

FLUXO DE CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO NO RIO PIRACICABA (SÃO PAULO): PARTIÇÃO E REAÇÕES DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA CARBONATO

Jefferson MORTATTI ¹, Jean Luc PROBST ², Helder de OLIVEIRA ¹,
João Paulo Rambelli BIBIAN ¹, Alexandre Martins FERNANDES ¹

(1) Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)/USP. Avenida Centenário, 303 – Bairro São Dimas. CEP 13400-970. Piracicaba, São Paulo, SP. Endereço eletrônico: jmortatt@cena.usp.br. (2) École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse (ENSAT). Avenue de l'Agrobiopole. BP 107. Auzeville Tolosane, 31326 – Castanet Tolosan Cedex. France. Endereço eletrônico: jean-luc.probst@ensat.fr.

Introdução
Área de Estudo
Protocolo de Amostragem
Protocolo Analítico
Partição do Carbono Inorgânico Dissolvido Fluvial
Cálculo do Transporte Fluvial
Resultados e Discussão
Conclusão
Agradecimentos
Referências Bibliográficas

RESUMO – O fluxo de carbono inorgânico dissolvido (CID) no Rio Piracicaba, no distrito de Artemis (Piracicaba, São Paulo) foi determinado a partir dos cálculos de seus principais componentes fluviais, de acordo com as reações de equilíbrio do sistema carbonato, utilizando somente como base os parâmetros pH, temperatura e alcalinidade total, além das respectivas vazões durante o período de amostragem. Os resultados obtidos mostraram que o CID fluvial, com um fluxo de 40.383 tC.a⁻¹, é principalmente controlado pelos processos biogênicos ligados ao consumo de CO₂ atmosférico/solo, incluindo a alteração de silicatos e dissolução de carbonatos, apresentando como espécies dominantes o HCO₃⁻, com 32.811 tC.a⁻¹ (81%) e CO₂ dissolvido com 7.557 tC.a⁻¹ (19%), enquanto o CO₃²⁻ representou menos de 0,1%. Do total de carbono transportado fluvialmente na bacia de drenagem do Rio Piracicaba, o CID, representado pelo HCO₃⁻, foi superior ao carbono orgânico dissolvido, o qual apresentou um fluxo de 22.064 tC.a⁻¹, fluxo esse principalmente associado aos aportes domésticos.

Palavras-chave: Rio Piracicaba, sistema de carbonatos, CID, CO₂ dissolvido.

ABSTRACT – *J. Mortatti, J.L. Probst, H. de Oliveira, J.P.R. Bibian, A.M. Fernandes – Flow of inorganic carbon dissolved on the Piracicaba River (São Paulo): partition and equilibria reactions of the carbonate system.* The flow of dissolved inorganic carbon (DIC) in the Piracicaba River (Artemis sampling station, state of São Paulo) was estimated by taking into account the main fluvial components. To this end, equations related to equilibria of carbonate system were applied, and the main involved parameters such as pH, temperature, total alkalinity and discharge during the sampling period were taken into account. The results emphasized that fluvial DIC flow (40,383 tC y⁻¹) was controlled mainly by the biogenic processes related to the consumption of atmospheric/soil CO₂, including silicate and carbonate weathering. HCO₃⁻ and dissolved CO₂ were the dominant DIC species, with a flow of 32,811 (81% of total flow) and 7,557 (19%) tC y⁻¹ respectively, whereas CO₃²⁻ flow was less than 0.1%. In terms of total carbon river flow, the inorganic species represented by HCO₃⁻ was higher than the dissolved organic carbon, DOC, which showed an average flow of 22,064 tC y⁻¹. This last figure was mainly associated to domestic effluent contributions.

Keywords: Piracicaba River, carbonate system, DIC, dissolved carbon.

INTRODUÇÃO

O carbono inorgânico dissolvido em águas fluviais (CID) apresenta, de acordo com a literatura, três fontes principais: CO₂ do solo, dissolução de carbonatos minerais e CO₂ atmosférico como resultado da troca na interface ar-água (Yang et al., 1996; Ludwig et al., 1996; Amiotte-Suchet et al., 1999).

O fluxo de CID fluvial exportado dos continentes para os oceanos foi estimado como sendo de 0,38 x 10¹⁵ gC.a⁻¹ (Meybeck, 1982; Kempe et al., 1991) e de acordo com Ludwig et al. (1996) representa cerca de 37% do carbono total, sendo 23% o carbono orgânico

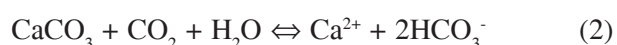
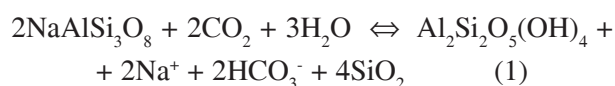
dissolvido (COD), enquanto que as formas particuladas apresentam o carbono orgânico particulado (COP) como sendo 21% e o carbono inorgânico particulado (CIP) com cerca de 19%.

O CO₂ do solo é originado pela oxidação da matéria orgânica intermediada pela ação de microrganismos, resultando numa pressão parcial de CO₂ (pCO₂) cerca de 100 vezes superior a pCO₂ atmosférica (350 ppm), o mesmo acontecendo no caso do CO₂ dissolvido fluvial, cuja concentração normalmente encontrada em rios é cerca de 10 a 15 vezes superior

ao valor esperado no equilíbrio com a atmosfera (Telmer & Veizer, 1999). Tais argumentações mostram que não somente ocorre o transporte fluvial do CO₂ dissolvido mas também a desgaseificação para a atmosfera ao longo do percurso. Essa evasão para a atmosfera pode ser determinada pela diferença entre as concentrações de pCO₂ da água do rio e a atmosfera ou do meio das reações de equilíbrio usando o coeficiente de troca gasosa ar-água.

A concentração de cada uma das espécies químicas de carbono inorgânico em solução depende do pH, pCO₂ e da temperatura da água. O CID fluvial apresenta como forma dominante o íon bicarbonato (HCO₃⁻) devido às águas da maioria dos rios do mundo apresentarem uma variação de pH entre 6,0 a 8,2. Na solução do solo, usualmente com alto pCO₂ e baixos valores de pH, o CID é principalmente composto de CO₂ dissolvido (Stumm & Morgan, 1981). Outra ocorrência também pode ser verificada, como o íon carbonato (CO₃²⁻), significante somente com pH elevado.

Os processos envolvidos na erosão química das rochas que compõem a bacia de drenagem controlam os transportes fluviais de CID, principalmente àqueles ligados a hidrólise de minerais silicatados, como por exemplo a albita, ou ainda à dissolução de minerais carbonatados, como a calcita, onde as reações envolvem o ácido carbônico oriundo do CO₂ do solo/atmosfera. Tais reações de alteração química podem ser exemplificadas como se segue:



O CO₂ do solo/atmosfera é transformado totalmente a íon bicarbonato durante os processos de alteração de silicatos e somente 50% nas alterações de carbonatos, contribuindo para o transporte de CID fluvial via superficial e subterrânea na bacia de drenagem (Garrels & Mackenzie, 1971; Wollast & Mackenzie, 1983; Meybeck, 1987 e Amiotte-Suchet & Probst, 1995).

Em ambientes antrópicos altamente impactados deve ser ainda considerada a possível produção de HCO₃⁻ nas águas fluviais devido ao lançamento de efluentes domésticos sem tratamento prévio no corpo d'água. As reações de oxidação da matéria orgânica, via microrganismos, nesses casos são intermediadas por íons SO₄²⁻, com conseqüente liberação direta de HCO₃⁻ em solução, de acordo com a reação descrita por Haida et al. (1996):



Outras formas de carbono em sistemas fluviais incluem o CIP, associado aos processos erosivos mecânicos de carbonatos, o COD e o COP, principalmente relacionados com os processos de lixiviação do solo e as interações da fase sortiva dos solos/sedimentos.

O objetivo do presente trabalho é a determinação do fluxo de CID no Rio Piracicaba e a identificação das principais formas dissolvidas de carbono que o compõem, por meio das reações de equilíbrio do sistema carbonato, a partir das medidas de temperatura, pH e alcalinidade total (AT) realizadas no rio durante o período de amostragem.

ÁREA DE ESTUDO

A bacia de drenagem do Rio Piracicaba está localizada na região subtropical, apresentando das nascentes até o reservatório de Barra Bonita, onde desemboca no Rio Tietê, um eixo de drenagem de 250 km, desenvolvendo no sentido leste-oeste, com largura média de 50 km (Feltran Filho, 1982). A área de drenagem, considerando a estação de amostragem no distrito de Artemis, em Piracicaba, São Paulo é de 10.987 km², sendo ocupadas regiões geomorfológicas do Planalto Atlântico e da Depressão Periférica (Figura 1).

Quatro sub-bacias principais formam a área de drenagem, e estas correspondem aos rios Jaguari, Piracicaba, Atibaia e Corumbataí, tendo como principais constituintes, em 50% da área total, os rios Jaguari e o Atibaia, que são os formadores do Rio Piracicaba (Pellegrino, 1995).

Devido à impermeabilidade dos terrenos cristalinos, as vazões são condicionadas predominantemente pelas contribuições pluviométricas, sendo a contribuição subterrânea menos significativa.

A região possui uma precipitação média de 1382 mm.a⁻¹, e segundo a classificação de Köppen, o clima é definido basicamente sob três aspectos: Cfb, sem estação seca, verões tépidos; Cfa, sem estação seca, verão quente e Cwa, inverno seco e verão quente.

Os domínios geológicos são formados por várias tipos litológicos, as quais enfocam o embasamento cristalino, representado por rochas graníticas e metamórficas; as rochas sedimentares mesozóicas e paleozóicas; as rochas efusivas e os corpos intrusivos básicos, bem como as coberturas sedimentares do Cenozóico. A exploração mineral desta região é significativa devido à construção civil e por motivo de

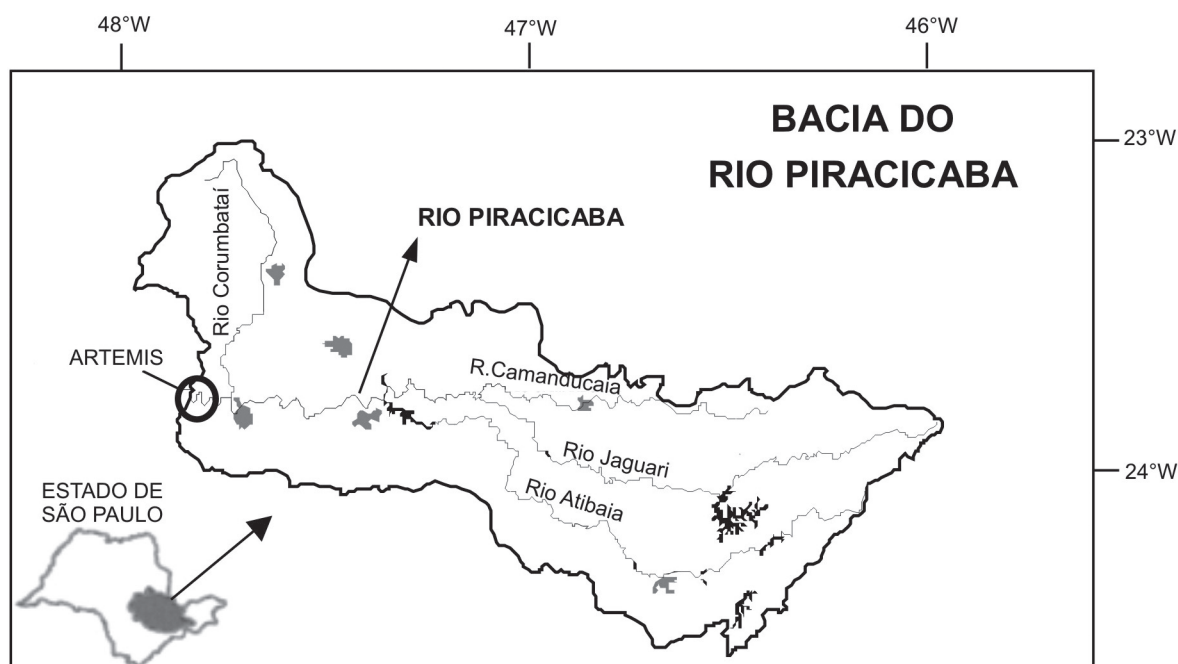


FIGURA 1. Localização geográfica da bacia de drenagem do Rio Piracicaba, e o ponto de amostragem em Artemis, São Paulo.

fins industriais (areia, pedreiras de granito, argila, diabásio, basalto e calcário dolomítico). A agricultura e a hortifruticultura (cana-de-açúcar, café, citrus e milho), tanto quanto as pastagens, as quais existem em 57% desta região, constituem-se nos usos predominantes do solo. As áreas urbanas possuem uma densa ocupação e um importante parque industrial cujas atividades centram-se basicamente na produção de papel e celulose, produtos alimentícios e têxteis. Estas também ocorrem no ramo sucro-alcooleiro, bem como em curtumes, metalúrgicas, químicas e refinaria de

petróleo (CETESB, 1994).

O Rio Piracicaba é um dos principais componentes do Rio Tietê, abrangendo 44 municípios. As águas da bacia do Piracicaba são usadas para abastecimento público de 40 municípios, sendo que 33 utilizam águas superficiais, 4 de mananciais subterrâneos e 3 de sistema misto. Destes municípios, apenas 13 possuem algum tipo de tratamento. Estas águas também são usadas para abastecimento industrial, recepção de efluentes de cerca de 194 indústrias e irrigação de plantações (CETESB, 1994).

PROTOCOLO DE AMOSTRAGEM

As coletas das águas fluviais foram realizadas no canal principal do Rio Piracicaba, no distrito de Artemis, conforme pode ser observado na Figura 1, de maio de 2001 a agosto de 2002, totalizando no período de 18 amostragens. O equipamento utilizado nas coletas foi um amostrador pontual de estágio simples, adaptado por Mortatti (1995) para rios de médio e grande porte, sendo as amostragens

realizadas no eixo da corrente fluvial a 1,5 m de profundidade. Os volumes amostrados foram de 2 L, compreendendo amostras brutas e preservadas com H_2SO_4 na razão de 1 mL do ácido concentrado por litro de amostra. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno e mantidas em refrigeração na temperatura de 4°C até a realização das análises químicas.

PROTOCOLO ANALÍTICO

As amostras das águas fluviais tiveram seus principais parâmetros físico-químicos como condutividade elétrica, pH e temperatura determinados imediatamente após as amostragens com a utilização

de medidores portáteis marca Digimed. Posteriormente ao processo de filtração manual a vácuo (filtros de fibra de vidro 0,6 μm), as amostras foram analisadas quimicamente em termos da alcalinidade total, de

acordo com a microtitulação de Gran (Edmond, 1970) e COD, determinado diretamente no analisador automático de nitrogênio e carbono (ANCA-SL, PDZ-Europa), após pré-concentração em evaporador rotativo a vácuo, na razão 100:1.

Os dados de vazão do Rio Piracicaba, para a estação de amostragem de Artemis, foram obtidos junto ao Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo e Serviço Municipal de Água e Esgoto de Piracicaba (SEMAE).

PARTIÇÃO DO CARBONO INORGÂNICO FLUVIAL DISSOLVIDO

De acordo com o procedimento descrito por Copain-Montégút & Raimbault (1994), a partir das medidas de temperatura da água, pH e alcalinidade total no canal principal do Rio Piracicaba, na estação de amostragem de Artemis, foi possível calcular as concentrações molares do CID fluvial (Equação 4) e de seus componentes principais: dióxido de carbono dissolvido ($\text{CO}_{2\text{aq}}$), bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$), conforme as equações 5, 6, 7 e 8.

$$\text{CID} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} \quad (4)$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = \text{Alc}[\text{H}^+] / (K_1 + 2K_1K_2 / [\text{H}^+]), \quad (5)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \cdot [\text{CO}_2]_{\text{aq}} / [\text{H}^+], \quad (6)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+], \quad (7)$$

$$p\text{CO}_2 = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} / K_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

onde K_1 , K_2 e K_{CO_2} representam as constantes de equilíbrio das principais reações do sistema carbonato (Drever, 1988 e Stumm & Morgan, 1996).

$$K_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} / [p\text{CO}_2], \quad (9)$$

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]_{\text{aq}}, \quad (10)$$

$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (11)$$

onde K_{CO_2} tem a concentração expressa em mol $\text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ e K_1 e K_2 em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

As constantes de equilíbrio K_1 , K_2 e K_{CO_2} foram calculadas em função da temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$), obtidas durante as amostragens, de acordo com os algoritmos desenvolvidos por Clark & Fritz (1997), representado pelas equações 12, 13 e 14:

$$pK_{\text{CO}_2} = -7 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,016 T + 1,11, \quad (12)$$

$$pK_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,012 T + 6,58, \quad (13)$$

$$pK_2 = 9 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,0137 T + 10,62 \quad (14)$$

CÁLCULO DO TRANSPORTE FLUVIAL

O cálculo do transporte fluvial do CID e de seus principais componentes no Rio Piracicaba foi realizado pelo método estocástico, de acordo com o descrito por Messaitfa (1997), o mesmo utilizado por Mortatti et al. (1997) e Probst (1992) em trabalhos correlatos. Tal método envolve a concentração média da espécie química normalizada pela vazão do dia da amostragem e a média das vazões diárias do período hidrológico de estudo (Equação 15):

$$F = [\sum (Q_i \cdot C_i) / \sum Q_i] \cdot Q \cdot 12 \cdot 0,031536 \quad (15)$$

onde F é o transporte fluvial da espécie química, expresso em toneladas de carbono por ano ($\text{tC} \cdot \text{a}^{-1}$); Q_i é a vazão medida no dia da amostragem ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); C_i a concentração medida para cada dia de amostragem ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e $\sum Q_i$ é a somatória das vazões dos dias de amostragem; Q é a vazão média diária para o período hidrológico de interesse ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); o fator 0,031536 corresponde à correção da massa e do tempo no cálculo do transporte fluvial em toneladas anuais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de base dos principais parâmetros físico-químicos obtidos para as excursões de amostragens no canal principal do Rio Piracicaba no período estudado, incluindo a AT, COD e COP da Tabela 1, foram utilizados para os cálculos das concentrações molares do CID fluvial e de seus

componentes principais $\text{CO}_{2\text{aq}}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} e $p\text{CO}_2$ nos modelos de equilíbrio de carbonatos.

Parte das análises foi realizada no próprio local de amostragem, sendo somente a alcalinidade total e o carbono orgânico dissolvido determinados em laboratório de acordo com o protocolo estabelecido.

As medidas das vazões fluviais (Q , em $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) foram obtidas a partir das medidas realizadas pelo SEMAE.

TABELA 1. Principais parâmetros físico-químicos determinados nas águas do Rio Piracicaba em Artemis (São Paulo) durante o período estudado, incluindo alcalinidade total (AT) e carbono orgânico dissolvido (COD) e particulado (COP).

Amostra	Q_T ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	pH	CE ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	AT ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COP ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
P ₁	112,7	7,4	204	21,7	749	6,2	2,6
P ₂	57,6	6,8	273	23,6	993	7,3	1,3
P ₃	60,2	7,1	289	22,3	892	6,9	1,0
P ₄	51,5	7,1	367	21,4	1261	7,8	1,7
P ₅	38,0	7,0	398	23,2	1343	8,5	1,0
P ₆	34,8	7,0	455	21,2	1311	9,5	0,5
P ₇	57,0	7,2	318	24,4	918	6,3	1,4
P ₈	112,0	7,2	283	28,1	974	7,1	3,9
P ₉	171,8	7,3	225	25,9	670	5,3	4,5
P ₁₀	477,0	6,9	111	26,7	434	5,0	6,2
P ₁₁	284,4	7,0	153	27,9	508	4,8	2,5
P ₁₂	142,1	7,1	155	28,5	598	5,2	3,8
P ₁₃	74,0	7,0	245	25,0	820	6,2	0,8
P ₁₄	53,1	7,1	302	22,1	1059	6,1	1,0
P ₁₅	48,7	7,1	325	19,1	1148	6,9	1,3
P ₁₆	51,1	7,2	326	23,5	1082	6,4	0,9
P ₁₇	83,8	6,8	253	24,8	770	6,9	1,8
P ₁₈	53,1	7,2	421	26,9	1451	8,4	1,0

A Figura 2 ilustra o comportamento do COD em função da vazão medida durante o período de amostragem, sendo evidenciado que o padrão de diluição observado segue o modelo bilogarítmico, clássico para grandes rios e rios de médio porte, representado pela regressão de potência, onde as maiores concentrações de COD se mostraram associadas as menores vazões, sendo o mesmo verificado para alcalinidade total e a condutividade elétrica.

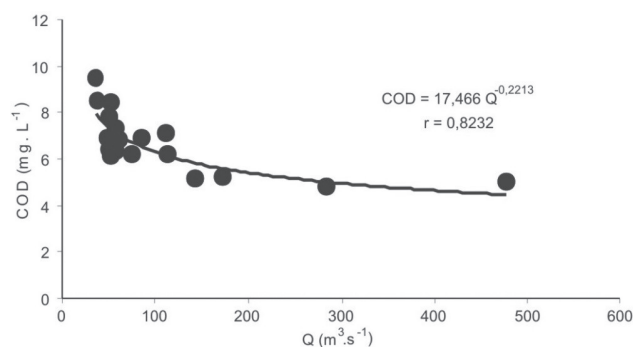


FIGURA 2. Distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD) em função da vazão (Q) do Rio Piracicaba em Artemis (São Paulo) durante o período estudado.

Concentrações consideradas elevadas (em torno de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) puderam ser observadas, caracterizando influência antrópica principalmente associada ao lançamento de esgotos domésticos sem tratamento prévio, embora os resultados de pH das águas fluviais se mostrassem dentro da neutralidade, variando de 6,8 até 7,4.

A Tabela 2 apresenta os resultados das concentrações molares do CID fluvial e de seus componentes principais, $\text{CO}_{2 \text{ aq}}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} e $p\text{CO}_2$, calculados de acordo com as reações de equilíbrio do sistema carbonato (equações 4, 5, 6, 7 e 8), a partir das medidas de temperatura da água, pH e alcalinidade total no canal principal do Rio Piracicaba, na estação de amostragem de Artemis durante o período estudado.

TABELA 2. Concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID) e seus principais componentes: dióxido de carbono dissolvido ($\text{CO}_{2 \text{ aq}}$), bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) calculadas para o Rio Piracicaba, em Artemis (São Paulo), durante o período estudado.

Amostra	$\text{CO}_{2 \text{ aq}}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	HCO_3^- ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	CO_3^{2-} ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$p\text{CO}_2$ (μatm)	CID ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
P ₁	176,0	748,5	0,3	4.675,7	924,9
P ₂	226,4	992,5	0,4	6.359,6	1.219,4
P ₃	261,3	891,2	0,3	7.064,1	1.152,8
P ₄	236,4	1.259,3	0,7	6.223,7	1.496,4
P ₅	307,9	1.341,4	0,6	8.548,6	1.649,9
P ₆	310,8	1.310,4	0,6	8.131,4	1.621,7
P ₇	260,2	917,4	0,3	7.481,0	1.177,9
P ₈	165,0	972,6	0,6	5.271,1	1.138,2
P ₉	147,6	669,9	0,3	4.430,1	817,7
P ₁₀	119,0	434,1	0,2	3.655,1	553,3
P ₁₁	108,8	507,7	0,2	3.454,1	616,7
P ₁₂	159,9	597,9	0,2	5.165,5	758,1
P ₁₃	182,8	818,9	0,4	5.348,6	1.002,1
P ₁₄	196,3	1.057,9	0,6	5.276,7	1.254,8
P ₁₅	224,0	1.146,4	0,6	5.499,4	1.371,0
P ₁₆	246,9	1.081,0	0,5	6.916,9	1.328,4
P ₁₇	217,0	769,9	0,3	6.313,2	987,2
P ₁₈	250,0	1.449,1	0,9	7.720,2	1.699,9

Os valores observados de $p\text{CO}_2$, de acordo com Neal et al. (1998), são típicos de áreas populosas e regiões industrializadas. Tal argumentação pode ser justificada em face da obtenção de uma correlação positiva entre as concentrações de COD e $p\text{CO}_2$ nas águas fluviais do Piracicaba, conforme pode ser observado na Figura 3.

Pode ser verificado que as concentrações mais elevadas de COD correspondem aos valores mais elevados de $p\text{CO}_2$, o que reflete a importância dos processos biogênicos envolvendo a oxidação da matéria orgânica nessas águas superficiais. Como os produtos

de cálculo do sistema carbonato estão correlacionados entre si, seria de se esperar um relacionamento linear entre o CO_2 dissolvido e $p\text{CO}_2$, assim como entre o CO_2 dissolvido e o HCO_3^- , o que pode ser observado na Figura 4.

O CID fluvial seria principalmente controlado pelos processos biogênicos ligados ao CO_2 atmosférico/solo, incluindo a alteração de silicatos e dissolução de carbonatos que consome esse CO_2 atmosférico/solo, conforme comentado anteriormente. No entanto, a ausência de dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ nessas águas não permite precisar a origem do CID, mesmo porque processos não menos importantes como a dissolução de carbonatos também ocorrem nessa bacia de drenagem (Mortatti et al., 2003 e Bortoletto Jr., 2004).

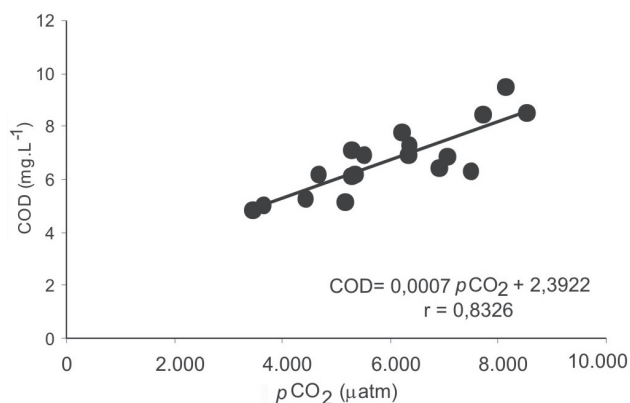


FIGURA 3. Correlação linear positiva entre as concentrações de COD e $p\text{CO}_2$ calculado nas águas do Rio Piracicaba, em Artemis (São Paulo), durante o período estudado.

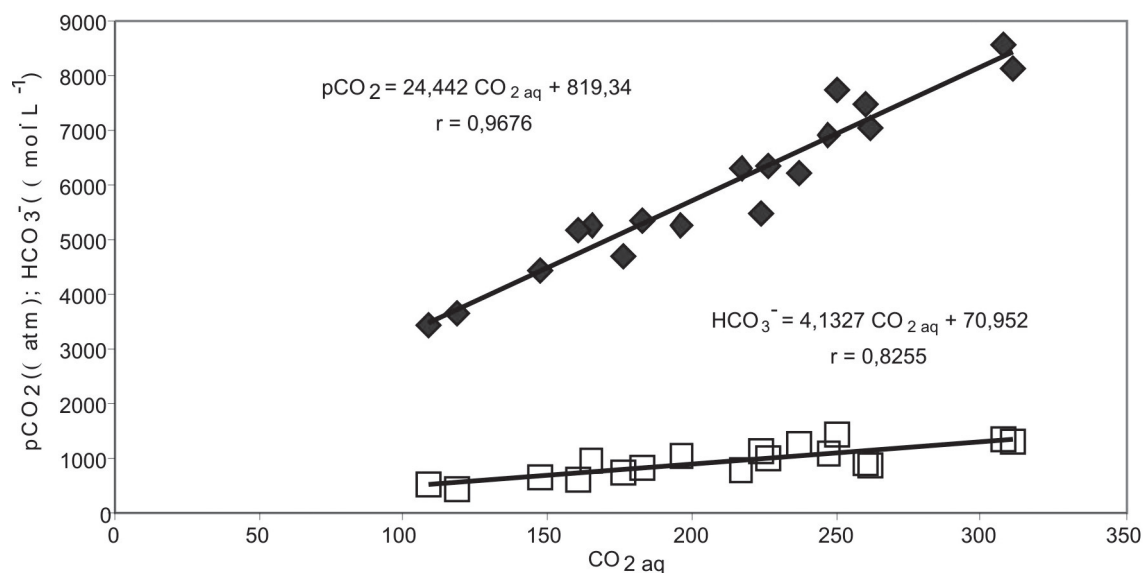


FIGURA 4. Correlação linear entre as concentrações de $p\text{CO}_2$, HCO_3^- e $\text{CO}_{2\text{aq}}$ nas águas do Rio Piracicaba, em Artemis (São Paulo), durante o período estudado.

Os cálculos dos fluxos fluviais totais (tC.a^{-1}) e específicos ($\text{tC.km}^2.\text{a}^{-1}$) de CID e principais componentes no Rio Piracicaba, realizados de acordo com o procedimento estocástico proposto, podem ser observados na Tabela 3, onde também foram incluídos os resultados de COD e COP, calculados conforme o mesmo protocolo.

Pode ser observado que o fluxo total de CID no Rio Piracicaba, calculado como sendo de 40.383 tC.a^{-1} , para uma vazão média de $118,3 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, apresentou como espécie dominante o HCO_3^- , com 32.811 tC.a^{-1} , representando 81% do CID, enquanto que o CO_2 dissolvido representou somente cerca de 19% do transporte total inorgânico dissolvido (7.557 tC.a^{-1}). O

TABELA 3. Fluxos totais e específicos das principais espécies de carbono inorgânico dissolvido e carbono orgânico no Rio Piracicaba, calculados para a estação de amostragem de Artemis no período estudado.

Rio Piracicaba	F (tC.a^{-1})	F _{esp} ($\text{tC.km}^2.\text{a}^{-1}$)
CID	40383	3,68
HCO_3^-	32811	2,99
$\text{CO}_{2\text{aq}}$	7557	0,69
CO_3^{2-}	15	0
COD	22064	2,01
COP	12356	1,12

fluxo calculado para o CO_3^{2-} representou menos de 0,1%, cerca de 15 tC.a^{-1} , o que era de se esperar dentro da faixa de pH encontrada nessas águas fluviais. Em termos de fluxo específico, os resultados foram similares, levando somente em consideração a área da bacia de drenagem.

O transporte de CID nas águas do Rio Piracicaba se mostrou superior ao fluxo de COD observado para o mesmo período, de 22.064 tC.a^{-1} . Vários fatores contribuíram para tal verificação, como por exemplo a influência atmosférica direta, com aporte de CID pela chuva, com concentrações não desprezíveis como poderia ser imaginado. De acordo com as reações de equilíbrio do sistema carbonato, considerando a água da chuva com pH 6,0 e uma temperatura de $18 \text{ }^\circ\text{C}$, e ainda com $p\text{CO}_2$ de $360 \mu\text{atm}$, foi possível estimar qual deveria ser a concentração de CID na chuva. O valor calculado de $21,2 \mu\text{mol}$ correspondeu a um aporte pela precipitação de 3670 tC.a^{-1} (considerando uma precipitação anual de 1.313 mm para o período estudado na área de drenagem do Piracicaba, 10.987 km^2).

A Figura 5 ilustra a partição em termos percentuais das principais espécies do carbono total, inorgânicas e orgânicas, no Rio Piracicaba, durante o período estudado, no ponto de amostragem em Artemis, de acordo com os protocolos de cálculo e análise descritos.

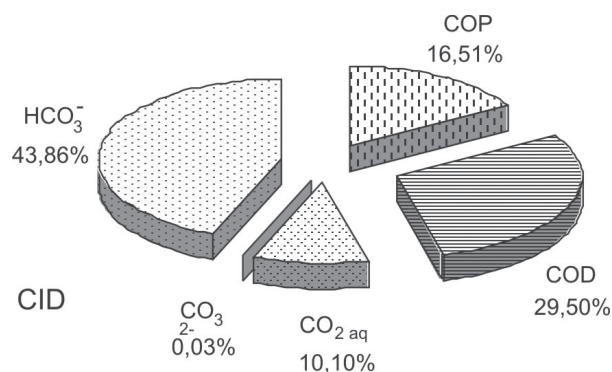


FIGURA 5. Partição das principais espécies de carbono total no Rio Piracicaba, no ponto de amostragem de Artemis (Piracicaba, São Paulo), durante o período estudado.

Pode ser observado que o HCO_3^- é a espécie dominante no Rio Piracicaba, com 43,86% do carbono total fluvial, que além de ser significativo nos aportes atmosféricos é principalmente controlado pelos processos biogênicos e alteração de silicatos e dissolução de carbonatos que consomem CO_2 atmosférico/solo, enquanto que o COD contribui com 29,5% do total fluvial, se encontrando principalmente associado à poluição doméstica.

CONCLUSÃO

O fluxo de carbono inorgânico dissolvido no Rio Piracicaba, no distrito de Artemis (Piracicaba, São Paulo) foi determinado a partir das reações de equilíbrio do sistema carbonato, de acordo com o modelo estocástico, utilizando somente como base de dados os parâmetros físico-químicos pH, temperatura e alcalinidade total, além das respectivas vazões durante o período de amostragem, visando uma melhor compreensão sobre a partição do carbono inorgânico dissolvido e sua variabilidade temporal na bacia de drenagem.

O relacionamento linear altamente significativo observado entre $p\text{CO}_2$ e COD refletiu a importância

dos processos biogênicos envolvendo a oxidação da matéria orgânica nessas águas superficiais, o que diminui a concentração de oxigênio dissolvido fluvial aumentando por consequência o CO_2 dissolvido e $p\text{CO}_2$. O fluxo de CID no Rio Piracicaba foi de 40.383 tC.a^{-1} , apresentando como espécies dominantes o HCO_3^- , com 32.811 tC.a^{-1} (81%) e CO_2 dissolvido com 7.557 tC.a^{-1} (19%), enquanto o CO_3^{2-} representou menos de 0,1%. Do total de carbono transportado fluvialmente, o CID representado pelo HCO_3^- foi até mesmo superior ao COD, se mostrando principalmente associado aos processos biogênicos ligados ao CO_2 atmosférico/solo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro aos projetos de pesquisas realizados (2000/10895-5 e 2003/13396-8), e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão das bolsas de produtividade em pesquisa e iniciação científica em projeto associado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMIOTTE-SUCHET, P. & PROBST, J.L. **Cycle du carbone, érosion chimique des continents et transferts vers les océans**. Strasbourg, 1995. 156 p. Tese (Doutorado) – Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur.
2. AMIOTTE-SUCHET, P.; AUBERT, D.; PROBST, J.L.; GAUTHIER-LAFAYE, F.; PROBST, A.; ANDREUX, F.; VIVILLE, D. δ^{13} pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France). **Chemical Geology**, v. 159, p. 129-145, 1999.
3. BORTOLETTO JÚNIOR, M.J. **Características hidrogeológicas e processos erosivos mecânicos e químicos nas bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba**. Piracicaba, 2004. 202 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
4. CLARK, I.D. & FRITZ, P. **Environmental isotopes in hydrology**. Boca Raton: Lewis Publishers, 383 p., 1997.
5. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo - 1993**. São Paulo, 265 p., 1994.
6. COPAIN-MONTÉGÚT, C. & RAIMBAULT, P. The Peruvian upwelling near 15°S in August 1986. Results of continuous measurements of physical and chemical properties between 0 and 200 m depth. **Deep-Sea Research, Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 41, n. 3, p. 439-467, 1994.
7. DREVER, J.I. The carbonate system and pH control. In: DREVEER, J.I. (Ed.), **The geochemistry of natural waters**. Prentice-Hall, p. 48-75, 1988.
8. EDMOND, J.M. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of seawater by potentiometric titration. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 17, n. 4, p. 737-750, 1970.
9. FELTRAN FILHO, A. **Contribuição à análise fluviométrica da bacia do Rio Piracicaba**. Rio Claro, 1982. 188 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
10. GARRELS, R.M. & MACKENZIE, F.T. **Evolutions of sedimentary rocks**. New York: Norton, 397 p., 1971.
11. HAIDA, S.; SNOUSSI, M.; LATOUCHE, C.; PROBST, J.L. Géodynamique actuelle dans le bassin versant de l'oued Tensift (Maroc): érosion et bilan du transfert solide fluviatile. **Sciences Géologiques**, v. 49, p. 7-23, 1996.
12. KEMPE, S.; PETTINE, M.; CAUWET, G. Biogeochemistry of European rivers. In: DEGENS E.T.; KEMPE, S.; RICHEY J.E. (Eds.), **Biogeochemistry of major world rivers**. John Wiley, p. 169-211, 1991.
13. LUDWIG, W.; AMIOTTE-SUCHET, P.; PROBST, J.L. River discharges of carbon to the world's oceans; determining local inputs of alkalinity and of dissolved and particulate organic carbon. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Serie II, Sciences de la terre et des Planets**, v. 323, p. 1007-1014, 1996.
14. MESSAITFA, A. **Transfert d'eau, des sédiments et de polluants associés sur le bassin de l'III: cas de mercure**. Strasbourg, 1997. 209 p. Thesis (Doctor) – Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur.
15. MEYBECK, M. Global geochemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. **American Journal of Science**, v. 287, p. 401-428, 1987.
16. MEYBECK, M. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. **American Journal of Science**, v. 282, p. 401-450, 1982.
17. MORTATTI, J. **Erosão na Amazônia: processos, modelos e balanços**. Piracicaba, 1995, 155 p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
18. MORTATTI, J.; BORTOLETTO, J.R.; PROBST, J.L. Piracicaba River Basin: Mechanical and Chemical Erosions. **Geociências**, v. 22, n. 1, p. 177-196, 2003.
19. MORTATTI, J.; VICTORIA, R.L.; TARDY, Y. Balanço de alteração e erosão química na Bacia Amazônica. **Geochimica Brasiliensis**, v. 11, n. 1, p. 2-13, 1997.
20. MORTATTI, J.; PROBST, J.L.; BORTOLETTO, JÚNIOR, M.J. Piracicaba river basin: mechanical and chemical erosions. **Geociências**, v. 22, n.1, p. 75-81, 2003.
21. NEAL, C.; HOUSE, W.A.; JARVIE, H.P.; EATHERALL, A. The significance of dissolved carbon dioxide in major lowland rivers entering the North Sea. **Science of the Total Environment**, v. 210-211, p. 187-203, 1998.
22. PELLEGRINO, G.Q. **Análise espacial-temporal de dados hidrológicos da bacia do Rio Piracicaba**. Piracicaba, 1995. 117 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
23. PROBST, J.L. Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. **Sciences Géologiques**, v. 94, 161 p, 1992.
24. STUMM, W. & MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters equilibria**. John Wiley, 780 p., 1981.
25. STUMM, W. & MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. John Wiley, 1022 p., 1996.
26. TELMER, K. & VEIZER, J. Carbon fluxes, pCO₂ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives. **Chemical Geology**, v. 159, n. 1-4, p. 61-86, 1999.
27. WOLLAST, R. & MACKENZIE, F.T. The global cycle of silica. In: ASTON, S.E. (Ed.). **Silicon geochemistry and biogeochemistry**. Academic Press, p. 39-76, 1983.
28. YANG, C.; TELMER, K.; VEIZER, J. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system: $\delta\text{D}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}_2$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 5, p. 851-866, 1996.

*Manuscrito Recebido em: 5 de outubro de 2006
Revisado e Aceito em: 8 de fevereiro de 2007*