

Revisão sobre a formação de espumas em ambiente costeiro.

Eduardo Boulhosa Portela ¹ & Ronan Rebouças Caires de Brito ²

1. Estagiário do Liga -Laboratório Integrado de Georreferenciamento Ambiental-, Departamento de Botânica, Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia.

2. Professor Adjunto IV da Universidade Federal da Bahia, responsável pelo LIGA - Laboratório Integrado de Georreferenciamento Ambiental-, Departamento de Botânica, Instituto de Biologia. Rua Barão de Geremoabo, 147, Ondina, 40170-290 -Salvador, BA - Brasil. Telefone: (71) 3283-6590, Ramal: 6527, Fax: (71) 3283-6511.

E-mails: eduardobbpp@hotmail.com; ronanius@gmail.com

Palavras-chave: Microcamada Superficial, Espuma, Surfactantes, Carbono Orgânico Dissolvido e Carbono Orgânico Particulado

INTRODUÇÃO

Os jornais da Bahia publicaram relatos de moradores, de Arembepe e de Vilas do Atlântico, que vêem insurgir nas praias espumas de coloração amarelada (JORNAL LABORATÓRIO DO CURSO DE COMUNICAÇÃO-FSBA, 2003). Apontada por moradores como poluição industrial, a indústria Lyondell, que processa dióxido de titânio, publicou em informativo uma resposta à sociedade sobre a provável origem das espumas observadas, sugerindo causas naturais para sua ocorrência (CAMINHOS DO DIÁLOGO, 2006). Todavia, por espumas em zonas costeiras serem frequentes e representarem ameaça à saúde humana (FURUKAWA ET AL., 2010), campanhas de coleta do material pelos órgãos ambientais devem ser feitas a fim de que se caracterizem essas espumas. No momento, esta revisão sobre a formação de espumas em águas costeiras objetiva servir como informações de base para compreender as possíveis causas e os componentes precípuos da formação de espumas em zonas costeiras, auxiliando os órgãos ambientais na tomada de decisões.

METODOLOGIA

Busca no banco “online” de periódicos da Capes e buscador Google, utilizando palavras-chave tais como “foam”, “scum” “organic carbon”, “microlayer” e “coastal

zone” sem período de tempo determinado, e buscas “online” em jornais por reportagens sobre o tema.

DISCUSSÃO

Espumas líquidas são dispersões coloidais formadas por bolhas de gás com água ou óleo (SCHRAMM & KUTAY, 2000). As bolhas das espumas compõem-se de uma fase líquida contínua interconectada pelos chamados canais de “Plateau”, contendo em seu interior a fase dispersada ou gasosa (Figura 1).

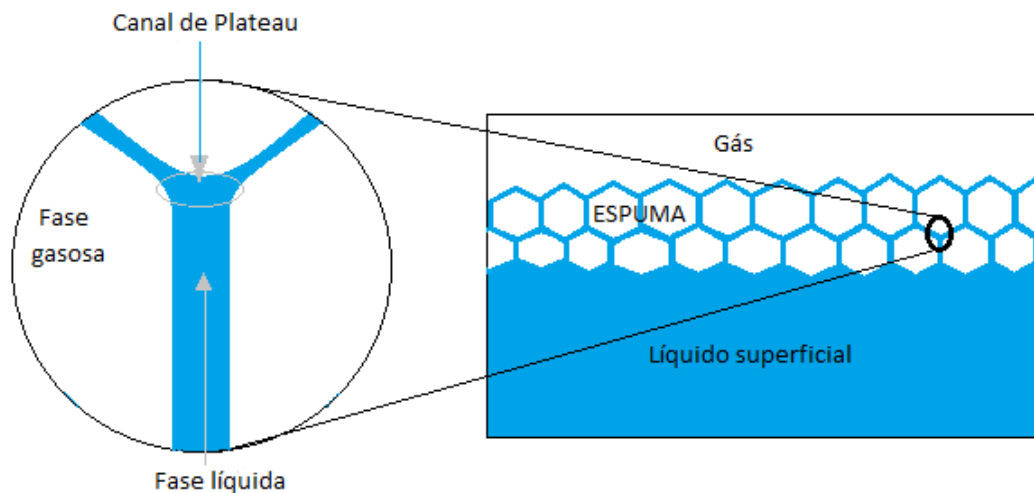


Figura 1: esquema geral de espumas interfaciais, a partir de Schramm & Wassmuth (1994).

Os canais de “Plateau” têm importância crucial na drenagem da fase líquida e reúnem partículas inorgânicas, gotas de óleo e microorganismos (SCHRAMM & WASSMUTH, 1994). Além de aumentarem a elasticidade e viscosidade da microcamada superficial, surfactantes artificiais, tais como detergentes e sabões, têm a propriedade de enfraquecer a tensão superficial da água e, por conseguinte, permitem fácil injeção de ar e o desenvolvimento de espumas (LUCASSEN-REYNDERS ET AL., 2001). Apesar de detergentes não terem originado a espuma no rio Rhine na Suíça, Wegner & Hamburger (2002) encontraram em amostras de espumas persistentes e águas superficiais altas concentrações de detergentes aniônicos alquila benzeno sulfonado linear e dodecil sulfato de sódio (DSS). Aniônico DSS exibe excelente formação de espuma quando em concentrações elevadas ou ainda quando associado a compostos poliméricos (FOLMER & KRONBERG, 2000). O trabalho realizado por Ruzicka et al. (2009), na Áustria, destaca curtumes como principais causadores de

espumas no rio. A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2005) mostra que efluentes de curtumes são ricos em sólidos em suspensão, proteínas, aminoácidos, lipídios, polifenóis e surfactantes artificiais. Contrastando com as concentrações da ordem de miligrama por litro dos surfactantes naturais ou carbono orgânico (CO), as concentrações de surfactantes artificiais são da grandeza de micrograma por litro, em rios, estuários e mares (GONZÁLEZ-MAZO & GÓMEZ-PARRA, 2003). Como as concentrações de surfactantes artificiais na microcamada superficial chegam a ser uma ordem de magnitude maior do que na subsuperfície (JONKERS ET AL., 2005) e estas concentrações são condicionadas por sua biodegradabilidade por bactérias, faz sentido investigarmos biologicamente a microcamada superficial e as espumas. Hunter (1997) define a microcamada superficial, a partir da qual as espumas são formadas, como uma camada microscópica da superfície oceânica que está em contato com a atmosfera e que pode ter propriedades física, química e biológica distintas daquelas das águas subsuperficiais. Por seu turno, as espumas representam importante habitat para muitos ovos e espécies larvais de peixes, crustáceos, poliquetas e moluscos (HEMPEL & WEIKERT, 1972; SHANKS ET AL., 2003), além de serem produto dos gametas, embriões e ovos dos próprios organismos – como demonstrado pela melhora da retenção larval e da fertilização dos tunicados *Pyura praeputialis* na costa do Chile (CASTILLA ET AL., 2007). As espumas permitem, ainda, que as larvas e organismos dispersem-se sem serem predados por organismos pelágicos (ARMONIES, 1989). Na coluna d'água, resultante da ação das ondas, ventos, fotossíntese e decomposição de organismos, as bolhas de gás adsorvem especialmente proteínas e ácidos graxos, que são transportados para a microcamada superficial, enriquecendo-a com carbono orgânico-CO (ZAITSEV, 2001). O CO é a principal forma de material orgânico sobre a Terra, e em ecossistemas aquáticos é dividido em carbono orgânico particulado-COP e carbono orgânico dissolvido-COD (WETZEL, 1984), sendo, em superfícies marinhas, constituído por substâncias húmicas-SH (60-80%) – ácidos fúlvicos-AF e ácidos húmicos-AH –, e 10% são compostos por aminoácidos, carboidratos e ácidos graxos (RASHID, 1975). Nas zonas costeiras e estuarinas, o COP compõe-se de matéria orgânica de vegetais superiores terrestres e matéria não caracterizada - SH incluídas (BODINEAU ET AL., 1998). Outra classe de CO amplamente distribuído na natureza são as saponinas, encontradas primariamente no reino vegetal, e referidas como triterpenóides e esteróides glicosídicos (VINCKEN ET AL., 2007). Igualmente, os lipídios glicoglicerolipídios são achados

predominantemente no reino vegetal associados com cloroplastos (PARRISH, 1999). Wegner et al. (2000) encontraram triterpenóides e glicoglicerolipídios da planta aquática *Ranunculus fluitans* em espumas persistentes no rio Rhine, Suíça, e perceberam que as amostras que continham maiores concentrações de glicoglicerolipídios produziram espumas mais estáveis do que as amostras de triterpenos. Em trabalho posterior, no rio Rhine, Wegner & Hamburger (2002) amostraram mensalmente durante dois anos água superficial e espumas persistentes e concluíram que os triterpenos e glicoglicerolipídios foram as principais substâncias formadoras e estabilizadoras das espumas. As concentrações de COD e de COP na microcamada superficial dos oceanos e das espumas são superiores às das águas subsuperficiais, existindo uma tendência de enriquecimento do COP maior do que do COD na microcamada e nas espumas (LION & LECKIE, 1981). Diatomáceas, dinoflagelados, algas verdes, cianobactérias e bactérias também são encontradas nas espumas, especialmente em florações de algas (SPILMONT ET AL., 2009). Correlação positiva tem sido verificada entre viscosidade da água, tamanho e abundância das colônias de *Phaeocystis*, e espumas costeiras têm sido relacionadas com acentuadas concentrações de células da alga colonial *Phaeocystis* em florações (LANCELOT, 1995). Nestes fenômenos, larga quantidade da matriz extracelular de mucopolissacarídeos é excretada pelas colônias em formação. No final da floração de *Phaeocystis*, fase estacionária e células senescentes, as altas taxas C/P e C/N de laminarinas –material de reserva- e de mucopolissacarídeos levam a uma limitação nutricional das bactérias, e os polissacarídeos acumulam-se em géis insolúveis, tornando-se inacessíveis à degradação microbiana (ALDERKAMP ET AL., 2007a). Conseqüentemente, com ação de fortes ventos e correntes, as espumas formam-se na superfície marítima (Figura 2).

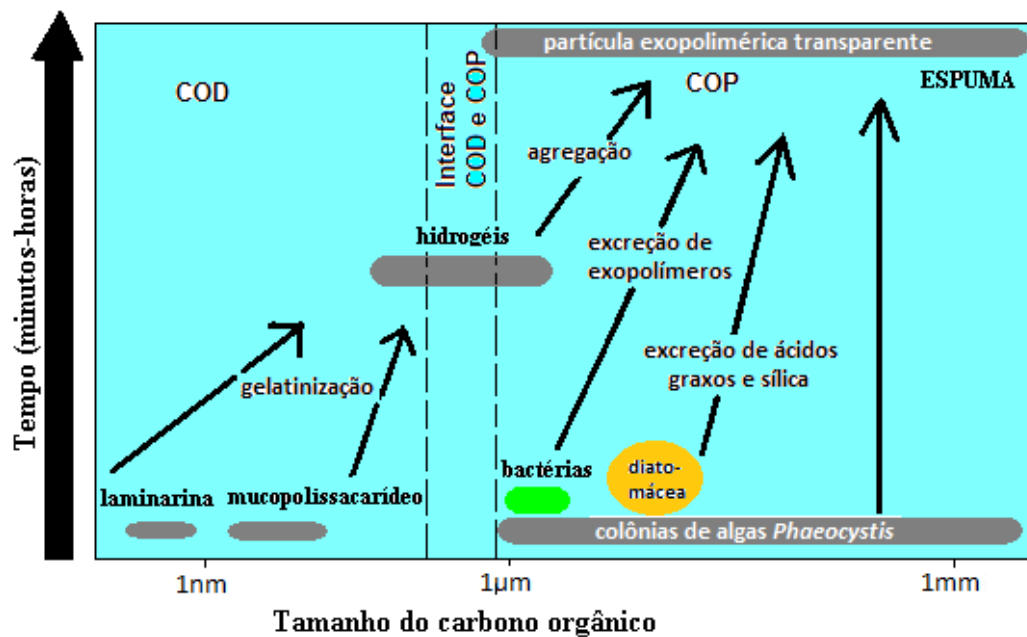


Figura 2: representação da formação de géis e espumas de distintos conjuntos do carbono orgânico de *Phaeocystis* e componentes biológicos e inorgânico das espumas, adaptado de Aderkamp et al. (2007b) e Spilmont et al. (2009).

No verão, quando há dominância de diatomáceas e em situação de estresse nutricional, maior concentração total de lipídios foi encontrada na coluna d'água estuarina na costa noroeste da Espanha (RÍOS ET AL., 1998). No mesmo estudo, os autores relatam a composição bioquímica de diatomáceas similar à do COP. Baier et al. (1974) aditam informação quando mostram o material particulado rico em sílica – incluindo fragmentos de diatomáceas – contribuir para estabilidade das espumas. Ip et al. (1999) apontam que elevadas concentrações de partículas de sílica de pequeno diâmetro aumentam a viscosidade do filme, diminuem o fluxo de líquido e retardam a drenagem pelos canais de “Plateau”. Hamm & Rousseau (2003) analisando amostras de espumas de uma floração de *Phaeocystis globosa*, no Mar do Norte, por meio de biomarcadores lipídicos, descobriram que diatomáceas e zooplâncton são os principais contribuintes de ácidos graxos e alcoóis graxos para a espuma. A importância da pequena quantidade de compostos lipídicos como ácidos graxos, alcoóis ácidos ou triglicérides reside na forte resposta à dilatação ou compressão em microcamadas superficiais compostas, principalmente, de proteínas e de carboidratos (POGORZELSKI ET AL., 2006). O fundamental contribuinte do CO nos ecossistemas marinhos são algas diatomáceas fitoplanctônicas, que importam em 35% da produtividade primária em águas oceânicas oligotróficas e em 75% da produtividade em

zonas costeiras (ZHAI ET AL., 2009). Na zona costeira do norte da Bahia, que tem uma delgada plataforma continental e vazão limitada dos rios Joanes e Jacuípe, as diatomáceas devem envolver-se na formação e estabilização de espumas de cor marrom escura, em virtude de estarem bem adaptadas ao ambiente turbulento, à massa de Água Tropical oligotrófica e serem dominantes e abundantes o ano todo, vide, dentre outras, as espécies *Coscinodiscus centralis* e *C. excentricus* no norte da Baía de Todos os Santos (MAFALDA JR. ET AL., 2006; MOLINARI ET AL., 2007). Em regiões costeiras e oceanos, não raro com espumas associadas, “slicks” são perceptíveis como superfícies aquáticas lisas (DIGIACOMO ET AL., 2002). Segundo Romano (1996), “slicks” presentes na zona costeira sempre apresentam-se enriquecidos por CO. Na metade do século XX, Dietz & Lafond (1950) já observavam que formações de espumas estavam relacionadas à “slicks”: espumas tinham uma meia-vida maior em amostras de “slicks” em relação àquelas amostras fora dos seus limites. Consoante Carlson (1983), as concentrações de COP na microcamada superficial de “slicks” marinhos podem ser tão altas quanto 85% do CO. Nos ambientes costeiros, zonas convergentes de massas de água de cores, temperaturas e densidades diferentes concentram CO, zooplâncton, fitoplâncton e, no verão, têm espumas paralelas à costa e detritos ajuntados, segundo a interação de ventos ressurgentes e da topografia costeira (SHANKS & MACCULLOCH, 2003).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O COD, COP e suas frações húmicas -particularmente AF-, glicoglicerolipídeos e triterpenóides oriundos de algas e vegetais superiores estão envolvidos na formação de espumas em zonas costeiras; bem adaptadas a essas zonas, diatomáceas têm contribuição fundamental na formação e estabilidade das espumas em virtude de seus componentes lipídicos e de sílica;

As bactérias contribuem para a formação e degradação das espumas, segundo a concentração de nitrogênio e/ou fósforo;

O enriquecimento da zona costeira com nutrientes e surfactantes artificiais deve agravar florações de algas e formar espumas mais estáveis, nesta ordem;

“Slicks”, formados por COD e COP, são potenciais formadores de espumas, dependendo de ventos, correntes e topografia costeira;

Embora não tenham sido encontrados artigos publicados sobre espumas provenientes estritamente de poluição, ocorrências de espumas frequentes no tempo e no espaço devem ser investigadas para se evitar prejuízos à saúde humana e aos ecossistemas.

REFERÊNCIAS

ALDERKAMP, A. C., VAN RIJSSEL, M., BOLHUIS, H. Characterization of Marine Bacteria and the Activity of Their Enzyme Systems Involved in Degradation of the Algal Storage Glucan Laminarin. **FEMS Microb. Ecol**, 59: 108–117, 2007a.

ALDERKAMP, A.-C., BUMA, A. G. J. & VAN RIJSSEL, M. The Carbohydrates of *Phaeocystis* and Their Degradation in the Microbial Food Web. **Biogeochemistry**, 83: 99–118, 2007b

ARMONIES, W. Occurrence of Meiofauna in *Phaeocystis* Sea Foam. **Marine Ecology Progress Series**, 53: 305-309, 1989.

BAIER, R. E., GOUPIL, D. W., PERLMUTTER, S., KING, R. Dominant Chemical Composition of Sea-Surface Films, Natural Slicks, and Foams. **J. Rech. Atmos.**, 8: 571-600. 1974.

BODINEAU, L., THOUMELIN, G., BÉGHIN, V. ET AL. Tidal Time-scale Changes in the Composition of Particulate Organic Matter Within the Estuarine Turbidity Maximum Zone in the Macrotidal Seine Estuary, France: the Use of Fatty Acid and Sterol Biomarkers. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 47: 37–49, 1998.

CAMINHOS DO DIÁLOGO. 2006. Informativo da Lyondell – N° 2 – Página 16. Disponível em: <http://www.atualizeweb.com.br/imagem/Caminhos%20do%20Di%C3%A1logo%20Maio%202006%20menor.pdf>. Acessado em 01/12/2010.

CARLSON, D. J. Dissolved Organic Materials in Surface Microlayers: Temporal and Spatial Variability and Relation to Sea State. **Limnology and Oceanography**, 28: 415-431, 1983.

CASTILLA, J. C., MANRÍQUEZ, P. H., DELGADO, A. P., ET AL. Bio-Foam Enhances Larval Retention in a Free-Spawning Marine Tunicate. **Pnas**, 104: 18120–18122, 2007.

CETESB. Série P+L, Curtumes. Governo do Estado de São Paulo, São Paulo, **Secretaria do Meio Ambiente**. 76 p., 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf>.

DIETZ, R. S. & LAFOND, Natural Slicks on the Ocean. **Journal of Marine Research**, 69:76, 1950.

DIGIACOMO, P. M., HAMNER, W. M., HAMNER, P. P., ET AL. Phalaropes Feeding at a Coastal Front in Santa Monica Bay, Califórnia. **Journal of Marine Systems**, 37:199–212, 2002.

FOLMER, B. M. & KRONBERG, B. Effect of Surfactant-Polymer Association on the Stabilities of Foams and Thin Films: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone). **Langmuir**, 16: 5987-5992, 2000.

FURUKAWA, T., YOSHIDA, T., SUZUKI, Y. Biota of Fecal Bacteria Concentrated in Stable Foam Formed Along Water's Edge in Coastal Zones. **Bubble Science, Engineering and Technology**, 2: 25-30, 2010.

GONZÁLEZ-MAZO, E. & GÓMEZ-PARRA, A. Anionic Surfactants in Marine and Estuarine environments. In: KNEEPER, T. P. BARCELÓ, D. & de VOOG, **Analysis and Fate of Surfactants in the Aquatic Environment**. Amsterdam, Elsevier Science, p. 749-762, 2003.

HAMM, C. E. & ROUSSEAU, V. Composition, Assimilation and Degradation of *Phaeocystis globosa*-Derived Fatty Acids in the North Sea. **Journal of Sea Research**, 50: 271–283, 2003.

HEMPEL, G. & WEIKERT, H. The Neuston of the Subtropical and Boreal North-Eastern Atlantic Ocean. A Review. **Marine Biology**, 13:70-88, 1972.

HUNTER, K. A. Chemistry of the Sea-Surface Microlayer. In: LISS, P. S. & DUCE, R. A. **The Sea Surface and Global Change**. Cambridge, Cambridge University Press. 287-320. 1997.

IP, S. W., WANG, Y. & TOGURI, J. M. Aluminum Foams Stabilization by Solid Particles. **Canadian Metallurgical Quarterly**, 38: 81-92, 1999.

JONKERS, N. LAANE, R. W. P. M. & DE VOOGT, P. Sources and Fate of Nonylphenol Ethoxylates and Their Metabolites in the Dutch Coastal Zone of the North Sea. **Marine Chemistry**, in press, 2005.

JORNAL LABORATÓRIO DO CURSO DE COMUNICAÇÃO – JORNALISMO DA FSBA. 2003, dezembro. Página 4, Ano 1, Número 2, Salvador-Bahia. Disponível em: http://labweb.fsba.edu.br/Upload/PDF/PrimeiraLinha2_dez03.pdf. Acessado em [02/12/2010](http://labweb.fsba.edu.br/Upload/PDF/PrimeiraLinha2_dez03.pdf).

LANCELOT, C. The Mucilage Phenomenon in the Continental Coastal Waters of the North Sea. **The Science of the Total Environment**, 165:83-102, 1995.

LION, L. W. & LECKIE, J. O. The Biogeochemistry of the Air-Sea Interface. **Journal. Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, 9:449-486, 1981.

LUCASSEN-REYNDERS, E. H. CAGNA, A., & LUCASSEN, J. Gibbs Elasticity, Surface Dilational Modulus and Diffusional Relaxation in Nonionic Surfactant Monolayers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 186: 63–72, 2001.

MAFALDA JR., P. O., SINQUE, C. & MUELBERT, J. H. Associação de Larvas de Peixe da Costa Norte da Bahia. **Atlântica**, 28(1): 5-11, 2006.

MOLINARI, A. L. M., MAFALDA, JR. P. O., OLIVEIRA, O. C., ET AL. Caracterização da Comunidade Fitoplanctônica da Baía de Todos os Santos, Bahia. In: **ANAIS DO VIII CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL**, Caxambu – MG, 2007.

PARRISH, C. C. Determination of Total Lipids, Lipid Class and Fatty Acids in Aquatic Samples. In: ARTS, M. T. & WAINMAN, B. **Lipids in Freshwater Ecosystems**. New York, Springer-Verlag, p. 4-20, 1999.

POGORZELSKI, S. J., KOGUT, A. D. & MAZUREK, A. Z. Surface Rheology Parameters of Source-Specific Surfactant Films as Indicators of Organic Matter Dynamics. **Hydrobiologia**, 554: 67–81, 2006.

RASHID, M. A. The Importance of Organic Compounds in Geological Oceanography. **Bedford Institute of Oceanography Ocean Science Reviews**, p. 43-51, 1975.

RÍOS, A. F., FRAGA, F., PÉREZ, F. F., ET AL. Chemical Composition of Phytoplankton and Particulate Organic Matter in the Ría de Vigo (NW Spain). **Sci. Mar.**, 62: 257-271, 1998.

ROMANO J-C. Sea-Surface Slick Occurrence in the Open Sea (Mediterranean, Red Sea, Indian Ocean) in Relation to Wind Speed. **Deep Sea Research I**, 43: 411-423, 1996.

RUZICKA, K., GABRIEL, O., BLETTERIE, U., ET AL. Cause and Effect Relationship Between Foam Formation and Treated Wastewater Effluents in a Transboundary River. **Physics and Chemistry of the Earth**, 34: 565–573, 2009.

SCHRAMM, L. L. & KUTAY, S. M. Emulsions and Foam in the Petroleum Industry. In: SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, Cambridge, Cambridge University Press, p. 79-120. 2000.

SCHRAMM, L. L. & WASSMUTH, F. Foams: Basic Principles. In: Schramm, L. L. **Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. N.W., Calgary, America Chemical Society, p. 3-45, 1994.

SHANKS, A. L, MCCULLOCH, A. & MILLER, J. Topographically Generated Fronts, Very Nearshore Oceanography and the Distribution of Larval Invertebrates and Holoplankters. **Journal of Plankton Research**, 25: 1251–1277, 2003.

SHANKS, A. L. & MCCULLOCH, A. Topographically Generated Fronts, Very Nearshore Oceanography, and the Distribution of Chlorophyll, Detritus, and Selected Diatom and Dinoflagellate Taxa. **Marine Biology**, 143: 969–980, 2003.

SPILMONT, N., DENIS, L., ARTIGAS, L. F., ET AL. Impact of the *Phaeocystis globosa* Spring Bloom on the Intertidal Benthic Compartment in the Eastern English Channel: A Synthesis. **Marine Pollution Bulletin**, 58:55–63, 2009.

VINCKEN, J.-P., HENG, L., DE GROOT, A. & GRUPPEN, H. Saponins, Classification and Occurrence in the Plant Kingdom. **Phytochemistry**, 68: 275–297, 2007.

ZAITSEV, Y. P. **An Introduction to the Black Sea Ecology**. 173 p. 2001.

ZHAI, B., LI, T., CHANG, F. & CAO, Q. Vast Laminated Diatom Mat Deposits from the West Low-Latitude Pacific Ocean in the Last Glacial Period. **Chinese Science Bulletin**, 2009.

WEGNER, C., HAMBURGER, M., KUNERT, O. & HASLINGER, E. Tensioactive Compounds from the Aquatic Plant *Ranunculus fluitans* L. (Ranunculaceae). **Helvetica Chimica Acta**, 83: 1454-1464, 2000.

WEGNER, C. & HAMBURGER, M. Occurrence of Stable Foam in the Upper Rhine River Caused by Plant-Derived Surfactants. **Environ. Sci. Technol.**, 36: 3250-3256, 2002.

WETZEL, R. G. Detrital Dissolved and Particulate Organic Carbon Functions in Aquatic Ecosystems. **Bulletin of Marine Science**, 35: 503-509, 1984.