



## ORIGEM DO CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO NO RIO TIETÊ (SÃO PAULO): REAÇÕES DE EQUILÍBRIO E VARIABILIDADE TEMPORAL

J. Mortatti<sup>1</sup>, H. Oliveira<sup>1</sup>, J. P. Bibian<sup>1</sup>, R. A. Lopes<sup>1</sup>, J. A. Bonassi<sup>1</sup>, J. L. Probst<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA, USP

Av. Centenário, 303 Bairro São Dimas, Piracicaba, São Paulo, Brasil. CEP 13400-970, CP 96.

<sup>2</sup>École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse (ENSAT)

Avenue de l'Agrobiopole, BP 107, Auzeville Tolosane, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France.

Recebido em agosto de 2005, aprovado para publicação em setembro de 2006

### ABSTRACT

The chemical processes involved with fluvial carbon are intimately associated to the organic and inorganic forms and their atmospheric and lithologic origins. The study of the reactions of the carbonate fluvial system applied to Tietê river allowed, in agreement with the proposed model, a better understanding about the origin of the dissolved inorganic carbon and its seasonal variability in the drainage basin. The obtained results reflected a state of permanent pollution in the basin due to the contributions of domestic effluents without previous treatment. That organic material in phase of mineralization by heterotrophic organisms increased dissolved CO<sub>2</sub>, which in terms of pCO<sub>2</sub>, it got to reach about 21000 µatm in the low water period. A significant relationship between this CO<sub>2</sub> and COD confirms the origin in the mineralization process of the organic matter, higher than the dilution phase during the flood water period.

### RESUMO

Os processos químicos que envolvem o carbono fluvial estão intimamente associados às formas orgânicas e inorgânicas e suas origens atmosféricas e litológicas. O estudo das reações de equilíbrio do sistema carbonato fluvial para o rio Tietê permitiu, de acordo com o modelo proposto, uma melhor compreensão sobre a origem do carbono inorgânico dissolvido e sua variabilidade temporal na bacia de drenagem. Os resultados obtidos refletiram um estado de poluição permanente na bacia de drenagem, em função principalmente dos aportes de esgotos domésticos sem tratamento prévio. Esse material orgânico em fase de mineralização por organismos heterotróficos aumentou o CO<sub>2</sub> dissolvido, o qual em termos de pCO<sub>2</sub>, chegou a atingir cerca de 21000 µatm no período de estiagem. Seu relacionamento linear altamente significativo observado em função do COD atesta a origem no processo de mineralização da matéria orgânica, superior até mesmo ao processo de diluição durante o período de cheia fluvial.

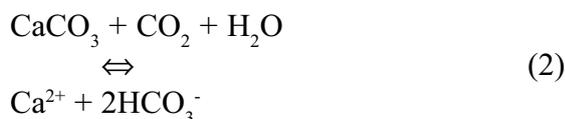
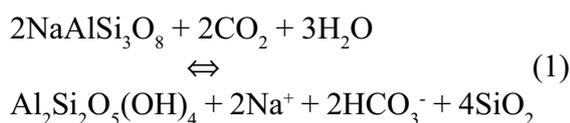
### INTRODUÇÃO

Os estudos de transporte de carbono fluvial dos continentes para os oceanos (10<sup>15</sup> g Ca<sup>-1</sup>, Meybeck, 1982 e Kempe *et al.*, 1991),

fazem normalmente distinção entre as formas inorgânicas e orgânicas dentre as fases particuladas e dissolvidas. De acordo com Ludwig *et al.* (1996) o carbono inorgânico dissolvido (CID) representa cerca de 37 % do

carbono total, sendo 23 % o carbono orgânico dissolvido (COD), enquanto que as formas particuladas apresentam o carbono orgânico (COP) como sendo 21 % e o carbono inorgânico (CIP) com cerca de 19 %. Dentre essas possibilidades são ainda destacadas as três principais fontes: CO<sub>2</sub> do solo, dissolução de carbonatos e CO<sub>2</sub> atmosférico, resultado da troca na interface água/ar.

Os processos de erosão química das rochas continentais controlam os transportes fluviais de CID, principalmente àqueles ligados à 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 CO<sub>2</sub> do solo, o qual é produzido pela oxidação da matéria orgânica. Esse CO<sub>2</sub> do solo, de origem atmosférica, é consumido totalmente 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 (Amiotte-Suchet & Probst, 1995). Tais reações de alteração química, especificamente para silicatos e carbonatos, podem ser exemplificadas como se segue:



O CID fluvial apresenta como forma dominante o íon bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) devido às águas da maioria dos rios do mundo apresentarem uma variação de pH entre 6,0 a 8,2. Outras ocorrências também podem ser verificadas, como o íon carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), significante somente a pH elevado, e o CO<sub>2</sub> aquoso, em águas com acidez acentuada associada a altas concentrações da pressão parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) como é o caso da solução do solo.

A concentração de cada uma dessas espécies químicas em solução depende do pH, pCO<sub>2</sub> e da temperatura da água.

Outro aspecto a ser considerado com respeito às origens do íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em águas fluviais se refere, além dos processos de alteração de rochas silicatadas e carbonatadas comentadas anteriormente, à poluição antrópica, principalmente os aportes domésticos de esgotos sem tratamento diretamente no corpo d'água. As reações de oxidação da matéria orgânica (CH<sub>2</sub>O), via microrganismos, nesses casos são intermediadas por íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com conseqüente liberação direta de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em solução, de acordo com a reação descrita por Haida *et al.* (1996):



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

A concentração de pCO<sub>2</sub> oriundo da oxidação bacteriana da matéria orgânica do solo é aproximadamente uma ou duas ordens de magnitude superior ao pCO<sub>2</sub> atmosférico, portanto justificando uma evasão de CO<sub>2</sub> desse sistema (Dever *et al.*, 1983; Salomons & Mook, 1986). Da mesma forma, o pCO<sub>2</sub> das águas fluviais é superior ao da atmosfera, permitindo na interface água/atmosfera o mesmo processo de perda gasosa (Kempe, 1982; Richey *et al.*, 1990).

O objetivo do presente estudo é o de melhor compreender a dinâmica do carbono inorgânico na bacia do rio Tietê (São Paulo) e as origens das principais espécies de carbono fluvial de acordo com suas reações químicas de equilíbrio e variabilidade temporal.

## ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Tietê é uma unidade da bacia do rio Paraná, composta por seis sub-bacias: Alto Tietê, Piracicaba, Tietê/Sorocaba, Tietê/Jacaré, Tietê/Batalha e Baixo Tietê e apresenta uma área de 9060 km<sup>2</sup> considerando-se o ponto de amostragem na cidade de Tietê, São Paulo (Figura 1).

A nascente do rio Tietê localiza-se na região de Salesópolis, São Paulo, a uma altitude de 840 m e seu percurso é na direção noroeste em uma extensão de 1050 km, até atingir sua foz no rio Paraná. Sua vazão varia espacialmente, em média, de 40 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> na cidade de São Paulo até 600 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> junto à foz, onde desemboca no rio Paraná. Em princípio ele percorre o Planalto Atlântico, e os domínios geológicos são formados por rochas do embasamento cristalino, as quais estão entre as mais antigas do Estado, e são representadas basicamente por granitos, gnaisses e quartzitos.

A região da bacia do rio Tietê é caracterizada por um clima com o predomínio

da estiagem no inverno e de chuvas no verão, e segundo a classificação de Köppen, apresenta o tipo Cwb nas partes mais elevadas e o tipo Cwa na Depressão Periférica.

Os principais tipos de solos, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999), são representados pelo Argissolo vermelho-amarelo, álico, textura médio-argilosa; Latossolo vermelho-amarelo, álico textura argilosa e junto as nascentes cambissolos álicos e solos orgânicos, Gleissolos.

O uso do solo na bacia de drenagem do rio Tietê comporta uma área de intensa ocupação agrícola e industrial e as atividades do parque industrial 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.

### Protocolo de Amostragem

As coletas das águas fluviais foram realizadas no canal principal do rio Tietê, na cidade de Tietê, conforme pode ser observado

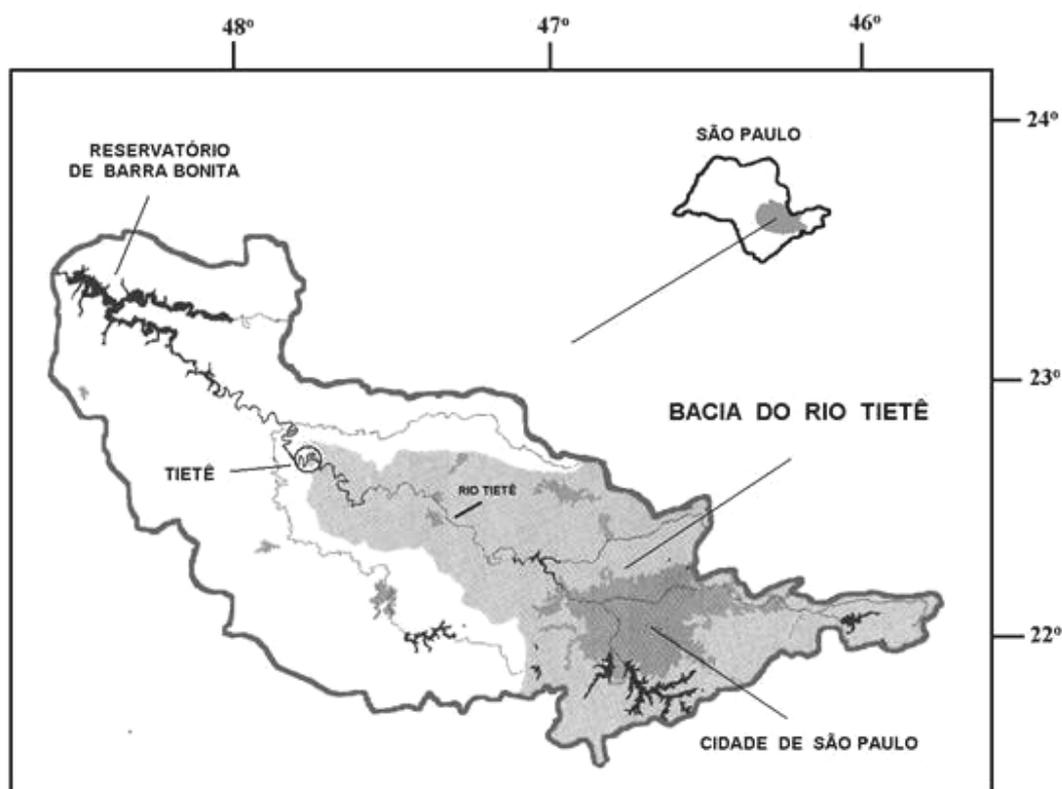


Figura 1: Localização geográfica da bacia de drenagem do rio Tietê, e o ponto de amostragem em Tietê (São Paulo).

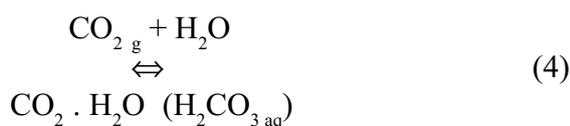
na Figura 1, de maio de 2001 a agosto de 2002, totalizando no período 18 amostragens. O equipamento utilizado nas coletas foi um amostrador pontual de estágio simples, adaptado por Mortatti (1995) para rios de médio e grande porte. As amostragens foram realizadas no eixo da corrente fluvial a 1,5 m de profundidade. Os volumes amostrados foram de 2 L, sendo as amostras acondicionadas em frascos de polietileno e mantidas em refrigeração na temperatura de 4 °C até a realização das análises químicas.

#### Protocolo Analítico

Os principais parâmetros físico-químicos como condutividade elétrica, pH e temperatura foram determinados imediatamente após as amostragens, com a utilização de medidores portáteis marca Digimed. As amostras das águas fluviais, após o processo de filtração manual a vácuo (filtros de fibra de vidro 0,6 mm) foram analisadas quimicamente em termos da alcalinidade total, de acordo com a micro-titulação de Gran Edmond (1970) e carbono orgânico dissolvido (COD), determinado diretamente no analisador automático de nitrogênio e carbono (ANCA-SL, PDZ-Europa), após pré-concentração em evaporador rotativo a vácuo.

#### Reações De Equilíbrio E Organização Dos Cálculos

As concentrações da pressão parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>), dióxido de carbono dissolvido (CO<sub>2</sub> aq), carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbono inorgânico dissolvido (CID) foram calculadas a partir das reações clássicas de equilíbrio químico do sistema carbonato, de acordo com Drever (1988), Stumm & Morgan (1996) e Clark & Fritz (1997), podendo ser apresentadas como se segue:



Tais reações apresentam as seguintes constantes de equilíbrio:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2\text{aq}]}{p\text{CO}_2} \quad (7)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2\text{aq}]} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (9)$$

onde K<sub>CO2</sub> é representado por mol L<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> e K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> por mol L<sup>-1</sup>.

As constantes de equilíbrio apresentadas podem ser calculadas em função da temperatura da água (°C), de acordo com os algoritmos desenvolvidos por Clark & Fritz (1997):

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

$$pK_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,012 T + 6,58 \quad (11)$$

$$pK_2 = 9 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,0137 T + 10,62 \quad (12)$$

As constantes de equilíbrio foram calculadas em termo do respectivo K, de acordo com o relacionamento logarítmico  $K = 10^{-pk}$ .

De acordo com o procedimento descrito por Copain-Montégút & Raimbault (1994), a partir das medidas de temperatura da água, pH e alcalinidade total, é possível calcular as concentrações molares de CO<sub>2</sub> aq, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, a pCO<sub>2</sub> e o CID, conforme as seguintes equações:

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = \frac{\text{Alc} [\text{H}^+]}{(K_1 + 2 K_1 K_2 / [\text{H}^+])} \quad (13)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 \cdot [\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]} \quad (14)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (15)$$

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{K_{\text{CO}_2}} \quad (16)$$

$$\text{CID} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]_{\text{aq}} \quad (17)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos durante as excursões de amostragens no canal principal do rio Tietê no período estudado, utilizados para os cálculos nos modelos de equilíbrio de  $\text{CO}_2$  e carbonatos propostos. Parte das análises foi realizada no próprio local de amostragem, sendo somente a alcalinidade total (AT) e o carbono orgânico dissolvido (COD) determinados em laboratório de acordo com o protocolo estabelecido. As medidas das vazões fluviais (Q) foram realizadas através da conversão cota-descarga da curva-chave estabelecida previamente para a estação de amostragem no município de Tietê (São Paulo), conforme descrito por Bortoletto Júnior (2004).

O processo de diluição fluvial pode ser verificado com o auxílio da Figura 2A a qual ilustra o aumento da condutividade elétrica (CE) durante o período de águas baixas e conseqüente inversão durante o período de cheia.

A partir das reações clássicas de equilíbrio químico do sistema carbonato, equações 4, 5 e 6, e das respectivas constantes de equilíbrio (equações 7, 8 e 9) a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ), dióxido de carbono aquoso ( $\text{CO}_2_{\text{aq}}$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbono inorgânico dissolvido (CID) foram calculadas de acordo com as equações de 13 a 17, sendo os resultados apresentados na Tabela 2.

Os resultados obtidos para o rio Tietê refletem um estado de poluição fluvial permanente na bacia de drenagem, em função principalmente dos lançamentos de esgotos domésticos sem tratamento prévio. Esse material orgânico em fase de mineralização por organismos heterotróficos diminuiu acentuadamente o oxigênio dissolvido, aumentando o  $\text{CO}_2$ , o qual pode ser observado em termos de  $p\text{CO}_2$ , cujas concentrações no presente estudo, chegaram a

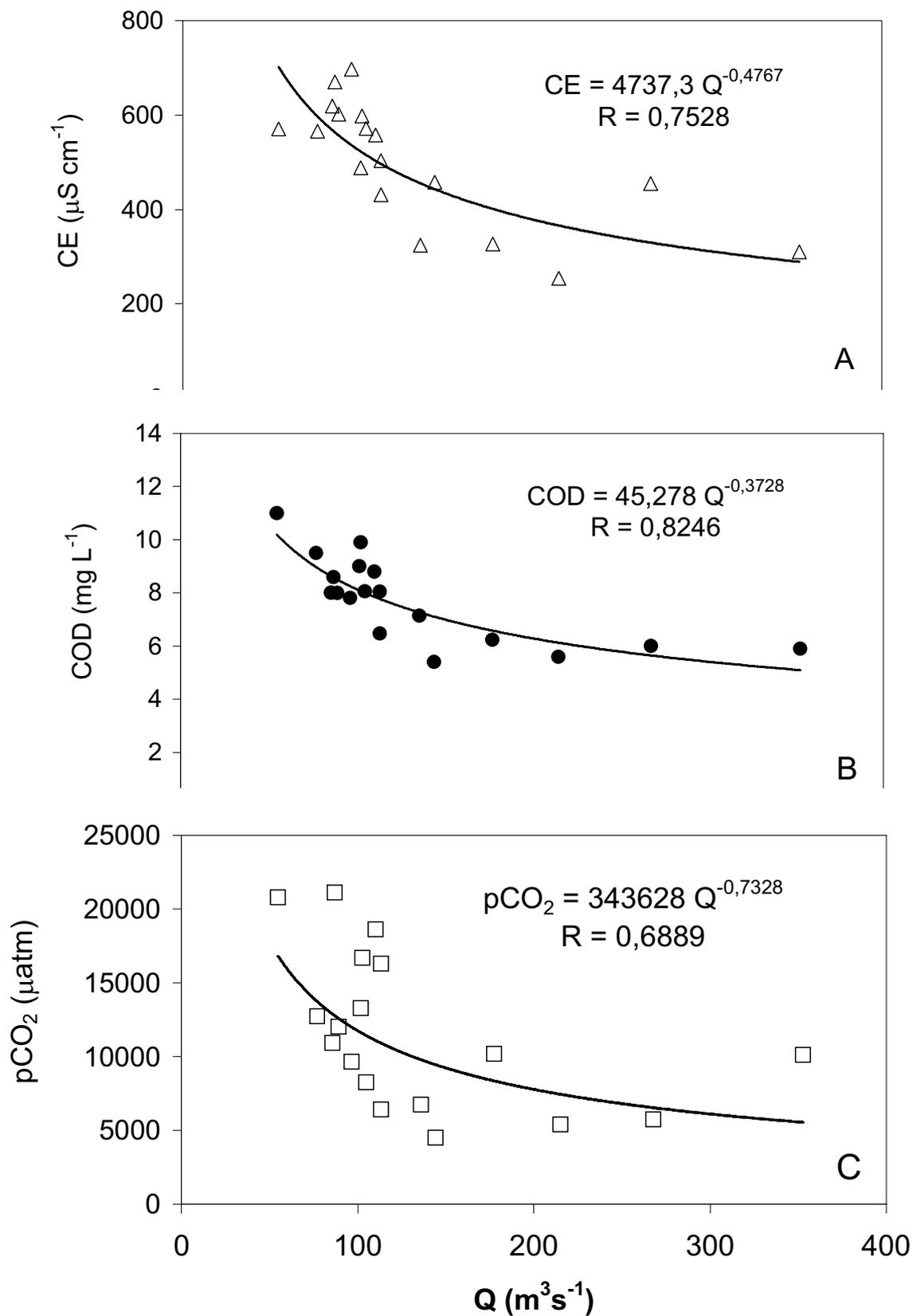
**Tabela 1:** Principais parâmetros físico-químicos determinados nas águas do rio Tietê em Tietê (São Paulo) durante o período estudado, incluindo ainda alcalinidade total (AT) e carbono orgânico dissolvido (COD).

Amostra	Data	Hora	Q <sup>a</sup> (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	pH	CE <sup>b</sup> (? Scm <sup>-1</sup> )	T <sup>c</sup> (°C)	AT (µmol L <sup>-1</sup> )	COD (mgL <sup>-1</sup> )
T <sub>1</sub>	17/05/01	09:30	135.9	7.2	324	21.4	1721	7.1
T <sub>2</sub>	07/06/01	09:25	102.6	7.0	598	23.1	2623	9.9
T <sub>3</sub>	02/07/01	09:10	77.0	7.1	566	18.7	2672	9.5
T <sub>4</sub>	19/07/01	09:20	89.2	7.2	602	21.2	3074	8.0
T <sub>5</sub>	07/08/01	09:30	54.8	7.0	571	21.0	3361	11.0
T <sub>6</sub>	23/08/01	09:10	96.6	7.3	697	21.8	3085	7.8
T <sub>7</sub>	20/09/01	09:15	113.4	7.3	431	22.4	2034	6.5
T <sub>8</sub>	29/11/01	11:25	144.3	7.4	458	29.0	1639	5.4
T <sub>9</sub>	14/12/01	09:20	215.1	7.2	254	25.1	1311	5.6
T <sub>10</sub>	22/01/02	11:50	352.9	7.1	310	28.3	1174	5.9
T <sub>11</sub>	22/02/02	09:30	177.5	6.9	327	26.1	1220	6.2
T <sub>12</sub>	09/04/02	10:20	267.8	7.1	455	27.5	1070	6.0
T <sub>13</sub>	17/05/02	10:25	113.4	6.9	503	25.6	1967	8.0
T <sub>14</sub>	25/06/02	09:15	110.3	6.9	558	21.5	2377	8.8
T <sub>15</sub>	11/07/02	09:00	85.6	7.1	619	18.5	2295	8.0
T <sub>16</sub>	24/07/02	10:20	104.9	7.3	572	24.1	2557	8.1
T <sub>17</sub>	07/08/02	10:15	101.8	7.0	488	27.5	1967	9.0
T <sub>18</sub>	30/08/02	09:40	87.0	7.0	670	27.2	3137	8.6

<sup>a</sup>Q - vazão (m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)

<sup>b</sup>CE - condutividade elétrica (? S cm<sup>-1</sup>)

<sup>c</sup>T - temperatura (°C)



**Figura 2:** Variação das medidas de condutividade elétrica (CE), carbono orgânico dissolvido (COD) e correlação bilogarítmica ou de potência entre os valores de  $p\text{CO}_2$ , respectivamente, em função das vazões ( $Q$ ) do rio Tietê, em Tietê (São Paulo) durante período estudado.

**Tabela 2:** Valores da pressão parcial de CO<sub>2</sub> (*p*CO<sub>2</sub>), dióxido de carbono aquoso (CO<sub>2, aq</sub>), carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbono inorgânico dissolvido (CID) calculadas para o rio Tietê, em Tietê (São Paulo), durante o período estudado.

Amostra	CO <sub>2, aq</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	<i>p</i> CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{atm}$ )	CID ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
T <sub>1</sub>	256.3	1718.7	1.2	6747.0	1976.2
T <sub>2</sub>	602.4	2620.7	1.2	16678.5	3224.3
T <sub>3</sub>	525.4	2669.3	1.4	12740.4	3196.0
T <sub>4</sub>	459.4	3069.8	2.1	12019.7	3531.3
T <sub>5</sub>	799.1	3358.1	1.4	20784.5	4158.7
T <sub>6</sub>	362.4	3079.7	2.7	9654.2	3444.7
T <sub>7</sub>	236.6	2030.4	1.8	6416.0	2268.8
T <sub>8</sub>	137.4	1634.9	2.1	4499.1	1774.3
T <sub>9</sub>	184.1	1309.1	1.0	5402.1	1494.1
T <sub>10</sub>	198.4	1172.5	0.7	6373.3	1371.7
T <sub>11</sub>	337.1	1219.1	0.5	10178.4	1556.6
T <sub>12</sub>	182.8	1068.7	0.7	5742.5	1252.2
T <sub>13</sub>	547.5	1965.5	0.7	16296.5	2513.7
T <sub>14</sub>	705.6	2375.4	0.8	18630.4	3081.8
T <sub>15</sub>	452.9	2292.7	1.2	10915.3	2746.7
T <sub>16</sub>	289.5	2552.4	2.3	8252.3	2844.2
T <sub>17</sub>	423.2	1965.1	1.0	13293.2	2389.3
T <sub>18</sub>	677.8	3134.0	1.5	21109.9	3813.2

atingir cerca de 21000  $\mu\text{atm}$  no período de estiagem, quando comparado com o valor do *p*CO<sub>2</sub>, de referência (equilíbrio com a atmosfera) de 300  $\mu\text{atm}$ .

A variabilidade do COD em função da vazão do rio Tietê, a qual evidencia o processo de diluição da poluição fluvial na bacia de drenagem, pode ser observada na Figura 2B.

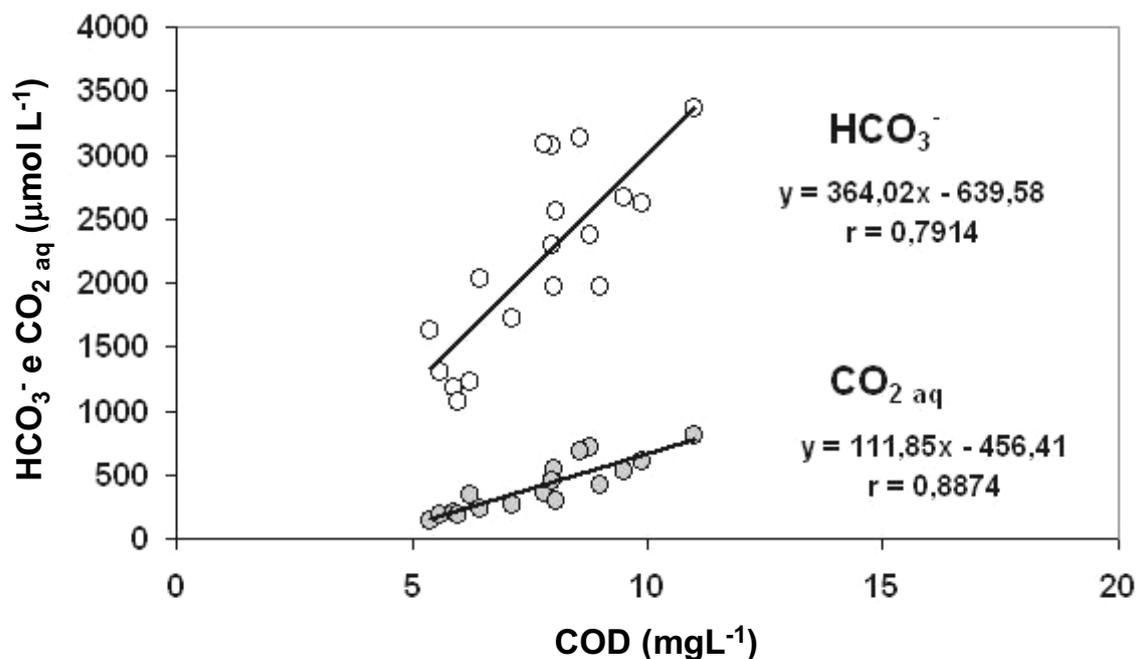
Devido ao fato da maioria dos processos envolvidos na mineralização da matéria orgânica fluvial ser anaeróbico, associado também à oxidação por sulfatos, ocorre a formação prioritária de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e posteriormente, após uma reoxidação desses compostos, podendo ocorrer, via metanogênese, a produção de CO<sub>2</sub>. Conforme os resultados verificados, o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> representou cerca de 84 % do CID no rio Tietê para o período estudado, enquanto o CO<sub>2</sub> dissolvido mostrou ser 15,8 %. O restante, cerca de 0,2 % para a presença de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Tais valores estão de acordo com os verificados na literatura para rios altamente poluídos com efluentes domésticos (Abril *et al.*, 2000).

Dessa forma, tanto o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> quanto o CO<sub>2</sub> dissolvido deveriam estar correlacionados entre si e em função do COD nas águas fluviais.

A Figura 3 comprova tal argumentação, onde correlações significativas entre essas duas espécies e o COD puderam ser observadas.

Embora os processos que envolvem a partição de CO<sub>2</sub> dissolvido, *p*CO<sub>2</sub> e CID em ambientes fluviais sejam complexas combinações de várias fontes, rocha, solo/atmosfera e reações envolvendo redução/oxidação de aportes antropogênicos, muitas vezes o relacionamento *p*CO<sub>2</sub> e vazão fluvial dentro da bacia de drenagem não é evidente, como os casos reportados por Neal *et al.* (1998). Por outro lado, quando ocorre a predominância de uma das fontes tal correlação pode se tornar evidente e significativa, como foi o caso da bacia do rio Garonne na França, onde altos valores de *p*CO<sub>2</sub> se mostraram associados aos períodos de cheia, enfatizando a predominância dos aportes via solo relativos ao escoamento superficial (Semhi, 1996).

No presente trabalho a fonte principal de carbono se mostrou associada aos aportes de efluentes domésticos e o relacionamento obtido entre os valores de *p*CO<sub>2</sub> e as vazões do rio Tietê foi significativo e do tipo bilogarítmico ou de potência, conforme pode ser verificado com o auxílio da Figura 2C.



**Figura 3:** Correlações lineares entre as espécies dissolvidas  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_2$  e o COD nas águas do rio Tietê, em Tietê (São Paulo) para o período estudado.

Os principais resultados dos transportes fluviais das diferentes espécies de carbono dissolvido no rio Tietê podem ser observados na Tabela 3. O aporte médio de carbono total (CT), representado pela soma do carbono orgânico total (COT) e carbono inorgânico dissolvido (CID) foi de  $177030 \text{ tCa}^{-1}$ , correspondendo a uma vazão média de  $135 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , valor esse de acordo com o verificado por Abril *et al.* (2000) para rios altamente poluídos e regiões de estuário. Em termos de CID, o mesmo representou 74,77 % de CT, com um fluxo médio de  $132370 \text{ tCa}^{-1}$ .

Do total das espécies inorgânicas dissolvidas, o  $\text{HCO}_3^-$  foi a forma dominante com  $111360 \text{ tCa}^{-1}$ , enquanto o  $\text{CO}_2$  apresentou um fluxo médio de  $20940 \text{ tCa}^{-1}$ . Das espécies orgânicas, o COD foi a que apresentou um maior transporte fluvial, com cerca de  $32995 \text{ tCa}^{-1}$ , correspondendo a 73,88 % do COT.

A Figura 4 ilustra a partição em termos percentuais das principais espécies do carbono total, inorgânicas e orgânicas, no rio Tietê, de acordo com os protocolos de cálculo e análise propostos.

Dados recentes com respeito aos modelos hidrogeoquímicos aplicados nas bacias de

drenagens dos rios Piracicaba e Tietê (Mortatti *et al.*, 2003 & Bortoletto Júnior 2004) puderam ser utilizados na implantação de um balanço de carbono inorgânico dissolvido nesse ecossistema fluvial.

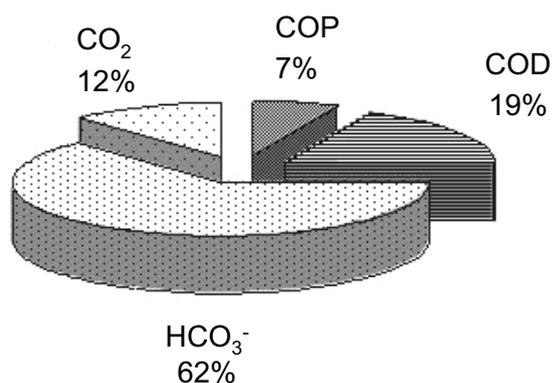
Em termos de  $\text{HCO}_3^-$ , de acordo com os dados da literatura anteriormente citada, o aporte pluvial total na bacia de drenagem foi em média da ordem de 6,7 % do total fluvial dissolvido,

**Tabela 3:** Transportes fluviais das principais espécies de carbono pelo rio Tietê, em  $\text{tCa}^{-1}$ , e porcentagens relativas ao carbono total (CT) e carbonos orgânicos total (COT) e inorgânicos dissolvidos (CID).

Espécie	( $\text{tC a}^{-1}$ )	%	
CT (COT+CID)	177030	CT	
COT (COP <sup>a</sup> +COD <sup>b</sup> )	44660	COT	25.23
COP	11665	26.12	6.59
COD	32995	73.88	18.64
CID ( $\text{HCO}_3^-$ + $\text{CO}_2$ + $\text{CO}_3^{2-}$ )	132370	CID	74.77
$\text{HCO}_3^-$	111360	84.13	62.90
$\text{CO}_2$	20940	15.82	11.83
$\text{CO}_3^{2-}$	66	0.05	0.04

<sup>a</sup>COP – carbono orgânico particulado

<sup>b</sup>COD – carbono orgânico dissolvido



**Figura 4:** Partição das principais espécies de carbono no rio Tietê, em Tietê (São Paulo) durante o período estudado.

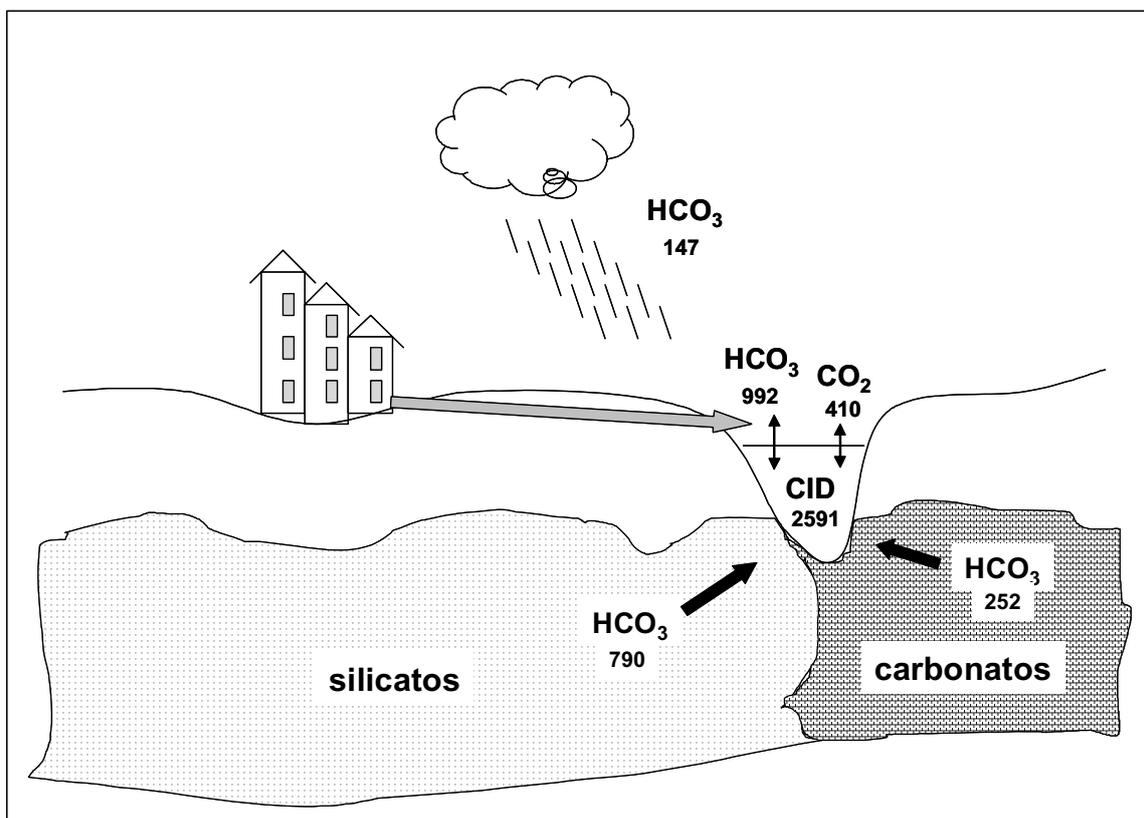
enquanto que a contribuição antrópica para o  $\text{HCO}_3^-$  fluvial foi avaliada pelos referidos autores como sendo de 45,5% do total dissolvido. Ainda de acordo com os modelos propostos, o  $\text{HCO}_3^-$  oriundo do processo de alteração de rocha (silicatos e carbonatos) foi da ordem de 47,8% do total inorgânico dissolvido.

Dessa forma, considerando esses dados observados e sua posterior inclusão aos obtidos no presente trabalho, foi possível estabelecer um quadro geral para o balanço de CID na bacia do rio Tietê (Figura 5). Pode ser observado que do total de carbono inorgânico dissolvido fluvialmente ( $2591 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), as alterações de silicatos e carbonatos contribuíram respectivamente com 790 e  $252 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$ , sendo essencialmente controlados pela erosão química na bacia de drenagem. O restante do  $\text{HCO}_3^-$  ( $992 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) se mostrou associado aos aportes domésticos, conforme comentado anteriormente.

### CONCLUSÃO

O estudo das reações de equilíbrio do sistema carbonato fluvial para o rio Tietê permitiu, de acordo com o modelo proposto utilizando somente como base de dados parâmetros físico-químicos como pH, temperatura e alcalinidade total, uma melhor

**Figura 5:** Balanço de CID na bacia do rio Tietê, em Tietê (São Paulo) para o período estudado, considerando os aportes pluviais, antrópicos e oriundos das alterações de silicatos e carbonatos (valores em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).



compreensão sobre a origem do carbono inorgânico dissolvido e sua variabilidade temporal na bacia de drenagem. A concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido tem sido nos últimos anos um parâmetro relevante no estudo da dinâmica de CO<sub>2</sub> em ambientes fluviais, face a sua variabilidade na maioria dos processos mencionados. Seu relacionamento linear altamente significativo observado em função do COD atesta a origem na degradação da matéria orgânica, superior até ao processo de diluição durante o período de cheia fluvial. Embora representando uma parte significativa do CID no transporte de carbono inorgânico fluvial dissolvido, como é o caso do presente trabalho

(15,82 %), poucos estudos tem sido realizados em termos do equilíbrio do sistema carbonato fluvial.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a 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

- ABRIL, G.; ETCHEBER, H.; BORGES, A.V.; FRANKIGNOULLE, M. (2000) Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Ser II, Sciences de la Terre et des Planets*, 330: 762-768.
- AMIOTTE-SUCHET, P. & PROBST, J.L. (1995) Cycle du carbone, érosion chimique des continents et transferts vers les océans. Tese de Doutorado. Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur, 156 p.
- BORTOLETTO JÚNIOR, M.J. (2004) Características hidrogeoquímicas e processos erosivos mecânicos e químicos nas bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba. Tese de Doutorado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 202 p.
- CLARK, I.D. & FRITZ, P. (1997) *Environmental isotopes in hydrology*. Ed. Lewis Publishers, 383 p.
- COPAIN-MONTÉGÚT, C. & RAIMBAULT, P. (1994) 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* 41: 439-467.
- DEVER, L.; DURAND, R.; FONTES, J.C.; VACHIER, P. (1983) Étude pédogénétique et isotopique des neoformations de calcite dans un sol sur craie. *Caractéristiques et origines. Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 2079-2090.
- DREVER, J.I. (1988) The carbonate system and pH control. In: J.I. Drever (Ed.) *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall, p. 48-75.
- EDMOND, J.M. (1970) High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of seawater by potentiometric titration. *Deep-Sea Research* 17: 737-50.
- EMBRAPA (1999) Centro nacional de pesquisas em solos (Rio de Janeiro). *Sistema brasileiro de classificação de solos: Embrapa Produção da Informação*, 412 p.
- HAIDA, S.; SNOUSSI, M.; LATOUCHE, C.; PROBST, J.L. (1996) Géodynamique actuelle dans le basin versant de l'oued Tensift (Maroc): érosion et bilan du transfert solide fluvial. *Science Geologique* 49: 7-23.
- KEMPE, S. (1982) Long term records of CO<sub>2</sub> pressure fluctuations in fresh water. In: E.T. Degens (Ed.) *Transport of carbon and minerals in major world rivers, Part I*. Ed. Mittnugen Geologie-

- Palaontologie Universitat Hamburg, 58, p. 91-332.
- KEMPE, S.; PETTINE, M.; CAUWET, G. (1991) Biogeochemistry of European rivers. *In*: E.T. Degens, S. Kempe, J.E. Richey (Eds.) Biogeochemistry of major world rivers. Ed. Wiley, p 169-211.
- LUDWIG, W.; AMIOTTE-SUCHET, P.; PROBST, J.L. (1996) 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'Academie des Sciences, Serie II. Sciences de la Terre et des Planets*, 323: 1007-1014.
- MAYBECK, M. (1982) Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science* 282: 401-450.
- MORTATTI, J. (1995) Erosão na Amazônia: processos, modelos e balanços. Tese de Livre Docência. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 155 p.
- MORTATTI, J.; PROBST, J. L.; BORTOLLETO, JÚNIOR, M. J. (2003) Piracicaba river basin: mechanical and chemical erosions. *Geociências* 38: 75-81.
- NEAL, C.; HOUSE, W.A.; JARVIE, H.P.; EATHERALL, A. (1998) The significance of dissolved carbon dioxide in major lowland rivers entering the North Sea. *Science of the Total Environment* 210-211: 187-203.
- RICHEY, J.E.; HEDGES, J.I.; DEVOL, A.H.; QUAY, P.D.; VICTORIA, R.L.; MARTINELLI, L.A.; FORSBERG, B.R. (1990) Biogeochemistry of carbon in the Amazon river. *Limnology & Oceanography* 35 (2): 352-371.
- SALOMONS, W. & MOOK, W.G. (1986) Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. Vol. 2. *In*: P. Fritz, J.C. Fontes (Eds.) Handbook of environmental isotope geochemistry. Ed. Elsevier, p. 239-269.
- SEMHI, K. (1996) Érosion et transfert de matière sur le bassin versant de la Garonne. Influence de la sécheresse. These, Université Louis-Pasteur, 203 p.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1996) Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley, p. 148-251.

(Footnotes)

To whom the correspondence should be sent: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Av. Centenário, 303 Bairro São Dimas, Piracicaba, São Paulo, Brasil, CEP 13400-970, CP 96.