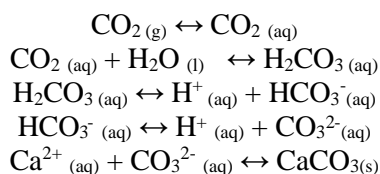


“Contrabalanço químico: o oceano em equilíbrio”

O ambiente terrestre é, em toda sua extensão, segmentado em biociclos. Diante disso, essa divisão inclui o talassociclo, referente a ambientes oceânicos. O livro “O Ambiente Marinho”, dos professores Abílio Soares-Gomes e Alberto Garcia Figueiredo, o qual descreve esse ciclo, estabelece que o oceano ocupa 362 000 000 km², ou 71% da superfície terrestre. Não só isso, como os mares abrigam uma maior diversidade biológica em comparação com os ciclos terrestres. Ademais, somando-se a isso, há a enorme complexidade dos oceanos, cujas características se devem a um delicado equilíbrio entre variantes químicas, biológicas e físicas: a temperatura, a pressão, o potencial de hidrogenação (pH), a salinidade e a solubilidade de gases são exemplos. Ou seja, é de fácil percepção a importância de se conservar o talassociclo.

Um exemplo da complexidade marinha consiste no chamado sistema carbonato. Esse sistema de reações forma um equilíbrio químico, que pode ser deslocado de modo a agir como uma solução tampão, que estabiliza o pH marinho em $\cong 7,4 - 8,5$. Seu conjunto de reações consiste:



Ou seja, o gás carbônico (CO₂) se dilui na água, tornando possível a formação de ácido carbônico (H₂CO₃). Este pode se dissociar e originar íons bicarbonato (HCO₃⁻), também levando à formação de carbonato (CO₃²⁻). Por fim, o carbonato pode reagir com íons cálcio (Ca²⁺) na água, gerando carbonato de cálcio (CaCO₃).

Quando o carbonato de cálcio se precipita na forma de aragonita, este dá origem a estruturas sólidas como os chamados recifes de corais, ecossistemas marinhos formados por corais, peixes, esponjas, etc. Não obstante, considerando a delicadeza dos ecossistemas recifais, estes estão sob constante ameaça, devido ao desequilíbrio ambiental. Um exemplo de alteração é a acidificação dos mares, que afeta a formação de recifes. Isso pode ser demonstrado em um experimento, realizado da seguinte maneira:

Primeiramente, deve-se obter uma solução saturada de 50ml de água e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), com concentração de 0,02 mol/L. Para tal, deve-se adicionar 74,09 mg de Ca(OH)₂, juntamente com H₂O, em um tubo de ensaio. São transferidos 15ml deste para outro tubo, no qual são adicionadas 2 gotas de uma solução alcoólica de fenolftaleína (m/v). Tal indicador torna a solução rosa e indica pH básico. A seguir, com o auxílio de um canudo, deve-se borbulhar na solução, assoprando-a: ocorre formação de um precipitado branco. Após cerca de 5 minutos de borbulhamento contínuo, esse precipitado desaparece, e a cor da solução torna-se incolor.

A explicação do experimento é a seguinte: o borbulhamento de ar pulmonar introduz gás carbônico na solução, através da reação 1. O íon carbonato é gerado e reage com o íon cálcio dissolvido (presente devido à dissociação do hidróxido de cálcio), sendo gerado carbonato de cálcio, conforme a reação 2. Após a continuidade do borbulhamento, o próprio carbonato de cálcio reage com o gás carbônico (que continua a ser adicionado), ocasionando sua dissolução, na reação 3, além de reduzir o pH da solução.

1. $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
2. $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$
3. $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HCO}_3^-(\text{aq})$

Tendo isso em vista, a diminuição do pH dos oceanos, por meio do aumento de gás carbônico atmosférico e sua consequente dissolução na água, acarreta a destruição do carbonato de cálcio, principal constituinte dos recifes de corais e conchas de animais.

Por outro lado, a sobrevivência dos corais também depende de outras variáveis, entre elas a luminosidade: normalmente, os recifes de corais se localizam em profundidades de, no máximo, 40m, viabilizando a fotossíntese nos recifes. No entanto, certos corais podem sobreviver em zonas mesofóticas (30-150m): é o caso dos corais da chamada Amazônia Azul, no litoral da região Norte brasileira. Tal ecossistema se estabelece a 100 km do litoral, próximo a foz do rio Amazonas, com cerca de 900 km de extensão e abrangendo 9500 km².

A pouca luminosidade disponível para os recifes amazônicos, além de determinada pela profundidade, tem correlação com a turbidez das águas. Ou seja, devido a descarga de sedimentos fluviais, é gerada uma coluna da água com material particulado terrígeno (origem fluvial): ela apresenta altos índices de carbono orgânico particulado (POC), carbono orgânico dissolvido (DOC), e com o oxigênio dissolvido (DO) chegando a níveis $\leq 3,5$ ml/L. Por outro lado, nas colunas sem sedimentos e mais distantes da foz, o POC e o DOC são inferiores, e o DO sobe para 4 ml/L. Para margem de comparação, a 100m de profundidade e nos ambientes amazônicos com plumas de sedimentos e sem plumas, a concentração molar do carbono orgânico particulado é:

- POC (pluma) $\cong 2,1 \mu\text{M}$
- POC (sem pluma) $\cong 1 \mu\text{M}$

Ou seja, considerando que o recife de corais amazônico é submetido a condições de elevado POC, a luminosidade é reduzida, além da menor oxigenação. Diante disso, corais fotossintetizantes morreriam em tais ambientes túrbidos, devido à ausência de luz e baixos índices de DO, necessários à fotossíntese. Portanto, no recife amazônico predominam corais quimiossintetizantes, que vivem em simbiose com micróbios quimioautotróficos. Tendo isso em vista, um dos processos quimiossintéticos realizado envolve bactérias sulfurosas. O sulfeto de hidrogênio (H_2S), fonte energética desse processo, não é achado naturalmente na água. Então, o sulfato (SO_4^{2-}), mais abundante, é usado para obtê-lo, na redução do sulfato dissimilatória:

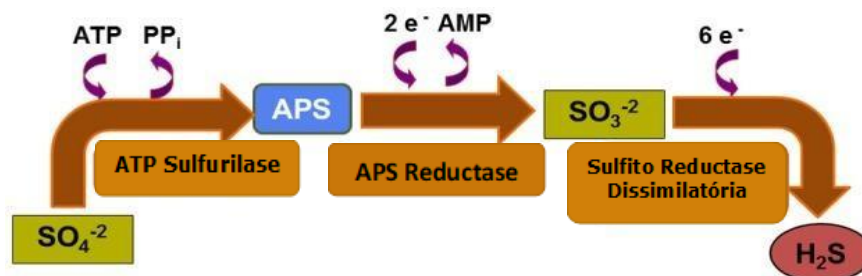
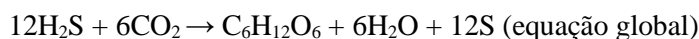


Figura 1 (adaptada): esquema da redução do sulfato dissimilatória

O sulfato é reduzido, gastando 1ATP (Adenosina Trifosfato) pela enzima ATP sulfurilase, para APS (Adenosina 5' fosfosulfato), uma coenzima. Libera-se PP_i (íon Pirofosfato). A APS é, depois, reduzida pela enzima APS Reductase, ao receber 2 elétrons e liberar 1AMP (Adenosina Monofosfato), e torna-se sulfito

(SO_3^{2-}). O sulfito, então, recebe mais 6 elétrons e, por ação enzimática, reduz a sulfeto de hidrogênio. Por fim, o H_2S gerado e o gás carbônico passam pelo processo de oxidação, gerando glicose:



Além da redução do sulfato dissimilatória, ocorrem também as oxidações do tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e do sulfeto (S^{2-}) para gerar energia nesses recifes, cujas evidências são genes bacterianos codificadores desses processos.

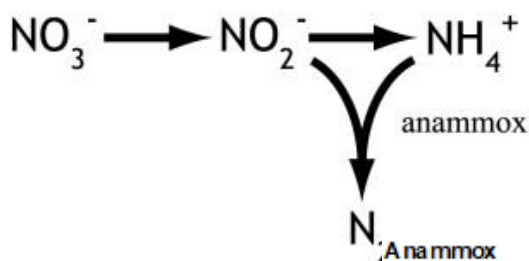
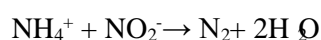


Figura 2 (adaptada): esquema da respiração do nitrato

Ademais, outro processo anaeróbico realizado no recife é a respiração do nitrato (NO_3^-), por meio da redução dissimilatória do nitrato: O nitrato é reduzido por enzimas para nitrito (NO_2^-). Este é reduzido também e gera amônio (NH_4^+). Já o processo Anammox é a oxidação anaeróbica do amônio e gera energia. O Anammox é representado a seguir, onde o nitrito é oxidante, gerando gás nitrogênio:



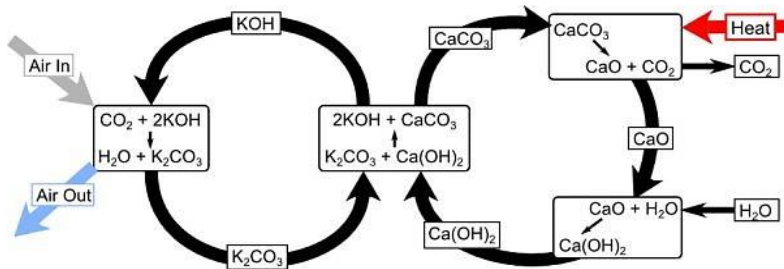
Mas, apesar de sua adaptabilidade, os corais amazônicos já se encontram ameaçados. Isso pois, além da iminência da acidificação dos mares, há a questão do petróleo: tal ecossistema se encontra em uma região amplamente cobiçada, já que a Bacia Amazônica é estimada em 14 bilhões de barris de “ouro negro”. Porém, certos componentes do petróleo bruto, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), são de lenta biodegradação e alta toxicidade, então, representam um dano aos recifes em caso de vazamento de petróleo.

Para piorar, os processos industriais nas refinarias, além da queima de derivados petrolíferos, liberam o próprio dióxido de carbono. E, já que o CO_2 contribui para a acidificação oceânica, o petróleo é uma questão a ser abordada para possibilitar a sobrevivência dos recifes amazônicos. Diante disso, uma medida para redução da emissão de CO_2 é o sequestro de carbono. Essa técnica consiste no CCS (Captura e Armazenamento de Carbono), reduzindo o CO_2 atmosférico, e pode ser feita através das formas oxi-combustão e pós-combustão.

A modalidade de oxi-combustão consiste em aprimorar a queima de combustíveis fósseis em refinarias, de modo que os produtos resultantes sejam predominantemente $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Para tal, o ar empregado como comburente é tratado, restando gás oxigênio puro. Ou seja, o emprego de O_2 puro como comburente torna os gases da emissão menos poluentes e mais puros. Então, o CO_2 é mais facilmente separado da produção e purificado, ocorrendo sua posterior retenção no local de coleta, para assim evitar a liberação na atmosfera.

Por outro lado, o método da captura de CO_2 pós-combustão ocorre quando o composto já está na atmosfera. Para isso, são usados os chamados *air contactors*, em inglês, máquinas que sugam o ar através de malhas, pelas quais circula um solvente capturador de CO_2 atmosférico. A empresa *Carbon Engineering* desenvolveu a tecnologia mais moderna deste ramo, capaz de reduzir os custos por tonelada de CO_2 em até 90%. É empregado um solvente de hidróxido de potássio (KOH). Este reage com o CO_2 na atmosfera e gera água e carbonato de potássio (K_2CO_3). O K_2CO_3 reage com uma solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), gerando carbonato de cálcio (CaCO_3) e novamente KOH. O CaCO_3 é separado, a 900°C , em óxido de cálcio (CaO) e o CO_2 puro almejado. Por fim, é adicionada água ao CaO , a 300°C , gerando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e repetindo o ciclo.

Figura 3: processo de captura do CO₂ atmosférico



Enfim, tendo em vista esses métodos de captura do CO₂, também é necessário seu armazenamento, a fim de impedir seu retorno a atmosfera. Para tal, o gás carbônico é liquefeito e transportado em tubulações até reservatórios subterrâneos

naturais ou poços de combustível fóssil esgotados, locais nos quais o carbono já estaria presente naturalmente.

Alternativamente, o CO₂ líquido com pureza mínima de 95% pode ser, também, ser vendido. Entre os possíveis usos inovadores, há a produção de combustíveis, plásticos e até mesmo cascalho sintético.

Em conclusão, os oceanos constituem complexos sistemas físico químico-biológicos. Um de seus aspectos é o sistema carbonato, que regula o pH e a formação de recifes marinhos. Dentre eles, um excepcional ecossistema recifal consiste na Amazônia Azul e é caracterizado por corais quimiossintéticos. Não obstante, a atividade petrolífera e alterações ecológicas como a acidificação dos mares, um desequilíbrio do sistema carbonato, põem em risco a sobrevivência de corais tão únicos. Diante disso, técnicas para a redução do CO₂ atmosférico, como a CCS, devem ser empregadas. Mas, mesmo se fosse usada em larga escala, tal método por si só não é suficiente para impedir o excesso de CO₂ no ar. Então, caso a preservação da biodiversidade marinha seja uma prioridade, com sua delicada complexidade químico-biológica, é necessário repensar nossas ações e nosso consumo em uma escala global.

Referências Bibliográficas:

- [1] Figura 1- <https://www.researchgate.net/profile/Rex-Gaskins/publication/233888742/figure/fig2/AS:202820851638273@1425367667716/Dissimilatory-sulfate-reduction-pathway-Microbial-sulfate-reduction-relies-on-sequential.png> acesso em 20/03/2021
- [2] Figura 2- <https://aem.asm.org/content/aem/71/2/1066/F4.medium.gif> acesso em 24/03/2021
- [3] Figura 3- <https://pubs.rsc.org/image/article/2018/SE/c8se00061a/c8se00061a-f4.gif> acesso em 27/03/2021
- [4] Artigo- <https://advances.sciencemag.org/content/2/4/e1501252.full> acesso em 14/03/2021
- [5] Artigo- <https://www.researchgate.net/publication/318837185> O ambiente marinho acesso em 14/03/2021
- [6] Livro- <https://coralvivo.org.br/arquivos/documentos/Livro-Zilberberg-et-al-2016-Conhecendo-os-Recifes-Brasileiros-Rede-de-Pesquisas-Coral-Vivo.pdf> acesso em 19/03/2021
- [7] Site- <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc10/exper2.pdf> acesso em 19/03/2021
- [8] Artigo- http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext_pr&pid=S1679-87592016010500001 acesso em 19/03/2021
- [10] Artigo- <https://www.nature.com/articles/s41564-020-0776-z> acesso em 24/03/2021
- [11] Site- <https://metacyc.org/META/NEW-IMAGE?type=PATHWAY&object=DISSULFRED-PWY> acesso em 24/03/2021
- [12] Artigo- https://teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21134/tde-01042015-144808/publico/Tese_Betina_Alves_Corrigida.pdf acesso em 27/03/2021
- [13] Artigo- https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-4042200000600010&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt acesso em 27/03/2021
- [14] Artigo- [https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351\(18\)30225-3](https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351(18)30225-3) acesso em 28/03/2021
- [15] Site- <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/desenvolvemos-tecnologia-inedita-que-reduz-emissao-de-gases-que-provocam-o-efeito-estufa.htm> acesso em 28/03/2021
- [16] Vídeo- https://www.youtube.com/watch?v=XY_lzonfE3I acesso em 28/03/2021
- [17] Vídeo- <https://www.youtube.com/watch?v=s6TZdstpmGo> acesso em 28/03/2021