

## OCEANOGRAFIA QUÍMICA

MARIA FILOMENA CAMÕES\*

*Porque é que o mar é salgado e amargo?  
Será porque é a mistura de muitos sumos?  
É que a salinidade e a acidez apareceram ao mesmo tempo."*

Aristóteles (384-322 AC)

A Secção da Água do Museu de Miami (*Miami* = *água doce*, em língua indígena) abriu restaurada, em Agosto de 1981, mostrando em grande destaque, na entrada, uma fotografia do Rei de Portugal, D. Luiz I (1838-1889), na viagem inaugural do *HMS Challenger* (*Her Majesty Ship Challenger*), a 8 de Janeiro de 1873, na sua passagem por Lisboa, posando com a tripulação do navio (Figura 1).



**Figura 1** – Fotografia do Rei de Portugal, D. Luiz I, posando com a tripulação do navio *HMS Challenger*

*Her Majesty* era a Rainha Vitória (1819-1901), do Reino-Unido, e o *Challenger* foi o primeiro navio oceanográfico, construído a partir de uma corveta da Marinha Britânica adaptada para o efeito (Figura 2); 15 dos seus 17 canhões foram retirados para criar espaço para laboratórios, um de química e outro de história natural e zoologia, armazenagem de equipamentos e acondicionamento de amostras.

A missão do *Challenger* surgiu na sequência de uma recomendação efectuada em 1871 pela *Royal Society of London* ao governo britânico. O *Challenger* largou Portsmouth a 21 de Dezembro de 1872. Começou com 269 pessoas a bordo: 23 oficiais, um desenhador e uma equipa de cientistas de várias nacionalidades, o químico

James Buchanan, e os naturalistas Henry Nottidge Moseley, John Murray e Rudolph von Willemoes-Suhm, coordenados pelo zoólogo, Professor Wyville Thomson e uma tripulação de 240 marinheiros, comandados por G.S. Nares. Ao contrário do que desejavam, o navio não conseguiu navegar a velocidade suficiente para que o primeiro dos quatro Natais que decorreram durante a viagem fosse passado em Lisboa; foi passado no Cabo de Finisterra. As primeiras semanas foram dedicadas a testar os equipamentos e a adquirir prática das diferentes operações oceanográficas. Foi durante este período preparatório que o *Challenger* aportou a Lisboa, entre 3 e 12 de Janeiro de 1873 (Figura 3).

O comandante G.S. Nares e o chefe de missão Charles Wyville Thomson foram convidados para jantar, no dia 7, com os reis de Portugal, D. Luiz I e Dona Maria Pia, pais de D. Carlos (1863-1908). No dia seguinte, o rei visitou o navio com pompa e circunstância, tendo-se possivelmente feito acompanhar do filho, na altura com 9 anos, o que lhe despertou um entusiasmo, que veio a ser definitivo, para os assuntos do mar.



**Figura 2** – Navio *HMS Challenger*



**Figura 3** – Navio *HMS Challenger* em Lisboa

A expedição do *Challenger* dirigiu-se às Ilhas da Madeira e Porto Santo, aportou a Tenerife, rumou aos Açores e depois em direcção ao Atlântico-Sul, dobrou o Cabo da Boa Esperança e a ponta-sul do continente africano, atravessou o Círculo Antártico em direcção à Austrália e Nova Zelândia.

Rumou para norte até às ilhas do Havai e de novo para sul, dobrando o Cabo de Hornos no extremo da América do Sul, onde os oceanos Pacífico e Atlântico se juntam. Depois de uma série de explorações no Oceano Atlântico, nomeadamente no Brasil, regressou a Inglaterra em Maio de 1876, com 144 pessoas a bordo (Figura 4).

Percorreu 127000 km (68890 milhas); efectuou 492 estudos de profundidade, 362 estações de análise de água e de sedimentos, 133 dragagens e descobriu 4700 novas espécies de animais e plantas (Figura 5).

Foi estudada uma grande variedade de aspectos marinhos, incluindo temperaturas oceânicas, correntes, a vida marinha e a geologia do fundo do mar. As informações recolhidas deram origem à publicação de 50 volumes totalizando 29000 páginas e 3000 ilustrações, o que permitiu um grande avanço do conhecimento sobre o oceano.

\* CCMM-DQB  
E-mail: fcamoes@fc.ul.pt



Figura 4 – Percurso efectuado na expedição do Navio HMS Challenger



Figura 5 – Amostra recolhida na expedição do Navio HMS Challenger

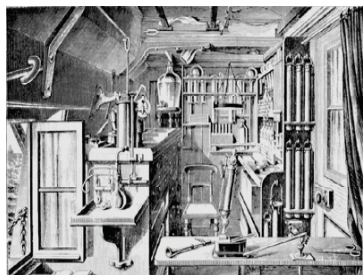


Figura 6 – Laboratório de química do Navio HMS Challenger

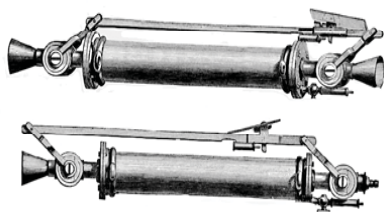


Figura 7 – Garrafa de Buchanan – Amostrador de água, enviado aberto (em cima), e fechado depois da recolha (em baixo)

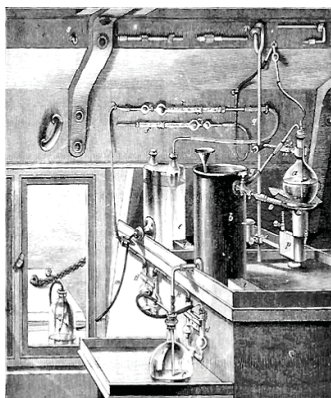


Figura 8 – Montagem experimental para a análise de ácido carbónico

Entre as descobertas destaca-se a das zonas mais profundas da Terra, a fossa das Marianas, a oeste do Pacífico (8200 m). Hoje, sabe-se que o lugar mais fundo não é esse, mas está muito perto; por isso, e como homenagem, foi-lhe dado o nome de *Challenger* e tem a profundidade de 11524 m.

Tratou-se, segundo reporta John Murray em 1895 de “o maior avanço no conhecimento sobre o nosso planeta desde as descobertas dos séculos XV e XVI”. Foi de tal forma marcante, que *Challenger* foi também, em 1986, nome de nave espacial americana.

O laboratório de química (Figura 6) continha equipamento sofisticado para a altura (Figura 7), o que permitiu uma avaliação da química dos oceanos, a nível mundial.

Buchanan mediu a composição da água do mar a diferentes profundidades para identificar padrões de circulação.

Entre os parâmetros químicos medidos, constam a salinidade e o ácido carbónico. A análise de gases dissolvidos na água, que tinham que ser analisados imediatamente após a recolha das amostras de água, começou no *Challenger*, com um engenhoso dispositivo (Figura 8); os gases libertados por aquecimento, caso “ácido carbónico” (dióxido de carbono) eram recolhidos e analisados por titulação. Durante a expedição, James Buchanan demonstrou que um depósito pastoso branco que se formava em álcool era um precipitado de sulfato de cálcio.

Considera-se, geralmente, que a oceanografia moderna nasceu com a viagem de circum-navegação do *HMS Challenger*, tendo dado lugar aos ramos científicos das Oceanografias Biológica, Física, Geológica e Química.

**Oceanografia Química** - Estudo das características químicas da água e dos processos químicos que nela ocorrem como resultado da interação entre a água, os organismos, a atmosfera e o fundo.

O químico francês **Antoine Lavoisier** foi um dos primeiros cientistas a publicar, em 1772, análises da água

do mar, incluídas num trabalho sobre águas minerais.

Nesta altura existia grande interesse no reconhecimento das zonas costeiras, de modo a facilitar a navegação e demarcar o domínio dos territórios. Todavia, havia pouco interesse nas características específicas da água do mar e, embora se tenham realizado numerosas expedições oceanográficas entre 1850 e 1870, os estudos sobre a composição das águas marinhas eram raros. Em Copenhaga, Johan Forchhammer, professor de Geologia, analisou durante 20 anos amostras de água do mar trazidas por marinheiros de todo o mundo, tendo constatado (1865) que a concentração total de sais podia variar, mas que a proporção se mantinha. Estabeleceu o valor de 35‰ (g sais/kg água mar) como o valor de referência para a salinidade da água-padrão de Copenhaga. A abundância e diversidade de informação começou a instalar a controvérsia e em 1853 decorreu em Bruxelas a 1ª Conferência Marítima, visando sobretudo a uniformização dos métodos de observação.

Grande entusiasta da Oceanografia, sendo mesmo apelidado de Pai da Oceanografia Moderna, foi o Príncipe Alberto I do Mónaco (1858-1925), que usou o seu iate *Hirondelle I*, de 200 toneladas, em cruzeiros oceanográficos iniciados a partir de 1884. Motivado pelo sucesso da expedição do *Challenger* e já após ter sucedido a seu Pai, em 1889, mandou construir o navio Princesa Alice I, de 600 toneladas (nome da sua 2ª esposa, Alice Heine de Nova Orleans - a 1ª princesa americana do Mónaco, com quem casou em 1889 e de quem se divorciou em 1902), a que se seguiu o Princesa Alice II, de maior porte, 1400 toneladas. Em 1911 construiu ainda um quarto iate, o *Hirondelle II*, de 1650 toneladas. Em 1896 descobriu o Banco da Princesa Alice a sul dos Açores e foi o primeiro cientista a interessar-se pelas tartarugas dos Açores. Em 1906 criou o Instituto de Investigação Oceanográfica do Mónaco e, em 29 de Março de 1910, inaugurou o Museu Oceanográfico do Mónaco. De sua iniciativa, é também o Instituto Oceanográfico de Paris, conhecido pelas investigações de Jacques Cousteau.



Este foi também o período das grandes obras de ficção de Júlio Verne (1826-1905), entre as quais as “20000 Léguas Submarinas”, escritas em 1870. Há referências a que terá sido escrita numa casa do Dafundo, com vista para o Tejo. A mesa da sala onde escrevia tê-lo-á inspirado para a figura do submarino *Nautilus*.

Numa das suas viagens pelo Mundo, a bordo do seu iate, em 1876, Júlio Verne, já rico e famoso, fez escala em Lisboa e foi recebido pela Família Real no Paço da Ajuda. D. Carlos ouviu deleitado as narrativas de Júlio Verne, cujas obras, que já tinha lido com entusiasmo, o marcaram ao ponto de dar o nome *Nautilus* à primeira embarcação à vela que recebeu como presente do pai, o rei D. Luís.

D. Carlos teve posteriormente quatro iates, Amélia I (35 m), Amélia II (45 m), Amélia III (55 m) e Amélia IV (70 m), que adaptou ao trabalho oceanográfico, estudo da pesca do atum ao largo do Algarve, determinação de correntes ao longo da costa portuguesa e estudos hidrográficos junto ao Cabo Espichel. Entre 1896 e 1907, D. Carlos organizou e participou ele próprio em vários cruzeiros oceanográficos, tendo registado que “no dia 1 de Setembro de 1896 tivemos o prazer de iniciar o primeiro cruzeiro oceanográfico nacional nos mares de Portugal”. Este monarca oceanógrafo revelou ser dotado de espírito científico apurado, preocupando-se com a caracterização do sistema ecológico nas suas diferentes vertentes física, biológica, geológica e química. A temperatura foi sistematicamente avaliada nas campanhas que realizou, tendo mesmo lançado flutuadores derivantes para obter dados sobre as correntes. Os sedimentos de fundo foram, também, contemplados nos seus estudos. O interesse do Rei D. Carlos pelo conhecimento dos oceanos está patente na obra que deixou: o Aquário Vasco da Gama no Dafundo-Lisboa, o Instituto Hidrográfico da Marinha e o Laboratório Marítimo da Guia (infra-estrutura da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa) – Figura 9.

Após a implantação da República, em 1910, o quarto iate *Amélia* foi nacionalizado e rebaptizado com o nome de



Figura 9 – Laboratório Marítimo da Guia

*Aviso 5 de Outubro*, tendo desenvolvido intenso trabalho de investigação ao serviço do País, o que deu origem à publicação das *Cartas Litológicas Submarinas*.

Em Fevereiro de 1996, Luís Saldaña, Professor de Biologia Marinha da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa organizou em Cascais, no Museu do Mar (fundado em 1879 pelo então Príncipe Carlos), um simpósio internacional comemorando o 1º centenário da Oceanografia em Portugal (Figura 10) e que, muito simbolicamente, já que os soberanos de Portugal e do Mónaco cultivaram forte amizade, contou com a presença do Príncipe Alberto III do Mónaco (1958-), filho de Rainier III (1923-2005).

As amostras trazidas pelo *Challenger* foram alvo de análises posteriores, tendo permitido importantes avanços científicos. A salinidade das diferentes águas do mar foi definida como sendo a massa (g) de depósito seco obtido por evaporação de 1 kg da água,  $S (\text{‰})$ . Mas a descoberta, por S. Arrhenius (1884), do fenómeno da dissociação electrolítica, com a presença de iões em solução aquosa, permitiu definir a composição iónica

da água do mar em termos dos iões maioritários,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Os iões maioritários presentes na água do mar mantêm concentrações relativas praticamente constantes, pelo que sabida a concentração de um deles pode saber-se a dos outros. Esta foi a base do método, dos dinamarqueses M. Knudsen e S. Sørensen, de determinação da salinidade a partir da determinação experimental da clorinidade,  $\text{Cl} (\text{‰})$ , massa de iões cloreto equivalente ao total de halogenetos presentes em água do mar, usando a característica reacção química de precipitação com nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ , com detecção do ponto de equivalência pela formação de um segundo precipitado corado de cromato de prata. Foi estabelecida (1902) a equação empírica  $S (\text{‰}) = 0.030 + 1.805 \text{Cl} (\text{‰})$ , que, por inobservância do princípio da proporcionalidade constante, foi revista (1962) e alvo de nova recomendação, pela UNESCO,  $S (\text{‰}) = 1.80655 \text{Cl} (\text{‰})$ . O método foi posteriormente melhorado pelo acompanhamento potenciométrico da curva de titulação. A medição de condutividade eléctrica das águas foi adoptada, 1978, como base do funcionamento de salinómetros, dando origem à chamada escala



Figura 10 – D. Carlos I e a Oceanografia em Portugal

prática de salinidade e às unidades práticas de salinidade, PSU, que, por serem relativas a padrões de calibração, são adimensionais. Em 1910, S. Sørensen definiu pH, como medida da acidez livre,  $[H^+] = 10^{-pH}$  e, após intensa investigação em soluções tampão, desenvolveu e propôs o método electrométrico para a sua determinação.

Sendo impressionante o conhecimento adquirido nessa época, são não menos importantes os desenvolvimentos técnicos e científicos do século que se lhe tem seguido. Vive-se actualmente um período rico de investigação científica em Química Marinha do qual nos apraz fazer parte, <http://www.dqb.fc.ul.pt/pessoal/mfcamoes.php> (Figura 11).



**Figura 11** – Projecto sobre investigação científica em Química Marinha em curso na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa



## DIAGNÓSTICO DA TUBERCULOSE ATRAVÉS DE AÇÚCAR FLUORESCENTE

Pela primeira vez, a tuberculose pode ser detectada e visualizada no organismo humano por utilização de uma molécula baseada num açúcar. Investigadores de instituições americanas e britânicas criaram uma sonda suficientemente selectiva para detectar a tuberculose in vivo. O objectivo do trabalho desenvolvido não era inicialmente este, mas sim estudar a biologia básica da doença e as enzimas envolvidas. À superfície do bacilo da tuberculose existem três enzimas (Ag85A, Ag85B e Ag85C) essenciais à sobrevivência do microorganismo e por

isso mesmo como um possível alvo para actuação de fármacos. A função destas enzimas é a incorporação do açúcar trealose na parede celular do bacilo. Os investigadores desenvolveram um conjunto de moléculas semelhantes à trealose com o intuito de inibir as enzimas Ag85, mas estes açúcares modificados não causaram inibição, sendo mesmo processados por acção das enzimas. Uma das moléculas obtidas, contendo fluoresceína, foi efectivamente incorporada na parede celular dos bacilos, tornando-os fluorescentes. Apesar da

treiose ser uma molécula relativamente comum, ela não é encontrada nas células dos mamíferos. Por outro lado, não sendo um açúcar redutor, é pouco provável a existência de reacções cruzadas e formação de produtos adicionais por glicação não-específica, tornando a sonda específica para o bacilo da tuberculose in vivo. Neste momento, a sonda está a ser testada em material biológico proveniente de pacientes infectados.

(adaptado de <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/March/06031102.asp>)

## MICELAS AO ATAQUE

Investigadores do Instituto de Bioengenharia e Nanotecnologia de Singapura e da IBM, Califórnia, EUA, disponibilizaram recentemente polímeros catiónicos formadores de micelas com capacidade bactericida. A novidade desta proposta é a biodegradabilidade dos polímeros e a sua capacidade de auto-formação de micelas, originando uma solução baseada na nanotecnologia para o problema emergente da resistência aos antibióticos. Os antibióticos convencionais inviabilizam as bactérias ao penetrarem no seu interior através da parede celular e ao afectarem as funções vitais intracelulares. A resistência a este tipo

de antibióticos tem aumentado porque as bactérias sobreviventes proliferam e passam esta capacidade de resistência às gerações seguintes através de material genético. Actualmente existem alguns peptídeos catiónicos com efeito bactericida unicamente por desestabilização da parede celular, diminuindo assim o aparecimento e propagação de resistências. No entanto, estes peptídeos são frequentemente tóxicos para o hospedeiro, com uma estabilidade limitada no organismo. Neste contexto, os polímeros são geralmente menos tóxicos e mais estáveis, mas apresentam a desvantagem de não serem degradá-

veis, sendo provável a sua acumulação no organismo ou no ambiente. O novo polímero é baseado em policarbonato, material biocompatível, e forma micelas espontaneamente em solventes aquosos. Estes nano-agregados interagem com a parede celular, tendo já sido demonstrado que são tão eficientes quanto os antibióticos convencionais em modelos animais, suscitando menor resistência. É esperada a sua incorporação em produtos consumidos no dia-a-dia, tais como colutórios ou formulações para o tratamento de feridas.

(adaptado de <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/April/04041102.asp>)

**Marcela Segundo** (msegundo@ff.up.pt)

Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto