M.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, S. T.; BÍCEGO, M. C.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. **Hydrocarbons in surface sediments of harbor areas in a tropical region (Ceará state, northeast Brazil)**. Environmental Earth Sciences (Internet), v. 75, p. 642, 2016.
- CABRAL, C. B. **Variabilidade longitudinal e mareal das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo no estuário do Rio Capibaribe**. Monografia de Graduação, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014. 50 p.
- CABRAL, C. B. **Avaliação de danos genômicos em caranguejo-Uçá (Ucides cordatus) expostos a sedimentos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Estuário do Rio Potengi (Natal/RN)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017. 78 p.
- COSTA, K. M. P. **Hidrologia e Biomassa Primária da Região Nordeste do Brasil entre as latitudes de 8^o00'00" e 2^o44'30"S e as longitudes de 35^o56'30" e 31^o48'00" W**. Dissertação de Mestrado em Oceanografia, Universidade Federal de Recife, p. 217. Recife-PE, 1992.
- FLORES MONTES, M. J. **Fatores que influenciam na produtividade dos oceanos: a importância do fluxo de difusão dos nutrientes para a biomassa do fitoplâncton na região oceânica do nordeste brasileiro**. Tese (Doutorado em Oceanografia Abiótica), Recife, UFPE, 2003. 179 p.
- FLORES MONTES, M. J.; MACÊDO, S. J.; KOENING, L. **N:Si:P ratio in the Santa Cruz Channel, Itamaracá-PE: a nyctemeral variation**. Braz. Arch. Biol. Technol., Curitiba, v. 45, n. 2, p. 115-124. 2002.
- FLORES MONTES, M. J.; MACÊDO, S. J.; MUNIZ, K. **Estrutura Hidrodinâmica da Região Oceânica do Nordeste do Brasil**. In: Meteorologia e Sensoriamento Remoto, Oceanografia Física, Oceanografia Química e Oceanografia Geológica. Fortaleza. Org. FÁBIO V. HAZIN. Ed. Martins & Cordeiro (Programa Revizee-Score Nordeste). p. 192-216. 2009a.
- FLORES MONTES, M. J.; MELO, G.; MOURA, G. **Relação entre a Distribuição de Nutrientes Dissolvidos e a Biomassa Primária na Zona Econômica Exclusiva (ZEE) do Nordeste do Brasil**. In: Meteorologia e Sensoriamento Remoto, Oceanografia Física, Oceanografia Química e Oceanografia Geológica. Fortaleza. Org. FÁBIO V. HAZIN. Ed. Martins & Cordeiro (Programa Revizee-Score Nordeste). p. 137-157. 2009b.
- GLIBERT, P. M. **Primary productivity and pelagic nitrogen cycling**, pp. 3-31. In: BLACKBURN, T.H. AND SØRENSEN, J.(EDS.), Nitrogen Cycling In Coastal, Marine Environments. SCOPE, Wiley. 1988.
- GRASSHOFF, K.; ERHARDT, M.; KREMLING, K. **Methods of seawater analysis**. 2nd editon, Verlag Chemie, 419 p. 1983.
- IMO, 2008. **Summary of the status of conventions as at 31 May 2007**, <http://www.imo.org/>. International Maritime Organization, United Kingdom.
- LEMOS, R. T. O. **Origem e distribuição de hidrocarbonetos no estuário de Suape - PE**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013. 72 p.
- LEMOS, R. T. O.; CARVALHO, P. S. M.; ZANARDI-LAMARDO, E. **Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development**. Mar. Pol. Bull., 82: p. 183-188. 2014.
- LIBES, S. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. Academic Press. 2nd. Ed. 2009. 909 p.
- MACIEL, D. C.; CASTRO, I. B.; SOUZA, J. R. B.; YOGUI, G. T.; FILLMANN, G.; ZANARDI-LAMARDO, E. **Assessment of organotins and imposex in two estuaries of the northeastern Brazilian coast**. Mar. Pol. Bull., 126: p. 473-478. 2018.
- MACEDO, S. J.; MUNIZ, K.; FLORES MONTES, M. J. **Hidrologia da região costeira e plataforma continental do Estado de Pernambuco**. In: Oceanografia um cenário tropical. Recife. Org. ESKINAZI-LEÇA, E.; NEUMANN-LEITÃO, S.; COSTA, M. Ed. Bargaço, p. 255-286. 2004.

- MACEDO, S. J.; FLORES MONTES, M. J.; MUNIZ, K. **Condições Hidrológicas da Zona Econômica Exclusiva do Nordeste do Brasil. In: Meteorologia e Sensoriamento Remoto, Oceanografia Física, Oceanografia Química e Oceanografia Geológica.** Fortaleza. Org. FÁBIO V. HAZIN. Ed. Martins & Cordeiro (Programa Revizee-Score Nordeste). p. 104-136. 2009.
- MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; ZANARDI-LAMARDO, E. **Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil.** Mar. Pol. Bull., 101: 429-433. 2015.
- MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; SCHETTINI, C. A. F.; ZANARDI-LAMARDO, E. **Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: sources and spatial distribution.** Mar. Pol. Bull., 113: p. 566-571. 2016.
- MEDEIROS, C.; MACEDO, S. J.; FEITOSA, F. A.; KOENING, M. L. **Hydrography and phytoplankton biomass and abundance of North-East Brazilian waters.** Arch. Fish. Mar. Res., [S.l.], v. 47, n. 2-3, p. 133-151. 1999.
- METZLER, P. M.; GLIBERT, P. M.; GAETA, S. A. **New and regenerated production in the South Atlantic off Brazil.** Deep-Sea Res. I. Oxford, v. 44, n. 3, p. 363-384, 1997.
- MILLERO, F. J. **Chemical Oceanography.** Boca Raton: CRC Press, 4th Ed. 2013. 571 p.
- REDFIELD, A. C., KETCHUM, B. H. & RICHARDS, F. A. **The influence of organisms to the composition of phytoplankton.** In: James Memorial, University of London, Interscience, v.2, p. 26-77. 1963.
- MIRANDA, D. A.; YOGUI, G. T. **Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in king mackerel caught off the coast of Pernambuco, northeastern Brazil: occurrence, contaminant profile, biological parameters and human intake.** Sci. Total Environ., v. 569-570: p. 1510-1516. 2016.
- PASTOR, M. V.; PELEGRI, J. L.; HERNÁNDEZ-GUERRA, A.; FONT, J.; SALAT, J.; EMELIANOV, M. **Water and nutrients fluxes off Northwest Africa.** Cont. Shelf Res., Amsterdam, v. 28, p. 915-936. 2008.
- SANTOS, R. H. A. **Avaliação dos níveis de hidrocarbonetos na água e sedimentos do Canal de Santa Cruz - PE.** Monografia de Graduação. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015. 52 p.
- SILVA, AMANDA T. A. **Pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas no Canal de Santa Cruz, Pernambuco.** Monografia de Graduação, Faculdade Frassinetti do Recife, Recife, 2015. 37 p.
- SMITH, S. V. **Phosphorus versus nitrogen limitation in the marine environment.** Limn. and Ocean., Lawrence, v. 29, n. 6, p. 1149-1160, 1984.
- UNESCO. **International Oceanographic Table.** Wormly, n. 2, 1973. 141 p.
- YOGUI, G. T.; TANIGUCHI, S.; SILVA, J.; MIRANDA, D. A.; MONTONE, R. C. **The legacy of man-made organic compounds in surface sediments of Pina Sound and Suape Estuary, northeastern Brazil.** Braz. J. Oceanogr. v. 66 p. 58-72. 2018.
- ZANARDI-LAMARDO, E.; SCHETTINI, C. A. F.; VIEIRA-CAMPOS, A. A.; CABRAL, C. B.; SILVA, M. S. **Intratidal variability and transport of petroleum aromatic hydrocarbons in an anthropized tropical estuarine system: the Suape estuary (8.4S 35W).** Braz. J. Ocean., 66: p. 47-57. 2018.